

# UNIVERSITE DE LIMOGES

*Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux,  
Mécanique, Energétique et Aéronautique*

## THESE

pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Limoges

*Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface*

par

**Mathieu GENDRE**

*Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction  
et de frittage « flash » de l'oxycarbure de zirconium.*

Thèse dirigée par Alexandre MAITRE  
et codirigée par Gilles TROLLIARD

*Soutenue le 26 janvier 2010 devant la commission d'examen*

Président :

Thierry CHARTIER

Directeur de Recherche CNRS, SPCTS, ENSCI, Limoges

Rapporteurs :

Francis ABRAHAM  
Claude ESTOURNES

Professeur, UCCS, ENSC, Lille  
Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT, Université Paul Sabatier, Toulouse

Examineurs :

Philippe BOULLAY  
Francis MILLOT  
Gilles TROLLIARD  
Alexandre MAITRE

Chargé de Recherche CNRS, CRISMAT, ENSI, Caen  
Directeur de Recherche CNRS, CEMHTI, Orléans  
Professeur, SPCTS, Université de Limoges  
Professeur, SPCTS, Université de Limoges

Invité :

Nelly TOULHOAT

Ingénieur CEA, IPNL, Université Claude Bernard, Lyon



*La seule chose absolue dans un monde comme le nôtre, c'est l'humour.*  
*[Albert Einstein]*



Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS - UMR CNRS 6638) à Limoges.

Je remercie Monsieur Thierry Chartier, Directeurs du SPCTS, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens également à exprimer mes profonds remerciements à Messieurs Francis Abraham et Claude Estournès de m'avoir fait l'honneur de juger ces travaux en qualité de rapporteurs. De même, je tiens à remercier vivement Messieurs Philippe Boullay, Francis Millot et Madame Nelly Toulhoat d'avoir accepté de constituer mon jury de thèse.

J'adresse mes chaleureux et vifs remerciements à Messieurs Alexandre Maître et Gilles Trolliard, pour la qualité de leur encadrement, leur grande disponibilité et leur soutien. Je leur suis profondément reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de leur expérience et de leurs compétences tout au long de ces travaux. Je souhaite aussi remercier Monsieur Guy Antou avec qui j'ai apprécié travailler lors de ma première année de thèse notamment sur les travaux de modélisation et de fluage.

J'adresse un grand Merci à l'ensemble des corps administratifs et techniques de la Faculté des Sciences de Limoges, de l'ENSCI et du SPCTS pour l'aide qu'ils m'ont souvent apporté dans mes diverses démarches. Je tiens à remercier plus particulièrement Daniel Tétard, Etienne Laborde, Bernard Soulestin, Nicolas Lory, Bernadette Talabot et Solange Degot pour leurs conseils avisés.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à l'ensemble des personnes qui ont contribué directement à l'accomplissement de ces travaux. Je remercie à cet effet, Jérémy David pour sa contribution réalisée dans le cadre de son stage de Master Recherche ainsi que Claude Estournès, Geoffroy Chevallier et Gwenaëlle Raimbeaux pour leur aide lors des très nombreux frittages SPS sur la plateforme PNF<sup>2</sup>.

Je remercie tous mes collègues qui m'ont ~~supporté~~ soutenu durant ces trois années : les deux Guillaume, les deux Mickaël, les deux Vincent, Christian, Rémy, Sirine, Nathalie, Emilie, Hiva, Lucie, Jérémy, Romain, David, Florent, Petra, Christine, Gaëtan, Sabrina et tous les autres...

Enfin, j'aurais une pensée toute particulière pour ma femme, ma famille et mes amis, qui m'ont témoigné un soutien indéfectible dans l'accomplissement de ma thèse. Qu'ils en soient ici très chaleureusement remerciés.



# Table des matières





|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....</b>                                       | <b>7</b>  |
| I. Présentation du carbure de zirconium ( $ZrC_x$ ) .....                               | 7         |
| 1. Diagramme de phases .....  | 7         |
| 2. Propriétés structurales du carbure de zirconium .....                                | 8         |
| 3. L'oxycarbure de zirconium ( $ZrC_xO_y$ ) .....                                       | 11        |
| 4. Propriétés thermomécaniques, chimiques, électriques .....                            | 14        |
| II. Synthèse du carbure de zirconium.....   | 15        |
| 1. Synthèse de poudres.....   | 16        |
| a) Réaction directe des éléments .....  | 16        |
| b) Pyrolyse .....   | 16        |
| c) Synthèse par carboréduction de la zircone.....                                       | 17        |
| 2. Autres voies d'élaboration .....   | 17        |
| a) La synthèse par fusion .....   | 17        |
| b) Dépôt chimique en phase gazeuse .....  | 18        |
| 3. Etudes de la réaction de carboréduction de la zircone .....                          | 18        |
| 4. Composition chimique et impuretés des produits de réaction .....                     | 21        |
| III. Frittage conventionnel.....  | 22        |
| 1. Mécanismes du frittage naturel .....   | 23        |
| 2. Frittage sous charge .....   | 26        |
| a) Mécanismes du frittage sous charge .....   | 26        |
| b) Frittage sous charge uniaxiale (Hot Pressing (HP)) .....                             | 26        |
| IV. Frittage "Flash" (Spark Plasma Sintering (SPS)) .....                               | 30        |
| 1. Description du principe de fonctionnement.....                                       | 30        |
| 2. Etudes sur les spécificités du frittage SPS .....                                    | 32        |
| a) Influence de la vitesse de montée en température .....                               | 33        |
| b) Impulsions de courant.....   | 33        |
| c) Effet plasma .....   | 34        |
| d) Interaction du courant avec la matière.....  | 34        |
| e) Gradients de température dans le système .....                                       | 35        |
| 3. Modélisation du système de frittage SPS.....   | 37        |
| V. Discussion et mise en perspective.....   | 40        |
| <b>Chapitre 2 : Synthèse de l'oxycarbure de zirconium <math>ZrC_xO_y</math>.....</b>    | <b>45</b> |
| I. Caractérisation physico-chimique des matières premières.....                         | 46        |
| 1. Le carbone.....  | 46        |
| 2. La zircone.....  | 47        |
| II. Etablissement du protocole de synthèse pour l'oxycarbure $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ..... | 50        |
| 1. Introduction.....  | 50        |
| 2. Préparation du mélange de réactifs .....   | 50        |
| 3. Analyse préliminaire par thermogravimétrie .....                                     | 51        |
| 4. Essais de synthèse : optimisation du traitement thermique.....                       | 53        |
| 5. Protocole expérimental retenu .....  | 58        |
| 6. Conclusion .....   | 59        |
| III. Synthèse et analyse d'oxycarbures de zirconium de différentes stœchiométries ..... | 59        |
| 1. Protocole expérimental .....   | 60        |
| 2. Suivi de l'avancement de la réaction .....   | 60        |

|   |    |
|---|----|
| 3. Caractérisations structurales .....        | 61 |
| 4. Caractérisation morphologique .....        | 64 |
| 5. Analyse chimique.....                      | 65 |
| a) Techniques expérimentales .....            | 65 |
| Microsonde électronique.....                  | 65 |
| Analyse élémentaire en carbone .....          | 66 |
| Analyse élémentaire en oxygène et azote ..... | 66 |
| b) Résultats.....                             | 66 |
| c) Teneur en oxygène.....                     | 67 |
| d) Teneur en carbone.....                     | 70 |
| e) Stabilisation de lacunes anioniques .....  | 72 |
| 6. Evolution structurale .....                | 73 |
| 7. Conclusion et discussion.....              | 74 |

### **Chapitre 3 : Mécanismes de carboréduction de la zircone ..... 79**

|   |    |
|---|----|
| I. Contexte structural.....   | 79 |
| II. Evolution du paramètre de maille de l'oxycarbure en fonction du degré d'avancement de la réaction ( $\xi$ ) ..... | 80 |
| III. Etude des mécanismes réactionnels par microscopie électronique en transmission.....                              | 81 |
| 1. Démarche scientifique.....   | 81 |
| 2. Avancement final : $\xi = 1$ .....   | 83 |
| 3. Avancement intermédiaire : $\xi = 0,35$ .....  | 85 |
| a) Observations du carbone.....   | 85 |
| b) Observations de la zircone.....  | 86 |
| c) Relations zircone / carbone / oxycarbure.....  | 88 |
| d) Observation des sites de nucléation .....  | 90 |
| e) Observation de l'oxycarbure.....   | 92 |
| 4. Avancement $\xi = 0,98$ .....  | 93 |
| IV. Hypothèses de mécanismes réactionnels .....   | 95 |
| 1. Déstabilisation de la zircone .....  | 95 |
| 2. Déstabilisation du carbone .....   | 96 |
| 3. Nucléation / croissance de l'oxycarbure .....  | 97 |
| V. Conclusion et discussion .....   | 99 |

### **Chapitre 4 : Modélisation numérique des gradients de température et de contrainte lors du frittage SPS d'oxycarbure de zirconium ..... 103**

|  |     |
|--|-----|
| I. Acquisition de données expérimentales.....                  | 104 |
| 1. Description du montage .....                                | 104 |
| a) Géométrie du montage.....                                   | 104 |
| b) Description des matériaux .....                             | 105 |
| 2. Cycle thermique et intensité du courant.....                | 106 |
| 3. Détermination expérimentale de la température .....         | 108 |
| 4. Evolution des propriétés de l'oxycarbure de zirconium ..... | 110 |
| a) Masse volumique .....                                       | 112 |
| b) Module de Young .....                                       | 113 |
| c) Conductivité thermique.....                                 | 114 |
| d) Résistivité électrique.....                                 | 115 |
| II. Description du modèle.....                                 | 116 |

|  |     |
|--|-----|
| 1. Hypothèses du modèle .....                                | 116 |
| 2. Méthode de calcul .....                                   | 117 |
| a) Maillage .....  | 117 |
| b) Système d'équations différentielles .....                 | 118 |
| c) Couplage électro-thermo-mécanique .....                   | 119 |
| d) Conditions initiales et aux limites.....                  | 120 |
| III. Résultats de la modélisation numérique.....             | 120 |
| 1. Comparaison des données expérimentales et calculées ..... | 120 |
| 2. Distribution des densités de courant .....                | 121 |
| 3. Champ de température .....                                | 123 |
| 4. Distribution des contraintes .....                        | 128 |
| a) En régime isotherme .....                                 | 128 |
| b) En régime anisotherme .....                               | 131 |
| 5. Effet des gradients thermiques sur la microstructure..... | 133 |
| IV. Conclusion et discussion.....                            | 134 |

## **Chapitre 5 : Mécanismes de fluage et de frittage SPS de l'oxycarbure de zirconium..... 139**

|   |     |
|---|-----|
| I. Etude du frittage conventionnel (HP) et non-conventionnel (SPS) de différentes compositions d'oxycarbures..... | 140 |
| 1. Frittage sous charge (Hot-Pressing).....   | 141 |
| a) Protocole expérimental .....   | 141 |
| b) Comportement au frittage .....   | 141 |
| c) Caractérisations microstructurales .....   | 142 |
| 2. Frittage "flash" (SPS).....  | 144 |
| a) Protocole expérimental .....   | 144 |
| b) Comportement au frittage SPS .....   | 145 |
| c) Caractérisation microstructurale .....   | 146 |
| 3. Influence de la composition sur le comportement au frittage.....   | 147 |
| II. Etude des propriétés (thermo-)mécaniques de l'oxycarbure de zirconium.....                                    | 148 |
| 1. Propriétés élastiques à température ambiante .....   | 148 |
| a) Constantes élastiques apparentes .....   | 148 |
| b) Propriétés élastiques intrinsèques .....   | 149 |
| c) Discussion .....   | 150 |
| 2. Résistance au fluage à haute température .....   | 151 |
| a) Rappels théoriques .....   | 151 |
| b) Protocole expérimental .....   | 152 |
| c) Choix des échantillons .....   | 153 |
| d) Résultats expérimentaux .....  | 153 |
| Effet de la contrainte appliquée .....  | 154 |
| Effet de la température .....   | 155 |
| Influence de la taille des grains.....  | 157 |
| e) Modélisation analytique.....   | 158 |
| Description du modèle de déformation.....   | 158 |
| Régime de contrainte .....  | 158 |
| Influence de la taille de grain.....  | 160 |
| Détermination des énergies d'activation apparentes.....   | 162 |
| f) Discussion sur les mécanismes de fluage.....   | 163 |
| 3. Conclusion .....   | 165 |

---

|  |            |
|--|------------|
| III. Etude des mécanismes de densification lors du frittage SPS.....           | 166        |
| 1. Conditions expérimentales.....  | 167        |
| 2. Cinétiques de densification.....  | 168        |
| a) Influence de la température.....  | 168        |
| b) Effet de la charge appliquée.....   | 171        |
| 3. Modélisation analytique.....  | 172        |
| a) Description du modèle.....  | 173        |
| b) Calcul de l'exposant de contrainte (n).....                                 | 175        |
| c) Calcul de l'énergie d'activation apparente (Ea).....                        | 177        |
| 4. Observation microstructurales.....  | 179        |
| a) Influence de la charge appliquée.....                                       | 179        |
| b) Microstructure en fin de densification.....                                 | 182        |
| c) Influence du taux d'oxygène sur les caractéristiques microstructurales..... | 183        |
| 5. Conclusion.....   | 184        |
| <b>Conclusion générale.....</b>  | <b>189</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>  | <b>195</b> |
| <b>Annexe 1.....</b>   | <b>209</b> |
| Mesure dynamique par nanoindentation.....                                      | 209        |
| Mesure par méthode ultrasonore.....  | 210        |
| <b>Annexe 2.....</b>   | <b>211</b> |
| Préparation des échantillons.....  | 211        |
| Analyse d'image.....   | 211        |

# Introduction générale



# Introduction générale

L'optimisation des rendements énergétiques des procédés ou des dispositifs ayant recours à un cycle thermique (générateurs, procédés d'élaboration et de transformation des matériaux, dispositifs de propulsion...) conduit inéluctablement à une augmentation des températures de fonctionnement. Un des enjeux majeurs pour l'industrie de demain réside donc dans la maîtrise de l'élaboration de matériaux hautement réfractaires dont les propriétés d'usage seront compatibles avec les conditions de fonctionnement de ces dispositifs. Le carbure de zirconium (ZrC), qui possède une très grande réfractarité et d'excellentes performances mécaniques à haute température, pourrait être dans ce contexte un bon candidat.

Plus particulièrement, une des applications visées pour ces céramiques ultraréfractaires concerne le secteur de la production d'énergie et, plus précisément, celui de l'industrie nucléaire. Ainsi, l'augmentation du rendement énergétique pour les futurs réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération, dont le développement industriel est programmé vers 2040, serait notamment rendue possible par l'élévation de la température nominale de fonctionnement du réacteur et par l'interaction quasi directe entre le combustible et le fluide caloporteur (*i.e.* hélium). Par exemple, il serait possible d'atteindre un rendement énergétique de l'ordre de 45% pour cette nouvelle génération de réacteurs dite à caloporteur gaz (*e.g.* Réacteurs à neutrons rapides (RNR-gaz) ou Gas Fast Reactors (GFR)) [1]. Ces réacteurs sont prévus pour fonctionner dans les conditions nominales à haute température (*e.g.* 1200°C), voire à très haute température en cas de fonctionnement accidentel (*e.g.* 1600°C). Ces futurs réacteurs nécessiteront donc le recours à des matériaux (structure, confinement...) dont les propriétés physico-chimiques d'usage seront compatibles avec les conditions de fonctionnement. Par exemple, le matériau qui sera utilisé pour protéger le combustible et éviter le relâchement des produits de fission nucléaire devra posséder de bonnes propriétés thermomécaniques à haute température et être transparent aux neutrons. Plusieurs géométries ainsi que plusieurs matériaux céramiques sont à l'étude pour réaliser cette gaine de combustible nucléaire. Le carbure de silicium (SiC), sous forme monolithique ou composite, est plus particulièrement étudié pour une application dans ces conditions extrêmes. Cependant, le carbure de zirconium (ZrC) pourrait constituer un matériau alternatif en raison de ses excellentes

propriétés thermomécaniques, de sa grande stabilité thermique mais aussi du fait de son très bon comportement sous irradiation [2, 3].

D'autres applications peuvent être envisagées pour l'utilisation du carbure de zirconium comme, par exemple, la fabrication de résistances chauffantes de fours dédiés à des très hautes températures de fonctionnement sous vide. Dans ce contexte, les éléments chauffants ne doivent pas subir d'importants changements de composition chimique ni de propriétés mécaniques lors d'un traitement à haute température. Ainsi, le matériau retenu pour la réalisation de ces éléments chauffants doit présenter une faible vitesse d'évaporation en conditions sévères, une conductivité électrique suffisante pour générer le chauffage et un faible coefficient de dilatation thermique. Les métaux réfractaires W, Ta, Mo et le graphite sont actuellement utilisées comme résistances chauffantes des fours électriques fonctionnant sous vide. Cependant, ces métaux réfractaires présentent un comportement plastique et sont facilement déformés bien avant leur point de fusion. Ces phénomènes limitent la température maximale d'utilisation des fours sous vide à 2500°C (W), 2200°C (Ta), et 1600°C (Mo), le graphite se décomposant rapidement dès 2200°C. Afin d'augmenter la durée de vie des éléments chauffants ainsi que la température de fonctionnement de ce type de four, l'utilisation de céramiques réfractaires peut être envisagée. Ainsi, le carbure de zirconium présenterait les propriétés requises à la fabrication d'éléments chauffants pouvant fonctionner jusqu'à 3000°C tout en conservant une durée de vie raisonnable [4, 5].

Le carbure de zirconium est donc prédisposé à de nombreuses applications et ce plus particulièrement à haute température. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'aborder la problématique de l'élaboration de monolithes denses de carbure de zirconium dans sa globalité, depuis la synthèse des poudres, jusqu'à la caractérisation des propriétés thermomécaniques des monolithes obtenus par frittage SPS. En effet, parmi les nombreuses études dédiées à l'élaboration de céramiques massives de carbures, peu d'entre-elles portent sur le carbure de zirconium. Plus particulièrement, ce travail sera consacré à l'étude de l'oxycarbure de zirconium  $ZrC_xO_y$  qui présente, en fonction de sa teneur en oxygène, des propriétés très proches de celles du carbure  $ZrC_x$ . Pour mener à bien la compréhension des différentes étapes d'élaboration des céramiques de carbure de zirconium, différentes approches ont été couplées : étude structurale, caractérisation chimique et mécanique et, modélisation numérique et analytique.

Le premier chapitre du présent manuscrit sera consacré à une étude bibliographique dont l'optique est de mettre en évidence les difficultés inhérentes à la synthèse et au frittage de céramiques ultra-réfractaires. Les différentes méthodes de synthèse des poudres seront présentées et l'accent sera porté sur le critère de pureté des poudres obtenues. Ce premier chapitre fera également



l'inventaire des principales méthodes de frittage justifiant le choix de la méthode adoptée (frittage « flash ») au regard des autres voies de densification. Ensuite, le deuxième chapitre sera consacré à la synthèse des différentes compositions chimiques d'oxycarbure de zirconium ( $ZrC_xO_y$ ). Le troisième chapitre traitera de la détermination par microscopie électronique en transmission des différents mécanismes intervenant lors de la formation de l'oxycarbure de zirconium par la réaction de carboréduction de la zircone. Puis, le développement d'un modèle de simulation numérique du frittage SPS et l'établissement des champs de température et de contrainte à partir des données calculées feront l'objet d'un quatrième chapitre. Enfin, le dernier chapitre présentera les résultats de tenue au fluage de l'oxycarbure de zirconium ainsi que le comportement de ce matériau lors du frittage SPS. Plus particulièrement, l'analyse des cinétiques de déformation enregistrées lors du fluage et du frittage conduira à identifier les mécanismes élémentaires de transport de matière mis en jeu.



# Chapitre 1 : Synthèse bibliographique



# Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

## I. Présentation du carbure de zirconium ( $ZrC_x$ )

### 1. Diagramme de phases

Le carbure de zirconium ( $ZrC$ ) fait partie des céramiques non-oxydes les plus réfractaires, il est ainsi classé parmi les UHTCs (Ultra High Temperature Ceramics). Sa température de fusion est proche de  $3430^\circ\text{C}$  ( $3700\text{ K}$ ), comme le montre le diagramme de phases Zr-C modélisé par Fernández Guillermet *et al.* [6] (Fig. 1) à partir de données expérimentales disponibles dans la littérature.

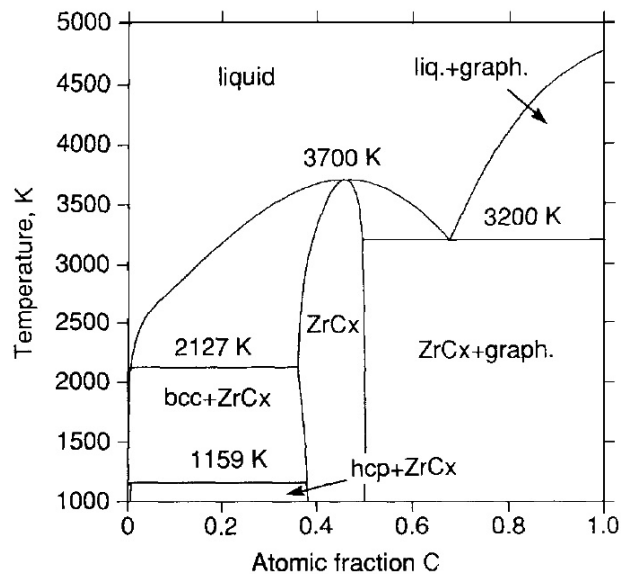


Figure 1 : Diagramme de phases de Zr-C modélisé par Fernández Guillermet *et al.* [6]

Il est important de noter que le carbure de zirconium n'est pas un composé stœchiométrique ( $C/Zr < 1$ ), mais une phase sous-stœchiométrique en carbone de la forme  $ZrC_x$ , avec  $0,55-0,6 \leq x \leq 0,98$  [7, 8]. Toutefois, ces valeurs limites de composition en carbone n'ont jamais été caractérisées finement dans la littérature. Cette imprécision est en partie imputable aux conditions d'élaboration du carbure de zirconium (*e.g.* réactifs, atmosphère, température) [9-12]. On note, par

ailleurs, la très faible solubilité du carbone en insertion dans le réseau du zirconium métallique ( $7,4 \cdot 10^{-1}$  mol.% à  $1850^\circ\text{C}$  [6]).

## 2. Propriétés structurales du carbure de zirconium

Le carbure de zirconium présente une structure cristalline cubique (groupe d'espace Fm-3m) de type NaCl comportant un paramètre de maille voisin de  $4,7\text{\AA}$ . Cette structure a été affinée à partir de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres [9-11, 13, 14]. Les atomes de zirconium forment un réseau cubique faces centrées dont les sites octaédriques sont occupés par les atomes de carbone (Fig. 2). La valeur du rapport des rayons atomiques du carbone et du zirconium ( $R_C/R_{Zr} = 0,483$ ) justifie pleinement la position du carbone en site octaédrique ( $0,41 < R_C/R_{Métal} < 0,59$ ) [15].

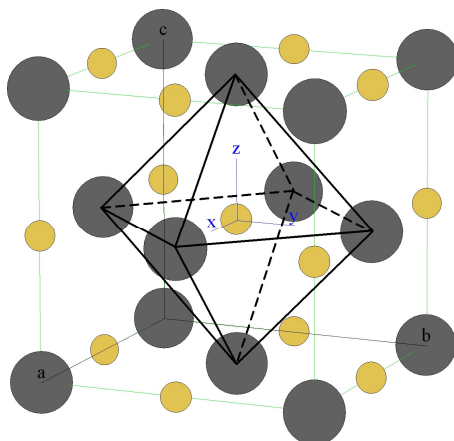
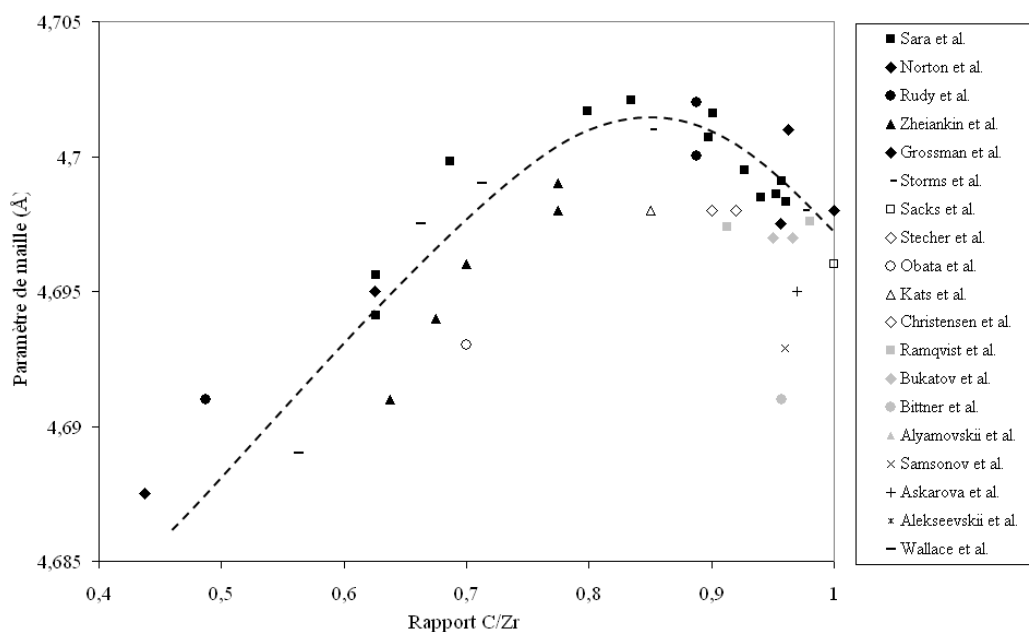


Figure 2 : Structure cristalline c.f.c. du carbure de zirconium.

Compte-tenu que le carbure de zirconium peut admettre une forte sous-stœchiométrie en carbone [9, 10, 13, 16], des lacunes peuvent être présentes sur les sites octaédriques normalement occupés par les atomes de carbone [10, 15]. Dans tout le domaine de composition en carbone de  $ZrC_x$  (*i.e.*  $0,55-0,6 \leq x \leq 0,98$  [7, 8]), la structure cristalline du carbure conserve sa symétrie cubique [9, 10, 13, 16]. Le carbure de zirconium peut donc admettre près de 50<sub>at.</sub>% de lacunes sur le sous-réseau occupé par le carbone. Cette proportion de défauts ponctuels reste l'une des plus élevées parmi les carbures de métaux de transition [13, 17].

Pour la détermination de la stœchiométrie du carbure, la méthode expérimentale la plus utilisée reste la mesure du paramètre de maille par diffraction des rayons X. La figure 3 présente une compilation de données de la littérature relatives à la détermination des paramètres de maille de carbures ( $ZrC_x$ ) en fonction du rapport C/Zr. La tendance générale de l'évolution peut se décrire par une courbe en « cloche » (voir courbe en traits pointillés à la Fig. 3) présentant un maximum au

voisinage de la composition  $ZrC_{0,80}$ . Une telle évolution est caractéristique des carbures de métaux de transition du groupe IV ( $TiC_x$ ,  $ZrC_x$ ,  $HfC_x$ ). Deux théories ont été proposées pour tenter de justifier une telle évolution. Pour Samsonov *et al.* [9], le carbure de zirconium sous stœchiométrique en carbone peut être considéré en partie comme un carbure d'insertion et possède à ce titre un caractère métallique lié à la présence de liaisons Zr-Zr. Il possède par ailleurs un caractère fortement covalent lié aux liaisons Zr-C du carbure. Cet auteur suggère ainsi qu'au-delà de la composition  $ZrC_{0,80}$ , la contraction du paramètre de maille du carbure se justifie par la prédominance du caractère covalent (liaison forte) sur le caractère métallique (liaison de plus faible énergie). D'autres auteurs [13, 14] justifient une telle évolution par l'établissement d'un ordre à courte distance au sein du réseau du carbure pour les compositions les plus riches en carbone ( $C/Zr > 0,80$ ). Dans ce domaine de composition, les lacunes s'organiseraient sous la forme de clusters et ce type d'organisation structurale s'accompagnerait d'une diminution corrélative du paramètre de maille. Notons cependant qu'une telle suggestion n'est justifiée par aucun fait expérimental et que l'existence de ce type d'arrangement structural à courte distance reste hypothétique dans ce domaine de composition.



**Figure 3 : Valeurs du paramètre de maille du carbure  $ZrC_x$  issues de la littérature en fonction du rapport  $C/Zr$  [7, 13, 14, 18-32].**

La figure 3 révèle également qu'une dispersion importante des valeurs du paramètre de maille peut être mise en évidence pour une même stœchiométrie. Cette observation montre la limite de la diffraction des rayons X qui ne constitue pas une méthode infaillible pour déterminer précisément un rapport  $C/Zr$ . Cette dispersion est probablement due à la présence d'impuretés car le paramètre de maille dépend non seulement de la teneur en carbone  $C/Zr$  mais aussi de la présence

d'autres éléments chimiques en insertion dans le réseau du carbure, comme par exemple l'oxygène ou l'azote, qui peuvent entraîner une modification significative des dimensions de la maille cristalline. La fiabilité de la détermination de la stœchiométrie du carbure par diffraction des rayons X pourrait alors dépendre de la méthode de synthèse retenue pour élaborer le carbure. En effet, les méthodes faisant intervenir des éléments autres que le zirconium et le carbone (*e.g.* oxydes) comme produits de départ semblent plus prédisposées à conduire à l'introduction d'éléments exogènes au sein du carbure et, par conséquent, à entraîner une imprécision de la mesure du paramètre de maille.

Les études structurales menées sur de nombreux carbures de métaux de transition fortement sous-stœchiométriques, comme  $\text{TiC}_x$ ,  $\text{HfC}_x$ ,  $\text{NbC}_x$ ,  $\text{VC}_x$  (groupes IV et V), ont montré que les lacunes de carbone sont susceptibles de s'ordonner à courte distance pour former des surstructures [16, 33-38]. Concernant le carbure de zirconium, De Novion *et al.* [39] ont mis en évidence qu'un tel phénomène est également observable dans le cas d'un échantillon fortement sous-stœchiométrique en carbone (*e.g.*  $\text{ZrC}_{0,64}$ ). En effet, les affinements de Rietveld conduits sur des diagrammes de diffraction des neutrons obtenus sur des échantillons ayant subi un traitement thermique prolongé montrent que les sites octaédriques sont toujours partiellement occupés. De plus des études par diffraction des électrons [39] confirment l'existence de surstructures d'ordre 2 liées à l'ordonnement des lacunes selon (100). Ce composé qui présente un taux d'occupation de 50% des lacunes octaédriques correspond à la formulation  $\text{Zr}_2\text{C}$  (Fd-3m). D'autres auteurs ont confirmé l'existence d'un composé de type  $\text{Zr}_2\text{C}$  lacunaire de symétrie identique (Fd-3m) [33, 34] ou trigonale (R-3m) [40]. L'existence d'autres composés lacunaires a également été suggérée. Pour Obata *et al.* [18], la discontinuité de résistivité électrique observée lors de mesures en température sur des échantillons de composition  $\text{ZrC}_{0,75}$  pourrait être liée à une transition partielle de type ordre-désordre  $\text{ZrC}_{0,75} \rightarrow \text{Zr}_4\text{C}_3$  (Fd-3m) par ordonnancement d'une partie des lacunes. Cette observation n'est cependant étayée par aucune étude structurale. Enfin, sur la base de caractérisation par spectroscopie de masse, Guo *et al.* [35] ont suggéré l'existence d'une surstructure de type  $\text{Zr}_8\text{C}_{12}$  (dodécaèdre) lors d'une réaction gazeuse entre le zirconium et le méthane. Ici encore, ces résultats n'ont pas été confirmés par une approche structurale.

Gusev *et al.* [10] ont tenté de développer un modèle de calcul unifié pour rendre compte de l'évolution de la stœchiométrie des carbures par l'existence de microphases stables correspondant à la mise en ordre des lacunes. Cette modélisation, qui s'appuie sur des calculs *ab initio* de minimisation d'énergie du réseau (méthode OPF : Order-Parameter Functional), suggère qu'au sein de la structure moyenne  $\text{ZrC}_x$  (atomes et lacunes) habituellement affinée sous une forme désordonnée, un ordre local peut exister sous la forme de clusters de différents types structuraux, notamment  $\text{Zr}_2\text{C}$ ,  $\text{Zr}_3\text{C}_2$  et  $\text{Zr}_6\text{C}_5$ . Toutefois, même si la structure cubique  $\text{Zr}_2\text{C}$  a été retrouvée expérimentalement, les surstructures



prévues par calcul [10] n'ont pas fait l'objet de caractérisation expérimentale approfondie, notamment pour des teneurs en carbone élevées (*i.e.* faible densité de lacunes).

### 3. L'oxycarbure de zirconium ( $\text{ZrC}_x\text{O}_y$ )

Au début des années 1970 certains travaux, notamment ceux de l'école russe de cristallographie, ont montré que l'oxygène peut être incorporé au sein du réseau du carbure de zirconium  $\text{ZrC}_x$ . Les oxycarbures de zirconium présentent alors une composition chimique générale  $\text{ZrC}_x\text{O}_y$ . Les études structurales des oxycarbures ont principalement été menées par spectrométrie vibrationnelle et par simulation sur la base de calculs *ab initio* [11, 12, 41, 42]. L'accommodation de la non-stœchiométrie est ici plus complexe que dans le cas du carbure pur car l'insertion dans le réseau du carbure d'espèces comme l'oxygène ou l'azote peut s'effectuer à la place d'un site vacant (lacune) ou éventuellement en substitution à un atome de carbone.

Les domaines de stabilité des phases oxycarbures  $\text{ZrC}_x\text{O}_y$  peuvent être représentés dans un diagramme de phases ternaire Zr-C-O (Fig. 4).

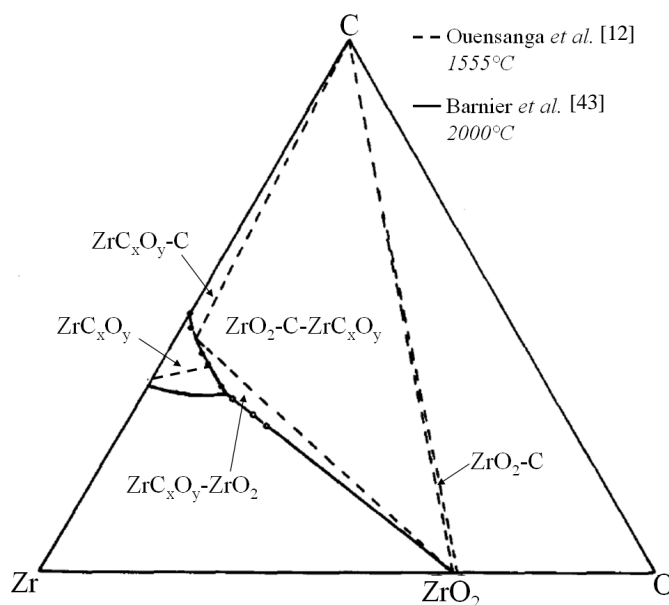


Figure 4 : Diagramme de phase du système ternaire Zr-C-O [12, 43].

La figure 4 montre que les domaines de stabilité définis par Ouensanga *et al.* [12] et Barnier *et al.* [43] coïncident relativement bien. Un désaccord mineur porterait cependant sur la limite de solubilité de l'oxygène dans le réseau du carbure. En effet, pour Ouensanga *et al.* [12], la teneur maximale en oxygène correspondrait au rapport  $\text{O/Zr} = 0,14$  ( $\text{ZrC}_{0,83}\text{O}_{0,14}$ ), tandis que pour Barnier *et al.* [43], la solubilité de l'oxygène serait plus élevée ( $\text{O/Zr} = 0,26$  :  $\text{ZrC}_{0,64}\text{O}_{0,26}$ ). Bien que les synthèses aient été réalisées dans les deux cas à partir de la zircone, un tel écart de limite de

solubilité de l'oxygène n'est cependant pas surprenant puisque les conditions expérimentales restaient assez différentes à la fois en ce qui concerne la température de synthèse (1555°C [44] contre 2000°C [43]) et l'atmosphère du four (Ar + CO pour [12] et sous vide pour [43]). Ceci confirme l'importance des conditions de synthèse sur la composition des produits formés. Dans le cadre de la présente étude, la voie de synthèse retenue utilisant également la zircone comme réactif de départ, une attention particulière sera portée sur la solubilité de l'oxygène dans le réseau du carbure.

Des études par diffraction des rayons X ont montré que la structure cristalline de l'oxycarbure est identique à celle du carbure (Fm-3m), les atomes de zirconium formant un réseau cubique faces centrées dont les sites octaédriques sont remplis par les atomes de carbone et d'oxygène [11, 41, 44]. Toutefois, la valeur du paramètre de maille sera dépendante de la teneur relative en carbone et en oxygène. L'emplacement des atomes d'oxygène n'a pas été assigné expérimentalement. Néanmoins, selon le raisonnement de Hägg *et al.* [15], confirmé par Gusev *et al.* [10], l'encombrement stérique du carbone et de l'oxygène étant très proches ( $r_C = 0,77 \text{ \AA}$  et  $r_O = 0,66 \text{ \AA}$ ), ce dernier est susceptible d'occuper le même type de site que le carbone (*i.e.* site octaédrique). Cependant, le réseau de l'oxycarbure est rarement saturé en carbone et oxygène (*i.e.*  $O/Zr + C/Zr = 1$ ). Ainsi, en examinant les analyses chimiques de diverses compositions d'oxycarbure  $ZrC_xO_y$ , certains auteurs ont remarqué que la proportion de lacunes dans le réseau de l'oxycarbure augmente avec la teneur en oxygène [12, 41, 42, 45, 46]. Ce phénomène a aussi été observé sur d'autres oxycarbures de métaux de transition. Cependant, peu d'explications ont été avancées pour interpréter cette tendance.

Dans l'absolu, il est très difficile de corrélérer la composition chimique avec la valeur du paramètre de maille de l'oxycarbure. En effet, la valeur de ce paramètre dépend à la fois du rapport  $O/Zr$  et du taux de lacunes (*i.e.* du rapport  $C/Zr$ ). Chacun de ces paramètres est difficile à approcher expérimentalement car aussi bien le dosage des éléments légers (carbone et oxygène) que la détermination du taux de lacunes sont difficilement mesurables dans la précision escomptée. En effet, la caractérisation chimique, réalisée à une échelle globale, se heurte à la présence éventuelle de résidus carbonés (*e.g.* carbone libre) et oxygénés (*e.g.* zircone) présents de façon plus ou moins incontournable en fin de réaction de synthèse. La présence de ces résidus entraînera une surestimation des rapports  $C/Zr$  et  $O/Zr$ .

Notons enfin qu'il est très probable que de nombreux travaux portant sur le carbure de zirconium aient omis de considérer la présence de l'oxygène rapportant ainsi une composition  $ZrC_xO_y$  au carbure  $ZrC_x$ .

Cependant, même si la valeur exacte du paramètre de maille pour une composition donnée  $ZrC_xO_y$  est imprécise dans l'absolu, l'évolution du paramètre de maille pour une série d'échantillons synthétisés selon un même protocole est significative. En effet, d'après les travaux récents d'Ouensanga *et al.* [12], Barnier *et al.* [47] et Constant *et al.* [11], une évolution du paramètre de maille peut être établie pour l'oxycarbure de zirconium en fonction du rapport C/Zr (Fig. 5) et O/Zr (Fig. 6).

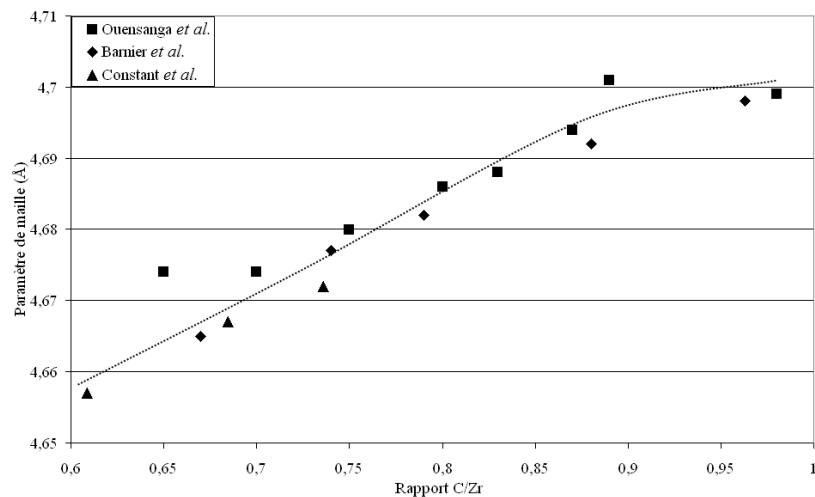


Figure 5 : Evolution du paramètre de maille de l'oxycarbure  $ZrC_xO_y$  en fonction du rapport C/Zr [11, 12, 47].

Ainsi, ces mêmes auteurs montrent que, comme pour le carbure  $ZrC_x$ , le nombre de lacunes de carbone augmente dans le réseau de l'oxycarbure quand le ratio C/Zr diminue, entraînant corrélativement une diminution du paramètre de maille (Fig. 5). Il est important de noter que l'évolution du paramètre de maille mise en évidence pour l'oxycarbure  $ZrC_xO_y$  à la figure 5 est fondamentalement différente de celle du carbure  $ZrC_x$  (Fig. 3) puisque l'évolution ne suit plus la tendance en « cloche ».

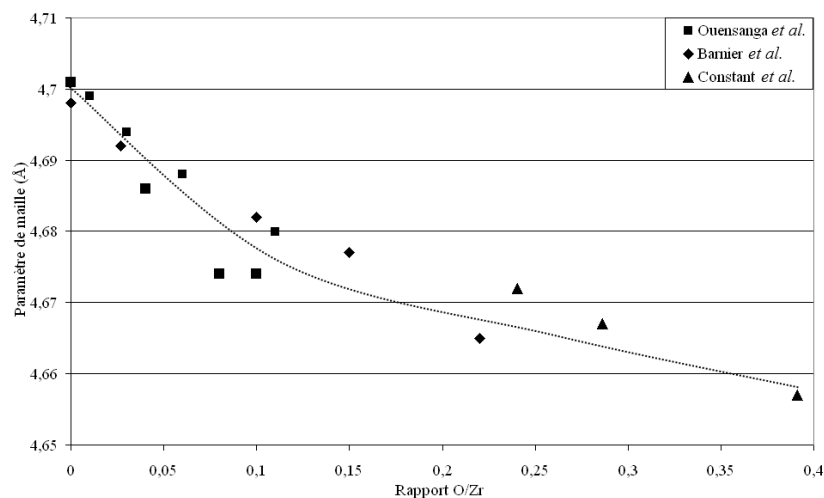


Figure 6 : Evolution du paramètre de maille de l'oxycarbure  $ZrC_xO_y$  en fonction du rapport O/Zr [11, 12, 47].

L'influence de la teneur en oxygène sur l'évolution du paramètre de maille est double : d'une part, les atomes d'oxygène présentent un rayon atomique (0,66 Å) plus faible que celui du carbone (0,77 Å) et, d'autre part, comme nous l'avons déjà signalé, la densité de lacunes augmente avec la teneur en oxygène. En conséquence, lorsque le ratio O/Zr augmente (*i.e.* C/Zr diminue), on peut noter une contraction significative du réseau cristallin (Fig. 6).

Il apparaît intéressant de savoir si l'insertion de l'oxygène sur le site octaédrique modifie ou non la mise en ordre des défauts lacunaires pour former des surstructures stables dont la périodicité et le type structural évolue avec la composition. Actuellement, aucune étude structurale n'a été consacrée à ce problème dans le cas de l'oxycarbure de zirconium. Dmitriev *et al.* [48] ont cependant montré, par RMN, une tendance à l'organisation des lacunes dans l'oxycarbure de vanadium  $VC_xO_y$ , lorsque celui-ci présente de fortes teneurs en oxygène ( $O/V > 0,2$ ). A l'inverse, lorsque ce même composé présente une faible teneur en oxygène la répartition des lacunes semble aléatoire.

Il ressort de cette étude bibliographique que la structure fine des carbures et oxycarbures de zirconium demeure mal connue. Par ailleurs, cette dernière dépend vraisemblablement à la fois de la composition chimique (*i.e.* insertion d'atomes exogènes (O, N, H...)), de la méthode de synthèse employée et des paramètres des traitements thermiques retenus qui influenceront indubitablement sur l'organisation des défauts dans la phase carburée.

## 4. Propriétés thermomécaniques, chimiques, électriques

Le carbure de zirconium possède de très bonnes propriétés élastiques, thermiques et électriques. Ces propriétés sont résumées dans le tableau 1, pour une stœchiométrie de  $ZrC_x$  proche de  $ZrC_{0,98}$ .

|   |                     |              |
|---|---------------------|--------------|
| Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )      | 6,59                | [13]         |
| Module de Young (GPa)                     | 390-400             | [17][49]     |
| Module de cisaillement (GPa)              | 162-173             | [17]         |
| Coefficient de poisson                    | 0,17-0,19           | [50][17]     |
| Dureté Vickers (Kg/mm <sup>2</sup> )      | 2600                | [13][17]     |
| Coefficient de dilatation thermique (/K)  | $7,6 \cdot 10^{-6}$ | [51][52]     |
| Conductivité thermique (W/m/K)            | 20                  | [51][53][54] |
| Résistivité électrique ( $\mu\Omega/cm$ ) | 42                  | [55]         |

**Tableau 1 : Principales propriétés d'usage du carbure de zirconium ( $ZrC_{0,98}$ ).**

Ces propriétés mécaniques à l'ambiante sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en général pour les carbures de métaux de transition ( $SiC_x$ ,  $TiC_x...$ ) [51]. Toutefois, le principal avantage de ce matériau réside dans sa température de fusion extrêmement élevée qui lui permet de

conserver des propriétés mécaniques intéressantes lors d'une utilisation à haute température [9]. Par exemple, pendant le fluage, sa vitesse de déformation reste faible jusqu'à des températures de l'ordre de 2000°C [56, 57]. De plus, les propriétés élastiques du carbure de zirconium sont faiblement affectées par la température ; par exemple, le module de Young du carbure de zirconium varie seulement de 400 à 300 GPa entre 25 et 2000°C [58].

Ce matériau présente également une très bonne inertie chimique vis à vis de la plupart des acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>) et des solutions alcalines. A température ambiante, seuls HNO<sub>3</sub>, HF et les acides oxydants sont assez réactifs pour dissoudre ce carbure [13].

Notons cependant que ces propriétés ne sont rencontrées que pour une composition du carbure proche de ZrC<sub>0,98</sub> soit la plus riche en carbone. En effet, la diminution de la teneur en carbone (*i.e.* du rapport C/Zr) va entraîner une chute importante des propriétés mécaniques, thermiques et électriques [9, 10, 59]. De même, l'introduction d'oxygène et, par voie de conséquence, la formation d'un oxycarbure entraîne une détérioration des propriétés mécaniques (*e.g.* contrainte à la rupture, dureté, module de Young) notamment à haute température [47, 60]. Toutefois, Kosolapova *et al.* [42] ont constaté une meilleure résistance de l'oxycarbure ZrC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> à la corrosion vis à vis des métaux liquides par rapport au carbure ZrC<sub>x</sub>. Barnier *et al.* [61], ont reporté une plus grande aptitude au frittage sous charge de l'oxycarbure de zirconium ; ce point sera détaillé dans la suite de l'étude. Enfin, Gosset *et al.* [3] ont révélé une meilleure tenue sous irradiation d'un oxycarbure comparé au carbure de zirconium.

## II. Synthèse du carbure de zirconium

Les propriétés thermiques prometteuses du carbure de zirconium ont suscité de nombreuses recherches visant à l'élaborer sous sa forme la plus pure. Ainsi, diverses méthodes d'élaboration sont proposées dans la littérature. Même si ces méthodes de synthèse sont initialement développées afin de former le carbure ZrC<sub>x</sub>, nous verrons par la suite que les différentes réactions chimiques impliquées dans les synthèses peuvent aboutir à la formation d'un oxycarbure ZrC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

Les principales méthodes de synthèse des poudres de carbure (et d'oxycarbure de zirconium) seront d'abord décrites. Nous analyserons leurs avantages et inconvénients, principalement sous l'angle de la pureté des produits obtenus et des phases secondaires formées, ces dernières pouvant nuire ultérieurement à l'obtention de céramiques massives de bonne qualité. Puis l'accent sera porté sur le procédé d'élaboration par carboréduction de la zircone. En effet, cette voie de synthèse, qui

sera retenue dans le cadre de cette étude, correspond également à la principale méthode d'élaboration adoptée dans l'industrie.

## 1. Synthèse de poudres

### a) Réaction directe des éléments

Il est possible d'utiliser une réaction de type SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) pour former le carbure de zirconium. Cette réaction très exothermique est utilisée dans le but d'obtenir un carbure pur, c'est-à-dire exempt d'oxygène (stœchiométrique ou non). Pour cela, les poudres de départ doivent être choisies les plus pures possibles. Les conditions expérimentales sont variables tant en termes de température que d'atmosphère de synthèse [62, 63] et obéissent à la réaction suivante :



Cette méthode reste cependant difficile à maîtriser tant du point de vue de la composition que de l'homogénéité des produits de synthèse obtenus. En effet, le zirconium métallique s'oxyde nativement et, par conséquent, peut mener à l'insertion d'oxygène ainsi qu'à la formation de zircone. En outre, lors de la mise en œuvre d'une réaction de type SHS, la température de réaction peut localement varier au sein de l'échantillon, en particulier lorsque la quantité de matière est importante, avec pour conséquence une possible hétérogénéité de la réaction et donc des produits de synthèse [63-65].

Une autre voie d'élaboration, plus récente, utilisant la réaction directe des éléments zirconium et carbone est la mécanosynthèse. Elle consiste à effectuer la réaction en mélangeant les réactifs (Zr et C) à très haute vitesse dans des jarres de broyage pendant des cycles de longue durée [66-68]. La mécanosynthèse permet l'obtention de poudres de  $\text{ZrC}_x$  homogènes en composition, de taille submicrométrique, voire nanométrique [66]. Malheureusement, la pollution des poudres engendrée par la dégradation des corps broyants (*e.g.* billes et jarres de zircone ou d'acier) rend cette méthode encore peu envisageable actuellement sans une optimisation du processus (*e.g.* protocole de dépollution des produits).

### b) Pyrolyse

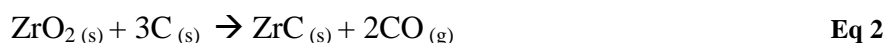
La pyrolyse est une voie d'élaboration utilisant un aérosol de précurseurs organométalliques (*i.e.* composés organiques contenant Zr, C et O) comme le butoxyde ou le propoxyde de zirconium. Ce précurseur est ensuite décomposé thermiquement sous atmosphère réactive et/ou réductrice dans

un four ou sous l'effet d'une interaction avec un faisceau laser (800-1500°C). Un traitement thermique ultérieur est souvent appliqué afin de favoriser la cristallisation des poudres initialement amorphes.

Cette méthode est très utilisée pour obtenir des poudres nanométriques (50-100 nm) mais la maîtrise des paramètres de réaction (composition et proportion des gaz employés, choix des précurseurs organiques...) est complexe du fait de leur interdépendance. Ainsi, les poudres obtenues présentent de manière générale un excès de carbone libre et sont caractérisées par la présence d'atomes légers (O, N, H) en substitution dans le réseau du carbure [19, 69-72].

### *c) Synthèse par carboréduction de la zircone*

Cette méthode a été utilisée dès 1865 par Troost [73] pour élaborer le carbure de zirconium. Moissan, en 1893 [74], fut le premier à décrire en détail la voie d'obtention des carbures de transition à partir de la réduction carbothermique de leurs oxydes spécifiques. En effet, la carboréduction de nombreux oxydes métalliques (*e.g.* SiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>...) peut être utilisée afin de former différents carbures métalliques (*e.g.* SiC<sub>x</sub>, WC<sub>x</sub>, ZrC<sub>x</sub>, B<sub>4</sub>C<sub>x</sub>, TiC<sub>x</sub>...). L'équation générale de la carboréduction appliquée à la zircone est la suivante :

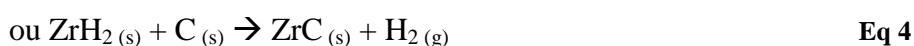


Les réactifs (zircone et carbone) sont placés dans un four sous atmosphère neutre/réductrice à des températures de l'ordre de 1600-2000°C [19, 45, 75-81]. Cette technique est très utilisée du fait de la relative simplicité de sa mise en œuvre en comparaison des procédés précédemment cités. Cette voie de synthèse ayant été choisie lors de notre étude, les mécanismes élémentaires intervenant lors de la réaction de carboréduction seront décrits en détail dans la troisième partie de ce chapitre.

## **2. Autres voies d'élaboration**

### *a) La synthèse par fusion*

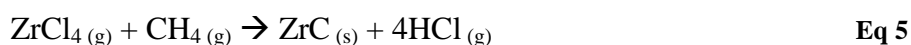
Du fait de la très grande réfractarité des produits de synthèse étudiés, cette voie d'élaboration nécessite de très hautes températures (> 2200°C). La fusion des matières premières (Zr, C) est assurée par un arc électrique (arc-melted synthesis) dans un réacteur sous vide. En général, les réactions suivies au cours de ce traitement thermique sont de la forme :



Cette méthode permet de réduire significativement la teneur en oxygène des carbures obtenus car l'atmosphère du traitement est souvent très réductrice (présence d'hydrogène). Au final, ces phases carburées possèdent une composition très proche de la stœchiométrie  $ZrC_{0,98}$ . Toutefois, ces traitements thermiques très sévères requièrent des fours spécifiques peu répandus [20].

### *b) Dépôt chimique en phase gazeuse*

Cette méthode d'élaboration est principalement utilisée afin de produire des couches plus ou moins minces de  $ZrC_x$  (Chemical Vapor Deposition : CVD) [82, 83]. La décomposition thermique (300-2000°C) du chlorure de zirconium en présence de méthane est une des réactions de base de cette préparation :

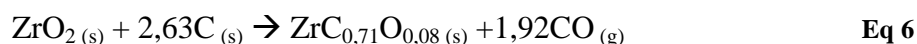


D'autres réactifs de départ, comme  $ZrBr_4$ , peuvent aussi être utilisés. Cette méthode permet d'obtenir un carbure de stœchiométrie proche de  $ZrC_{0,98}$  mais la présence d'un excès de carbone en fin de synthèse ainsi que de certains produits de décomposition comme l'hydruure métallique ( $ZrCH$ ) est souvent constatée [82, 83].

Cette méthode peut également être utilisée de manière semblable pour imprégner des objets de forme complexe comme des fibres [84], on parle alors d'imprégnation en phase vapeur (CVI).

## **3. Etudes de la réaction de carboréduction de la zircone**

Dans les années 1950, Meerson *et al.* [85] ont émis l'hypothèse de la formation de  $Zr_2O_3$  à environ 950°C en début de synthèse, puis de celle de  $ZrO$  à partir de 1240°C et enfin du carbure en toute fin de réaction. L'existence de ces deux « sous-oxydes » a par la suite été remise en cause car aucune étude ultérieure n'a permis d'isoler expérimentalement l'une ou l'autre de ces deux phases. En 1955, Kutsev *et al.* [86] ont été les premiers à décrire une réaction intermédiaire menant à la formation d'un oxycarbure de même structure que le carbure stœchiométrique. La réaction de formation de l'oxycarbure intermédiaire serait de la forme :

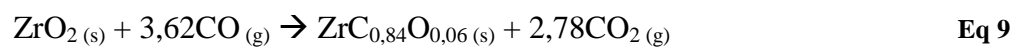
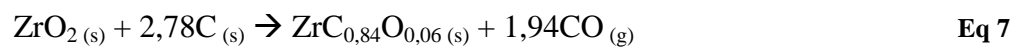


Dans ce scénario, l'oxycarbure joue le rôle de phase intermédiaire puisqu'il réagit ensuite avec le carbone restant pour former le carbure de zirconium en fin de réaction. L'existence d'un oxycarbure de composition définie comme intermédiaire réactionnel a par la suite été confirmée par d'autres auteurs. Ainsi, Henney *et al.* [87] ont proposé l'existence de deux intermédiaires de

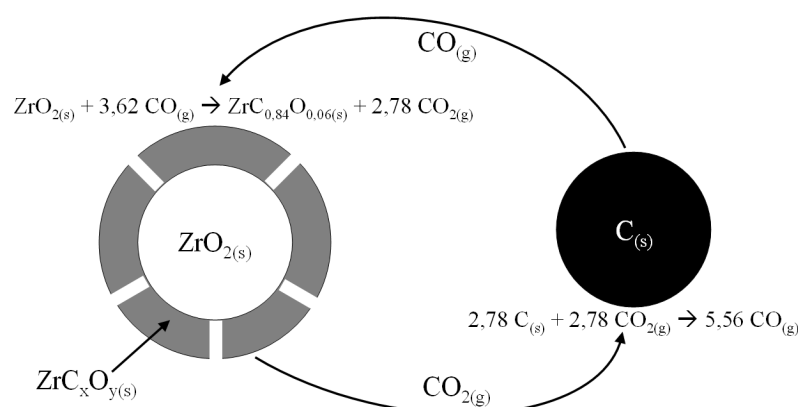


réaction de composition respectives  $\text{ZrC}_{0,45}\text{O}_{0,55}$  et  $\text{ZrC}_{0,50}\text{O}_{0,50}$ . Toutefois, l'existence d'oxycarbures présentant des teneurs aussi élevées en oxygène n'a jamais été confirmée depuis dans la littérature.

Plus récemment, Maître *et al.* [45] ont étudié les mécanismes de formation du carbure en s'appuyant sur une étude cinétique et thermodynamique. Le schéma réactionnel proposé est décomposé en deux étapes : la formation d'une phase oxycarbure de composition  $\text{ZrC}_{0,84}\text{O}_{0,06}$ , puis la carburation lente de cet oxycarbure intermédiaire pour obtenir le carbure stœchiométrique  $\text{ZrC}$ . La première étape de formation de l'oxycarbure proposée répondrait, selon les mêmes auteurs, à l'équation de réaction globale (Eq. 7). Cette réaction pourrait néanmoins être décomposée en deux réactions solide/gaz simultanées : la formation du monoxyde de carbone par l'oxydation des particules de carbone (Eq. 8) et la carburation de la zircone par le monoxyde de carbone préalablement produit (Eq. 9). Un changement de granulométrie des poudres de départ (zircone et noir de fumée) a permis de localiser l'étape limitante à la surface des grains de carbone. En effet, un modèle de sphère contractante a été appliqué avec succès pour traduire l'évolution de taille des particules de carbone au cours de la réaction. Les équations des réactions mises en jeu sont reportées ci-dessous :

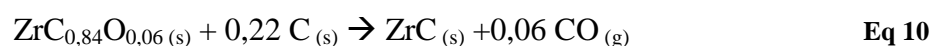


D'un point de vue microscopique, ces réactions interviendraient à la surface des grains de zircone et de carbone comme l'illustre la figure 7 [45].



**Figure 7 : Schéma réactionnel de formation de l'oxycarbure de zirconium intermédiaire proposé par Maître *et al.* [45].**

Afin de compléter la réaction de formation du carbure de zirconium ( $\text{ZrC}$ ), l'étape finale de carburation de l'oxycarbure intermédiaire ( $\text{ZrC}_{0,84}\text{O}_{0,06}$ ) obéirait à la réaction globale suivante :



Cette réaction se produisant dans un domaine de valeurs d'avancement très étroit, il n'a pas été possible aux auteurs d'approcher les mécanismes relatifs à cette dernière étape de la réaction de carboréduction.

Une étude de Berger *et al.* [75] propose un mécanisme similaire en trois étapes à partir de réactions élémentaires solide/gaz (Fig. 8).

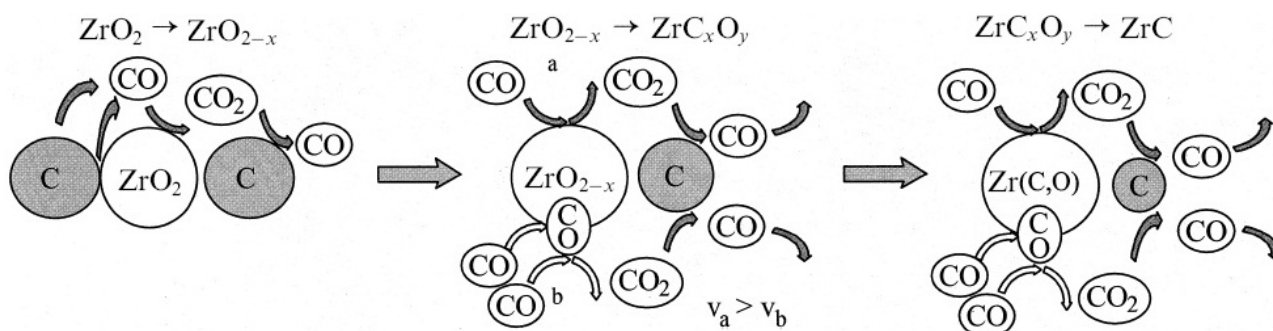


Figure 8 : Schéma réactionnel de formation du carbure de zirconium reporté et adapté de la référence [75].

Cette description de la réaction de carboréduction est semblable à celle formulée par Maître *et al.* [45]. Ces auteurs invoquent cependant une première étape de réduction de la zircone conduisant à une phase  $ZrO_{2-x}$ . De plus, ces auteurs suggèrent une composition de l'oxycarbure intermédiaire  $ZrC_xO_y$  qui serait sur-stœchiométrique en oxygène ; cette composition *a priori* instable d'un point de vue structural n'a jamais été vérifiée.

Une étude récente d'Ebrahimi-Kahrizangi *et al.* [76] de la carboréduction de la zircone en régime anisotherme, confirme le mécanisme de formation de l'oxycarbure proposé par Maître *et al.* [45]. L'analyse des cinétiques de réaction a été conduite avec succès en utilisant le même modèle analytique de sphère contractante pour décrire la décomposition du carbone. Toutefois, aucun mécanisme supplémentaire n'est développé en fin de réaction et, les équations de réactions retenues sont identiques à celles initialement proposées par Maître *et al.* [45].

En résumé, les études menées pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels sont des études réalisées sur la base d'une approche thermodynamique et cinétique [45, 75, 76]. Les réactions bilans proposées par les divers auteurs s'accordent sur le fait que la réaction de carboréduction s'effectue en deux étapes principales : la formation d'un oxycarbure intermédiaire, puis la carburation de cet intermédiaire réactionnel en toute fin de réaction pour obtenir le carbure de zirconium. Cependant, à ce jour aucune étude locale des mécanismes réactionnels n'a été abordée. Ce type d'étude est pourtant primordial pour mieux connaître les mécanismes réactionnels d'un point de vue structural. Quelques rares travaux ont cependant été menés par microscopie électronique à balayage pour tenter d'étudier localement les réactions mises en jeu [88, 89]. Ces travaux se bornent en général à caractériser les microstructures, mais par manque d'analyse

structurale par diffraction, aucune conclusion solide n'est accessible par cette approche. Une meilleure compréhension des mécanismes régissant la réaction de carboréduction s'avère cependant stratégique pour mieux maîtriser les conditions opératoires de synthèse et *in fine* la composition chimique de la phase carburée ainsi formée.

## 4. Composition chimique et impuretés des produits de réaction

Nous venons de voir que les méthodes de synthèse du carbure de zirconium sont très variées. Nous avons consigné, les résultats obtenus lors d'expériences de synthèse menées par différentes voies, en reportant chaque fois les conditions expérimentales et la nature des produits obtenus (Tableau 2). L'accent est mis sur la présence éventuelle de phases secondaires en fin de réaction.

| Voie d'élaboration              | Réactifs de départ                           | Conditions expérimentales  | Composition théorique | Composition moyenne obtenue selon les auteurs              | Référence |
|---------------------------------|--|--|-----------------------|--|-----------|
| Zr + C                          | Zr + C graphite                              | 1600°C, 30min, Ar  | ZrC <sub>1,5</sub>    | ZrC <sub>0,75</sub> + C <sub>libre</sub>                   | [6]       |
| Zr + C                          | Zr + C amorphe                               | 1600°C, 30min, Ar  | ZrC <sub>1,5</sub>    | ZrC <sub>0,75</sub> + C <sub>libre</sub>                   | [6]       |
| ZrH <sub>2</sub> + C            | ZrH <sub>2</sub> + C                         | 2200°C, 3h, sous vide  | ZrC <sub>1</sub>      | ZrC <sub>0,96</sub> O <sub>0,04</sub>                      | [90]      |
| SHS Zr+C                        | Zr + C graphite                              | T <sub>max</sub> =2500°C   | ZrC <sub>1</sub>      | ZrC <sub>1</sub>   | [65]      |
| SHS Zr+C                        | Zr + C amorphe                               | T <sub>max</sub> =3150°C   | ZrC <sub>1</sub>      | ZrC <sub>1</sub>   | [91]      |
| CVD                             | ZrBr <sub>4</sub> + CH <sub>4</sub>          | 1375-1480°C, H <sub>2</sub> , Ar   | /                     | ZrC <sub>1</sub> + C <sub>libre</sub>                      | [83]      |
| mécanosynthèse                  | Zr + C graphite                              | jarre en acier, 48h, Ar  | ZrC <sub>0,78</sub>   | ZrC <sub>0,78</sub> + Fe + O                               | [66]      |
| mécanosynthèse                  | Zr + C graphite                              | jarre en ZrO <sub>2</sub> (PSZ), 2,5h, Ar  | ZrC <sub>1</sub>      | ZrC <sub>1</sub> + traces ZrO <sub>2</sub>                 | [92]      |
| pyrolyse laser + carboréduction | Zr-butoxyde + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | pyrolyse laser --> Zr/C/O recuit de carboréduction 1500°C, 1h, Ar                | /                     | ZrC <sub>1</sub> + C <sub>libre</sub>                      | [69]      |
| pyrolyse + carboréduction       | Zr-propoxyde + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | pyrolyse à 800°C --> ZrO <sub>2</sub> /C recuit de carboréduction 1800°C, 2h, Ar | /                     | ZrC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> proche de ZrC <sub>1</sub> | [19]      |
| carboréduction                  | ZrO <sub>2</sub> + C                         | 2100°C, 30min, Ar  | ZrC <sub>1</sub>      | ZrC <sub>1</sub> + C <sub>libre</sub>                      | [87]      |
| carboréduction                  | ZrO <sub>2</sub> + C                         | 2000°C, 1h, sous vide  | ZrC <sub>1</sub>      | ZrC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> proche de ZrC <sub>1</sub> | [87]      |

**Tableau 2 : Exemples de protocoles d'élaboration du carbure de zirconium et composition des phases synthétisées.**

Au regard des compositions moyennes reportées par les auteurs, il apparaît que les stœchiométries sont souvent imprécises, voire erronées. A titre d'exemple, rappelons que la composition ZrC<sub>1,00</sub> n'existe pas d'après le diagramme de phases Zr-C (Fig. 1).

Deux types d'impuretés sont détectés de façon quasi-systématique dans les produits de réaction : l'oxygène ( $ZrC_xO_y$  ou  $ZrO_2$ ) et le carbone libre ( $C_{\text{libre}}$ ). Selon la voie de synthèse, plusieurs facteurs peuvent conduire à la présence de ces impuretés. L'oxygène résiduel peut procéder soit d'une réaction incomplète ou hétérogène (cas de la carboréduction), soit de l'oxydation des réactifs de départ (cas du métal).

Il a été montré que le carbure de zirconium peut présenter un large écart à la stœchiométrie :  $ZrC_{0,60} < ZrC_x < ZrC_{0,98}$  [7, 8, 13]. En conséquence, l'oxygène peut être facilement incorporé et stabilisé dans le réseau cristallin [11, 12, 41, 42], conduisant à la formation d'une phase stable d'oxycarbure de zirconium  $ZrC_xO_y$ . Par ailleurs, le carbone libre ( $C_{\text{libre}}$ ) peut résulter de la sous-stœchiométrie en carbone du carbure. En effet, la plupart des réactions de synthèse utilisent des réactifs dans les proportions nécessaires à la formation de  $ZrC_{1,00}$ . Toutefois, il a été montré précédemment que le taux de carbone de structure le plus élevé reporté dans la littérature ne dépasse pas 0,98. Dans ces conditions, il est fort probable que l'excès de carbone se retrouve dans le produit de synthèse sous la forme de carbone libre résiduel.

Il est primordial d'obtenir une poudre la plus pure possible car la présence d'impuretés dans la poudre de carbure de zirconium peut conduire à une dégradation des propriétés finales du matériau après frittage. En effet, l'oxygène présent peut limiter la rigidité et la résistance mécanique du fritté [43, 47, 60, 93] ; tandis que le carbone libre peut être présent, après frittage, sous forme d'inclusions intergranulaires qui vont réduire la ténacité du fritté en jouant le rôle d'amorces ou de zones de propagation préférentielle de fissures [94-98].

### III. Frittage conventionnel

L'obtention de matériaux massifs par frittage de poudres est une étape primordiale en vue de la maîtrise des propriétés finales du matériau. En effet, l'étape de consolidation du compact pulvérulent par traitement thermique (frittage) va conditionner les propriétés microstructurales des frittés (porosité, taille de grains...) [99].

Nous nous intéresserons dans un premier temps aux mécanismes élémentaires qui régissent le frittage naturel puis, dans un second temps, à l'effet de l'application d'une charge (uniaxiale ou isostatique) sur les mécanismes de frittage. Enfin, dans une troisième partie, nous présenterons une synthèse des connaissances sur le frittage de matériaux céramiques non-oxydes et plus particulièrement du carbure de zirconium.

## 1. Mécanismes du frittage naturel

Le frittage est dit naturel lorsque l'échantillon n'est soumis à aucune charge extérieure au cours du traitement thermique. Les mécanismes intervenant lors de ce mode de frittage seront présentés pour un compact granulaire composé de grains sphériques de taille identique. Ces grains de matière, empilés de façon compacte, sont en contact les uns avec les autres. Nous présenterons dans un premier temps le cas du frittage en phase solide c'est-à-dire en l'absence d'ajouts de frittage.

En régime isotherme, le frittage en phase solide peut être décomposé en trois étapes consécutives [100, 101] (Fig. 9). La première étape (Fig. 9-a→b) correspond à la formation des joints de grains et des cous entre les particules. La formation de ces ponts est le résultat d'un transfert de matière par diffusion qui s'effectue depuis la surface des grains ou depuis le centre des joints de grains vers la surface du pont de matière.

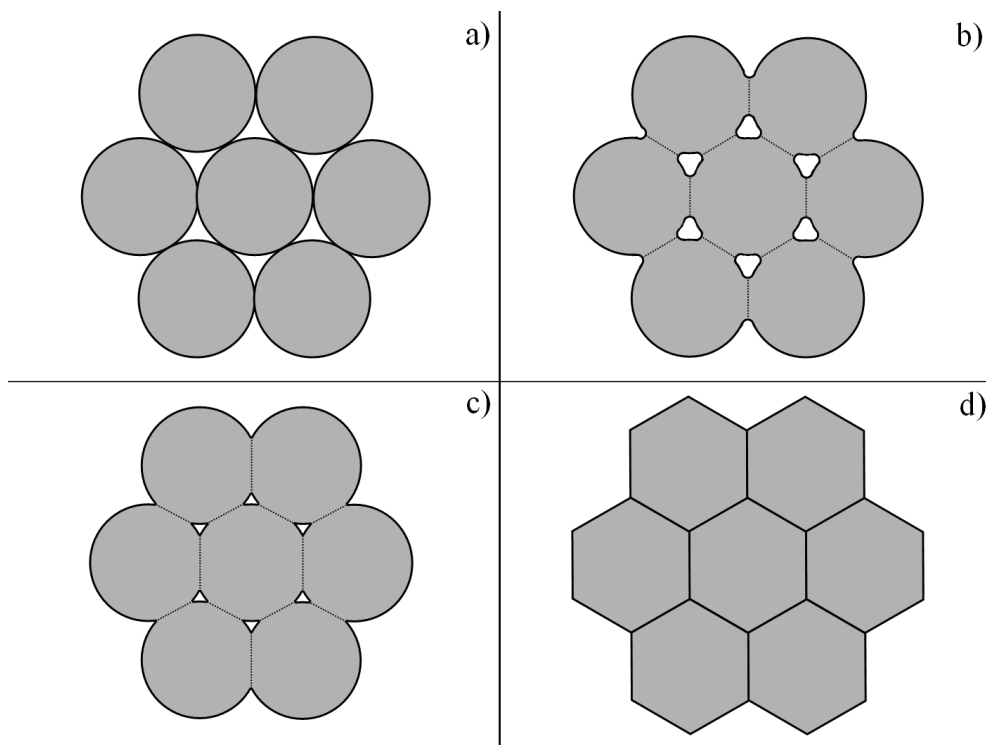
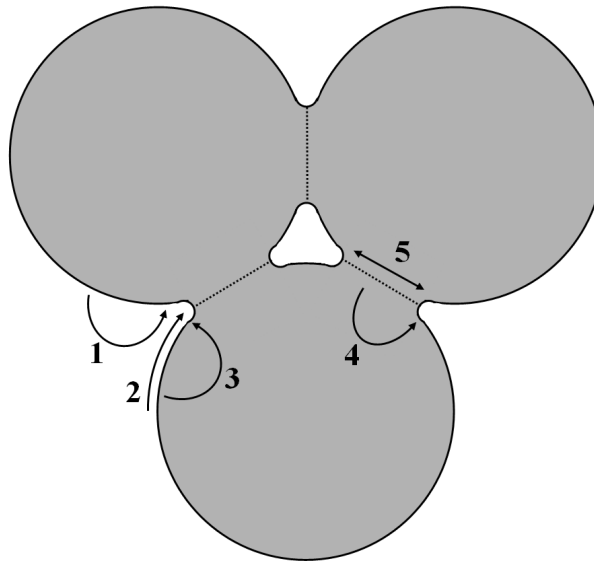


Figure 9 : Représentation schématique de différents stades de la densification d'un compact granulaire.

Si la source de matière est située à la surface des grains, la diffusion des espèces s'opère par évaporation-condensation, par migration en surface ou dans le volume des grains (respectivement mécanismes 1, 2 et 3 : Fig. 10). Deux autres chemins de diffusions peuvent être identifiés : la diffusion en volume et aux joints de grains à partir du centre des joints de grains (mécanismes 4 et

5 : Fig. 10) [100, 101]. Selon les mécanismes impliqués, le compact subira soit une densification (mécanismes 4 et 5 : Fig. 10) soit une simple consolidation (mécanismes 1, 2 et 3 : Fig. 10).



**Figure 10 : Représentation schématique des différents modes de transport de matière intervenant lors du frittage naturel en phase solide.**

Lorsque la source de matière se situe aux joints de grains (densification), les mécanismes impliqués (mécanismes 4 et 5) autorisent un rapprochement des grains adjacents, ce qui se traduit au niveau de la céramique par une diminution de la porosité. Lorsque la source de matière concerne la surface des grains (consolidation), on relève la formation de ponts de matière et ce phénomène n'est en aucun cas couplé à un rapprochement des grains, auquel cas la porosité persiste au cours du traitement thermique. En général, ces différentes voies de diffusion sont compétitives car elles ont lieu simultanément. Selon les paramètres expérimentaux retenus (température, granulométrie et temps de maintien isotherme), l'un de ces mécanismes peut être prédominant, favorisant ainsi soit la densification, soit la consolidation.

Le second stade de la densification de céramiques (Fig. 9-b→c) correspond à l'élimination de la porosité intergranulaire et ouverte par diffusion le long des joints de grains ou en volume. Au cours de ce stade, la porosité diminue mais reste essentiellement ouverte.

Le stade final (Fig. 9-c→d) commence lorsque la porosité est principalement fermée ( $\approx 90-95\%$ ). Les pores sont alors confinés aux points triples, ou en position intragranulaire dans le cas où la microstructure est le siège d'un grossissement granulaire exagéré. Lorsque le matériau est totalement dense, les joints de grains deviennent alors entièrement plans et délimitent des grains dont la section est hexagonale (Fig. 9-d).

Lorsque le processus de consolidation est favorisé, un phénomène de coalescence granulaire intervient au détriment de la densification du massif. On parle alors de croissance granulaire

normale lorsque la distribution granulométrique des particules reste homogène et, de croissance anormale lorsque la répartition granulométrique devient bimodale démontrant la présence d'une population de grains de taille beaucoup plus importante. Ce dernier cas de figure est préjudiciable à la bonne qualité des frittés, ainsi les conditions de traitement thermique devront être reconsidérées pour favoriser la poursuite de la densification.

Le frittage naturel requiert des traitements thermiques sévères de l'ordre de  $0,6$  à  $0,8 \times T_F$  ( $T_F$  = température de fusion) afin d'obtenir une densification complète du compact. Pour les céramiques réfractaires comme le carbure de zirconium ( $T_F = 3450^\circ\text{C}$ ), le frittage naturel s'opère alors à des températures supérieures à  $2500^\circ\text{C}$ . Par exemple, Bulychev *et al.* [102] ont obtenu un compact dense de carbure de zirconium ( $\text{ZrC}_{1,00}$ ) à partir d'une poudre submicrométrique après une heure de frittage à  $2600^\circ\text{C}$ , alors que la densité relative atteinte pour une même durée était de seulement 90% à  $2000^\circ\text{C}$  et 95% à  $2200^\circ\text{C}$ . De la même manière, cette étude met en évidence un grossissement granulaire exagéré après frittage naturel. En effet, après traitement thermique la taille moyenne des particules peut atteindre près de  $10 \mu\text{m}$ . Nezhevenko *et al.* [103] et Ordan'yan *et al.* [104] ont obtenu des résultats semblables en obtenant respectivement, après une heure de traitement sous argon, une densité relative de 95% à  $2500^\circ\text{C}$  [103] et de 90% à  $2270^\circ\text{C}$  [104] à partir d'une poudre micrométrique et dont la composition donnée était  $\text{ZrC}_{1,00}$ .

En présence d'ajouts de frittage, une phase liquide peut intervenir au cours du traitement thermique et améliorer ainsi les cinétiques de densification. Dans ce cas, selon la quantité d'ajouts de frittage, deux mécanismes supplémentaires de transport de matière peuvent intervenir : l'écoulement de flux visqueux et la dissolution-précipitation. Le premier permet de faciliter le réarrangement de grains dès l'apparition de la phase liquide et le second augmente en général la vitesse de diffusion des espèces au niveau des joints de grains. Les ajouts de frittage sont, en général, des métaux ou des oxydes métalliques possédant un point de fusion largement inférieur à celui du carbure réfractaire. Ainsi, Silvestroni *et al.* [105] ont constaté une amélioration significative du frittage naturel du carbure de zirconium en utilisant  $\text{MoSi}_2$  [105]. De même, Landwehr *et al.* [106, 107] ont démontré une diminution de la porosité résiduelle en frittant le carbure de zirconium en présence de molybdène. Cependant, si l'ajout de ces additifs de frittage, même en faible quantité, permet d'abaisser significativement les températures de frittage, il peut aussi dégrader les propriétés thermomécaniques finales du fritté (*e.g.* fluage). En effet, la présence d'une phase secondaire vitreuse aux joints de grains peut favoriser la déformation plastique (effet de réarrangement) du carbure à haute température [106, 108]. Par ailleurs, la présence d'une phase fluide peut entraîner un grossissement exagéré des grains de carbure de zirconium en favorisant les

mécanismes de transport de matière par dissolution-reprécipitation [106, 107]. Bien souvent, l'apparition d'un grossissement granulaire catastrophique au cours du frittage s'accompagne de la création d'une porosité intragranulaire et/ou d'une certaine hétérogénéité microstructurale. Ceci pourra influencer sur les propriétés finales du monolithe de façon cardinale, notamment sur ses propriétés (thermo)mécaniques. En conséquence, pour éviter la coalescence exagérée des grains au cours du frittage [100, 101, 109] qui se manifeste dans les conditions les plus sévères de traitement thermique (*e.g.* haute température, temps de maintien prolongé), on préférera avoir recours à des méthodes permettant de densifier à plus basse température. Ces méthodes imposent alors l'application d'une charge uniaxiale sur l'échantillon.

## 2. Frittage sous charge

### *a) Mécanismes du frittage sous charge*

Dans le cas du frittage de céramiques réfractaires comme le carbure de zirconium ( $T_f = 3450^\circ\text{C}$ ), l'application d'une charge pendant le cycle thermique permet d'obtenir des densités finales proches de la densité théorique du matériau. Les méthodes les plus couramment utilisées sont le pressage à chaud (Hot-Pressing), qui correspond à l'application d'une charge uniaxiale sur l'échantillon et la compaction isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing) qui emploie un gaz sous pression afin d'appliquer la charge sur toute la surface externe du lit de poudre.

Les principaux mécanismes intervenant lors du frittage sous charge sont le réarrangement des particules, la diffusion en volume ou aux joints de grains et la déformation plastique. Les mécanismes caractéristiques de l'application d'une pression (*i.e.* réarrangement des grains et déformation plastique) permettent d'améliorer les cinétiques de densification dès les basses températures et, par voie de conséquence, d'obtenir un massif dense à des températures inférieures à celles employées lors du frittage naturel. Cet effet conduit à limiter la croissance granulaire lors du cycle thermique et permet donc de conserver une microstructure fine pour le fritté.

### *b) Frittage sous charge uniaxiale (Hot Pressing (HP))*

Le frittage sous charge uniaxiale (Hot-pressing) est une méthode très utilisée [99-102] pour obtenir des pièces denses de céramiques réfractaires. Le schéma d'un montage classique de frittage sous charge est présenté à la figure 11. Il est à noter que la presse à chaud peut être à simple effet (un seul piston mobile) ou à double effet (deux pistons mobiles).



L'échantillon pulvérulent est placé dans une matrice en graphite recouverte de nitrure de bore ou d'un film de graphite (Papyex™) afin d'éviter toute réaction entre l'échantillon et la matrice. Le papyex permet également de faciliter le glissement des pistons dans la matrice. Les appareils couramment utilisés permettent d'assurer des traitements thermiques jusqu'à 2000°C, en appliquant une charge pouvant aller de 10 à 100 MPa. Le chauffage de l'échantillon est assuré par des éléments chauffants en graphite autour de la matrice (Fig. 11). Cette méthode permet d'obtenir une température homogène dans la matrice. Toutefois, la vitesse de montée en température est limitée à environ 30°C/min. La mesure de température est le plus souvent effectuée au niveau de la surface de la matrice à l'aide d'un pyromètre infrarouge. L'atmosphère dans l'enceinte étanche peut être neutre (Ar, He, vide) ou nitrurante (N<sub>2</sub>) pour ne pas détériorer les éléments chauffants. Cependant, dans le cas du carbure de zirconium, l'azote n'est pas employé comme atmosphère de frittage car son utilisation entraînerait une nitruration du carbure [11].

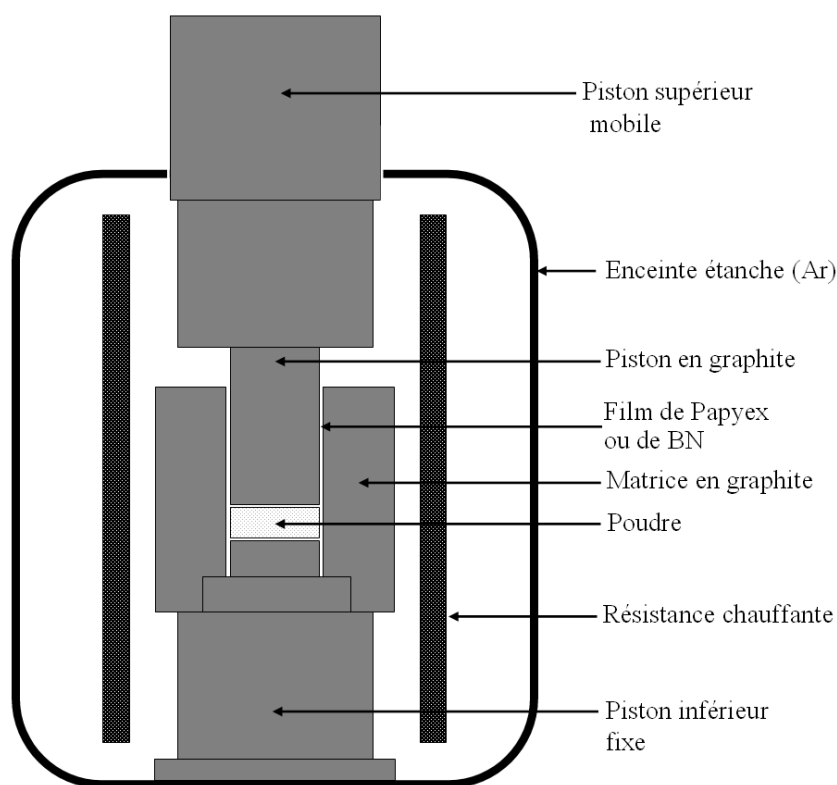


Figure 11 : Schéma de principe du frittage sous charge (pressage à chaud).

Le tableau 3 présente un bilan des résultats obtenus dans la littérature sur le frittage sous charge de phases carbure de zirconium dont les stœchiométries sont proches du maximum théorique (ZrC<sub>0,98</sub>). A la lecture de ces résultats, on peut relever que le frittage sous charge uniaxiale permet d'atteindre des densités relatives très élevées (jusqu'à 97-98%) à des températures plus basses (≈ 2000°C) que celles requises pour le frittage naturel (≈ 2500°C). Néanmoins, les temps de palier, nécessaires pour atteindre ces niveaux de densité relative, sont longs ce qui conduit très souvent à

favoriser le grossissement granulaire dans le stade final du frittage. Ainsi, les tailles de grains obtenues à l'aide de cette méthode de frittage sont de l'ordre d'une dizaine de micromètres à partir de poudre micrométrique [47, 110].

| Composition          | Vitesse de chauffage (°C/min) | Température (°C) | Pression (MPa) | Temps de palier (min) | Densité relative (%) | Référence |
|----------------------|-------------------------------|------------------|----------------|-----------------------|----------------------|-----------|
| ZrC <sub>0,963</sub> | 30                            | 1800             | 40             | 60                    | 79,9                 | [43]      |
| ZrC <sub>0,963</sub> | 30                            | 1800             | 40             | 120                   | 83,2                 | [43]      |
| ZrC <sub>0,963</sub> | 30                            | 1900             | 40             | 60                    | 92,2                 | [43]      |
| ZrC <sub>0,963</sub> | 30                            | 1900             | 40             | 120                   | 95,5                 | [43]      |
| ZrC <sub>0,963</sub> | 30                            | 2000             | 40             | 60                    | 96,5                 | [43]      |
| ZrC <sub>0,963</sub> | 30                            | 2000             | 40             | 120                   | 97,2                 | [43]      |
| ZrC <sub>0,963</sub> | 30                            | 2400             | 40             | 60                    | 97,8                 | [43]      |
| ZrC <sub>0,92</sub>  | 20                            | 1800             | 20             | 30                    | 79,9                 | [111]     |
| ZrC <sub>0,92</sub>  | 20                            | 1900             | 20             | 30                    | 92,2                 | [111]     |
| ZrC <sub>0,92</sub>  | 20                            | 2000             | 20             | 30                    | 96,5                 | [111]     |
| ZrC <sub>0,92</sub>  | 20                            | 2100             | 20             | 60                    | 96,9                 | [111]     |
| ZrC <sub>0,92</sub>  | 20                            | 2200             | 20             | 60                    | 97,3                 | [111]     |
| ZrC <sub>0,92</sub>  | 20                            | 2400             | 20             | 30                    | 97                   | [111]     |
| ZrC <sub>0,92</sub>  | 20                            | 2600             | 20             | 30                    | 98                   | [111]     |
| ZrC <sub>0,924</sub> | /                             | 2700             | 24             | 10                    | 95                   | [112]     |
| ZrC <sub>1,00</sub>  | /                             | 2700             | 17             | 5                     | 91                   | [99]      |

**Tableau 3 : Récapitulatif des différents travaux menés sur le frittage sous charge du carbure de zirconium.**

L'augmentation de la charge appliquée et/ou de la température permet d'améliorer les cinétiques de frittage [93, 99, 110]. D'après les travaux de Bulychev *et al.* [102], l'application d'un vide dynamique durant le frittage a permis d'accélérer les cinétiques de densification en début de frittage, mais n'a pas augmenté le taux de densification final du carbure de zirconium. L'interprétation de ce phénomène repose sur la diminution de la pression interne du gaz occlus (*i.e.* emprisonné dans la porosité fermée) dans le cas d'un traitement sous vide. L'utilisation du frittage sous charge isostatique en traitement thermique et/ou en post-traitement permet, d'après Allemand *et al.* [113], d'améliorer le taux de densification des échantillons frittés.

Plusieurs modèles analytiques ont été développés afin d'interpréter les mécanismes de frittage à partir des cinétiques de densification lors du passage à chaud. Une partie de ces modèles sont dérivés du frittage naturel en ajoutant la pression aux autres forces motrices du frittage, principalement la tension superficielle. On pourra citer, par exemple, le modèle simple de Murray *et al.* [114] qui attribue au compact granulaire un comportement de type visqueux :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3}{4\eta} P(1 - \rho) \quad \text{Eq 11}$$

où  $\rho$  est la densité relative,  $P$  la pression appliquée et  $\eta$  la viscosité du compact.

Plus récemment, Koval'Chenko *et al.* [115] ont introduit, dans le modèle de Murray, la variation de la viscosité en fonction de la porosité :

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{P}{4\eta} \frac{\phi(3-\phi)}{(1-2\phi)} \quad \text{Eq 12}$$

où  $\phi$  est la porosité,  $P$  la pression et  $\eta$  la viscosité du compact.

Une autre partie de ces modèles analytiques est issue de lois de fluage. En effet, pour un grand nombre de matériaux céramiques, le mécanisme dominant lors du stade final de densification par pressage à chaud a été identifié comme étant la déformation plastique. Dans ce cas, la densification peut être raisonnablement modélisée par la loi régissant les cinétiques de fluage sous contrainte. A partir de l'expression établie pour la vitesse de fluage par Mukherjee et Dorn [116], l'équation de la vitesse de densification peut être présentée sous la forme suivante [117] :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = A \frac{D \mu_{eff}}{kT} \left(\frac{b}{G}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad \text{Eq 13}$$

où  $\dot{\varepsilon}$  est la vitesse de déformation,  $\rho$  est la densité relative instantanée,  $A$  une constante,  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce limitante,  $\mu_{eff}$  le module de cisaillement effectif,  $G$  la taille de grains,  $\sigma_{eff}$  la contrainte effective,  $T$  la température absolue,  $b$  le vecteur de Burgers,  $m$  et  $n$  les exposants caractéristiques des mécanismes du fluage (*i.e.* de la densification). Ainsi, à partir des exposants caractéristiques de ce modèle ( $m$  et  $n$ ), il est possible de déterminer les mécanismes contrôlant le processus de densification. Par ailleurs, ce modèle pourrait, selon la littérature, raisonnablement décrire les cinétiques de densification du carbure de zirconium par frittage sous charge conventionnel (HP) [93, 104].

De la même façon que lors du frittage naturel, des ajouts de frittage ont été employés avec succès pour améliorer la densification du carbure de zirconium (*e.g.* ZrO<sub>2</sub>, La) [47, 108, 118]. Cependant, la présence de phases secondaires issues des ajouts de frittage entraîne une atténuation des performances d'usage du massif comparativement au carbure seul (*e.g.* résistance au fluage, ténacité...).

Afin de limiter la durée du cycle thermique et de mieux contrôler ainsi la microstructure des frittés, de nouvelles méthodes de frittage se sont développées ces dernières années. Ces méthodes dites « non-conventionnelles » font appel à des modes de chauffage très spécifiques. En particulier, le frittage « flash », qui sera décrit dans le paragraphe suivant, consiste à chauffer l'échantillon par effet Joule par l'application d'impulsions de courant électrique. Cette procédure permet d'atteindre des vitesses de montée en température de l'ordre de plusieurs centaines de degrés par minute.

## IV. Frittage “Flash” (Spark Plasma Sintering (SPS))

### 1. Description du principe de fonctionnement

Le frittage flash (ou Spark Plasma Sintering (SPS)) aussi connu sous le nom de Field Assisted Sintering Technique (FAST) ou Pulsed Electric Current Sintering (PECS) s’appuie sur l’application d’un courant électrique ou d’un champ électrique directement sur l’échantillon afin d’assurer une montée en température extrêmement rapide. Cette nouvelle méthode de frittage non-conventionnelle a permis d’améliorer les cinétiques de densification et les propriétés (mécaniques, optiques, électriques...) de nombreux matériaux [119]. En conséquence, cette technique s’est largement développée ces dernières années comme le traduit le nombre d’articles scientifiques parus dans le domaine au cours de la dernière décennie (500 articles en 1998 et 1500 en 2008).

L’étude de ce procédé de frittage assisté par courant électrique a commencé dès le début du 20<sup>ème</sup> siècle avec le brevet de Duval d’Adrian *et al.* [120] et s’est développée dans le domaine de la recherche à partir des années 1960, avec les travaux de Inoue *et al.* [121-125]. Depuis, avec l’implantation d’un grand nombre de plateformes de frittage SPS à travers le monde, de nombreux essais ont été pratiqués sur tous les types de matériaux : métaux, polymères, céramiques (oxydes, carbures, borures et nitrures), composites... [119]. Le procédé SPS est maintenant de plus en plus utilisé dans l’industrie, notamment au Japon et aux Etats-Unis pour réaliser des pièces en grande série (outils de coupes, pièces de structure...).

Le principe de fonctionnement du frittage flash SPS, schématisé à la figure 12, est proche de celui du frittage sous charge présenté précédemment. Il s’agit d’exercer une charge uniaxiale sur un échantillon pulvérulent, ce dernier étant placé dans une matrice flottante en graphite.

Pour le traitement thermique, la matrice est préalablement recouverte d’un film de graphite ou de nitrure de bore pour améliorer le glissement des pistons dans la matrice, mais aussi afin d’empêcher toute réaction entre l’échantillon pulvérulent et la matrice en graphite. Des impulsions de courant électrique sont alors appliquées aux extrémités des pistons par l’intermédiaire des entretoises en graphite afin d’assurer la montée en température, par effet Joule, de l’ensemble des parties conductrices du système. Les impulsions de courant continu sont le plus souvent employées comme type de signal électrique, mais d’autres formes de courant peuvent aussi être utilisées (courant alternatif...).

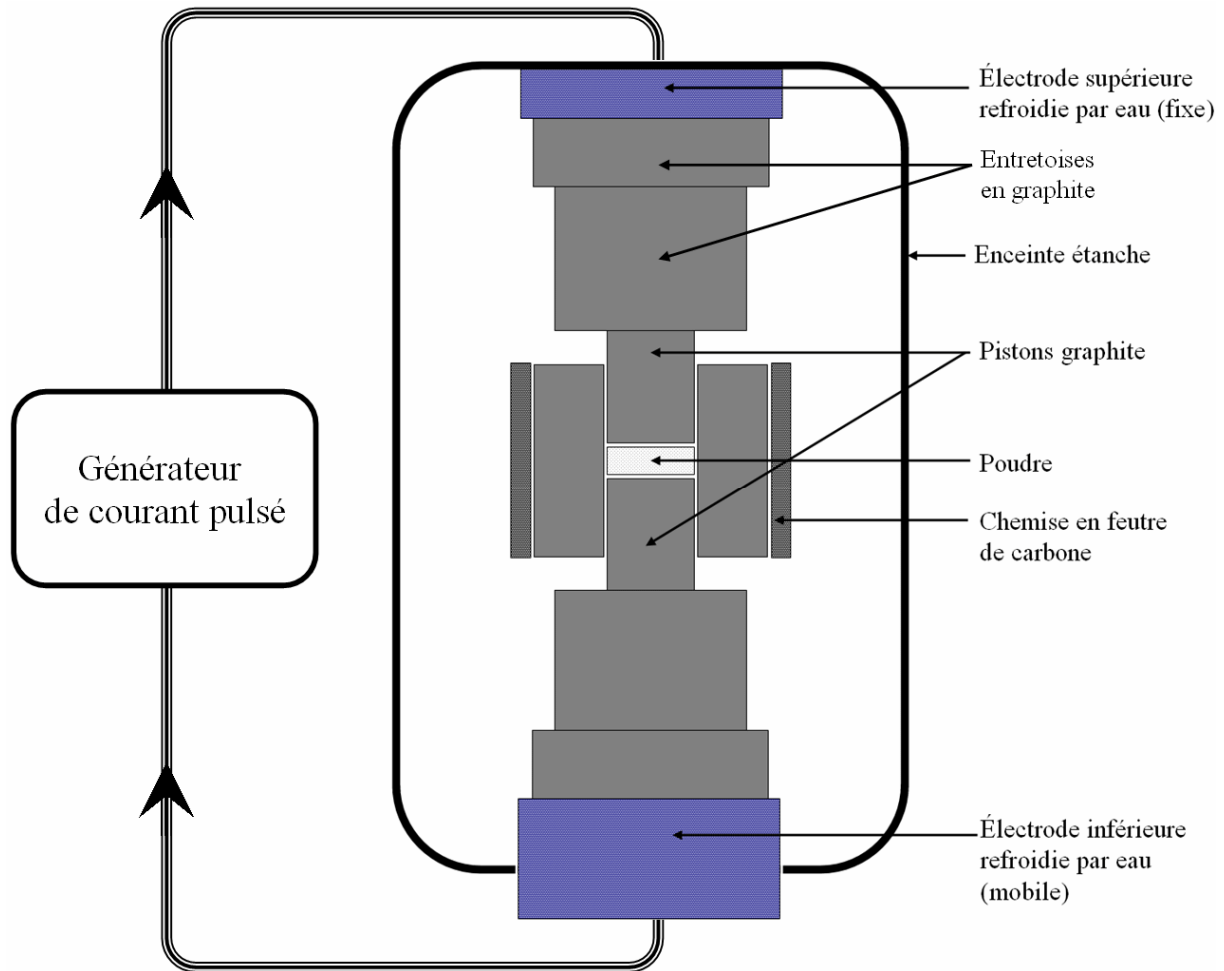


Figure 12 : Schéma de principe d'un montage de frittage SPS.

Le principal avantage de cette technique de frittage réside dans l'extrême rapidité de la montée en température, jusqu'à plusieurs centaines de degrés par minute. En effet, contrairement à un mode de chauffage radiatif, c'est-à-dire utilisant une résistance chauffante, l'échantillon, s'il est conducteur électrique, peut être chauffé directement par effet Joule. Dans le cas contraire (échantillon isolant), le chauffage est réalisé par conduction thermique à partir des pistons et de la matrice en graphite qui, dans ce cas, constituent les éléments chauffants du système. Les appareillages utilisés possèdent en général une limite de fonctionnement en température de l'ordre de 2000°C pour une charge uniaxiale appliquée pouvant atteindre 200 kN.

Les résultats de la littérature reportés dans le tableau 4 montrent que les cycles utilisés pour obtenir un fritté dense de carbure de zirconium requièrent des vitesses de montée en température élevées et des temps de palier de l'ordre de la dizaine de minutes. En comparant les températures, les charges et les temps de palier nécessaires pour atteindre une densité proche de la densité théorique, il apparaît que l'utilisation d'un montage SPS permet de fritter plus rapidement le carbure de zirconium qu'un frittage sous charge classique (Tableau 3).

| Matériau            | Taille de grains initiale ( $\mu\text{m}$ ) | Vitesse de montée ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) | Température ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Pression (MPa) | Temps de palier (min) | Densité relative (%) | Taille de grains finale ( $\mu\text{m}$ ) | Référence |
|---------------------|---|---|------------------------------------|----------------|-----------------------|----------------------|---|-----------|
| ZrC                 | 3,8   | 100   | 2100                               | 65             | 5                     | 98,0                 | 13  | [126]     |
| ZrC <sub>0,93</sub> | 4   | 100   | 1800                               | 50             | 5                     | 98,0                 | 3-5                                       | [113]     |
| ZrC <sub>0,93</sub> | 4   | 100   | 1950                               | 75             | 5                     | 99                   | 10  | [113]     |
| ZrC <sub>0,93</sub> | 4   | 100   | 1900                               | 75             | 1                     | 90.5                 | /   | [127]     |
| ZrC <sub>0,93</sub> | 4   | 100   | 1900                               | 75             | 1                     | 97                   | /   | [127]     |
| ZrC <sub>0,93</sub> | 4   | 100   | 1950                               | 75             | 1                     | 93                   | /   | [127]     |
| ZrC <sub>0,94</sub> | 3,14  | 100   | 1950                               | 40             | 10                    | 91,8                 | /   | [128]     |
| ZrC <sub>0,94</sub> | 3,14  | 100   | 1950                               | 100            | 5                     | 95,8                 | /   | [128]     |
| ZrC <sub>0,94</sub> | 3,14  | 100   | 1950                               | 100            | 10                    | 96,5                 | /   | [128]     |

**Tableau 4 : Récapitulatif des différents cycles de frittage SPS pour des échantillons de carbure de zirconium.**

Des mécanismes de densification spécifiques seraient, d'après la littérature, activés par la mise en œuvre de séquences d'impulsions de courant électrique. Toutefois, la connaissance de ces mécanismes de frittage intervenant lors du frittage SPS reste limitée. Selon certains auteurs [129-136], le principal intérêt de cette méthode résiderait dans l'interaction des impulsions de courant avec la matière au niveau des points de contacts des particules, créant potentiellement des micro-décharges, des plasmas (évaporation de matière) et des points chauds (micro-fusion localisée). Ces phénomènes amélioreraient ainsi les cinétiques de diffusion en surface et aux joints de grains.

## 2. Etudes sur les spécificités du frittage SPS

De nombreux paramètres peuvent varier lors d'un traitement de frittage SPS : la vitesse de montée en température, la charge appliquée, la température de consigne, le type de courant appliqué (continu ou alternatif), la forme de l'onde de courant et la géométrie de l'appareillage utilisé (*i.e.* matrice, pistons, entretoises). De plus, les propriétés physico-chimiques des matériaux (conductivité thermique, résistivité électrique...) peuvent également influencer sur les phénomènes physico-chimiques intervenant durant le frittage.

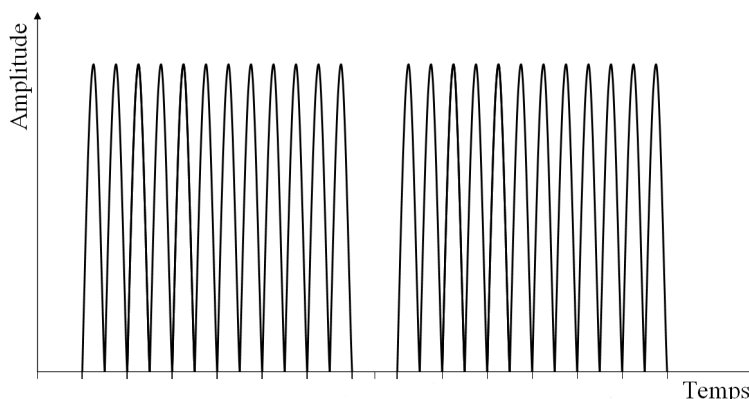
Même s'il est difficile à l'heure actuelle de statuer avec péremption sur l'existence d'effets propres au frittage SPS, de nombreux articles tentent d'aborder ces aspects. Un état de l'art en la matière sera donc présenté. A ce titre, de la même manière que pour le frittage conventionnel (*i.e.* frittage naturel et frittage sous charge) l'élévation de la température et/ou de la pression va entraîner une augmentation de la cinétique de densification, ces effets sont maintenant largement connus et éprouvés [109] et ne seront donc pas abordés.

### a) Influence de la vitesse de montée en température

L'utilisation d'un dispositif de frittage SPS permet d'atteindre des vitesses de chauffage extrêmement rapides jusqu'à 1000°C/min. Plusieurs études sur des matériaux modèles tels que l'alumine ou le cuivre, ont été effectuées. Ainsi, une majorité d'auteurs a montré que la vitesse de chauffage n'avait pas d'effet sur les cinétiques de densification ou sur les valeurs des densités relatives finales [137-139], mais pouvait toutefois affecter la microstructure de la céramique obtenue. En effet, une diminution de la taille des grains a été observée à plusieurs reprises lorsque la vitesse de montée en température augmente [129, 137-139].

### b) Impulsions de courant

Comme nous l'avons déjà signalé, différents types de courant peuvent être employés lors d'un traitement SPS : un courant continu, un courant alternatif, des impulsions de courant continu ou encore une combinaison de plusieurs de ces types de courant. Le mode de chauffage utilisant le courant continu pulsé (pulsed DC) est le plus fréquent. Il est caractérisé par des séquences d'impulsions de courant continu, entrecoupés de plusieurs temps de pause (Fig. 13).



**Figure 13 : Signal théorique utilisé pour une séquence d'impulsions de courant continu en mode 12:2.**

Chen *et al.* [140] ont étudié l'effet de différents modes d'impulsions de courant continu sur le frittage réactif de Mo et Si (pour la formation de  $\text{MoSi}_2$ ). Ils n'ont observé aucune modification significative de la cinétique de densification ni de la réactivité du mélange Mo/Si avec la modification du type d'impulsions (*i.e.* durée de la séquence d'impulsions, durée de pause). La seule constante entre ces différents essais était l'intensité efficace délivrée par l'appareil, qui représente, d'après ces auteurs, la valeur contrôlant la puissance dissipée ou transmise à l'échantillon (puissance proportionnelle à  $I_{\text{eff}}^2$ ) et donc la température de traitement. Xie *et al.* [141] ont étudié l'effet des variations de la fréquence des impulsions de courant lors du frittage de l'aluminium. Aucun effet significatif de la fréquence des impulsions n'a été mis en évidence sur les

cinétiques de densification ni sur les propriétés du fritté (densité, microstructure). La forme de l'onde de courant semble donc n'avoir que peu d'influence sur le régime de densification lors d'un traitement SPS.

### *c) Effet plasma*

Malgré la dénomination de Spark Plasma Sintering, traditionnellement employée, l'existence d'un plasma se formant au sein de l'échantillon au cours du traitement SPS est une notion particulièrement controversée. S'il existe un effet SPS spécifique, de type micro décharge et/ou création de plasma, cet effet a lieu uniquement sur un temps relativement court et concerne le premier stade de la densification, lorsque les grains développent des contacts ponctuels. L'apparition d'un plasma au sein du compact granulaire a déjà été évoquée par de nombreux auteurs [129-133] comme mécanisme de densification intervenant au début du frittage. Ce phénomène de micro-décharge, propre au frittage SPS, serait responsable de la formation d'une couche mince de liquide, à la surface de deux grains en contact, par fusion superficielle locale. Cette fusion locale serait induite par la très forte densité de courant au point de contact entre particules. Elle pourrait mener à une activation du transport de matière par évaporation-condensation (*i.e.* plasma) ou par diffusion en surface, soit *in fine* à une croissance rapide des ponts entre particules. De plus, la création de micro-décharges au niveau des points de contact aurait pour effet supplémentaire de nettoyer la surface des grains, éliminant les impuretés aux joints de grains et facilitant ainsi le transport de matière [142].

Cependant, l'apparition d'un « plasma » n'a pas été mise en évidence d'un point de vue expérimental. Cette possibilité a même été remise en cause pas d'autres études [141, 143-146]. En particulier, Hulbert *et al.* [147] ont étudié le frittage SPS de différents matériaux conducteurs et isolants par spectroscopie à émission atomique et par mesure ultra-rapide de tension. Sur la base des résultats obtenus, ces auteurs ont conclu qu'aucun plasma ni micro-décharge n'était détectable lors du traitement SPS de ces poudres. En théorie, l'existence d'un plasma pourrait dépendre de nombreux paramètres tels que la conductivité électrique et les propriétés diélectriques des matériaux, la taille et morphologie des poudres, mais aussi des domaines de température et de pression étudiés.

### *d) Interaction du courant avec la matière*

Un autre effet, propre au frittage SPS, serait l'activation de la diffusion des espèces par le courant électrique [148]. Cette influence du courant sur le transport de matière par diffusion



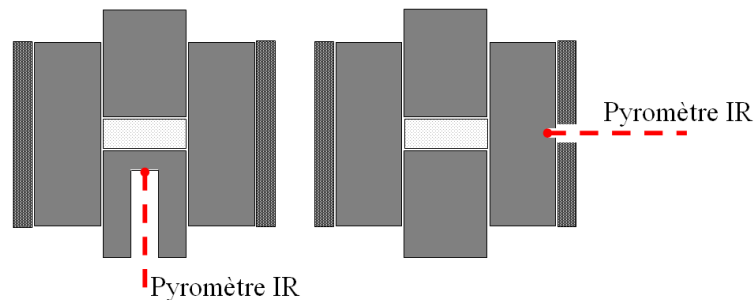
atomique a déjà été abordée lors du traitement SPS d'alliages métalliques Au-Al [134], Cu-Al [135], Ni-Ti [136]. Dans ce contexte, l'évolution de l'interphase constituée d'alliage intermétallique (produit de la réaction entre les deux métaux initiaux) permet d'assurer le suivi de la réaction en fonction des propriétés du courant appliqué. Ces différents auteurs ont noté que l'effet du courant électrique se concrétiserait par une accélération des cinétiques de réaction entre les différents métaux de départ. De plus, cette influence du courant sur la réaction se manifeste d'une part, par une orientation préférentielle du front de réaction par rapport aux lignes de courant et, d'autre part, par une augmentation de la densité du flux d'électrons et de lacunes (*i.e.* l'électromigration) couplée à une diminution de l'énergie d'activation du mécanisme diffusionnel contrôlant la réaction [134-136]. Plus récemment, Gurt Santanach *et al.* [149] ont mis en évidence un effet du courant pulsé sur des échantillons de solution-solide  $\alpha$ -Al<sub>1,86</sub>Fe<sub>0,14</sub>O<sub>3</sub> lors de traitements SPS. En effet, ces auteurs ont observé une réduction préférentielle de cette solution solide sur les faces supérieures et inférieures des monolithes. La formation d'une couche de composite (Fe + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en surface des frittés serait ainsi assimilée au caractère isolant de la solution solide qui ne permettrait pas le passage du flux d'électrons hormis au niveau des surfaces en contact avec la matrices et les pistons en graphite.

L'existence d'une interaction courant/matière est donc avérée. Toutefois, il reste très difficile de mettre en évidence un effet significatif du courant sur la diffusion atomique, particulièrement pour des matériaux beaucoup moins conducteurs comme les céramiques réfractaires (oxydes, carbures...).

### *e) Gradients de température dans le système*

Etant donnée la géométrie particulière d'un montage SPS, il existe de nombreuses interrogations sur l'homogénéité de la température du système (échantillon, matrice et pistons). En effet, lors d'un frittage sous charge classique (*i.e.* Hot Pressing), la chaleur est principalement produite par rayonnement *via* une résistance en graphite. Par conséquent, la température est homogène à l'intérieur de la matrice et de l'échantillon [109]. A l'inverse, lors du frittage SPS, le chauffage de l'échantillon s'effectue principalement par effet Joule (cas d'un matériau conducteur) ou par conduction thermique (cas d'un matériau isolant) [119, 133, 150, 151]. Ces considérations suggèrent qu'un gradient thermique puisse apparaître dans l'ensemble matrice/échantillon, et ce de surcroît si la montée en température est rapide. Ces dernières années, de nombreuses études ont confirmé ces hypothèses [152-157]. Tous ces travaux convergent sur l'idée que dans le cas de frittage SPS, les températures de traitement thermique généralement reportées dans la littérature sont entachées d'erreurs.

En effet, la mesure de température est effectuée par pyrométrie IR au niveau de la surface extérieure de la matrice ou de l'intérieur d'un des pistons en graphite (Fig. 14). Du fait de l'existence de ces gradients thermiques, la température relevée par ces méthodes de mesure n'est pas la température réelle de l'échantillon. Eu égard au mode spécifique de chauffage, les gradients thermiques sont tributaires de la nature de l'échantillon (conducteur ou isolant) et la grande majorité des études antérieures font appel à la modélisation numérique afin d'établir la correction de température requise pour un matériau donné.



**Figure 14 : Schéma des méthodes de mesures de température les plus répandues.**

Le tableau 5 reporte les températures calculées lors des principaux travaux relatifs à la modélisation du frittage SPS. Ce tableau permet d'appréhender l'ampleur des écarts de température entre la matrice et l'échantillon.

| Matériau                       | Diamètre de l'échantillon (mm) | Pression (MPa) | Température au centre de l'échantillon (°C) | Température au bord de l'échantillon (°C) | Température à la surface extérieure de la matrice (°C) | Référence |
|--------------------------------|--------------------------------|----------------|---|---|--|-----------|
| Cu                             | 20                             | 106            | 960   | 955                                       | 930  | [152]     |
| Cu                             | 19                             | 140            | 692   | 693                                       | 678  | [155]     |
| Ti                             | 10                             | 37,5           | ≈ 1042                                      | ≈ 1024                                    | ≈ 995  | [154]     |
| TiN                            | 40                             | 56             | 1507  | 1428                                      | /  | [158]     |
| WC                             | 40                             | 50             | ≈ 2030                                      | 1980                                      | 1830   | [156]     |
| graphite                       | 76                             | 13,8           | 700   | 550                                       | 450  | [159]     |
| graphite                       | 20                             | 15             | 1200  | /   | 1000   | [160]     |
| ZrO <sub>2</sub>               | 40                             | 56             | 1501  | 1483                                      | /  | [158]     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20                             | 0              | 1428  | 1450                                      | /  | [161]     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20                             | 0              | 1650  | 1573                                      | /  | [161]     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10                             | 37,5           | ≈ 1270                                      | ≈ 1290                                    | ≈ 1250   | [154]     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20                             | 106            | 985   | 965                                       | 950  | [152]     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19                             | 140            | 705   | 705                                       | 693  | [155]     |
| BN                             | 41                             |                | 1200  | 1155                                      | /  | [162]     |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 40                             | 50             | ≈ 1770                                      | 1820                                      | 1700   | [156]     |
| ZrO <sub>2</sub> /TiN          | 40                             | 28             | 1043  | 1075                                      | /  | [163]     |
| ZrO <sub>2</sub> /TiN          | 40                             | 56             | 1511  | 1369                                      | /  | [163]     |
| TiB <sub>2</sub> /BN           | 40                             | 0              | 1700  | 1350                                      | 1250   | [153]     |

**Tableau 5 : Bilan des travaux de modélisation des gradients thermiques lors du traitement SPS de différents matériaux.**

Même si les matériaux et les géométries du dispositif de frittage diffèrent, on peut noter qu'un gradient thermique est quasiment toujours présent entre l'échantillon et la température de consigne mesurée sur la surface extérieure de la matrice. Signalons que la température est plus élevée au centre d'un échantillon conducteur électrique, alors qu'elle est, en général, légèrement supérieure en périphérie d'un échantillon isolant électrique.

Par ailleurs, la température réelle de l'échantillon en un point donné est toujours largement sous-estimée par rapport à la température de régulation du four qui est généralement mesurée sur la surface extérieure de la matrice. Ce phénomène pourrait à lui seul expliquer que, dans le cas du frittage SPS, les températures de frittage reportées dans la littérature [119] soient très souvent inférieures à celles mises en évidence lors du frittage sous charge conventionnel (Hot Pressing).

Au regard de la littérature [152, 159, 164], la modélisation numérique du procédé SPS s'avère utile pour analyser l'existence et quantifier l'amplitude d'un gradient thermique au cœur de l'échantillon et de la matrice en graphite. Cette approche de simulation est importante car elle permet d'atteindre des informations difficilement accessibles expérimentalement. En effet, il est difficile de réaliser des mesures de température au cœur de la matrice ou de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple, notamment lors d'un traitement sévère en pression et en température. Toutefois, la modélisation d'un tel système couplant, de manière interdépendante, des paramètres électriques, mécaniques et thermiques reste complexe à mettre en œuvre. De nombreux paramètres doivent en effet être pris en compte afin de modéliser le plus fidèlement possible le frittage d'une poudre (*i.e.* évolution de la densité du compact, géométrie du système, évolution des propriétés thermophysiques des matériaux...).

Un historique de l'évolution des modèles de simulation du frittage SPS sera donc présenté afin de rendre compte des avancées dans le domaine. Cet historique a pour but de mettre en évidence l'optimisation des modèles mis en œuvre afin de déterminer plus précisément les conditions réelles de température, de densité de courant et de contrainte auxquelles les échantillons sont soumis. La connaissance de ces conditions au niveau macroscopique et microscopique permettra de mieux comprendre les mécanismes spécifiques pouvant intervenir lors d'un traitement thermique de type SPS.

### **3. Modélisation du système de frittage SPS**

Les premiers essais de modélisation du frittage SPS à l'échelle macroscopique datent de 1989 et ont été menés par Raichenko *et al.* [165]. Dans le cadre de cette étude, les auteurs mettent pour la première fois en évidence la présence d'un gradient thermique entre l'échantillon et les

électrodes du système à l'aide d'un modèle analytique. Toutefois, les résultats du modèle ne sont pas totalement en accord avec les mesures de température effectuées en parallèle.

En 2001, Yoneya *et al.* [166] introduisent un modèle numérique prenant en compte les pertes radiatives de chaleur de la matrice afin d'analyser les distributions de densité de courant dans l'échantillon. Le modèle appliqué à des échantillons de graphite et de cuivre conduit aux mêmes constatations : les densités de courant les plus élevées sont observées au niveau des pistons. Ces régions correspondant aux zones de plus forte densité en lignes de courant, sont les principales sources de chaleur du système par effet Joule.

Yucheng *et al.* [153] mettent en évidence en 2002, un gradient thermique très élevé dans un échantillon massif de composite TiB<sub>2</sub>/BN. L'écart de température, donné par le modèle, est validé par des mesures expérimentales. Pour une température de consigne de 1250°C, cet écart atteint 350°C au cœur de l'échantillon cylindrique de diamètre 40mm et demeure relativement élevé (100°C) dans l'épaisseur de la matrice.

En modélisant le frittage d'une poudre d'alumine à 1650°C par la méthode des éléments finis (Finite Element Method : FEM), Keum *et al.* [161] retrouvent un gradient thermique de 77°C entre la température de consigne et la température de l'échantillon. Le gradient est cette fois-ci inversé car le cœur de l'échantillon isolant est ici à plus basse température.

Un an plus tard, Matsugi *et al.* [154] développent un nouveau modèle numérique par la méthode des différences finies (Finite Difference Method : FDM). Dans ce travail, les auteurs prennent pour la première fois en compte le caractère pulsé du courant électrique [154]. Les impulsions sont ici décrites de manière simplifiée sous la forme de créneaux (impulsions de 100ms). Ces mêmes auteurs ont également étudié l'influence de la pression exercée sur l'échantillon ainsi que l'évolution de la porosité des échantillons. Ils concluent que les propriétés thermiques et électriques des matériaux étudiés (Ti et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) évoluent avec la porosité du compact granulaire selon des lois empiriques [109]. Les résultats simulés sont en bon accord avec les mesures expérimentales de température et mettent en évidence une température plus élevée au centre de l'échantillon de titane et plus basse dans le cas de l'alumine.

Chang *et al.* [159] améliorent ultérieurement l'approche de modélisation de Matsugi *et al.* [154] en tenant compte des contraintes mécaniques qui s'exercent sur un échantillon de graphite lors du frittage SPS. En plus du gradient thermique, ces auteurs font intervenir un coefficient de friction constant entre la poudre et la matrice afin de modéliser le gradient de contrainte au sein de l'échantillon. Les résultats obtenus révèlent que, quelle que soit la géométrie, la température relevée

(numériquement (FEM) et expérimentalement) est toujours supérieure au niveau de l'échantillon de poudre de graphite qu'à la surface extérieure de la matrice.

En 2004, Zavaliangos *et al.* [160] soulignent l'importance de considérer les résistances de contact présentes aux différentes interfaces du montage SPS. En effet, l'introduction dans le modèle numérique (FEM) de résistances de contact électriques et thermiques (assimilées constantes) a permis d'améliorer la corrélation entre les mesures et les valeurs simulées. Il est aussi important de noter que ces mêmes auteurs sont les premiers à introduire dans leur modèle la lubrification des pistons dans la matrice en tenant compte du film de graphite (Papyex™) qui recouvre l'intérieur de la matrice.

Dans la même période, Vanmeensel *et al.* [158] introduisent dans leur modèle numérique à éléments finis (FEM) la dépendance des résistances de contact avec la température et complètent ainsi le modèle de Zavaliangos *et al.* [160]. La même équipe [163, 167] étudie ensuite l'influence des propriétés électriques et thermiques d'un échantillon composite ( $ZrO_2/TiN$ ) sur l'établissement des gradients thermiques. D'après leurs résultats, l'augmentation de la conductivité électrique et thermique de l'échantillon, réalisée par une augmentation croissante de la fraction volumique de zirconium dans le composite, entraîne une augmentation du gradient thermique dans l'échantillon ainsi que dans la matrice. De plus, Vanmeensel *et al.* [163] démontrent la nécessité d'utiliser un feutre (isolant thermique) en graphite autour de la matrice afin de réduire les pertes radiatives sur la surface extérieure de la matrice. Ils montrent ainsi que l'utilisation de ce feutre en graphite permet de réduire de façon significative le gradient thermique au sein de l'échantillon de 142 à 31°C pour une température consigne de 1500°C.

Anselmi-Tamburini *et al.* [152] apportent plus récemment d'importantes simplifications aux modèles déjà présentés. Leur étude, menée par la méthode des volumes finis (Finite Volume Method : FVM) démontre que les résistances de contact peuvent être négligées dans le cas d'un traitement thermique sous forte pression (*i.e.* 100 MPa), mais qu'elles sont prépondérantes sur la résistivité du matériau à basse pression.

En 2007, Wang *et al.* [155] étudient le couplage électrique/mécanique/thermique (FEM) en ajoutant les équations de conservation des contraintes aux équations de conservation de la chaleur et de densité de courant utilisées dans les modèles précédemment cités. Dans le domaine de température étudié ( $T < 700^\circ C$ ), aucun gradient thermique significatif n'est mis en évidence dans les échantillons testés ( $Al_2O_3$  et Cu). Cependant, l'existence d'un gradient de contrainte verticale de 33% a été révélée au sein d'un échantillon massif de cuivre. Selon les auteurs, cet effet serait dû au coefficient d'expansion élevé du cuivre par rapport à celui de la matrice en graphite.

Dans le cadre de notre étude, nous avons proposé d'appliquer le modèle de Wang *et al.* [155] au frittage SPS du carbure de zirconium. En effet, la caractérisation des champs de contraintes (amplitude et gradients) au sein de l'échantillon apparait un critère particulièrement important dans la compréhension des mécanismes de frittage. De plus, ce modèle a été transposé vers l'étude des hautes températures où les gradients thermiques et mécaniques sont exacerbés. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de modélisation numérique seront présentés en détail dans le chapitre 3 du présent manuscrit. Ils ont fait l'objet d'une publication dans la revue internationale « Journal of Materials Research » en février 2009 [157].

Enfin, récemment, Olevsky *et al.* [168] ont effectué une première approche à l'échelle microscopique de la modélisation numérique du frittage SPS. En effet, contrairement aux modèles précédents qui faisaient intervenir des paramètres agissant à l'échelle macroscopique, ces travaux intègrent les phénomènes se produisant à l'échelle du grain (*i.e.* microscopique). Trois modes de transport de matière par diffusion sont ainsi considérés : la diffusion aux joints de grains (contrôlée par la tension de surface et la contrainte externe), la déformation plastique (gouvernée par la contrainte externe), et la diffusion thermique (régulée par les gradients thermiques). Les résultats montrent que ce modèle permet de prédire le retrait d'un échantillon pulvérulent lors d'un traitement SPS. Il permet ainsi de statuer sur le rôle prépondérant qu'exercent les gradients thermiques locaux sur le transport de matière. Les auteurs montrent que ces gradients thermiques dans le compact granulaire sont tributaires de la nature du matériau, du domaine de température et de pression considérés.

Ce bilan bibliographique révèle l'intérêt grandissant pour la modélisation numérique du frittage SPS. Toutefois, l'établissement d'un modèle prenant en compte les phénomènes thermiques, mécaniques, physiques et électriques reste très complexe à mettre en œuvre eu égard au nombre important de paramètres impliqués et de leur interdépendance, et ce autant à l'échelle macroscopique que microscopique.

## V. Discussion et mise en perspective

Le carbure de zirconium présente d'excellentes propriétés thermomécaniques (module de Young, résistance au fluage...) en vue de son utilisation comme matériau de structure à haute température. Au regard de la littérature, la carboréduction de la zircone semble être une méthode simple permettant de synthétiser une poudre de carbure de zirconium avec des caractéristiques

morphologiques et une composition chimique contrôlées. De plus, cette voie d'élaboration permet d'envisager la synthèse de poudres en quantités relativement importantes, ce qui constitue un pré-requis pour l'étude du frittage de ce composé. La synthèse de la littérature montre que deux axes de recherches apparaissent pertinents à développer autour de la synthèse et du frittage du carbure de zirconium.

Tout d'abord, de nombreux auteurs évoquent la possibilité pour l'oxygène de rentrer en solution solide dans la maille du carbure de zirconium. En nous appuyant sur les travaux antérieurs réalisés au laboratoire, cette piste apparaissait plus que probable. En conséquence, dans ce travail de thèse il nous a semblé nécessaire d'approfondir cette hypothèse sachant que la méthode de synthèse retenue implique des oxydes comme produits de départ. Cette remarque est importante car l'incorporation de l'oxygène dans le carbure a un rôle dual, améliorant certaines propriétés, telle que l'aptitude au frittage, mais en détériorant d'autres, telle que la résistance mécanique. Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier la synthèse du carbure (ou oxycarbure) de zirconium afin de former des phases de composition variable et de pureté contrôlée. Il s'agit en effet d'éviter la présence de toute phase secondaire susceptible de détériorer les propriétés finales du monolithe ou de perturber l'analyse des mécanismes de frittage.

Par ailleurs, il est à noter que peu d'études sont actuellement focalisées sur la densification du carbure et de l'oxycarbure de zirconium par une méthode de frittage non-conventionnelle comme le Spark Plasma Sintering. Cette méthode permet pourtant d'atteindre des valeurs de densité proches des valeurs théoriques, même pour des matériaux très réfractaires et, en outre, de conserver une microstructure fine grâce à des cycles thermiques relativement courts. Le deuxième objectif de ce travail a donc été d'étudier les mécanismes de frittage SPS de l'oxycarbure de zirconium.

En nous appuyant sur cette synthèse bibliographique, il est maintenant possible de préciser les objectifs de cette étude et de détailler les orientations des différents chapitres de ce manuscrit consacrés à la présentation des résultats.

Afin de décrire le travail mené lors de cette étude, le deuxième chapitre du présent manuscrit sera consacré à la présentation de la synthèse de différentes compositions chimiques d'oxycarbure de zirconium. Après avoir caractérisé finement les produits de départ, l'optimisation du protocole de synthèse sera détaillée. Enfin, la morphologie et la composition des produits obtenus seront présentés. Un intérêt particulier sera porté sur l'analyse de la composition chimique des différentes stœchiométries des poudres d'oxycarbures synthétisées et sur les domaines de stabilité des phases concernées.

Le troisième chapitre de ce mémoire de thèse sera consacré à une étude par Microscopie Electronique en Transmission (MET) des mécanismes de formation de l'oxycarbure de zirconium

pendant la réaction de carboréduction. Concernant ce point, notons qu'outre deux ou trois études cinétiques et thermodynamiques globales, aucune étude poussée des mécanismes réactionnels opérants lors de la carboréduction n'a été entreprise. L'objectif de cette étude originale est d'une part, de préciser les mécanismes réactionnels mis en jeu localement et, d'autre part, de mieux comprendre l'intégration de l'oxygène dans le carbure. Nous discuterons les résultats obtenus à la lumière des études antérieures réalisées par des approches cinétiques et thermodynamiques plus globales. De surcroît, la compréhension de ces mécanismes réactionnels devrait permettre, en retour, d'optimiser les conditions opératoires de synthèse de la poudre afin de réduire ultérieurement la teneur en impuretés dans le produit de départ (taux de carbone libre et teneur en oxygène).

L'examen de la littérature montre également que le frittage SPS présente potentiellement de nombreux effets propres à son principe de chauffage (effet du courant, effet plasma...). Des études poussées sur les différents "effets SPS" sont encore nécessaires pour mieux maîtriser de ce procédé de frittage, notamment afin de contrôler les propriétés structurales et microstructurales du monolithe fritté. A ce titre, le chapitre 4 est focalisé sur la construction et l'utilisation d'un modèle de simulation numérique à l'échelle macroscopique couplant les phénomènes électriques, thermiques et mécaniques. Il sera décrit dans le cas du frittage de poudres d'oxycarbure de zirconium. Les résultats prédits par le modèle concernant les distributions de température et de contraintes seront discutés afin de déterminer les conditions de sollicitations réelles de l'échantillon pendant le traitement thermique. Ainsi, la connaissance de ces informations permettra une meilleure compréhension des mécanismes de transport de matière lors de la densification.

Le chapitre 5 présentera ensuite les résultats obtenus dans le cadre de l'étude des mécanismes de fluage et de frittage SPS. Tout d'abord, une première partie fera état des résultats préliminaires obtenus sur des essais de fluage en compression réalisés sur différentes nuances de composition chimique. Ces expériences seront réalisées pour mieux quantifier la résistance mécanique de l'oxycarbure de zirconium à haute température en fonction de sa teneur en carbone et en oxygène. Les résultats seront discutés pour identifier les mécanismes élémentaires responsables de la déformation par fluage. Ensuite, une étude cinétique de la densification et de la croissance granulaire a été menée lors d'un traitement thermique de type SPS. Les données expérimentales ainsi collectées ont été mises à contribution pour l'établissement d'un modèle analytique décrivant la densification en fin de frittage SPS.



Chapitre 2 : Synthèse de l'oxycarbure de  
zirconium  $ZrC_xO_y$



## Chapitre 2 : Synthèse de l'oxycarbure de zirconium $ZrC_xO_y$

La synthèse de la poudre d'oxycarbure de zirconium a été effectuée par carboréduction de la zircone. Une étude fine de cette voie de synthèse a été réalisée afin de contrôler scrupuleusement la qualité des produits obtenus.

Comme nous l'avons signalé dans la partie bibliographique du présent mémoire, la carboréduction de la zircone a déjà fait l'objet de nombreuses investigations au laboratoire SPCTS [45] et la présente étude se situe dans la continuité de ce travail. L'utilisation de la carboréduction comme méthode de synthèse du carbure de zirconium requiert l'utilisation de deux réactifs de départ, la zircone et le carbone. Ces derniers sont mélangés dans les proportions stœchiométriques imposées, en première approximation, par l'équation bilan de réaction suivante :



L'objectif de ce chapitre est de démontrer la possibilité de synthétiser des poudres d'oxycarbures comportant une stœchiométrie contrôlée sur un large domaine de composition. Dans cette optique, il est nécessaire de bien cerner l'influence des paramètres de traitement thermique et de la composition chimique initiale des mélanges sur la qualité des produits obtenus. Plus particulièrement, il s'agit de maîtriser les paramètres permettant d'une part, d'éviter la présence de phases secondaires (carbone libre et zircone) en fin de réaction et, d'autre part, d'obtenir des oxycarbures à stœchiométrie contrôlée en carbone et en oxygène. Le protocole opératoire sera mis au point sur une composition théorique  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ . Notons que cette composition a été choisie assez proche de celle du carbure stœchiométrique et, devrait par conséquent, conserver en grande partie les excellentes propriétés d'usage à haute température du carbure de zirconium  $ZrC_{0,98}$ .

# I. Caractérisation physico-chimique des matières premières

Avant d'étudier l'établissement du protocole de synthèse des oxycarbures, une analyse détaillée des poudres de départ sera présentée. La morphologie et la pureté des poudres de départ sont en effet des facteurs primordiaux pour comprendre les caractéristiques morphologiques et chimiques des produits de synthèse.

## 1. Le carbone

La poudre de carbone utilisée provient du fournisseur Prolabo™ (teneur en cendres < 0,75%). Cette poudre de « noir de fumée » se présente sous la forme de particules sphériques de carbone reliées les unes aux autres de façon vermiculaire (Fig. 15-a).

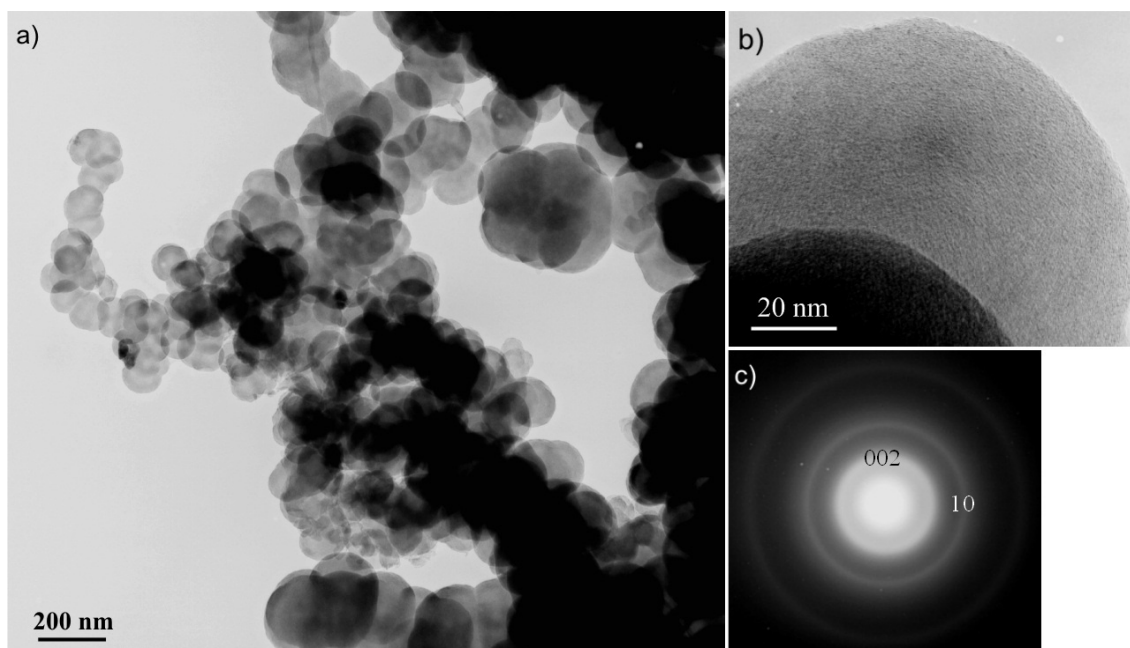
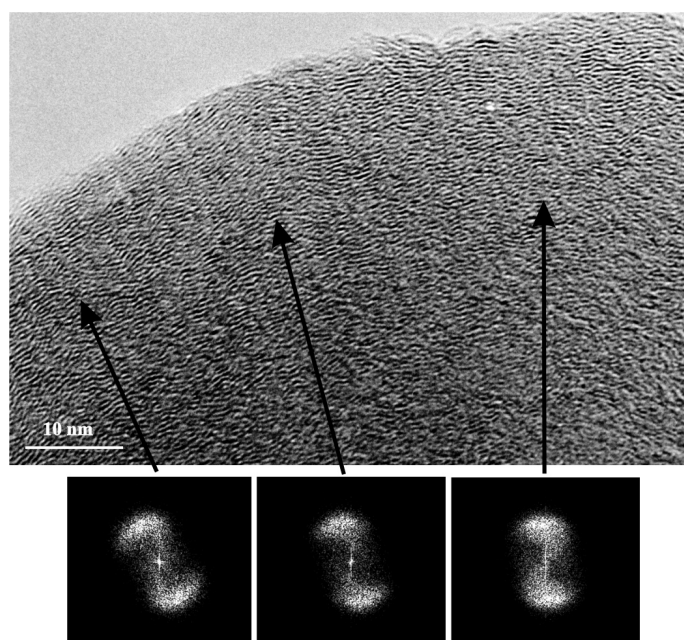


Figure 15 : a), b) Micrographies MET à différents grossissements de la poudre de noir de fumée, c) diagramme de diffraction électronique du carbone turbostratique.

Les particules de carbone de forme sphérique présentent des surfaces assez lisses (Fig. 15-b). Le diamètre de ces sphères, évalué par MET, est compris entre 100 et 300 nm ce qui correspond bien au diamètre équivalent obtenu à partir de la mesure de surface spécifique BET ( $S_{BET} = 27\text{m}^2/\text{g}$ ,  $d = 1,68$ ,  $\varnothing_m = 130\text{ nm}$ ). Un diagramme de diffraction électronique obtenu par sélection d'aire (Fig. 15-c) sur la région observée (Fig. 15-a) présente deux anneaux diffus,

continus, mais relativement fins dont la position n'est pas influencée par un changement de focalisation de la lentille objective. Ces anneaux témoignent d'une organisation bidimensionnelle du carbone. Le premier anneau caractérise la périodicité des plans carbone selon la direction 'c' tandis que le second exprime l'organisation naissante dans les plans (001) [169]. Il s'agit donc de carbone partiellement cristallisé en deux dimensions appelé carbone turbostratique.

Cette interprétation est confirmée par les images obtenues à plus fort grossissement (Fig. 16) qui montrent que les plans (001) du carbone semblent s'enrouler en suivant la courbure sphérique de la surface de la particule.



**Figure 16 : Micrographie MET des plans du carbone turbostratique. Les transformées de Fourier de plusieurs zones sont présentées.**

Une série de Transformées de Fourier (TF) obtenue sur trois régions situées au pourtour de la particule de carbone (voir flèches) confirme ce résultat. Le maximum d'intensité est centré sur la périodicité des plans (001) et l'étalement angulaire de la distribution d'intensité exprime la distribution d'orientation des plans réticulaires (001) autour de la particule. On notera que ce maximum d'intensité, qui est toujours perpendiculaire à la surface, tourne progressivement dans chacune des TF attestant de l'enroulement de plans autour du centre des particules de carbone.

## 2. La zircone

La poudre de zircone utilisée (Alfa Aesar, 99,5%) est entièrement cristallisée sous sa forme monoclinique (fiche JCPDS n°00-037-1484) comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X présenté à la figure 17.

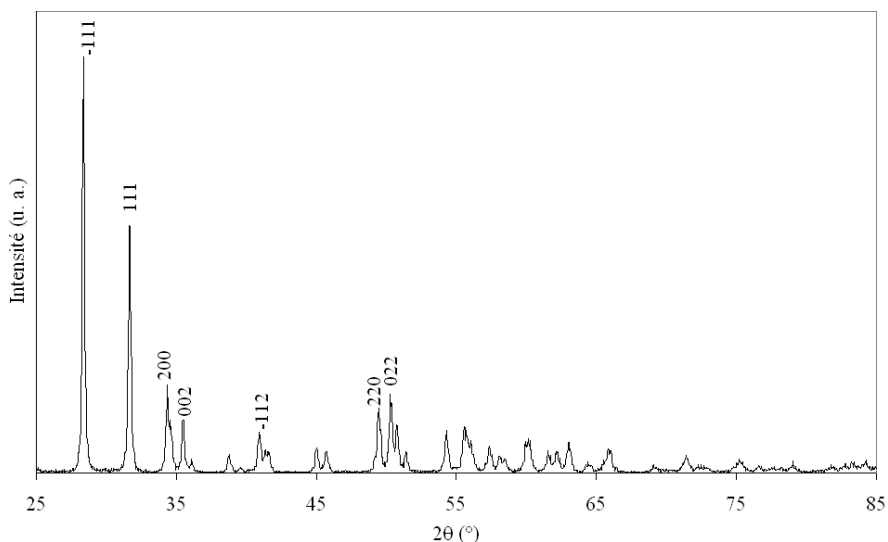


Figure 17 : Diagramme diffraction des rayons X de la poudre de zircon.

L'analyse par granulométrie laser de la poudre de zircon (Fig. 18) révèle que la distribution des tailles de grains est étroite et centrée sur  $0,3\mu\text{m}$ . Cette taille moyenne de particule est en bon accord avec la finesse des raies de diffraction (Fig. 19). Par ailleurs, cette taille reste comparable à celle obtenue à partir de la surface spécifique ( $S_{\text{BET}} = 4,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\varnothing_m = 0,25 \mu\text{m}$ ).

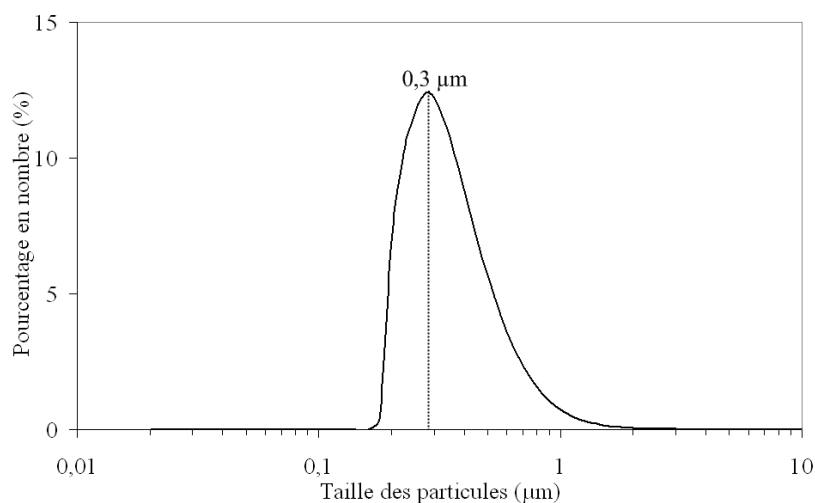


Figure 18 : Distribution granulométrique de la zircon obtenue par granulométrie laser.

Cette observation laisse *a priori* supposer un caractère faiblement aggloméré des cristallites au sein de la poudre (*i.e.* distribution resserrée). Cependant, il est à noter que la courbe de distribution présente également une légère asymétrie. Cette dernière traduit la présence d'agglomérats micrométriques au sein de la poudre de zircon.

Les clichés obtenus par MET (Fig. 19) confirment l'homogénéité de la poudre de zircon (Fig. 19-a-b-c) au sein de laquelle la taille moyenne de grains avoisine  $300\text{nm}$ . On peut également noter que les cristallites de zircon sont assez souvent réunies en agrégats très peu denses

(Fig. 19-b) dont la taille submicronique (700-800 nm) avoisine celle obtenue par granulométrie laser (Fig. 18). Par ailleurs, les cristallites présentent une morphologie xénomorphe (*i.e.* les surfaces des cristallites n'expriment pas les plans du réseau cristallin) et anguleuse. Un diagramme de diffraction des électrons obtenu par sélection d'aire sur une vaste région de la poudre de zircon (Fig. 19-c) laisse apparaître la réflexion  $(100)_m$  ( $d_{(100)} \approx 5 \text{ \AA}$ ) typique de la zircon monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/c$ ).

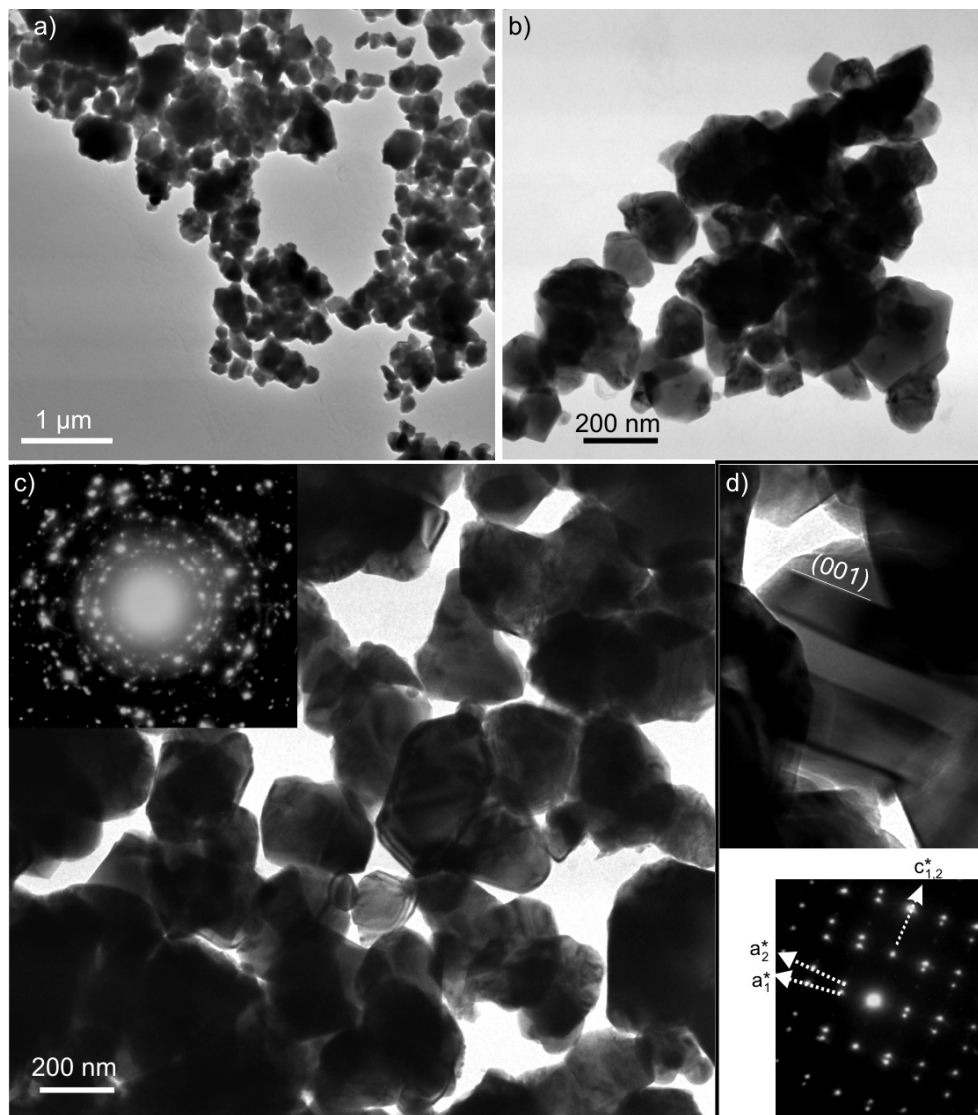


Figure 19 : Micrographies MET de la poudre de zircon.

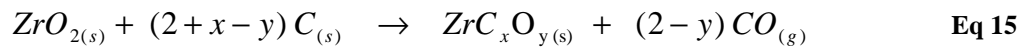
Les cristallites montrent la présence récurrente de macles caractéristiques de la zircon monoclinique. Les lois de macle généralement observées sont de type  $(110)$ ,  $(100)$  et  $(001)$ . A titre d'exemple, la figure 19-d montre un cristal maclé dont le diagramme de diffraction obtenu par sélection d'aire indique qu'il s'agit de macles  $(001)$ .

## II. Etablissement du protocole de synthèse pour l'oxycarbure $ZrC_{0,95}O_{0,05}$

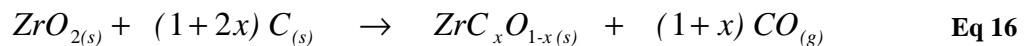
### 1. Introduction

Comme nous l'avons rappelé en introduction à ce chapitre, la carboréduction de la zircone [45, 75, 78] obéit en première approximation à l'équation (14). Or, si l'on se réfère à la littérature [7, 8, 13, 17, 51], le carbure de zirconium stœchiométrique ( $ZrC_{1,00}$ ) est un composé théorique et cette phase est toujours sous stœchiométrique en carbone. Rappelons que la phase la plus riche en carbone jusque là mise en évidence dans la littérature correspond à la stœchiométrie  $ZrC_{0,98}$ .

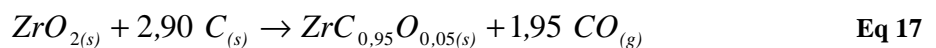
Pour cette étude, l'équation de carboréduction utilisée tiendra donc compte de la sous-stœchiométrie en carbone mais intégrera également la présence d'oxygène dans le réseau du carbure. Cette nouvelle équation de réaction qui décrit la formation d'un oxycarbure de zirconium  $ZrC_xO_y$  peut s'établir comme suit :



En première approximation, la préparation des mélanges de départ a été effectuée en supposant que la somme des coefficients  $x$  et  $y$ , qui traduisent les rapports C/Zr et O/Zr, est égale à 1. Cette hypothèse correspond à un remplissage complet des sites octaédriques de la maille cfc du zirconium par les atomes de carbone et d'oxygène. A ce stade, la présence éventuelle de lacunes dans le réseau de l'oxycarbure n'est donc pas prise en compte. En effectuant cette approximation, l'équation (15) devient :



Le mélange étudié ici (77,96wt.%  $ZrO_2$  + 22,04wt.% C) correspond à la composition théorique finale de l'oxycarbure  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ . Sa formation répond à l'équation suivante :



### 2. Préparation du mélange de réactifs

L'ajustement de la stœchiométrie de l'oxycarbure est donc tributaire du rapport C/Zr qui reste la seule inconnue de l'équation (16). Pour une masse totale de réactif  $m_0$ , les proportions des



réactifs utilisées pour synthétiser un oxycarbure de stœchiométrie  $ZrC_xO_{1-x}$  (ou  $ZrC_xO_y$ ) peuvent être calculées comme suit :

$$\text{Masse molaire de l'oxycarbure : } M_{ZrC_xO_{1-x}} = M_{Zr} + xM_C + (1-x)M_O \quad \text{Eq 18}$$

$$\text{Masse de carbone : } m_c = \frac{(1+2x)M_C}{M_{ZrO_2} + (1+2x)M_C} m_0 \quad \text{Eq 19}$$

$$\text{Masse de zircone : } m_{ZrO_2} = \frac{M_{ZrO_2}}{M_{ZrO_2} + (1+2x)M_C} m_0 \quad \text{Eq 20}$$

$$\text{Perte de masse théorique : } \Delta m = \frac{(1+x)M_{CO}}{M_{ZrO_2} + (1+2x)M_C} m_0 \quad \text{Eq 21}$$

avec  $M_O$  la masse molaire de l'oxygène,  $M_C$  la masse molaire du carbone  $M_{CO}$  la masse molaire du monoxyde de carbone,  $M_{ZrO_2}$  la masse molaire de la zircone et  $x \in [0,55 ; 0,98]$  domaine d'existence de la phase  $ZrC_x$ .

Les masses de carbone et de zircone sont ensuite pesées dans les proportions établies par les équations (18) et (19) afin d'obtenir une masse de mélange de 20 g. Ce mélange est introduit dans une jarre de broyage en carbure de tungstène (volume total de la jarre = 80 mL) contenant une dizaine de billes de même composition ( $\varnothing = 10$  mm). Le broyeur est utilisé à basse vitesse dans le but de mélanger et non de broyer les poudres de réactifs. Une séquence de 5 cycles de 1 min à 200 tr/min a été utilisée, chaque cycle est entrecoupé de 5 min de pause afin d'éviter un échauffement trop important de la jarre et donc une pollution des poudres. Le mélange est effectué par voie sèche pour éviter tout apport d'oxygène dans le mélange par l'intermédiaire du solvant.

### 3. Analyse préliminaire par thermogravimétrie

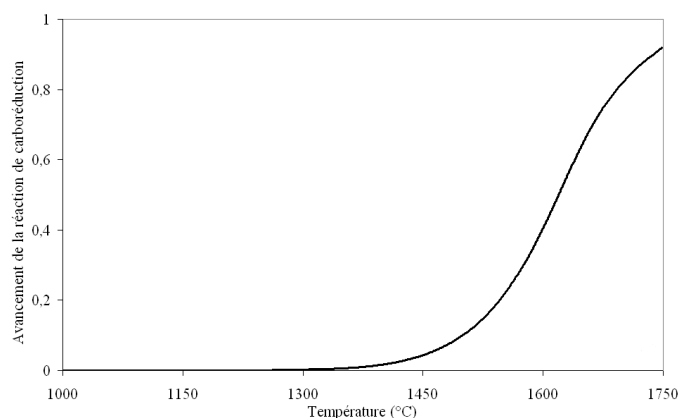
Des études préliminaires par analyse thermogravimétrique (Setsys 2400 évolution, Setaram, Caluire, France) ont été effectuées sur le mélange de zircone et de carbone afin de déterminer les conditions de traitement thermique nécessaires à l'achèvement de la réaction de carboréduction. Le mélange étudié (77,96 wt.%  $ZrO_2$  + 22,04 wt.% C) correspond à la composition théorique finale de l'oxycarbure  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ .

L'avancement de la réaction est défini à partir de la perte de masse du mélange de réactifs,

soit  $\xi = \frac{\Delta m_{\text{exp}}}{\Delta m_{\text{théo}}}$ ; la perte de masse théorique  $\Delta m_{\text{théo}}$  étant de 34,55% pour ce mélange. La perte de

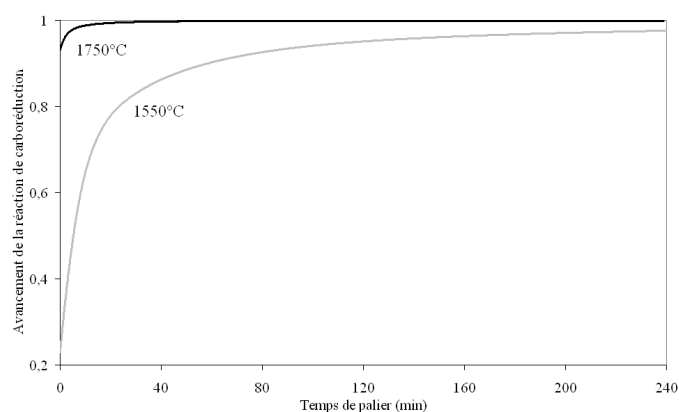
masse expérimentale  $\Delta m_{exp}$  est déterminée en faisant le rapport entre la variation de masse enregistrée pendant (ou après) le traitement thermique et la masse initiale de réactifs ( $m_0$ ).

L'évolution de l'avancement de la réaction de carboréduction en régime anisotherme est représenté à la figure 20 tandis que les résultats obtenus en conditions isothermes à 1550°C et 1750°C font l'objet de la figure 21 (montée en température 20°C/min, 110mg de mélange, balayage d'argon de 100 mL/min).



**Figure 20 : Analyse thermogravimétrique du mélange (77,96 wt.%  $ZrO_2$  + 22,04 wt.% C) en régime anisotherme (20°C/min).**

D'après la figure 20, il apparaît clairement que la réaction commence de façon significative vers 1300°C, ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur de la température du début de réaction généralement déterminée dans la littérature [45, 77]. Le régime isotherme présenté figure 21 dénote une forte dépendance des cinétiques réactionnelles avec la température de traitement



**Figure 21 : Analyse thermogravimétrique du mélange (77,96wt.%  $ZrO_2$  + 22,04wt.% C) en régime isotherme à 1550°C et 1750°C.**

Ainsi, après 1h de traitement à 1750°C, la réaction de carboréduction semble achevée (avancement  $\xi = 1$ ); alors que pour un même temps de traitement isotherme à 1550°C, l'avancement n'est que de 0,9. Pour cette dernière température, le temps de traitement thermique doit être supérieur à 4 h pour atteindre la valeur limite de l'avancement ( $\xi = 1$ ).

L'étude thermogravimétrique donne des indications préliminaires intéressantes sur les paramètres du traitement thermique, notamment sur le choix de la température de synthèse. Toutefois, une telle étude ne dispense pas de procéder dans un second temps à des essais dans un four de synthèse afin d'affiner le temps de maintien isotherme ou encore l'effet de la masse du mélange réactionnel.

## 4. Essais de synthèse : optimisation du traitement thermique

Le mélange initial  $ZrO_2/C$  (77,96 wt.%  $ZrO_2$  + 22,04 wt.% C) est cette fois ci placé dans un creuset en carbone vitreux (95mL, HTW, Gemeindewald, Allemagne). Le traitement thermique est effectué dans un four à résistance en graphite (four V.A.S., Suresnes, France) sous balayage d'argon (grade U, Air Products and Chemicals Inc., Allentown, USA). Après le traitement thermique, un tamisage en voie sèche à l'aide d'une toile en nylon de  $40\mu m$  est effectué afin d'enlever les rares agglomérats de taille importante ( $< 0,1\%$  en masse).

Le mélange de zircone et de carbone (77,96 wt.%  $ZrO_2$  + 22,04 wt.% C) a été préparé dans les conditions stœchiométriques qui devraient mener après réaction à la formation de l'oxycarbure de zirconium de composition  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ . Ce mélange a été traité à  $1750^\circ C$ , sous balayage d'argon (30 L/min) pendant différents temps de palier (vitesse de montée et de descente à  $20^\circ C/min$ ). Les valeurs d'avancement de réaction ( $\xi = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{théo}}$ ) sont reportés sur la figure 22 pour 20 g de mélange.

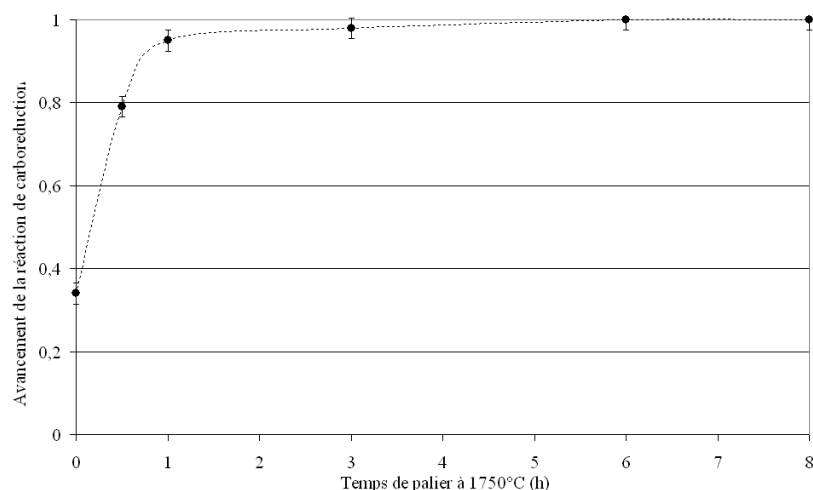


Figure 22 : Courbe montrant l'évolution de l'avancement de la réaction de carboréduction en maintien isotherme à  $1750^\circ C$  pour 20 g de mélange (77,96 wt.%  $ZrO_2$ +22,04 wt.% C).

Il apparaît clairement que les résultats obtenus en conditions réelles (Fig. 22), sont assez différents de ceux déterminés par analyse thermogravimétrique (Fig. 21). En particulier, un

traitement de 6h à 1750°C semble nécessaire pour obtenir une réaction complète entre le carbone et la zircone. Cette différence de cinétique de réaction est essentiellement due à la masse de la prise d'essai (20g pour le four et 110mg pour l'analyse thermogravimétrique). En effet, les échanges gazeux semblent limités à l'intérieur du lit de poudre le plus épais (*i.e.* masse de poudre plus importante). Plus précisément, un produit de réaction gazeux comme le monoxyde de carbone pourrait rester plus longtemps confiné à l'intérieur de la poudre assurant une pression partielle de ce gaz plus élevée localement et ralentissant ainsi la cinétique de réaction. Il semble donc primordial d'utiliser un flux gazeux important (argon) afin de favoriser l'élimination du produit de réaction ( $CO_{(g)}$ ) et ainsi déplacer vers la droite l'équilibre de formation du carbure (Eq. 16). Pour les mêmes raisons, le mélange de réactifs doit être le plus aéré possible (*i.e.* non compacté) afin de faciliter le dégagement du monoxyde de carbone.

Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur le même mélange  $ZrO_2/C$  (77,96 wt.%  $ZrO_2$  + 22,04 wt.% C) mais traité selon différentes conditions de traitements thermiques afin d'obtenir plusieurs états intermédiaires d'avancement de la réaction (Fig. 23). Ainsi, en plus de la poudre de zircone initiale ( $\xi = 0$ ) quatre échantillons correspondant à quatre degrés d'avancement caractéristiques ont été analysés :  $\xi = 0$  (poudre de  $ZrO_2$  de départ),  $\xi = 0,35$  (1600°C, 30 min),  $\xi = 0,50$  (1600°C, 1 h),  $\xi = 0,80$  (1750°C, 30 min) et  $\xi = 1,00$  (1750°C, 8 h).

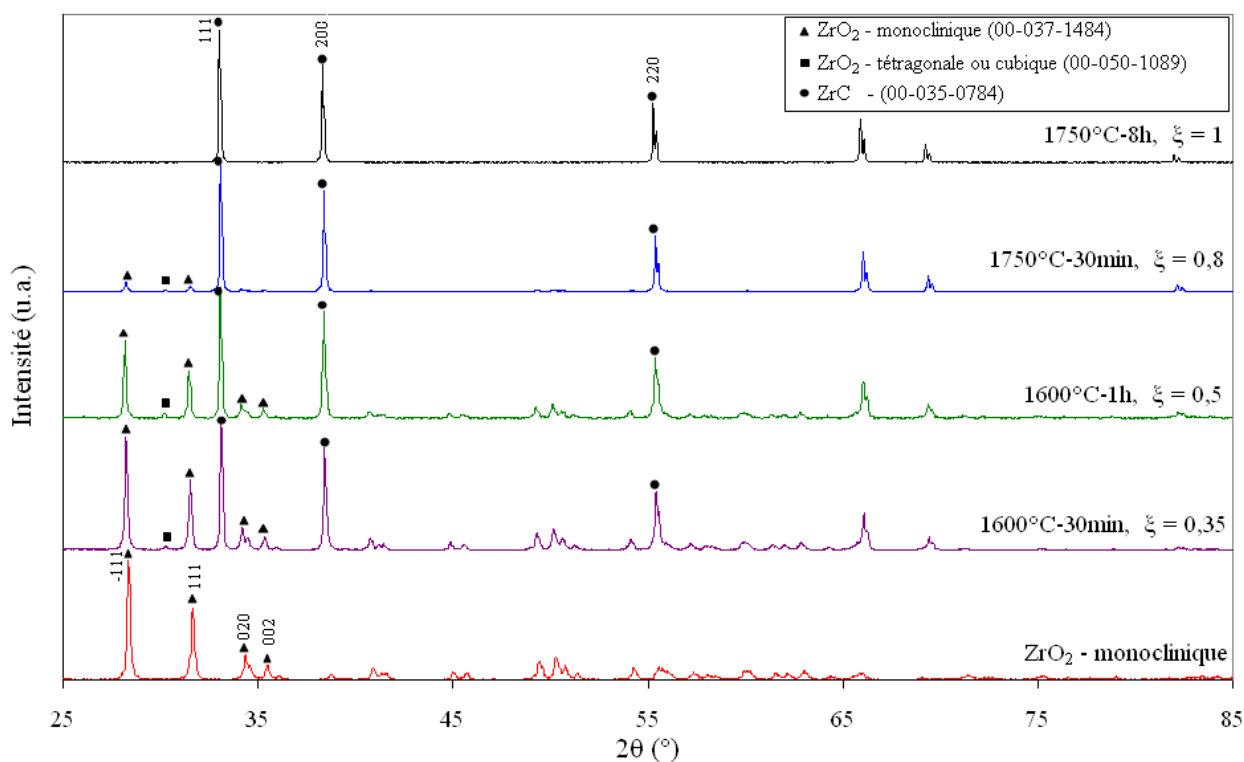
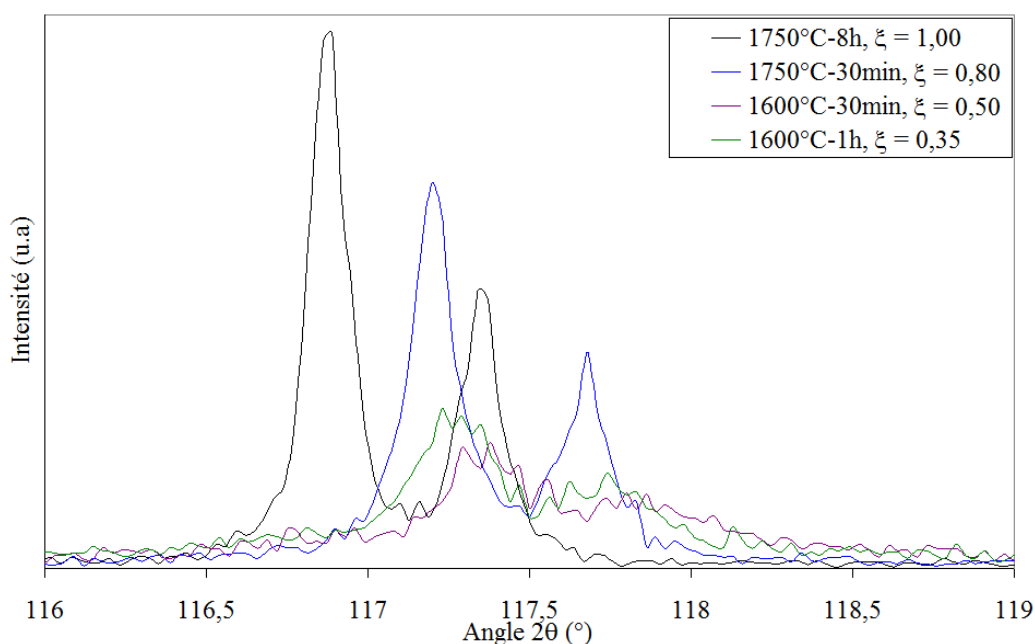


Figure 23 : Diffractogrammes du mélange (77,96 wt.%  $ZrO_2$  + 22,04 wt.% C) à différents degrés d'avancements de la réaction de carboréduction (*i.e.* traitements thermiques).

La poudre de zircone de départ apparaît uniquement sous sa variété monoclinique (JCPDS n°00-037-1484) tandis que le diagramme de diffraction obtenu sur l'échantillon traité 8h à 1750°C ( $\xi = 1$ ) est typique de celui du carbure de zirconium (JCPDS n°00-035-0784). Nous remarquons également que les raies de diffraction ( $\bar{1}11$ ) et (111) caractéristiques de la zircone disparaissent progressivement pour les conditions de traitement thermique les plus sévères. A l'inverse, celles du carbure apparaissent dès les plus faibles valeurs d'avancement de la réaction.

Lorsque l'avancement augmente, les pics de diffraction de l'oxycarbure se déplacent vers les faibles angles comme en témoigne l'agrandissement de la réflexion (511) de l'oxycarbure (Fig. 24). Il est à noter qu'un tel déplacement des raies du carbure reste très faible jusqu'à  $\xi = 0,80$  puis augmente brusquement entre  $0,80 < \xi < 1$ . Cela suppose que le paramètre de maille du carbure évolue fortement en fin de traitement de carboréduction. Ce phénomène, précédemment observé dans la littérature [11, 12, 46, 45], a été imputé au remplacement progressif dans la maille de l'oxycarbure des atomes d'oxygène ( $r_O = 0,66 \text{ \AA}$ ) par des atomes de carbone plus volumineux ( $r_C = 0,77 \text{ \AA}$ ).



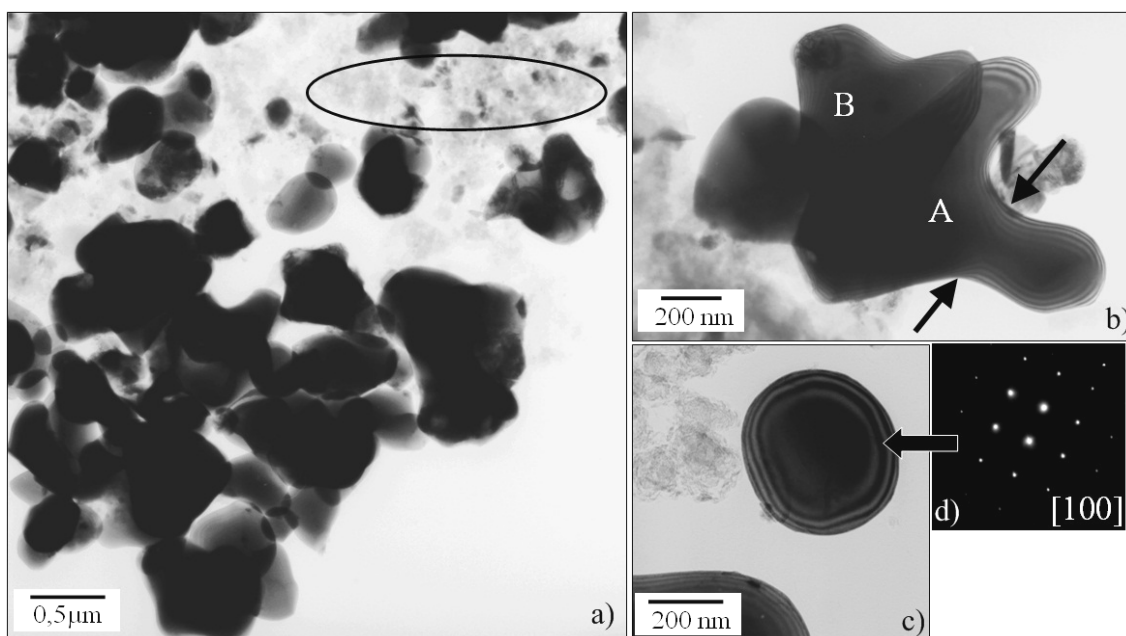
**Figure 24 : Diffractogrammes des rayons X de la réflexion (511) entre 116° et 119° du mélange (77,96 wt.%  $ZrO_2$  + 22,04 wt.% C) à différents degrés d'avancement de la réaction de carboréduction.**

De plus, les raies de diffraction du carbure s'affinent avec l'avancement de la réaction. Ce phénomène est d'autant plus remarquable que les réflexions du carbure sont situées aux grands angles. Cette évolution générale reportée dans la littérature [11, 41, 45] (*i.e.* diminution de la largeur à mi-hauteur) traduit vraisemblablement l'augmentation du nombre et de la taille moyenne des cristallites d'oxycarbure de zirconium formées.

Il est par ailleurs à noter qu'un pic de diffraction apparaît pour un angle de diffraction en  $2\theta$  égal à  $30,25^\circ$  dans le cas d'un échantillon traité 30 min à  $1600^\circ\text{C}$  ( $\xi = 0,35$ ). Cette raie de diffraction reste présente jusqu'à l'avancement  $\xi = 0,8$ , puis disparaît au-delà de cette valeur. Cette réflexion, qui n'est pas présente dans la poudre de zircone de départ, correspond à l'apparition, pendant la réaction, de la zircone sous sa variété tétragonale (réflexion (011)) ou cubique (réflexion (111)). Le pourcentage de cette phase est cependant trop faible pour trancher entre ces deux polymorphes.

La réaction de carboréduction nécessite donc un traitement prolongé à haute température (*i.e.* 8h à  $1750^\circ\text{C}$ ) afin d'obtenir une poudre d'oxycarbure sans zircone résiduelle. Par ailleurs, il est intéressant de caractériser les produits de réaction pour des valeurs proches de l'avancement final afin notamment d'observer la présence de carbone résiduel indétectable aux rayons X.

Les observations MET effectuées sur les poudres présentant à une valeur d'avancement proche de l'avancement final ( $1750^\circ\text{C}$  pendant 3 h,  $\xi = 0,98$ ) montrent que le produit de réaction correspond à une poudre relativement monodisperse au sein de laquelle les cristallites de carbure présentent des formes arrondies. La figure 25-a montre que ces cristallites sont caractérisées par une taille voisine de 500 nm. Leur morphologie sphérique est attestée par la distribution des franges d'égale épaisseur sur le pourtour des particules (Fig. 25-c).

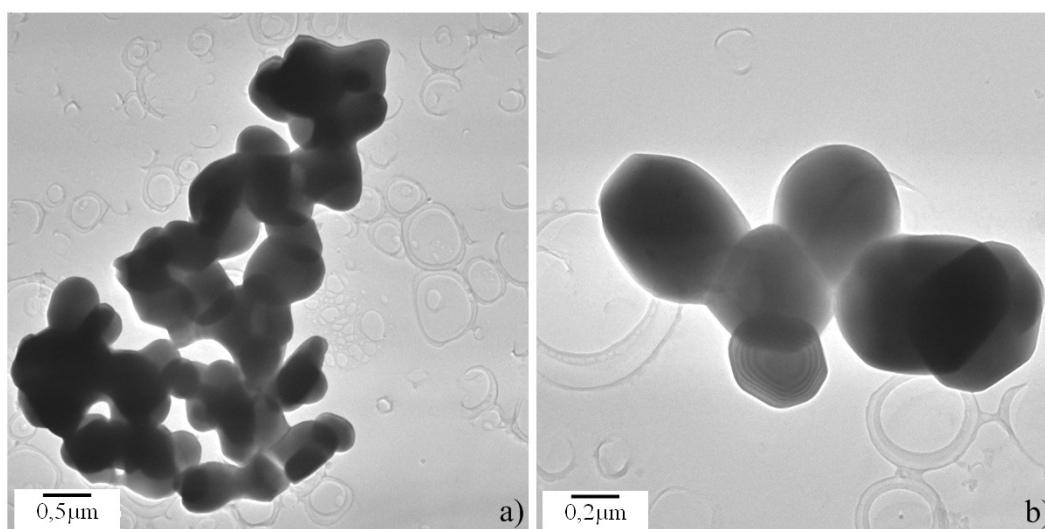


**Figure 25 :** a), b), c) Micrographies MET à différents grossissements de la poudre de carbure de zirconium en fin de réaction (composition théorique  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ,  $\xi = 0,98$ ), et d) diagramme de diffraction associé à c).

Cependant, des cristallites de taille plus importante peuvent également être observées (Fig. 25-b). La continuité des franges d'égale épaisseur autour de ces particules atteste de leur

caractère monocristallin. Il semble que ces particules plus grossières résultent de la coalescence des cristallites élémentaires précédemment décrites. En effet, des cous ou ponts de matière sont parfois visibles (Fig. 25-b : voir flèches). La cristallite B qui recouvre A résulte du même phénomène, de même que tous les cristaux de taille micrométrique observés dans cette préparation. Nous pouvons conclure sur la base de ces observations que la poudre de d'oxycarbure subit un pré-frittage inhérent aux températures élevées auxquelles se produisent les réactions de carboréduction (*i.e.* 1750°C). Enfin, on relève que cette poudre traitée trois heures à 1750°C ( $\xi = 0,98$ ), donc proche de l'avancement final, recèle encore des traces de carbone libre (Fig. 25-a : zone cerclée en noir) qui attestent que la valeur limite de l'avancement n'est pas encore localement atteinte.

Pour une réaction complète ( $\xi = 1$ ), soit après 8 h de maintien à 1750°C, la morphologie et la taille des cristallites de carbure reste inchangée ( $300 < \varnothing_m < 500\text{nm}$ ) (Fig. 26). Par ailleurs, on retrouve le même phénomène d'agglomération dû probablement à un pré-frittage de la poudre pendant la formation de l'oxycarbure. Il est à noter que la quantité de carbone libre est, dans ce cas, négligeable car la présence de cette phase est observée de manière très sporadique. Comme nous l'avons déjà souligné précédemment, il est primordial de s'affranchir de la présence de carbone libre car cette impureté est préjudiciable aux propriétés thermomécaniques du fritté [78, 128].



**Figure 26 : Micrographies MET à différents grossissements de la poudre de carbure de zirconium en fin de réaction (composition théorique  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ,  $\xi = 1$ ).**

En résumé, cette étude structurale par MET et DRX démontre que les résultats concordent pour affirmer que la réaction de carboréduction nécessite un traitement prolongé à haute température, *i.e.* 8h à 1750°C, afin d'obtenir une poudre d'oxycarbure sans phase secondaire résiduelle (zircone et carbone libre).

## 5. Protocole expérimental retenu

Le protocole de synthèse retenu pour l'oxycarbure  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  est schématisé sur la figure 27.

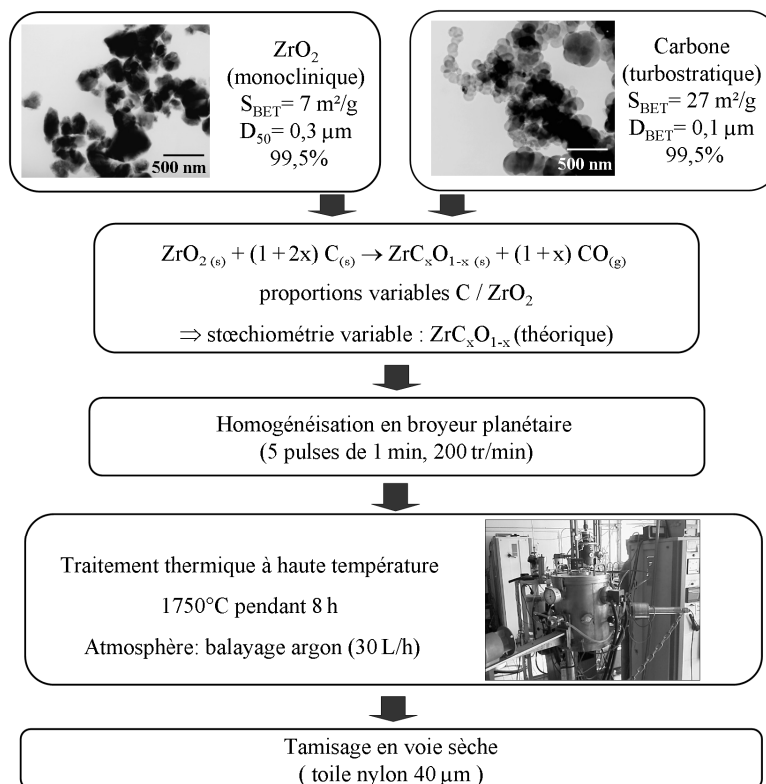


Figure 27 : Protocole expérimental retenu pour la synthèse des poudres d'oxycarbure.

Plusieurs paramètres expérimentaux apparaissent cruciaux lors de cette synthèse. Tout d'abord, le mélange des réactifs doit impérativement être le plus homogène possible. En effet, toute hétérogénéité dans le mélange par rapport à une composition visée (*i.e.* un rapport  $ZrO_2/C$  défini) pourra entraîner des hétérogénéités locales de composition chimique après réaction. Ainsi, l'utilisation d'un broyeur planétaire à basse vitesse, permet d'obtenir un mélange intime entre les deux réactifs sans utiliser de solvant qui pourrait introduire une proportion non maîtrisée d'oxygène.

Ensuite, afin d'obtenir des produits de synthèse sans phases secondaires (zircone résiduelle et carbone libre), un traitement thermique prolongé à  $1750^\circ\text{C}$  pendant 8h a été retenu pour compléter la réaction de carboréduction. Le fait qu'un pré-frittage commence à intervenir pendant ce traitement thermique n'est pas gênant puisque la plupart des agglomérats formés seront dispersés sous l'effet de la charge appliquée pendant l'étape de frittage.

Enfin, le tamisage en voie sèche ( $40 \text{ }\mu\text{m}$ ) permet d'éliminer les rares agglomérats de zircone ayant partiellement réagi ( $< 0,1\%$  en masse). Ces agglomérats de zircone pourraient notamment



former une phase liquide ou réagir avec les particules d'oxycarbure de zirconium pendant le frittage et, par conséquent, modifier la nature et la cinétique des mécanismes de densification et *in fine* la microstructure et les propriétés thermomécaniques du fritté.

## 6. Conclusion

Cette première approche de la synthèse de l'oxycarbure de zirconium  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  (composition visée) a permis de fixer les conditions de traitement thermiques (1750°C, 8h, balayage d'argon) nécessaires à l'achèvement de la réaction de carboréduction, et notamment d'éviter la présence de phases secondaires comme le carbone libre ou la zircone. La poudre obtenue se présente sous la forme de particules quasi sphériques, lisses, monodisperses et de taille submicrométrique. Il est fort probable que ces caractéristiques puissent améliorer le comportement au frittage de cette poudre. En effet, la faible taille des particules élémentaire devrait améliorer leur réactivité au frittage ; et la surface lisse des particules devrait faciliter leur réarrangement par glissement intergranulaire au début du frittage.

Notons enfin que le protocole opératoire que nous venons d'établir pour la composition la plus riche en carbone ( $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ), donc la plus réfractaire, est directement transposable à la synthèse d'autres compositions d'oxycarbures plus riches en oxygène, donc *a priori* moins réfractaires et possédant, de plus, une perte de masse théorique plus faible pour compléter la réaction de carboréduction.

## III. Synthèse et analyse d'oxycarbures de zirconium de différentes stœchiométries

Cette partie se focalise sur la synthèse de poudres d'oxycarbures  $ZrC_xO_y$  dont les rapports C/Zr et O/Zr varient de façon contrôlée. En effet, et comme nous le verrons plus avant dans ce manuscrit, le comportement au frittage diffère en fonction de la composition chimique de l'oxycarbure. Une analyse objective des mécanismes du frittage suppose donc à priori de contrôler à la fois la distribution granulométrique les poudres de départ (poudres monodisperses) ainsi que leur composition, ces deux paramètres devant être les plus homogènes possibles à l'échelle de l'échantillon. Plus précisément et à titre d'exemple, signalons qu'une inhomogénéité importante de

la taille des particules au sein d'une poudre pourrait entraîner localement un grossissement de grain exagéré lors du frittage.

L'objectif de cette partie est donc de tenter de synthétiser différentes compositions d'oxycarbures en essayant d'introduire le maximum d'oxygène dans la structure et ainsi de préciser les limites de la solution solide  $ZrC_xO_y$ . Il s'agira également d'élaborer les différentes stœchiométries en s'assurant de l'homogénéité des poudres synthétisées aussi bien du point de vue de leur morphologie que de leur composition chimique.

## 1. Protocole expérimental

Différentes compositions d'oxycarbures  $ZrC_xO_y$  ont été synthétisées en modifiant les proportions des réactifs de départ (*i.e.*  $ZrO_2 + C$ ) selon l'équation (16) tandis que le protocole expérimental complet utilisé pour la synthèse des poudres est identique à celui reporté à la figure 27. Les compositions visées sont  $ZrC_{1,00}$ ,  $ZrC_{0,985}O_{0,015}$ ,  $ZrC_{0,975}O_{0,025}$ ,  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ,  $ZrC_{0,90}O_{0,10}$ ,  $ZrC_{0,85}O_{0,15}$ ,  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ ,  $ZrC_{0,70}O_{0,30}$ ,  $ZrC_{0,60}O_{0,40}$  et  $ZrC_{0,50}O_{0,50}$ . Les moyens d'investigation utilisés pour la caractérisation microstructurale, structurale et chimique des produits obtenus feront l'objet des paragraphes 3 et 5 du présent chapitre.

## 2. Suivi de l'avancement de la réaction

Le suivi de la réaction de carboréduction a été assuré par des mesures de perte de masse après réaction. Pour un oxycarbure de composition chimique donnée, les pertes de masse expérimentales sont comparées aux pertes de masse théoriques (Eq 21). La figure 28 regroupe les résultats obtenus pour les diverses compositions synthétisées.

On remarque que pour un rapport O/Zr supérieur à 0,20, la perte de masse expérimentale s'écarte de la valeur théorique (Fig. 28). La composition chimique réelle de la phase oxycarbure devrait par conséquent, pour ces compositions, être différente de la stœchiométrie théorique visée lors de la synthèse. En deçà d'un rapport O/Zr égal à 0,20, les valeurs des pertes de masse théoriques et expérimentales restent très proches. De plus, pour les stœchiométries visées les plus riches en carbone (*i.e.*  $ZrC_{1,00}$ ,  $ZrC_{0,985}O_{0,015}$  et  $ZrC_{0,975}O_{0,025}$ ) la perte de masse tend vers une valeur proche de 34,90%. Cette dernière valeur n'est pas très éloignée de la perte de masse calculée (34,93%) pour la synthèse de la phase oxycarbure la plus riche en carbone (*i.e.*  $ZrC_{0,98}O_{0,02}$ ).

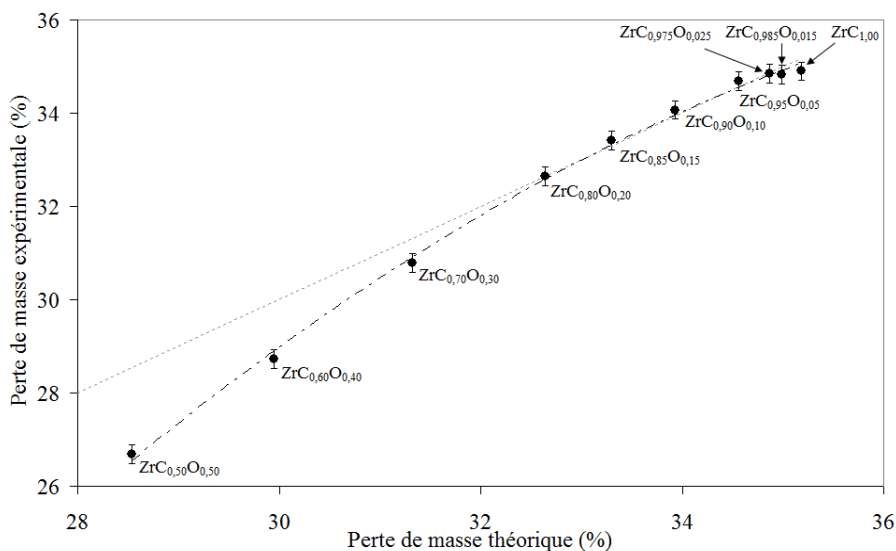


Figure 28 : Courbe montrant les pertes de masses théoriques et expérimentales de différentes stœchiométries théoriques d'oxycarbure de zirconium.

### 3. Caractérisations structurales

La figure 29 présente l'analyse par diffraction des rayons X de quelques poudres synthétisées selon le protocole établi précédemment (Fig. 27) et présentant donc un avancement maximum ( $\xi = \xi_{\max}$ ). Les compositions les plus riches en carbone montrent des diffractogrammes quasi identiques à celui du carbure de zirconium (fiche JCPDS n° 00-035-0784).

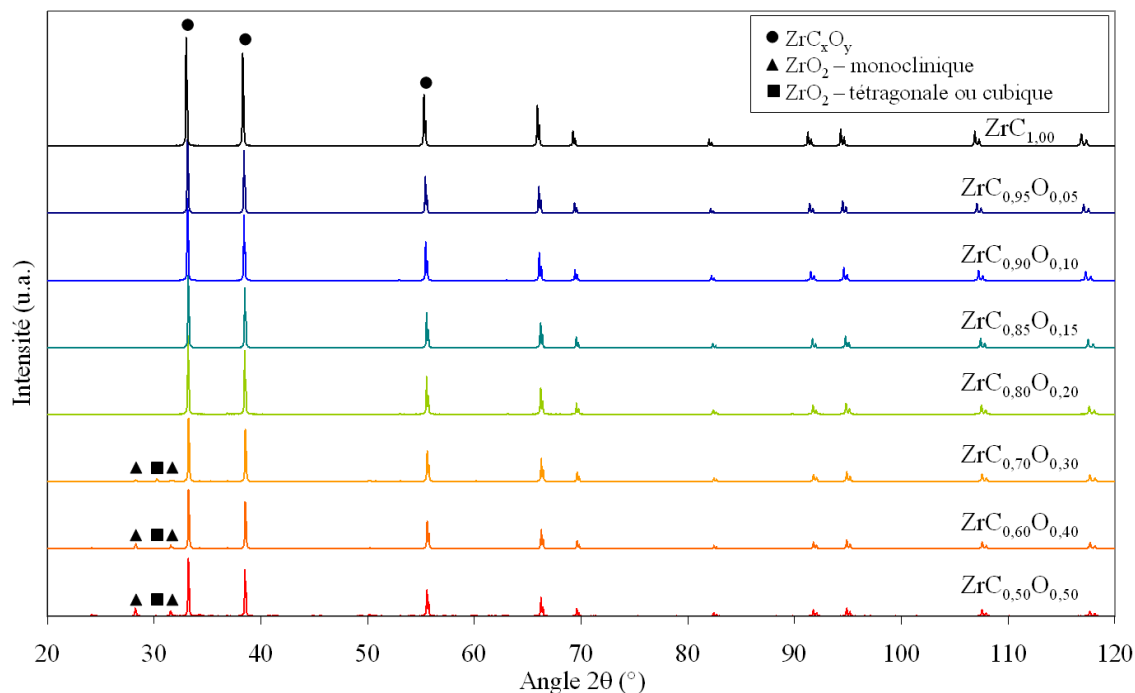
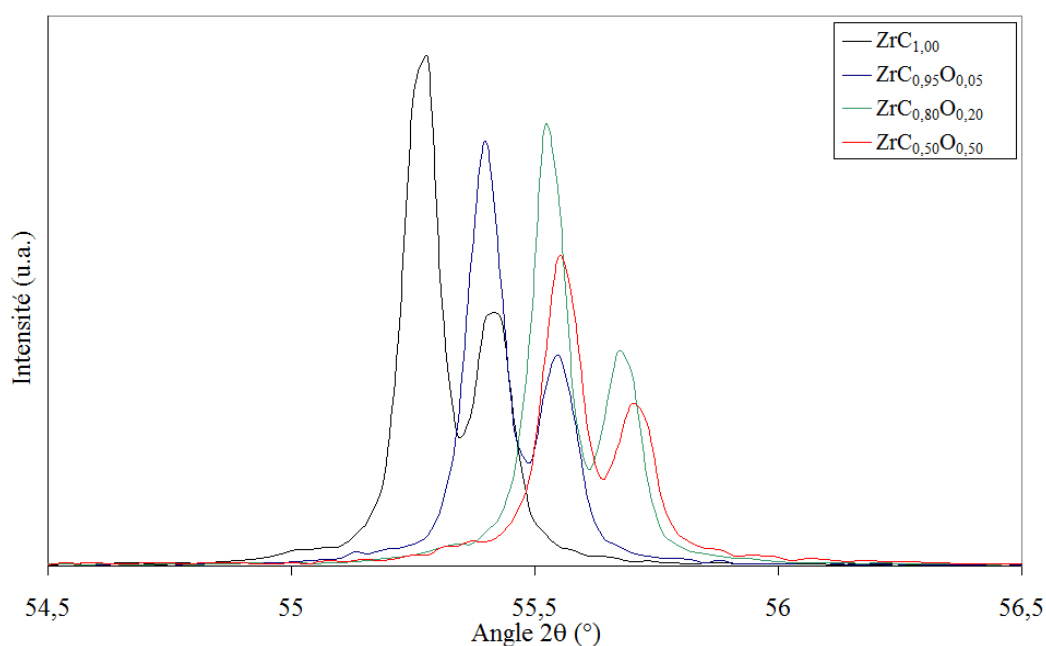


Figure 29 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour différentes compositions théoriques d'oxycarbure synthétisés.

On note cependant la présence de zircone dans les compositions théoriques les plus riches en oxygène (*i.e.*  $ZrC_{0,70}O_{0,30}$ ,  $ZrC_{0,60}O_{0,40}$  et  $ZrC_{0,50}O_{0,50}$ ). La phase zircone est principalement indexée avec les réflexions de la variété monoclinique mais on remarque, de la même manière que pour un avancement intermédiaire (voir figure 23), la présence d'une réflexion de très faible intensité caractéristique de la zircone tétragonale ou cubique. La présence de zircone résiduelle s'explique par le fait que la perte de masse pour ces compositions reste inférieure à la valeur théorique (Fig. 28). Les pourcentages massiques de la phase oxyde ( $ZrO_2$ ) ont été estimés par analyse des diffractogrammes selon la méthode de Rietveld : 1,8% pour  $ZrC_{0,70}O_{0,30}$ , 3,5% pour  $ZrC_{0,60}O_{0,40}$  et 10% pour  $ZrC_{0,50}O_{0,50}$ . Ces estimations permettront ultérieurement de mieux appréhender la stœchiométrie réelle des oxycarbures contenant de la zircone en particulier leurs teneurs en oxygène dans la phase  $ZrC_xO_y$ .

Un agrandissement des diffractogrammes au voisinage de la réflexion (220) est présenté à la figure 30. On note que pour les quatre compositions choisies (pour une meilleure lisibilité), les raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  sont résolues dès les faibles angles (*i.e.*  $55-56^\circ$ ). Ce résultat a été confirmé par un étalonnage à l'aide d'un échantillon standard d'hexaborure de lanthane qui atteste que le dispositif instrumental utilisé pour cette étude permet une telle résolution dès  $30-40^\circ$ .

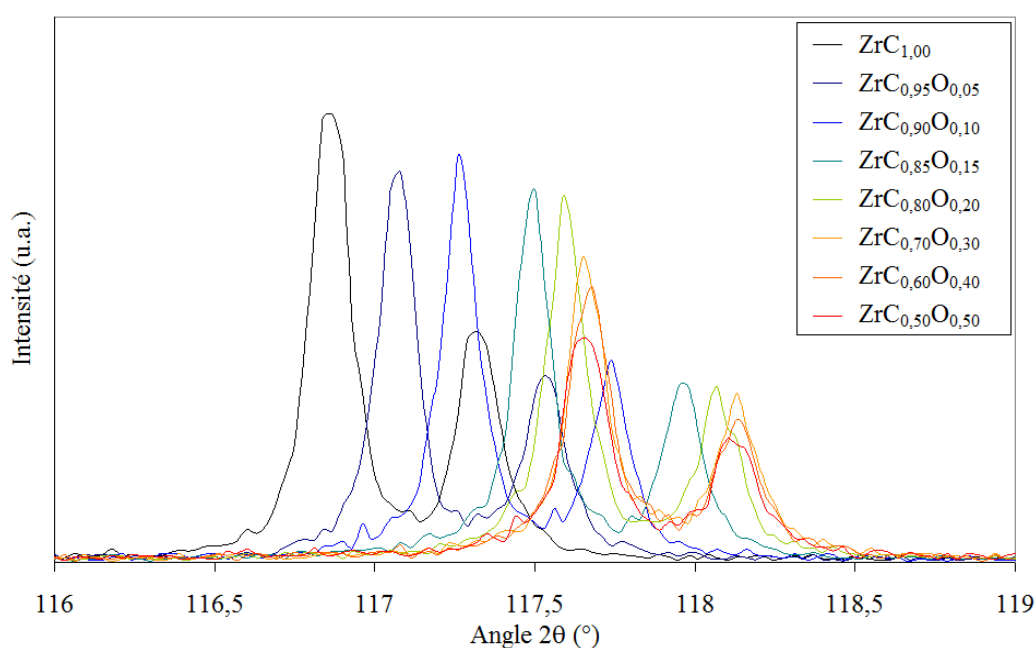


**Figure 30 : Agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X au voisinage de la réflexion (220) de quatre compositions d'oxycarbure..**

D'après les travaux de Rempel' *et al.* [170, 171], cela atteste d'une très bonne homogénéité chimique et structurale des poudres de différentes compositions synthétisées. Par ailleurs, la figure 30 montre clairement que les raies de diffraction se déplacent vers les faibles angles lorsque

la teneur en carbone augmente ( $C/Zr$  augmente donc  $O/Zr$  diminue). Ce phénomène, typique du changement de composition d'une solution solide, est lié à une diminution du paramètre de maille corrélativement à une diminution de la teneur en carbone (et *vice versa*). Rappelons en effet que la substitution du carbone ( $r_C = 0,77 \text{ \AA}$ ) par l'oxygène ( $r_O = 0,66 \text{ \AA}$ ) explique la diminution du paramètre de maille.

Afin d'appréhender l'évolution du paramètre de maille pour chacune des compositions synthétisées, un agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisé au voisinage de la réflexion (511) c'est-à-dire aux grands angles où le décalage des pics est exacerbé (Fig. 31).

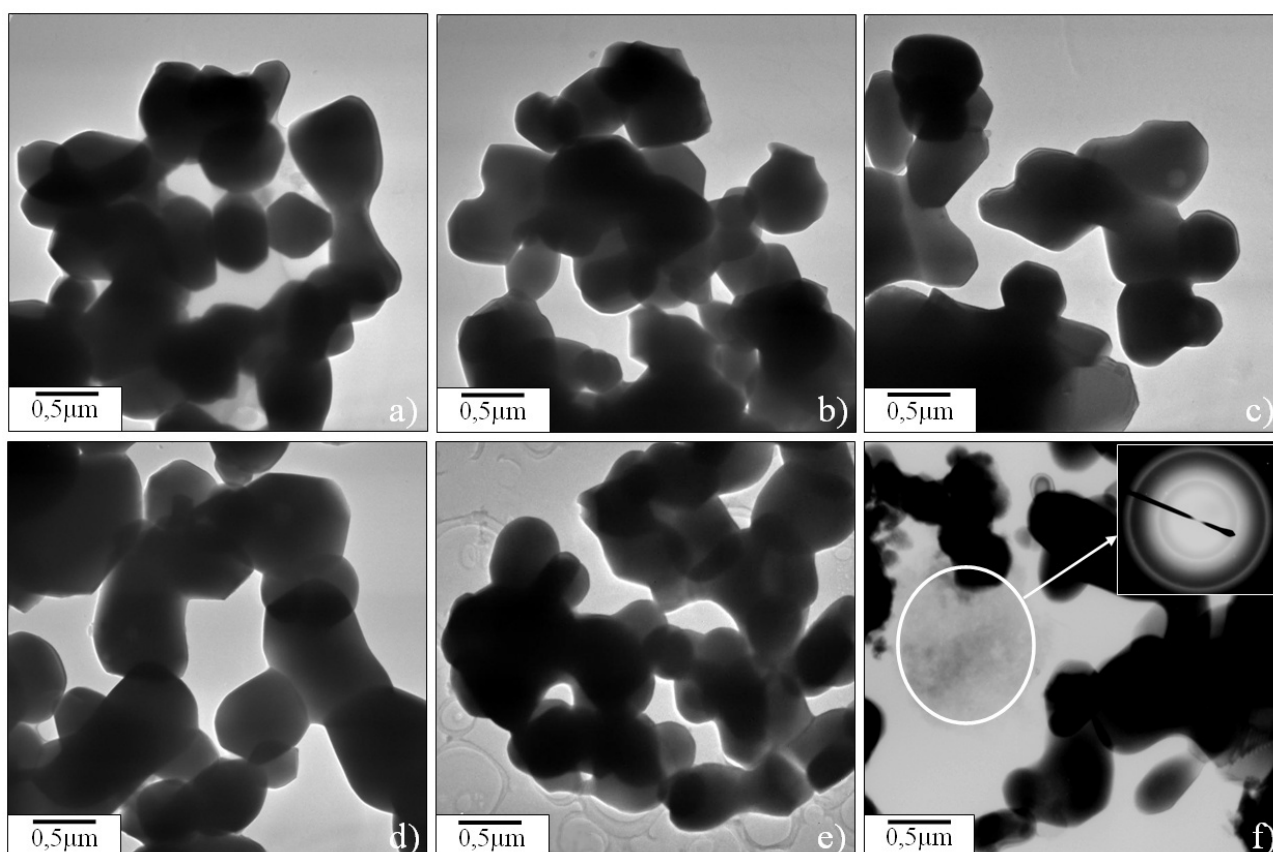


**Figure 31 : Agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X au voisinage de la réflexion (511) des différentes compositions d'oxycarbure.**

On note clairement un décalage significatif de la réflexion (511) vers les faibles angles (Fig. 31), pour les compositions comprises entre  $0,80 < C/Zr < 1,00$ . Toutefois, pour les compositions les plus riches en oxygène (*i.e.*  $ZrC_{0,70}O_{0,30}$ ,  $ZrC_{0,60}O_{0,40}$  et  $ZrC_{0,50}O_{0,50}$ ) les raies de diffraction sont centrées sur les mêmes positions angulaires (doublet  $K_{\alpha 1}$   $117,7^\circ$  et  $K_{\alpha 2}$   $118,2^\circ$ ) et cela témoigne de la constance du paramètre de maille pour ces compositions. La teneur maximale en oxygène incorporable dans la structure serait donc au maximum de 20% du taux d'occupation des sites octaédriques ( $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ ). L'évolution du paramètre de maille avec la composition sera discutée plus en détail ultérieurement en prenant en compte la composition chimique réelle de l'oxycarbure après analyse chimique.

## 4. Caractérisation morphologique

Une caractérisation par microscopie électronique en transmission a été effectuée sur différentes poudres d'oxycarbure de zirconium (*i.e.*  $ZrC_{1,00}$ ,  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ,  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ ,  $ZrC_{0,70}O_{0,30}$ ,  $ZrC_{0,60}O_{0,40}$  et  $ZrC_{0,50}O_{0,50}$ ). Les observations microstructurales ainsi obtenues sont présentées sur la figure 32.



**Figure 32 :** Micrographies MET des poudres d'oxycarbure synthétisées : a)  $ZrC_{0,50}O_{0,50}$ , b)  $ZrC_{0,60}O_{0,40}$ , c)  $ZrC_{0,70}O_{0,30}$ , d)  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ , e)  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ , f)  $ZrC_{1,00}$ .

Les poudres synthétisées sont formées de cristallites de taille très similaire de l'ordre de 500 nm. Elles présentent toujours une forme plutôt arrondie et les figures de pré-frittage déjà mises en exergue précédemment (voir Figs. 25 et 26) sont observées quelle que soit la composition. Pour les teneurs en carbone de départ inférieures ou égales à 0,95, aucun résidu de carbone libre ne peut être mis en évidence (voir figure 32-a-b-c-d-e). Cette remarque est importante car elle indique que la voie de synthèse adoptée permet de s'affranchir de la présence du carbone libre avant frittage. Cela pourrait également signifier que la teneur en carbone de ces poudres devrait être proche de la teneur théorique escomptée. A l'inverse, l'observation MET de l'échantillon correspondant à la plus

haute teneur en carbone ( $ZrC_{1,00}$ : composition théorique) montre la présence de particules résiduelles de carbone libre (Fig. 32-f : région entourée en blanc).

## 5. Analyse chimique

La constance du paramètre de maille (*i.e.* de l'emplacement des pics de diffraction) pour les compositions les plus riches en oxygène (Fig. 31) semble attester d'une saturation du sous-réseau 'anionique' en oxygène, la composition extrême du carbure semblant converger vers une composition théorique proche de  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ . Afin de préciser les compositions des poudres synthétisées, des analyses chimiques élémentaires par combustion ménagée (carbone et oxygène) d'une part, et des analyses locales de la concentration d'oxygène par microsonde de Castaing d'autre part, ont été effectuées sur les compositions les plus caractéristiques.

### *a) Techniques expérimentales*

#### Microsonde électronique

Les analyses par microsonde électronique ont été effectuées au Service Commun de Microscopie et de Microanalyse (Université de Nancy I, France). L'appareil utilisé est une microsonde de Castaing de type SX 100 (CAMECA, Gennevilliers, France). Cette technique permet d'effectuer une analyse chimique locale au moyen d'une sonde électronique pour déterminer la concentration en oxygène présente à l'échelle d'un cristal. Les conditions expérimentales retenues dans le cadre de cette étude (dosage d'éléments légers) supposent une tension d'accélération faible (10 kV) et un courant de sonde élevé (20 nA). Les détecteurs de photons travaillant en dispersion de longueur d'onde, la configuration expérimentale est idéale pour le dosage des éléments légers. Le faible volume de matière analysée ( $\approx 1 \mu\text{m}^3$ ) par balayage angulaire permet une détermination locale de la composition chimique de l'échantillon.

Les échantillons pulvérulents sont incorporés dans une résine acrylique conductrice puis polis avant d'être analysés. Du fait de la décomposition de la résine d'enrobage des poudres, et de l'absence de standards de carbure de zirconium (un standard de SiC a été utilisé) le carbone n'a pu être dosé par microsonde.

Un standard de  $ZrO_2$  a été utilisé pour la détermination de la teneur en oxygène des échantillons. Le seuil de détection obtenu dans les conditions d'analyses est de l'ordre de 100 ppm.

## Analyse élémentaire en carbone

Le principe de mesure de l'appareillage utilisé (EMIA-320V, Horiba Jobin Yvon SAS, Longjumeau, France) est basé sur la combustion de l'échantillon dans un flux d'oxygène. L'échantillon ( $\approx 0,3g$ ) est placé dans un creuset d'alumine en présence de fondants (Fe, Cu, Ni), puis chauffé par induction à haute température ( $\approx 2700^\circ C$ ) sous un flux de dioxygène ( $O_2$  ultra pure plus, Air Products and Chemicals Inc., Allentown, USA). Le carbone contenu dans l'échantillon réagit avec le dioxygène pour former  $CO_{2(g)}$  et  $CO_{(g)}$ . La teneur en carbone est alors calculée par spectrométrie IR à partir des bandes d'émission du monoxyde et du dioxyde de carbone. L'étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide de standards d'acier. L'erreur donnée pour cet appareil est de 1% (erreur relative) pour une prise d'essai de 1g.

## Analyse élémentaire en oxygène et azote

Le principe de mesure de l'appareillage utilisé (EMGA-620W, Horiba Jobin Yvon SAS, Longjumeau, France) est basé sur la fusion d'un échantillon sous atmosphère inerte. La poudre ( $\approx 0,1g$ ) est introduite dans une capsule de nickel (utilisé comme fondant) et placée dans un creuset en graphite. L'échantillon est ensuite porté à haute température ( $> 3000^\circ C$ ) sous un flux d'hélium (He Premier, Air Products and Chemicals Inc., Allentown, USA). L'oxygène contenu dans l'échantillon réagit avec le carbone du creuset pour former  $CO_{(g)}$  et, l'azote est réduit sous forme de  $N_{2(g)}$ . La teneur en oxygène est alors calculée en fonction de la teneur en  $CO_{(g)}$  par mesures spectrométriques IR et, la teneur en azote est déterminée par analyse de la conductivité thermique du gaz  $N_{2(g)}$ . L'étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide de standards d'acier. L'erreur relative donnée pour cet appareil est de 1,5% pour l'oxygène et l'azote pour une prise d'essai de 1g.

### *b) Résultats*

Rappelons que les techniques d'analyse chimique utilisées sont complémentaires : l'analyse élémentaire par combustion ménagée, mesure une teneur globale en carbone, oxygène et azote sur une quantité de matière prélevée significative ( $\approx 0,3g$  pour le carbone et  $0,1g$  pour l'oxygène). Par contre, compte tenu de sa résolution spatiale, l'analyse par microsonde électronique donnera une information strictement locale, à l'échelle du grain, de la teneur en oxygène. Par la suite, la teneur en azote a été négligée car elle correspondait, pour tous les échantillons, à des valeurs inférieures à 0,1% c'est-à-dire dans l'erreur de mesure de l'analyse. La teneur en zirconium (pourcentage



massique) a été calculée en tenant compte de l'analyse élémentaire de l'oxygène et du carbone et en utilisant le principe de la conservation de la masse pour une composition  $ZrC_xO_y$  :

$$Zr_{wt.\%} = 100 - C_{wt.\%} - O_{wt.\%} \quad \text{Eq 22}$$

Les résultats des différentes analyses sont présentés dans le tableau 6.

| Stœchiométrie théorique               | Composition théorique |       |        | Microsonde électronique<br>O (%) | Analyse chimique élémentaire |              |                |      |      |   |                                | DRX                     |                        | BET<br>$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) |
|---------------------------------------|-----------------------|-------|--------|----------------------------------|------------------------------|--------------|----------------|------|------|---|--------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------------|
|                                       | O (%)                 | C (%) | Zr (%) |                                  | O (%)                        | C (%)        | Zr calculé (%) | C/Zr | O/Zr | Stœchiométrie   | C <sub>libre</sub> calculé (%) | Paramètre de maille (Å) | Teneur en zirconie (%) |                                      |
| ZrC <sub>1,00</sub>                   | 0,00                  | 11,63 | 88,37  | 0,70 ± 0,03                      | 0,69 ± 0,04                  | 11,23 ± 0,05 | 88,08          | 0,97 | 0,04 | ZrC <sub>0,97</sub> O <sub>0,04</sub><br>ZrC <sub>0,96</sub> O <sub>0,04</sub> ** | 0,2                            | 4,698 ± 0,001           | 0                      | 1,40                                 |
| ZrC <sub>0,95</sub> O <sub>0,05</sub> | 0,77                  | 11,03 | 88,20  | 0,83 ± 0,05                      | 0,72 ± 0,05                  | 10,9 ± 0,03  | 88,38          | 0,94 | 0,05 | ZrC <sub>0,94</sub> O <sub>0,05</sub>   | 0                              | 4,695 ± 0,001           | 0                      | 1,15                                 |
| ZrC <sub>0,90</sub> O <sub>0,10</sub> | 1,54                  | 10,43 | 88,03  | 1,13 ± 0,09                      | 1,11 ± 0,07                  | 10,37 ± 0,03 | 88,52          | 0,89 | 0,07 | ZrC <sub>0,89</sub> O <sub>0,07</sub>   | 0                              | 4,688 ± 0,001           | 0                      | 1,15                                 |
| ZrC <sub>0,85</sub> O <sub>0,15</sub> | 2,31                  | 9,83  | 87,86  |                                  | 1,55 ± 0,06                  | 9,77 ± 0,02  | 88,68          | 0,84 | 0,10 | ZrC <sub>0,84</sub> O <sub>0,10</sub>   | 0                              | 4,683 ± 0,001           | 0                      |                                      |
| ZrC <sub>0,80</sub> O <sub>0,20</sub> | 3,08                  | 9,24  | 87,69  | 2,12 ± 0,35                      | 2,01 ± 0,10                  | 9,24 ± 0,04  | 88,75          | 0,79 | 0,13 | ZrC <sub>0,79</sub> O <sub>0,13</sub>   | 0                              | 4,680 ± 0,001           | 0                      | 1,12                                 |
| ZrC <sub>0,70</sub> O <sub>0,30</sub> | 4,60                  | 8,05  | 87,35  |                                  | 2,70 ± 0,13                  | 8,47 ± 0,05  | 88,83          | 0,72 | 0,17 | ZrC <sub>0,72</sub> O <sub>0,17</sub><br>ZrC <sub>0,74</sub> O <sub>0,14</sub> ** | 0                              | 4,679 ± 0,001           | ≈ 1,8                  |                                      |
| ZrC <sub>0,60</sub> O <sub>0,40</sub> | 6,10                  | 6,87  | 87,02  |                                  | 3,69 ± 0,15                  | 7,56 ± 0,10  | 88,75          | 0,65 | 0,24 | ZrC <sub>0,65</sub> O <sub>0,23</sub><br>ZrC <sub>0,67</sub> O <sub>0,17</sub> ** | 0                              | 4,679 ± 0,001           | ≈ 3,5                  |                                      |
| ZrC <sub>0,50</sub> O <sub>0,50</sub> | 7,60                  | 5,71  | 86,69  |                                  | 5,54 ± 0,07                  | 6,74 ± 0,04  | 87,72          | 0,58 | 0,36 | ZrC <sub>0,58</sub> O <sub>0,36</sub><br>ZrC <sub>0,64</sub> O <sub>0,18</sub> ** | 0                              | 4,679 ± 0,001           | ≈ 10                   |                                      |

\* stœchiométrie corrigée pour l'estimation de la teneur en carbone libre  
\*\* stœchiométrie corrigée par l'estimation de la teneur en zirconie

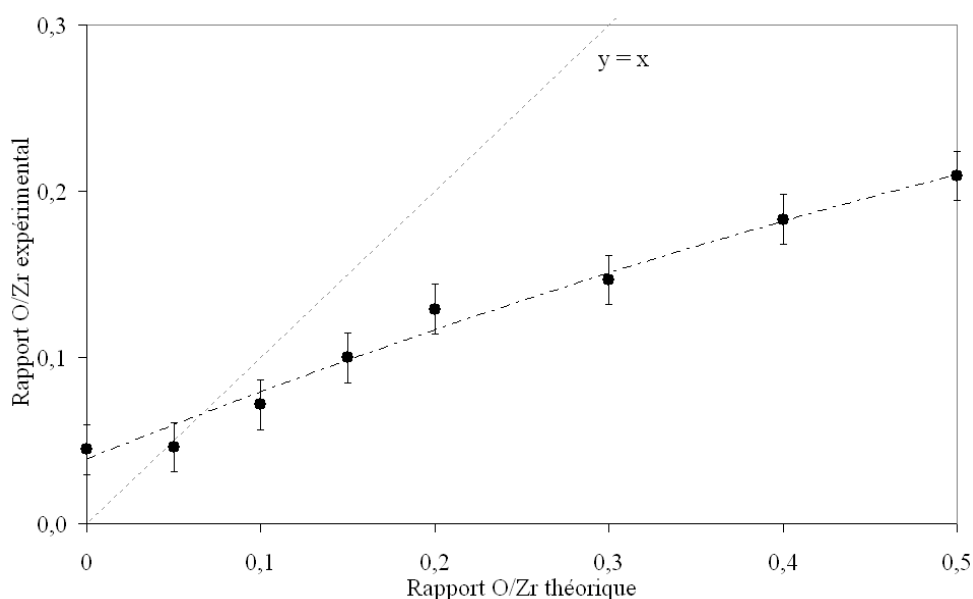
**Tableau 6 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus (pourcentages massiques) à partir de différentes techniques d'analyse pour les poudres synthétisées (stœchiométries théoriques).**

### c) Teneur en oxygène

Une première correction dans le calcul des stœchiométries  $ZrC_xO_y$  a été appliquée aux échantillons contenant de la zirconie résiduelle en fin de traitement thermique (cf. supra). Rappelons en effet que pour les compositions initiales les moins riches en carbone (*i.e.* ZrC<sub>0,70</sub>O<sub>0,30</sub>, ZrC<sub>0,60</sub>O<sub>0,40</sub> et ZrC<sub>0,50</sub>O<sub>0,50</sub>), la présence de zirconie doit être prise en compte dans l'interprétation des données issues de l'analyse chimique car le pourcentage d'oxygène mesuré intègre à la fois l'oxygène participant à la composition de l'oxycarbure ( $ZrC_xO_y$ ) et l'oxygène relatif à la composition de la zirconie (ZrO<sub>2</sub>). Le tableau 6 reporte donc les pourcentages massiques de zirconie estimés pour ces compositions à partir des analyses par diffraction des rayons X (Chapitre 2:III.3). Notons cependant que, compte tenu de l'imprécision de la détermination des pourcentages de zirconie, les stœchiométries corrigées reportées dans le tableau 6 (marquées \*\*) sont à considérer avec beaucoup de circonspection.

Si l'on compare les valeurs des teneurs en oxygène obtenues, il est à souligner que les deux techniques d'analyses utilisées (analyse élémentaire et microsonde) proposent des résultats très proches. En conséquence, la teneur en oxygène est constante à l'échelle locale (analyse microsonde) et à l'échelle globale (analyse élémentaire). Ce premier résultat atteste d'une certaine homogénéité de la composition chimique au sein de la poudre. Ce point est en accord avec les analyses de diffraction des rayons X qui ont démontré une forte homogénéité de la phase oxycarbure sur les différentes compositions (voir Fig. 30). Nous concluons donc que les poudres d'oxycarbure synthétisées présentent à la fois une homogénéité microstructurale et chimique (Fig. 30 et tableau 6). Cette double caractéristique constitue un point crucial pour la qualité des poudres. Rappelons en effet que la constance de la morphologie et de la composition chimique sont des conditions souhaitées pour obtenir après frittage des céramiques monolithiques présentant des microstructures homogènes.

La figure 33 montre que pour les différentes stœchiométries d'oxycarbure visées, les taux d'oxygène mesurés suivent la tendance donnée par la composition théorique.



**Figure 33 : Courbe montrant l'évolution du rapport O/Zr expérimental en fonction de sa valeur théorique pour les différentes compositions des phases oxycarbures  $ZrC_xO_{1-x}$ .**

Cependant, les valeurs expérimentales divergent de manière très significative des valeurs théoriques attendues. En effet, la figure 33 montre que même en présence d'un excès de carbone dans le mélange de départ (*i.e.*  $ZrC_{1,00}$ ), la teneur en oxygène dans le réseau du carbure reste supérieure ou égale à  $O/Zr = 0,04$ , et ce malgré un traitement thermique prolongé. Il semble donc extrêmement difficile, dans ces conditions, de synthétiser un oxycarbure avec un rapport O/Zr inférieur à 0,04-0,05 par carboréduction de la zircone.

En ce qui concerne les plus fortes teneurs en oxygène, les rapports O/Zr mesurés s'écartent drastiquement des rapports théoriques. En effet, comme nous l'avons déjà signalé auparavant, les valeurs expérimentales du rapport O/Zr semblent converger vers une limite de solubilité de l'oxygène dans le carbure qui correspondrait à une valeur du rapport O/Zr  $\approx 0,15-0,2$  (Fig. 33). De plus, au-delà de O/Zr  $\approx 0,15$  (O/Zr = 0,2 théorique) la composition de l'oxycarbure correspond à un domaine de stabilité biphasé :  $ZrC_xO_y + ZrO_2$ . Cette limite de solubilité de l'oxygène dans l'oxycarbure semble un peu en deçà de celle reportée par Barnier *et al.* [43] pour une réaction à 2000°C entre ZrC et  $ZrO_2$ , soit O/Zr = 0,26 ( $ZrC_{0,64}O_{0,26}$ ) ; mais assez proche du rapport O/Zr = 0,14 ( $ZrC_{0,83}O_{0,14}$ ) déterminé par Ouensanga *et al.* [12] pour une réaction entre  $ZrO_2$  et C à 1555°C. On peut toutefois remarquer que les compositions chimiques obtenues lors de notre étude sont globalement en bon accord avec ces deux travaux (Fig. 34). Dans le détail, la position exacte des domaines de stabilité (*e.g.* solubilité de l'oxygène dans  $ZrC_xO_y$ ) est influencée par les conditions de synthèse (température et atmosphère du four).

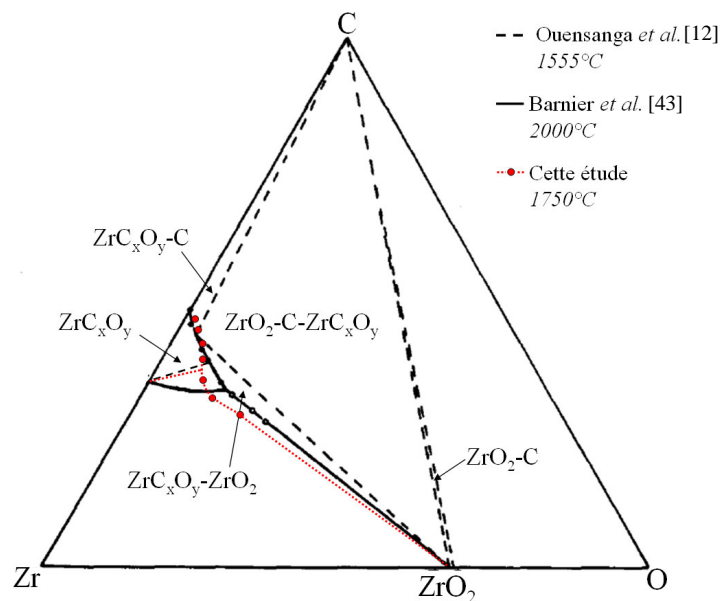


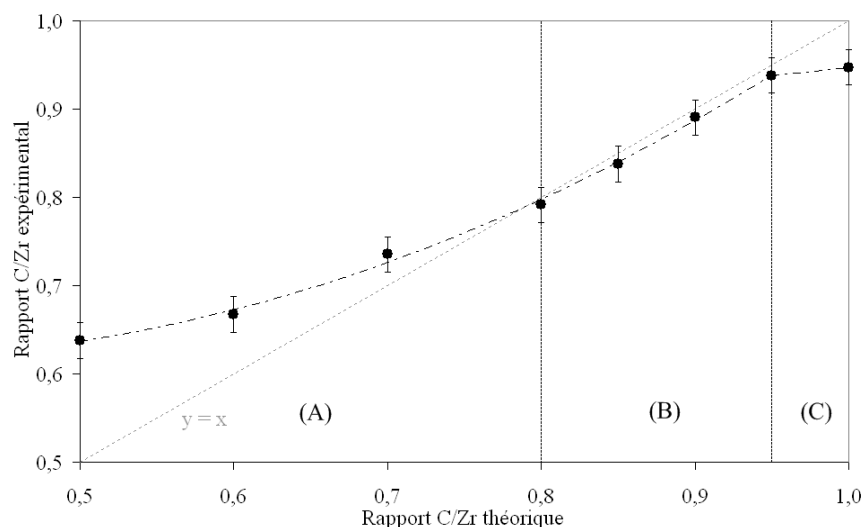
Figure 34 : Diagramme ternaire reportant les compositions des phases oxycarbures synthétisées [12, 43].

La solubilité de l'oxygène semblant prendre un maximum à O/Zr  $\approx 0,15-0,20$ , ceci explique que les compositions les plus riches en oxygène visées ne puissent être atteintes lors de la synthèse. De plus, le fait que le réseau cristallin de l'oxycarbure puisse admettre des lacunes peut expliquer, la divergence du taux d'oxygène par rapport aux valeurs théoriques visées les moins riches en oxygène. En effet, selon la littérature, plus le taux d'oxygène inséré dans le réseau est élevé et plus la quantité de lacunes stabilisées est importante [10, 43, 46]. La teneur en oxygène est donc inférieure à la teneur visée puisque l'équation utilisée pour la préparation des réactifs ne prend pas en compte la présence de lacunes dans le réseau de l'oxycarbure.

### d) Teneur en carbone

Il est important de noter que la somme des ratios C/Zr et O/Zr reste inférieure à 1, à l'exception de l'échantillon correspondant à la composition théorique  $ZrC_{1,00}$  qui admet une composition calculée de  $ZrC_{0,97}O_{0,04}$ . Bien entendu, une telle sur-stœchiométrie, qui imposerait la présence d'anions en interstitiel, est improbable. Cette anomalie s'explique cependant aisément par la présence de carbone libre observée par MET dans cette poudre (figure 32-b), ce dernier étant dosé au même titre que le carbone de constitution de l'oxycarbure lors de l'analyse globale par analyse élémentaire. En conséquence, la teneur en carbone de l'oxycarbure est surévaluée pour cet échantillon. En toute rigueur, la composition réelle correspond au mieux à une structure comportant 100% des sites octaédriques saturés, soit une composition proche de  $ZrC_{0,96}O_{0,04}$ . En fait, l'insertion d'oxygène mise en évidence précédemment dans cet échantillon ( $ZrC_{1,00}$ ) expliquerait alors la présence de carbone libre dans cette poudre. La teneur en carbone résiduel (*i.e.* carbone libre) peut être estimée à partir des analyses chimiques à 0,2% en masse.

Les résultats des analyses de compositions en carbone sont reportés graphiquement à la figure 35.



**Figure 35 : Courbe montrant l'évolution du rapport C/Zr expérimental en fonction de la valeur théorique pour une phase oxycarbure  $ZrC_xO_y$ .**

Ainsi, on peut remarquer trois tendances correspondant aux trois régions (A, B et C) reportées sur la figure 35.

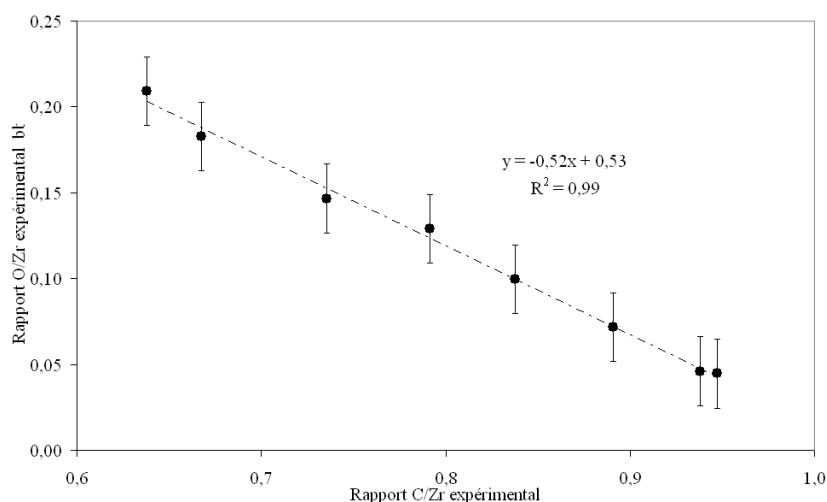
Région (A) : de la même façon que pour la teneur en oxygène, les compositions pour une valeur théorique de C/Zr inférieure à 0,80 (*i.e.*  $ZrC_{0,70}O_{0,30}$ ,  $ZrC_{0,60}O_{0,40}$  et  $ZrC_{0,50}O_{0,50}$ ), divergent des valeurs du rapport C/Zr théorique. Ce phénomène s'explique par la présence de zircone

résiduelle qui traduit que la composition chimique de l'oxycarbure attendu ne peut être thermodynamiquement atteinte (*i.e.* limite de solubilité de l'oxygène et du carbone).

Région (B) : les stœchiométries de rapport théorique C/Zr entre 0,80 et 0,95 présentent des valeurs très proches des ratios C/Zr visés. Ce résultat est en accord avec le fait que ces poudres présentent d'une part, une perte de masse après réaction relativement proche de la valeur théorique et, d'autre part, aucune trace de zircone résiduelle.

La région (C) : au-delà de  $C/Zr = 0,95$  (théorique), la teneur en carbone semble atteindre une valeur « palier » proche de 0,96. Ceci confirme le fait que le rapport O/Zr passe par un minimum de 0,04-0,05. La structure de l'oxycarbure la plus proche du carbure ( $ZrC_x$ ) semble donc atteindre un maximum de  $ZrC_{0,96}O_{0,04}$ .

Après une analyse séparée des teneurs en carbone et en oxygène, nous avons voulu savoir si une corrélation existait entre leurs évolutions respectives au sein des différentes compositions synthétisées. Si elle était mise en évidence, une telle corrélation confirmerait l'existence d'une solution solide de substitution. Ainsi, la figure 36 montre l'évolution des valeurs expérimentales du rapport O/Zr en fonction de C/Zr.



**Figure 36 : Courbe présentant l'évolution des rapports expérimentaux C/Zr et O/Zr.**

De toute évidence l'évolution des concentrations en oxygène sont corrélées à celles du carbone. La relation entre les deux compositions chimiques est décrite par une équation linéaire :

$$O/Zr = 0,53 - 0,52 \times C/Zr \quad \text{Eq 23}$$

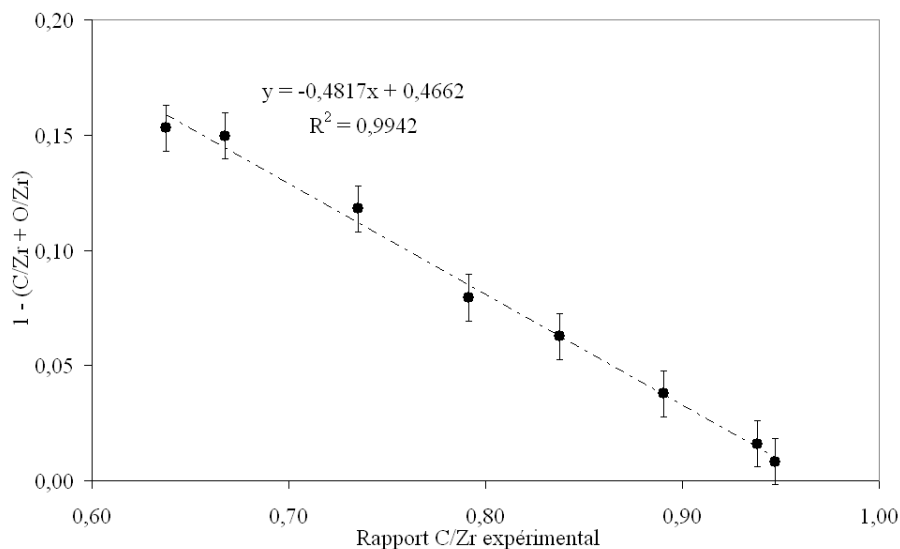
Ainsi, dans les conditions de synthèse utilisées lors de cette étude et dans le domaine de composition étudié, la stœchiométrie de l'oxycarbure obtenu, pourrait être raisonnablement estimée sous la forme d'une formule chimique du type :  $ZrC_xO_{0,53-0,52x}$  ou, de façon simplifiée

$ZrC_xO_{0,5-0,5x}$  ( $Zr_2C_{2x}O_{1-x}$ ). Il est difficile de comparer cette composition avec les données disponibles dans la littérature du fait de la grande diversité des méthodes de synthèse. Toutefois, cette relation semble cohérente en comparaison des différentes compositions  $ZrC_xO_y$  relevées dans la littérature [12, 43].

### e) Stabilisation de lacunes anioniques

Les formules chimiques obtenues expérimentalement (Tableau 6) présentent quasiment toutes la même caractéristique, une sous-stœchiométrie récurrente en anions. En effet, outre la composition théorique  $ZrC_1$ , tous les oxycarbures  $ZrC_xO_y$  présentent une somme  $x + y < 1$ . Ce résultat laisse supposer que ces oxycarbures soient lacunaires. Selon ces mêmes données expérimentales, il semble que la proportion de lacunes augmente (la somme  $x + y$  diminuant) avec la diminution du taux de carbone et l'augmentation du taux d'oxygène. On peut estimer que la proportion des lacunes du réseau de l'oxycarbure est égale à  $[1 - (C/Zr + O/Zr)]$ .

L'évolution de la différence  $[1 - C/Zr + O/Zr]$  en fonction du ratio expérimental  $C/Zr$  est présentée sur la figure 37.



**Figure 37 :** Courbe présentant l'évolution de  $[1 - (C/Zr + O/Zr)]$  en fonction du rapport  $C/Zr$ .

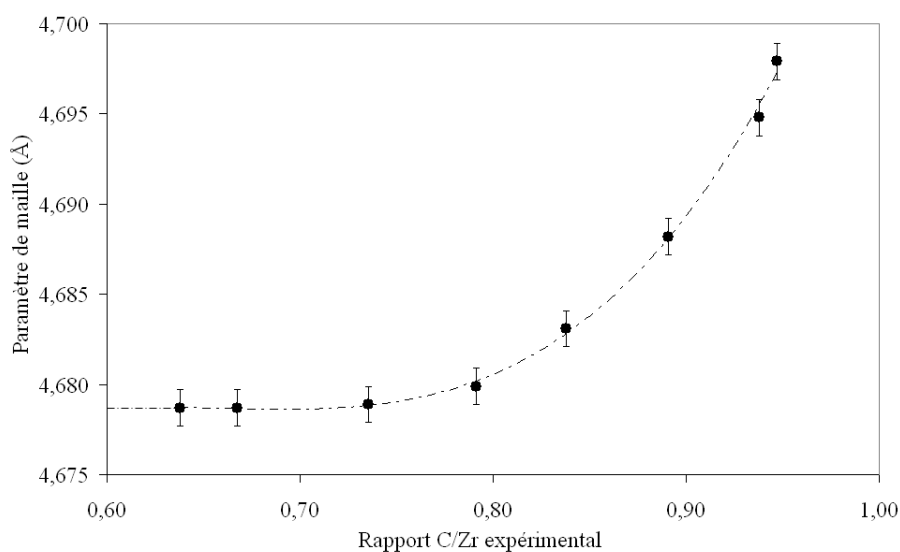
D'après cette figure, la proportion de lacunes évolue de façon linéaire en fonction de la teneur en carbone (et donc en oxygène). En outre, on peut remarquer que la proportion de lacunes est très proche de la proportion en oxygène, et qu'en conséquence ces défauts sont en proportions significatives dans le réseau de l'oxycarbure pour les fortes teneurs en oxygène.

Si l'on reprend alors les résultats précédents, la stœchiométrie de l'oxycarbure synthétisé peut finalement être représentée sous la forme  $ZrC_xO_{0,53-0,52x}$  ou sous une forme simplifiée

$ZrC_xO_{0,5-0,5x}□_{0,5-0,5x}$  ( $Zr_2C_{2x}O_{1-x}□_{1-x}$ ). Notons qu'une telle formule chimique ne revêt pas un caractère structural au sens où il ne s'agit pas du motif de la structure de l'oxycarbure. Cette formule simplifiée explicite l'idée d'une substitution couplée entre deux atomes de carbone et un atome d'oxygène plus une lacune. Si un tel mécanisme était avéré, la création d'une lacune de carbone liée à la substitution carbone $\leftrightarrow$ oxygène répondrait à un phénomène de minimisation d'énergie du réseau dont l'origine resterait à comprendre.

## 6. Evolution structurale

La stœchiométrie réelle des oxycarbures synthétisés ayant été préalablement caractérisée, nous proposons de définir un abaque susceptible de relier le paramètre de maille à la composition chimique pour les conditions de synthèse retenues dans le cadre de cette étude (Fig. 38). Comme il est traditionnellement proposé dans la littérature, la composition chimique de l'oxycarbure fait référence au rapport C/Zr.



**Figure 38 : Courbe présentant l'évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de zirconium en fonction du rapport C/Zr.**

La figure 38 montre que le paramètre de maille augmente régulièrement avec la teneur en carbone, sa valeur maximale étant atteinte pour la composition la plus riche (C/Zr  $\approx$  0,96). Cette figure montre également que les trois compositions d'oxycarbures les plus riches en oxygène (C/Zr < 0,75) présentent des paramètres de maille identiques ( $a \approx 4,679$  Å) malgré des stœchiométries *a priori* assez différentes (*i.e.*  $ZrC_{0,74}O_{0,14}$ ,  $ZrC_{0,67}O_{0,17}$  et  $ZrC_{0,64}O_{0,18}$ ). Notons cependant que dans ces oxycarbures, la détermination de la stœchiométrie est difficile à appréhender (teneur en oxygène) du fait de la présence de zircone. En effet, rappelons que

l'établissement des stœchiométries est tributaire de l'estimation du pourcentage de zircone établie par diffraction des rayons X.

## 7. Conclusion et discussion

Cette étude de la synthèse du carbure de zirconium a permis de définir un protocole expérimental afin de synthétiser des poudres d'oxycarbure fines ( $\varnothing_m \approx 0,5\mu\text{m}$ ) et exemptes de phases secondaires (selon les domaines d'existence). De plus, la synthèse par carboréduction de la zircone a permis d'obtenir des oxycarbures de composition chimique contrôlée en carbone et oxygène sur un large domaine de composition.

Le couplage des méthodes d'analyse chimiques à l'échelle globale (analyse élémentaire) et locale (microsonde) a permis d'estimer la composition chimique des oxycarbures avec une bonne cohérence de résultats. Cependant, une telle approche n'est rigoureusement applicable que lorsque la poudre d'oxycarbure de zirconium est exempte de phases secondaires. En effet, dans le cas contraire, la détermination précise de la composition est plus délicate car elle nécessite des calculs de correction qui imposent de connaître avec précision les pourcentages de phases secondaires ( $ZrO_2$  et  $C_{\text{libre}}$ ). Concernant la présence de l'oxygène au sein du réseau de l'oxycarbure, sa teneur mesurée dans les compositions ne contenant pas de zircone (*i.e.* compositions riches en carbone) provient uniquement de l'oxygène de structure de l'oxycarbure  $ZrC_xO_y$ . En effet, on pourrait supposer que l'oxygène se trouve chimiquement adsorbé en surface des particules d'oxycarbure. Toutefois, une couche atomique d'oxygène ne représenterait au pire que 0,02% en masse sur une particule élémentaire ( $\varnothing = 0,5\mu\text{m}$ ) dont tous les atomes de zirconium en surface seraient liés à un atome d'oxygène. Cette teneur en oxygène est négligeable par rapport aux concentrations mesurées sur les échantillons d'oxycarbure et ce quelle soit la composition chimique envisagée. Les teneurs en oxygène déterminées sont donc caractéristiques d'un oxygène de structure ( $ZrC_xO_y$ ).

Par ailleurs, les résultats obtenus lors de cette étude démontrent que la méthode de synthèse par carboréduction ne permet pas de former un carbure pur exempt d'oxygène, mais au mieux un oxycarbure à faible teneur en oxygène de composition proche de  $ZrC_{0,96}O_{0,04}$ .

La synthèse de plusieurs compositions d'oxycarbures a permis de mettre en évidence les domaines de stabilité des différentes phases issues de la réaction de carboréduction :

- oxycarbure + carbone libre au-dessus de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ,
- oxycarbure seul entre  $ZrC_{0,80}O_{0,15}$  et  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ,
- oxycarbure + zircone au-dessous de  $ZrC_{0,80}O_{0,15}$ .



Les résultats obtenus par analyse chimique du carbone et de l'oxygène montrent que pour l'établissement des stœchiométries  $ZrC_xO_y$ , les différentes relations de remplissage des sites peuvent être considérées comme linéaires dans le domaine de composition étudié. La composition moyenne de l'oxycarbure de zirconium peut alors s'exprimer selon  $ZrC_xO_{0,53-0,52x}□_{0,47-0,48x}$  ou sous une forme simplifiée  $ZrC_xO_{0,5-0,5x}□_{0,5-0,5x}$  ( $Zr_2C_{2x}O_{1-x}□_{1-x}$ ). Ce modèle simplifié sous-entend que la proportion de lacunes peut être élevée dans les oxycarbures puisque leur concentration est du même ordre que celle en oxygène, particulièrement pour les compositions intermédiaires ( $0,80 < C/Zr < 0,90$ ).

Si la présence de lacunes dans les oxycarbures de zirconium est un fait avéré [12, 41, 43, 46], leur position dans la maille cristalline n'a fait l'objet d'aucune étude structurale. En raisonnant par analogie avec les carbures, au sein desquels l'ordonnement des lacunes en sites octaédriques a clairement été identifié (Chapitre 1:1.2), il est possible de supposer que ces défauts occupent un site équivalent (octaédrique) dans les oxycarbures. Cette hypothèse est accréditée par les relations linéaires des évolutions des concentrations en carbone, oxygène et lacunes mises en évidence par les analyses chimiques. Dans la suite de ce mémoire, consacrée aux résultats obtenus sur les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse par carboréduction, une attention particulière sera néanmoins portée sur l'étude du réseau réciproque des oxycarbures afin de mettre en évidence d'éventuelles surstructures ou phénomènes diffus susceptibles de fournir des informations structurales sur la mise en ordre de l'oxygène et des lacunes dans le réseau des oxycarbures.



**Chapitre 3 : Mécanismes de carboréduction de  
la zircone**



# Chapitre 3 : Mécanismes de carboréduction de la zirconie

Ce chapitre porte sur une première approche, par microscopie électronique en transmission, de la détermination des mécanismes de formation du carbure de zirconium lors de la carboréduction de la zirconie. En particulier, les réactifs et les produits de réactions ont été observés à plusieurs degrés d'avancement de la réaction afin d'identifier les mécanismes élémentaires intervenant lors de la carboréduction.

## I. Contexte structural

La zirconie ( $\text{ZrO}_2$ ) existe sous différentes formes polymorphiques. A haute température, la zirconie de variété cubique présente une structure de type fluorine ( $\text{Fm-3m}$ ,  $a_C = 5,135\text{\AA}$ ). Rappelons que dans cette structure les cations sont agencés selon un réseau cubique à faces centrées dont tous les sites tétraédriques sont occupés par l'oxygène. L'environnement anionique autour de chaque zirconium est cubique définissant des polyèdres  $\text{ZrO}_8$  liés par arêtes (coordination [8]) tandis que chaque anion se situe au centre de tétraèdres  $\text{OZr}_4$ . Tous les autres polymorphes de la zirconie dérivent plus ou moins de cette structure cubique. En particulier, lors de son refroidissement elle subit deux transitions ferroélastiques, évoluant successivement lors de l'abaissement en température vers une structure tétragonale ( $\text{P4}_2/\text{nmc}$ ) [172] puis vers une structure monoclinique ( $\text{P2}_1/\text{c}$ ) [173].

Dans la structure du carbure de zirconium  $\text{ZrC}_x$  (ou oxycarbure  $\text{ZrC}_x\text{O}_y$ ), les atomes de zirconium forment ici encore un réseau cubique faces centrées ( $\text{Fm-3m}$ ,  $a \approx 4,7\text{\AA}$ ), mais dans ce cas, les atomes de carbone occupent les sites octaédriques. Les atomes de zirconium sont donc en coordination [6] avec le carbone et les octaèdres  $\text{ZrC}_6$  sont liés par arêtes. Ce rappel structural met deux conclusions importantes et contradictoires en exergue.

D'une part, le produit (carbure) et le réactif (oxyde) présentent le même sous réseau cubique faces centrées de cations. Un mécanisme possible de transformation serait de conserver ce sous réseau au cours du processus de carboréduction en opérant un processus interdiffusionnel entre

oxygène (sortant) et carbone (entrant). Ce type de réaction conservant une partie de la structure porte le nom de transformation *topotactique*.

D'autre part, la liaison O-Zr présente un caractère iono-covalent qui, bien que très covalent, diffère fortement de la liaison C-Zr qui présente également un caractère métallique. Aussi, les coordinences du zirconium diffèrent de façon cardinale entre les deux structures et, cette remarque suggère que la transformation de la zirconie en carbure fasse plutôt appel à un mécanisme purement *reconstructif* avec nucléation puis croissance.

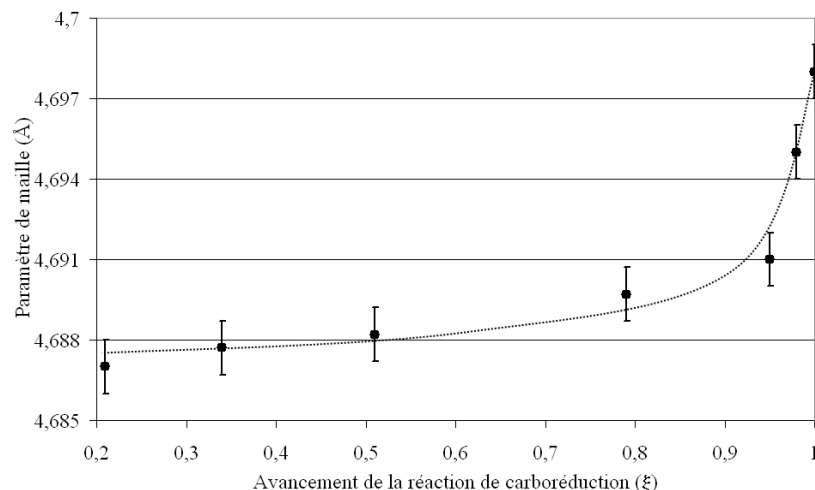
Les seuls travaux abordant les mécanismes réactionnels de la carboréduction de la zirconie reposent sur des approches globales de type thermodynamique et/ou cinétique [45, 75, 76] et traitent donc d'informations macroscopiques sur la réaction. A ce jour, aucune étude locale et structurale des mécanismes réactionnels n'a été abordée. Cette démarche est pourtant primordiale car riche en informations sur l'identification des mécanismes élémentaires de la carboréduction et constitue donc l'objet de la suite de ce travail.

## II. Evolution du paramètre de maille de l'oxycarbure en fonction du degré d'avancement de la réaction ( $\xi$ )

Lors de l'étude préliminaire du mélange  $ZrO_2/C$  (77,96wt.%  $ZrO_2$  + 22,04wt.% C :  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  théorique) destinée à l'optimisation du traitement thermique en four (Chapitre 2:II), un premier examen visuel des diagrammes de diffraction des rayons X (Figs. 23 et 24) obtenus sur six échantillons présentant des degrés d'avancements distincts ( $\xi = 0$ ,  $\xi = 0,35$ ,  $\xi = 0,50$ ,  $\xi = 0,80$ ,  $\xi = 0,98$  et  $\xi = 1,00$ ), nous avait conduit à conclure que les raies caractéristiques de l'oxycarbure se déplaçaient vers les faibles angles et qu'en conséquence le paramètre de maille évoluait avec l'avancement de la réaction de carboréduction.

Lors d'une première étape dans l'analyse des mécanismes réactionnels, nous avons voulu quantifier cette tendance en calculant les paramètres de maille des différents oxycarbures par un affinement de Rietveld mené sur ces diffractogrammes. L'évolution des paramètres de maille avec le degré d'avancement de la réaction fait l'objet de la figure 39.

Ces résultats confirment que le paramètre de maille évolue très peu en dessous de  $\xi = 0,80$  et qu'il augmente de façon très significative pour des valeurs d'avancement comprises entre 0,80 et 1. Ce résultat confirme ceux obtenus lors des études cinétiques antérieures [45, 75, 76], à savoir que la réaction de carboréduction semble se produire selon deux mécanismes distincts.



**Figure 39 : Paramètre de maille de la phase oxycarbure de zirconium en fonction de l'avancement de la réaction.**

La première partie de la réaction jusqu'à  $\xi = 0,80$  conduit à une phase oxycarbure dont la composition évolue peu (oxycarbure intermédiaire réactionnel) puis une seconde étape correspondant à la carburation de l'oxycarbure intermédiaire, accompagnée d'une élévation drastique du paramètre de maille, semble indiquer une forte modification de composition en fin de réaction. La composition de l'oxycarbure intermédiaire peut être déterminée à partir des résultats d'analyse chimique élémentaire (Chapitre 2:III.5) en fonction du paramètre de maille pour un avancement  $0,2 < \xi < 0,5$  ( $a \approx 4,688 \text{ \AA}$ ). Sur la base de ces résultats, la phase oxycarbure intermédiaire correspondrait à une composition proche de  $\text{ZrC}_{0,89}\text{O}_{0,07}\square_{0,04}$ .

Une première approche des mécanismes de formation du carbure de zirconium par carboréduction a été réalisée à l'aide de la microscopie électronique en transmission pour tenter de mieux comprendre ces deux étapes de la synthèse.

## III. Etude des mécanismes réactionnels par microscopie électronique en transmission

### 1. Démarche scientifique

Cette étude a été menée sur des échantillons dont la composition théorique avant traitement thermique  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$  (77,96 wt.%  $\text{ZrO}_2$  + 22,04 wt.% C) permet d'obtenir un oxycarbure de composition  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  (Chapitre 2:III.5.b). Notons que cette même composition avait déjà été

prise pour référence pour étalonner le protocole de synthèse des poudres (Chapitre 2:II.5). Aussi, après établissement de ce protocole, un échantillonnage exhaustif présentant des degrés d'avancement intermédiaires ( $\xi = 0,35$ ,  $\xi = 0,50$ ,  $\xi = 0,80$ ) était à notre disposition pour une étude par MET.

Il est cependant nécessaire de souligner que ce type d'échantillon présentant un degré d'avancement intermédiaire n'est pas, par définition, à l'équilibre thermodynamique. Aussi, dans chaque échantillon, l'avancement local de la réaction est en général réglé par des facteurs cinétiques. Dans ce cas, différents stades de la réaction au sein d'un même échantillon peuvent être observés simultanément. Cette remarque est importante car elle amène à penser que l'intégralité de cette étude puisse, dans un premier temps, se concentrer sur un seul type d'échantillon (une seule valeur de  $\xi$ ), échantillon au sein duquel les différents stades de la réaction seraient observables. Un premier examen rapide de ces trois types d'échantillons indique que le degré d'avancement le plus élevé est caractérisé par une microstructure assez homogène, suggérant que les prémices de la réaction puissent avoir été oblitérées. Les deux autres degrés d'avancement ( $\xi = 0,35$ ,  $\xi = 0,50$ ) montrent une plus grande variété microstructurale et apparaissent tous deux de bons candidats pour une telle étude. Cependant, une des clefs de la compréhension des mécanismes réactionnels est de bien cerner les premiers instants de la réaction et c'est la raison pour laquelle nous avons effectué une première étude approfondie sur l'échantillon traité 30 min à 1600°C ( $\xi = 0,35$ ). D'après les résultats de DRX (Chapitre 2:II.3), cette poudre ( $\xi = 0,35$ ) comporte à la fois les produits et les réactifs de la réaction de carboréduction ( $C$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrC_xO_y$ ) en proportions importantes.

Comme nous l'avons signalé précédemment dans le premier paragraphe de ce chapitre, une des questions clefs sera de préciser si cette réaction de carboréduction procède d'une transformation *topotactique* de la zircon en carbure, c'est-à-dire d'un mécanisme plutôt conservatif, ou au contraire d'une transformation purement *reconstructive* faisant appel à un mécanisme de nucléation-croissance de l'oxycarbure.

Avant de caractériser les microstructures en cours de réaction, il est nécessaire de déterminer les principales caractéristiques morphologiques et structurales du produit final (*i.e.*  $ZrC_{0,94}O_{0,05} \square_{0,01}$ ) obtenu en fin de réaction ( $\xi = 1$ ). Ces observations constituent en effet un état de référence vers lequel va tendre le système réactionnel. Par ailleurs, les caractéristiques morphologiques et structurales des poudres de départ ( $\xi = 0$ ) ont été préalablement décrites dans le chapitre 2:I.



## 2. Avancement final : $\xi = 1$

Après la réaction totale ( $\xi = 1$ ), la poudre d'oxycarbure se présente sous la forme de cristallites à la morphologie arrondie et présentant une surface relativement lisse (Fig. 40).

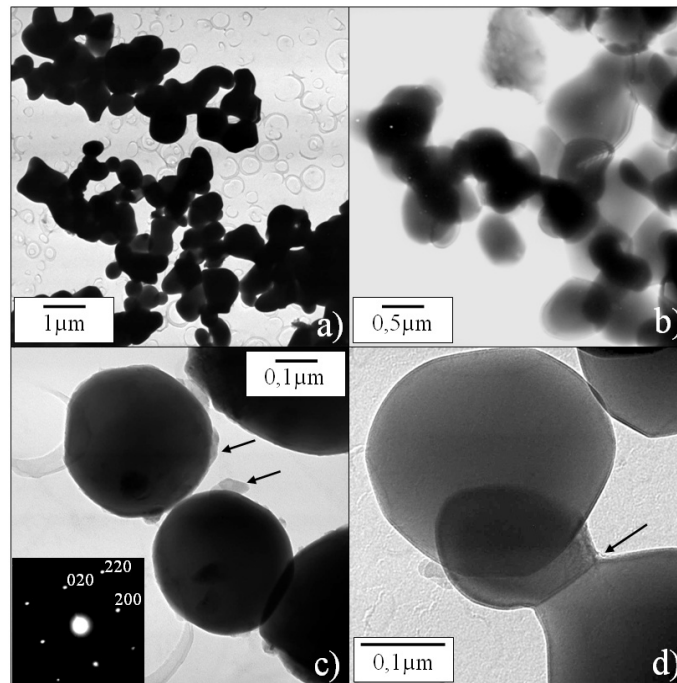


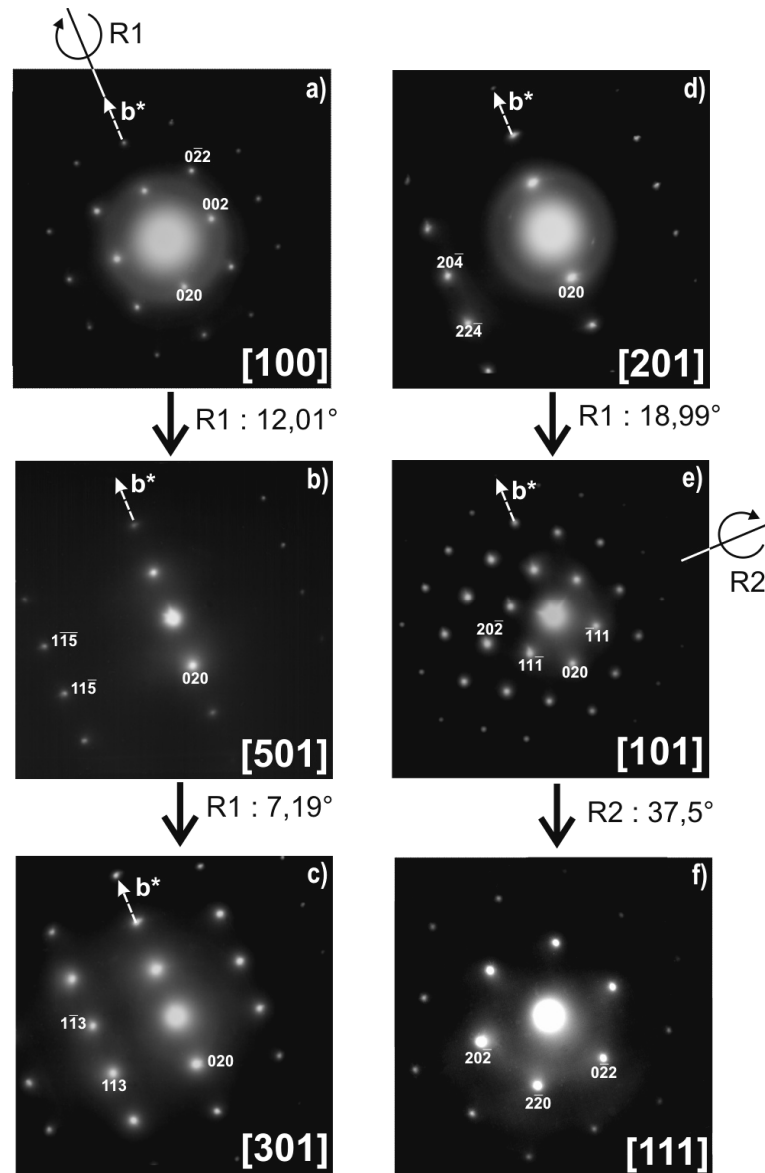
Figure 40 : a), b), c), d) Micrographies MET à différents grossissements de la poudre d'oxycarbure de zirconium en fin de réaction ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ,  $\xi = 1$ ).

Cette poudre ne possède plus aucune trace de carbone résiduel (Fig. 40-a). Par contre, certaines cristallites montrent parfois la présence d'un composé amorphe greffé sur leur pourtour (Fig. 40-c : voir flèches) sous la forme de petits îlots discontinus. Cette observation reste rare au sein de la poudre mais il ne s'agit en aucun cas de résidus des balles de carbone turbostratique présentes en début de réaction. Cette caractéristique microstructurale sera abordée lors de la discussion qui clôturera ce chapitre.

Les cristallites d'oxycarbure sont exemptes de défauts structuraux comme en attestent les particules observées à fort grossissement sur la figure 40-d. En effet, outre la présence de joints de grains (Fig. 40-d : voir flèche) inhérents au pré-frittage, aucun contraste de défauts plans, parois d'antiphase où de dislocations n'est mis en évidence. Le fait que les cristallites originelles soient exemptes de défauts constitue une caractéristique importante car tout défaut ultérieurement présent dans les céramiques frittées verra son origine attribuée au processus de frittage.

Une étude exhaustive du réseau réciproque du carbure a été entreprise par diffraction en faisceau parallèle dans le but de mettre en évidence la présence éventuelle de phénomènes diffus, voire de surstructure, relatifs à la présence de l'oxygène dans le réseau du carbure. Une cartographie

du réseau de l'oxycarbure de zirconium de composition  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  ( $\xi = 1$ ) a été obtenue et les principaux diagrammes de diffraction recueillis sont reportés sur la figure 41.



**Figure 41 : Diagrammes de diffraction des électrons obtenus en aire sélectionnée montrant le réseau réciproque de l'oxycarbure de zirconium ( $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$ ,  $\xi = 1$ ).**

Cette cartographie comporte les plans réciproques principaux du carbure, plans qui ne manqueraient pas d'être affectés si une surstructure existait. Tous les diagrammes de diffraction des électrons obtenus par sélection d'aire sur de nombreuses cristallites de la poudre s'indexent parfaitement sur la base de la maille du carbure cubique. Aucune tache de surstructure ni aucun phénomène diffus n'est jamais observé dans les diagrammes malgré une exposition volontairement prolongée des négatifs. En résumé, le réseau réciproque de l'oxycarbure de zirconium de composition  $ZrC_{0,94}O_{0,05}$  correspond parfaitement à celui du carbure de zirconium ( $ZrC_x$ ) et la

présence de l'oxygène ne semble donc pas entraîner la formation de défauts structuraux visibles dans le réseau cristallographique du carbure.

### 3. Avancement intermédiaire : $\xi = 0,35$

A ce stade d'avancement de la réaction de carboréduction, des grappes de carbone turbostratique, semblables à celles mises en évidence dans la poudre de noir de fumée initiale (Fig. 15), sont encore largement visibles comme l'illustre la vue générale portée à la figure 42.

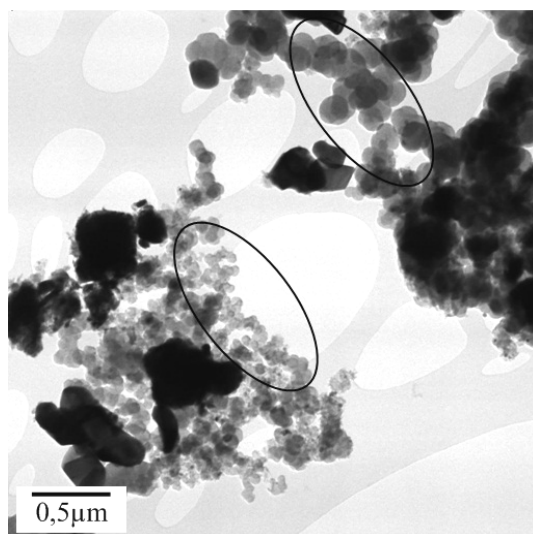


Figure 42 : Micrographie MET d'une vue général du mélange traité à 1600°C pendant 30min ( $\xi = 0,35$ ).

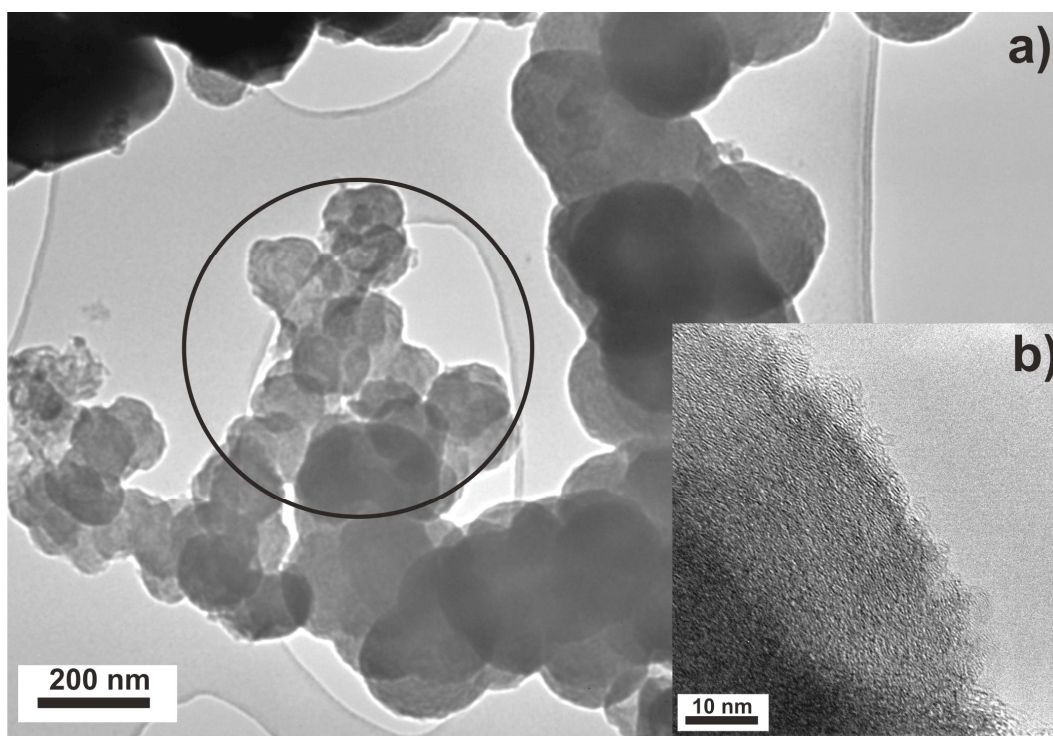
Sur cette figure, les cristallites en contraste plus sombre sont principalement des grains de zircon (forme anguleuse et irrégulière) et des particules d'oxycarbure (morphologie arrondie).

#### a) Observations du carbone

La figure 42 montre que si dans certaines régions de l'échantillon les balles de carbone turbostratique originelles, dont la taille avoisine toujours 200-250 nm, sont bien présentes (Fig. 42 : région cerclée en haut), elles coexistent avec d'autres régions au sein desquelles une forte réduction de la taille des balles de carbone est mise en évidence (Fig. 42 : région cerclée en bas). Cette observation atteste qu'une amorce franche de la réaction a bien eu lieu.

La figure 43 est une observation à plus fort grandissement permettant de mieux visualiser ce phénomène. Sur cette figure, des balles de carbone non affectées par la réaction, encore caractérisées par leur surface relativement lisse, sont observables sur la membrane de carbone (Fig. 43-a : partie de droite). Elles côtoient une région (Fig. 43-a : région cerclée) au sein de

laquelle les balles de carbone ont d'une part, une taille fortement réduite et présentent, d'autre part, une surface beaucoup plus irrégulière. Le carbone semble donc avoir été consommé.



**Figure 43 :** a) Vue générale d'une zone contenant du carbone sous forme de grappe. A gauche, zone cerclée montrant un carbone déstructuré et, à droite, balles de carbone lisses originelles n'ayant pas réagi. b) Image haute résolution d'une balle de carbone à la surface déchiquetée.

Une image haute résolution obtenue en périphérie d'une de ces particules montre que ces balles de carbone présentent une surface très déchiquetée, ce qui se traduit structuralement par le fait que l'empilement des feuillets de graphite est très perturbé (Fig. 43-b). Cette décomposition en surface des particules de carbone peut être observée de manière récurrente dans la préparation.

### *b) Observations de la zircon*

Les cristallites de  $ZrO_2$  observées dans cet échantillon ( $\xi = 0,35$ ) présentent une morphologie radicalement différente de celle de la poudre initiale (Fig. 44). En effet, les cristaux de zircon ne sont plus xénomorphes (*i.e.* sans forme propre) mais ils sont délimités par des faces cristallines parfaitement exprimées (Fig. 44-a-c), ce qui contraste avec les observations réalisées sur la poudre de départ (Fig. 19). Ces cristallites de zircon ont donc acquis leur caractère automorphe (*i.e.* exprimant des faces cristallines) au cours du traitement de carboréduction. Le diagramme de diffraction des électrons (Fig. 44-b) obtenu sur cette cristallite (Fig. 44-a) s'indexe parfaitement avec la maille monoclinique  $P2_1/c$  de la zircon. Les faces cristallographiques exprimées sont ici

redressées (absence de franges d'égale épaisseur) et peuvent donc être indexées. Ces facettes sont de trois types : (100), (111) et  $(\bar{1}11)$ .

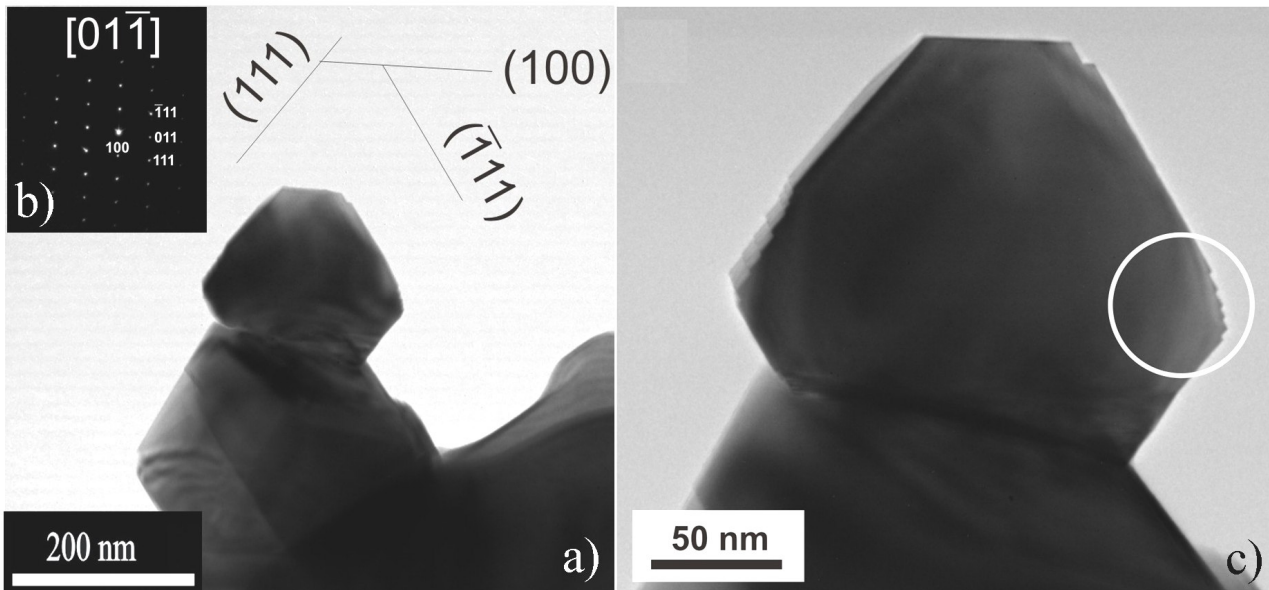


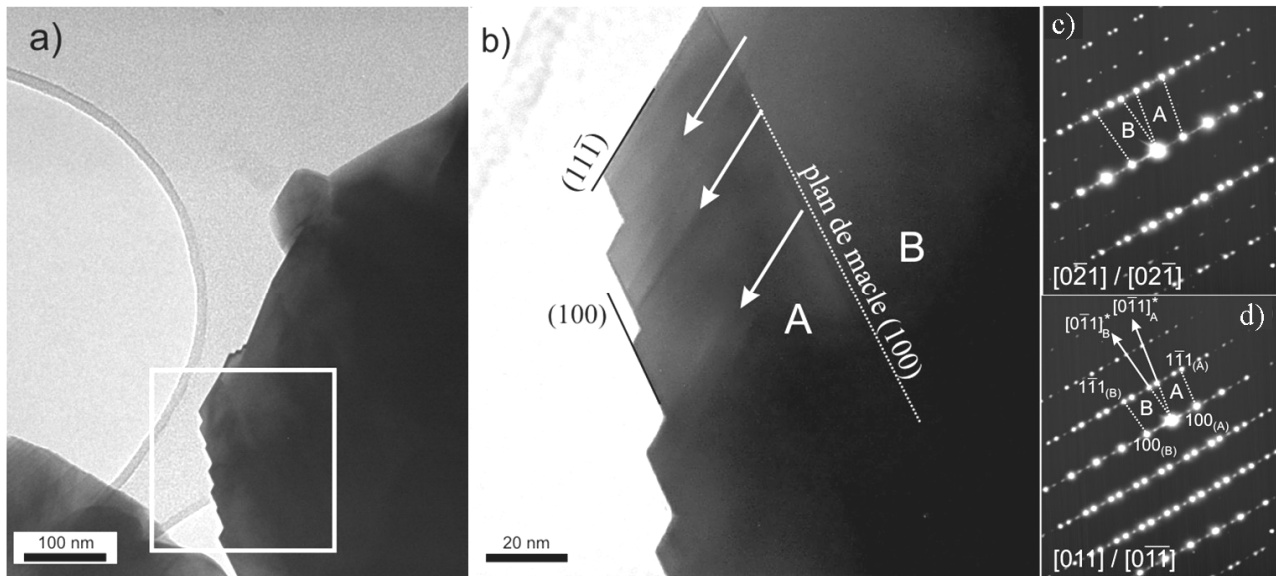
Figure 44 : a), c) Particule de zircon à différents grossissements, b) diagramme de diffraction associé à a).

Un agrandissement du cristal de zircon permet de mettre en évidence l'existence de marches sur la face cristalline  $(\bar{1}11)$  (Fig. 44-c : région cerclée). Ces marches correspondent habituellement à des bordures de croissance mais, compte tenu de la réaction étudiée, pourraient plus probablement traduire le mécanisme de déstabilisation de la zircon.

Dans ce contexte, une observation plus fine de ces marches a donc été réalisée pour mieux comprendre les raisons de leur existence. Tout d'abord, signalons que cette microstructure n'est en aucun cas occasionnelle. En effet, chaque cristal de zircon observé présente cette double caractéristique structurale, à savoir d'une part, ces trois types de faces cristallines et, d'autre part, ces marches de quelques nanomètres d'épaisseur. Les seules faces cristallines observables étant toujours de type (100), (111) et  $(\bar{1}11)$ , une orientation selon des axes de zone de type [011] ou  $[0\bar{1}1]$  s'avère propice à ce type d'étude.

La figure 45-a montre un cristal de zircon présentant une microstructure de marches cristallographiques au sein de la région encadrée. Un agrandissement réalisé sur cette région selon l'orientation [011] est proposé à la figure 45-b. Le diagramme de diffraction électronique correspondant fait l'objet de la figure 45-d. Il montre que le cristal présente une macle de type (100). Bien que le cristal soit un peu épais, les deux individus de macles A et B (Fig. 45-b) sont mis en évidence de part et d'autre du plan de macle. Les marches cristallographiques, observées sur l'individu A, sont indexées à partir du diagramme de diffraction des électrons. Elles sont de type

(100) et  $(11\bar{1})$ , c'est-à-dire de même nature que les faces cristallines limitant généralement les cristaux de zircon (Fig. 44-a). Aussi devons nous en conclure qu'une relation structurale étroite doit exister entre la présence de ces marches cristallographiques et la genèse des faces cristallines qui apparaissent lors de la réaction de carboréduction. Il est fort probable que ces marches cristallines expriment un mécanisme de déstabilisation de la zircon, les faces cristallines se développant alors à la faveur de leur migration lors de la consommation de la zircon.



**Figure 45 :** a) Vue d'une cristallite de zircon présentant une structure de marches ; b) Grandissement des marches observées sur (a) ; c) et d) diagrammes de diffraction électronique de la particule maclée (b).

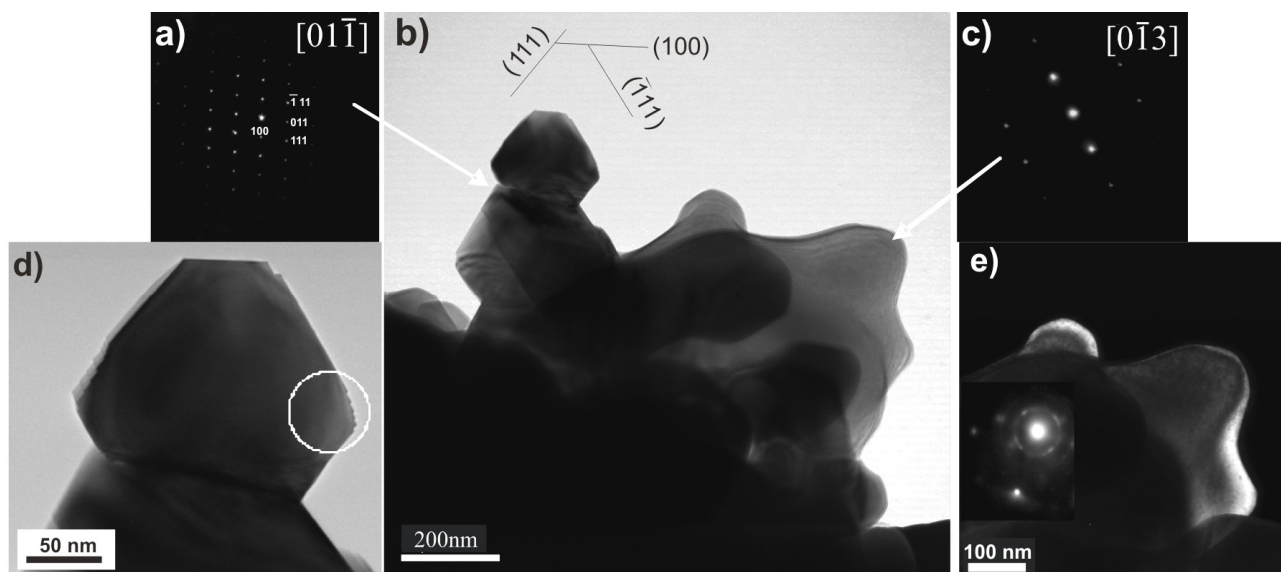
Nous discuterons ultérieurement du mécanisme mis en jeu ainsi que les raisons structurales pour lesquelles ce type de faces s'exprime préférentiellement, mais il est à noter qu'aucun produit de réaction n'est jamais observé en périphérie de cristallites de zircon, ce qui permet de rejeter définitivement l'idée que le carbure puisse utiliser le réseau cationique de la zircon pour se développer (transformation topotactique).

L'étude du réseau réciproque de ce cristal (Fig. 45-c-d) démontre qu'il s'agit de zircon monoclinique. Il est important de signaler la présence de défauts plans  $(11\bar{1})$  se développant au sein de l'individu A à l'aplomb des marches (Fig. 45-b : flèches blanches). L'épaisseur du cristal est cependant trop importante pour observer ces défauts plans dans de bonnes conditions et une investigation plus poussée de ces défauts sera proposée dans la suite de ce chapitre.

### c) Relations zircon / carbone / oxycarbure

Les résultats proposés jusque là présentent des phases initiales déstabilisées, mais à priori sans relations géométriques au sein de la préparation. Nous avons donc recherché des régions ou

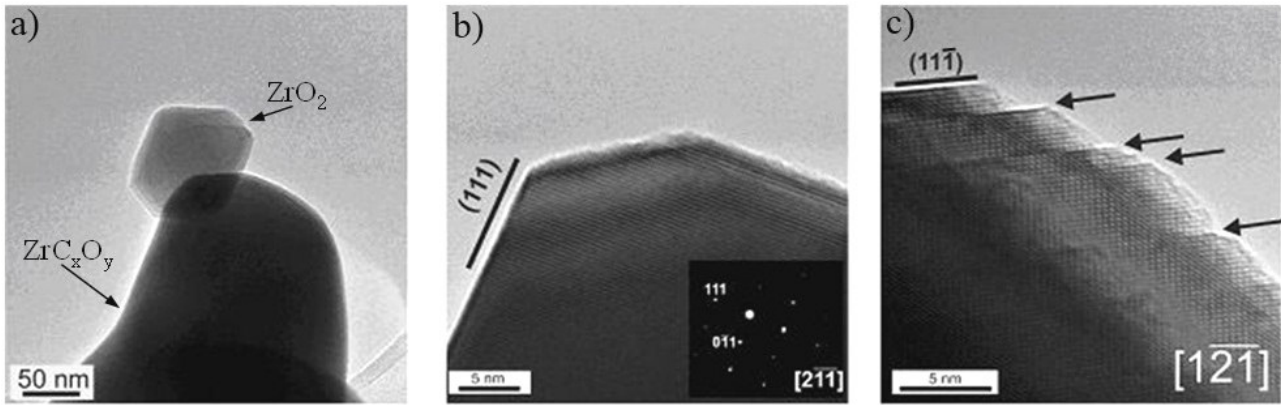
oxycarbure, zircon et carbone coexistent afin d'établir si une quelconque relation spatiale existe ou non entre réactifs et produit. La figure 46-b montre la relation spatiale couramment observée entre zircon et oxycarbure.



**Figure 46 :** a) Diagramme de diffraction électronique de la zircon ; b) vue de la relation spatiale entre la zircon et l'oxycarbure ; c) diagramme de diffraction de l'oxycarbure ; d) agrandissement de la particule de zircon ; e) champ sombre de la particule d'oxycarbure.

La figure 46-b met en évidence la coexistence d'un cristal arrondi d'oxycarbure (à droite) et d'une cristallite facettée de zircon (en haut à gauche). On peut observer que l'oxycarbure ne croit pas sur la zircon mais juste à côté de cet oxyde. Cette observation ne plaide pas pour une transformation de type topotactique, mais plutôt pour une transformation reconstructive. L'oxycarbure possède la forme caractéristique arrondie déjà mise en évidence dans l'échantillon relatif au degré d'avancement  $\xi = 1$  (Fig. 26). Le champ sombre réalisé (Fig. 46-e) montre ici encore le caractère monocristallin de ces grains d'oxycarbure aux contours lobés. Il est à noter que le pré-frittage de la poudre d'oxycarbure semble débiter dès les degrés d'avancements les plus faibles de la réaction (ici  $\xi = 0,35$ ).

La figure 47 présente une cristallite de zircon au contact d'un cristal d'oxycarbure. En orientant cette cristallite selon l'axe de zone  $[2\bar{1}\bar{1}]$  (Fig. 47-b), les faces exprimées sont de type (111). Toutefois, en orientant ce même cristal suivant l'axe de zone  $[1\bar{2}\bar{1}]$ , ce sont des faces de type  $(11\bar{1})$  qui sont exprimées (Fig. 47-c). Il est à noter que les marches cristallines mises en évidence affectent ici encore les faces  $(11\bar{1})$ . Enfin, l'image de frange met clairement en évidence la présence de défauts plans dans la cristallite de zircon (Fig. 47-c). La présence de ces défauts pourrait être liée à l'établissement d'une sous-stœchiométrie en oxygène au sein des cristallites de zircon.

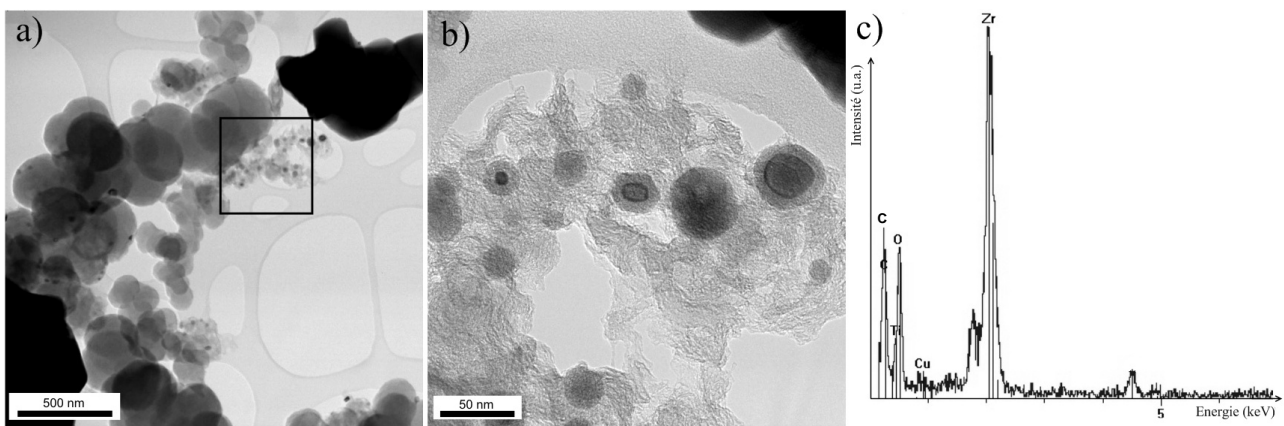


**Figure 47 :** a) Vue d'une cristallite de zircon sur du carbure ; b) image de résolution suivant l'axe de zone  $[2-1-1]$  de la zircon ; c) image de résolution selon l'axe de zone  $[1-2-1]$  de la zircon.

En résumé, différents arguments plaident déjà pour une transformation reconstructive de la zircon en oxycarbure. Tout d'abord, aucune relation spatiale n'est jamais observée entre ces deux phases. Puis, les observations ont montré que la zircon se déstabilise via un mécanisme de migration de marches cristallographiques et ce mécanisme interdit la possibilité de faire croître l'oxycarbure directement sur la zircon, condition *sine qua non* pour que la transformation soit de type topotactique. Rajoutons à cela que même lorsque les deux réactifs (carbone et zircon) sont en contact, aucun front de réaction n'a pu être observé entre ces deux phases. Ces résultats conduisent à s'interroger sur l'origine des sites de nucléation du carbure.

#### d) Observation des sites de nucléation

Les figures 48-a-b montrent plusieurs grossissements d'une vue obtenue sur une région riche en carbone.

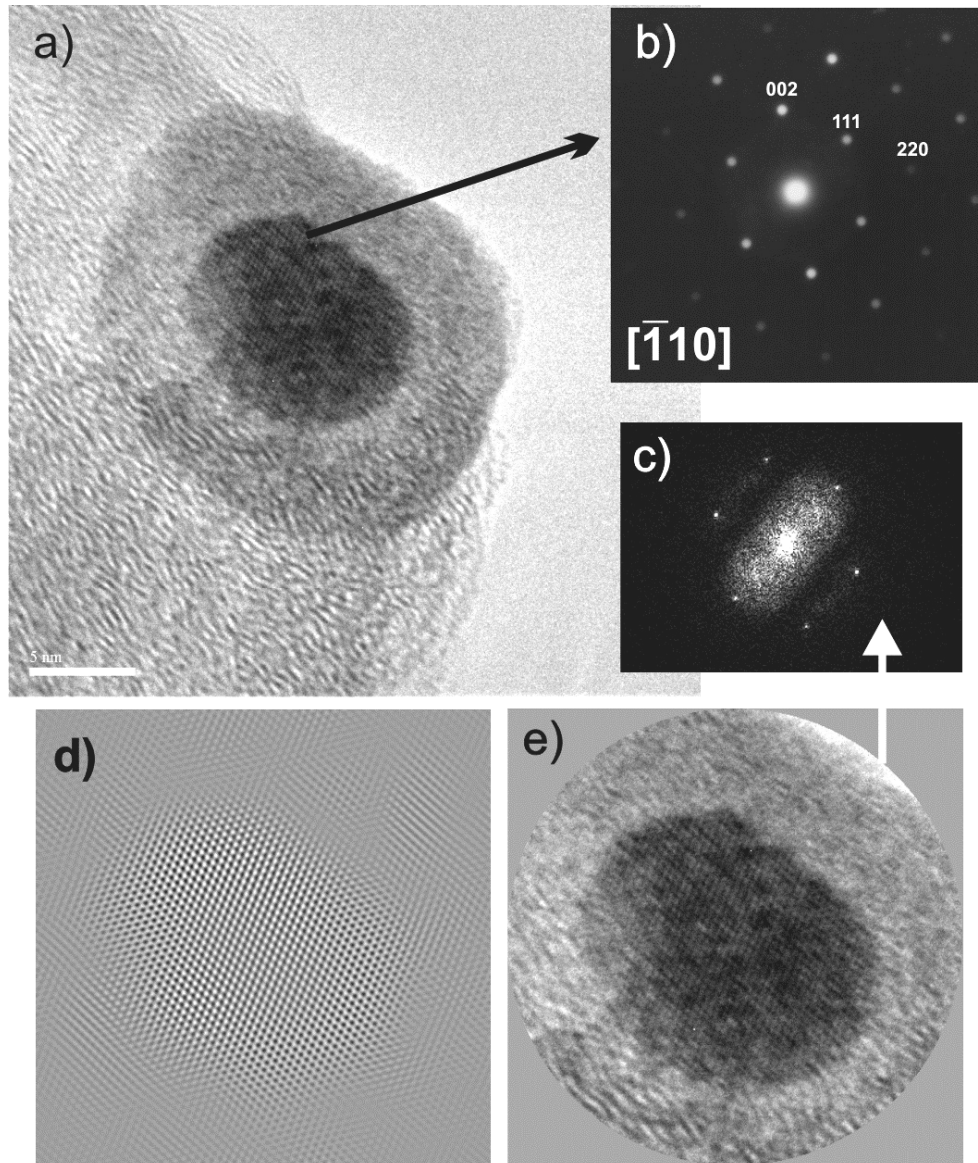


**Figure 48 :** a) Vue générale des sites de nucléation de l'oxycarbure ; b) agrandissements des zones où les particules sont incluses dans le carbone ; c) analyse chimique EDS d'une particule.

Dans la région encadrée à la figure 48-a, la réaction semble avancée car les balles de carbone apparaissent déchiquetées. De petites particules sombres sont observées de façon récurrente au sein du carbone. Ces particules possèdent une taille variable allant jusqu'à plusieurs dizaines de



nanomètres et sont caractérisées par une structure de type core-shell (Fig. 48-b). La figure 49-a-b-c montre que ces particules sphériques sont en fait des nanocristaux inclus dans une gangue amorphe présentant un contraste plus sombre que le carbone environnant.



**Figure 49 :** a) Image de résolution d'une particule d'oxycarbure isolée et b) le cliché de diffraction associé, c) transformée de Fourier, d) transformée de Fourier inverse obtenue après sélection des taches de Bragg et e) transformée de Fourier inverse de l'intégralité de la transformée de Fourier.

Le contraste élevé de la gangue entourant l'oxycarbure laisse supposer la présence de zirconium au sein de cette gangue amorphe (contraste de Z). Cependant, cette couche présente une dimension trop faible pour être analysée sans risque de contamination. Le diagramme de nanodiffraction obtenu sur le noyau cristallisé étudié (Fig. 49-a : en haut à droite) s'indexe sur la base du réseau du carbure de zirconium  $ZrC_x$  (Fm-3m). De plus, l'analyse chimique des cristallites (Fig. 48-c) montrent la présence d'oxygène, ce qui indique que l'amorce de la cristallisation correspond à la formation d'un oxycarbure  $ZrC_xO_y$  et pas d'un carbure.

Il semble donc que le carbone soit le lieu préférentiel de nucléation des particules d'oxycarbure. Ces résultats attestent une fois de plus du caractère purement reconstitutif de la réaction de carboréduction.

### e) Observation de l'oxycarbure

Au degré d'avancement  $\xi = 0,35$ , les cristaux d'oxycarbure (Fig. 50) montrent une morphologie très voisine de celle observée en fin de réaction ( $\xi = 1,00$  : Fig. 40). Les cristallites ont généralement une forme sphérique et présentent une taille moyenne comprise entre 300 et 500 nm. Nombre d'entre elles ont coalescées et forment des cristallites lobées (Fig. 46). Pour ce degré d'avancement ( $\xi = 0,35$ ), la composition moyenne estimée à partir du paramètre de maille et des analyses chimiques (Chapitre 2:III.6) est  $ZrC_{0,89}O_{0,07}\square_{0,04}$ . Les diagrammes de diffraction des électrons obtenus sur ces oxycarbures sont tout à fait semblables à ceux réalisés sur les cristaux de la préparation ayant subi un avancement ultime ( $\xi = 1,00$  : Fig. 41). Ainsi aucune surstructure n'a pu être observée dans ces cristaux malgré leur plus forte teneur en oxygène et en lacunes que le composé final.

Par ailleurs, à  $\xi = 0,35$ , lorsque les cristallites d'oxycarbure atteignent une dimension proche de leur taille finale (300-500 nm), elles sont fréquemment entourées d'une couche d'épaisseur nanométrique (Fig. 50) très semblable à celle mise en évidence autour des germes d'oxycarbure (Fig. 49-a).

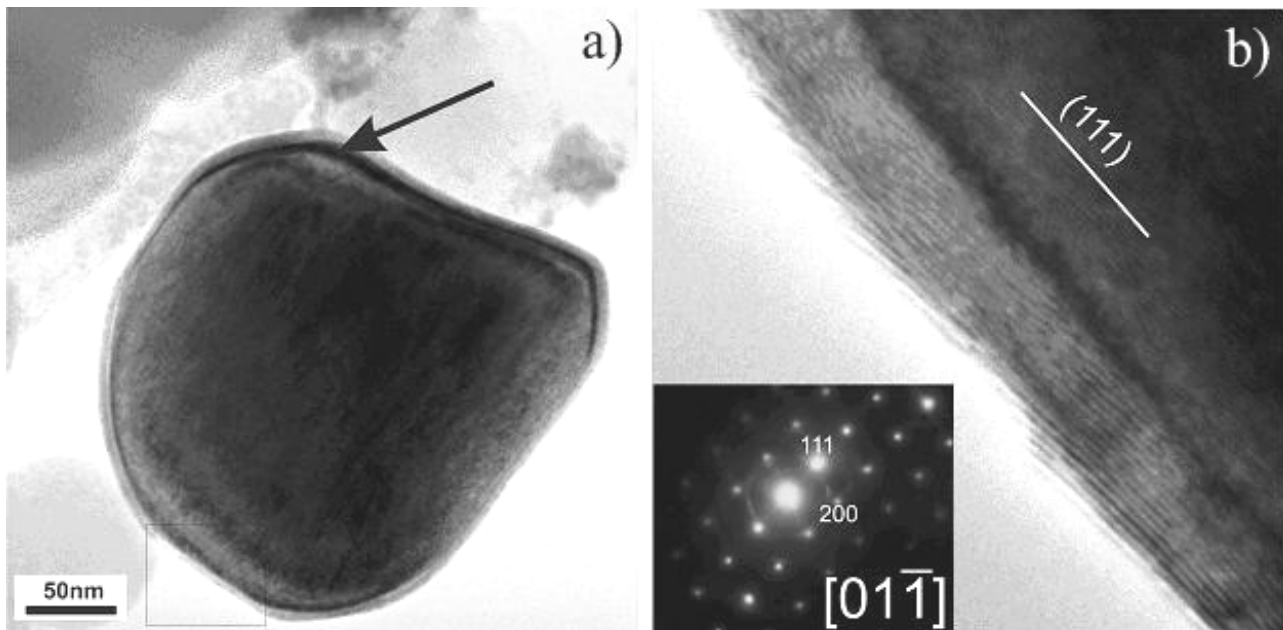


Figure 50 : a) Vue d'un carbure à  $\xi = 0,35$  semblable à celui obtenu pour l'avancement  $\xi = 1$  ; b) image en haute résolution de la couche entourant l'oxycarbure et diagramme de diffraction correspondant.

L'épaisseur de cette couche semble quasi constante et avoisine 5 à 7 nm quelle que soit la taille de la particule d'oxycarbure. Dans un cliché de diffraction en aire sélectionnée, cette couche externe produit un anneau de diffraction qui atteste de son caractère polycristallin (Fig. 50-b). La distance interréticulaire mesurée ( $d(hkl) = 2,6 \text{ \AA}$ ) sur cet anneau est comparable avec  $d(002)$  du carbone graphite. Une relation structurale est parfois localement observée entre le cristal d'oxycarbure (Fig. 50-b).

Il est important de souligner que pour ce degré d'avancement les cristallites d'oxycarbure sont majoritairement exemptes de cette couche.

Aucune information structurale ou chimique n'a cependant pu être obtenue quant à la nature exacte de cette phase secondaire qui semble traduire un phénomène tardif de la croissance de l'oxycarbure.

#### 4. Avancement $\xi = 0,98$

Ce degré d'avancement peut paraître trop proche de la fin de la réaction, mais il n'en est rien puisque un avancement  $\xi = 0,98$  signifie qu'il reste environ 0,7% en masse de carbone n'ayant pas réagi dans le mélange, soit approximativement 3% en volume. Cet avancement intermédiaire est donc encore loin d'avoir atteint l'équilibre thermodynamique et plusieurs heures supplémentaires de traitement à 1750°C sont encore nécessaires pour compléter la réaction (Chapitre 2:II.4). Cet échantillon est donc intéressant puisqu'il permet d'identifier les phénomènes intervenant en toute fin de réaction. La figure 51 présente des vues générales du mélange partiellement carboréduit. On retrouve la même taille ( $\approx 0,5 \mu\text{m}$ ) et morphologie de particules d'oxycarbure que pour les avancements précédents ( $\xi = 0,35$  et  $\xi = 1,00$ ).

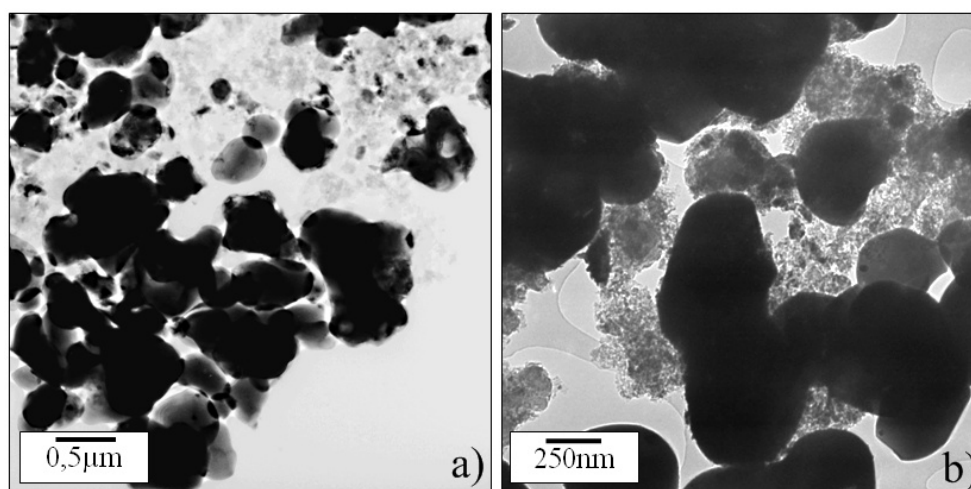
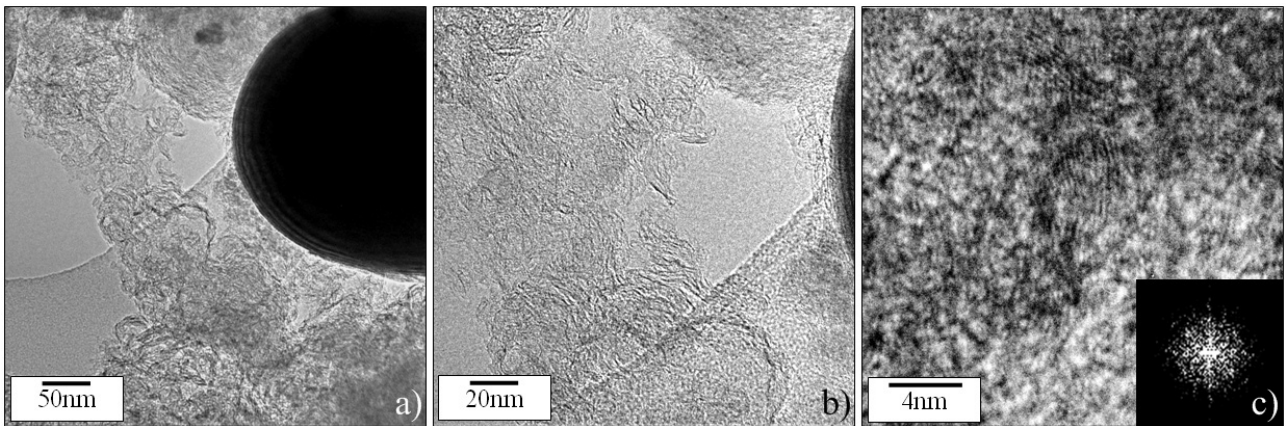


Figure 51 : Vues générales par MET à différents grossissements du mélange à  $\xi = 0,98$ .

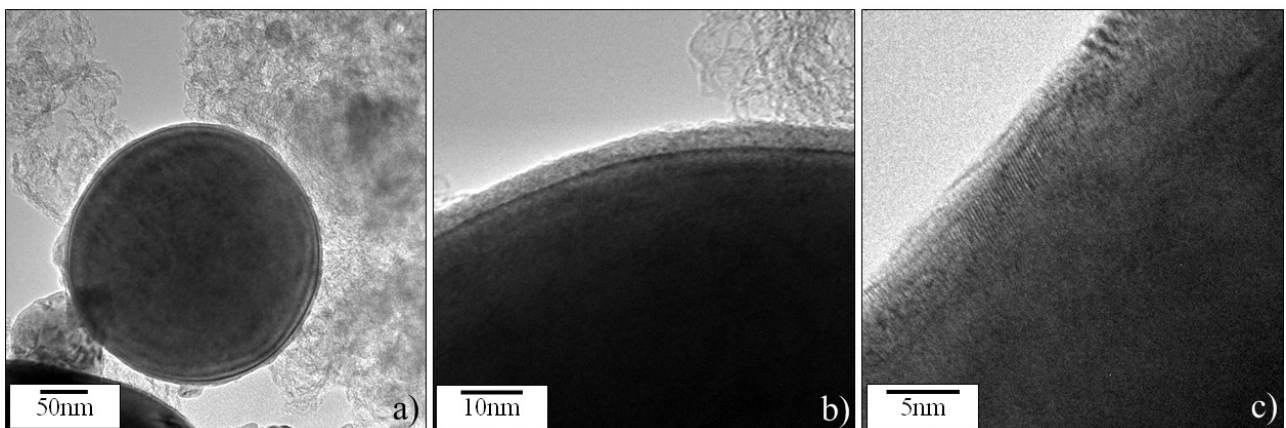
La présence de carbone résiduel est en accord avec la valeur de l'avancement calculée à partir de la perte de masse. Aucune particule de zirconie n'a été retrouvée au sein du mélange, ce qui est en accord avec les analyses DRX présentées précédemment (Fig. 23). Ceci confirme une fin de réaction ayant lieu uniquement à partir du carbone et de l'oxycarbure lors de la deuxième étape de la carboréduction.

Le carbone résiduel ne présente plus l'allure des balles de carbones originelles mais une morphologie totalement déstructurée (Fig. 52-a-b). L'image haute résolution (Fig. 52-c) montre cette structure largement désorganisée du carbone et met aussi en évidence une amorce de cristallisation locale sous forme de graphite. Les distances interréticulaires mesurées sur la transformée de Fourier indiquent qu'il s'agit des plans (002) du graphite.



**Figure 52 : Micrographies MET du carbone résiduel présentant une allure déstructurée.**

En outre, une fine couche externe identique à celle mise en évidence pour l'avancement  $\xi = 0,35$  (Fig. 50) est retrouvée sur le pourtour des particules d'oxycarbure (Fig. 53-a-b) en toute fin de réaction ( $\xi = 0,98$ ). Cependant, contrairement à ce qui a été observé au début de la réaction, les cristallites sont ici quasiment toutes enrobées de cette couche nanométrique partiellement cristallisée (Fig. 53-c)



**Figure 53 : Micrographies MET à différents grossissements mettant en évidence l'existence d'une couche nanométrique autour des particules d'oxycarbure.**

L'observation de cette couche autour de chacune des particules à l'avancement  $\xi = 0,98$  confirme son rôle en toute fin de la réaction de carboréduction. En effet, la formation de cette couche externe plus ou moins cristallisée pourrait correspondre à la dernière étape de la carboréduction de la zircon, c'est-à-dire à la carburation finale de l'oxycarbure de composition intermédiaire au cours de laquelle le paramètre de maille de l'oxycarbure évolue drastiquement. Cependant, pour étayer cette hypothèse il est maintenant nécessaire d'obtenir des informations chimiques sur sa composition en éléments légers tels que carbone et surtout oxygène. Une analyse par spectrométrie de perte d'énergie (EELS) est en cours et dont les résultats devraient permettre de discuter les mécanismes d'échanges entre couche externe et oxycarbure afin d'affiner le mécanisme final de la carburation.

## IV. Hypothèses de mécanismes réactionnels

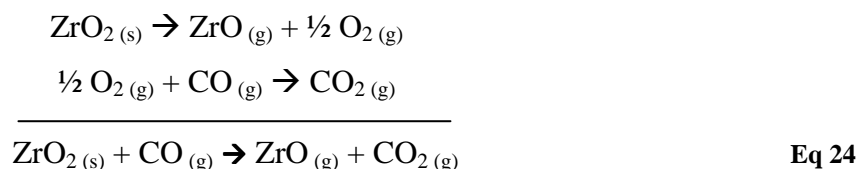
Un résultat important de cette étude est qu'aucun produit de réaction n'est observé directement entre les réactants. Cette réaction n'est donc pas une réaction solide-solide classique et les observations que nous avons réalisées plaident pour la présence d'au moins une phase gazeuse agissant comme vecteur de transport, actif ou passif, des espèces. Ce résultat conforte clairement les études précédentes qui avaient conclues à l'existence de réactions de type solide-gaz ou gaz-gaz [45, 75, 76]. De plus, la déstabilisation des deux réactifs, carbone et zircon au contact du gaz environnant est clairement montrée par nos observations.

### 1. Déstabilisation de la zircon

Des marches cristallographiques apparaissent à la surface des cristaux de zircon dès le début de la réaction de carboréduction. Par ailleurs, la zircon acquiert corrélativement un caractère automorphe. En général, les marches cristallines sont associées à la notion de bordure de croissance des cristaux. Dans ce cas, le déplacement de ces marches en surface du cristal permet de construire le réseau cristallin au fur et à mesure que les espèces chimiques sont acheminées par diffusion vers la surface du cristal. Cependant, dans notre cas les marches ne se déplacent pas dans le sens « prograde » visant à amener de la matière sur le cristal mais dans un sens « rétrograde » dans le but de rompre les liaisons Zr-O et de libérer ces entités dans le gaz environnant. Il s'agirait donc d'un mécanisme de déstabilisation exactement contraire à la

croissance cristalline en milieu gazeux. A l'instar des faces apparaissant lors de la croissance cristalline et représentant les faces dont la vitesse de migration est la plus lente, les faces de type (100) (111) et  $(11\bar{1})$  sont les faces offrant le plus de résistance à la déstabilisation, c'est-à-dire les faces selon lesquelles les liaisons Zr-O sont rompues le moins facilement. La nature des faces exprimées est à relier aux caractéristiques structurales de la zirconie. En effet, toutes les faces cristallines observées ((100) et autres plans principaux de la zirconie, (111),  $(11\bar{1})$ ) ont en commun le fait d'être formées d'une succession de plans oxygénés alternant avec des plans d'atomes de zirconium dans une direction normale aux faces. Lorsque le plan oxygéné d'une face cristalline est en contact avec le gaz réducteur, les liaisons Zr-O sont plus facilement rompues. Par contre, la couche de zirconium arrivant en surface agit comme une barrière de diffusion qui protège la couche d'oxygène sous jacente. Les liaisons Zr-O ne peuvent alors plus être coupées qu'au niveau des marches cristallines qui se déplacent alors dans un sens rétrograde expliquant ainsi la déstabilisation de la zirconie.

Par ce mécanisme, nous suggérons que le zirconium passe donc également en phase gazeuse sous la forme d'élément simple ( $Zr_{(g)}$ ) ou combiné avec l'oxygène ( $ZrO_{(g)}$  et  $ZrO_{2(g)}$ ). En s'appuyant sur les diagrammes de stabilité des phases zirconiées gazeuses ( $Zr_{(g)}$ ,  $ZrO_{2(g)}$  et  $ZrO_{(g)}$ ) présentés dans la littérature [45], la phase  $ZrO_{(g)}$  semble plus stable que  $Zr_{(g)}$  dans nos conditions de synthèse ( $1750^{\circ}C$ ,  $P_{CO} \approx 3.10^4 Pa^*$ ). De plus, aucune interface zirconie/carbone (*i.e.* solide/solide) n'a pu être mise en évidence lors des observations par MET, ainsi cette décomposition de la zirconie correspondrait à une réaction de réduction de type solide-gaz :



## 2. Déstabilisation du carbone

Par ailleurs, l'allure déchiquetée des particules de carbone (Fig. 43-b) semble indiquer une réaction au niveau de la surface de ces particules. La réaction la plus probable est la réduction du dioxyde de carbone produit selon l'équation (Eq. 25). Cette étape de réduction du dioxyde de carbone est d'ailleurs considérée comme l'étape limitante de la carboréduction d'un point de vue cinétique [45].

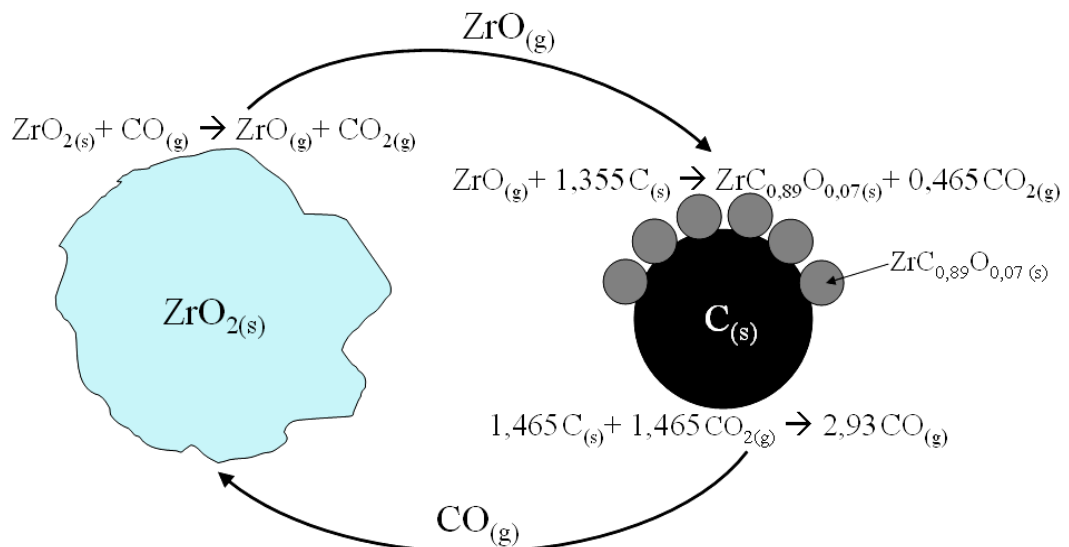
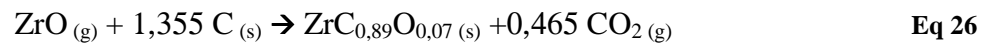


\*Cette pression partielle de monoxyde de carbone a été calculée en prenant, pour la réaction de carboréduction (Eq. 17), une valeur d'avancement de  $\xi = 0,8$  atteinte après un traitement de 30 min à  $1750^{\circ}C$  et en tenant compte du débit total de gaz (30 L/h). 96

### 3. Nucléation / croissance de l'oxycarbure

La présente étude montre également que l'oxycarbure nucléé de façon hétérogène dans le carbone puis croît à partir de ces nucléi. Deux principaux mécanismes pourraient expliquer une telle observation.

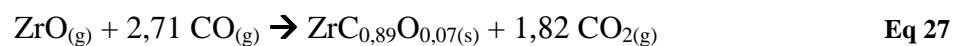
Le premier mécanisme, pour expliquer la formation d'un nucléus d'oxycarbure de composition  $\text{ZrC}_{0,89}\text{O}_{0,07}$  (noté  $\text{ZrC}_{0,89}\text{O}_{0,07}$  dans les équations) au niveau de la surface des particules de carbone, repose sur la réaction solide-gaz avec l'intervention d'une phase gazeuse issue de la zircone c'est-à-dire une réaction de surface entre les balles de carbone et le gaz environnant (Eq. 26 et Fig. 54) :



**Figure 54 : Schéma réactionnel de la nucléation de l'oxycarbure de zirconium sur les particules de carbone.**

Toutefois, au regard de l'emplacement des cristallites d'oxycarbure de taille plus importante, cette dernière réaction n'est plausible qu'uniquement pour la formation originelle des germes d'oxycarbure au niveau de la surface des particules de carbone.

Le deuxième mécanisme possible pourrait correspondre à un phénomène de condensation par lequel l'oxycarbure intermédiaire de composition définie  $\text{ZrC}_{0,89}\text{O}_{0,07}$  pourrait croître lors d'une réaction gaz-gaz entre les monoxydes de zirconium et de carbone selon l'équation (27) et le schéma réactionnel (Fig. 55) :



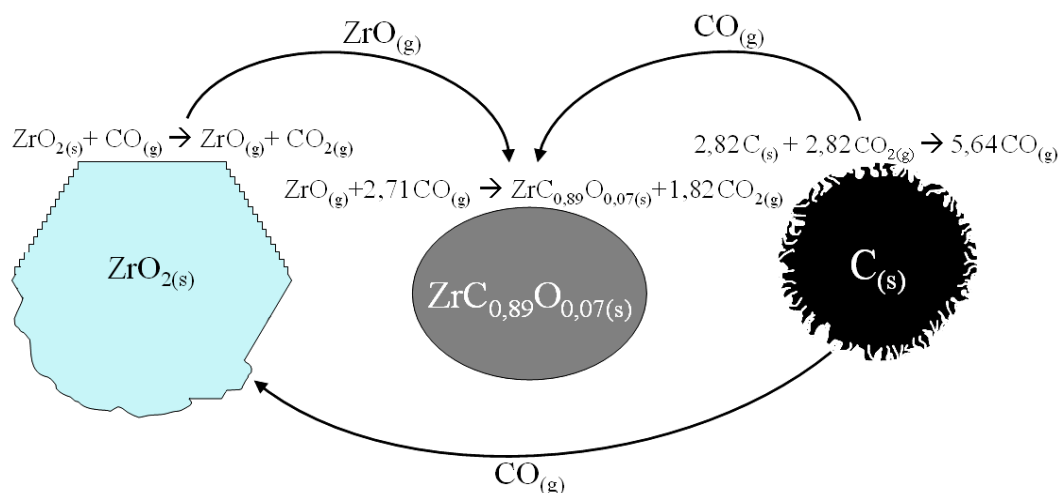
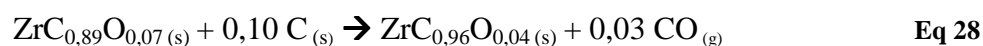


Figure 55 : Schéma réactionnel de la croissance des particules d'oxycarbure de zirconium.

Selon ce mécanisme, le zirconium se retrouve en phase vapeur ( $\text{ZrO}_{(g)}$ ). On peut alors imaginer qu'une nouvelle réaction entre en compétition avec la déstabilisation de la zircone. En effet, il est possible que de la zircone se recondense dans les zones appauvries en carbone, expliquant ainsi la formation de zircone tétragonale ou cubique mise en évidence dans les diagrammes de diffraction des rayons X sur les mélanges en cours de réaction (Fig. 23). En effet, lors de ce phénomène de condensation, la zircone pourrait incorporer une faible quantité de carbone, stabilisant cette dernière sous la forme tétragonale ou cubique [174-177].

Enfin, l'étude par diffraction des rayons X montre qu'à la fin de la réaction, le paramètre de maille évolue beaucoup ( $0,80 < \xi < 1,00$ ). Cette tendance marque la deuxième étape réactionnelle et correspond à un phénomène de carburation de l'oxycarbure intermédiaire réactionnel ( $\text{ZrC}_{0,89}\text{O}_{0,07}$ ). Lors de nos observations, nous avons noté qu'une couche d'épaisseur nanométrique entoure très souvent les particules d'oxycarbure en fin de réaction. Cette couche disparaît lorsque l'on observe les échantillons pour lesquels l'avancement de la réaction est proche de 1. Le développement de cette couche externe est donc probablement lié à l'évolution structurale ultime de l'oxycarbure. Cependant, comme aucune analyse chimique n'a été possible sur cette couche très fine, il est impossible de conclure quant à son rôle dans les mécanismes réactionnels de la carboréduction.

Le produit final ( $\xi = 1$ ), comportant le maximum de carbone de structure, obtenu dans nos conditions de synthèse, a été déterminé par analyse chimique et peut être associé à une stœchiométrie proche de  $\text{ZrC}_{0,96}\text{O}_{0,04}$ . Ainsi, l'étape de carburation de l'oxycarbure intermédiaire  $\text{ZrC}_{0,89}\text{O}_{0,07}$  vers un oxycarbure plus riche en carbone ( $\text{ZrC}_{0,96}\text{O}_{0,04}$ ) pourrait être décrite sous la forme :



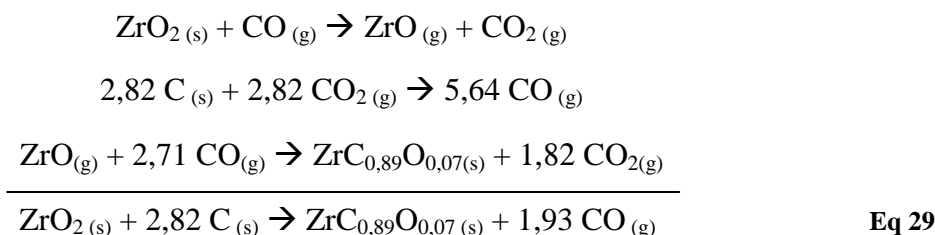


Il est à noter que cette équation fait intervenir le noir de carbone comme vecteur de carbone. Toutefois, l'hypothèse d'une carburation de cet oxycarbure intermédiaire par le monoxyde de carbone n'est pas à écarter notamment si l'on considère que l'oxycarbure  $ZrC_{0,89}O_{0,07}$  ne se développe pas préférentiellement à la surface des grains de carbone (Fig. 55).

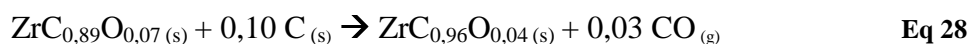
## V. Conclusion et discussion

Comme indiqué précédemment dans la partie bibliographique, les études traitant des mécanismes de carboréduction se sont appuyées sur des approches thermodynamiques et cinétiques [45, 75, 76]. Les résultats de nos travaux (DRX, analyse chimique) sont en accord avec ces études sur le fait que la carboréduction s'effectue en deux étapes consécutives : la formation d'un oxycarbure intermédiaire et la carburation de cet intermédiaire réactionnel. D'après nos résultats, les deux étapes (Eq. 29 et 30) de la carboréduction de la zirconie seraient :

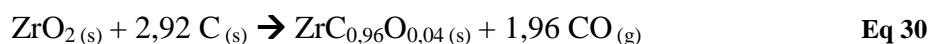
- la formation d'un oxycarbure intermédiaire selon l'enchaînement réactionnel :



- puis, la carburation de cet oxycarbure intermédiaire vers une composition proche du carbure stoechiométrique :



L'équation bilan de la réaction de carboréduction pourrait s'exprimer sous la forme :



Ces mêmes études cinétiques [45, 75, 76] concluent à la formation de l'oxycarbure à partir des grains de zirconie. Une telle transformation aurait alors pu se faire en conservant le sous-réseau cfc du zirconium commun aux deux phases (oxycarbure et zirconie (cfc déformé)) minimisant ainsi l'énergie de la transformation (transformation topotactique). Le mécanisme de déstabilisation de la zirconie que nous invoquons s'oppose à la possibilité de faire croître l'oxycarbure sur les cristallites de zirconie. Nous montrons par ailleurs que l'oxycarbure nucléé dans le carbone et concluons que nos observations attestent d'une transformation purement reconstructive de la zirconie en oxycarbure. Enfin, cette étude confirme que la carboréduction de la zirconie fait appel à des

réactions de type solide-gaz déjà évoquées dans la littérature [45, 75, 76]. Cependant, le monoxyde et le dioxyde de carbone ne seraient pas les seules espèces présentes dans le vecteur gazeux et la réaction ferait intervenir  $ZrO_{(g)}$  pour assurer le transport du zirconium sur les sites de nucléation.

La dernière étape de carburation de cet oxycarbure intermédiaire vers un oxycarbure à plus forte teneur en carbone reste inexpliquée d'un point de vue mécanisme réactionnel. Toutefois, une fine couche partiellement cristallisée autour des particules d'oxycarbure semble jouer un rôle prépondérant sur cette ultime étape.

Dans la suite de ce travail, la composition  $ZrC_{0,94}O_{0,05}$  ( $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  théorique) a été retenue car cette composition est la plus réfractaire (*i.e.* la plus forte teneur en carbone) et a été synthétisée sans former de phases secondaires résiduelles comme le carbone libre ou la zircone. Sa tenue au fluage, son comportement lors du frittage SPS ainsi que les différents mécanismes de déformation et de densification seront étudiés en détail dans la suite de cette étude. Tout d'abord, une modélisation numérique du frittage SPS sera présentée afin de déterminer les conditions réelles (température, contrainte) subies par l'échantillon lors de ce frittage non-conventionnel.

**Chapitre 4 : Modélisation numérique des  
gradients de température et de contrainte lors  
du frittage SPS d'oxycarbure de zirconium**



# Chapitre 4 : Modélisation numérique des gradients de température et de contrainte lors du frittage SPS d'oxycarbure de zirconium

La synthèse bibliographique laisse apparaître que le frittage flash peut conduire à l'établissement de gradients de température et de contrainte significatifs dans l'ensemble échantillon/matrice [152, 154-156, 160]. Les ordres de grandeur de ces gradients sont respectivement de 30°C/cm et 50MPa/cm. Leur détermination n'est cependant pas aisée car selon la géométrie du montage expérimental utilisé au cours du frittage, la charge appliquée, le domaine de température considéré et les propriétés physiques de l'échantillon, des couplages entre les gradients mécaniques et thermiques peuvent être observés. De plus, l'établissement des champs de température et de contrainte dépend à la fois du mode opératoire retenu pour le frittage et de la nature de l'échantillon. En conséquence, de tels gradients ne peuvent être systématiquement déduits d'études antérieures. Par ailleurs, leur détermination est nécessaire pour connaître précisément les conditions expérimentales appliquées à l'échantillon. En effet, comme nous l'avons spécifié précédemment (Chapitre 1:IV) la température de régulation du four est généralement mesurée à la surface de la matrice en graphite, entraînant invariablement une sous-estimation de la température réelle de l'échantillon. Des corrections doivent alors être apportées dans la mesure où l'on souhaite étudier, *a posteriori*, les mécanismes de frittage intervenant lors de la densification de l'oxycarbure de zirconium. En effet, dans cette optique il est indispensable de connaître à chaque instant la température et la pression appliquées à l'échantillon.

Dans ce contexte, de nombreux modèles de simulation numérique du frittage SPS ont été développés et un historique détaillé est proposé dans le chapitre bibliographique. Un effort a été porté sur l'optimisation de ces modèles afin d'approcher au plus près les conditions réelles du frittage (*e.g.* modélisation des pulses de courant, introduction de résistances de contact, prise en compte des phénomènes de transfert thermique...) et ainsi d'améliorer la restitution et la compréhension des couplages électrothermiques. Néanmoins, l'identification des couplages impliquant les contraintes mécaniques a été généralement négligée dans la plupart de ces modèles.

Seule l'étude récente de Wang *et al.* [155] a porté sur le développement d'un modèle numérique utilisant la méthode des éléments finis dans le but de déterminer les couplages électriques, thermiques et mécaniques lors d'un traitement SPS à basse température ( $< 700^{\circ}\text{C}$ ). Cette approche électro-thermo-mécanique nous est apparue la plus complète et c'est la raison pour laquelle nous avons développé notre modèle numérique du frittage SPS de l'oxycarbure de zirconium à haute température ( $\approx 2000^{\circ}\text{C}$ ) sur la base de ces travaux [155]. Ce modèle a cependant été amélioré en prenant en compte les phénomènes de glissement au niveau des différentes interfaces du montage, Wang *et al.* [155] ayant considéré chaque élément du dispositif comme immobile par rapport à ses voisins. Cette hypothèse, qui pouvait sembler applicable à basse température où les déplacements dus à la dilatation thermique sont faibles ne l'était évidemment plus à haute température. En outre, le retrait subi par l'échantillon ainsi que les modifications de ses propriétés thermo-physiques (*e.g.* conductivité thermique...) consécutives au changement de densité, ont été pris en compte dans le présent modèle numérique.

Afin d'établir et de valider ce modèle numérique, des données expérimentales ont été utilisées. Celles-ci concernent plus particulièrement : le retrait de l'échantillon, l'intensité efficace délivrée et la détermination de la température en deux points distincts du système. Une fois les données expérimentales incorporées dans le modèle, les données calculées seront discutées notamment en termes de distributions de densité de courant, de température et de contrainte au sein du système.

## I. Acquisition de données expérimentales

### 1. Description du montage

#### *a) Géométrie du montage*

Le dispositif expérimental de frittage SPS utilisé dans le cadre de notre étude expérimentale (Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF<sup>2</sup>)) et de notre modélisation numérique est de référence SUMITOMO 2080 (Syntex Inc., Kanagawa, Japon). Il est implanté à l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Le schéma du montage de frittage SPS est présenté à la figure 56. Il illustre la partie de droite du montage, la partie gauche se déduisant par symétrie selon l'axe Oz.

Le montage utilise une matrice flottante de diamètre interne 20 mm afin d'appliquer sur l'échantillon une charge uniaxiale macroscopique de 100 MPa. Le modèle numérique développé dans cette étude est basé sur la géométrie du système de frittage SPS Sumitomo 2080. En raison de

la symétrie axiale du dispositif suivant l'axe Oz, le modèle choisi est axisymétrique et en deux dimensions (Fig. 56).

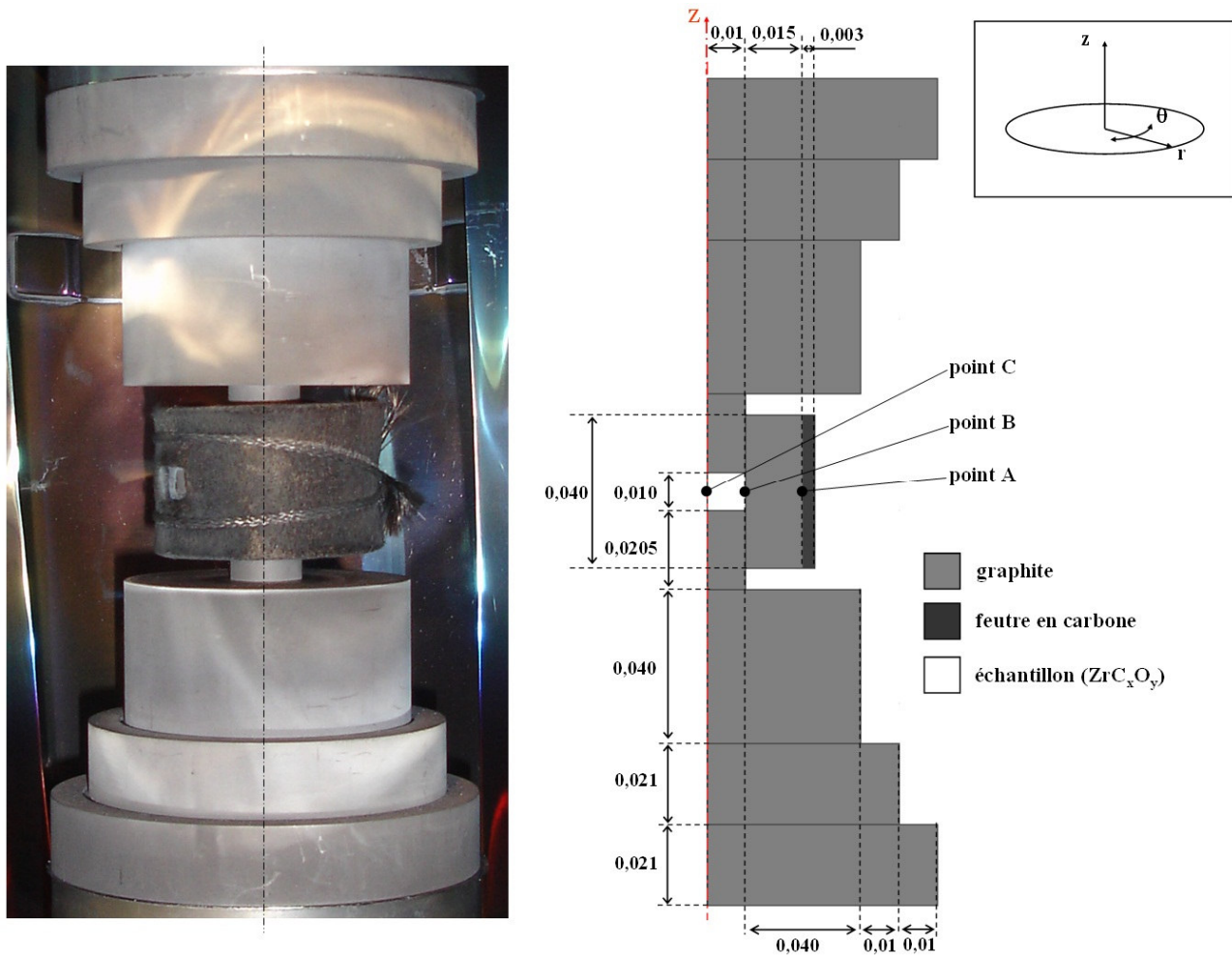


Figure 56 : Vue et représentation schématique du système SPS avant le frittage (coordonnées en mètres).

### b) Description des matériaux

Le retrait de l'échantillon pulvérulent et les modifications des propriétés thermo-physiques inhérentes à ce changement de densité ont été intégrés dans le présent travail de modélisation numérique. Dans le but de simplifier cette approche, nous avons choisi de traiter le cas d'une composition particulière d'oxycarbure parmi celles étudiées. Plus précisément, pour les raisons précisées dans la conclusion du chapitre précédent (Chapitre : 3. V), l'échantillon choisi est une poudre d'oxycarbure de zirconium de composition  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  (noté  $ZrC_{0,94}O_{0,05}$  dans la suite de ce chapitre).

Les entretoises (couramment appelées « spacers ») (voir Fig. 12), la matrice (diamètre 20mm) et les pistons sont en graphite de grade 2333 (Carbone Lorraine Composants, Gennevilliers, France). Les entretoises aux deux extrémités sont en contact avec les électrodes de métal refroidies

par eau. Un feutre de graphite de conductivité thermique très faible est placé sur la périphérie de la matrice afin de limiter les pertes radiatives pendant le chauffage. Ce dispositif SPS est donc composé de trois matériaux distincts : l'oxycarbure ( $ZrC_{0,94}O_{0,05}$ ) pour l'échantillon, le graphite (grade 2333) pour la matrice et les pistons et le feutre de carbone pour l'isolation thermique de la matrice. Les propriétés utilisées pour le graphite sont reportées dans le tableau 7.

| Masse volumique<br>$\rho_V$ (kg.m <sup>-3</sup> ) | Conductivité thermique<br>$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | Capacité calorifique<br>$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | Résistivité électrique<br>$\rho_e$ ( $\Omega$ .m) | Module de Young<br>E (GPa) | Coefficient de Poisson<br>$\nu$ | Coefficient de dilatation thermique<br>$\alpha$ (°C <sup>-1</sup> ) |
|---|---|--|---|----------------------------|---------------------------------|---|
| 1860  | 35  | 310,5+1,7xT  | 37.10 <sup>-6</sup>                               | 180                        | 0,262                           | 6,0.10 <sup>-6</sup>  |

**Tableau 7 : Récapitulatifs des propriétés du graphite grade 2333 (données fournisseur).**

Aucune donnée n'étant disponible pour le feutre de carbone, ses propriétés ont été affinées à l'aide du modèle numérique et des données expérimentales. Les propriétés utilisées pour l'échantillon d'oxycarbure seront développées par la suite du fait de leur évolution au cours du traitement thermique.

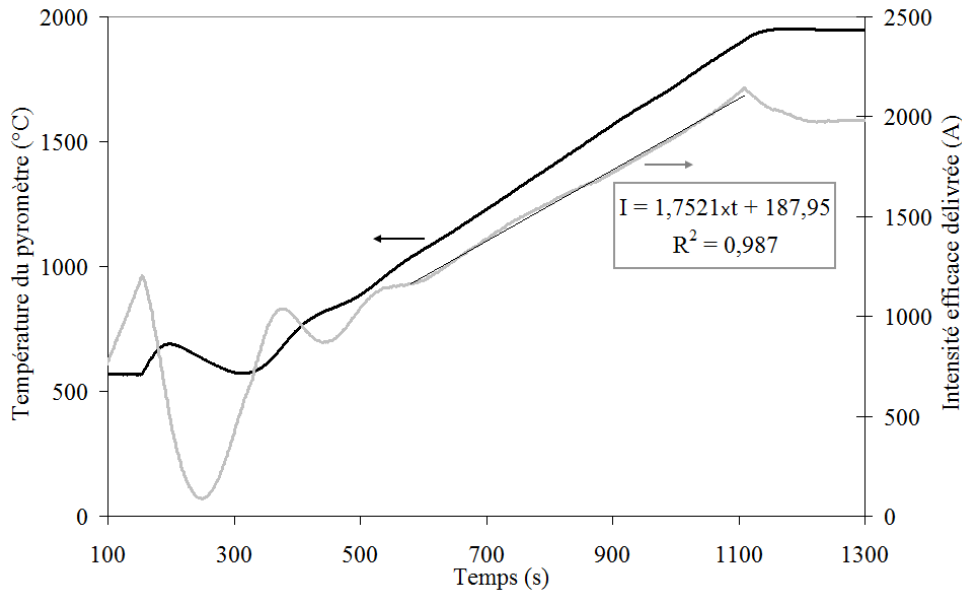
## 2. Cycle thermique et intensité du courant

Le cycle utilisé est composé d'une montée en température de 100°C/min, puis d'un palier de cinq minutes à 1950°C. Pendant toute la durée du traitement thermique, une pression de 100 MPa est appliquée sur l'échantillon. L'enceinte est placée sous vide afin d'améliorer la densification de l'échantillon. La régulation en température du dispositif instrumental utilisé est assurée par une mesure de la température à la surface de la matrice (point A Fig. 56), à l'aide d'un pyromètre numérique infrarouge. Plus précisément, la visée pyrométrique est focalisée sur un trou de 3mm de profondeur (1mm de diamètre) à la surface de la matrice. A cet endroit, une ouverture est ménagée dans le feutre de carbone. Les phénomènes thermiques étant complexes en ce point où les pertes radiatives ne sont pas limitées par le feutre, la température mesurée sera assimilée à celle de la surface de la matrice (point A : Fig. 56). En fin de montée en température, la puissance délivrée par le four est limitée manuellement afin d'éviter un dépassement trop important de la température de consigne (phénomène dit « d'overshoot »).

Le contrôle de la température du four est assuré par une régulation de l'intensité du courant électrique. Dans le modèle numérique développé lors de notre étude, la génération de flux de chaleur (*i.e.* de température) est modélisée en considérant le courant continu pulsé comme un courant continu simple. Cette hypothèse est considérée comme une très bonne approximation



d'après les travaux antérieurs d'Anselmi-Tamburini *et al.* [152]. Pour ce faire, l'évolution de l'intensité efficace est mesurée à chaque instant pendant le cycle thermique. Cette valeur de l'intensité efficace du courant semble prépondérante sur l'effet de la nature et de la fréquence des impulsions selon la littérature [140]. L'évolution de l'intensité efficace relevée pendant le traitement thermique est présentée à la figure 57.



**Figure 57 : Evolution de l'intensité du courant et de la température (point A) pendant le cycle thermique.**

Dans notre cas, la régulation en intensité avant 550 s étant complexe (la température subit en effet des variations importantes et aléatoires), cette partie du traitement thermique sera simplifiée. Ainsi, le modèle s'appuiera sur l'hypothèse que l'intensité efficace varie linéairement avec le temps dès le début du traitement thermique. Cette hypothèse est raisonnable du fait que les données expérimentales et calculées ne seront comparées qu'à partir de 550 s, au moment où la densification de l'échantillon débute et où les gradients de températures commencent à apparaître.

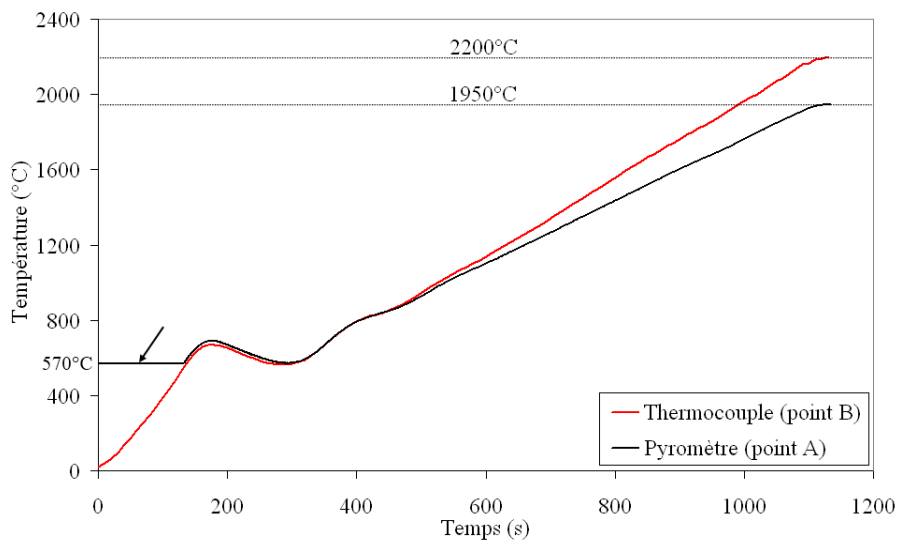
Pendant le régime anisotherme ( $t > 550$  s), l'intensité peut être considérée comme une fonction linéaire du temps d'expérience ( $I(A) = 1,7521 \times t + 187,95$ ) puis, l'intensité devient constante ( $I = 1980$  A) pendant le palier. Il est important de noter que l'intensité est croissante jusqu'à 1110s ( $I_{1110s} = 2130$  A) puis décroît pour atteindre en palier une valeur constante ( $I_{cste} = 1980$  A). Ainsi, le temps 1110 s correspondant à la fin de la montée en température, sera plus particulièrement caractérisé car il correspond à l'intensité efficace maximale délivrée (2130 A) par le montage SPS lors du traitement thermique.

### 3. Détermination expérimentale de la température

Des mesures de la température en plusieurs points du montage sont indispensables à l'établissement du modèle numérique. En effet, ces données expérimentales permettent d'affiner le modèle et d'obtenir des données calculées les plus proches possibles de la réalité.

D'une part, la température mesurée par le pyromètre de régulation du montage SPS permet d'obtenir la température au point A de la surface de la matrice (Fig. 57). D'autre part, un thermocouple haute température en tungstène (type C : W-Re 5% / W-Re 26%) a été utilisé pour mesurer la température au niveau du point B (Fig. 56) ; la matrice ayant été préalablement percée afin d'introduire le thermocouple jusqu'au contact (*i.e.* à la périphérie) de l'échantillon. La température de soudure froide du thermocouple est prise comme la température de la paroi refroidie par eau ; cette dernière a été vérifiée comme constante à 27°C pendant toute la durée de l'expérimentation.

Les résultats comparatifs de ces deux mesures de température au point A (pyromètre de régulation) et au point B (thermocouple) sont présentés en fonction de l'avancement du cycle thermique sur la figure 58.

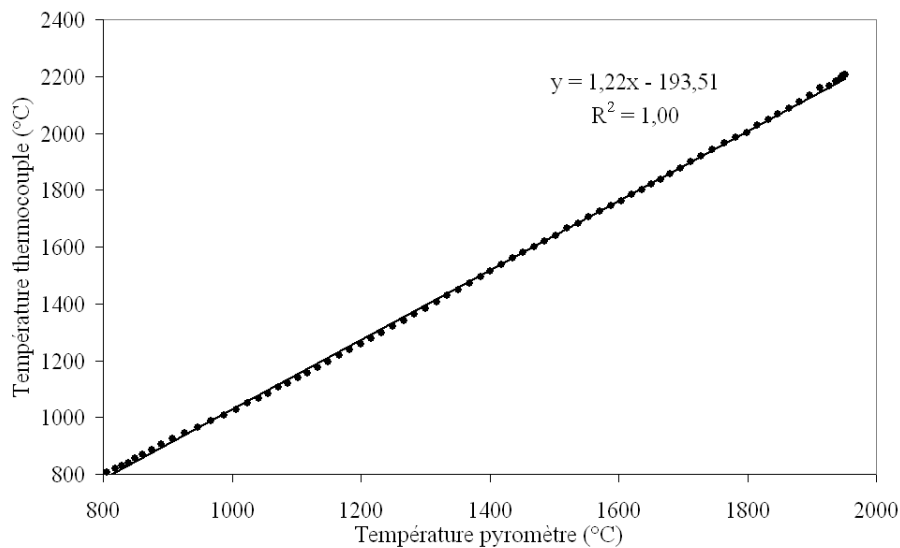


**Figure 58 : Comparaison des températures relevées au point A (pyromètre) et au point B (thermocouple) lors de la montée en température (100°C/min).**

La limite inférieure de la gamme de mesure du pyromètre se situe à 570°C, ce qui explique le palier observé jusqu'à 150s pour la mesure pyrométrique (Fig. 58 : voir flèche). Ce graphique montre qu'en début de traitement thermique, les évolutions de température données par le pyromètre et le thermocouple sont semblables, et ce jusqu'à 900°C. Cela signifie que la température

est identique au niveau de la matrice et de l'échantillon et qu'en conséquence aucun gradient n'est mis en évidence jusqu'à cette température.

Ensuite, les températures aux points A et B divergent de façon linéaire pour atteindre un écart de presque 250°C au début de palier à 1950°C (consigne). Un gradient de température est donc mis en évidence entre l'extérieur de la matrice et la périphérie de l'échantillon. Ainsi, lorsque la température de consigne est fixée à 1950°C, une température voisine de 2200°C peut être atteinte en périphérie d'échantillon. Il est possible dans ces conditions d'établir une corrélation entre la température de consigne et celle de l'échantillon (Fig. 59).



**Figure 59 : Droite de corrélation entre la température du point A (pyromètre) et celle du point B (thermocouple).**

Cette expérience démontre clairement que la température réelle de l'échantillon à haute température ( $> 1500^{\circ}\text{C}$ ) est sous-estimée. Si ce gradient d'environ  $50^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  à  $1200^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  à  $1500^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  à  $1950^{\circ}\text{C}$  entre la surface de la matrice et la périphérie de l'échantillon est en bon accord avec les gradients de température mentionnés dans la littérature [152-156, 159, 160], rappelons qu'il reste difficile de comparer ces gradients du fait de la variabilité des paramètres expérimentaux utilisés (*e.g.* géométrie de la matrice, propriétés physiques du matériau, domaine de température).

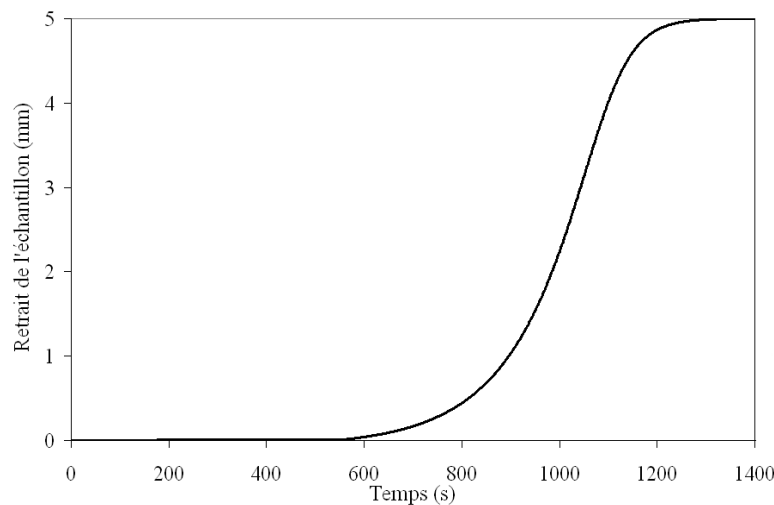
Enfin, signalons que la mesure systématique de la température réelle au cœur de l'échantillon est très complexe d'un point de vue expérimental, car introduire un thermocouple dans un lit de poudre sous forte pression et à haute température risque d'endommager le thermocouple dès le début de l'expérimentation. Ainsi, le recours à une simulation numérique établie à partir des relevés de température aux points A et B permettra de déterminer à tout instant le champ de température à l'intérieur de l'échantillon. De plus, les données expérimentales injectées dans le

modèle (intensité efficace, déplacement, températures) permettront d'apporter plus de crédit aux couplages électro-thermo-mécaniques ainsi déterminés.

## 4. Evolution des propriétés de l'oxycarbure de zirconium

Dans la suite de ce travail, les résultats obtenus en termes de distributions de contrainte et de température seront comparées pour un modèle numérique considérant soit un échantillon dense pendant tout le traitement thermique soit un échantillon subissant un retrait lors du traitement SPS. Cette comparaison permettra de mettre en évidence la nécessité de s'approcher au plus près des conditions réelles de frittage SPS afin d'obtenir un modèle numérique le plus fidèle possible.

Les valeurs de déplacement instantané ont été relevées tout au long du cycle thermique pendant le frittage de l'échantillon. Ces valeurs expérimentales ont été introduites dans le modèle numérique de deux façons distinctes : d'une part, pour simuler le mouvement des pistons dans la matrice et, d'autre part, pour tenir compte de l'évolution des propriétés de l'échantillon en fonction de sa porosité. L'évolution du retrait de l'échantillon (correspondant également au déplacement des pistons) est présentée à la figure 60.



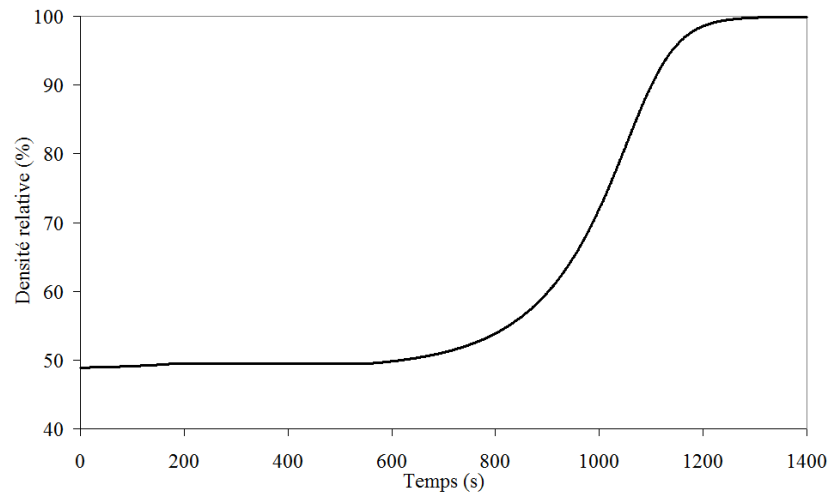
**Figure 60 : Courbe montrant l'évolution du retrait corrigé de l'échantillon en fonction du temps.**

Cette évolution du retrait ne tient compte que de la variation d'épaisseur de l'échantillon due à sa densification et résulte donc d'une correction. En effet, le déplacement enregistré pendant le frittage s'exprime comme la résultante de la dilatation, du déplacement des pistons et du retrait de l'échantillon. Dans ces conditions, ce déplacement a été corrigé en appliquant un deuxième cycle thermique (identique au premier) à l'échantillon dense. Le retrait corrigé est alors obtenu en soustrayant le déplacement enregistré lors du deuxième cycle à celui obtenu lors du premier.

Lors du frittage, l'évolution du taux de porosité (*i.e.* densité relative) de l'échantillon entraîne une modification des propriétés électriques, thermiques et mécaniques de l'échantillon. La densité relative est définie à partir du retrait linéaire de l'échantillon selon l'équation :

$$\rho = \left( \frac{L_f}{L} \right) \rho_f \quad \text{Eq 31}$$

où  $\rho$  est la densité relative instantanée,  $\rho_f$  la densité relative finale,  $L$  l'épaisseur instantanée de l'échantillon et  $L_f$  l'épaisseur finale de l'échantillon. Sur la figure 61 on peut observer que la densification de l'oxycarbure de zirconium  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}$  commence à 550 s ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ), puis la densité relative augmente rapidement vers 800 s ( $\approx 1300^\circ\text{C}$ ) jusqu'à atteindre sa valeur maximale après deux minutes de palier.



**Figure 61 : Courbe montrant l'évolution de la densité relative de l'échantillon en fonction du temps**

Afin de faciliter la résolution des équations différentielles (dépendantes du temps) adossées au modèle numérique, deux étapes du cycle thermique seront considérées :

- la première qui concerne le régime anisotherme (entre 550 s et 1110 s) et qui est associée à un échantillon poreux ( $50\% < \rho < 100\%$ ),
- la deuxième qui correspond au régime isotherme à  $1950^\circ\text{C}$  (après 1110 s) et qui est associée à un échantillon dense ( $\rho = \rho_f = 100\%$ ).

Le retrait et les gradients de température étant largement négligeables avant 550 s, l'étude de cette partie du traitement thermique ne sera pas prise en compte.

Des données expérimentales et d'autres provenant de la littérature ont été utilisées afin d'obtenir les propriétés du massif dense d'oxycarbure de zirconium  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}$ . Ainsi, les mesures des constantes élastiques de ce matériau céramique ( $E$ ,  $\nu$ ) ont été effectuées par méthode

ultrasonore. Cependant, comme certaines propriétés de l'oxycarbure de zirconium n'ont pu être établies dans le cadre de la présente étude et quelles ne sont par ailleurs pas disponibles dans la littérature, elles ont été assimilées à celles du carbure de zirconium  $ZrC_{0,98}$ , dont la stœchiométrie est particulièrement proche de celle de l'oxycarbure étudié. Au final, les propriétés de l'oxycarbure de zirconium  $ZrC_{0,94}O_{0,05}$  dense utilisées lors de la modélisation sont consignées dans le tableau 8.

| Masse volumique<br>$\rho$<br>( $kg.m^{-3}$ ) | Module de Young<br>E<br>(GPa) | Coefficient de Poisson<br>$\nu$ | Conductivité thermique<br>$\lambda$<br>( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ) | Résistivité électrique<br>$\rho_e$<br>( $\Omega.m$ ) | Coefficient de dilatation thermique<br>$\alpha$ ( $^{\circ}C^{-1}$ ) | Capacité calorifique<br>$C_p$ ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )  |
|--|-------------------------------|---------------------------------|--|--|--|---|
| 6600   | 420                           | 0,20                            | 20   | $50 \times 10^{-8}$                                  | $7,6 \times 10^{-6}$   | $-194,02 + 3,3911 \times T - 0,0069044 \times T^2 + 7,448 \cdot 10^{-6} \times T^3 - 4,6008 \cdot 10^{-9} \times T^4 + 1,638 \cdot 10^{-12} \times T^5 - 3,1179 \cdot 10^{-16} \times T^6 + 2,4552 \cdot 10^{-20} \times T^7$ |
| Poussée d'Archimède                          | Méthode ultrasonore           | Méthode ultrasonore             | [17, 178]  | [178]  | [179]  | [13]  |

**Tableau 8 : Bilan des propriétés utilisées pour  $ZrC_{0,94}O_{0,05}$  dense.**

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser aux modèles que nous avons utilisés pour décrire les diverses propriétés de l'oxycarbure (masse volumique, module de Young, conductivité thermique et résistivité électrique) en fonction de la porosité. La porosité pouvant s'exprimer comme une fonction décroissante du temps (Fig. 60), chacune de ces propriétés sera exprimée en fonction du temps sous la forme de lois polynomiales afin d'être facilement incorporées dans le modèle numérique.

### a) Masse volumique

La masse volumique peut être calculée à chaque instant en fonction du déplacement selon l'expression :

$$\rho_v = \rho \cdot \rho_{v_{théo}} = \left( \frac{L_f}{L} \right) \rho_f \cdot \rho_{v_{théo}} \quad \text{Eq 32}$$

où  $\rho_v$  est la masse volumique instantanée,  $\rho_{v_{théo}}$  est la masse volumique théorique,  $\rho$  la densité relative instantanée,  $\rho_f$  la densité relative finale,  $L$  l'épaisseur instantanée de l'échantillon et  $L_f$  l'épaisseur finale de l'échantillon.

La variation de la masse volumique est donc identique à celle de la densité relative (Fig. 60), son évolution pendant le régime anisotherme peut être décrite par l'expression :

$$\rho_v (kg.m^{-3}) = (1,64 \cdot 10^{-5}) \times t^3 - (2,76 \cdot 10^{-2}) \times t^2 + (15,78) \times t + 242,76 \quad \text{Eq 33}$$

### b) Module de Young

L'évolution du module de Young en fonction de la porosité dans le cas d'une large gamme de porosité est souvent décrite par une loi de puissance du type [180] :

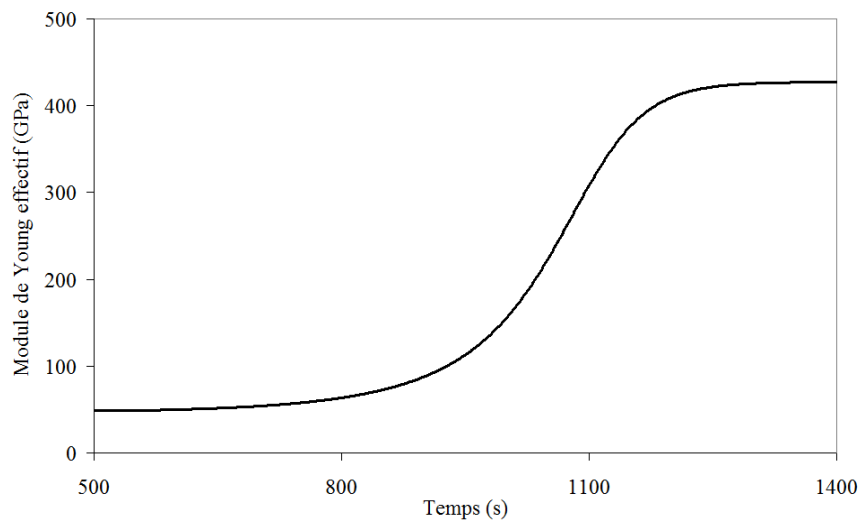
$$E_{eff} = E_0 \times \rho^m \quad \text{Eq 34}$$

Ce modèle, qui permet d'introduire une valeur du module de Young non nulle pour le lit de poudre initial (*i.e.*  $\rho = 50\%$ ), a été retenu pour notre étude. Afin de déterminer les constantes ( $E_0$ ) et ( $m$ ) de ce modèle, les valeurs du module de Young ont été mesurées par méthode ultrasonore (Annexe 1) en fonction de la porosité pour différents échantillons ( $77\% < \rho < 100\%$ ). L'introduction de ces valeurs expérimentales dans l'équation (34) a permis de déterminer l'évolution du module de Young en fonction de la porosité selon :

$$E_{eff} (Pa) = 303670 \times \rho^{3,08} \quad \text{Eq 35}$$

avec  $E_{eff}$  le module de Young effectif de l'oxycarbure poreux (Pa) et  $\rho$  la densité relative (%).

Ainsi, en utilisant la variation de la densité relative de l'échantillon pendant le cycle thermique (Fig. 60) et les valeurs de module de Young effectif déterminées à partir de l'équation (35), il devient donc possible de représenter l'évolution du module d'élasticité tout au long du traitement thermique (Fig. 62).



**Figure 62 : Courbe montrant l'évolution du module de Young effectif en fonction du temps.**

Enfin, une fonction simple de type polynomial peut être utilisée afin de modéliser l'évolution du module de Young efficace pendant le régime anisotherme :

$$E_{eff} (Pa) = 3,24 \times t^4 - (6,95 \cdot 10^3) \times t^3 + (5,19 \cdot 10^6) \times t^2 - (1,45 \cdot 10^9) \times t + (1,37 \cdot 10^{11}) \quad \text{Eq 36}$$

### c) Conductivité thermique

Pour modéliser l'évolution de la conductivité thermique, l'échantillon a été décrit comme un milieu continu monophasé. Une loi de mélange (phase oxycarbure + pores) a été appliquée afin de déterminer la conductivité thermique de l'échantillon en fonction du taux de porosité à un instant donné.

Cette modélisation s'est appuyée sur les travaux de Maxwell-Garnett [181]. Ces auteurs considèrent le compact granulaire comme un matériau massif comportant des pores fermés, sphériques et possédant une surface qui n'induit pas de résistance thermique. Cependant, cette simplification est plus particulièrement adaptée à la fin du frittage lorsque les pores sont effectivement fermés, contrairement au premier stade de la densification durant lequel la majorité de la porosité est ouverte.

Néanmoins, bien qu'incomplet, ce modèle permet de prendre en compte l'évolution des propriétés du compact granulaire en fin de frittage à partir d'une relation mathématique pouvant être introduite de façon simple dans le modèle numérique. Dans ces conditions, la relation mathématique qui a été retenue pour décrire la dépendance de la conductivité thermique de l'échantillon avec la porosité serait de la forme [181] :

$$\frac{\lambda_{eff} - \lambda_m}{\lambda_{eff} + 2\lambda_m} = \phi \frac{\lambda_p - \lambda_m}{\lambda_p + 2\lambda_m} \quad \text{Eq 37}$$

avec  $\lambda_{eff}$  la conductivité thermique effective du mélange (oxycarbure poreux),  $\lambda_m$  la conductivité thermique de la matrice (oxycarbure dense),  $\lambda_p$  la conductivité thermique des pores et  $\phi$  le taux de porosité.

Comme le frittage est effectué sous vide, la conductivité thermique d'un pore est considérée comme nulle ( $\lambda_p = 0$ ). L'équation (37) devient alors :

$$\lambda_{eff} = \lambda_m \times \left( 1 - \frac{3\phi}{2 + \phi} \right) \quad \text{Eq 38}$$

A partir de l'évolution de la densité relative en fonction de l'avancement du traitement SPS (Fig. 60), l'évolution de la conductivité thermique peut ensuite être exprimée en fonction du temps de cycle thermique (Fig. 63).

La fonction polynomiale correspondant à cette évolution pendant le régime anisotherme est :

$$\lambda (W.m^{-1}.K^{-1}) = (7,70.10^{-8}) \times t^3 - (1,44.10^{-4}) \times t^2 + (9,11.10^{-2}) \times t - (11,53) \quad \text{Eq 39}$$



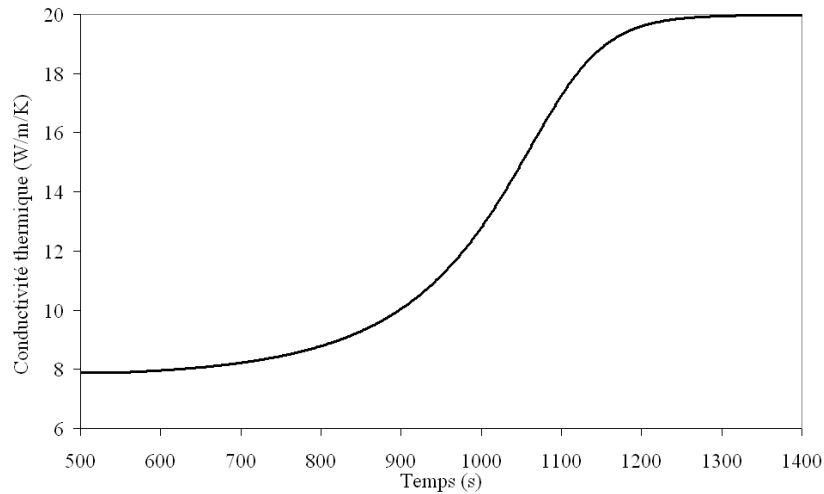


Figure 63 : Courbe montrant l'évolution de la conductivité thermique en fonction du temps.

#### d) Résistivité électrique

Le même modèle de Maxwell-Garnett [181] peut être utilisé afin de déterminer la résistivité électrique en fonction du taux de porosité de l'échantillon [182] :

$$\rho_{eff} = \frac{1}{\sigma_{eff}} = \frac{1}{\sigma_m \left( 1 - \frac{3\phi}{2 + \phi} \right)} \quad \text{Eq 40}$$

avec  $\rho_{eff}$  la résistivité électrique effective de l'échantillon poreux,  $\sigma_{eff}$  la conductivité électrique effective de l'échantillon poreux,  $\sigma_m$  la conductivité électrique de l'oxycarbure dense, et  $\phi$  le taux de porosité.

A partir de l'équation (40) et de la variation de la densité relative (Fig. 60), l'évolution de la résistivité thermique en fonction du temps de traitement SPS peut être représentée à la figure 64.

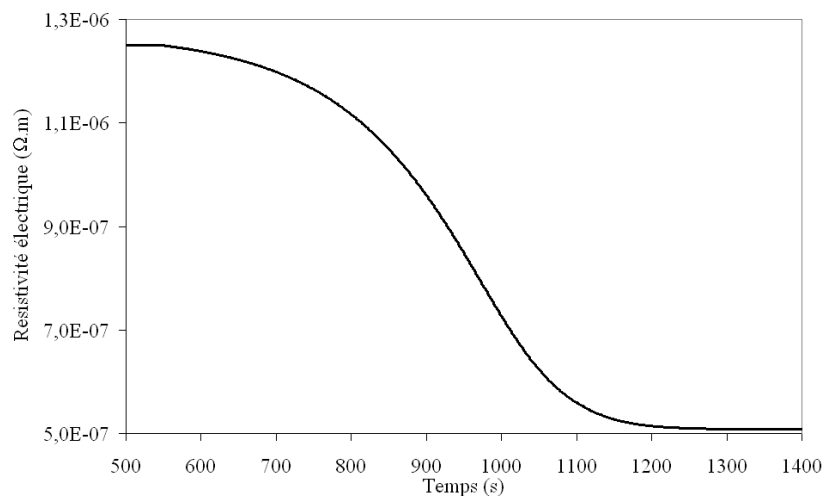


Figure 64 : Courbe présentant l'évolution de la résistivité électrique en fonction du temps.

La fonction polynomiale décrivant l'évolution de la résistivité électrique pendant le régime anisotherme est de la forme :

$$\rho_e(\Omega.m) = (2,95.10^{-17}) \times t^4 - (9,51.10^{-14}) \times t^3 + (1,10.10^{-10}) \times t^2 - (5,56.10^{-8}) \times t + 1,16.10^{-5} \quad \text{Eq 41}$$

Pendant le frittage, entre 550 s et 1110 s, l'échantillon aura donc des propriétés variables en fonction du temps : la masse volumique, la résistivité électrique, la conductivité thermique, le module de Young. A l'inverse, d'autres propriétés (*e.g.* chaleur spécifique) seront considérées comme constantes en fonction du temps en première approche.

Plusieurs temps intermédiaires seront utilisés par la suite afin de caractériser les différents états du système. Les étapes simplifiées sont rappelées ci-dessous :

- de 0 à 550 s : chauffage du système jusqu'à 1000°C (point A) ;
- de 550 s à 1110 s : chauffage du système de 1000 à 1950°C (point A) et densification de l'échantillon de 50 à 100% ;
- à partir de 1110 s : palier en température à 1950°C (point A) et échantillon dense.

## II. Description du modèle

### 1. Hypothèses du modèle

Dans ce modèle numérique, plusieurs hypothèses simplificatrices ont été introduites :

1) Le calcul est effectué en deux dimensions sur l'élément de symétrie de révolution suivant l'axe Oz (Fig. 56).

2) Les principales propriétés physiques de la matrice en graphite sont supposées uniformes et, par conséquent, le moule en graphite est considéré comme un milieu isotrope dans le modèle. En outre, en raison de la symétrie cubique de l'oxycarbure de zirconium, l'échantillon est assimilé à un milieu solide isotrope.

3) Il est important de rappeler qu'une feuille de graphite (Papyex™) est normalement placée sur la paroi interne de la matrice afin, d'une part, de faciliter le glissement des pistons et de l'échantillon et, d'autre part, d'éviter toute réaction physico-chimique entre l'échantillon et la matrice. De plus, le film de Papyex™ permet de limiter la formation de contraintes résiduelles au sein de l'échantillon dues à un frottement matrice/échantillon. Le contact entre l'échantillon et la matrice a donc été considéré comme une interface présentant un glissement parfait (sans

frottement). Cette hypothèse est en bon accord avec le faible coefficient de frottement d'une feuille de graphite. Par exemple, la valeur donnée par le fournisseur (Carbone-Lorraine Composants, Gennevilliers, France) pour un contact acier/papyex reste inférieure à 0,10. De plus, Driesner *et al.* [183] ont montré que le coefficient de frottement du graphite n'est que très peu affecté par la contrainte entre 25°C et 2450°C.

4) Les résistances thermiques de contact ont été négligées aux différentes interfaces. En effet, Anselmi-Tamburini *et al.* [152] ont montré que leurs effets sur la distribution des températures dans l'ensemble échantillon/matrice est minime, spécialement lorsque la charge est supérieure à 100MPa, ce qui est le cas dans la présente étude.

5) Enfin, un contact électrique parfait est considéré entre les différents éléments du montage (entretoise/entretoise, entretoise/piston, piston/échantillon, piston/matrice et échantillon/matrice). En réalité, du papier graphite (Papyex™) est inséré entre les deux premières entretoises et entre l'échantillon et la matrice. Cette interphase permet de faciliter le glissement des différents éléments du système (pistons, échantillon, matrice) mais aussi d'améliorer le contact électrique spécialement dans le cas de fortes pressions. Cette épaisseur de film de graphite n'a pas été prise en compte dans le modèle. Toutefois, l'hypothèse de l'absence de résistance de contact électrique (contact parfait) introduite dans le modèle pour chacune des parties du montage (entretoises, pistons, matrice, échantillon) permet de rendre cette simplification raisonnable.

## 2. Méthode de calcul

### a) Maillage

Un maillage adaptatif (*i.e.* comportant différentes densités d'éléments) de 59400 éléments a été utilisé pour modéliser le système. Ainsi, l'échantillon et l'interface matrice/échantillon sont décrits par un maillage plus fin.

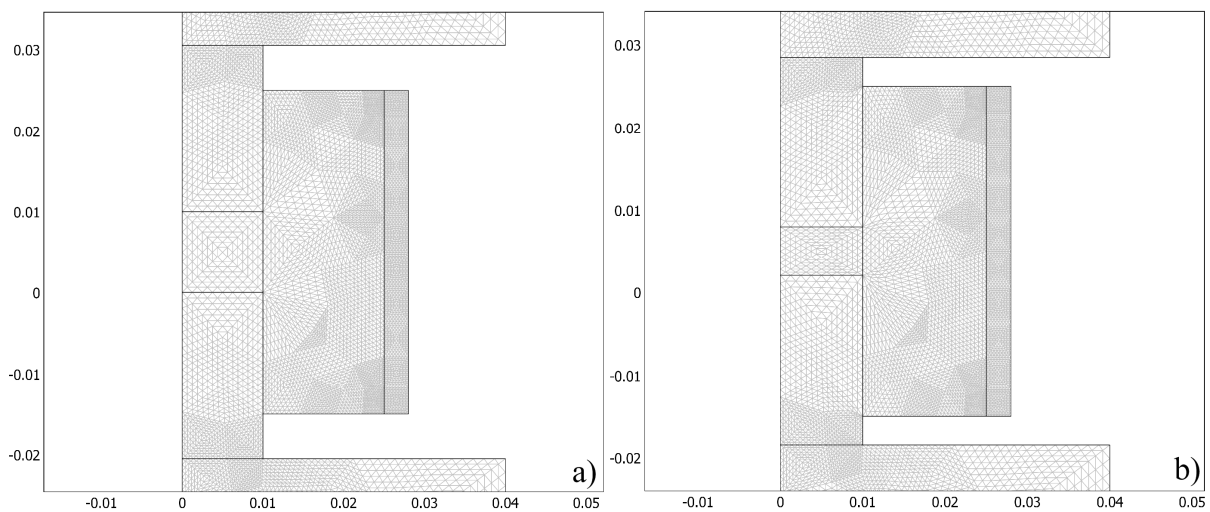
De plus, le maillage est à géométrie variable afin de décrire à chaque instant le déplacement des pistons et le retrait de l'échantillon. Il est important de prendre en compte ce déplacement car la surface d'échange des pistons avec l'extérieur du système va diminuer avec le retrait de l'échantillon. La détermination précise de la surface d'échange à tout moment est une caractéristique importante car elle est responsable d'une partie des pertes de chaleur par rayonnement dans le système.

Le déplacement des pistons intervenant lors de la densification correspond aux valeurs expérimentales du retrait de l'échantillon obtenues lors du frittage (Fig. 60). Avant le frittage, le

compact granulaire possède une épaisseur de 10 mm (10,3 g ; densité relative  $\rho_0 = 50\%$ ), contre 5 mm en fin de frittage ( $\rho_f = 100\%$ ). Le système étudié comportant une matrice flottante (*i.e.* deux pistons coulissant symétriquement), la moitié du retrait a été appliquée à la partie inférieure du montage (+2,5 mm), et l'autre moitié appliquée à la partie supérieure de façon symétrique (-2,5 mm). Ainsi, seule la matrice en graphite restera immobile lors du frittage. L'équation représentant le demi-déplacement de chaque piston au niveau de la surface de l'échantillon est donc de la forme :

$$d \text{ (mm)} = (-2,36 \cdot 10^{-13}) \times t^5 + (9,58 \cdot 10^{-10}) \times t^4 - (1,52 \cdot 10^{-6}) \times t^3 + (1,19 \cdot 10^{-3}) \times t^2 - (4,57 \cdot 10^{-1}) \times t + 69,30 \quad \text{Eq 42}$$

La figure 65 présente le maillage mobile (maillage simplifié) avant et après frittage.



**Figure 65 : Représentation du maillage mobile avant (a) et après frittage (b).**

Cette évolution de la géométrie du montage montre que la surface des pistons au contact de l'atmosphère de frittage diminue nettement lors de la contraction de l'échantillon. Les pertes radiatives qui se produisent préférentiellement sur ces surfaces externes des pistons (non protégées par le feutre) seront donc limitées par le déplacement des pistons à l'intérieur de la matrice.

### *b) Système d'équations différentielles*

Afin d'établir le couplage entre les différentes composantes électriques, thermiques et mécaniques, le modèle numérique est basé sur un ensemble d'équations fondamentales : loi de conservation de charge, loi de Fourier et les équations d'équilibre de la mécanique du solide. La résolution numérique de ces équations différentielles à partir des conditions initiales et aux limites a été menée en utilisant la méthode des éléments finis à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics™ (V 3.4). Chacune de ces équations est passée en revue individuellement avant d'envisager leur couplage.

Ainsi, le potentiel électrique et les champs de température sont régis par les équations aux dérivées partielles :

$$\nabla \cdot (-\lambda \nabla T) + \rho_v c_p \frac{\partial T}{\partial t} = q_e \quad (\text{Équation de la chaleur}) \quad \text{Eq 43}$$

$$\nabla \cdot (-\sigma_e \nabla \phi) = 0 \quad (\text{Conservation de la charge}) \quad \text{Eq 44}$$

où  $\sigma_e$  désigne la conductivité électrique,  $\phi$  le potentiel électrique,  $\lambda$  la conductivité thermique,  $\rho_v$  la masse volumique,  $c_p$  la chaleur spécifique à pression constante,  $T$  la température et  $t$  le temps.

Par ailleurs, le potentiel électrique et le champ de température sont liés par l'intermédiaire de l'effet Joule. Plus particulièrement, la chaleur produite par effet Joule par unité de volume et par unité de temps ( $q_e$ ) est égale à :

$$q_e = \vec{J} \cdot \vec{E} = |\vec{J}| |\vec{E}| = JE \quad \text{Eq 45}$$

La résolution des équations d'équilibre mécanique est basée sur la deuxième loi de Newton :

$$\rho_v \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \nabla \cdot c \nabla u = 0 \quad \text{Eq 46}$$

où  $\rho_v$  désigne la masse volumique,  $c$  le coefficient de diffusion et  $u$  le déplacement.

Les pertes radiatives s'expriment par l'intermédiaire du flux de chaleur par unité de surface ( $f$ ) selon la formule de Stefan-Boltzmann :

$$f = \nu \xi (T_w^4 - T_0^4) \quad \text{Eq 47}$$

où  $\xi$  est l'émissivité (fixée à 0,9 pour le graphite),  $\nu$  la constante de Stefan-Boltzmann,  $T_w$  la température de surface de la matrice, et  $T_0$  la température de la paroi de l'enceinte ( $T_0 = 27^\circ\text{C}$ ).

Cette approche numérique permet d'avoir accès à chaque instant à la distribution des températures, de la densité de courant et des contraintes (radiales, axiales et angulaires).

### c) Couplage électro-thermo-mécanique

La complexité de ce modèle est à relier à la multitude de paramètres intervenant lors du cycle thermique. Ainsi, le couplage électrothermique est basé sur l'effet Joule (*i.e.* chauffage résistif) intervenant dans chacun des éléments traversés par le courant électrique. Le couplage thermomécanique repose sur l'introduction des coefficients de dilatation thermique dans le modèle. En effet, l'apparition d'un gradient de température au sein de l'échantillon entraînera la création d'un gradient de contraintes.

Par ailleurs, même si les propriétés électriques, thermiques et mécaniques dépendent de la température, on supposera par la suite, en première approximation et afin de limiter le temps de calcul, que ces caractéristiques sont indépendantes de ce paramètre. De plus, dans cette première approche, les propriétés électriques et thermiques seront supposées ne pas varier avec la contrainte mécanique.

#### *d) Conditions initiales et aux limites*

Les conditions initiales et aux limites utilisées pour résoudre numériquement le système d'équation différentielles sont présentées ci-dessous :

1) La température initiale est égale à 27°C dans l'ensemble du système.

2) Le traitement thermique se déroule sous vide, par conséquent, les pertes de chaleur par conduction ou convection sont négligées. On supposera que les pertes thermiques s'effectuent préférentiellement par rayonnement à partir des faces latérales vers la paroi de l'enceinte. Ces parois sont refroidies par eau ce qui permet de maintenir leur température à 27°C.

3) La température des entretoises en contact avec les électrodes (refroidies par eau) du haut et du bas est fixée à 27°C.

4) Les flux de chaleur sont modélisés en considérant l'onde de courant continu pulsé comme un courant continu simple (Chapitre 4:I.2).

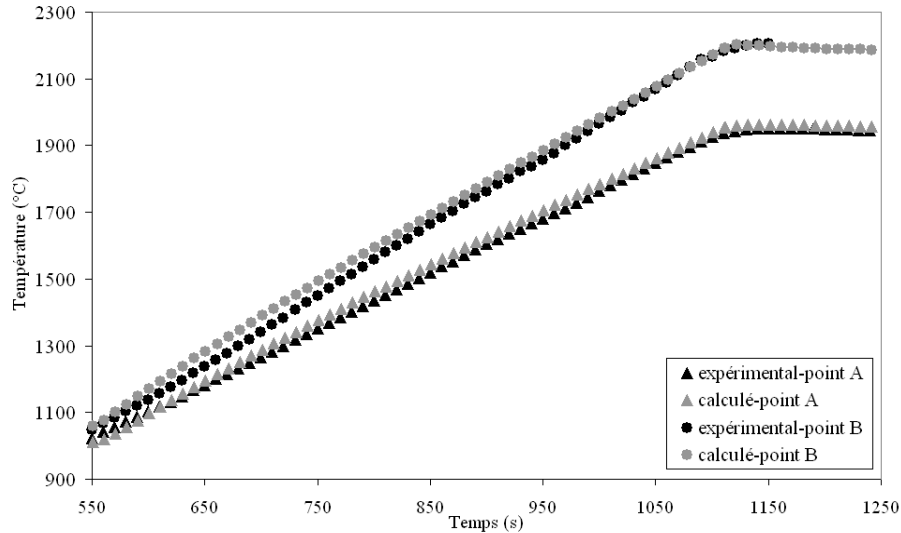
### **III. Résultats de la modélisation numérique**

Les propriétés de l'échantillon sont introduites dans le modèle comme des fonctions dépendantes de la porosité et donc du temps de traitement thermique. Rappelons par ailleurs que l'évolution de ces propriétés avec la température n'a pas été prise en compte.

Sous ces conditions, la méthode des éléments finis a permis de simuler en temps réel l'évolution de toutes les variables du système (température, contrainte, propriétés et déplacement).

#### **1. Comparaison des données expérimentales et calculées**

L'évolution de la température calculée au point A, soit à la surface extérieure de la matrice, et au point B, soit à l'interface échantillon/matrice, est comparée avec les données expérimentales sur la figure 66.



**Figure 66 : Comparaison des températures expérimentales et calculées aux points A et B.**

On peut observer que le modèle numérique simule correctement les températures relevées aux points A et B (écart inférieur à 3%). Le modèle numérique est donc bien adapté pour simuler le champ de température en chaque point du système. En conséquence, ce modèle semble pouvoir également être utilisé pour simuler la distribution de la densité de courant et de la température dans tout le système et plus particulièrement au cœur de l'échantillon.

## 2. Distribution des densités de courant

La distribution de densité de courant dans l'ensemble du dispositif est un paramètre clé fortement corrélé aux gradients de température pouvant s'établir dans la matrice et l'échantillon. En effet, la densité de courant déterminée en un point précis est à l'origine, par effet Joule, de la température en ce point mais aussi probablement du transport de matière par électromigration [148]. La répartition de la densité de courant dépend principalement de la géométrie du dispositif ainsi que de la conductivité électrique de l'échantillon et des éléments en graphite.

La répartition des densités de courant et des lignes de champ en début de frittage ( $T_A \approx 1000^\circ\text{C}$ ,  $t = 550$  s) et à la fin de la montée en température ( $T_A \approx 1950^\circ\text{C}$ ,  $t = 1110$  s) sont présentées respectivement sur les figures 67 et 68.

Selon les données expérimentales, l'intensité efficace délivrée par le montage est de 1150 A en début de frittage ( $T_A \approx 1000^\circ\text{C}$ ,  $t = 550$  s), et prend sa valeur maximale (2130 A) en fin de montée en température ( $T_A \approx 1950^\circ\text{C}$ ,  $t = 1110$  s). Comme le montrent les distributions de densité de courant en début de cycle et en fin de montée en température, les lignes d'isodensité de courant

passent en majorité par l'échantillon. Les densités de courant les plus élevées se situent au niveau de l'interface piston/entretoise du fait de la réduction drastique de la section géométrique au voisinage de ces zones. Ces interfaces piston/entretoise agissent donc comme les principales sources de chaleur du système et donc de l'échantillon, qui sera chauffé simultanément par conduction depuis le piston inférieur et supérieur.

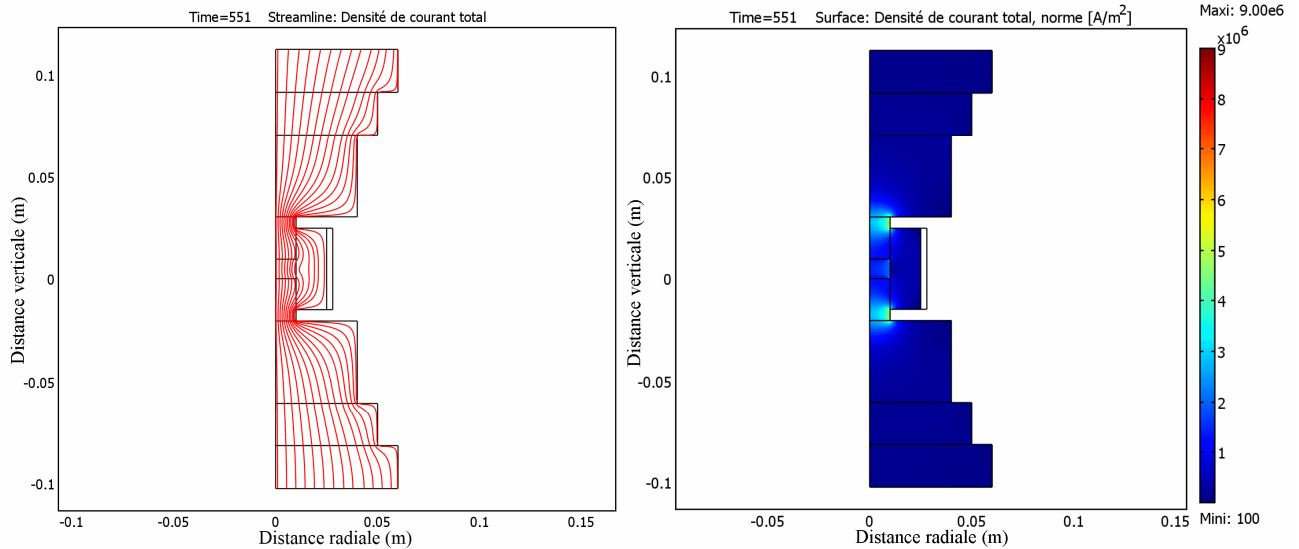


Figure 67 : Distribution des densités de courant simulées en début de frittage ( $T_A \approx 1000^\circ\text{C}$ ,  $t = 550$  s).

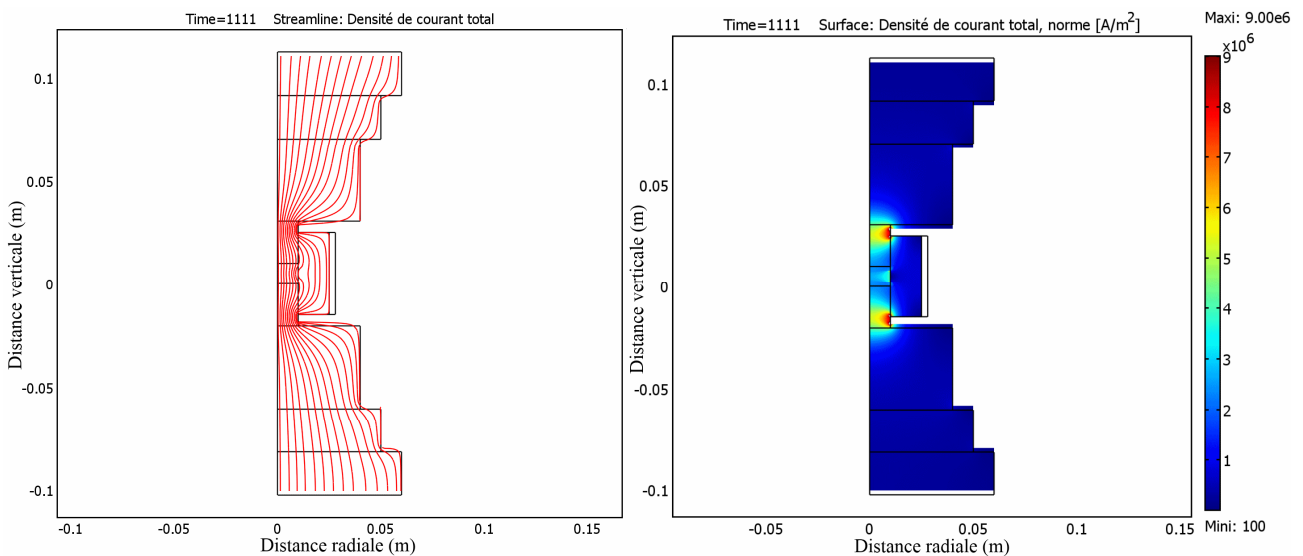
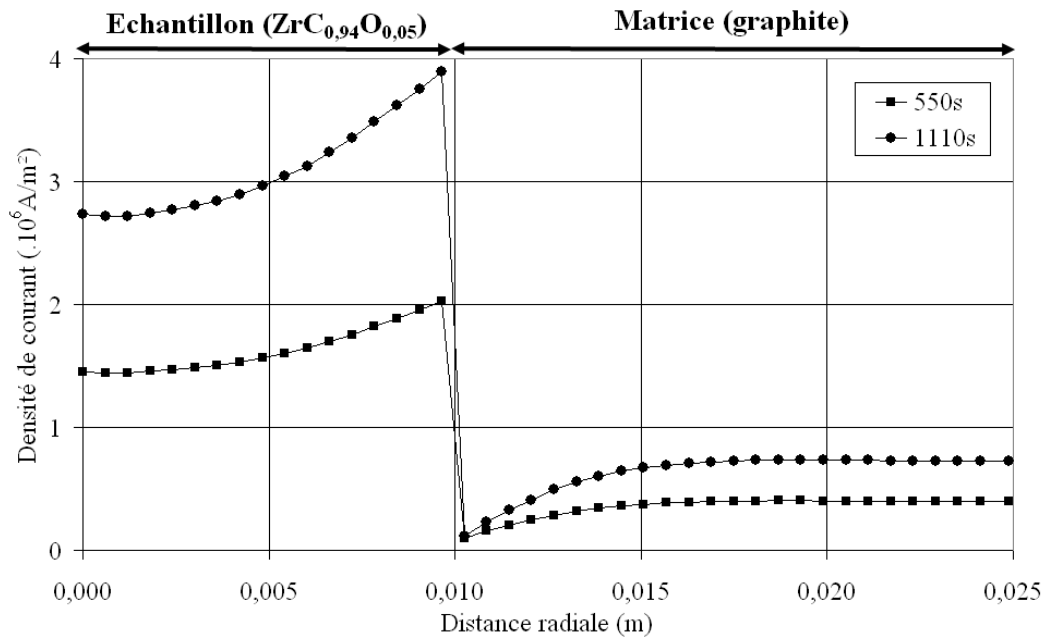


Figure 68 : Distribution des densités de courant simulées en début de palier ( $T_A \approx 1950^\circ\text{C}$ ,  $t = 1110$  s).

On dénote aussi une forte densité de courant en périphérie de l'échantillon, au contact de la matrice. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'échantillon présente une résistivité électrique plus faible que la matrice et ce, quel que soit le taux de densification ( $\rho_e \text{ graphite} = 37.10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ,  $\rho_e \text{ oxycarbure} = 1,3.10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$  à 50% et  $50.10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$  à 100%). Ceci, combiné à un chemin de conduction plus court, conduit à l'apparition d'une densité de courant plus importante



dans l'échantillon que dans la matrice comme le montre la répartition radiale des densités de courant (Fig. 69).



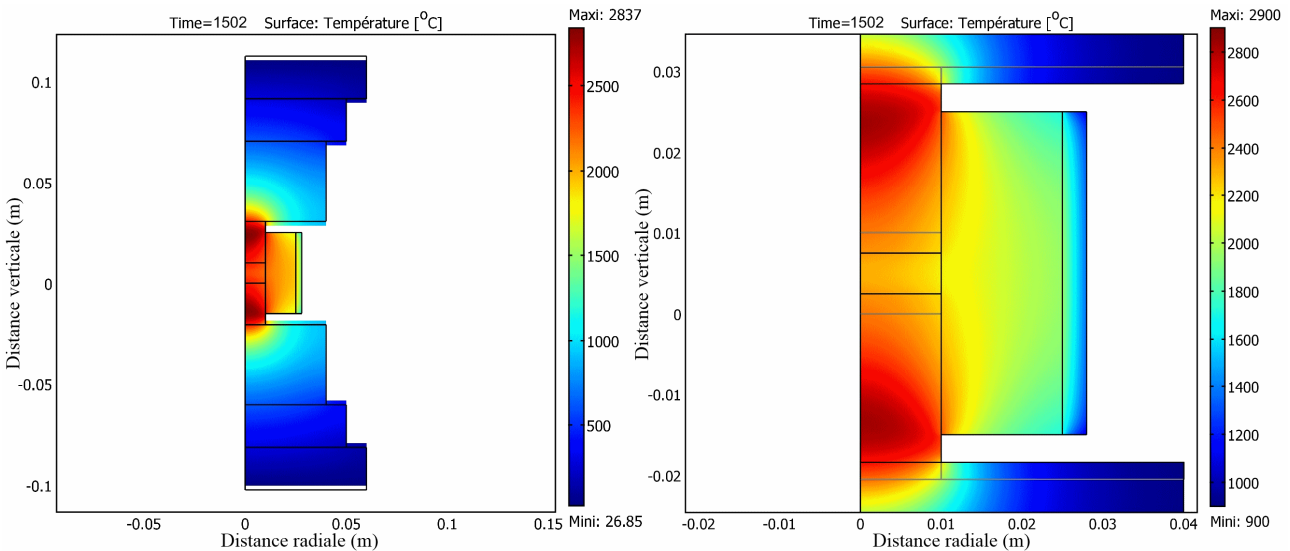
**Figure 69 : Distribution radiale de la densité de courant en début de frittage ( $T_A \approx 1000^\circ\text{C}$ , 550 s) et en début de palier ( $T_A \approx 1950^\circ\text{C}$ , 1110 s) ( $\sigma_{\text{macro}} = 100 \text{ MPa}$ ,  $z = 0,005 \text{ m}$ ).**

Les densités de courant ne sont donc pas réparties de façon uniforme dans la matrice et dans l'échantillon. Le gradient de densité de courant augmente avec l'intensité efficace délivrée par le système (1150 A à  $1000^\circ\text{C}$  et 2130 A à  $1950^\circ\text{C}$ ). Cependant, la densité de courant n'est pas le seul facteur responsable de la température dans une zone précise du système. En effet, la température dépendra de la compétition entre la quantité de chaleur produite et les flux de chaleur entrant et sortant relatifs aux phénomènes de pertes par conduction et par rayonnement des divers éléments du système.

De ces premiers résultats de simulation des densités de courant, il apparaît désormais indispensable de se concentrer sur la distribution de la température. En effet, les gradients de température dépendent directement de la distribution des densités de courant mais sont plus adaptés à l'interprétation par exemple des changements microstructuraux intervenant pendant le traitement SPS.

### 3. Champ de température

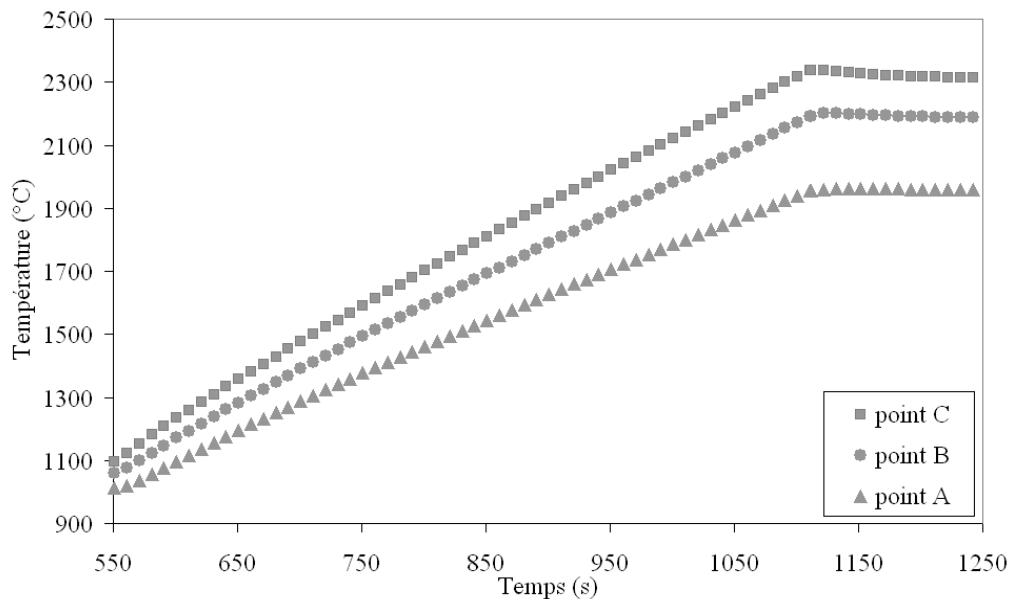
Le modèle numérique permet de calculer la température en tout point du système, à tout instant du cycle de frittage. La figure 70 illustre la distribution en température dans le système lorsque le dispositif est en régime isotherme ( $T_A = 1950^\circ\text{C}$ ,  $I = 1980 \text{ A}$ ,  $t = 1500 \text{ s}$ ).



**Figure 70 : Schémas représentant les distributions en température à l'équilibre pendant le palier ( $\sigma_{macro} = 100$  MPa, consigne  $T_A = 1950^\circ\text{C}$ ,  $I = 1980$  A) : (a) vue générale, (b) agrandissement sur la matrice.**

Les résultats obtenus illustrent bien le fait que la température n'est pas homogène dans le système pendant le régime isotherme (1500 s  $\approx$  6 min de palier). En particulier, les points chauds (sources de chaleur principales du système) sont localisés au niveau des interfaces piston/entretoise où les densités de courant sont les plus élevées (voir Fig. 68). La figure 70 révèle également qu'un gradient de température est présent au sein de l'échantillon.

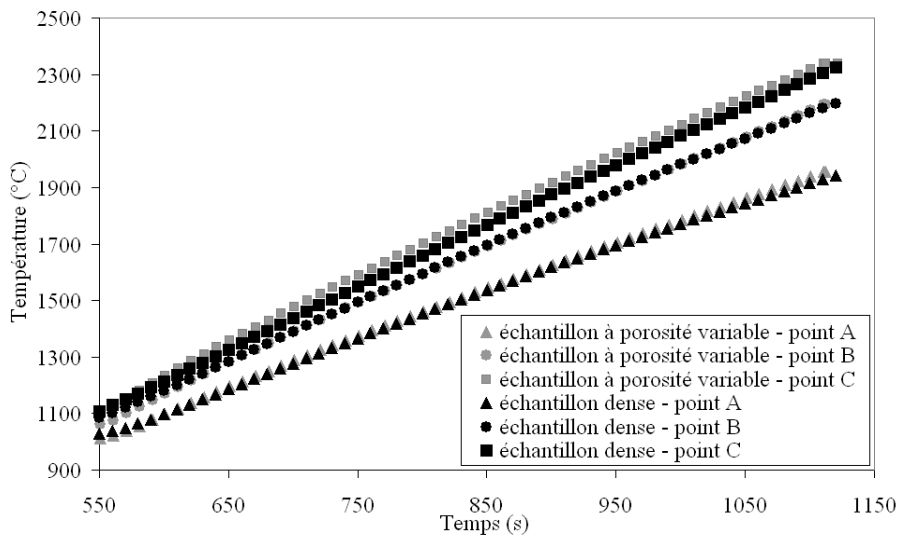
Par ailleurs, il est apparu nécessaire de connaître les températures au point A (surface extérieure), au point B (interface échantillon/matrice) et au point C (centre de l'échantillon) lors du cycle thermique. La figure 71 reporte ces températures simulées en régime anisotherme et isotherme.



**Figure 71 : Températures calculées aux points A, B et C pendant le cycle thermique (consigne  $T_A = 1950^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{macro} = 100$  MPa,  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ).**

Dès le début du retrait de l'échantillon ( $T_A = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t = 550$  s), un gradient de température commence à apparaître dans l'ensemble matrice/échantillon. Sur ce graphique on remarque que les températures calculées en différents points de mesure divergent avec la montée en température. Notons de plus que les températures calculées aux différents points (A, B et C) se stabilisent après trois minutes de palier, les gradients mis en évidence pendant la montée en température restent ainsi significatifs pendant le régime isotherme. Par exemple, l'écart de température entre la périphérie (point B) et le cœur (point C) de l'échantillon peut atteindre  $100^\circ\text{C}$  en palier. En conséquence, on peut en déduire que l'existence d'un gradient thermique est bien liée à la géométrie du dispositif, au mode de chauffage et aux propriétés (électriques et thermiques) différentes entre la matrice et l'échantillon et non aux conditions de montée en température.

A titre de comparaison, une démarche de modélisation similaire a été menée en ne tenant pas compte de l'évolution des propriétés physiques de l'échantillon ni du retrait de densification. En d'autres termes, ces résultats ont été obtenus pour un échantillon supposé dense tout au long du traitement SPS (régime anisotherme et isotherme). La figure 72 présente une comparaison des résultats du modèle tenant compte de la densification et du modèle simplifié utilisant un échantillon dense dès le début du traitement thermique.



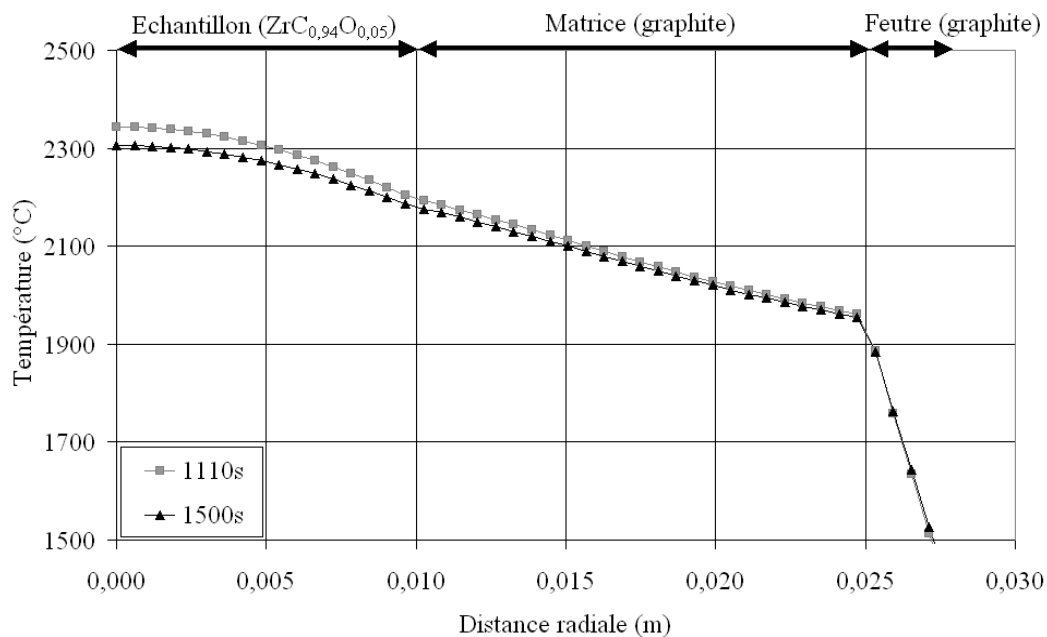
**Figure 72 : Comparaison des températures calculées aux points A, B et C en tenant compte de la densification de l'échantillon ou pour un échantillon dense ( $\sigma_{\text{macro}}=100$  MPa,  $100^\circ/\text{min}$ ).**

Il apparaît que les températures calculées aux points A et B sont semblables pour les deux modèles qui sont affinés à partir de ces deux températures expérimentales. Cependant, ces résultats montrent que le modèle simplifié, calculant les températures pour un échantillon dense, reporte une température au centre de l'échantillon (point C) légèrement inférieure ( $\approx 40^\circ\text{C}$ ) pendant la montée en température. Ce phénomène pourrait s'expliquer en partie par la résistivité électrique plus élevée

d'un échantillon poreux (mais restant conducteur) par rapport à un échantillon d'oxycarbure dense. Ceci se traduirait par une dissipation de chaleur par effet Joule plus importante et par voie de conséquence, par une élévation de la température par rapport à un échantillon dense.

Il semble donc nécessaire de tenir compte de la modification des propriétés thermiques et électriques de l'oxycarbure au cours de la densification, puisque ces dernières semblent jouer un rôle significatif sur la distribution en température au niveau de l'échantillon. Par ailleurs, les températures obtenues en palier sont rigoureusement identiques puisque l'échantillon est dense dans les deux cas.

La figure 73 permet d'observer la distribution radiale de la température au niveau du centre du montage ( $z = 0,005\text{m}$ ) pendant le régime isotherme. Cette distribution est présentée pour deux moments clés du cycle de frittage : la fin de la montée en température (*i.e.* le début du palier à 1110s) où l'intensité délivrée est maximale ( $I_{1110\text{s}} = 2130\text{ A}$ ), et pendant le palier lorsque le système peut être considéré en équilibre et où l'intensité est constante ( $I_{\text{cste}} = 1980\text{ A}$ ). Ainsi, en conditions de maintien isotherme (consigne  $T_A = 1950^\circ\text{C}$ ), les températures calculées en périphérie et au centre de l'échantillon sont respectivement de  $2197^\circ\text{C}$  et  $2338^\circ\text{C}$  en tout début de palier, puis de  $2189^\circ\text{C}$  et de  $2315^\circ\text{C}$  après 6 min ( $t = 1500\text{ s}$ ) de palier.

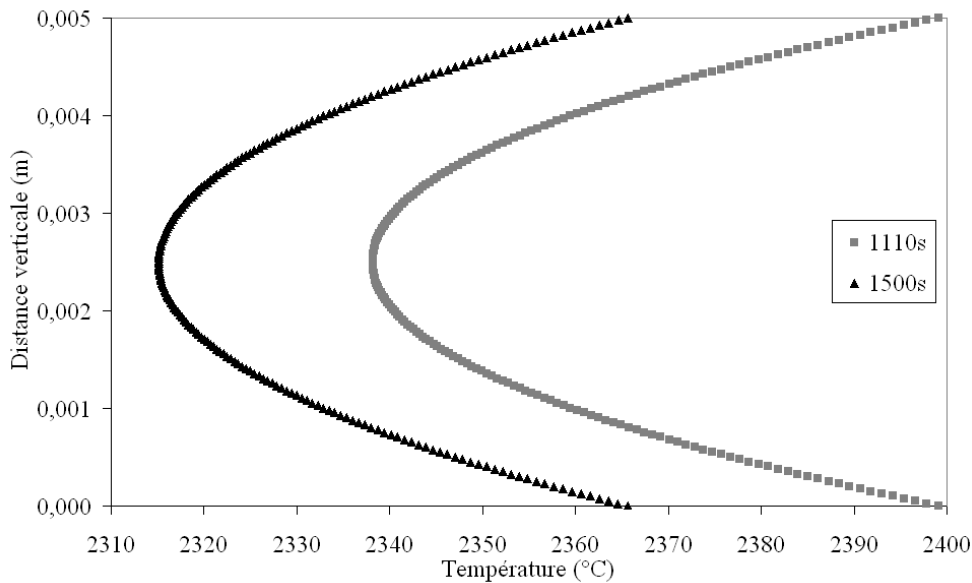


**Figure 73 : Distribution radiale de la température en début de palier ( $t = 1110\text{ s}$ ) et après 6min de palier ( $t = 1500\text{ s}$ ) (consigne  $T_A = 1950^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{\text{macro}} = 100\text{ MPa}$ ,  $z = 0,005\text{ m}$ ).**

Le gradient de température dans l'échantillon est donc maximal (*i.e.*  $\approx 140^\circ\text{C}/\text{cm}$  soit un écart de 6,5% par rapport à la périphérie de l'échantillon) en fin de montée en température lorsque l'intensité délivrée est maximale. Puis, lorsque l'équilibre thermique est atteint pendant le palier, le

gradient thermique radial s'amenuise mais reste voisin de  $125^{\circ}\text{C}$  (*i.e.*  $\approx 125^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  soit un écart de 5,5% par rapport à la périphérie de l'échantillon) au cœur de l'échantillon et atteint presque  $365^{\circ}\text{C}$  entre le centre de l'échantillon et la surface de la matrice (*i.e.*  $\approx 145^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  soit un écart de 19% par rapport à la surface de la matrice).

En parallèle, il est intéressant de déterminer le gradient thermique sur l'épaisseur de l'échantillon. La figure 74 présente la distribution verticale de la température au centre de l'échantillon ( $r = 0$  ;  $z = 0,0025$  m) en fin de montée (1110 s) et pendant le palier (1500 s).



**Figure 74 : Distributions verticales de la température dans l'échantillon à la fin de la montée en température (1110 s) et après 6min de palier (1500 s) ( $T_A = 1950^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma_{\text{macro}} = 100$  MPa,  $r = 0$ ,  $z = 0,0025$  m).**

Sur ce graphique il apparaît que le gradient vertical présente la même évolution que le gradient horizontal. Le gradient entre le cœur et la surface externe de l'échantillon (*i.e.*  $z = 0$  ou  $z = 0,005\text{m}$ ) est moindre pendant le palier. Toutefois, dans les conditions isothermes ( $t = 1500$  s), un écart de  $50^{\circ}\text{C}$  est relevé sur la demi-épaisseur de l'échantillon (*i.e.*  $\approx 200^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ). Cet écart de température est dû au fait que les interfaces piston/entretoises sont les sources de chaleur du système et, par conséquent, transmettent par conduction une quantité de chaleur plus importante aux surfaces inférieures et supérieures de l'échantillon.

La simulation numérique permet donc d'évaluer la température réelle au niveau de l'échantillon. Le calcul des distributions de température dans l'ensemble échantillon/matrice dénote d'une part, d'une sous-estimation significative de la température de l'échantillon (par rapport à la température mesurée par pyrométrie) et, d'autre part, d'un gradient thermique au sein de l'échantillon. Plus particulièrement, des écarts de température de  $50^{\circ}\text{C}$  et de  $125^{\circ}\text{C}$  ont été déterminés verticalement et radialement par rapport au centre de l'échantillon (épaisseur 5 mm,

diamètre 20 mm). Ces résultats corroborent ceux des études antérieures consacrées au frittage SPS de matériaux conducteurs [152, 155, 156, 158], mais les gradients thermiques mis en évidence lors de la présente étude sont nettement plus élevés du fait des très hautes températures de traitement appliquées.

Les pertes radiatives semblent être à l'origine des gradients thermiques intervenant dans le système à très haute température. Selon la littérature [158], ces pertes peuvent être limitées en appliquant un feutre de carbone sur la surface extérieure de la matrice. Cependant, à très haute température, le feutre de carbone classiquement utilisé semble ne pas suffire pour limiter les pertes par rayonnement (*i.e.* limiter les gradients thermiques) car il commence lui-même à être le siège de phénomènes de rayonnements vers l'enceinte. La diminution de la longueur des pistons (*i.e.* de la surface non protégée par le feutre) et de l'épaisseur de la matrice (dans les limites imposées par sa tenue mécanique), ainsi que l'utilisation de plusieurs épaisseurs de feutre isolant, devraient donc permettre de limiter les pertes radiatives et, ainsi, de limiter l'amplitude des gradients thermiques au sein de l'échantillon lors d'un traitement à très haute température.

## 4. Distribution des contraintes

Ce paragraphe est dédié au calcul des distributions de contraintes verticales, radiales et angulaires (respectivement  $z$ ,  $r$  et  $\theta$  : Fig. 56) dans l'échantillon et dans la matrice en graphite.

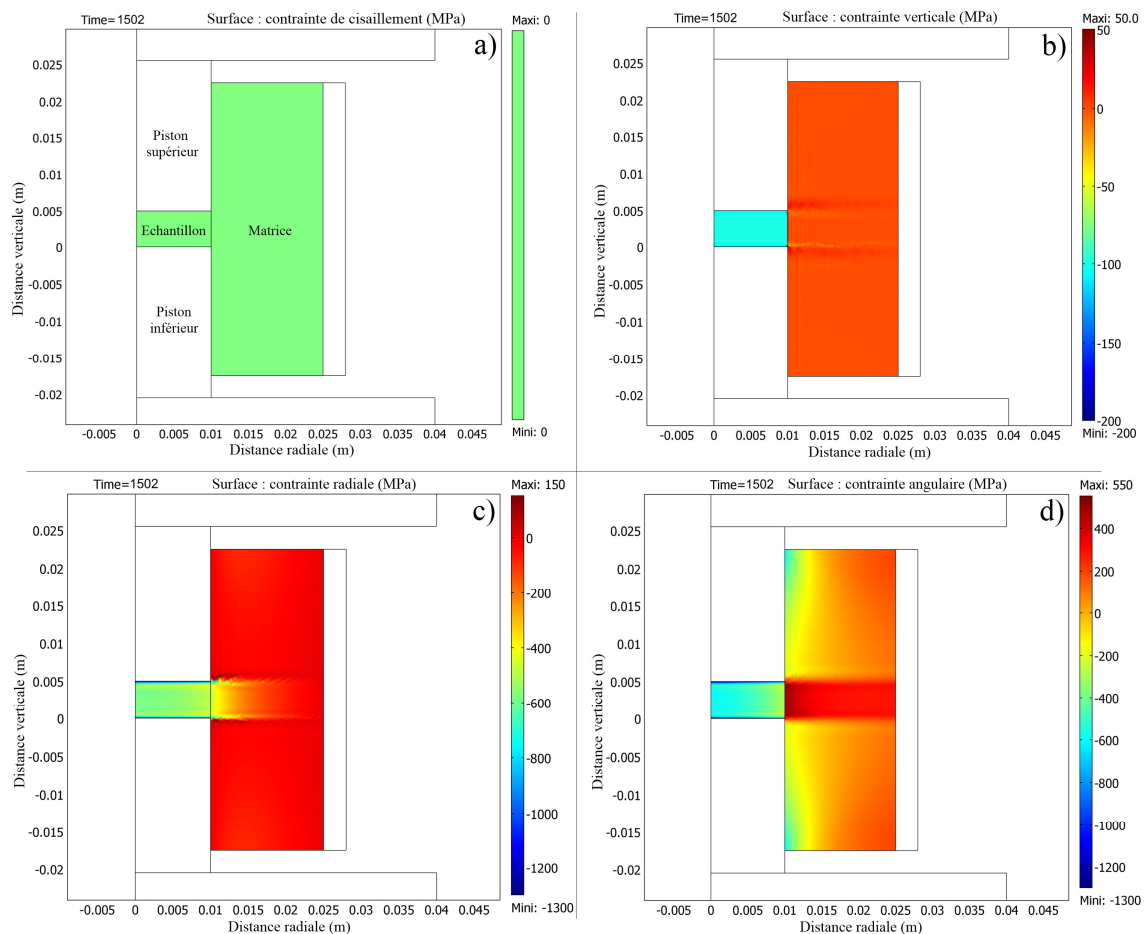
La quantification de ces différents états de contraintes comparés à la charge verticale appliquée permettra de préciser les conditions de sollicitations mécaniques de l'échantillon d'oxycarbure pendant le frittage. L'évolution des distributions de contraintes sera déterminée en régime isotherme et anisotherme.

### *a) En régime isotherme*

La figure 75 présente les distributions de contrainte calculées dans le sens vertical, radial et angulaire lors du régime isotherme (consigne  $T_A = 1950^\circ\text{C}$ ) sous une charge appliquée macroscopique de 100 MPa. Ces représentations des distributions de contrainte permettent de caractériser en première approche, la nature (compression (valeur négative) ou traction (valeur positive)) des contraintes au sein de l'ensemble échantillon/matrice.

A partir de la figure 75-a, nous pouvons noter que le glissement sans frottement appliqué à l'interface échantillon/matrice entraîne bien une contrainte de cisaillement nulle à cette interface ainsi que dans l'échantillon et la matrice. La distribution des contraintes verticales (Fig. 75-b) révèle

que l'échantillon est bien soumis à une charge de 100 MPa lors du traitement SPS. Compte tenu de la distribution de la contrainte radiale (Fig. 75-c), l'échantillon et la matrice restent en compression au niveau de leur interface de contact. L'échantillon semble toutefois soumis à une contrainte de compression beaucoup plus élevée que la matrice. Dans le moule en graphite, seule la partie en contact avec l'échantillon est en compression, le reste de la matrice n'étant soumis à aucune contrainte radiale significative. La répartition des contraintes angulaires (Fig. 75-d) confirme que l'échantillon est soumis à une force de compression tandis que la matrice est soumise à une contrainte de traction.



**Figure 75 : Distributions des contraintes de cisaillement (a), verticale (b), radiale (c) et angulaire (d), en régime isotherme (consigne  $T_A = 1950^\circ\text{C}$ , 100 MPa).**

Par ailleurs, il est intéressant de préciser les amplitudes de ces contraintes et d'étudier leurs évolutions le long du diamètre de l'échantillon et de la matrice lorsque le palier de température est atteint (Fig. 76). Ce graphique à  $1950^\circ\text{C}$  (température de consigne) montre que la contrainte verticale prend une valeur fixe égale exactement à la charge macroscopique appliquée (100 MPa). Cette contrainte verticale est par ailleurs nulle à l'intérieur de la matrice en graphite. L'hypothèse initiale de glissement sans frottement à l'interface échantillon/matrice explique qu'aucune contrainte de cisaillement n'apparaisse dans le système. Les contraintes radiales et angulaires

présentent des valeurs très élevées notamment au centre de l'échantillon (600 MPa). De plus, de forts gradients de contrainte sont mis en évidence au sein de l'échantillon. Ainsi, lorsque la valeur nominale de température est de 1950°C (pyromètre), la contrainte radiale est plus élevée au centre de l'échantillon qu'en périphérie (*i.e.* 100 MPa/cm soit +20% par rapport à la périphérie). La valeur de la contrainte angulaire au centre de l'échantillon est doublée par rapport à sa valeur en périphérie. En effet, la compression angulaire atteint 600 MPa au centre contre 300 MPa à la surface de l'échantillon (*i.e.* 300 MPa/cm soit +50% par rapport à la périphérie).

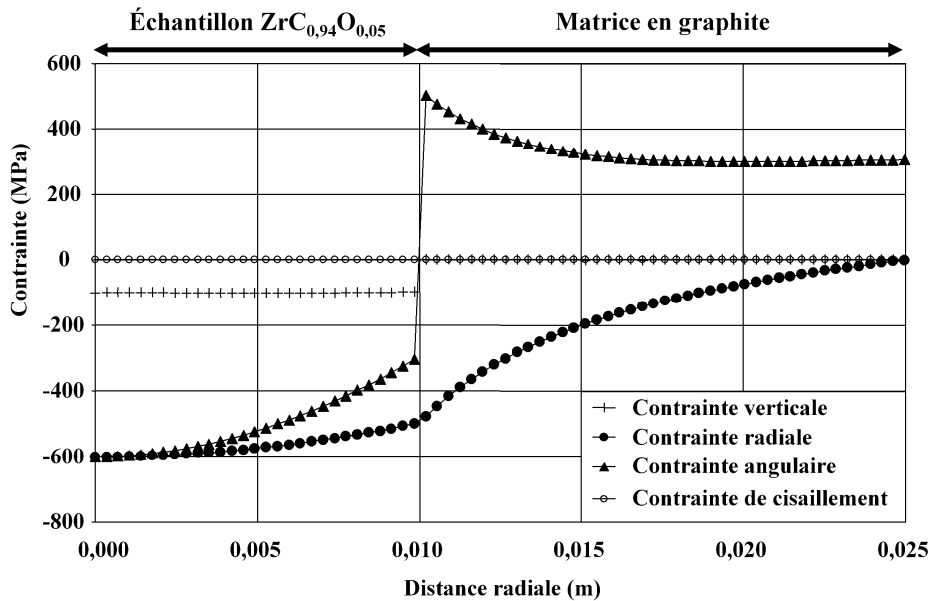


Figure 76 : Distributions des différentes contraintes le long du diamètre de l'échantillon et de la matrice pendant le maintien isotherme ( $T_A = 1950^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{\text{macro}} = 100 \text{ MPa}$ ,  $z = 0,005 \text{ m}$ ).

Ce comportement pour les contraintes angulaires et radiales est dû, d'une part, à l'écart entre les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux en présence (graphite et oxycarbure  $ZrC_{0,94}O_{0,05}$ ). En effet, l'oxycarbure de zirconium ( $\alpha = 7,6 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) est caractérisé par un coefficient d'expansion thermique plus élevé que le graphite ( $\alpha = 6,0 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ). Ainsi, lorsque la température augmente, la dilatation plus importante de l'échantillon met en compression la matrice, provoquant par réaction une contrainte radiale. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la température est élevée. Cependant, le fait de retrouver des contraintes angulaires et radiales élevées au niveau de l'échantillon n'est pas propre au frittage SPS, et aurait en partie lieu lors d'un frittage sous charge classique dans les mêmes conditions : dilatation plus élevée de l'échantillon en compression sur la matrice. Toutefois, la forte amplitude de ces gradients de contrainte est principalement due à l'hétérogénéité de température au sein de l'échantillon. Compte tenu de la dépendance en température du coefficient de dilatation thermique, ces gradients de contrainte résultent directement du gradient thermique existant au sein de l'échantillon. En effet, comme la



température est différente en deux points distincts du rayon de l'échantillon (Fig. 73), l'amplitude de la dilatation thermique sera donc différente en ces points, entraînant ainsi la création de contraintes radiales et angulaires hétérogènes et de forte amplitude.

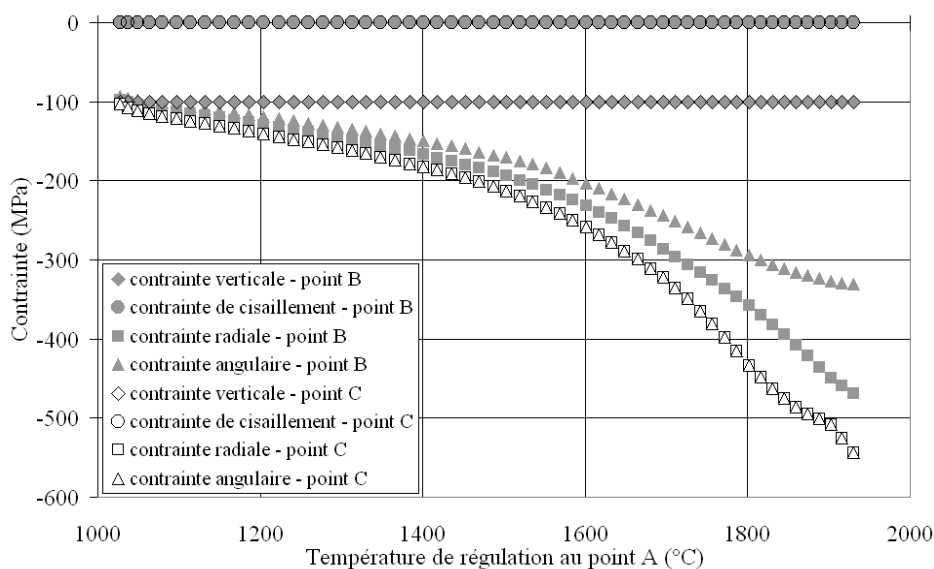
En résumé, les résultats présentés ci-dessus conduisent à formuler plusieurs commentaires :

1) Les valeurs des contraintes radiale et angulaire prennent en chaque point des valeurs supérieures à la valeur de contrainte verticale macroscopique appliquée sur l'échantillon (100 MPa).

2) L'amplitude des gradients de contrainte (20% et 50%) est plus importante que celle des gradients thermiques (6,5%) entre le cœur et la périphérie de l'échantillon.

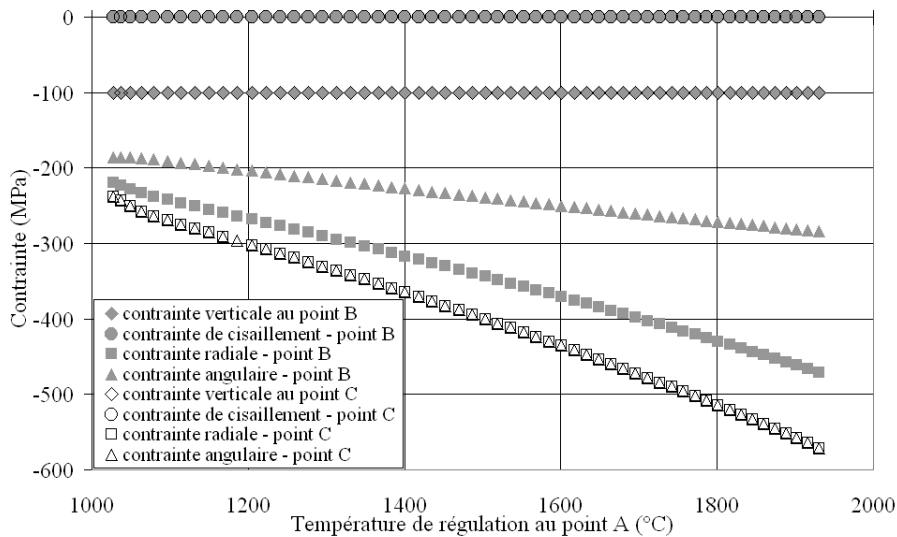
### b) En régime anisotherme

La figure 77 permet de mieux apprécier la dépendance des contraintes angulaires et radiales en fonction l'avancement du cycle thermique. Plusieurs comportements peuvent être relevés en fonction de la température pour les différents types de contraintes observées. Dans un premier temps, on peut noter que la contrainte de cisaillement reste nulle quelle que soit la température. Cette constatation résulte logiquement de l'hypothèse de glissement sans frottement au niveau de l'interface échantillon/matrice. Dans un deuxième temps, la contrainte verticale demeure constante et égale à 100 MPa c'est-à-dire à la valeur de la contrainte macroscopique appliquée verticalement. Enfin, les contraintes angulaires et radiales semblent dépendre fortement de la température. En effet, l'augmentation de la température et, en parallèle, du gradient thermique au sein de l'échantillon, vont exacerber les effets de différence de coefficient de dilatation thermique entre l'oxycarbure et la matrice.



**Figure 77 : Evolution des différentes contraintes aux points B\* et C en fonction de la température de régulation en régime anisotherme (100°C/min,  $\sigma_{\text{macro}} = 100$  MPa,  $z = 0,005$  m).**

De la même manière que pour l'analyse des distributions de température, ces résultats (Fig. 77) ont été comparés aux contraintes calculées par un modèle traitant d'un échantillon dense pendant le cycle de frittage (*i.e.* sans modification des propriétés de l'oxycarbure). Cette comparaison permet d'évaluer l'influence des propriétés de l'échantillon et, plus particulièrement, de son module d'élasticité. Les résultats de ce modèle numérique simplifié sont reportés à la figure 78.



**Figure 78 : Evolution des différentes contraintes calculées aux points B et C à partir d'un modèle numérique simplifié (échantillon dense) en fonction de la température de régulation en régime anisotherme (100°C/min,  $\sigma_{\text{macro}} = 100$  MPa,  $z = 0,005$  m).**

D'après ce graphique, on observe que les contraintes évoluent de manière quasi-linéaire en fonction de la température. De plus, ces contraintes présentent des valeurs plus élevées que celle reportées pour le modèle numérique tenant compte de la densification de l'échantillon (Fig. 77). Ce phénomène s'explique par le fait que le modèle simplifié utilise un échantillon dense et, donc un module de Young élevé (*i.e.* 420 GPa) dès le début de la montée en température. Les forces de réactions élastiques de l'échantillon sont donc plus fortes dès le début du frittage, contrairement aux résultats du modèle prenant en compte la densification où l'on peut observer une forte augmentation de l'amplitude des contraintes angulaires et radiales lorsque le module de Young augmente (*i.e.* lorsque l'échantillon se densifie). Pendant le palier en température, les deux modèles donnent des amplitudes de contraintes identiques puisque l'échantillon est dense dans les deux cas.

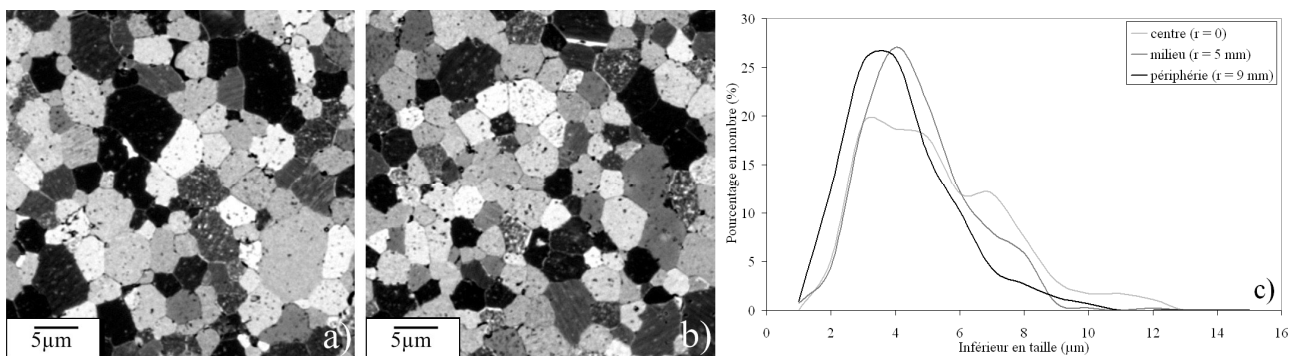
Cette analyse des contraintes a permis de souligner la dépendance des contraintes angulaires et radiales en fonction de la température et des propriétés de l'échantillon (élastiques et thermiques). Ainsi, les gradients de contraintes au sein de l'échantillon présentent des amplitudes très élevées et sont directement reliés à la présence de gradients thermiques dans le système échantillon/matrice.

Les gradients de température et de contrainte relevés au cours de cette étude présentent une évolution semblable à celle observée par Wang *et al.* [155] pour l'étude du cuivre. Toutefois, les valeurs de ces gradients sont beaucoup plus importantes du fait que les températures utilisées sont ici plus élevées.

## 5. Effet des gradients thermiques sur la microstructure

Les résultats de la modélisation numérique font apparaître que les sollicitations subies par l'échantillon au cours du frittage (contrainte et température) ne sont pas distribuées de façon homogène dans le volume de l'échantillon. Ainsi, des gradients thermiques et mécaniques sont relevés tout au long du cycle thermique le long du rayon de l'échantillon. De plus, il apparaît que le niveau de sollicitations thermomécaniques le plus sévère est atteint au centre de la pièce.

Sur la base de ces observations, on peut donc s'interroger sur l'homogénéité de la microstructure de l'échantillon après traitement SPS. En effet, l'évolution de la microstructure (*e.g.* taille de grains) dépend localement du niveau de contrainte et/ou de la température de traitement [109]. La figure 79-c reporte les répartitions granulométriques, obtenues à partir de clichés de microscopie optique (Fig. 79-a-b) et déterminées au centre ( $r = 0$ ), au milieu ( $r = 5$  mm) et à la périphérie ( $r = 9$  mm) d'un échantillon de composition  $ZrC_{0,94}O_{0,05}$  (diamètre 20 mm) fritté 5 minutes à 2190°C (consigne de 1950°C) sous 50 MPa. Il est important de noter que chacune de ces distributions granulométriques a été obtenue à partir d'une population de 500 grains analysés (Annexe 2).



**Figure 79 : Observations par microscopie optique du fritté de  $ZrC_{0,94}O_{0,05}$  au centre (a) et en périphérie (b) de la pastille, et (c) répartitions granulométriques en différentes zones du fritté.**

Les résultats de la figure 79-c mettent en évidence une répartition granulométrique plus resserrée sur le bord de l'échantillon et plus étalée au centre. Les diamètres moyens des grains obtenus sont de :  $4,7 \pm 0,2$  µm ( $\sigma = 2,1$  µm) au centre,  $4,2 \pm 0,2$  µm ( $\sigma = 1,6$  µm) au milieu et

$3,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$  ( $\sigma = 1,6 \mu\text{m}$ ) à la périphérie de l'échantillon. Même si ces valeurs de taille moyenne de grains ne traduisent pas de tendance bien marquée si l'on tient compte des erreurs expérimentales, il semble néanmoins se dégager de la figure 79-c une certaine évolution de la microstructure selon le rayon de l'échantillon. Cette évolution semble en adéquation avec le niveau de sollicitations subi par l'échantillon, ainsi une température et un niveau de contraintes plus élevés s'accompagnent de l'apparition d'une taille de grains plus élevée et d'un étalement de la distribution granulométrique.

Cette inhomogénéité de la microstructure dans des matériaux (métalliques et céramiques) frittés par SPS a déjà été constatée par plusieurs auteurs [143, 151, 184]. En particulier, une étude sur le comportement au frittage SPS d'un alliage chrome-nickel [184] révèle différence de taille de grains d'environ 20% entre le centre du fritté et sa périphéries (poudre  $\varnothing_m = 5 \mu\text{m}$ ) comparable à celle reportée dans notre étude pour le carbure de zirconium (matériau conducteur).

A la vue de ces résultats, les tailles moyennes de grains relevées dans la suite de l'étude, seront toujours analysées au centre de la pastille frittée pour une meilleure reproductibilité. En effet, afin de déterminer les évolutions microstructurales lors du frittage, il est primordial de s'affranchir des effets des gradients thermomécaniques et d'éventuels effets de bord.

## IV. Conclusion et discussion

A l'aide d'un modèle numérique utilisant la méthode des éléments finis couplé à des données expérimentales (température, retrait et intensité efficace du courant), il a été possible de déterminer les distributions de densité de courant, de température et de contrainte dans le système pendant le traitement SPS de l'oxycarbure de zirconium  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}$ .

L'analyse de ces données a permis de quantifier les gradients de température et de contrainte existant au sein de l'échantillon. Ces gradients de forte amplitude, sont présents aussi bien pendant la montée en température que pendant le maintien isotherme, au niveau de l'échantillon. L'observation des microstructures des frittés a révélé une influence de ces gradients thermomécaniques de part une taille moyenne de grain plus élevée au centre de l'échantillon qu'en périphérie. Ainsi, ces les distributions hétérogènes de température et de contrainte induisent de la même manière une modification non uniforme de la microstructure de l'échantillon au cours du traitement SPS.

En conséquence de ces gradients thermiques, la température de l'échantillon apparaît comme très largement supérieure à celle fournie par le pyromètre de régulation (*i.e.* à la surface de la matrice). Ce constat doit être confronté aux effets bénéfiques habituellement attribués au frittage SPS dans la littérature. En effet, il est généralement admis que le frittage SPS permet d'abaisser sensiblement les températures de frittage des céramiques [119]. Or sur la base de nos résultats, il apparaît que la température réelle de l'échantillon est plutôt voisine voire supérieure à celle admise pour le frittage sous charge conventionnel (Hot Pressing) du carbure ou de l'oxycarbure de zirconium [43, 47, 93, 185]. En conséquence, il semble difficile de retenir l'argument d'une température de frittage plus faible pour un traitement SPS afin de justifier de ses effets bénéfiques.

Ensuite, le gradient thermique mis en évidence au sein de l'échantillon entraîne la création de fortes contraintes angulaires et radiales qui dépassent en amplitude la contrainte macroscopique appliquée verticalement. En effet, un gradient de température va entraîner de fortes contraintes angulaires et radiales de part la dilation hétérogène de l'échantillon sur son diamètre. Ce phénomène est négligeable dans le cas d'un frittage sous charge classique où la chaleur provient d'une résistance extérieure à la matrice, et entraîne donc une température homogène dans l'ensemble échantillon/matrice. Enfin, ces fortes contraintes pourraient influencer de façon cardinale les mécanismes de diffusion/déformation intervenant lors de la densification.

Ce modèle s'est appuyé sur l'hypothèse d'un contact parfait (électrique et thermique) entre les différentes parties du système. L'introduction de résistances thermiques et électriques de contact permettrait d'affiner les résultats obtenus, plus particulièrement sur la surface de l'échantillon [160]. En effet, l'existence de contacts « imparfaits » pourrait entraîner une distribution asymétrique du courant dans le système et donc la formation de points chauds modifiant localement les conditions de densification voire entraînant la formation d'une phase liquide. Par ailleurs, cette modélisation présente un caractère symétrique du fait de la géométrie du modèle. Cependant, en réalité, un glissement imparfait des pistons et/ou leur fluage pendant le frittage peuvent avoir lieu et ainsi entraîner une cette distribution asymétrique de la température notamment dans l'échantillon.

Enfin, il est important de rappeler que ces résultats se rapportent uniquement à l'étude effectuée dans des conditions spécifiques : matériau utilisé, géométrie de la matrice, composition du feutre, cycle thermique. Ainsi, la modification d'un seul de ces paramètres rendrait partiellement invalides les résultats obtenus à l'aide de ce modèle numérique.



Chapitre 5 : Mécanismes de fluage et de frittage  
SPS de l'oxycarbure de zirconium





# Chapitre 5 :

## Mécanismes de fluage et de frittage SPS de l'oxycarbure de zirconium

Le carbure et l'oxycarbure de zirconium présentent d'excellentes propriétés thermomécaniques. Toutefois, leurs domaines d'applications restent limités en raison de leur faible aptitude au frittage qui est principalement due à leurs températures de fusion très élevées ( $T_f \geq 3400^\circ\text{C}$ ) [2]. Dans ces conditions, une densité proche de la valeur théorique est généralement obtenue en utilisant les méthodes de frittage assistées par une charge uniaxiale (Hot Pressing) ou isostatique (Hot Isostatic Pressing) à des températures voisines ou supérieures à  $2300^\circ\text{C}$  [93, 99, 102], et/ou en utilisant des ajouts de frittage métalliques (*e.g.* La) [118] ou oxydes (*e.g.*  $\text{ZrO}_2$ ) [43]. Néanmoins, les microstructures des échantillons ainsi obtenus sont généralement grossières ( $\varnothing_m = 10\text{-}20\ \mu\text{m}$ ) [43, 93, 99, 102] et présentent une fraction non négligeable de phases secondaires consécutives à l'emploi de ces ajouts de frittage.

Dans ce contexte, le frittage « flash » ou Spark Plasma Sintering (SPS) constitue une méthode prometteuse pour densifier les matériaux céramiques [119, 186, 187]. En effet, selon la littérature [119, 127, 128], par rapport au pressage à chaud, cette technique permettrait de fritter à des températures plus basses les céramiques les plus réfractaires comme le carbure de zirconium et conduirait ainsi à limiter l'apparition du grossissement des grains.

Lors du frittage SPS, une charge uniaxiale et des impulsions de courant continu sont appliquées sur la poudre placée dans une matrice en graphite (voir description du montage au Chapitre 1:IV.1). Pour les matériaux conducteurs électriques, le chauffage est principalement dû à l'effet Joule pour l'ensemble matrice/échantillon. À l'inverse, pour des matériaux isolants, l'essentiel du courant électrique traverse la matrice en graphite et le chauffage de l'échantillon intervient alors par conduction entre le graphite et l'échantillon. L'apparition de micro-décharges électriques (*i.e.* d'un micro-plasma) au voisinage de la surface des particules, aux premiers instants du traitement SPS, constitue à l'heure actuelle une source de débat. Ainsi, dans l'hypothèse de la formation de micro-décharges électriques, l'apparition d'une phase liquide et/ou d'un micro-plasma

à la surface des particules restent des phénomènes souvent évoqués pour expliquer la consolidation et la densification rapides du matériau. D'autres effets spécifiques sont évoqués dans la littérature pour expliquer l'effet bénéfique du traitement SPS comme la présence d'un champ électrique qui favoriserait la diffusion des porteurs de charge (ou électromigration) et donc le transport de matière [134-136]. A l'inverse certaines études tendent à montrer que le comportement au frittage SPS des céramiques de type oxydes (*e.g.* ZrO<sub>2</sub> stabilisée par Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [188]) peut être décrit avec succès, à partir de lois de densification analogues à celles utilisées pour le pressage uniaxial ou isostatique à chaud. (Chapitre 1:IV.2)

Dans ce contexte, la première partie de ce chapitre vise à étudier l'aptitude au frittage conventionnel (Hot-Pressing) et non-conventionnel (Spark Plasma Sintering) d'oxycarbures de zirconium de composition variable en carbone et en oxygène. Cette approche permettra éventuellement de mettre en exergue les effets bénéfiques du frittage SPS en termes de cinétiques de densification et de contrôle des microstructures. Dans une deuxième partie, nous tenterons de caractériser le comportement thermomécanique et notamment la tenue au fluage de ces oxycarbures frittés. Les résultats obtenus seront utilisés pour identifier les mécanismes de déformation plastique après confrontation avec un modèle analytique approprié. Fort de ces résultats, une analogie sera établie entre les mécanismes de fluage et de frittage SPS et, plus particulièrement, dans les derniers stades de la densification. Cette approche s'accompagnera d'un ajustement du modèle analytique de fluage (*i.e.* de pressage à chaud) pour le rendre applicable au frittage SPS.

## **I. Etude du frittage conventionnel (HP) et non-conventionnel (SPS) de différentes compositions d'oxycarbures**

L'étude bibliographique que nous avons réalisé (Chapitre 1) avait souligné que la présence d'oxygène au sein du réseau du carbure semblait influencer de manière significative sur le comportement au frittage naturel ou sous charge [43, 59, 93], voire sur leurs propriétés thermomécaniques [47, 189]. Au cours de cette première partie de l'étude, nous avons donc choisi de comparer le comportement au frittage de différentes compositions d'oxycarbures dont les teneurs en oxygène diffèrent fortement. Les stœchiométries retenues : ZrC<sub>0,79</sub>O<sub>0,13</sub>□<sub>0,08</sub>, ZrC<sub>0,89</sub>O<sub>0,07</sub>□<sub>0,04</sub> et ZrC<sub>0,94</sub>O<sub>0,05</sub>□<sub>0,01</sub> ont été choisies d'une part car ces poudres synthétisées présentent des

caractéristiques granulométriques semblables ( $\bar{\phi}_m = 0,5 \mu\text{m}$ ) et sont exemptes de phase secondaire (zircone ou carbone libre) et, d'autre part, car elles permettent de balayer un large domaine de composition en oxygène et en carbone, aux limites de la solution solide.

Avant d'aborder l'étude du fluage, une première approche a consisté à rechercher les meilleures conditions de frittage conventionnel (Hot Pressing) ou non-conventionnel (SPS) pour différentes compositions d'oxycarbure. En particulier, le recours au frittage sous charge uniaxiale a été justifié par la présence dans la littérature [43, 47, 93] de données cinétiques sur la densification et l'évolution des microstructures pour des compositions voisines de celles étudiées.

## 1. Frittage sous charge (Hot-Pressing)

### a) *Protocole expérimental*

Les expériences de frittage sous charge ne concernent que les deux compositions extrêmes  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  et  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ . Le cycle thermique consiste en une montée en température de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  accompagnée d'un palier de 3 h 30 à  $1850^\circ\text{C}$  (température de la matrice) sous une charge appliquée de 35 MPa. Ces conditions sont les plus sévères que l'on puisse appliquer avec le montage du laboratoire (Goliath 2000, LPA). Ce traitement thermique a été réalisé dans une matrice en graphite de diamètre 20 mm.

Après refroidissement, la densité des échantillons frittés a été mesurée par poussée d'Archimède dans de l'eau désionisée. Au moins cinq mesures ont été effectuées sur chaque échantillon. Puis, la densité relative finale ( $\rho_f$ ) a été déterminée en faisant le rapport de la densité mesurée sur la densité théorique calculée à partir des propriétés structurales des phases établies précédemment (*i.e.* composition chimique et paramètre de maille). La taille des grains a été mesurée à partir d'observations MEB (XL30, Philips, Eindhoven, Pays-Bas). Les microstructures des échantillons ont été préalablement révélées à l'aide d'un recuit à  $1800^\circ\text{C}$  pendant dix minutes, sous balayage d'argon. Les distributions granulométriques ont été déterminées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image (Scion Image, Scion Corporation, MD, USA) en prenant en compte au moins 500 grains pour chaque échantillon (Annexe 2).

### b) *Comportement au frittage*

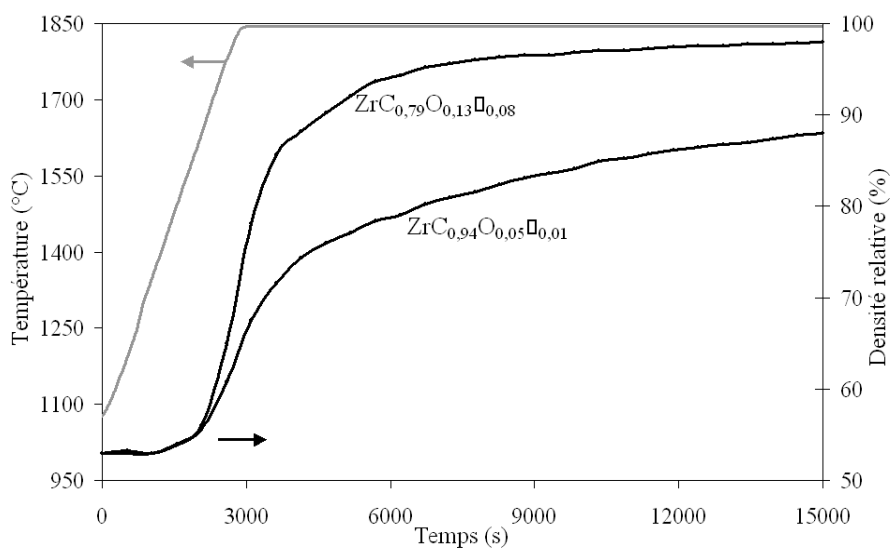
Au cours du traitement thermique, la variation de hauteur du lit de poudre, déterminée à partir du déplacement du piston, a été corrigée en tenant compte de la dilatation thermique des

pistons en graphite. Puis, la densité relative instantanée ( $\rho$ ) a été calculée à partir de la variation de hauteur de l'échantillon, comme suit :

$$\rho = \left( \frac{L_f}{L} \right) \rho_f \quad \text{Eq 48}$$

où  $\rho$  représente la densité relative au temps  $t$ ,  $\rho_f$  la densité relative finale,  $L_f$  la hauteur finale et  $L$  la hauteur corrigée au temps  $t$ .

L'évolution de la densité relative des deux compositions  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  et  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  pendant le traitement de frittage sous charge est présentée à la figure 80. Ces courbes révèlent un comportement très différent en termes de densification pour les deux compositions testées.



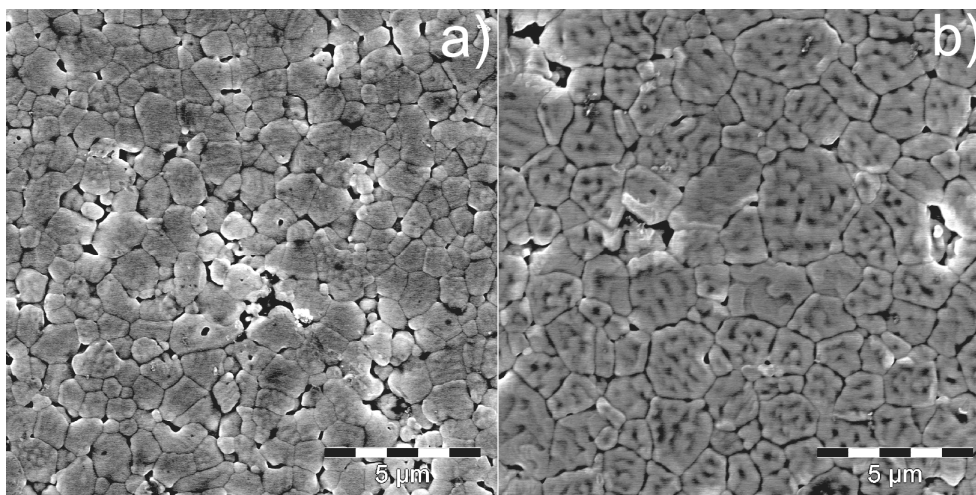
**Figure 80 : Courbes montrant l'évolution de la température et de la densité relative lors du frittage sous charge de  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  et de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  (35 MPa, 1850°C).**

Ainsi, le frittage débute dès 1500°C pour les deux stœchiométries, puis la densité relative augmente très rapidement pendant la montée en température pour la composition la plus riche en oxygène. En début de palier, soit après un temps d'essai de 3000 s, les valeurs de densité relative sont de 65% pour  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  et 75% pour la composition contenant un fort taux d'oxygène. Les conditions expérimentales retenues (*i.e.* 35 MPa à 1850°C au niveau de la matrice), permettent d'obtenir une densité finale de 98% pour la composition la plus riche en oxygène. Toutefois, ce traitement thermique ne semble pas être suffisant pour densifier totalement la composition la plus réfractaire (*i.e.*  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ).

### c) Caractérisations microstructurales

Après révélation thermique (1800°C, 10 min, Ar), on peut noter que les microstructures de ces deux échantillons sont très différentes (Fig. 81). En effet, l'échantillon de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$

présente une microstructure plus fine que l'échantillon de composition  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  dans les mêmes conditions de traitement thermique. Les caractéristiques microstructurales des frittés (densité relative, taille moyenne de grains) sont reportées dans le tableau 9.



**Figure 81 : Observations MEB des microstructures des échantillons frittés à 1850°C pendant 3 h 30 sous 35 MPa : a)  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  et b)  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ .**

| Stœchiométrie                                    | Densité relative (%) | Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ ) |
|--|----------------------|---|
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 98                   | $1,6 \pm 0,6$                               |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 88                   | $0,9 \pm 0,3$                               |

**Tableau 9 : Caractéristiques finales des échantillons densifiés par frittage sous charge (1850°C, 3 h 30, 35 MPa).**

Le frittage sous charge uniaxiale permet donc de densifier la composition la plus riche en oxygène tout en conservant une taille de grain micrométrique. Néanmoins, afin d'éliminer la porosité résiduelle ( $\approx 2\%$ ), le recours à une température de frittage plus élevée serait préférable à un temps de maintien isotherme de plus longue durée afin d'éviter une évolution microstructurale non maîtrisée. A l'inverse, le traitement thermique appliqué ( $\sigma = 35 \text{ MPa}$ ,  $T = 1850^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ h } 30$ ) ne permet pas de densifier totalement la composition proche du carbure ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ) comme en atteste la présence d'une forte porosité intergranulaire à partir de la figure 81-a. Il est à noter que la granulométrie de ce dernier échantillon reste très proche de celle des poudres de départ ( $0,5 \mu\text{m}$ ). Ces observations montrent que le dernier stade de la densification n'est pas mené à son terme pour la composition la plus réfractaire ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ).

La composition de l'oxycarbure de zirconium a donc une forte influence sur les cinétiques de densification et de croissance granulaire lors du frittage sous charge conventionnel. Ces résultats seront discutés plus en avant dans ce chapitre.

Ces expériences soulignent les difficultés rencontrées pour densifier les compositions les plus réfractaires des oxycarbure par frittage conventionnel. Pour cette raison, la suite de l'étude se focalisera sur le frittage SPS qui reste intrinsèquement prometteur pour densifier totalement les monolithes tout en contrôlant les microstructures de ces céramiques ultraréfractaires

## 2. Frittage “flash” (SPS)

Dans le cadre de cette étude, l'aptitude au frittage SPS des trois compositions  $ZrC_{0,79}O_{0,13}\square_{0,08}$ ,  $ZrC_{0,89}O_{0,07}\square_{0,04}$  et  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  a été examinée. Toutes les températures reportées dans la suite de ce chapitre ont été corrigées en intégrant les résultats de la modélisation numérique (Chapitre 4:I.3). En effet, nous avons pu montrer qu'une différence significative de température existait entre le cœur de l'échantillon et la surface de la matrice en graphite (*i.e.* température de régulation mesurée par pyrométrie IR). Les températures mentionnées ici correspondront en réalité aux températures mesurées à l'interface échantillon/matrice. En effet, ces températures ont pu être mesurées de façon assez précise dans les mêmes conditions de frittage que celles mises en œuvre pour l'étude de la densification des trois compositions d'oxycarbure. Dans ces conditions, la correction appliquée aux valeurs de température fournies par le pyromètre obéit à la loi linéaire suivante (tirée de la figure 59) :

$$T_{\text{échantillon}}(^{\circ}\text{C}) = T_{\text{pyromètre}}(^{\circ}\text{C}) \times 1,22 - 194$$

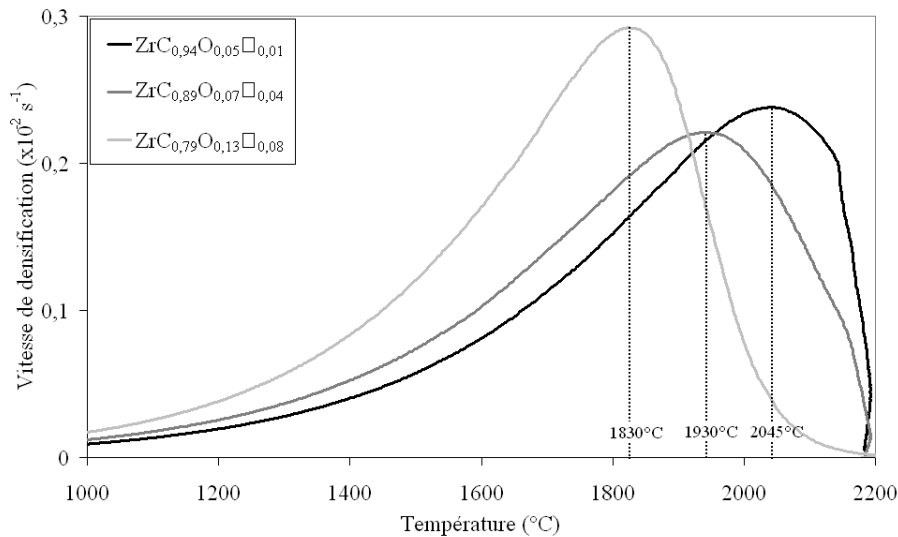
### a) *Protocole expérimental*

Avant d'effectuer le traitement thermique, l'échantillon pulvérulent (masse : 9 g) est placé dans une matrice en graphite de diamètre 20 mm préalablement recouverte de papier de graphite (Papyex®) sur sa paroi interne (Chapitre 1:IV.1). Une séquence standard de 12:2 (*i.e.* 12 pulses de 1 ms de courant continu suivis de 2 temps mort de 1 ms) pour les impulsions de courant continu a été choisie. Le cycle thermique utilisé comporte une montée en température de 100°C/min accompagnée d'un palier de cinq minutes à 2190°C (1950°C en régulation). La charge uniaxiale est appliquée progressivement en 3 min pour atteindre 50 MPa dès 650°C. Un vide dynamique ( $P_T \approx 10$  Pa) est imposé dans l'enceinte de frittage afin de faciliter l'élimination de la porosité.

De la même manière que le traitement de frittage sous charge conventionnel, le retrait de l'échantillon est déterminé à partir du déplacement des pistons pendant le cycle thermique. La densité relative est alors corrigée en soustrayant au déplacement total, la contribution relative à la dilatation des pistons en graphite.

### b) Comportement au frittage SPS

L'évolution de la vitesse de densification  $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$  en fonction de la température corrigée est présentée à la figure 82. Cette courbe de densification a été décrite en utilisant des fonctions mathématiques de type polynomial.



**Figure 82 : Courbes présentant l'évolution de la vitesse de densification en régime anisotherme (100°C/min).**

A partir de la figure 82, on peut noter que la température de début de retrait dépend fortement de la composition chimique de la phase oxycarbure. En effet, la densification semble débuter dès 1330°C pour  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ , alors que pour la teneur en oxygène la plus faible (*i.e.*  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ) la densification se manifeste à une température plus élevée ( $\approx 1430^\circ\text{C}$ ). De la même manière, la vitesse de densification atteint son maximum à 1830°C pour  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  contre 2045°C pour  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ . La troisième composition ( $\text{ZrC}_{0,89}\text{O}_{0,07}\square_{0,04}$ ) présente naturellement un comportement intermédiaire ( $T_{\text{début}} = 1380^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{max}} = 1930^\circ\text{C}$ ). Les cinétiques de frittage SPS semblent donc favorisées pour les phases oxycarbures les plus riches en oxygène par rapport aux compositions les plus proches du carbure de zirconium. Ainsi, pour les deux compositions extrêmes, un écart de 215°C est relevé entre les températures de vitesse de densification maximale.

En conséquence, le temps nécessaire pour atteindre la densité théorique en régime isotherme est fort logiquement plus court pour les compositions chimiques les plus riches en oxygène (Fig. 83). Ainsi, l'échantillon  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  atteint sa densité maximale une minute avant le début du palier, alors que l'échantillon de composition  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  requiert un traitement isotherme de 4 minutes à 2190°C pour obtenir la même valeur de densité relative.

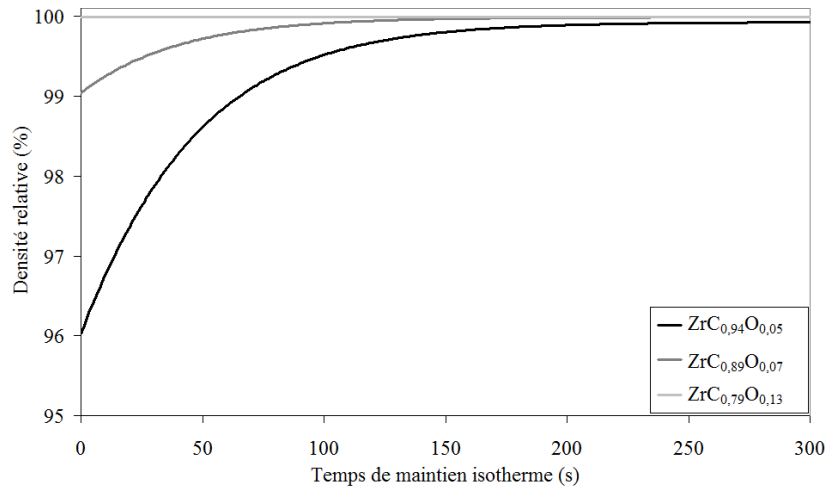


Figure 83 : Faisceau d'isothermes de densification pour différentes stœchiométries d'oxycarbures à 2190°C.

Ces résultats confirment, de la même façon que pour le frittage sous charge conventionnel, que la composition chimique de l'oxycarbure de zirconium exerce une forte influence sur les cinétiques de densification lors du traitement SPS.

### c) Caractérisation microstructurale

Après révélation thermique (10 min, 1800°C, Ar), l'observation par MEB des frittés d'oxycarbures de compositions différentes mais de densités relatives voisines ( $\rho \approx 99-100\%$ ) révèle des microstructures contrastées (Fig. 84). En effet, après 2 minutes de palier à 2190°C, l'échantillon de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  est caractérisé par une taille moyenne de grains de l'ordre du micromètre avec une distribution monodisperse assez resserrée ( $\sigma = 0,5\mu\text{m}$ ). A l'inverse, pour un même état de densification, la composition  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  est associée à une microstructure plus grossière ( $2,5 \pm 0,8 \mu\text{m}$ ). Les cinétiques de croissance des grains et de densification semblent donc favorisées pour la composition la plus riche en oxygène (et en lacunes) ce qui dénote globalement d'une activation des processus de transport de matière qui régissent le frittage des céramiques.

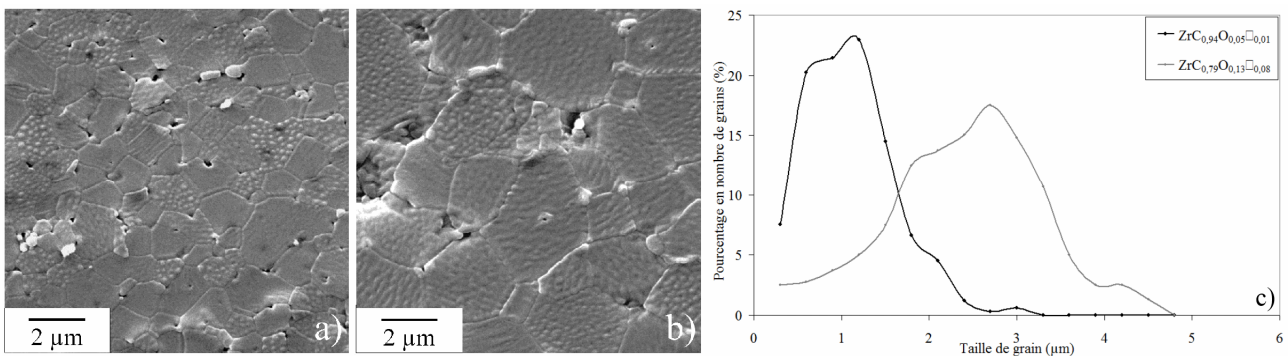


Figure 84 : Images MEB des microstructures des échantillons frittés (2 min, 2190°C, 50 MPa) de (a)  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  ( $\rho \approx 99\%$ ), (b)  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  ( $\rho \approx 100\%$ ) et (c) distributions granulométriques associées.



### 3. Influence de la composition sur le comportement au frittage

Les résultats montrent que l'augmentation de la teneur en oxygène et en lacunes dans l'oxycarbure de zirconium améliore la cinétique de densification et favorise la croissance granulaire lors du frittage conventionnel (HP) et non-conventionnel (SPS). Ce comportement pourrait s'expliquer dans un premier temps par l'incorporation de l'oxygène dans le réseau du carbure de zirconium qui conduirait au remplacement progressif des liaisons fortement covalentes Zr-C par des liaisons à caractère ionique plus marqué (de type Zr-O). L'énergie des liaisons Zr-O étant plus faible, ces dernières sont plus facilement rompues à haute température, favorisant ainsi la mobilité des atomes dans le réseau de l'oxycarbure. Cette mise en évidence de l'influence de la teneur en oxygène sur la cinétique de frittage sous charge sont en adéquation avec ceux de la littérature pour le pressage à chaud [43, 47].

Dans un second temps, la forte concentration de lacunes accompagnant les teneurs élevées en oxygène (Chapitre 2:III.5.e) pourrait également contribuer à expliquer l'amélioration des cinétiques de densification et de grossissement granulaire pour les échantillons riches en oxygène. En effet, la présence de ces sites vacants pourrait favoriser la diffusion des atomes de carbone et d'oxygène sur leur sous-réseau et, par conséquent, le transport de matière responsable du processus de densification et notamment lorsque le processus de déformation est activé par la diffusion. Cette amélioration des cinétiques de densification avec la teneur en lacunes a déjà été reportée par certains auteurs dans le cas de carbures de zirconium sous-stœchiométriques en carbone [9, 10, 59, 99, 104, 178].

Nous venons de montrer qu'il est possible d'obtenir par traitement SPS une pièce dense d'oxycarbure de zirconium et possédant une microstructure fine. Nous avons donc entrepris par la suite de déterminer et de comparer pour deux compositions distinctes d'oxycarbure de zirconium, d'une part, leurs constantes élastiques à l'ambiante et, d'autre part, leur résistance au fluage en compression à haute température. En effet, si l'insertion de l'oxygène dans le réseau du carbure permet d'accélérer les cinétiques de densification, il est raisonnable de penser que l'oxygène peut jouer un rôle primordial sur la résistance du matériau à haute température, notamment lors d'un contrôle de la déformation par des phénomènes de diffusion. Cette étude devrait permettre *in fine* de statuer sur l'effet de la composition de l'oxycarbure sur son comportement thermomécanique et d'établir les mécanismes gouvernant la déformation plastique dans ces matériaux

## II. Etude des propriétés (thermo-)mécaniques de l'oxycarbure de zirconium

L'objectif de ces travaux est d'établir l'influence de la composition chimique de l'oxycarbure sur ses propriétés mécaniques (à l'ambiante et à haute température). Dans ce contexte, cette étude repose sur l'utilisation d'échantillons denses frittés par SPS et de compositions largement distinctes ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  et  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ ). Plus précisément, les conditions de frittage SPS retenues pour atteindre des densités relatives proches de la densité théorique ont été les suivantes :

- $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  : traitement de 5 min à 2190°C sous 50 MPa,  $\rho \approx 99\%$ ,  $\varnothing_m \approx 4,7 \mu\text{m}$  ;
- $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  : traitement de 2 min à 2190°C sous 100 MPa,  $\rho \approx 100\%$ ,  $\varnothing_m \approx 5,2 \mu\text{m}$ .

Ces deux stœchiométries ont été retenues car leurs teneurs en phase secondaire (carbone libre et zircone) restent négligeables. Par ailleurs, ces deux échantillons présentent une taille de grains similaire ( $\varnothing_m \approx 5 \mu\text{m}$ ). Afin de déterminer l'effet de la composition chimique sur les propriétés élastiques à température ambiante, des mesures par méthode ultrasonore (propriétés apparentes) et par nanoindentation (propriétés intrinsèques) ont tout d'abord été effectuées.

### 1. Propriétés élastiques à température ambiante

#### a) Constantes élastiques apparentes

Les propriétés élastiques apparentes des frittés des deux compositions ont été déterminées par mesure ultrasonore (Annexe 1). Ces propriétés apparentes prennent en compte à la fois les propriétés élastiques intrinsèques de la céramique (*i.e.* sous forme de monocristal) mais aussi les effets relatifs à la microstructure (propriétés et densité des joints de grains, porosité...). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 10.

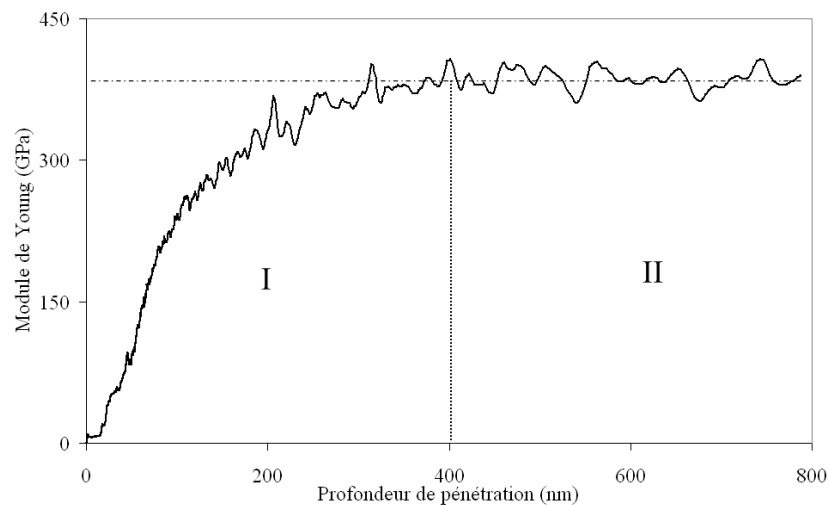
| Stœchiométrie de l'oxycarbure                    | Taille moyenne de grains ( $\mu\text{m}$ ) | Porosité résiduelle (%) | Module de cisaillement apparent (GPa) | Module de Young apparent (GPa) | Coefficient de Poisson apparent |
|--|--|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | $4,7 \pm 0,2$                              | < 1                     | $173 \pm 5$                           | $420 \pm 6$                    | $0,20 \pm 0,01$                 |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | $5,2 \pm 0,2$                              | < 1                     | $156 \pm 6$                           | $380 \pm 7$                    | $0,21 \pm 0,01$                 |

**Tableau 10 : Propriétés élastiques mesurées par la méthode ultrasonore.**

Ces résultats révèlent qu'à microstructure équivalente (taille de grains, porosité), la réduction de la teneur en carbone de l'oxycarbure entraîne une diminution de l'ordre de 10% des modules de Young et de cisaillement. Notons par ailleurs que les valeurs obtenues restent très proches de celles reportées dans la littérature pour le carbure de zirconium  $ZrC_{0,98}$  (*i.e.*  $E = 400$  GPa [190]). De manière complémentaire, les propriétés élastiques de ces deux mêmes nuances d'oxycarbure de zirconium ont été mesurées par nanoindentation. Cette méthode permet d'avoir accès aux propriétés élastiques intrinsèques du matériau, c'est-à-dire en s'affranchissant de l'effet de la microstructure.

### *b) Propriétés élastiques intrinsèques*

La nanoindentation [191, 192] (Annexe 1) permet d'avoir accès aux propriétés intrinsèques du matériau car les mesures sont effectuées à l'échelle du grain. En effet cette méthode permet de solliciter préférentiellement le cœur du grain et ainsi de minimiser l'influence des joints de grains sur la réponse élastique de la céramique. Le module de Young et la dureté intrinsèques de deux nuances d'oxycarbure ( $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  et  $ZrC_{0,79}O_{0,13}\square_{0,08}$ ) ont été mesurées. Un exemple de courbe obtenue par nanoindentation est reporté à la figure 85.



**Figure 85 : Courbe montrant l'évolution du module de Young en fonction de la profondeur de pénétration du nanoindenteur sur un fritté de  $ZrC_{0,79}O_{0,13}\square_{0,08}$ .**

Cette courbe présente classiquement deux zones distinctes : la zone I de la courbe correspond à l'approche de la pointe et la zone II est associée à une certaine stabilité de la réponse élastique (cas où le volume indenté est inférieur au volume d'un grain). La valeur moyenne du module de Young a donc été prise pour chaque indentation dans la zone II correspondante, soit pour chaque composition entre 400 et 700 nm.

Les résultats des mesures par nanoindentation (moyenne sur 15 mesures) pour les deux compositions sont reportés dans le tableau 11.

| Stœchiométrie de l'oxycarbure                           | Module de Young (GPa) | Dureté Berkovich (GPa) |
|---|-----------------------|------------------------|
| ZrC <sub>0,94</sub> O <sub>0,05</sub> □ <sub>0,01</sub> | 441 ± 10              | 28,3 ± 1,0             |
| ZrC <sub>0,79</sub> O <sub>0,13</sub> □ <sub>0,08</sub> | 383 ± 13              | 21,0 ± 1,4             |

**Tableau 11 : Propriétés élastiques intrinsèques déterminées par nanoindentation.**

Au vu des résultats obtenus, il semble que la même tendance soit observée à l'échelle du grain (nanoindentation) et à l'échelle du fritté (méthode ultrasonore). Ce constat amène à penser que l'évolution des propriétés élastiques de ces céramiques est ici plutôt gouvernée par les propriétés structurales de la phase oxycarbure que par ses caractéristiques microstructurales. Ainsi, on relève que les propriétés mécaniques sont renforcées (module de Young et dureté) pour la composition la plus riche en carbone. Par exemple, l'échantillon de ZrC<sub>0,94</sub>O<sub>0,05</sub>□<sub>0,01</sub> fritté présente un module de Young et une dureté respectivement 13% et 25% plus élevés que le monolithe de ZrC<sub>0,79</sub>O<sub>0,13</sub>□<sub>0,08</sub>. Enfin, il est important de noter que les propriétés de l'oxycarbure ZrC<sub>0,94</sub>O<sub>0,05</sub>□<sub>0,01</sub> restent comparables, aux incertitudes expérimentales près, aux propriétés reportées dans la littérature pour le carbure de zirconium le plus riche en carbone ZrC<sub>0,98</sub> [190].

### c) Discussion

Les résultats précédents ont permis de montrer que les constantes élastiques de ZrC<sub>0,79</sub>O<sub>0,13</sub>□<sub>0,08</sub> sont inférieures à celles déterminées pour ZrC<sub>0,94</sub>O<sub>0,05</sub>□<sub>0,01</sub>. Cet écart peut être corrélé à la fois à la proportion de lacunes dans l'oxycarbure et à la teneur en oxygène. Ces résultats corroborent des études antérieures montrant que la présence de lacunes ou d'oxygène dans le réseau du carbure pouvait entraîner une diminution significative des propriétés élastiques.

Cette tendance a plus particulièrement été observée dans le cas des carbures de zirconium ZrC<sub>x</sub> où les auteurs démontrent que la densité de lacunes entraîne la dégradation des propriétés mécaniques des monolithe [9, 94, 193]. Ils attribuent cette tendance, de la même manière que nous l'avons décrit pour expliquer l'amélioration de la cinétique de frittage (Chapitre 5 :I. 3. ), au remplacement progressif de liaisons fortes de type covalentes (Zr-C) par des liaisons de type métallique (Zr-Zr). Le même raisonnement peut être aisément transposé pour expliquer la dégradation des propriétés mécaniques observée lors de l'augmentation de la teneur en oxygène, la liaison Zr-O étant de plus faible énergie que la liaison Zr-C [189].

Ce résultat est particulièrement intéressant puisque l'influence de l'oxygène sur les propriétés élastiques de l'oxycarbure est sujet à controverse. En effet, selon Barnier *et al.* [47] la

concentration en oxygène semblerait n'avoir aucune influence significative sur les propriétés mécaniques de l'oxycarbure et, à l'inverse, Baranov *et al.* [189] ont démontré une dégradation des propriétés élastiques avec l'augmentation de la teneur en oxygène en reportant un module de Young de 390 GPa pour  $ZrC_{0,97}$  et de 300 GPa pour  $ZrC_{0,80}O_{0,10}$ .

Enfin, même si les mesures de constantes élastiques semblent mettre en évidence une influence sensible de la composition chimique de l'oxycarbure, cette influence reste limitée. En effet, les valeurs des propriétés mécaniques à l'ambiante restent du même ordre de grandeur (quelle que soit la concentration en oxygène sur le domaine étudié) que celles du carbure de zirconium ( $ZrC_{0,98}$ ) reportées dans la littérature [190].

Pour compléter cette approche du comportement mécanique de l'oxycarbure de zirconium, nous avons entrepris d'étudier sa tenue au fluage à haute température et sous atmosphère contrôlée. En effet, dans une perspective d'utilisation de cette céramique comme matériau de structure pour des dispositifs fonctionnant à haute température et sous forte contrainte (*e.g.* gaine de combustible nucléaire ou engins spatiaux du futur...), la résistance au fluage demeure une propriété d'usage qui peut conditionner la durée de vie et donc le choix du matériau.

## 2. Résistance au fluage à haute température

### a) Rappels théoriques

Le fluage désigne la déformation que subit un matériau au cours du temps sous l'effet de l'application d'une contrainte maintenue constante et en conditions de traitement isotherme. Une

courbe de fluage représente l'évolution de la déformation  $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$  en fonction du temps (Fig. 86).

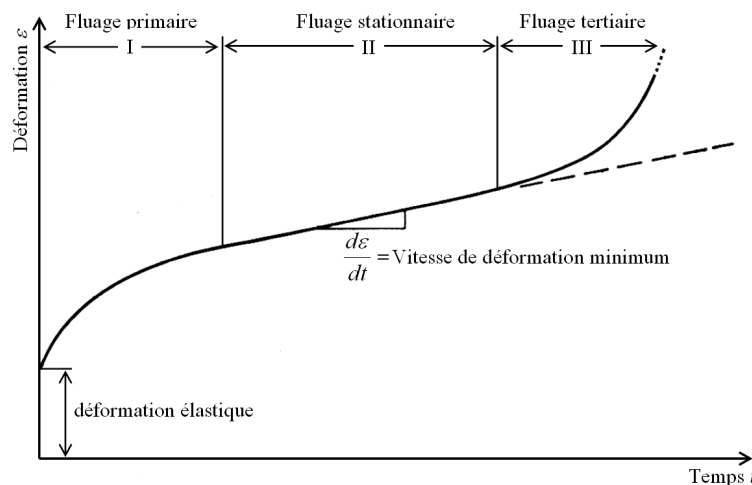


Figure 86 : Description schématique d'une courbe de fluage sous l'effet d'une contrainte de compression.

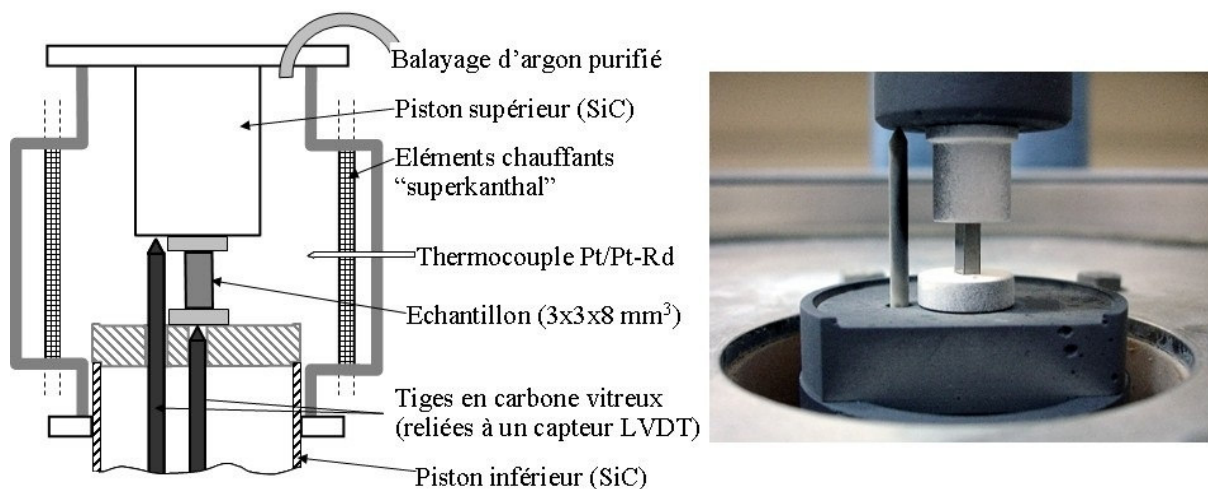
Une courbe de fluage en compression présente généralement trois domaines (Fig. 86) :

- Après le phénomène de déformation élastique instantanée lors de la mise en charge ( $\epsilon_i$ ), la vitesse de déformation diminue régulièrement au cours du temps. Il s'agit du stade *primaire* du fluage.
- Cette étape est suivie d'un stade plus ou moins long au cours duquel la vitesse de déformation reste constante. C'est l'étape de fluage dit *stationnaire*.
- Lors de la dernière étape, si les conditions sont suffisamment sévères, la vitesse de déformation augmente rapidement traduisant la dégradation de l'échantillon (fissuration, cavitation...). Cette étape est associée au fluage *tertiaire* de l'échantillon.

La présente étude se concentre sur le régime stationnaire du fluage. En effet, cette étape s'étend le plus souvent sur un large domaine de maintien isotherme, la rendant accessible expérimentalement, et peut être associée aisément à des modèles analytiques de fluage.

### b) Protocole expérimental

Le schéma du montage de fluage en compression utilisé est présenté à la figure 87.



**Figure 87 : Schéma et vue du montage de fluage en compression.**

L'appareillage utilisé est de type INSTRON 8562 (INSTRON France S.A.S., Elancourt) équipé de pistons en carbure de silicium. Il permet d'atteindre une température de 1600°C sous une charge uniaxiale maximale de 1500 N. Afin de s'affranchir du déplacement des pistons, un capteur LVDT est utilisé pour déterminer précisément la déformation de l'échantillon. Avant d'être positionné dans le montage, l'échantillon d'oxycarbure (3x3x8 mm<sup>3</sup>) est poli « miroir » puis ses arêtes sont chanfreinées afin d'éviter la formation de fissures pendant l'essai. Un dépôt de nitrure de bore est réalisé sur les extrémités de l'échantillon en contact avec les pistons pour faciliter le

positionnement lors de la mise en charge. Un balayage d'argon (Alphagaz 1, Air Liquide, débit 6 L/h), purifié à l'aide d'une cartouche filtrante, est réalisé dans l'enceinte afin d'éviter l'oxydation de l'échantillon pendant le traitement thermique de longue durée (*e.g.* 3 jours). Lors de la montée en température, une contrainte d'environ 10 MPa est appliquée à l'échantillon afin de maintenir en place ce dernier.

### c) Choix des échantillons

Les rôles respectifs de la teneur en oxygène et de la microstructure initiale du fritté ont été étudiés. Les essais de fluage en compression ont été effectués sur deux compositions distinctes d'échantillons denses frittés par SPS comportant des tailles moyennes de grains similaires :  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  fritté 5 min à 2190°C sous une charge de 50 MPa ( $\varnothing_m = 4,7 \mu\text{m}$ ) et  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  fritté 2 min à 2190°C sous une charge de 100 MPa ( $\varnothing_m = 5,2 \mu\text{m}$ ). De plus, afin d'élucider les mécanismes de fluage, des essais ont été réalisés sur des échantillons de composition  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  (20 min à 2190°C sous une charge de 50 MPa) dont la taille moyenne de grains était plus élevée ( $\varnothing_m = 21 \mu\text{m}$ ). L'ensemble de ces échantillons possède des densités relatives proches de 100% de manière à s'affranchir de l'effet de la porosité sur leur tenue au fluage. La figure 88 présente les microstructures des différents échantillons utilisés pour les essais de fluage.

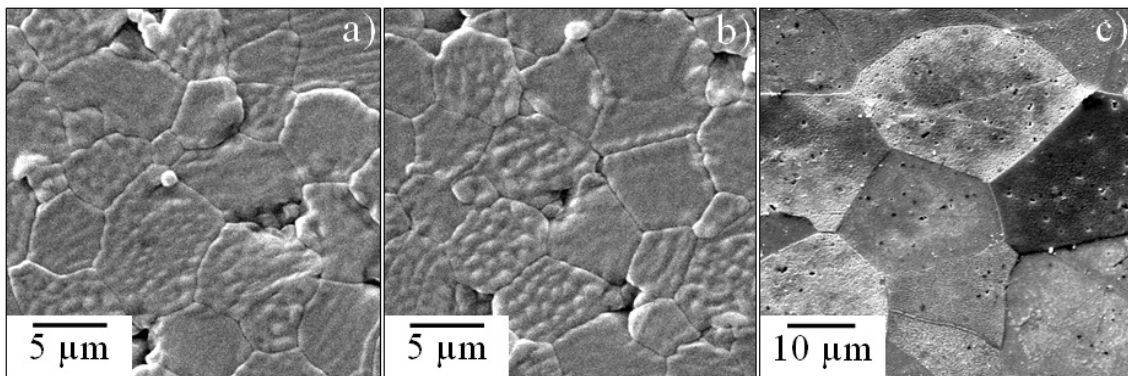


Figure 88 : Observations MEB des frittés avant fluage : a)  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  ( $\varnothing_m = 5,2 \mu\text{m}$ ), b)  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  ( $\varnothing_m = 4,7 \mu\text{m}$ ) et c)  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  ( $\varnothing_m = 21 \mu\text{m}$ ).

### d) Résultats expérimentaux

Lors d'un cycle de fluage, la déformation réelle est calculée à partir du déplacement mesuré par le capteur LVDT selon l'équation :

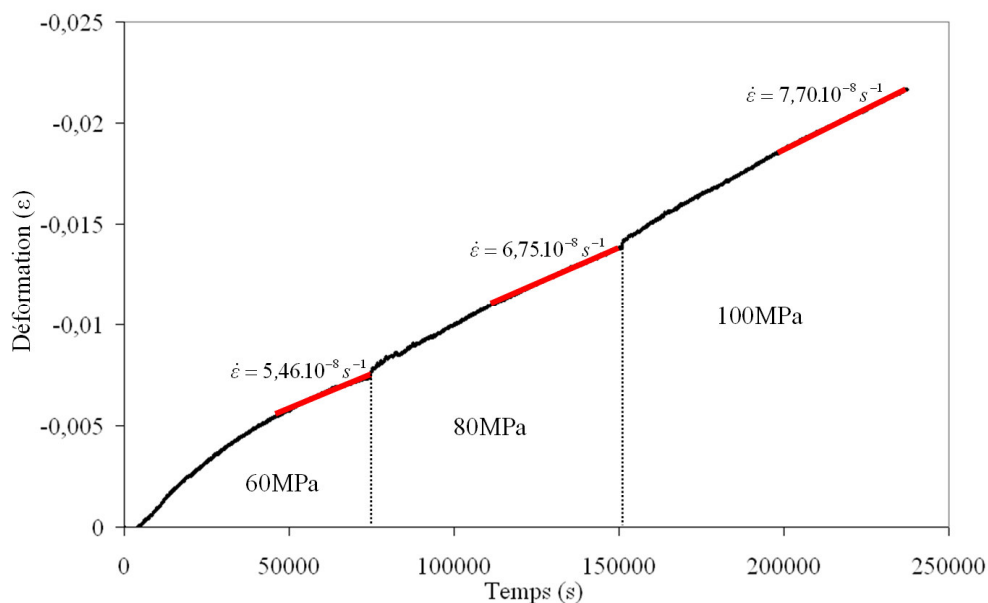
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta L}{L_0 - \Delta L} \quad \text{Eq 49}$$

où  $\varepsilon$  est la déformation réelle instantanée,  $\Delta L$  le déplacement instantané et  $L_0$  la longueur initiale de l'échantillon.

Pour les matériaux céramiques, le phénomène de fluage commence, en général, pour une température voisine de  $0,4 \times T_f$  ( $T_f$  = température de fusion en Kelvin). Nous avons donc choisi d'étudier le fluage de l'oxycarbure de zirconium entre 1500 et 1600°C, soit à des températures comprises entre  $0,45$  et  $0,5 \times T_f$  (ici  $T_f$  a été choisie comme la température de fusion du carbure  $ZrC_{0,98}$  : 3430°C). Il est à noter que la température de 1600°C n'a pu être dépassée car elle correspond à la température maximale d'utilisation du four d'essais de fluage. Par ailleurs, cet intervalle de température (1500-1600°C) pourrait être associé au régime de fonctionnement accidentel d'un réacteur de 4<sup>ème</sup> génération à caloporteur gaz (VHTR : Very High Temperature Reactor...). Des contraintes uniaxiales de compression, d'intensités comprises entre 60 et 140 MPa, ont été appliquées pendant les différents essais.

### Effet de la contrainte appliquée

Plusieurs essais de fluage sur les deux compositions  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  ( $\varnothing_m = 4,7 \mu m$ ) et  $ZrC_{0,79}O_{0,13}\square_{0,08}$  ( $\varnothing_m = 5,2 \mu m$ ) ont été effectués à 1600°C sous différentes charges appliquées (60, 80, 100 et 140 MPa). Les vitesses de déformation ont été obtenues à l'aide de sauts de charge successifs comme illustré par exemple à la figure 89 pour la composition la plus riche en carbone.



**Figure 89 : Détermination des vitesses de déformation par sauts de charge pour la composition  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  à 1600°C.**

Les valeurs de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$  pour les deux compositions étudiées sont reportées dans le tableau 12.



| Stœchiométrie de l'oxycarbure                    | Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ ) | Température ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Contrainte appliquée (MPa) | Vitesse de déformation ( $\text{s}^{-1}$ ) |
|--|---|------------------------------------|----------------------------|--|
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1600                               | 140                        | $2,3 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1600                               | 100                        | $7,7 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1600                               | 80                         | $6,7 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1600                               | 60                         | $5,5 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1600                               | 140                        | $3,3 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1600                               | 100                        | $1,3 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1600                               | 80                         | $1,2 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1600                               | 60                         | $9,1 \cdot 10^{-8}$                        |

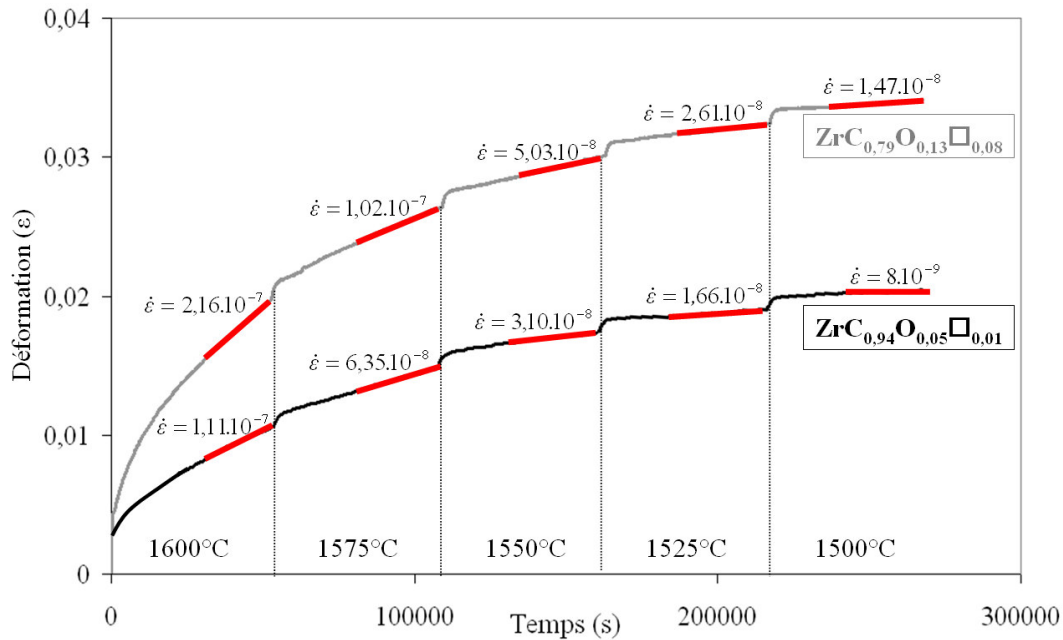
**Tableau 12 : Valeurs des vitesses de déformation à 1600°C pour différentes contraintes et compositions d'oxycarbure ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  et  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ ).**

Il est difficile de comparer ces données avec celles disponibles dans la littérature tant les conditions expérimentales reportées peuvent être différentes (température, charge appliquée, taille de grains, porosité résiduelle...) [56, 57, 194-197]. Néanmoins, Zubarev *et al.* [194] ont déterminé une vitesse de déformation de  $3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  pour un échantillon de  $\text{ZrC}_{0,97}$  à 1700°C sous une charge de 110 MPa dont la microstructure est voisine ( $\varnothing_m = 6 \mu\text{m}$ ) de celles des échantillons de la présente étude. La composition la plus riche en carbone (*i.e.*  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ) présente donc une vitesse de déformation similaire ( $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) pour des conditions d'essai très proches (1600°C, 140 MPa). Ainsi, une très faible teneur en oxygène semble ne pas avoir d'effet significatif sur la cinétique de déformation plastique. A l'inverse, la composition d'oxycarbure la plus riche en oxygène (*i.e.*  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ ) présente des vitesses de fluage environ deux fois plus élevées que la composition la plus riche en carbone, et ce pour une microstructure équivalente ( $\varnothing_m \approx 5 \mu\text{m}$ ).

Ces résultats révèlent qu'un changement de composition de l'oxycarbure de zirconium (à taille de grains semblables) a une forte influence sur la cinétique de fluage à haute température. Une tendance similaire avait été relevée par Spivak *et al.* [60] pour le carbure de zirconium sous-stœchiométrique  $\text{ZrC}_x$  ( $0,73 < x < 0,98$ ).

## Effet de la température

Des essais de fluage ont été effectués à différentes températures comprises entre 1500 et 1600°C, sous des charges uniaxiales de 100 et 140 MPa, et pour les deux compositions d'oxycarbure de zirconium. Ces essais de fluage ont été réalisés à l'aide de sauts de température successifs entre 1600 et 1500°C (Fig. 90).



**Figure 90 : Détermination des vitesses de déformation par saut de température sur les compositions  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  et  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  sous une charge appliquée de 100 MPa.**

Les valeurs des vitesses de déformation ( $\dot{\epsilon}$ ) déterminées à partir des pentes des tangentes à la courbe  $\epsilon = f(t)$  dans le domaine stationnaire sont présentées dans le tableau 13.

| Stœchiométrie de l'oxycarbure                    | Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ ) | Température ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Contrainte appliquée (MPa) | Vitesse de déformation ( $\text{s}^{-1}$ ) |
|--|---|------------------------------------|----------------------------|--|
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1600                               | 100                        | $1,1 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1575                               | 100                        | $6,3 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1550                               | 100                        | $3,1 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1525                               | 100                        | $1,6 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1500                               | 100                        | $8 \cdot 10^{-9}$                          |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1600                               | 140                        | $2,3 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1575                               | 140                        | $1,1 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1550                               | 140                        | $6,4 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1525                               | 140                        | $4,3 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7   | 1500                               | 140                        | $2,0 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1600                               | 100                        | $2,2 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1575                               | 100                        | $1,0 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1550                               | 100                        | $5,0 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1525                               | 100                        | $2,6 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1500                               | 100                        | $1,5 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1600                               | 140                        | $3,3 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1575                               | 140                        | $2,4 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1550                               | 140                        | $1,7 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1525                               | 140                        | $8,8 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ | 5,2   | 1500                               | 140                        | $6,2 \cdot 10^{-8}$                        |

**Tableau 13 : Valeurs des vitesses de déformation déterminées pour différentes températures et pour deux compositions d'oxycarbure ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  et  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ ) sous des charges de 100 et 140 MPa.**

A partir du tableau 13, nous relevons de nouveau le fait que la composition la plus riche en oxygène (*i.e.*  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ ) présente des vitesses de déformation beaucoup plus élevées que l'oxycarbure à faible teneur en oxygène. Ces tendances seront discutées de façon plus approfondie dans la partie discussion de ce chapitre.

### Influence de la taille des grains

La méthode des sauts de températures a été appliquée à deux échantillons de même composition ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ) mais présentant des tailles de grains sensiblement différentes de 4,7  $\mu\text{m}$  (5 min à 2190°C sous une charge de 50 MPa) et 21  $\mu\text{m}$  (20 min à 2190°C sous une charge de 50 MPa). Les résultats obtenus pour des essais de fluage menés entre 1500 et 1600°C sous des charges de 100 et 140 MPa sont reportés dans le tableau 14.

| Stœchiométrie de l'oxycarbure                    | Taille moyenne de grains ( $\mu\text{m}$ ) | Température (°C) | Contrainte appliquée (MPa) | Vitesse de déformation ( $\text{s}^{-1}$ ) |
|--|--|------------------|----------------------------|--|
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7  | 1600             | 140                        | $2,3 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7  | 1600             | 100                        | $7,7 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7  | 1575             | 100                        | $6,3 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7  | 1550             | 100                        | $3,1 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 4,7  | 1525             | 100                        | $1,6 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 21   | 1600             | 140                        | $2,9 \cdot 10^{-7}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 21   | 1600             | 100                        | $2,7 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 21   | 1575             | 100                        | $1,5 \cdot 10^{-8}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 21   | 1550             | 100                        | $6,6 \cdot 10^{-9}$                        |
| $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ | 21   | 1525             | 100                        | $3,5 \cdot 10^{-9}$                        |

**Tableau 14 : Valeurs des vitesses de déformation mesurées lors de différents cycles de fluage pour  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  (4,7 et 21  $\mu\text{m}$ ).**

Nous pouvons relever, en particulier, une forte influence de la taille de grain pour la plus faible contrainte appliquée (*i.e.* 100 MPa) et ce quelle que soit la température d'essai. Ainsi, la vitesse de déformation est quasiment divisée par deux lorsque la taille de grain est multipliée par quatre. A l'inverse, la taille de grain ne présente aucune influence sur la vitesse de déformation sous une contrainte appliquée plus élevée de 140 MPa. Ces différents phénomènes pourront être expliqués lors de l'analyse des mécanismes de fluage développée dans la suite de ce chapitre.

### e) Modélisation analytique

Afin de déterminer les mécanismes responsables de la déformation de l'oxycarbure de zirconium à haute température, une tentative de modélisation analytique a été effectuée sur les données expérimentales collectées lors des différents cycles de fluage (*i.e.* sauts de température, sauts de charge).

#### Description du modèle de déformation

Le modèle choisi, établi par Mukherjee et Dorn [116], est largement utilisé pour décrire les mécanismes intervenant à haute température lors du fluage stationnaire de divers matériaux, et plus particulièrement, des céramiques [198]. Ce modèle peut être décrit sous la forme :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = K \frac{b\mu D}{kT} \left(\frac{b}{G}\right)^m \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n \quad \text{Eq 50}$$

où  $\dot{\varepsilon}$  est la vitesse de déformation,  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce limitante,  $\mu$  le module de cisaillement,  $\sigma$  la contrainte appliquée,  $G$  la taille des grains,  $T$  la température absolue,  $b$  le vecteur de Burgers,  $m$  et  $n$  les exposants caractéristiques du mécanisme de fluage et,  $K$  une constante.

En utilisant les résultats des essais de fluage en conditions isothermes et isobares, il est possible de simplifier l'expression de la vitesse de déformation (Eq. 50) et ainsi de déterminer les coefficients caractéristiques des mécanismes de fluage tels que l'exposant de contrainte ( $n$ ), l'énergie d'activation apparente ( $Ea$ ) et l'exposant de taille de grain ( $m$ ).

#### Régime de contrainte

De manière à simplifier l'équation (51) et permettre ainsi l'identification de l'exposant de contrainte ( $n$ ) il est nécessaire de supposer au préalable que la taille de grains reste constante tout au long de l'essai. Cette hypothèse est validée par l'observation des microstructures d'échantillons traités dans les conditions les plus sévères de fluage (au minimum 15h à 140 MPa, 1600°C). En effet, on peut relever sur ces micrographies MEB (Fig. 91) que la taille moyenne de grains reste comparable à celle des frittés avant fluage (Fig. 88) et ceci quelle que soit la composition de l'oxycarbure. Par ailleurs, aucune modification de la forme equiaxe des grains n'a pu être mise en évidence et donc imputée à l'essai de fluage.

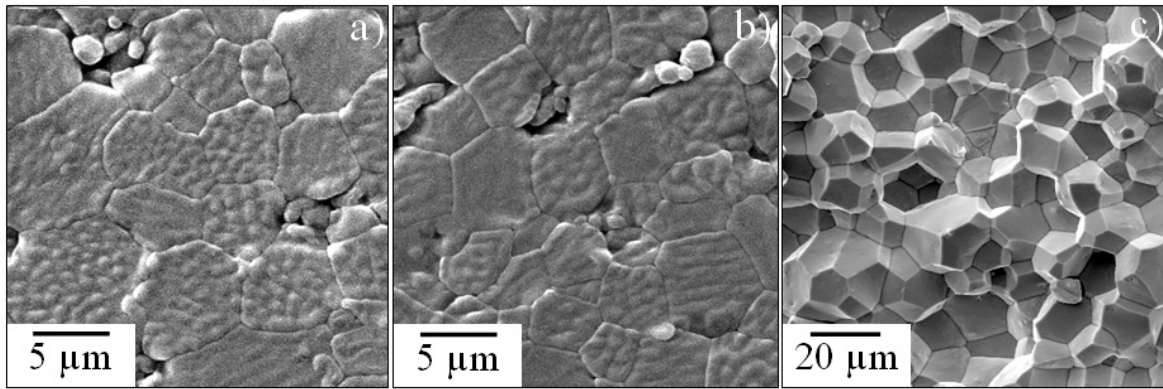


Figure 91 : Observations MEB après fluage (1600°C, 140 MPa) de  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  ( $\varnothing_m = 4,7\mu m$ ) (a),  $ZrC_{0,79}O_{0,13}\square_{0,08}$  ( $\varnothing_m = 5,2\mu m$ ) (b) et observation MEB d'une fracture de  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  ( $\varnothing_m = 21\mu m$ ) (c).

En conséquence, il devient possible (à température et taille de grains constantes) de déterminer l'exposant de contrainte ( $n$ ) à partir de l'équation (50) :

$$\dot{\epsilon} = K' \sigma^n \tag{Eq 51}$$

où  $K'$  est une nouvelle constante.

Ainsi, sur la base des essais de fluage effectués à 1600°C (Tableau 12), il est possible de calculer l'exposant de contrainte ( $n$ ) pour chaque composition à partir la pente de la droite  $\ln(\dot{\epsilon}) = f(\ln(\sigma))$  (Fig. 92).

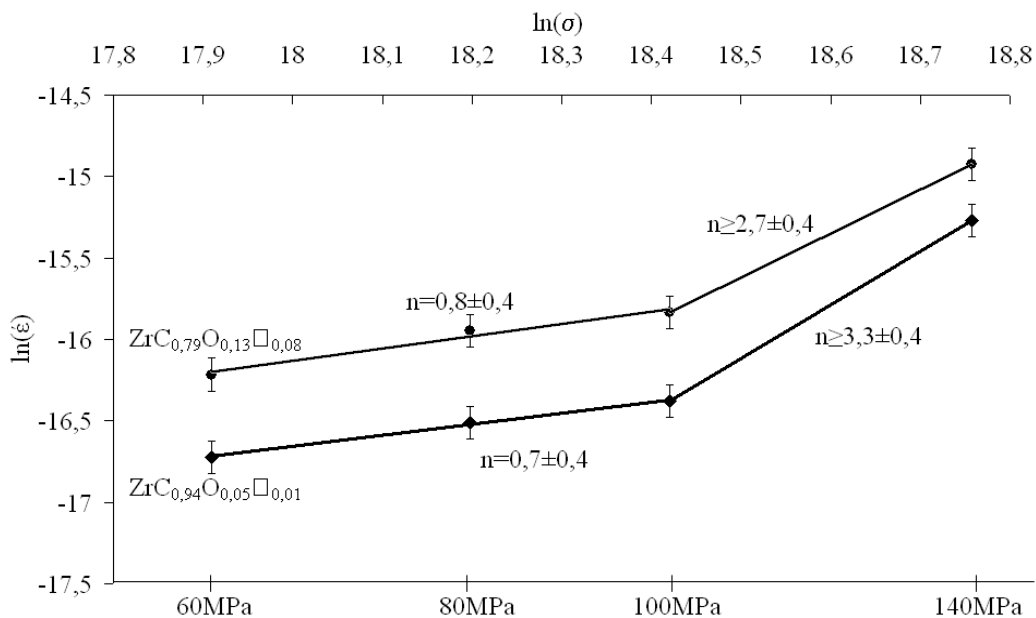


Figure 92 : Calcul de l'exposant de contrainte pour  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  et  $ZrC_{0,79}O_{0,13}\square_{0,08}$ .

On note sur ce graphique que les deux compositions d'oxycarbure de zirconium testées présentent le même comportement vis-à-vis de la contrainte appliquée. En effet, une valeur de l'exposant ( $n$ ) proche de 1 est calculée pour les faibles valeurs de contrainte tandis qu'une valeur

supérieure à 3 est obtenue au-dessus de 100 MPa. Un changement de régime de fluage intervient donc pour une valeur de contrainte dite « critique » proche de 100 MPa. Nous pouvons noter que Dementiev *et al.* [195] ont reporté une contrainte critique de l'ordre de 40 MPa à 2600°C pour une composition proche ( $\text{ZrC}_{0,93}$ ).

D'après la littérature [198, 199], il est possible d'identifier le mécanisme du fluage à partir des valeurs d'exposant de contrainte ( $n$ ). Ainsi, sous faible contrainte ( $\sigma \leq 100$  MPa), une valeur de ( $n$ ) proche de 1 pourrait être assimilée à un mécanisme de déformation régi par un processus de diffusion en volume ou aux joints de grains (appelé fluage-diffusion).

Sous forte contrainte ( $\sigma > 100$  MPa), les valeurs de ( $n$ ) supérieures à 3 indiquent que le fluage de l'échantillon serait assisté par un mouvement de dislocations [198-200]. Cependant, il est difficile de préciser sur la base de la seule valeur de l'exposant de contrainte, la nature du mouvement de dislocation (montée ou glissement) impliqué sous forte contrainte [198, 199]. En outre, le montage utilisé ne nous permet pas d'effectuer des essais supplémentaires à plus forte contrainte pour préciser la valeur de l'exposant de contrainte. La détermination de l'énergie d'activation apparente, détaillée plus en avant dans ce chapitre, apportera des éléments complémentaires d'interprétation sur ces mécanismes de déformation.

Par ailleurs, il est possible de préciser le mécanisme diffusionnel intervenant sous faible contrainte ( $\sigma \leq 100$  MPa,  $n \approx 1$ ) en étudiant l'influence de la taille des grains du monolithe sur les cinétiques de déformation plastique. En effet, l'exposant de taille de grain ( $m$ ) permettra de déterminer si la déformation sous faible contrainte est contrôlée par la diffusion en volume ou aux joints de grains. Ce travail s'est focalisé sur la composition d'oxycarbure la plus riche en carbone ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ) car celle-ci présente globalement la meilleure tenue au fluage dans les conditions les plus sévères comme en attestent les valeurs de vitesses de déformation plastique reportées dans les tableaux 12 et 13.

## Influence de la taille de grain

La détermination de l'exposant de taille de grain ( $m$ ) permet d'identifier le mécanisme diffusionnel prépondérant lors du fluage lorsque l'exposant de contrainte est proche de 1 ( $\sigma \leq 100$  MPa). En effet, dans le cas d'un matériau sans phase secondaire vitreuse, une valeur de ( $n$ ) proche de 1 implique un mécanisme de fluage-diffusion de type Coble (diffusion en volume,  $m = 2$ ) [201] ou de type Nabarro-Herring (diffusion aux joints de grains,  $m = 3$ ) [202, 203]. De plus, la détermination de l'exposant de taille de grain devrait permettre de confirmer le mécanisme de mouvement de dislocations intervenant sous forte contrainte (140 MPa,  $n \geq 3$ ).

Ainsi, dans l'hypothèse où la contrainte, la température et l'exposant de contrainte demeurent constants, il est possible d'exprimer l'équation (50) sous la forme :

$$\dot{\varepsilon} = K'' \left( \frac{1}{G} \right)^m \quad \text{Eq 52}$$

où  $K''$  est une nouvelle constante.

A partir de l'équation (52) et des valeurs de vitesse de déformation reportées au tableau 14 pour les deux tailles de grains de la composition  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ , l'exposant de taille de grain ( $m$ ) peut être déterminé pour des charges appliquées de 100 MPa ( $n = 1$ ) et 140 MPa ( $n \geq 3$ ) en relevant la pente de la fonction  $\ln(\dot{\varepsilon}) = f(\ln(1/G))$ .

Néanmoins, ces résultats présentés dans le tableau 15 sont à considérer avec précaution car ils ne s'appuient que sur deux tailles de grains. En effet, il ne nous a pas été possible de synthétiser des échantillons complémentaires dont la microstructure aurait été plus grossière ( $\varnothing = 50\text{-}100 \mu\text{m}$ ) pour conforter les valeurs d'exposant de taille de grain.

| Température (°C) | Contrainte appliquée (MPa) | Exposant de contrainte ( $n$ ) | Vitesse de déformation pour $\varnothing_m = 21 \mu\text{m}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | Vitesse de déformation pour $\varnothing_m = 4,7 \mu\text{m}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | Exposant de taille de grain ( $m$ ) |
|------------------|----------------------------|--------------------------------|--|---|-------------------------------------|
| 1600             | 140                        | $\geq 3$                       | $2,9 \cdot 10^{-7}$  | $2,3 \cdot 10^{-7}$   | $\approx 0$                         |
| 1600             | 100                        | $\approx 1$                    | $2,7 \cdot 10^{-8}$  | $7,7 \cdot 10^{-8}$   | $\approx 1$                         |
| 1575             | 100                        | $\approx 1$                    | $1,5 \cdot 10^{-8}$  | $6,3 \cdot 10^{-8}$   | $\approx 1$                         |
| 1550             | 100                        | $\approx 1$                    | $6,6 \cdot 10^{-9}$  | $3,1 \cdot 10^{-8}$   | $\approx 1$                         |
| 1525             | 100                        | $\approx 1$                    | $3,5 \cdot 10^{-9}$  | $1,6 \cdot 10^{-8}$   | $\approx 1$                         |

Tableau 15 : Calcul de l'exposant de taille de grain ( $m$ ) pour  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$

A partir du tableau 15, nous pouvons remarquer que lorsque le mécanisme limitant est un mouvement de dislocations ( $n \geq 3$ , 140 MPa), la taille de grain n'a pas d'influence sur la vitesse de déformation ( $m \approx 0$ ). Ceci est en parfait accord avec un mécanisme purement intragranulaire où les joints de grains (*i.e.* la taille de grain) n'ont aucune influence sur le mouvement des dislocations au cœur du cristal.

A l'inverse, lorsque le mécanisme limitant est un processus diffusionnel ( $n \approx 1$ ), l'exposant de taille de grain ( $m$ ) présente des valeurs très proches de 1 sur tout le domaine de température étudié. Ces valeurs d'exposant de taille de grains pour l'oxycarbure  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  laisseraient à penser que la diffusion volumique (ou de type Nabarro-Herring) serait l'étape gouvernant le fluage sous une contrainte appliquée de 100 MPa. Le fait que l'exposant de taille de grain soit voisin de 1, et non égal à 2 comme relevé dans la théorie de Nabarro-Herring, peut être imputé à deux effets.

Tout d'abord, selon les travaux de Ashby [204] et Greenwood [205], la valeur de l'exposant de taille de grain serait voisine de 1 en supposant que la création ou l'annihilation des lacunes au niveau des joints de grains serait l'étape limitante de la déformation au cours du fluage. Ce phénomène serait plus particulièrement rencontré pour les microstructures les plus fines. En effet, au-dessus d'une valeur critique de taille de grains, la diffusion en volume des espèces entre les joints de grains, jouant le rôle respectivement de source et de puit de lacunes, nécessiterait un temps plus important et serait susceptible dans ces conditions de gouverner la cinétique de fluage.

De plus, comme il sera vu en détail par la suite (chapitre 5:III.4), les échantillons testés, frittés par SPS, présentent une forte densité de dislocations pouvant mener à la formation de sous-joints de grains par mise en paroi des dislocations. Ainsi, il est raisonnable de penser que la présence de dislocations et de sous-joints de grains au cœur du cristal puisse modifier les mécanismes de diffusion en volume des atomes (et parallèlement des lacunes) par rapport à un réseau parfait. Ces défauts pourraient notamment jouer le rôle de courts-circuits de diffusion et ainsi entraîner une diminution de l'exposant de taille de grain [199].

En résumé, les deux compositions d'oxycarbure testées semblent présenter le même comportement en termes de régime de contrainte. En effet, ces oxycarbures sont le siège d'un mécanisme de fluage-diffusion à faible contrainte appliquée ( $\leq 100$  MPa) et d'un mécanisme de mouvement de dislocations sous plus forte charge. Pour conforter et préciser ces mécanismes gouvernant le fluage, il est intéressant de déterminer les énergies d'activation apparentes associées en utilisant les vitesses de déformation mesurées à différentes températures.

## Détermination des énergies d'activation apparentes

La détermination de l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) permet de déterminer l'espèce limitante lors du mécanisme de fluage par diffusion volumique (100 MPa,  $n = 1$ ,  $m = 1$ ) et lors du fluage par mouvement de dislocations (140 MPa,  $n \geq 3$ ,  $m = 0$ ) respectivement. Pour ce faire, dans l'équation (50), il est possible d'exprimer le coefficient de diffusion de l'espèce limitante ( $D$ ) par une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq 53}$$

L'équation (50) peut donc s'écrire sous la forme plus complète :

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^m \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n \quad \text{Eq 54}$$



Ainsi, en régime isobare, l'énergie d'activation apparente du mécanisme de fluage peut être déterminée en portant la vitesse de déformation ( $\dot{\epsilon}$ ) dans un diagramme d'Arrhenius ( $\ln(\dot{\epsilon}) = f(1/T)$ ) comme l'indique l'équation suivante :

$$\dot{\epsilon} = A' \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad \text{Eq 55}$$

A partir de la figure 93, nous pouvons noter deux tendances dans les valeurs d'énergies d'activation apparentes calculées : des valeurs proches de 700 kJ/mol (*i.e.* 648-743 kJ/mol) et une valeur voisine de 500 kJ/mol (*i.e.*  $483 \pm 32$  kJ/mol) pour les seuls essais à haute contrainte (140 MPa) pour la composition de l'oxycarbure la plus riche en oxygène (*i.e.*  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ ). Les valeurs des énergies d'activation apparentes seront discutées dans le paragraphe suivant en fonction des mécanismes de déformation.

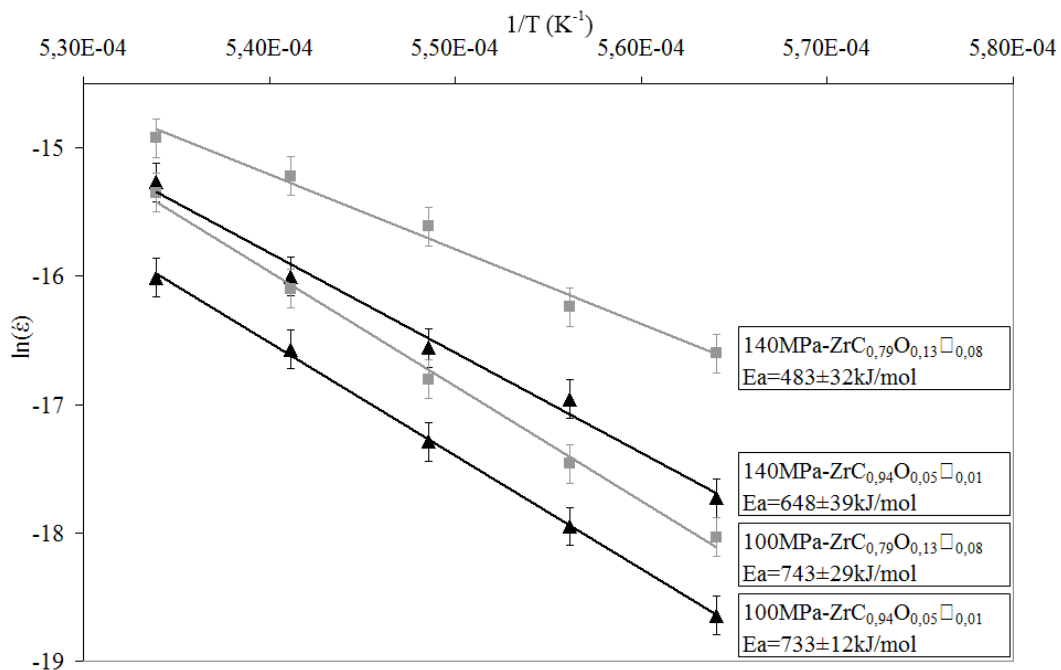


Figure 93 : Détermination de l'énergie d'activation apparente de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  et  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  pour différentes contraintes appliquées.

### f) Discussion sur les mécanismes de fluage

Tout d'abord, il est important de préciser que dans la littérature, les données de la diffusion des espèces élémentaires (Zr, C et O) dans un réseau d'oxycarbure de zirconium  $\text{ZrC}_x\text{O}_y$  ne sont pas disponibles. Les valeurs d'énergie d'activation apparente obtenues lors de la présente étude seront donc comparées à celles collectées pour la diffusion du zirconium et du carbone dans le réseau du carbure de zirconium  $\text{ZrC}_x$ .

L'énergie d'activation apparente du mécanisme de déformation plastique intervenant sous faible contrainte (*i.e.* 100 MPa,  $n \approx 1$ ,  $m \approx 1$ ) pour les deux compositions d'oxycarbure semble

être voisine de la valeur reportée dans la littérature pour la diffusion en volume du zirconium dans  $ZrC_x$ , soit 720 kJ/mol [206] et, inversement, sont très différentes des valeurs déterminées pour la diffusion en volume du carbone dans  $ZrC_x$  (*i.e.* 470 kJ/mol [207]). Ainsi, pour les deux compositions étudiées, la diffusion en volume du zirconium dans  $ZrC_xO_y$  pourrait être le processus contrôlant le fluage sous faible contrainte ( $\leq 100$  MPa). Ceci est en accord avec les valeurs d'exposant de contrainte ( $n \approx 1$ ) et d'exposant de taille de grain ( $m \approx 1$ ) qui traduisent un mécanisme de fluage contrôlé par la diffusion en volume. De plus, ce résultat est conforté par certains travaux de la littérature [57, 194, 196, 208-210] qui rapportent que l'énergie d'activation du fluage à haute température de carbures de métaux de transition serait celle de la diffusion en volume des atomes métalliques.

Par ailleurs, il est à noter que l'énergie d'activation apparente du fluage sous faible contrainte de la phase oxycarbure  $ZrC_xO_y$  est peu sensible à une modification de sa composition. Ceci revient à supposer que le phénomène de diffusion en volume de Zr dans  $ZrC_xO_y$  ne dépend pas de la teneur en carbone. Ce constat avait été mis en évidence pour le carbure de zirconium  $ZrC_x$  par Spivak *et al.* [60] dans un domaine de teneur en carbone similaire ( $0,80 < C/Zr < 0,98$ ).

A l'inverse, la nature de l'étape limitante du fluage sous forte contrainte (140 MPa,  $n \geq 3$ ) semble varier avec la composition de l'oxycarbure. Ainsi, l'oxycarbure  $ZrC_{0,94}O_{0,05}$  est caractérisé par une valeur d'énergie d'activation apparente de  $648 \pm 39$  kJ/mol qui reste proche de l'énergie de diffusion volumique du Zr dans le carbure de zirconium (*i.e.* 720 kJ/mol [206]). Ce constat revient à considérer un mécanisme de déformation plastique gouverné par le mouvement des dislocations, comme le laissent à penser la valeur de l'exposant de contrainte ( $n \geq 3$ ) et de l'exposant de taille de grain ( $m \approx 0$ ) et régit, plus précisément, par la diffusion en volume des atomes métalliques comme le révèle la valeur d'énergie d'activation apparente obtenue. Cette description reste cohérente dans l'hypothèse où le mouvement de dislocations est de type montée. En effet, rappelons qu'un mécanisme de mouvement de dislocations peut être soit de type glissement, soit de type montée. Le glissement de dislocations est un mécanisme conservatif se propageant dans un plan de glissement du cristal uniquement par rupture et réorganisation de liaisons atomiques et, n'implique donc pas de mouvement de matière [198, 211]. A l'inverse, un mécanisme de montée de dislocations induit un déplacement des défauts structuraux (*e.g.* lacunes) sur de longues distances (et hors des plans de glissement) et, par conséquent, un transport de matière par diffusion. L'énergie d'activation d'un phénomène

de montée de dislocations pourrait donc être corrélée à celle de la diffusion en volume de l'espèce contrôlant la mobilité de ces défauts structuraux [198].

Il est à noter que plusieurs auteurs ont identifié un mécanisme similaire de montée de dislocations contrôlé par la diffusion des atomes métalliques lors d'études de fluage de  $ZrC_x$  [56, 57, 194, 208, 209, 212] et de  $TiC_x$  [213, 214] sous des conditions sévères de température.

Dans le cas de l'échantillon d'oxycarbure à forte teneur en oxygène ( $ZrC_{0,79}O_{0,13}\square_{0,08}$ ) la valeur d'énergie d'activation du fluage est de  $483 \pm 32$  kJ/mol. Cette valeur semble correspondre à la diffusion en volume du carbone (*i.e.* 470 kJ/mol [207]) dans le carbure de zirconium  $ZrC_x$ . Même si la plupart des résultats de fluage du carbure de zirconium révèlent un mécanisme de montée de dislocations contrôlé par la diffusion du zirconium, la diffusion en volume du carbone a déjà été évoquée par certains auteurs [197, 215, 216] comme une étape susceptible de limiter le fluage du carbure  $ZrC_x$ . Pour expliquer le fait que la montée des dislocations soit limitée par la diffusion du carbone et non pas par celle des atomes métalliques nous nous sommes appuyés sur le modèle de diffusion proposé par Rowcliffe [217] pour le carbure de titane  $TiC_x$  (de propriétés structurales très proches de celles de  $ZrC_x$ ). Ce modèle de diffusion suppose que, l'énergie nécessaire aux atomes de titane, pour se déplacer d'un site à un autre, est plus faible si ces derniers empruntent un chemin de diffusion qui met en jeu les sites vacants du sous-réseau du carbone. Cette migration des atomes de titane (ou de zirconium) *via* les sites octaédriques du carbone serait limitée par la diffusion des atomes de carbone. En conséquence, la présence d'une plus forte concentration de lacunes de carbone pour l'oxycarbure de composition  $ZrC_{0,79}O_{0,13}\square_{0,08}$  pourrait expliquer que le mécanisme de fluage soit plutôt contrôlé par la diffusion en volume des atomes de carbone selon le modèle de diffusion proposé par Rowcliffe pour les oxycarbures les moins chargés en carbone.

### 3. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence une influence significative de la composition chimique (dans le domaine étudié) sur les propriétés mécaniques de  $ZrC_xO_y$ . L'oxycarbure contenant une faible teneur en oxygène (*i.e.*  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$ ) conserve les excellentes propriétés du carbure de zirconium ( $ZrC_{0,98}$ ) à l'ambiante et à haute température. Toutefois, une forte teneur en oxygène (*i.e.*  $ZrC_{0,79}O_{0,13}\square_{0,08}$ ) entraîne une dégradation des propriétés mécaniques de l'oxycarbure, plus particulièrement à haute température où les vitesses de déformation sont quasiment doublées par rapport à l'oxycarbure comportant une faible proportion en oxygène  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$ . Ce

phénomène peut être corrélé à la plus grande réfractarité de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ , dont les cinétiques de densifications lors du frittage (HP ou SPS) étaient beaucoup plus lentes que la composition contenant une forte teneur en oxygène (*i.e.*  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ ) (Chapitre 5:I). Ainsi, en conséquence d'une température de fusion plus basse pour  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  [13], le phénomène de fluage apparaît exacerbé pour une même température.

Néanmoins, le mécanisme de fluage semble être indépendant de la composition chimique. Ainsi, la détermination de l'exposant de contrainte ( $n$ ) et de l'énergie d'activation apparente ( $Ea$ ) ont permis d'émettre des hypothèses sur les mécanismes de déformation plastique. D'une part, sous faible contrainte ( $\sigma \leq 100$  MPa) la diffusion en volume du zirconium serait le processus cinétiquement limitant du fluage quelle que soit la composition de l'oxycarbure. D'autre part, sous plus forte contrainte, un mécanisme de montée de dislocations gouvernerait la déformation plastique. L'espèce limitante de la diffusion en volume serait le zirconium pour  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  et le carbone pour  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ .

Au vu de ces résultats, il apparaît que l'oxycarbure de zirconium à faible teneur en oxygène ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ) présente des propriétés mécaniques (élasticité, tenue au fluage) comparables à celles du carbure stœchiométrique ( $\text{ZrC}_{0,98}$ ). En conséquence, les mécanismes élémentaires intervenant lors du frittage SPS seront élucidés pour cette composition d'oxycarbure de zirconium la plus prometteuse.

### III. Etude des mécanismes de densification lors du frittage SPS

Cette étude a été menée dans le but de maîtriser les conditions de frittage SPS et *in fine* les caractéristiques microstructurales des frittés d'oxycarbure de zirconium. La détermination de ces conditions optimales requiert de s'intéresser aux mécanismes de densification de l'oxycarbure  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  lors d'un traitement SPS. Ce travail a fait l'objet d'une publication qui est acceptée dans la revue « Acta Materialia » et qui paraîtra courant 2010. Ces mécanismes seront établis en prenant appui, d'une part, sur les isothermes de densification obtenues pour différentes températures et charges appliquées et, d'autre part, sur le modèle analytique employé pour décrire le fluage des céramiques. En effet, il commence à être bien établi dans la littérature que le frittage SPS, dans les

derniers stades de la densification, pourrait être décrit par des modèles analytiques issus du pressage à chaud ou du fluage [117, 188, 218-223].

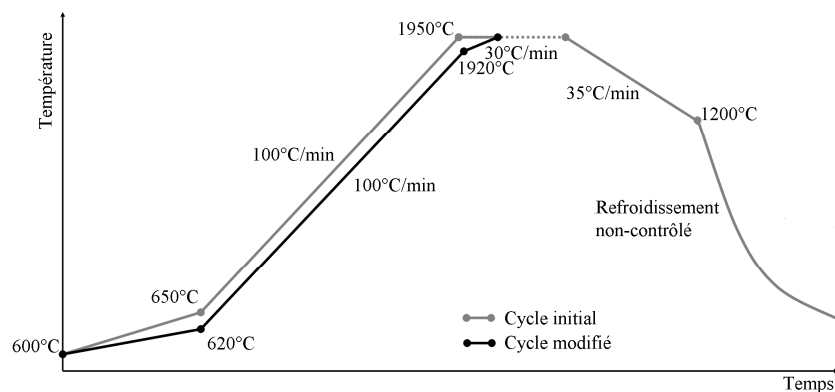
## 1. Conditions expérimentales

Le protocole opératoire utilisé est identique à celui décrit au paragraphe 5:I.2. Afin d'établir les isothermes de densification, les conditions suivantes de traitement thermique ont été retenues :

- Températures : 1880, 1940, 2000, 2060, 2130, 2190°C,
- Charge uniaxiale appliquée : 25, 50, 100 MPa,
- Temps de palier : 2, 5, 10, 20 minutes.

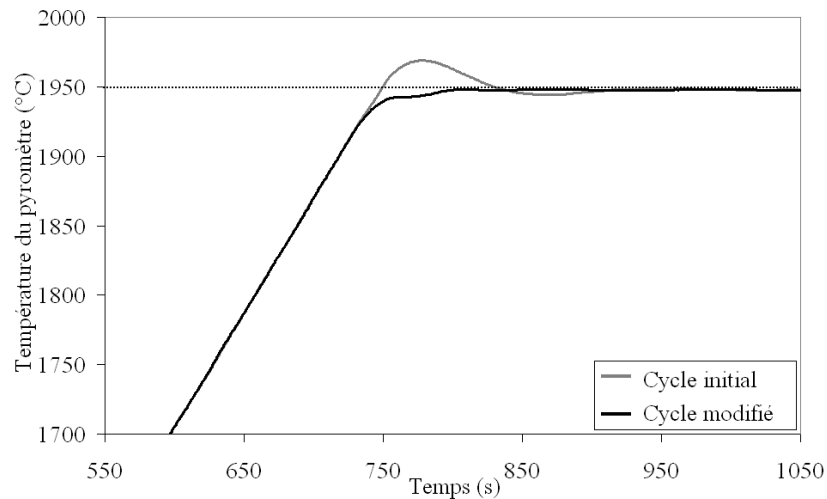
Il est à noter que plusieurs temps de traitement isotherme ont été préconisés de manière à avoir accès à l'évolution de la microstructure pour différents états d'avancement de la densification de la phase oxycarbure.

Tous ces traitements thermiques ont été menés avec une même vitesse de montée en température (100°C/min). Toutefois, afin d'éviter le phénomène « d'overshoot » (*i.e.* dépassement de la température de consigne), qui a lieu en tout début de palier, le cycle thermique a été adapté. En particulier, un changement de vitesse de chauffage (30°C/min), une minute avant l'arrivée en palier, a été introduit (Fig. 94). De la même manière, la descente en température est maintenant contrôlée jusqu'à 1200°C avec une vitesse de refroidissement de 35°C/min.



**Figure 94 : Comparaison du cycle thermique modifié avec un cycle classique (consigne 1950°C).**

Comme le met en évidence la figure 95, le cycle thermique modifié permet de limiter le dépassement de consigne qui pouvait atteindre jusqu'à 25°C pour une température de consigne de 1950°C. Il est important que la température de consigne soit respectée lors d'un cycle thermique, dans l'optique d'analyser et de comparer de manière rigoureuse les cinétiques de frittage pour les cycles thermiques comportant notamment de brefs paliers isothermes (*e.g.* 2 min).



**Figure 95 : Comparaison de la température du pyromètre pour le cycle thermique modifié et pour un cycle classique (consigne 1950°C).**

Enfin, la charge uniaxiale est appliquée à l'échantillon progressivement en deux minutes à partir de 600°C, après un palier de trois minutes à faible contrainte (*i.e.* 6 MPa), quel que soit le cycle thermique. Elle est ensuite progressivement relâchée lors de la descente en température.

## 2. Cinétiques de densification

L'étude se concentre sur l'effet de la contrainte et de la température sur les cinétiques de densification de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ . En parallèle, les caractérisations microstructurales des frittés (taille moyenne de grains) ont été examinées à différents états d'avancement de la densification afin de mieux cerner l'influence des différentes conditions de traitement thermomécanique.

### a) Influence de la température

Les cinétiques de densification en régime isotherme, présentées aux figures 96, 97 et 98 respectivement pour des valeurs de contraintes uniaxiales appliquées de 25, 50 et 100 MPa, ont été établies pour des temps de traitements de 20 min. Des traitements intermédiaires (*e.g.* 2, 5, 10 min) ont été effectués afin de contrôler l'évolution de la taille de grain au cours de l'avancement de la densification. Les faisceaux d'isothermes des figures 96, 97 et 98 mettent en exergue une forte dépendance des cinétiques de densification avec la température. Ainsi, on peut noter qu'un traitement SPS à 2190°C sous 50 ou 100 MPa permet d'obtenir en quelques minutes un fritté totalement dense du composé  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ . Au contraire, un traitement sous faible pression (*i.e.* 25 MPa) et faible température (*i.e.*  $T < 2000^\circ\text{C}$ ) ne semble pas suffisant pour achever la densification de cette céramique.

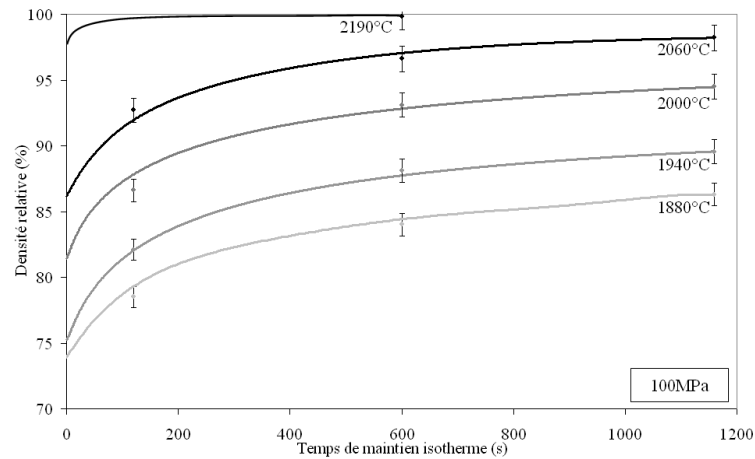


Figure 96 : Isothermes de densification de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  à différentes températures (100 MPa).

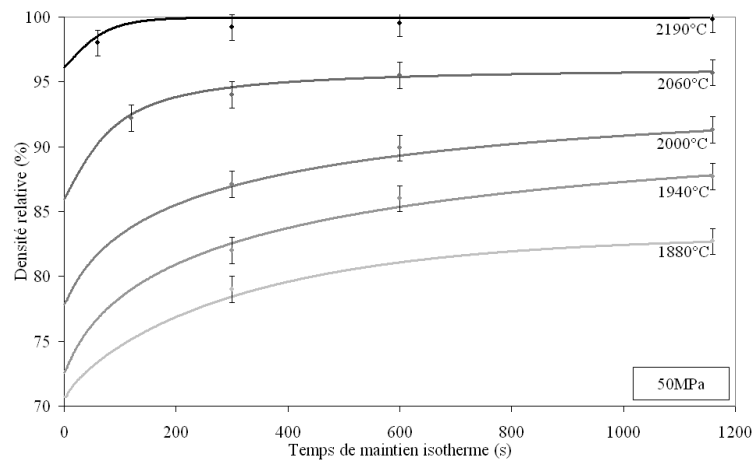


Figure 97 : Isothermes de densification de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  à différentes températures (50 MPa).

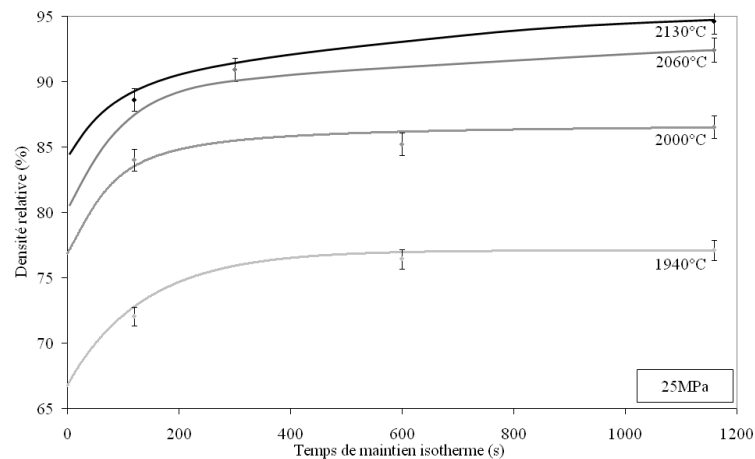


Figure 98 : Isothermes de densification de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  à différentes températures (25 MPa).

La carte de frittage de la figure 99, qui synthétise les données obtenues pour différentes conditions de traitement thermomécanique, donne l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de la valeur de densité relative.

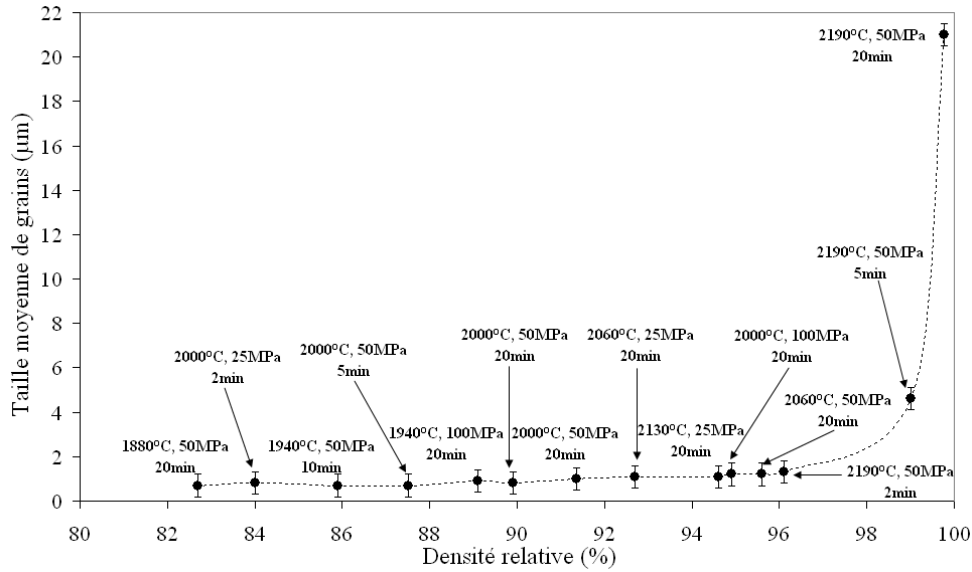


Figure 99 : Carte de frittage SPS de  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  pour différents traitements thermiques.

L'observation de cette figure permet de relever la présence de deux domaines : un premier domaine qui correspond à des valeurs de densité relative inférieures à 98% et pour lequel la taille de grains évolue de façon peu significative (Fig. 100-a-b) et, un second domaine pour des valeurs de densité relative supérieures à 98% qui s'accompagne d'une nette augmentation de la taille moyenne des grains (Fig. 101-a-b).

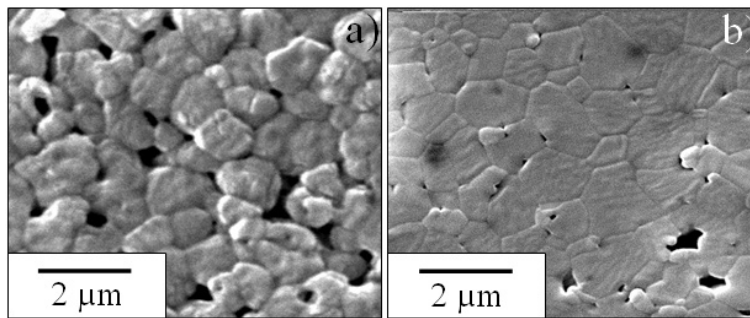


Figure 100 : Microstructures MEB de  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  fritté : a) 1880°C, 50 MPa, 20 min ( $\rho \approx 83\%$ ) ; b) 2000°C, 50 MPa, 10 min ( $\rho \approx 90\%$ ).

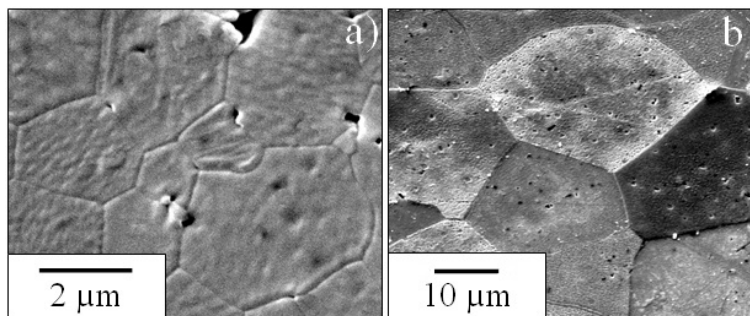


Figure 101 : Microstructures MEB de  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  fritté : a) 2190°C, 50 MPa, 5 min ( $\rho \approx 99\%$ ) ; b) 2190°C, 50 MPa, 20 min ( $\rho \approx 100\%$ ).

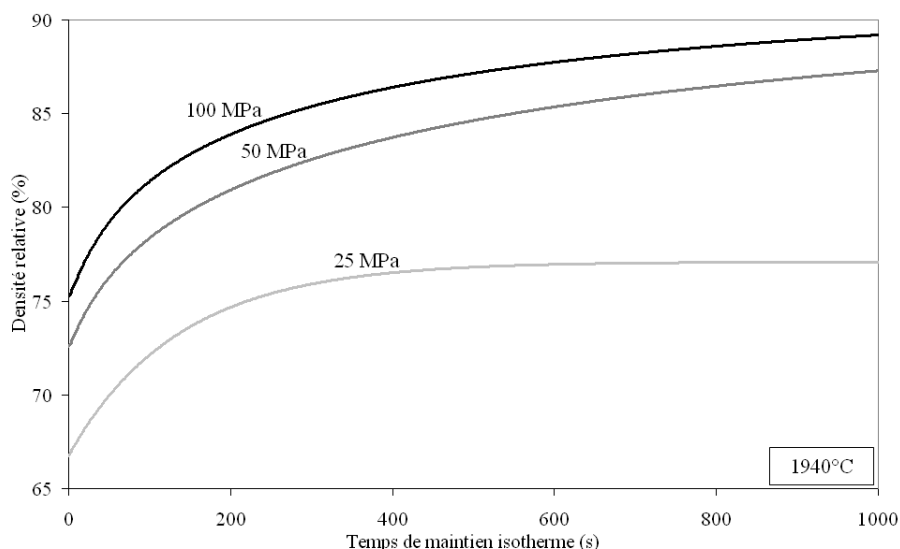


Cette forte variation de la taille moyenne des grains semble être corrélée à la présence de pores en position intragranulaire. Ce constat suggère que dans les conditions les plus sévères de traitement SPS, le fritté est le siège d'une croissance granulaire anormale ou exagérée.

En conséquence, l'examen de cette carte de frittage permet de préconiser des températures de frittage SPS inférieures à 2190°C afin d'éviter, en fin de densification, une évolution non maîtrisée de la microstructure. En effet, de longs traitements isothermes à cette température (> 10 min) conduisent à la formation de porosité intragranulaire qui reste difficile à résorber (Fig. 101-b).

### *b) Effet de la charge appliquée*

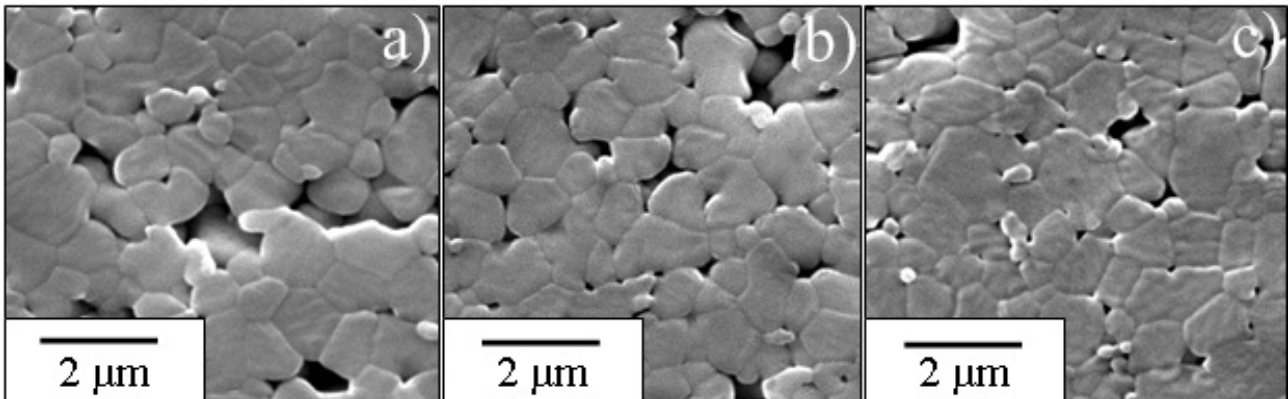
La comparaison, à titre d'exemple, des isothermes de densification à 1940°C (Fig. 102) pour différentes contraintes appliquées (25, 50 et 100 MPa), révèle une influence significative de ce paramètre sur les cinétiques de frittage. En particulier, on peut remarquer que la valeur de densité relative diminue drastiquement lorsque la contrainte appliquée est plus faible. Ainsi, après 10 minutes de palier, la densité relative est égale à 87% sous une charge de 100 MPa alors qu'elle n'est que de 77% sous 25 MPa pour le même temps de maintien. Cette forte dépendance des cinétiques de densification avec la charge appliquée reste valable dans toute la gamme de température étudiée (Figs. 96, 97 et 98).



**Figure 102 : Isothermes de densification de  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  à 1940°C sous différentes charges appliquées (25, 50 et 100 MPa).**

Les observations MEB des microstructures des échantillons traités 20 min à 1940°C sous différentes charges appliquées sont présentées à la figure 103. La comparaison de ces microstructures (Fig. 103) indique que la charge appliquée n'a que peu d'incidence sur la taille

moyenne des grains. Toutefois, cette information doit être relevée avec beaucoup de précautions car la valeur de la densité relative varie en même temps que celle de la charge uniaxiale.



**Figure 103 :** Microstructures MEB de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  fritté à  $1940^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes sous différentes charges appliquées : a) 25 MPa ( $\rho \approx 77\%$ ), b) 50 MPa ( $\rho \approx 86\%$ ), c) 100 MPa ( $\rho \approx 89\%$ ).

Dans les conditions de frittage SPS étudiées, les cinétiques de densification de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  dépendent fortement de la température et la charge appliquée. La microstructure de l'oxycarbure reste fine ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) jusqu'à 98% de densité relative, puis un grossissement granulaire (éventuellement catastrophique) intervient dans le cas de l'utilisation de trop hautes températures (*i.e.*  $2190^\circ\text{C}$ ). Afin d'identifier les mécanismes responsables de la densification de l'oxycarbure de zirconium, un modèle analytique issu du frittage sous charge (*i.e.* du fluage) a été utilisé et adapté pour traiter les cinétiques de densification intervenant lors du frittage SPS de l'oxycarbure de composition  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ .

### 3. Modélisation analytique

Dans le but de maîtriser l'étape de densification de l'oxycarbure de zirconium, il est nécessaire d'identifier les mécanismes élémentaires intervenant lors du frittage de ce matériau. Tout d'abord, une description du modèle analytique sera présentée, puis l'adéquation des données expérimentales avec le modèle analytique sera vérifiée lors des derniers stades de la densification ( $\rho \geq 70\%$ ). Enfin, une étude microstructurale des frittés sera menée afin de confirmer ou d'infirmer les hypothèses de mécanismes de densification préalablement établies.

### a) Description du modèle

Les paramètres clés agissant sur les mécanismes de frittage, ou plus particulièrement sur les mécanismes de transport de matière densifiants, lors d'un traitement SPS sont décomposés en plusieurs catégories :

- La charge macroscopique appliquée,
- Les tensions de surfaces au niveau des grains et des pores,
- La contribution du champ électrique sur la diffusion des espèces chargées (électromigration),
- La formation d'un plasma au niveau des points de contact granulaires à partir de la création de micro-décharges électriques.

A partir de cette dernière hypothèse, Hulbert *et al.* [147] ont récemment cherché à mettre en évidence l'existence d'un plasma lors du traitement SPS. Ces auteurs, sur la base de mesures ultra-rapides de tension aux bornes de compacts granulaires métalliques ou céramiques et, par spectroscopie optique à haute sensibilité, n'ont pas révélé la présence de micro-décharges électriques ou de plasma confiné. De plus, il est important de remarquer que la présente étude se focalise sur les derniers stades de la densification ( $\rho \geq 70\%$ ) où les joints de grains sont déjà largement formés, réduisant d'autant la possibilité de former une micro-décharge ou un micro-arc électrique entre deux grains distincts.

Par ailleurs, on peut raisonnablement supposer que l'effet de l'électromigration est négligeable pour une céramique peu conductrice comme l'oxycarbure de zirconium. Enfin, l'influence des rayons de courbure aux interfaces grain/grain et pore/grain est probablement négligeable au regard de l'effet de la charge macroscopique appliquée [224]. D'après ces hypothèses et dans les conditions expérimentales de la présente étude, la charge appliquée serait le paramètre prépondérant à prendre en considération dans l'identification des mécanismes de frittage SPS.

Globalement, il existe plusieurs mécanismes qui contribuent à la densification au cours du frittage sous charge comme la déformation plastique, le fluage et les processus diffusionnels. De nombreuses études ont démontré que la densification lors du frittage sous charge conventionnel de céramiques réfractaires était régie par le fluage [117, 188, 218-223]. Plus récemment, Bernard-Granger *et al.* [188] ont appliqué avec succès un modèle de fluage (*i.e.* de frittage sous charge) [218] à une poudre de zircone frittée SPS. Un modèle identique a été utilisé lors de la présente étude des mécanismes de frittage par SPS de l'oxycarbure de zirconium. Ce modèle s'inspire de celui de Mukherjee et Dorn [116] déjà utilisé pour déterminer les mécanismes de fluage de l'oxycarbure

(Chapitre 5:II.2.e). En particulier, la vitesse de déformation lors du fluage ( $\dot{\varepsilon}$ ) est assimilée à la vitesse de densification de l'échantillon [218] à partir de l'équation :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = A \frac{D\mu_{eff}b}{kT} \left(\frac{b}{G}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad \text{Eq 56}$$

où  $\dot{\varepsilon}$  est la vitesse de déformation,  $\rho$  la densité relative,  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce limitante,  $\mu_{eff}$  le module de cisaillement effectif,  $\sigma_{eff}$  la contrainte effective,  $G$  la taille des grains,  $T$  la température absolue,  $b$  le vecteur de Burgers,  $m$  et  $n$  les exposants caractéristiques du mécanisme de fluage (*i.e.* de la densification) et  $A$  une constante.

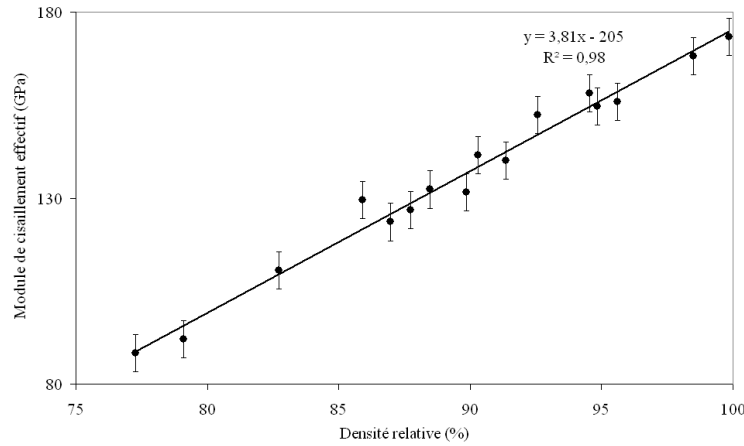
Toutefois, dans le cadre du frittage sous charge et contrairement au fluage qui s'applique à des échantillons denses, une correction de la contrainte et du module de cisaillement doit être effectuée puisque ces deux paramètres sont directement affectés par la diminution de la porosité au cours de la densification. La contrainte effective devient donc la somme de trois termes [117] : un terme qui dépend des forces de tension superficielle dues à la courbure de la surface des pores, un second terme fonction de la pression interne du gaz piégé dans la porosité fermée et un troisième terme représentant la charge macroscopique appliquée. Si la charge appliquée est suffisamment élevée le premier terme devient négligeable. De plus, comme le traitement thermique est ici effectué sous vide, le deuxième terme peut aussi être négligé car la pression interne demeure trop faible pour ralentir le phénomène de densification induit par la courbure de la surface des pores. En conséquence, la contrainte macroscopique appliquée à l'échantillon domine le terme de contrainte effective.

Cette contrainte macroscopique est corrigée afin de tenir compte de la contrainte effective au niveau d'un contact grain/grain lorsque le compact granulaire n'est pas complètement dense. Dans ces conditions, Helle *et al.* [219] ont établi une loi simple exprimant la contrainte effective en fonction de la contrainte macroscopique appliquée et de la densité relative du compact :

$$\sigma_{eff} = \frac{(1 - \rho_0)}{\rho^2 (\rho - \rho_0)} \times \sigma_{macro} \quad \text{Eq 57}$$

où  $\rho$  est la densité relative instantanée,  $\rho_0$  la densité relative initiale et  $\sigma_{macro}$  la contrainte macroscopique appliquée.

Le module de cisaillement a été mesuré pour chaque pastille de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  par méthode ultrasonore (Annexe 1) à température ambiante (Fig. 104). Cette évolution permet de tenir compte de l'effet de la porosité sur les propriétés élastiques du compact granulaire.



**Figure 104 : Evolution du module de cisaillement effectif mesuré par méthode ultrasonore en fonction de la densité relative.**

Ainsi, sur la plage de densité relative étudiée, le module de cisaillement effectif peut être assimilé à une fonction linéaire de la densité relative :

$$\mu_{eff} (GPa) = 3,81 \times \rho - 205 \quad \text{Eq 58}$$

Par ailleurs, il est possible d'exprimer le coefficient de diffusion de l'espèce limitante  $D$  par une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad \text{Eq 59}$$

où  $Ea$  est l'énergie d'activation apparente et  $R$  la constante des gaz parfaits.

A partir de cette dernière expression, l'équation (53) devient :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = A' \frac{\exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad \text{Eq 60}$$

où  $A'$  est une nouvelle constante.

Afin d'identifier les mécanismes élémentaires intervenant lors de la densification de l'oxycarbure  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$ , il est important de déterminer les coefficients caractéristiques du modèle : l'exposant de contrainte ( $n$ ), l'exposant de taille de grain ( $m$ ) et l'énergie d'activation apparente ( $Ea$ ).

### *b) Calcul de l'exposant de contrainte ( $n$ )*

Le calcul de l'exposant de contrainte ( $n$ ) nécessite une taille de grain constante pour différentes températures afin d'assimiler le terme  $\left(\frac{b}{G}\right)^m$  à une constante dans l'équation (56). Il a été mis en évidence précédemment (Fig. 99) que la taille de grain variait peu dans les conditions de traitement SPS. Cette hypothèse est plus particulièrement vérifiée pour des températures comprises entre 1880°C et 2130°C quand le temps de palier ne dépasse pas 15 min. Dans ces conditions, l'équation (56) peut être exprimée sous la forme décrite par l'équation 61.

$$\text{Ln}\left(\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}\right) = K + n \text{Ln}\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right) \tag{Eq 61}$$

où  $K$  est une nouvelle constante (à T constante).

L'exposant de contrainte peut donc être calculé en représentant, pour une température de traitement fixée,  $\text{Ln}\left(\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}\right)$  en fonction de  $\text{Ln}\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)$  (Fig. 105-a-b-c).

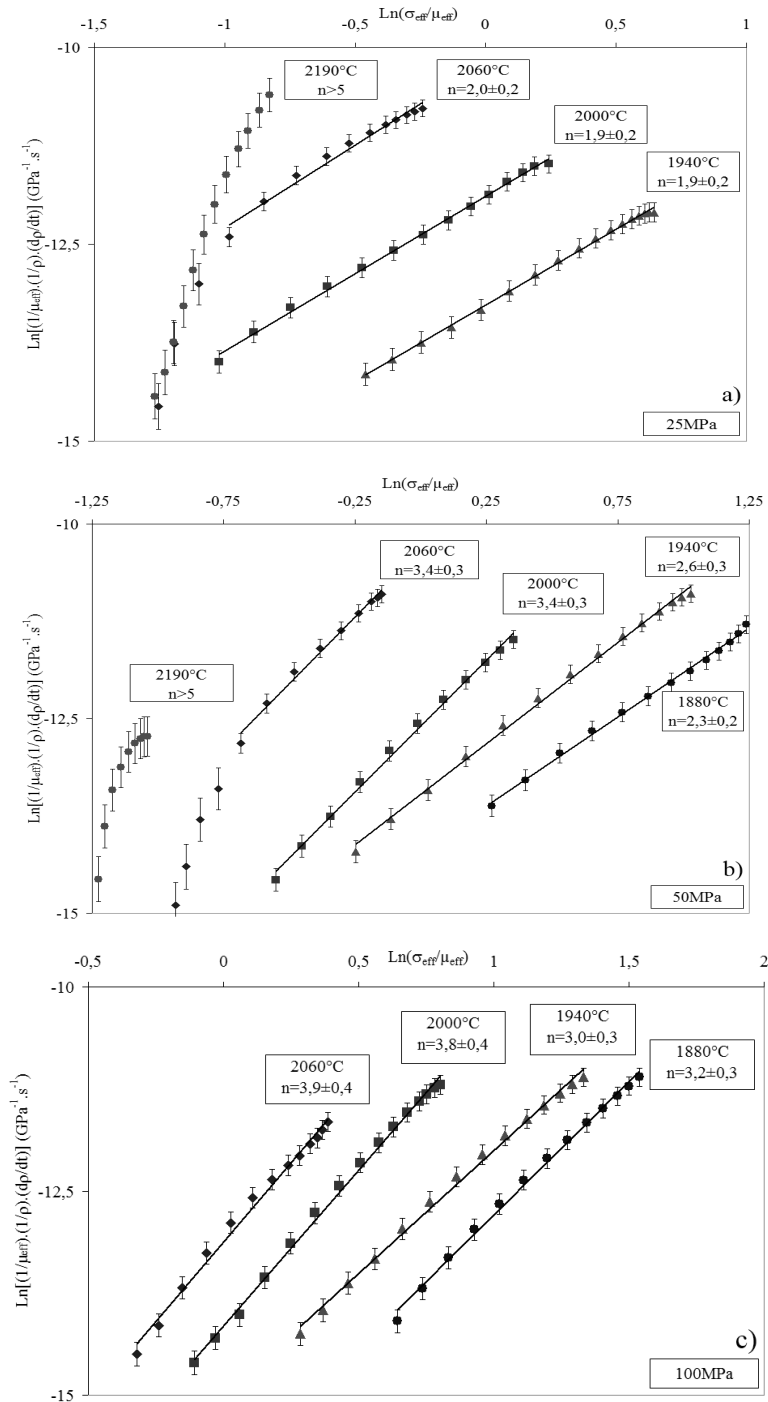


Figure 105 : Calcul de l'exposant de contrainte ( $n$ ) pour différentes charges appliquées pendant le traitement SPS : (a) 25 MPa, (b) 50 MPa et (c) 100 MPa.

Il est à noter que les points expérimentaux s'alignent dans un repère approprié traduisant une bonne adéquation des cinétiques de densification SPS avec le modèle analytique de pressage à chaud ou de fluage. La densification de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  par SPS semble donc obéir à des mécanismes similaires au fluage ou au frittage sous charge conventionnel (Hot-Pressing).

L'exposant de contrainte est fortement dépendant de la contrainte macroscopique dans le domaine étudié. En effet, pour un traitement à faible charge (*i.e.* 25 MPa) l'exposant de contrainte est proche de 2 tandis que sous forte contrainte (*i.e.* 100 MPa) la valeur de ( $n$ ) est de l'ordre de 3-4. Pour le niveau de charge intermédiaire (*i.e.* 50 MPa), les valeurs d'exposants de contrainte sont comprises entre 2 et 3.

Il est important de noter que pour un traitement SPS combinant une température et une charge trop faibles (*i.e.* 1880°C, 25 MPa), les données expérimentales ne peuvent pas être décrites par le modèle analytique utilisé. En effet, dans ce domaine où les valeurs de densités relatives restent faibles ( $\rho \leq 75\%$ ), d'autres mécanismes comme le réarrangement de grains ou la formation de ponts interparticulaires sont encore prépondérants sur les mécanismes de déformation plastique (*i.e.* de fluage). De plus, lors d'un traitement à trop haute température (*i.e.* 2130, 2190°C), la fin de la densification ( $\rho > 95\%$ ) est atteinte trop rapidement en début de maintien isotherme pour appliquer le modèle analytique sur un intervalle de densité relative significatif.

D'après la littérature [225], une valeur d'exposant de contrainte proche de 2 signifie qu'un mécanisme de glissement intergranulaire accommodé par un phénomène diffusionnel est le processus contrôlant la densification. A l'inverse, une valeur de ( $n$ ) de l'ordre de 3-4 laisserait supposer que la densification serait contrôlée par le mouvement des dislocations. En résumé, dans le cadre de cette étude, l'étape finale de la densification de l'oxycarbure de zirconium serait limitée par le glissement intergranulaire sous faible contrainte (25 MPa) et par un mécanisme de mouvement de dislocations sous forte contrainte (100 MPa).

### c) Calcul de l'énergie d'activation apparente ( $Ea$ )

Une fois la valeur d'exposant de contrainte fixée pour chaque niveau de charge appliquée, il devient possible de déterminer à partir de l'équation (56) l'énergie d'activation apparente ( $Ea$ ) à partir de l'expression :

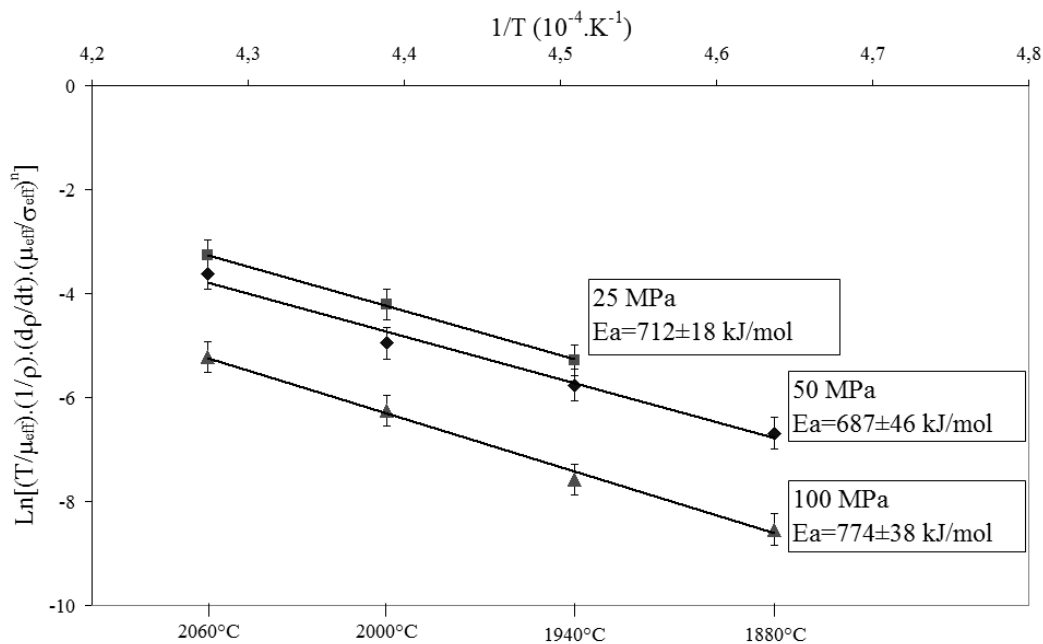
$$\text{Ln} \left[ \frac{T}{\mu_{\text{eff}}} \frac{1}{\rho} \left( \frac{d\rho}{dt} \right) \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}}} \right)^n \right] = K' - \frac{Ea}{RT} \quad \text{Eq 62}$$

Les données expérimentales qui satisfont l'équation (62) doivent correspondre à une même valeur d'exposant de contrainte ( $n$ ) et à un même taux de densification. En effet, cette analyse de l'influence de la température sur la densification ne peut être menée qu'au même stade du frittage SPS et pour un même mécanisme de déformation plastique (*i.e.* un même exposant de contrainte)

[188]. Ainsi, la pente de la droite obtenue en représentant  $\text{Ln} \left[ \frac{T}{\mu_{\text{eff}}} \frac{1}{\rho} \left( \frac{d\rho}{dt} \right) \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}}} \right)^n \right]$  en fonction de

l'inverse de la température ( $1/T$ ) permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation apparente (Fig. 106).

Les points expérimentaux obtenus pour les différentes contraintes appliquées (25, 50 et 100 MPa) s'alignent correctement dans le domaine de température étudié. Des valeurs élevées d'énergie d'activation apparente ( $Ea$ ) ont ainsi été déterminées :  $712 \pm 18$  kJ/mol pour une charge de 25 MPa,  $687 \pm 46$  kJ/mol pour  $\sigma = 50$  MPa et  $774 \pm 38$  kJ/mol pour  $\sigma = 100$  MPa. Notons qu'il est difficile de prendre en compte la valeur de ( $Ea$ ) calculée pour 50 MPa puisque les exposants de contrainte calculés sous ces conditions présentent des valeurs comprises entre 2 et 3 et donc ne peuvent être associées à un mécanisme de frittage unique.



**Figure 106 : Calcul de l'énergie d'activation apparente pour différentes charges appliquées pendant le traitement thermique SPS (25, 50 et 100 MPa).**

Les valeurs d'énergie d'activation apparente ( $Ea$ ) obtenues quelle que soit la charge appliquée lors du traitement SPS restent similaires à celles trouvés dans la littérature pour la diffusion en volume du zirconium (soit 720 kJ/mol [206]) dans le carbure de zirconium  $\text{ZrC}_x$ . De plus, ces valeurs sont très proches des énergies d'activations apparentes déterminées lors du fluage



de l'oxycarbure  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  (Chapitre 5:II.2.e). Il semble donc que, quelle que soit la nature du mécanisme de déformation plastique (glissement intergranulaire ou mouvement de dislocations), celui-ci soit contrôlé *in fine* par la diffusion en volume des atomes de zirconium.

Le fait que le mécanisme de glissement intergranulaire, prépondérant sous faible charge appliquée, soit contrôlé par la diffusion volumique du zirconium demeure compréhensible. A l'inverse, l'interprétation de la valeur de l'énergie d'activation de la densification sous forte contrainte en termes de mouvement de dislocations est probablement plus complexe. Dans ce cas, il est nécessaire d'avoir recours aux mêmes interprétations que celles formulées pour l'étude du fluage (Chapitre 5:II.2.f). Ainsi, le mécanisme de densification sous forte contrainte pourrait être corrélé à une montée de dislocations puisque l'énergie d'activation est très proche de celle de la diffusion volumique du zirconium et implique donc un mouvement de matière à longue distance.

L'utilisation d'un modèle analytique de frittage sous charge, issu du fluage, a donc permis d'interpréter les cinétiques de densification de l'oxycarbure de zirconium pendant un traitement SPS. Des caractérisations microstructurales par Microscopie Electronique en Transmission ont été effectuées sur les frittés afin de valider les hypothèses de mécanismes de densification formulées précédemment.

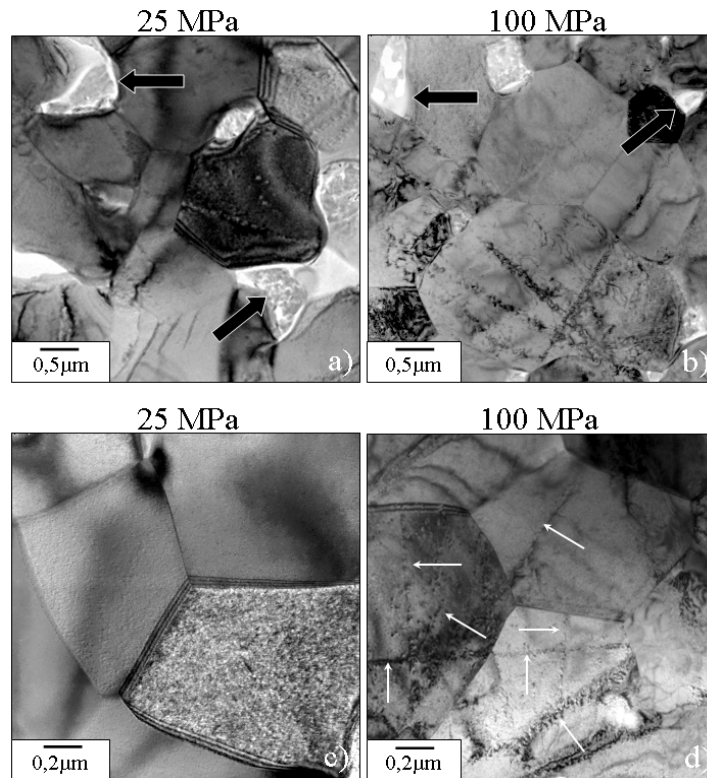
## 4. Observation microstructurales

### a) Influence de la charge appliquée

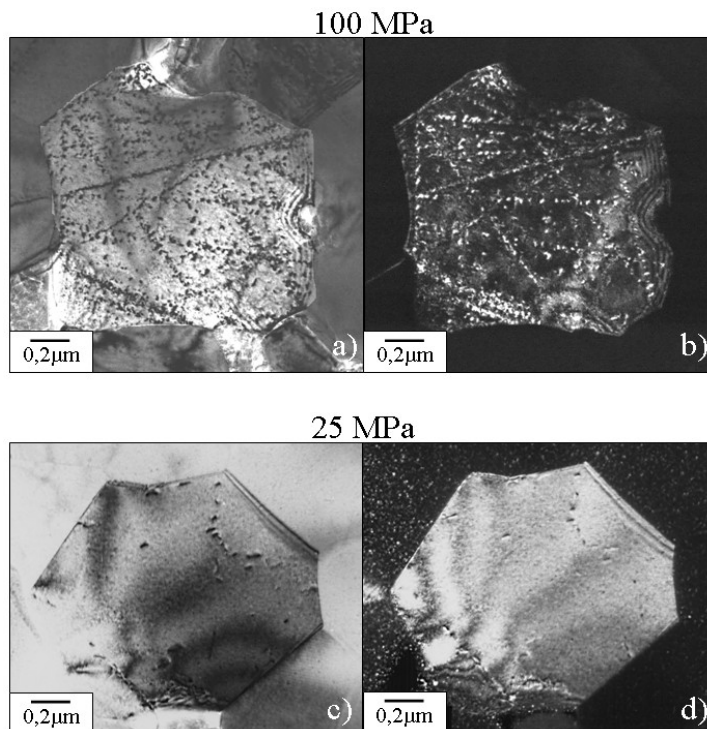
Des observations par MET ont été effectuées afin de comparer les microstructures obtenues pour deux traitements SPS donnant lieu à des valeurs d'exposants de contrainte ( $n$ ) distinctes. Les deux échantillons retenus ont été frittés à 2000°C, l'un sous une pression de 25 MPa pendant cinq minutes ( $n = 1,9$ ) et l'autre sous 100 MPa pendant deux minutes ( $n = 3,8$ ).

De plus, ces deux échantillons ont été choisis car les deux traitements thermomécaniques (*i.e.* 5 min sous 25 MPa et 2 min sous 100 MPa) conduisent à une densité relative similaire de l'ordre de 85%. En effet, dans le but d'évaluer uniquement l'effet de la charge appliquée sur les caractéristiques microstructurales, il est important que ces deux massifs soient étudiés au même stade de la densification. Les observations MET de ces deux échantillons sont présentées à la figure 107. Sur les vues générales (Fig. 107-a-b) des échantillons, on note la présence de grains d'oxycarbure de taille similaire et micrométrique. Par ailleurs, on relève fort logiquement la présence de porosité résiduelle (indiquée par les flèches noires) car ces échantillons n'ont pas encore atteint leur densité théorique. Les micrographies à plus fort grandissement (Fig. 107-c-d) mettent en évidence une forte densité de dislocations au sein de

l'échantillon fritté sous une charge de 100 MPa (flèches blanches) et, au contraire, une microstructure quasiment exempte de dislocations pour l'échantillon fritté sous 25 MPa.



**Figure 107 :** Micrographies MET à différents grossissements de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  : fritté à 2000°C pendant 5 min sous 25 MPa (a) et (c) ; fritté pendant 2 min sous 100 MPa (b) et (d). Les flèches noires et blanches représentent respectivement la porosité résiduelle et les murs de dislocations.



**Figure 108 :** Micrographies MET en champ clair (a) et champ sombre (b) de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  fritté 2 min à 2000°C sous 100 MPa. Micrographies MET en champ clair (c) et champ sombre (d) de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  fritté 5 min à 2000°C sous 25 MPa.

Les dislocations sont plus particulièrement mises en évidence par des expériences de champ sombre et champ clair à la figure 108. Le vecteur d'onde retenu,  $g(200)$ , a été choisi car il a été reporté comme étant l'un des plus propices à l'observation des dislocations dans le carbure de zirconium [47]. On remarque dans l'échantillon fritté sous 100 MPa ( $n = 3,8$ ) que les dislocations, en très forte concentration, sont épinglées sous forme de « murs » (Fig. 108-a-b). A l'inverse, sur le cristal fritté sous 25 MPa ( $n = 1,9$ ), les dislocations sont peu nombreuses et distribuées aléatoirement (Fig. 108-c-d).

Dans les échantillons frittés sous forte contrainte (*i.e.* 100 MPa), les murs de dislocations correspondent parfois à des sous-joints de grains délimitant des parties du cristal désorientées (Fig. 109). Ce type d'agencement structural en sous-cellules rappelle les mécanismes de restauration mis en évidence dans les métaux. La forte densité de dislocations épinglées dans ces sous-joints de grains atteste d'un durcissement structural du monolithe d'oxycarbure de zirconium

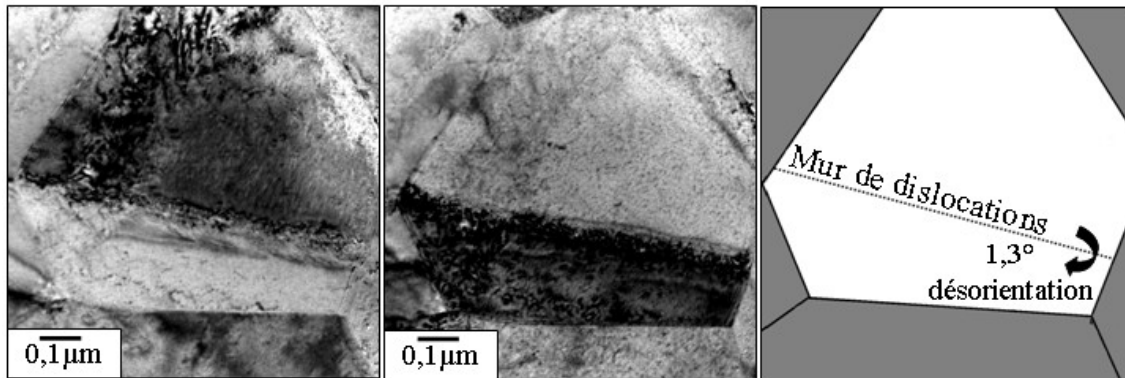


Figure 109 : Micrographies MET illustrant un sous-joint de grain pour  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  (2000°C, 2 min, 100 MPa).

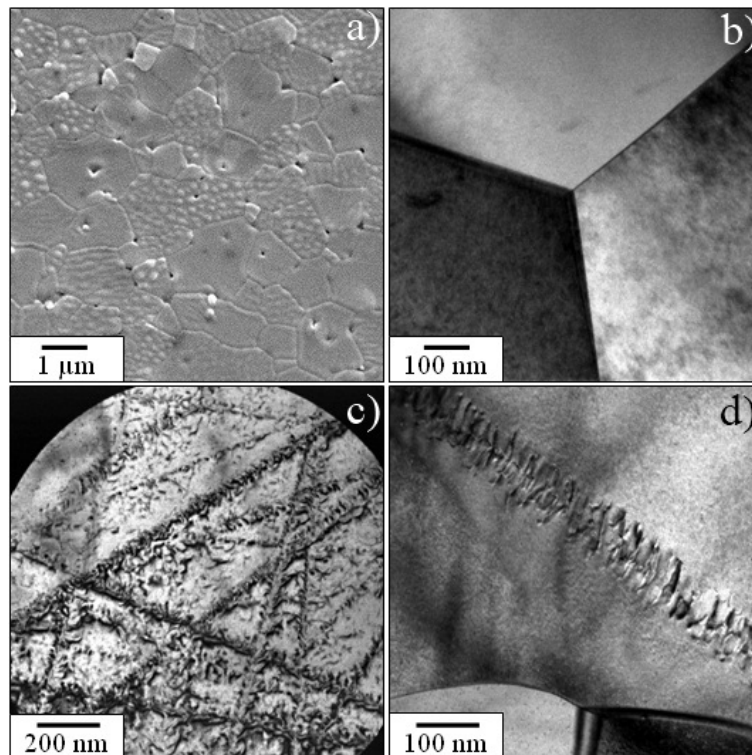
La formation de sous-joints de grains a été rapportée par certains auteurs [215, 226] dans le cas de monocristaux de  $TiC_x$  et  $ZrC_x$  traitées à des températures et contraintes élevées. Ce phénomène est généralement lié à la relaxation des contraintes internes du matériau après déformation de l'échantillon. Plus particulièrement, ces travaux ont suggéré qu'après un premier mécanisme de glissement de dislocations conduisant à la formation de sous-joints de grains, un second mécanisme de type montée de dislocations pouvait se produire. Cette deuxième étape s'accompagnerait d'une diminution de l'énergie emmagasinée par le cristal lors de sa déformation et aboutirait donc à la formation de nouvelles sous-cellules plus stables.

Les observations par microscopie électronique en transmission confirment que la microstructure de l'échantillon fritté sous une contrainte élevée (*i.e.* 100 MPa) comporte une forte densité de dislocations épinglées sous forme de murs de dislocations et d'une façon générale, cette organisation des dislocations est en accord avec un mécanisme de frittage gouverné par le

mouvement des dislocations ( $n \geq 3$ ). Par ailleurs, les observations de l'échantillon fritté sous faible charge (*i.e.* 25 MPa) révèlent une microstructure comportant peu de défauts structuraux, ce qui est en accord avec un phénomène de glissement intergranulaire ( $n = 2$ ).

### *b) Microstructure en fin de densification*

Il est intéressant d'observer la microstructure de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  fritté à 2000°C sous 100 MPa, mais cette fois après un palier prolongé de 20 min. Les observations MEB et MET de ces échantillons sont présentées à la figure 110.



**Figure 110 :** Observations de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  fritté (2000°C, 100 MPa, 20 min) : a) vue générale par MEB de la microstructure ; b) micrographie MET d'un point triple ; c), d), mise en évidence de l'organisation des dislocations à différents grossissements.

L'échantillon a atteint ici la dernière étape de la densification ( $\rho = 95\%$ ) (Fig. 110-a). Les valeurs d'angles dièdres aux points triples ( $\phi = 120^\circ$ ) sont caractéristiques d'une microstructure stable (*i.e.* joints de grains plans) qui, en conséquence, est peu sujette à un grossissement granulaire (Fig. 110-b). On retrouve de la même façon que pour l'échantillon fritté 2 minutes à la même température (Figs. 107, 108 et 109) la présence d'une forte densité de dislocations organisées sous forme de murs de dislocations (Fig. 110-c-d).

A titre d'information, il est à signaler que les nombreux murs de dislocations mis en évidence dans cet échantillon semblent traverser parfois plusieurs cristaux adjacents (Fig. 111). Les cristaux

étant orientés aléatoirement de part et d'autre des joints de grains, cette observation est surprenante et son interprétation cristallographique n'est pas immédiate. Nos observations montrent également qu'aucune relation géométrique n'est observée entre la direction d'application de la charge macroscopique et la direction de ces murs. Bien que nous n'ayons pas d'explication rationnelle à ce phénomène, nous le rapportons car il a déjà été observé lors du frittage SPS d'une poudre de zircone nanométrique [227] mais reste, pour l'instant, inexplicable d'un point de vue cristallographique.

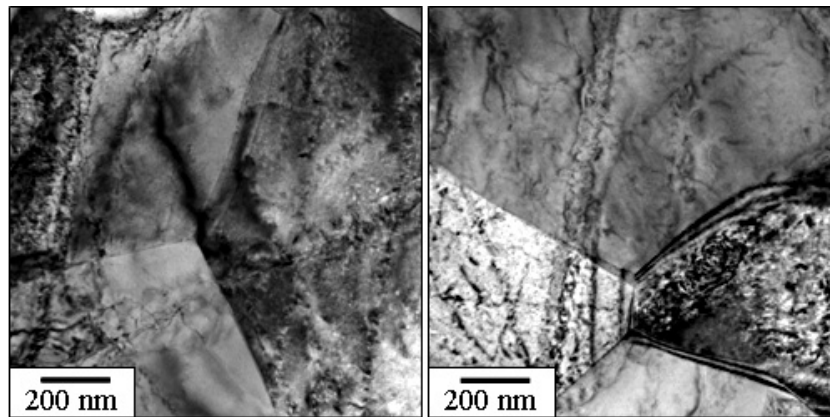


Figure 111 : Micrographies MET mettant en évidence des murs de dislocations intergranulaires dans  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  (2000°C, 20 min, 100 MPa).

### c) Influence du taux d'oxygène sur les caractéristiques microstructurales

A titre de comparaison, un échantillon d'oxycarbure contenant une plus forte teneur en oxygène  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  fritté par SPS sous forte pression (20 min, 2000°C, 100 MPa) a été caractérisé par microscopie électronique en transmission. La microstructure du fritté présentée à la figure 112 permet d'établir les mêmes constatations microstructurales que dans le cas de la composition contenant une faible teneur d'oxygène (*i.e.*  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ).

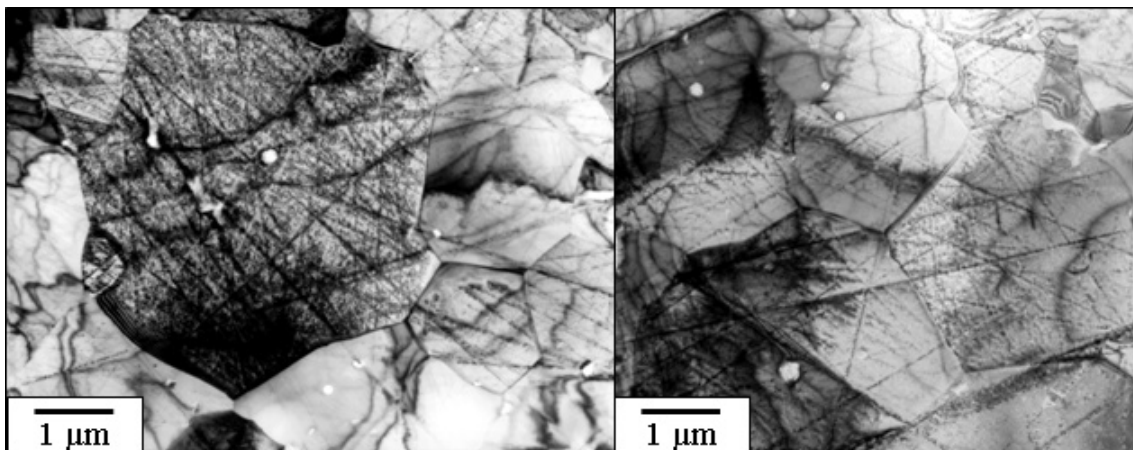


Figure 112 : Micrographies MET de la microstructure de  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$  fritté sous 100 MPa (20 min, 2000°C).

Ainsi, pour cet échantillon, on retrouve une forte densité de dislocations épinglées sous forme de murs de dislocations. La composition de l'oxycarbure et, plus particulièrement, le rapport O/Zr n'aurait donc pas d'influence sur les caractéristiques microstructurales du fritté.

On remarque par ailleurs la présence d'une porosité intragranulaire dont l'origine pourrait s'expliquer par une cinétique de croissance granulaire plus rapide pour cette composition. Ce phénomène avait déjà été décelé dans le cadre de l'étude du frittage conventionnel et non-conventionnel de compositions distinctes d'oxycarbure de zirconium (Chapitre 5 :I. ).

Dans une étude sur le carbure de titane, Hollox *et al.* [228] n'avaient pas non plus reporté de différence de comportement du point de vue de l'organisation des dislocations entre différentes stœchiométries de  $TiC_x$ . Néanmoins, une étude approfondie du comportement au frittage de  $ZrC_{0,79}O_{0,13}\square_{0,08}$  semble nécessaire afin de préciser l'influence de la composition sur les mécanismes de déformation et de grossissement granulaire.

## 5. Conclusion

L'interprétation des mécanismes de densification par SPS de l'oxycarbure de zirconium  $ZrC_{0,94}O_{0,05}\square_{0,01}$  a pu être menée avec succès en utilisant et en adaptant un modèle analytique issu du fluage et du frittage sous charge. Le calcul des valeurs d'exposant de contrainte ( $n$ ) et d'énergie d'activation apparente ( $Ea$ ), couplés aux les observations MET, ont permis de proposer les hypothèses suivantes pour les mécanismes de frittage SPS en fonction de la contrainte macroscopique appliquée :

- Un mécanisme de glissement intergranulaire semble régir la densification sous faible contrainte appliquée (25 MPa) ( $n \approx 2$ ).
- Sous forte contrainte (100 MPa), le mécanisme de densification est gouverné par un processus de montée de dislocations ( $n \approx 3-4$ ).

Des valeurs élevées de l'énergie d'activation apparente ( $Ea$ ) (*e.g.* 687-774 kJ/mol) ont été déterminées quelle que soit la charge appliquée. Elles sont très similaires à celles reportées dans la littérature pour la diffusion volumique du zirconium dans le carbure de zirconium. Les deux mécanismes mentionnés ci-dessus seraient donc tous les deux contrôlés par la diffusion en volume des atomes métalliques qui apparaît alors comme l'étape élémentaire régissant la densification.

Cette première approche des mécanismes de densification de  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  par le procédé SPS devrait être complétée d'une part, par une étude plus fine du rôle de la composition de l'oxycarbure et, d'autre part, par le suivi du grossissement granulaire en fin de frittage.





# Conclusion générale



# Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif d'appréhender les mécanismes intervenant lors des étapes clés (synthèse, mise en forme et frittage) de l'élaboration de céramiques ultraréfractaires de type oxycarbure de zirconium ( $ZrC_xO_y$ ).

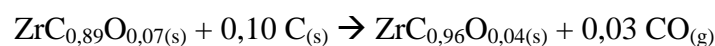
Ainsi, dans un premier temps, l'étude de la synthèse par carboréduction de la zircone de poudres d'oxycarbures de zirconium de teneurs en oxygène et en carbone variables ( $ZrC_xO_y$ ) a été menée. Cette activité a nécessité de définir préalablement un protocole rigoureux de mélange des poudres réagissantes (zircone et noir de fumée) et un cycle thermique adapté à la synthèse de poudres micrométriques d'oxycarbures de zirconium de composition contrôlée (*i.e.* sans résidus de réactifs). En particulier, ces essais de synthèse ont permis d'établir, sous ces conditions opératoires, le domaine de stabilité propre à la phase oxycarbure en fonction des rapports élémentaires O/Zr et C/Zr. Il ressort notamment de ces travaux que l'oxycarbure est la seule phase stable pour une stœchiométrie délimitée par les compositions  $ZrC_{0,80}O_{0,15}$  et  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  ( $ZrC_{0,79}O_{0,13}$  et  $ZrC_{0,94}O_{0,05}$ ). Plus largement, il a été possible de montrer que la phase oxycarbure pouvait admettre sur le sous-réseau de l'oxygène et du carbone une proportion non négligeable de défauts lacunaires. En définitive, la stœchiométrie de la phase oxycarbure pourrait répondre à la formule générale  $ZrC_xO_{0,53-0,52x-0,47-0,48x}$  ou sous une forme simplifiée  $ZrC_xO_{0,5-0,5x-0,5-0,5x}$  ( $Zr_2C_{2x}O_{1-x-1-x}$ ).

Dans un deuxième temps, une première approche des mécanismes de carboréduction de la zircone a été réalisée par microscopie électronique en transmission. Ce travail original s'est concentré sur la composition la plus riche en carbone  $ZrC_{0,94}O_{0,05-0,01}$  car la plus prometteuse en termes de propriétés thermomécaniques. Cette étude a permis de valider, à l'échelle locale, l'existence de deux étapes successives lors de la réduction carburante de la zircone :

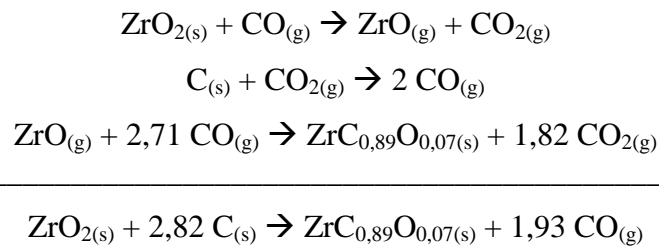
- i) une première étape de synthèse d'un oxycarbure de composition intermédiaire ( $ZrC_{0,89}O_{0,07}$ ) selon la réaction globale :



- ii) puis, une seconde de carburation lente de cette phase conduisant à une composition proche du carbure stœchiométrique suivant la réaction :



Contrairement aux résultats portés dans la littérature, il a été révélé, sur la base de caractérisations structurales, que la première étape du mécanisme de carboréduction impliquait d'une part, la déstabilisation des deux réactifs (zircone et carbone) et, d'autre part, la nucléation-croissance de l'oxycarbure au sein du carbone. En conséquence, la réaction ne procède pas *via* une transformation topotactique mais présente un caractère purement restructuratif. Cette étude met en évidence pour la première fois un mécanisme original de déstabilisation de la zircone par migration de marches en surfaces des particules de zircone qui atteste de réactions de type solide-gaz ou gaz-gaz au cours du processus de carboréduction. Deux mécanismes distincts ont été proposés pour expliquer la nucléation de l'oxycarbure. Le premier fait appel à une réaction de type solide-gaz lorsque la nucléation s'opère sur les particules de carbone, le second correspondrait à une réaction de type gaz-gaz si les nucléi apparaissent par condensation homogène au sein du vecteur gazeux accompagnant la réaction. Ces informations plaident donc pour une croissance de l'oxycarbure intermédiaire ( $\text{ZrC}_{0,89}\text{O}_{0,07}$ ) assistée par la réaction en phase gazeuse entre les deux produits issus de la déstabilisation du carbone ( $\text{CO}_{(g)}$ ) et de la zircone ( $\text{ZrO}_{(g)}$ ) selon l'enchaînement réactionnel suivant :



Dans une troisième partie, la modélisation numérique du procédé de frittage « flash » ou SPS (Spark Plasma Sintering) a été entreprise. Cette démarche de simulation a pris en considération les variations dimensionnelles de l'échantillon d'oxycarbure de zirconium ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ) et leurs effets sur les propriétés physiques de cette céramique ainsi que certaines données expérimentales comme les relevés de température au voisinage de l'échantillon ou encore les valeurs d'intensité de courant au cours du cycle de frittage SPS. Les résultats issus de cette modélisation sont en bon accord avec les informations expérimentales. De plus, cette simulation numérique a permis de mettre en évidence l'existence de forts gradients thermiques axiaux et radiaux. Ainsi, il est apparu qu'entre le cœur de l'échantillon et la surface de la matrice en graphite, un gradient de  $145^\circ\text{C}/\text{cm}$  pouvait être atteint pendant le maintien isotherme à  $1950^\circ\text{C}$  (température de régulation du four). L'existence de ces gradients a été associée aux pertes radiatives sur les parois de la matrice et des pistons en graphite. Cette approche numérique a conduit à mettre en exergue, pour la première fois dans le domaine des hautes températures, le couplage fort entre le champ de température et la distribution des contraintes mécaniques. A titre d'exemple, la contrainte radiale (de type

compression) est exacerbée au cœur de l'échantillon sous l'effet du gradient thermique et du coefficient de dilatation thermique plus élevé de l'oxycarbure devant celui du graphite. Fort de ces résultats, plusieurs voies d'amélioration ont été proposées pour limiter l'amplitude de ces gradients thermomécaniques et *in fine* l'apparition d'une microstructure hétérogène. Plus particulièrement, une meilleure isolation thermique du dispositif complet (matrice et pistons) que celle actuellement pratiquée est préconisée.

Une dernière partie a visé dans un premier temps à caractériser les performances mécaniques à l'ambiante et à haute température de deux nuances de composition d'oxycarbure de zirconium ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$  et  $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}\square_{0,08}$ ). L'ensemble de ces propriétés (dureté, modules d'élasticité et résistance au fluage) est apparu fortement lié à la teneur en oxygène et en lacunes de la phase oxycarbure. En particulier, la vitesse de déformation plastique entre 1500 et 1600°C est doublée pour la composition la plus riche en oxygène par rapport à l'oxycarbure de référence ( $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ). De plus, la confrontation des données cinétiques de fluage avec le modèle analytique de Mukherjee et Dorn a permis d'approcher les mécanismes mis en jeu pour la composition la plus riche en carbone. Ainsi, sous faible contrainte ( $\leq 100$  MPa), la déformation plastique semble contrôlée par la diffusion volumique des atomes de zirconium. A l'inverse, dans les conditions de sollicitation les plus sévères (forte contrainte uniaxiale et haute température), les valeurs d'énergie d'activation apparente et d'exposant de contrainte sont apparues en bonne adéquation avec l'hypothèse d'un mécanisme de fluage gouverné par la montée de dislocations.

Dans un deuxième temps, le modèle de fluage a été adapté à l'identification des mécanismes de frittage SPS pour la composition de l'oxycarbure la plus riche en carbone (*i.e.*  $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}\square_{0,01}$ ). En particulier, les constantes élastiques et la charge macroscopique intervenant dans le modèle de Mukherjee et Dorn ont été corrigées de l'effet de la porosité dans le modèle de fluage. La comparaison de ce modèle avec les cinétiques de densification obtenues sous différentes charges uniaxiales lors d'un traitement SPS ont permis de mettre en évidence deux comportements distincts :

- i) sous faible contrainte (25 MPa), la densification de cet oxycarbure est gouvernée par un mécanisme de glissement intergranulaire,
- ii) sous forte contrainte (100 MPa), un mécanisme de montée de dislocations régit la déformation de l'échantillon en fin de frittage.

Dans ce dernier cas, les observations microstructurales menées par microscopie électronique en transmission ont permis de confirmer le rôle prépondérant des dislocations dans le mécanisme de frittage SPS sous forte contrainte.

En résumé, ces travaux ont permis d'établir les conditions optimales d'élaboration de poudres d'oxycarbures de zirconium fines, monodisperses et de compositions chimiques maîtrisées par le procédé de carboréduction de la zircone. Le frittage « flash » s'est avéré être un procédé prometteur pour la consolidation et la densification de ces poudres d'oxycarbure de zirconium. Dans ces conditions, il est devenu possible d'élaborer des monolithes d'oxycarbure de zirconium totalement densifiés, aux microstructures fines, homogènes permettant donc de conserver d'excellentes propriétés d'usage (dureté, résistance au fluage).

Enfin, plusieurs perspectives à ce travail peuvent être envisagées dont notamment :

- i) l'approche du mécanisme complet de la carboréduction et, plus spécifiquement, de la deuxième étape de carburation de l'oxycarbure de zirconium. Dans ce cadre, une analyse chimique plus fine des produits de réaction est à envisager.
- ii) l'analyse couplée des mécanismes de densification et de grossissement granulaire en fin de traitement SPS pour différentes compositions d'oxycarbure de zirconium et sous faible charge macroscopique appliquée.
- iii) La prise en compte dans le modèle numérique actuel des phénomènes physiques (*e.g.* frottement, glissement, gradients de température) et des différents modes de transport d'espèces se produisant à l'échelle du grain.

A plus long terme, cette étude du frittage SPS pourrait être transposée à d'autres systèmes ultraréfractaires de type composites. L'introduction d'une phase de type borure ( $ZrB_2$ ) ou carbure (SiC) pourrait être notamment envisagée afin de réduire significativement la réactivité du carbure ou de l'oxycarbure de zirconium à haute température et sous atmosphère oxydante. La présence de cette phase secondaire pourrait conduire à la formation d'une couche d'oxydation plus couvrante que ne l'est la seule couche de zircone sur un monolithe d'oxycarbure ou de carbure de zirconium.

## Références bibliographiques





# Références bibliographiques

- [1] CEA, Systèmes nucléaires du futur - Génération IV, *Clefs CEA*, [55] (2007).
- [2] D. Gosset, M. Dollé, D. Simeone, G. Baldinozzi, L. Thomé, Structural evolution of zirconium carbide under ion irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 373 [1-3] 123-129 (2008).
- [3] D. Gosset, M. Dollé, D. Simeone, G. Baldinozzi, L. Thomé, Structural behaviour of nearly stoichiometric ZrC under ion irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266 [12-13] 2801-2805 (2008).
- [4] L.F. Mal'tseva, Y.K. Lapshov, É.N. Marmer, G.V. Samsonov, High-temperature heaters of niobium and zirconium carbides, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 4 [11] 942-946 (1965).
- [5] A.N. Pilyugin, V.S. Makeev, L.B. Nezhevenko, V.I. Groshev, High-temperature zirconium carbide heating elements, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 20 [7] 470-472 (1981).
- [6] A. Fernández Guillermet, Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium-carbon system, *Journal of Alloys and Compounds*, 217 [1] 69-89 (1995).
- [7] E. Rudy, D.P. Harmon, C.E. Brukl, AFML-TR-65-2, Part I, Vol. II, *Air Force Materials Laboratory, Research and Technology Division, Wright Patterson, A.F.B.*, (1965).
- [8] J.D. Farr, Private communication, (1962).
- [9] G.V. Samsonov, Imperfection of carbon sublattice: Effect on the properties of refractory carbides of transition metals, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 47 [1] 13-20 (2008).
- [10] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl, *Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds*, Springer, 2001.
- [11] K. Constant, R. Kieffer, P. Ettmayer, Über das pseudoternäre System "ZrO"-ZrN-ZrC, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 106 [4] 823-832 (1975).
- [12] A.H. Ouensanga, M. Dodé, Study of oxygen solubility in zirconium carbide at 1555°C with free carbon and in thermodynamical equilibrium conditions, *Revue Internationale des Hautes Températures et Réfractaires*, 11 35-39 (1974).
- [13] E.K. Storms, *The refractory carbides*, Academic Press (New-York), 1967.
- [14] R.V. Sara, The System Zirconium-Carbon, *Journal of the American Ceramic Society*, 48 [5] 243-247 (1965).
- [15] G. Hägg, Gezetsässigkeiten im kristallbau bei Hydriden, boriden, karbiden und nitriden der übergangselemente, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 12 33-56 (1931).
- [16] C. Froidevaux, D. Rossier, N.M.R. investigation of the atomic and electronic structure of vanadium and niobium carbides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28 [7] 1197-1209 (1967).
- [17] L.E. Toth, *Transition Metal carbides and nitrides*, New York and London, Academic Press, 1971.
- [18] N. Obata, N. Nakazawa, Superlattice formation in zirconium-carbon system, *Journal of Nuclear Materials*, 60 [1] 39-42 (1976).
- [19] M.D. Sacks, C. Wang, Z. Yang, A. Jain, Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors, *Journal of Materials Science*, 39 [19] 6057-6066 (2004).

- [20] J.T. Norton, R.K. Lewis, N63-18389, *Advanced Metals Research Corp.*, (1963).
- [21] V.I. Zhelankin, V.S. Kutsev, B.F. Ormont, Equilibrium in the reactions for the reduction of zirconium oxide and vanadium oxide by carbon at high temperatures, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 3 1237-1240 (1958).
- [22] L.N. Grossman, High-Temperature thermophysical properties of zirconium carbide, *Journal of the American Ceramic Society*, 48 [5] 236-242 (1965).
- [23] P. Stecher, F. Benesovsky, A. Neckel, H. Nowotny, Untersuchungen in den Systemen Titan (Zirkonium, Hafnium)-Niob-Kohlenstoff, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 95 [6] 1630-1645 (1964).
- [24] S.M. Kats, S.S. Ordan'yan, High-Temperature Creep of ZrC-TaC Solid Solutions., *Izv Akad Nauk SSSR Neorg Mater*, 13 [10] 1767-1770 (1977).
- [25] A.N. Christensen, A Neutron Diffraction Investigation on Single Crystals of Titanium Oxide, Zirconium Carbide, and Hafnium Nitride, 44 851-852 (1990).
- [26] L. Ramqvist, B. Ekstig, E. Källne, E. Noreland, R. Manne, X-ray emission spectra of VC<sub>x</sub>, NbC<sub>x</sub>, TaC<sub>x</sub>, and ZrC, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32 [1] 149-157 (1971).
- [27] V.G. Bukatov, JCPDS- 04-002-0169 et 04-004-5825, *Neorganicheskie Materialy*, 11 310 (1975).
- [28] H. Bittner, H. Goretzki, Magnetische Untersuchungen der Carbide TiC, ZrC, HfC, VC, NbC und TaC, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 93 [5] 1000-1004 (1962).
- [29] S.I. Alyamovskii, Y.G. Zainulin, JCPDS-04-002-5610, *Neorganicheskie Materialy*, 8 1558 (1972).
- [30] G.V. Samsonov, A.Y. Kuchma, JCPDS - 04-002-5304, *Neorganicheskie Materialy*, 4 1195 (1968).
- [31] L.K. Askarova, V.A. Zhilyaev, JCPDS-04-001-6846, *Neorganicheskie Materialy*, 39 710 (1994).
- [32] N.E. Alekseevskii, G.V. Samsonov, JCPDS - 04-002-5249, *Neorganicheskie Materialy*, 3 49 (1967).
- [33] H. Goretzki, Neutron Diffraction Studies on Titanium-Carbon and Zirconium-Carbon Alloys, *physica status solidi (b)*, 20 [2] K141-K143 (1967).
- [34] I. Karimov, V.T. Em, I. Khidrirov, Neutron diffraction investigation of ordering in titanium and zirconium carbides, *Izv.Akad.Nauk Arm.Ssr (Ser.Fiz.Mat.Nauk)*, 4 81-83 (1979).
- [35] B.C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzza, A.W. Castleman, Metallo-Carbohedrenes [M<sub>8</sub>C<sub>12</sub>+ (M = V, Zr, Hf, and Ti)]: A Class of Stable Molecular Cluster Ions, *Science*, 256 515-516 (1992).
- [36] S.Z. Nazarova, A.I. Gusev, Magnetic Susceptibility as a Method of Investigation of Short-Range Ordering in Highly Nonstoichiometric Carbides, *Journal of Structural Chemistry*, 42 [3] 470-484 (2001).
- [37] A. Gusev, A. Zyryanova, Atomic-vacancy ordering and magnetic susceptibility of nonstoichiometric hafnium carbide, *JETP Letters*, 69 [4] 324-329 (1999).
- [38] V. Lipatnikov, A. Kottar, L. Zueva, A. Gusev, Ordering effects in nonstoichiometric titanium carbide, *Inorganic Materials*, 36 [2] 155-161 (2000).
- [39] C.H. De Novion, V. Maurice, III – Interstitial Compounds. Order and disorder in carbides and nitrides, *Le Journal de Physique Colloques*, 38 [C7] 211-220 (1977).
- [40] B.V. Khaenho, Order in cubic carbides and nitrides of transition metals of group IV and V, *Inorganic Materials*, 15 1535-1543 (1979).
- [41] S.K. Sarkar, A.D. Miller, J.I. Mueller, Solubility of Oxygen in ZrC, *Journal of the American Ceramic Society*, 55 [12] 628-630 (1972).
- [42] T.Y. Kosolapova, V.B. Fedorus, A.D. Panasyuk, G.K. Kozina, Conditions of formation and some properties of zirconium oxycarbides, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 11 [1] 47-50 (1972).

- [43] P. Barnier, F. Thévenot, Synthesis and hot-pressing of single-phase  $ZrC_xO_y$  and two-phase  $ZrC_xO_y-ZrO_2$  materials, *International Journal of High Technology Ceramics*, 2 [4] 291-307 (1986).
- [44] A.H. Ouensanga, M. Dodé, Etude thermodynamique et structurale a haute température du système Zr-C-O. Diagramme de phases a 1555°C, *Journal of Nuclear Materials*, 59 [1] 49-60 (1976).
- [45] A. Maître, P. Lefort, Solid state reaction of zirconia with carbon, *Solid State Ionics*, 104 [1-2] 109-122 (1997).
- [46] A.A. Larin, V.G. Vlasov, Effect of oxygen content on the structural characteristics of uranium oxycarbides, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 13 [9] 761-763 (1974).
- [47] P. Barnier, Frittage et caractérisation de céramiques dans le système zirconium-carbone-oxygène, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne, (1986).
- [48] A.V. Dmitriev, R.A. Pletnev, V.A. Gubanov, Nuclear Magnetic resonance an defects in vanadium refractory compounds, (*Urals Scientific Centre, Swedlovsk*), 64-67 (1983).
- [49] W.C. Olivier, G.M. Pharr, An improved technnique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, 7 [6] 1564-1583 (1992).
- [50] D. Hasselman, Experimental and caculated Young's moduli of zirconium carbide containing a dispersed phase of graphite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2 [46] 103-104 (1963).
- [51] H. Pastor, Les carbures réfractaires, Ed. Ind. Céram. Fr., 1977.
- [52] J.H. Richardson, Thermal expansion of three group IVA carbides to 2700°C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 [10] 497-499 (1965).
- [53] A. Lanin, E. Marchev, S. Pritchinn, Non-isothermal sintering parameters and their influence on the structure and properties of zirconium carbide, *Ceramics International*, 17 [5] 301-307 (1991).
- [54] H.E. Hintermann, Thin solid films to combat friction, wear and corrosion, *The Journal of Vacuum Science and Technology B*, B2 [4] 816-820 (1984).
- [55] E. Rudy, F. Benesovsky, On the electrical conductivity of high-melting, hardened carbides and carbide mixed-crystals, *Planseeber. Pulvermet.*, 72 [8] 693-707 (1960).
- [56] P.V. Zubarev, A.G. Shmelev, Creep process kinetics and long-term strength of zirconium carbide. Communication 2, *Strength of Materials*, 12 [3] 264-268 (1980).
- [57] P.V. Zubarev, A.G. Shmelev, Creep process kinetics and long-term strength of zirconium carbide. Communication 1, *Strength of Materials*, 12 [2] 142-148 (1980).
- [58] V.M. Baranov, V.I. Knyazev, O.S. Korostin, The temperature dependence of the elastic constants of nonstoichiometric zirconium carbides, *Strength of Materials*, 5 [9] 1074-1077 (1973).
- [59] R.A. Andrievskii, V.V. Klimenko, V.I. Mitrofanov, N.I. Poltoratskii, Effect of structural vacancies in interstitial phases on their sintering shrinkage, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 16 [6] 423-426 (1977).
- [60] I.I. Spivak, R.A. Andrievskii, V.V. Klimenko, Diffusion-controlled processes in the homogeneity range of zirconium carbide, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 12 [3] 212-214 (1973).
- [61] P. Barnier, F. Thévenot, A comparative study of the oxidation resistance of zirconium carbide and oxycarbide, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 25 [5-6] 495-508 (1989).
- [62] J. Cruz Fernandes, P.M. Amaral, L. Guerra Rosa, D. Martínez, J. Rodríguez, N. Shohoji, X-ray diffraction characterisation of carbide and carbonitride of Ti and Zr prepared through reaction between metal powders and carbon powders (graphitic or amorphous) in a solar furnace, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 17 [6] 437-443 (1999).

- [63] R. Pampuch, L. Stobierski, Solid combustion synthesis of refractory carbides, *Ceramics international*, 17 [2] 69-77 (1991).
- [64] M.S. Song, B. Huang, M.X. Zhang, J.G. Li, In situ synthesis of ZrC particles and its formation mechanism by self-propagating reaction from Al-Zr-C elemental powders, *Powder Technology*, 191 [1-2] 34-38 (2009).
- [65] G. Vasudevamurthy, T.W. Knight, E. Roberts, T.M. Adams, Laboratory production of zirconium carbide compacts for use in inert matrix fuels, *Journal of Nuclear Materials*, 374 [1-2] 241-247 (2008).
- [66] A.A. Mahday, M. Sherif El-Eskandarany, H.A. Ahmed, A.A. Amer, Mechanically induced solid state carburization for fabrication of nanocrystalline ZrC refractory material powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 299 [1-2] 244-253 (2000).
- [67] T. Tsuchida, M. Kawaguchi, K. Kodaira, Synthesis of ZrC and ZrN in air from mechanically activated Zr-C powder mixtures, *Solid State Ionics*, 101-103 [Part 1] 149-154 (1997).
- [68] B.K. Yen, X-ray diffraction study of mechanochemical synthesis and formation mechanisms of zirconium carbide and zirconium silicides, *Journal of Alloys and Compounds*, 268 [1-2] 266-269 (1998).
- [69] Y. Leconte, H. Maskrot, N. Herlin-Boime, D. Porterat, C. Reynaud, A. Swiderska-Sroda, E. Grzanka, S. Gierlotka, B. Palosz, Elaboration of SiC, TiC, and ZrC Nanopowders by Laser Pyrolysis: From Nanoparticles to Ceramic Nanomaterials, *Glass Physics and Chemistry*, 31 [4] 510-518 (2005).
- [70] Y. Leconte, H. Maskrot, L. Combemale, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 [1-2] 465-470 (2007).
- [71] L. Combemale, Y. Leconte, X. Portier, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, Synthesis of nanosized zirconium carbide by laser pyrolysis route, *Journal of Alloys and Compounds*, 483 [1-2] 468-472 (2009).
- [72] E.L. Sham, E.M. Farfán-Torres, S. Bruque-Gámez, J.J. Rodríguez-Jiménez, Synthesis of ZrC/ZrO<sub>2</sub> by pyrolysis of modified zirconium alkoxide precursors, *Solid State Ionics*, 63-65 45-51 (1993).
- [73] L. Troost, Recherches sur le zirconium, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 61 109-113 (1865).
- [74] H. Moissan, Sur la volatilisation de la silice et de la zircone et sur la réaction de ces composés avec le charbon, *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 116 1222 (1893).
- [75] L.M. Berger, W. Gruner, E. Langholf, S. Stolle, On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 17 [1-3] 235-243 (1999).
- [76] R. Ebrahimi-Kahrizangi, E. Amini-Kahrizangi, Zirconia carbothermal reduction: Non-isothermal kinetics, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27 [3] 637-641 (2009).
- [77] V.D. Luybimov, G.P. Shveikin, Z.K. Askarova, Kinetics and mechanisms of initial stages of carbothermal reduction of ZrO<sub>2</sub>, *Izv. Akad. Nauk USSR*, 12 1765 (1975).
- [78] A. Jain, M.D. Sacks, C.A. Wang, M. Middlemas, Z. Cheng, Processing of nanocrystalline zirconium carbide powders, Dans: *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2003. p. 41-49.
- [79] Y. Yan, Z. Huang, X. Liu, D. Jiang, Carbothermal synthesis of ultra-fine zirconium carbide powders using inorganic precursors via sol-gel method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 44 [1] 81-85 (2007).
- [80] G.K. Moiseev, S.K. Popov, L.A. Ovchinnikova, N.A. Vatolin, Formation of Carbides of Titanium and Zirconium from the Reaction of Their Oxides with Carbon in a Low Temperature Plasma., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 18 [9]

- 1521-1524 (1982).
- [81] C. Li, X. Yang, Z. Zhao, Y. Qian, A co-reduction-carburization route to synthesize nanocrystalline ZrC, *Chemistry Letters*, [11] 1088-1089 (2002).
- [82] Y.S. Won, V.G. Varanasi, O. Kryliouk, T.J. Anderson, L. McElwee-White, R.J. Perez, Equilibrium analysis of zirconium carbide CVD growth, *Journal of Crystal Growth*, 307 [2] 302-308 (2007).
- [83] S. Ueta, J. Aihara, A. Yasuda, H. Ishibashi, T. Takayama, K. Sawa, Fabrication of uniform ZrC coating layer for the coated fuel particle of the very high temperature reactor, *Journal of Nuclear Materials*, 376 [2] 146-151 (2008).
- [84] K. Naito, N. Kamegashira, N. Fujiwara, Synthesis of nonstoichiometric zirconium carbide whiskers by chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*, 45 506-510 (1978).
- [85] G.A. Meerson, G.V. Samsonov, Preparation of zirconium carbide in vacuum, *Journal of applied Chemistry USSR*, 25 823 (1952).
- [86] V.S. Kutsev, B.F. Ormont, V.A. Epel'baum, Equilibrium in the ZrO<sub>2</sub>-C system at high temperatures, *Dokl Akad. Nauk SSSR*, 104 567-570 (1955).
- [87] J. Henney, J. Jones, *AERE-R 4619, great Britain Atomic Energy Research Establishment*, (1964).
- [88] Y. Chang, C. Chiu, Y. Chen, C. Wu, C. Tsai, J. Wang, H. Chiu, Syntheses of nano-sized cubic phase early transition metal carbides from metal chlorides and n-butyllithium, *Journal of Materials Chemistry*, 12 [8] 2189-2191 (2002).
- [89] G. Shen, D. Chen, Y. Liu, K. Tang, Y. Qian, Synthesis of ZrC hollow nanospheres at low temperature, *Journal of Crystal Growth*, 262 [1-4] 277-280 (2004).
- [90] A.M. Nartowski, I.P. Parkin, M. MacKenzie, A.J.E. Craven, I. MacLeod, Solid state metathesis routes to transition metal carbides, *Journal of Materials Chemistry*, 9 [6] 1275-1281 (1999).
- [91] M.S. Song, B. Huang, M.X. Zhang, J.G. Li, Formation and growth mechanism of ZrC hexagonal platelets synthesized by self-propagating reaction, *Journal of Crystal Growth*, 310 [18] 4290-4294 (2008).
- [92] B.K. Yen, X-ray diffraction study of mechanochemical synthesis and formation mechanisms of zirconium carbide and zirconium silicides, *Journal of Alloys and Compounds*, 268 [1-2] 266-269 (1998).
- [93] P. Barnier, C. Brodhag, F. Thevenot, Hot-pressing kinetics of zirconium carbide, *Journal of Materials Science*, 21 [7] 2547-2552 (1986).
- [94] G.S. Kreimer, M.R. Vakhovskaya, The effect of carbon content on the mechanical properties of tungsten carbide-cobalt hard alloys, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 4 [6] 454-459 (1965).
- [95] Y.P. Kyubarsepp, Effect of carbon concentration in binder on the mechanical properties of heat-treatable titanium carbide-steel alloys, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 24 [3] 214-216 (1985).
- [96] N. Liu, X. Liu, X. Zhang, L. Zhu, Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of superfine Ti(C, N)-based cermets, *Materials Characterization*, 59 [10] 1440-1446 (2008).
- [97] L.B. Nezhevenko, I.I. Spivak, P.V. Gerasimov, B.D. Gurevich, V.N. Rystsov, Sintering of zirconium and niobium carbides with carbon additions, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 19 [8] 535-539 (1980).
- [98] J. Zackrisson, H.O. Andrén, Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Ta, Mo)(C, N)-(Co, Ni) cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 17 [4] 265-273 (1999).
- [99] G.V. Samsonov, R.Y. Pertrikina, Sintering of metals, carbides and oxides by Hot-Pressing, *Physics of sintering*, 2 [3] 1-20 (1970).

- [100] M.F. Ashby, A first report on sintering diagrams, *Acta Metallurgica*, 22 [3] 275-289 (1974).
- [101] F.B. Swinkels, M.F. Ashby, A second report on sintering diagrams, *Acta Metallurgica*, 29 [2] 259-281 (1981).
- [102] V.P. Bulychev, R.A. Andrievskii, L.B. Nezhevenko, Theory and technology of sintering, thermal, and chemicothermal treatment processes, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 16 [4] 273-276 (1977).
- [103] L.B. Nezhevenko, B.D. Gurevich, V.I. Groshev, O.V. Bokov, Influence of the density of zirconium carbide compacts on the density of sintered specimens, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 7 [1] 11-12 (1968).
- [104] S.S. Ordan'yan, A.E. Kravchik, V.S. Neshpor, Isothermal sintering kinetics of zirconium carbide, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 16 [12] 952-955 (1977).
- [105] L. Silvestroni, D. Sciti, Microstructure and properties of pressureless sintered ZrC-based materials, *Journal of Materials Research*, 23 [7] 1882-1889 (2008).
- [106] S.E. Landwehr, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, I.G. Talmy, Processing of ZrC-Mo Cermets for High-Temperature Applications, Part I: Chemical Interactions in the ZrC-Mo System, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 [7] 1998-2002 (2007).
- [107] S.E. Landwehr, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, I.G. Talmy, Processing of ZrC-Mo Cermets for High Temperature Applications, Part II: Pressureless Sintering and Mechanical Properties, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 [3] 873-878 (2008).
- [108] E. Min-Haga, W.D. Scott, Sintering and mechanical properties of ZrC-ZrO<sub>2</sub> composites, *Journal of Materials Science*, 23 [8] 2865-2870 (1988).
- [109] R.M. German, *Sintering Theory and Practice*, Ed. Wiley, New York, 1996.
- [110] A. Lanin, E. Marchev, S. Pritchinn, Non-isothermal sintering parameters and their influence on the structure and properties of zirconium carbide, *Ceramics International*, 17 [5] 301-307 (1991).
- [111] I.I. Spivak, V.V. Klimenko, Densification kinetics in the hot pressing and recrystallization of carbides, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 12 [11] 883-887 (1973).
- [112] B.H. Morrison, L.L. Sturgess, The thermal diffusivity and conductivity of zirconium carbide and niobium carbide from 100 to 2500°K, *Rev. int. Htes Temp et Réfract.*, 7 351-358 (1970).
- [113] A. Allemand, M. Le Flem (Dormeval), F. Guillard, Sintering of ZrC by Hot Isostatic Pressing (HIP) and Spark Plasma Sintering (SPS); effect of impurities., *Proceedings of "Sintering 2005", Grenoble, France*, (2005).
- [114] P. Murray, E.P. Rodgers, A.E. Tsulin, Practical and theoretical aspects of the hot pressing of refractory oxides, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 53 474-509 (1954).
- [115] M.S. Koval'chenko, G.V. Samsonov, Theory and Technology of sintering, thermal and chemicothermal treatment process, *Poroshkovaya Metallurgiya (Kiev)*, 2 3-13 (1961).
- [116] A.K. Mukherjee, J.E. Dorn, Experimental correlations for high-temperature creep, *Trans. ASM*, 62 155-179 (1969).
- [117] J.M. Vieira, R.J. Brook, Kinetics of Hot-Pressing: The Semilogarithmic Law, *Journal of the American Ceramic Society*, 67 [4] 245-249 (1984).
- [118] K.H. Kim, K.B. Shim, The effect of lanthanum on the fabrication of ZrB<sub>2</sub>-ZrC composites by spark plasma sintering, *Materials Characterization*, 50 [1] 31-37 (2003).
- [119] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63 [4-6] 127-287 (2009).
- [120] A.L. Duval d'Adrian, (1922).
- [121] K. Inoue, Electric power supply apparatus for electric discharge machining, (1963).
- [122] K. Inoue, Apparatus for electrically sintering discrete bodies, (1966).
- [123] K. Inoue, Electric-discharge sintering, (1966).
- [124] K. Inoue, Spark discharge machining energy source, (1961).

- [125] K. Inoue, Electric spark machining apparatus, (1961).
- [126] D. Sciti, S. Guicciardi, M. Nygren, Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites, *Scripta Materialia*, 59 [6] 638-641 (2008).
- [127] F. Guillard, Densification des carbures de silicium et de zirconium par un procédé innovant : le Spark Plasma Sintering, *Thèse de l'université de Toulouse III*, (2006).
- [128] F. Goutier, G. Trolliard, S. Valette, A. Maître, C. Estournes, Role of impurities on the spark plasma sintering of ZrCx-ZrB2 composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 [3] 671-678 (2008).
- [129] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, Spark Plasma Sintering of Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 [8] 1921-1927 (2002).
- [130] K.A. Khor, L.G. Yu, O. Andersen, G. Stephani, Effect of spark plasma sintering (SPS) on the microstructure and mechanical properties of randomly packed hollow sphere (RHS) cell wall, *Materials Science and Engineering A*, 356 [1-2] 130-135 (2003).
- [131] M. Tokita, Development of Large-Size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering, *Materials Science Forum*, 83 308-311 (1999).
- [132] M. Omori, Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Materials Science and Engineering A*, 287 [2] 183-188 (2000).
- [133] M. Tokita, Development of third-generation spark-plasma-sintering (SPS) systems. Advanced production process for fine ceramics and functionally gradient materials, *New Ceramics*, 7 [7] 63-74 (1994).
- [134] N. Bertolino, J. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir, Electromigration effects in Al-Au multilayers, *Scripta Materialia*, 44 [5] 737-742 (2001).
- [135] P. Asoka-Kumar, P. Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, Increased Elemental Specificity of Positron Annihilation Spectra, *Physical Review Letters*, 77 [10] 2097-2100 (1996).
- [136] J.E. Garay, S.C. Glade, U. Anselmi-Tamburini, P. Asoka-Kumar, Z.A. Munir, Electric current enhanced defect mobility in Ni3Ti intermetallics, *Applied Physics Letters*, 85 [4] 573-575 (2004).
- [137] L.A. Stanciu, V.Y. Kodash and J.R. Groza, Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of  $\alpha$ -Al2O3 and MoSi2 powders, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32 [10] 2633-2638 (2001).
- [138] Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina, *Scripta Materialia*, 48 [12] 1631-1636 (2003).
- [139] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, A. Tacca, F. Maglia, G. Spinolo, Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies, *Journal of Materials Research*, 19 [11] 3255-3262 (2004).
- [140] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza, 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 [1-2] 132-138 (2005).
- [141] G. Xie, O. Ohashi, K. Chiba, N. Yamaguchi, M. Song, K. Furuya, T. Noda, Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder, *Materials Science and Engineering A*, 359 [1-2] 384-390 (2003).
- [142] J.R. Groza, A. Zavaliangos, Sintering activation by external electrical field, *Materials Science and Engineering A*, A287 [2] 171-177 (2000).
- [143] H. Tomino, H. Watabe and Y. Kondo, Electric current path and temperature distribution in spark sintering, *Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy*, 44 [10] 974-979 (1997).
- [144] M. Nygren, Z. Shen, On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering, *Solid State Sciences*, 5 [1] 125-131 (2003).
- [145] S.W. Wang, L.D. Chen, T. Hirai, Y.S. Kang, Microstructure inhomogeneity in Al2O3 sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process, *Journal of Materials*

- Science Letters*, 18 [14] 1119-1121 (1999).
- [146] Y. Makino, Characteristics of sintering process by pulsed large-current electrification, *New Ceramics*, 10 [10] 39-42 (1997).
- [147] D.M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E.J. Lavernia, A.K. Mukherjee, A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering, *Scripta Materialia*, 60 [10] 835-838 (2009).
- [148] H.B. Huntington, *Diffusion in Solids*, Ed. Academic Press, New York, Academic Press, New York, 1975.
- [149] J. Gurt Santanach, C. Estournès, A. Weibel, A. Peigney, G. Chevallier, C. Laurent, Spark plasma sintering as a reactive sintering tool for the preparation of surface-tailored Fe-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites, *Scripta Materialia*, 60 [4] 195-198 (2009).
- [150] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *Journal of Materials Science*, 41 [3] 763-777 (2006).
- [151] M. Nanko, K. Matsumaru, K. Ishizaki, Inhomogeneity of Sintered Bodies Prepared by Pulsed Electric Current Sintering, *Proc. SPS Kenkyu-Kai*, 7 82-83 (2002).
- [152] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. Garay, Z. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions, *Materials Science and Engineering A*, 394 [1-2] 139-148 (2005).
- [153] W. Yucheng, F. Zhengyi, Study of temperature field in spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering B*, 90 [1-2] 34-37 (2002).
- [154] K. Matsugi, H. Kuramoto, T. Hatayama, O. Yanagisawa, Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, *Journal of Materials Processing Technology*, 134 [2] 225-232 (2003).
- [155] X. Wang, S.R. Casolco, G. Xu, J.E. Garay, Finite element modeling of electric current-activated sintering: The effect of coupled electrical potential, temperature and stress, *Acta Materialia*, 55 [10] 3611-3622 (2007).
- [156] J. Räthel, M. Herrmann, W. Beckert, Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST), *Journal of the European Ceramic Society*, 29 [8] 1419-1425 (2009).
- [157] G. Antou, M. Gendre, G. Trolliard, A. Maître, Spark plasma sintering of zirconium carbide and oxycarbide: Finite element modeling of current density, temperature, and stress distributions, *Journal of Materials Research*, 24 [2] 404-412 (2009).
- [158] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest, Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Acta Materialia*, 53 [16] 4379-4388 (2005).
- [159] F. Chang, R.R. Fessler, B.D. Merkle, J.M. Borton, W.M. Goldberger, Modeling Temperature in Coupled Electrical and Thermal Simulations of the Electroconsolidation® Process, *Particulate Science and Technology*, 22 [1] 35-50 (2004).
- [160] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, J.R. Groza, Temperature evolution during field activated sintering, *Materials Science and Engineering: A*, 379 [1-2] 218-228 (2004).
- [161] Y.T. Keum, J.H. Jeon, K.H. Auh, Computer simulation of ceramic sintering processes, *Journal of Ceramic Processing Research*, 3 [3 PART 2] 195-200 (2002).
- [162] Y.C Wang, Z.Y. Fu, W.M. Wang, Numerical Simulation of the Temperature Field in Sintering of BN by SPS, *Key Engineering Materials*, 249 471-476 (2003).
- [163] K. Vanmeensel, A. Laptev, O. Van der Biest, J. Vleugels, Field assisted sintering of electroconductive ZrO<sub>2</sub>-based composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 [2-3] 979-985 (2007).
- [164] A. Cincotti, A.M. Locci, R. Orrù, G. Cao, Modeling of SPS apparatus: Temperature, current and strain distribution with no powders, *AIChE Journal*, 53 [3] 703-719 (2007).
- [165] A.I. Raichenko, E.S. Chernikova, A mathematical model of electric heating of the porous



- medium using current-supplying electrode/punches, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 28 [5] 365-371 (1989).
- [166] M. Yoneya, T. Ikeshoji, A numerical calculation method advantageous for complex boundary problems - An application to the pulse discharge sintering process, *Materials Transactions*, 42 [11] 2165-2171 (2001).
- [167] K. Vanmeensel, A. Laptev, O. Van der Biest, J. Vleugels, The influence of percolation during pulsed electric current sintering of ZrO<sub>2</sub>-TiN powder compacts with varying TiN content, *Acta Materialia*, 55 [5] 1801-1811 (2007).
- [168] E.A. Olevsky, L. Froyen, Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 [s1] S122-S132 (2009).
- [169] F. Salver-Disma, J.-. Tarascon, C. Clinard, J.-. Rouzaud, Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling, *Carbon*, 37 [12] 1941-1959 (1999).
- [170] A.A. Rempel', A.I. Raichenko, Preparation of disordered and ordered highly nonstoichiometric carbides and evaluation of their homogeneity, *Physics of the Solid State*, 42 [7] 1280-1286 (2000).
- [171] A.A. Rempel', S.V. Rempel', A.I. Gusev, Quantitative assessment of homogeneity of nonstoichiometric compounds, *Doklady Physical Chemistry*, 369 321-325 (1999).
- [172] G. Teufer, The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>, *Acta Crystallographica*, 15 [11] 1187-1187 (1962).
- [173] F.J. Torres, J.M. Amigo, J. Alarcon, X-ray powder diffraction study of monoclinic V<sub>4</sub><sup>+</sup>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions obtained from gels, *Journal of Solid State Chemistry*, 173 [1] 40-44 (2003).
- [174] S. Shimada, Microstructural observation of ZrO<sub>2</sub> scales formed by oxidation of ZrC single crystals with formation of carbon, *Solid State Ionics*, 101-103 [Part 2] 749-753 (1997).
- [175] S. Shimada, M. Yoshimatsu, M. Inagaki, S. Otani, Formation and characterization of carbon at the ZrC/ZrO<sub>2</sub> interface by oxidation of ZrC single crystals, *Carbon*, 36 [7-8] 1125-1131 (1998).
- [176] S. Shimada, A thermoanalytical study on the oxidation of ZrC and HfC powders with formation of carbon, *Solid State Ionics*, 149 [3-4] 319-326 (2002).
- [177] A. Bellucci, D. Gozzi, T. Kimura, T. Noda, S. Otani, Zirconia growth on zirconium carbide single crystals by oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 197 [2-3] 294-302 (2005).
- [178] G.V. Samsonov, M.A. Voronkin, Properties of binary carbides of titanium and subgroup Va metals, *Poroshkovaya Metallurgiya (Kiev)*, 4 64-68 (1976).
- [179] J.H. Richardson, Thermal Expansion of Three Group IVA Carbides to 2700°C, *Journal of the American Ceramic Society*, 48 [10] 497-499 (1965).
- [180] A.S. Bubnov, V.P. Zlobin, D.F. Karlov, V.A. Barsuk, V.M. Nesterenko, V.Y. Petrovskii, E.I. Gervits, Effect of porosity on the elastic characteristics of materials based on silicon nitride, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 25 [8] 688-690 (1986).
- [181] J.C. Maxwell Garnett, Colours in Metal Glasses and in Metallic Films, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 203 385-420 (1904).
- [182] R. Landauer, The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures, *Journal of Applied Physics*, 23 [7] 779-784 (1952).
- [183] A.R. Driesner, P. Wagner, Friction Coefficients of Graphite over the Temperature Interval 25°C to 2450°C, *Journal of Applied Physics*, 29 [6] 901-903 (1958).
- [184] M. Sato, M. Nanko, K. Matsumaru, K. Ishizaki, Homogeneity in Sintering of Fine Ni-20Cr Powder by Pulsed Electric Current Sintering (PECS) Process, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*, 2 101-108 (2006).
- [185] F. Guillard, A. Allemand, J. Galy, Spark Plasma Sintering of SiC and ZrC, *Proceedings of "Sintering 2005", Grenoble, France*, 87-90 (2005).
- [186] M. Tokita, Trends on advanced SPS spark plasma sintering, *Journal of the Society of Powder*

- Technology*, 30 790-804 (1993).
- [187] L. Gao, H. Miyamoto, Spark Plasma Sintering Technology, *Journal of Inorganic Materials*, 12 129-133 (1997).
- [188] G. Bernard-Granger, C. Guizard, Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification, *Acta Materialia*, 55 [10] 3493-3504 (2007).
- [189] V.M. Baranov, V.I. Knyazev, O.S. Korostin, The temperature dependence of the elastic constants of nonstoichiometric zirconium carbides, *Strength of Materials*, 5 [9] 1074-1077 (1973).
- [190] C. Kral, W. Lengauer, D. Rafaja, P. Ettmayer, Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides, *Journal of Alloys and Compounds*, 265 [1-2] 215-233 (1998).
- [191] S.A. Syed Asif, K.J. Wahl, R.J. Colton, Nanoindentation and contact stiffness measurement using force modulation with a capacitive load-displacement transducer, *Review of Scientific Instruments*, 70 [5] 2408-2413 (1999).
- [192] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, 7 [6] 1564-1583 (1992).
- [193] M. Guemaz, A. Mosser, R. Ahujab, B. Johansson, Elastic properties of sub-stoichiometric titanium carbides: Comparison of FP-LMTO calculations and experimental results, *Solid State Communications*, 110 [6] 299-303 (1999).
- [194] P.V. Zubarev, L.N. Dement'ev, Relation between the activation energies of high-temperature creep and diffusion in transition metal carbides, *Strength of Materials*, 3 [9] 1058-1061 (1971).
- [195] L.N. Dement'ev, P.V. Zubarev, L.B. Nezhevenko, V.I. Groshev, Investigation of the influence of grain size on high-temperature creep of zirconium carbide, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 39 [3] 578-584 (1975).
- [196] P.V. Zubarev, A.B. Kuraev, Stress relaxation in zirconium carbide. Report 2. Mechanisms of stress relaxation. The relationship of the processes of creep and relaxation, *Strength of Materials*, 26 [2] 132-136 (1994).
- [197] R. Darolia, T.F. Archbold, Plastic deformation of polycrystalline zirconium carbide, *Journal of Materials Science*, 11 [2] 283-290 (1976).
- [198] W.R. Cannon, T.G. Langdon, Creep of ceramics, Part 1 : Mechanical characteristics, *Journal of Materials Science*, 18 [1] 1-50 (1983).
- [199] W.R. Cannon, T.G. Langdon, Creep of ceramics, Part 2 : An examination of flow mechanisms, *Journal of Materials Science*, 23 [1] 1-20 (1988).
- [200] H.E. Evans, G. Knowles, A model of creep in pure materials, *Acta Metallurgica*, 25 [8] 963-975 (1977).
- [201] R.L. Coble, A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials, *Journal of Applied Physics*, 34 [6] 1679-1682 (1963).
- [202] F.R.N. Nabarro, Report of Conference on Strength of Solids, Physics Society, London, 1948. p. 75.
- [203] C. Herring, Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid, *Journal of Applied Physics*, 21 [5] 437-445 (1950).
- [204] M.F. Ashby, On interface-reaction control of Nabarro-Herring creep and sintering, *Scripta Metallurgica*, 3 [11] 837-842 (1969).
- [205] G.W. Greenwood, The possible effects on diffusion creep of some limitation of grain boundaries as vacancy sources or sinks, *Scripta Metallurgica*, 4 [3] 171-173 (1970).
- [206] R.A. Andrievskii, Y.F. Khromov, N.S. Alekseyeva, Self diffusion of carbon and metal atoms in zirconium and niobium carbides, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 32 [3] 664-667

- (1971).
- [207] S. Sarian, J.M. Criscione, Diffusion of Carbon through Zirconium Monocarbide, *Journal of Applied Physics*, 38 [4] 1794-1798 (1967).
- [208] P.V. Zubarev, A.B. Kuraev, Creep of IV and V Group transition metal monocarbides. I. Creep of zirconium carbide, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 6 115-121 (1992).
- [209] P.V. Zubarev, A.B. Kuraev, A.G. Lanin, V.N. Turchin, O.N. Erin, G.S. Burkhanov, V.D. Kuz'mishchev, V.V. Sdobyrev, Creep of Group IV and V transition metal monocarbides. II. Effect of grain size on creep of zirconium carbide, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 6 122-125 (1992).
- [210] P.V. Zubarev, L.N. Dement'ev, Effect of mode of loading on the high-temperature creep of zirconium carbide, *Strength of Materials*, 5 [8] 964-967 (1973).
- [211] J. Weertman, Steady-State Creep of Crystals, *Journal of Applied Physics*, 28 [10] 1185-1189 (1957).
- [212] M.H. Leipold, T.H. Nielsen, Mechanical Properties of Hot-Pressed Zirconium Carbide Tested to 2600°C, *Journal of the American Ceramic Society*, 47 [9] 419-424 (1964).
- [213] I.I. Spivak, R.A. Andrievskii, V.N. Rystsov, V.V. Klimenko, Creep of titanium monocarbide in its homogeneity range, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 13 [7] 574-578 (1974).
- [214] J.L. Chermant, G. Leclerc, B.L. Mordike, Deformation of titanium carbide at high temperatures, *Zeitschrift fur Metallkunde*, 71 [7] 465-469 (1980).
- [215] D.W. Lee, J.S. Haggerty, Plasticity and Creep in Single Crystals of Zirconium Carbide, *Journal of the American Ceramic Society*, 52 [12] 641-647 (1969).
- [216] Y.V. Miloserdin, K.V. Naboichenko, L.I. Laveikin, A.G. Bortsov, The high-temperature creep of zirconium carbide, *Strength of Materials*, 4 [3] 302-305 (1972).
- [217] D.J. Rowcliffe, Mechanical Properties of Transition-Metal Carbides, Thèse de l'université de Cambridge, (1965).
- [218] D.S. Wilkinson, Mechanisms of pressure sintering, (1978).
- [219] A. Helle, K. Easterling, M. Ashby, Hot-isostatic pressing diagrams: New developments, *Acta Metallurgica*, 33 [12] 2163-2174 (1985).
- [220] R.C. Rossi, R.M. Fulrath, Final Stage Densification in Vacuum Hot-Pressing of Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 48 [11] 558-564 (1965).
- [221] R.L. Coble, Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces, *Journal of Applied Physics*, 41 [12] 4798-4807 (1970).
- [222] F.B. Swinkels, D.S. Wilkinson, E. Arzt, M.F. Ashby, Mechanisms of hot-isostatic pressing, *Acta Metallurgica*, 31 [11] 1829-1840 (1983).
- [223] E. Olevsky, L. Froyen, Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials, *Scripta Materialia*, 55 [12] 1175-1178 (2006).
- [224] M.N. Rahaman, Sintering of Ceramics, Ed. illustrated edition, CRC Press Inc, 2007.
- [225] M.P. Harmer, Hot Pressing: Technology and Practice, Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials, Ed. Pergamon Press, R. J. Brook, Pergamon Press, 1991.
- [226] W.S. Williams, Influence of Temperature, Strain Rate, Surface Condition, and Composition on the Plasticity of Transition-Metal Carbide Crystals, *Journal of Applied Physics*, 35 [4] 1329-1338 (1964).
- [227] G. Bernard-Granger, C. Guizard, S. Surblé, G. Baldinozzi, A. Addad, Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder--II. Microstructure after sintering and ionic conductivity, *Acta Materialia*, 56 [17] 4658-4672 (2008).
- [228] G.E. Hollox, R.E. Smallman, Plastic Behavior of Titanium Carbide, *Journal of Applied Physics*, 37 [2] 818-823 (1966).



# Annexes



# Annexe 1

## Mesure dynamique par nanoindentation

La nanoindentation est une technique de caractérisation mécanique permettant de mesurer à l'échelle microscopique la dureté et le module d'élasticité intrinsèques d'un matériau par l'enfoncement d'une pointe, appelée indenteur. Les mesures ont été réalisées sur un nanoindenteur XP commercialisé par MTS Instruments (oscillations de 45 Hz et d'amplitude 2 nm). L'indenteur diamanté possède une forme pyramidale à base triangulaire de type Berkovich. La méthode consiste à appliquer et à mesurer en continu la force et le déplacement de l'indenteur lors de sa pénétration dans le matériau. Le module de Young est mesuré en dynamique, autrement dit, à chaque point de mesure lors du chargement, l'indenteur applique de petites oscillations. L'amplitude des oscillations (2 nm) est assez faible pour que le déplacement ne soit pas affecté. La fréquence des oscillations est de 45 Hz.

Pour une charge  $F = F_0 \sin \omega t$ , l'équation du mouvement est donnée par :

$$m\ddot{x} + C\dot{x} + kx = F_0 \sin \omega t \quad (1)$$

La solution de l'équation (1) est le déplacement  $x$  tel que  $x = X_0 \sin (\omega t - \phi)$ , où  $X_0$  et  $\phi$  correspondent respectivement à l'amplitude et au déphasage de l'oscillation. Ces deux grandeurs sont définies par :

$$X_0 = \frac{F_0}{\sqrt{(k - m\omega^2)^2 + (C\omega)^2}} \quad (2) \quad \text{et} \quad \phi = \tan^{-1} \frac{C\omega}{k - m\omega^2} \quad (3)$$

avec  $F_0$  l'amplitude de la force,  $m$  la masse de l'indenteur,  $\omega$  la fréquence.

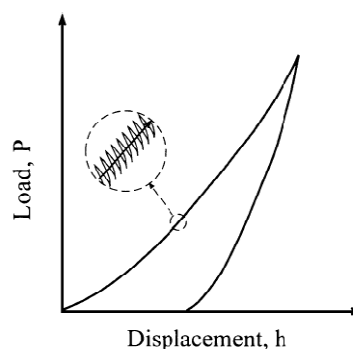


Figure 113 : Courbe caractéristique de nanoindentation dynamique (charge-déplacement).

De plus,  $C = C_i + C_s$  où  $C_i$  est le coefficient d'amortissement de l'air du capteur de déplacement et  $C_s$  le coefficient d'amortissement de l'échantillon et  $k = K_s + K_i$  où  $K_s$  est la rigidité de contact et  $K_i$  la raideur du ressort. Si toutes les constantes sont connues, les équations (2) et (3) permettent de calculer  $C_s$  et  $K_s$ . D'après le modèle d'Oliver-Pharr, la rigidité de contact  $K_s$  est proportionnelle à l'aire de contact  $A$  : selon l'équation (4) :

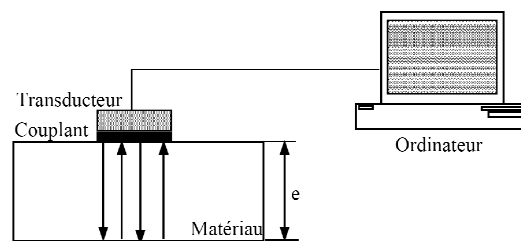
$$K_s = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (4)$$

avec  $E_r$  le module d'Young réduit issu du contact entre l'indenteur et le matériau (défini en tenant compte de la déformation de l'indenteur dont le module de Young et le coefficient de Poisson déjà connus sont respectivement  $E_i = 1017$  GPa et  $\nu_i = 0,07$ ) et  $A$  l'aire de contact projetée qui est reliée à la profondeur plastique  $h_c$  par la relation :  $A = 24,5h_c^2$ . Connaissant les valeurs de  $E_i$  et  $\nu_i$ , on peut, par conséquent, calculer le module de Young  $E$  du matériau analysé d'après l'équation suivante :

$$E = (1 - \nu^2) \left[ \frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (5)$$

### Mesure par méthode ultrasonore

La caractérisation par ultrasons des propriétés élastiques de matériaux isotropes de faibles dimensions est basée sur la vitesse de propagation des ondes ultrasonores dans différentes directions de propagations. La méthode utilisée, dite de contact, consiste à mettre en contact direct un transducteur avec l'échantillon moyennant un couplant (graisse silicone) comme présenté à la figure 114.



**Figure 114 : Schéma de principe de la mesure par méthode ultrasonore.**

Le temps de propagation est déterminé par intercorrélation sur deux échos successifs. La vitesse de propagation est alors déterminée en divisant l'épaisseur de l'échantillon par ce temps. Pour mesurer les deux constantes d'élasticité (module de Young et module de cisaillement) deux vitesses de propagation sont quantifiées : une longitudinale ( $V_L$ ) et l'autre transversale ( $V_T$ ). Ces deux vitesses ont été mesurées en réflexion à l'aide d'un transducteur de 10 MHz.

$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{(V_L/V_T)^2 - 1} \quad \nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad G = \rho V_T^2$$



## Annexe 2

### Préparation des échantillons

Plusieurs protocoles expérimentaux requièrent un poli miroir sur les échantillons frittés d'oxycarbure de zirconium (révélation thermique, fluage, nanoindentation...). Pour ce faire, les échantillons sont d'abord rectifiés sur un banc équipé d'une meule diamantée afin d'obtenir une surface plane, puis ils sont polis à l'aide papier SiC (grades 600-1000-2400) et enfin en utilisant des suspensions diamantées (granulométrie 9, 6, 3 et 1 $\mu$ m) sur des disques tissés (environ 2-3 min par grade pour une pastille de 20 mm).

Pour les échantillons destinés aux observations MET, une lame de 2x2 mm<sup>2</sup> d'environ 250  $\mu$ m d'épaisseur est découpée avec une scie à fil diamanté. Cette lame est ensuite amincie et polie sur ses deux faces en utilisant des disques en résine diamantée (30-9-6-3-1-0,5-0,1  $\mu$ m) pour atteindre une épaisseur de 100  $\mu$ m (environ 30 s par grade). Une cuvette est alors creusée au centre de la lame en utilisant un dimpler et de la pâte diamantée (3-1-0,25  $\mu$ m), l'épaisseur du fond de la cuvette obtenue est d'environ 30  $\mu$ m. Enfin, un trou est percé par bombardement d'ions Argon (PIPS 691, GATAN Inc., Pleasanton, USA).

### Analyse d'image

L'analyse d'image permet de déterminer la distribution granulométrique (taille moyenne et écart-type à partir d'une vue générale de la microstructure d'un fritté. Dans ce but, des micrographies MEB sont effectuées après un traitement révélation thermique (10 min, 1800°C, Ar) sur les échantillons d'oxycarbure de zirconium. Les tailles moyennes de grain reportées dans ce manuscrit sont effectuées à partir d'au moins 500 grains. L'analyse d'image de ces microstructures est effectuée à l'aide du logiciel Scion Imaging ([www.scioncorp.com](http://www.scioncorp.com)). Les différentes étapes du protocole listées ci-après correspondent donc aux fonctions de ce logiciel.

Protocole d'analyse d'image :

- Surligner des joints de grains en noir à l'aide d'un logiciel de retouche d'image
- Régler les niveaux de gris de l'image pour faire ressortir les joints de grains  
→ Option/Threshold
- Transformer l'image (niveaux de gris) en binaire (noir et blanc)

- Process/Binary/*make binary*
- Nettoyer l'image à l'aide de fonctions d'ouverture, fermeture, érosion et dilatation
  - Process/binary/*Open, Close, Erode, Dilate*
- Préparer l'image au calcul en affinant les joints de grains
  - Process/binary/*skeletonize*
  - Edit/*invert*
  - Process/Binary/*Distance map*
  - Process/Arithmetic/*Add 25*
  - Option/*Density slice (2 pixels d'épaisseur)*
- Calcul de l'aire de chaque grain en pixels
  - Analyse/*Analyze Particles*
  - Analyse/*Show results*



## Résumé :

Lors de ce travail, la synthèse par carboréduction de la zircone a permis de synthétiser des poudres fines et de stœchiométrie variable d'oxycarbure de zirconium  $ZrC_xO_y$ . Une étude par microscopie électronique en transmission a permis d'identifier certains des mécanismes élémentaires régissant la réaction de carboréduction de la zircone. Le développement d'un modèle numérique prenant en compte la densification d'un échantillon pulvérulent d'oxycarbure a révélé la présence de gradients thermiques et mécaniques dans l'échantillon. L'utilisation du frittage SPS (Spark Plasma Sintering) a rendu possible l'élaboration de monolithes de  $ZrC_xO_y$  denses, aux microstructures fines et homogènes permettant de conserver d'excellentes propriétés d'usage. L'étude des mécanismes élémentaires gouvernant le fluage et le frittage à l'aide de modèles analytiques issus de lois de fluage a mis en évidence un rôle prépondérant des dislocations dans le cas d'un traitement thermomécanique sous forte contrainte.

Mots clés : oxycarbure de zirconium, frittage SPS, modélisation numérique, mécanisme de densification, mécanisme de fluage

## Abstract:

In this work, the synthesis using the carboreduction of zirconia route allowed synthesizing fine powders with variable stoichiometries of zirconium oxycarbide  $ZrC_xO_y$ . A structural and microstructural study by transmission electron microscopy has enabled to speculate the elementary mechanisms governing the reaction of zirconia carboreduction. The development of a numerical model taking into account the densification of a powder sample of zirconium oxycarbide revealed the presence of thermal and mechanical gradients with high amplitudes. The use of "flash" sintering or SPS (Spark Plasma Sintering) has made possible the development of dense monoliths of zirconium oxycarbide with fine and homogeneous microstructures in order to maintain excellent use properties. Using analytical models derived from creep laws, the study of the elementary mechanisms governing creep and sintering highlighted the predominant role of dislocations in the case of a high stress thermomechanical treatment.

Keywords: zirconium oxycarbide, Spark Plasma Sintering, numerical modeling, densification mechanism, creep mechanism