



HAL
open science

Conception d'interphases pour de nouveaux matériaux composites à matrice base titane renforcée par des filaments de carbure de silicium

Ketty Bilba

► **To cite this version:**

Ketty Bilba. Conception d'interphases pour de nouveaux matériaux composites à matrice base titane renforcée par des filaments de carbure de silicium. Matériaux. Université de Bordeaux 1, 1993. Français. ⟨NNT:⟩. ⟨tel-02151195⟩

HAL Id: tel-02151195

<https://hal.science/tel-02151195v1>

Submitted on 19 Jun 2019

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

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



HAL Authorization

**Conception d'interphases pour de nouveaux matériaux
composites a matrice base titane renforcée par des
filaments de carbure de silicum**

Ketty Bilba

► **To cite this version:**

Ketty Bilba. Conception d'interphases pour de nouveaux matériaux composites a matrice base titane renforcée par des filaments de carbure de silicum. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. tel-00133565

HAL Id: tel-00133565

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00133565>

Submitted on 26 Feb 2007

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

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

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPECIALITE: SCIENCES DES MATERIAUX

par

Ketty BILBA

**CONCEPTION D'INTERPHASES POUR DE NOUVEAUX MATERIAUX
COMPOSITES A MATRICE BASE TITANE RENFORCEE PAR DES
FILAMENTS DE CARBURE DE SILICIUM**

MM P. HAGENMULLER	<i>Président</i>
J. ETOURNEAU.....	
G. GAUTHIER	
R. HILLEL	
Y. LE PETITCORPS.....	<i>Examineurs</i>
J-P. MANAUD.....	
J-M. QUENISSET.....	
J-C. VIALA	

- 1993 -

Soutenue le 25 janvier 1993

N° d'ordre: 899

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPECIALITE: SCIENCES DES MATERIAUX

par

Ketty BILBA

**CONCEPTION D'INTERPHASES POUR DE NOUVEAUX MATERIAUX
COMPOSITES A MATRICE BASE TITANE RENFORCEE PAR DES
FILAMENTS DE CARBURE DE SILICIUM**

MM P. HAGENMULLER	<i>Président</i>
J. ETOURNEAU.....	
G. GAUTHIER	
R. HILLEL	
Y. LE PETITCORPS.....	<i>Examineurs</i>
J-P. MANAUD.....	
J-M. QUENISSET.....	
J-C. VIALA	

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de l'Université de Bordeaux I. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur P.HAGENMULLER pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, directeur actuel du Laboratoire de Chimie du Solide, m'a fait l'honneur d'examiner ce travail, je l'en remercie vivement.

A Monsieur le Professeur R. HILLEL de l'Institut de Sciences et Génie des Matériaux et Procédés de l'Université de Perpignan, qui a accepté de juger ce travail et de participer à mon jury, j'adresse mes plus vifs remerciements.

Monsieur J. C. VIALA, directeur de recherche de l'Université Claude Bernard Lyon I, a bien voulu juger cette étude, je le remercie et suis honorée de l'intérêt qu'il y a portée.

Que Monsieur G. GAUTHIER, ingénieur du Centre de Recherche de la SNECMA, trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Monsieur le Professeur J. M. QUENISSET du Laboratoire de Chimie du Solide a suivi cette thèse, je le remercie pour m'avoir accueilli dans son groupe et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je suis redevable à Y. LE PETITCORPS, maître de conférence de l' Université de Bordeaux I, qui a participé à la direction de ce travail. Son expérience scientifique a été essentielle pour la réalisation de cette thèse qu'il a dirigé avec compétence et gentillesse.

Monsieur J. P. MANAUD, ingénieur du CNRS du Laboratoire de Chimie du Solide m'a fait bénéficier de ses compétences dans le domaine des films minces. Je lui suis très reconnaissante pour les conseils fructueux qu'il m'a prodigués ainsi que d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du groupe "Matériaux céramiques et composites à matrice métallique" pour leur constante sollicitude et pour leur aide amicale.

Que Monsieur le Professeur J. CLAVERIE, qui a su me faire profiter de ses excellents conseils et de ses encouragements tout au long de ce travail, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur le Professeur M. ONILLON pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons eu au cours de cette étude.

Merci aussi à Y. LLABADOR du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan pour son accueil chaleureux.

Je ne voudrais pas oublier de nommer M. LAHAYE pour sa contribution aux microanalyses X et Auger et E. SELLIER pour ses compétences en microscopie à balayage et pour ses encouragements au cours de cette dernière année de recherche.

Mes remerciements vont également à K. DEBRAY pour ses compétences et son aide amicale pour la modélisation du comportement mécanique des matériaux étudiés.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Chapitre I

ETUDE DU COUPLAGE AU SEIN DE MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE TITANE

I.1 Renforts et matrices disponibles.....	4
I.1.1 Le renfort fibreux	
I.1.2 La matrice	
I.1.3 Elaboration des matériaux composites	
I.2 L'interaction F/M.....	10
I.2.1 L'interaction SiC/Ti	
I.2.2 Les techniques d'investigation	
I.2.3 Comment réduire l'interaction F/M?	
I.2.3.1 Les techniques de revêtement des filaments	
a. CVD	
b. PVD	
c. Revêtement par un métal liquide suivi d'une oxydation	
I.2.3.2 Les principales barrières de diffusion: résultats antérieurs	
a. Les oxydes	
b. Le pyrocarbone en tant que barrière sacrificielle	
c. Les nitrure et carbure de titane	
d. Le diborure de titane	
I.2.3.3 Les éléments d'alliage de la matrice	
I.3 Phases interposables entre les filaments et la matrice.....	21
I.3.1 Critères thermodynamiques	
I.3.1.1 Le carbure de titane	
I.3.1.2 Les siliciures de titane	
I.4 Conclusion.....	24

Chapitre II

ETUDE DES CONDITIONS DE REALISATION ET D'EFFICACITE DES DEPOTS SUR FILAMENTS

II.1 Elaboration et étude morphologique des dépôts.....	29
II.1.1 Paramètres de dépôt	

II.1.2	Composition chimique des dépôts	
II.1.2.1	Les siliciures de titane ($TiSi_2$, Ti_5Si_3)	
II.1.2.2	L'oxyde d'yttrium (Y_2O_3)	
II.1.3	Etude morphologique des dépôts sur filaments de SiC	
II.1.3.1	Les siliciures de titane	
II.1.3.2	L'oxyde d'yttrium	
II.1.4	Choix des paramètres de dépôt	
II.2	Compatibilité chimique entre les revêtements et des substrats plans de SiC et de titane à 850°C.....	37
II.2.1	Revêtement $TiSi_2$	
II.2.1.1	Substrat plan SiC: couple $SiC_{plan}/TiSi_2$	
II.2.1.2	Substrat plan de titane: couple $TiSi_2/Ti_{plan}$	
II.2.2	Revêtement Ti_5Si_3	
II.2.2.1	Substrat plan SiC: couple SiC_{plan}/Ti_5Si_3	
II.2.2.2	Substrat plan de titane: couple Ti_5Si_3/Ti_{plan}	
II.2.3	Revêtement Y_2O_3	
II.2.3.1	Substrat plan SiC: couple SiC_{plan}/Y_2O_3	
II.2.3.2	Substrat plan de titane: couple Y_2O_3/Ti_{plan}	
II.2.4	Conclusion	
II.3	Application aux matériaux composites multiconstituants.....	50
II.3.1	Elaboration et procédure expérimentale	
II.3.1.1	Elaboration des matériaux composites	
II.3.1.2	Contrôle de la stabilité thermique	
II.3.2	Etude comparative de la cinétique de croissance de la zone d'interactions F/M de divers matériaux composites-Influence de la composition chimique du revêtement des filaments	
II.3.3	Analyse de la zone d'interactions F/M	
II.3.3.1	Matériau composite SiC/ $TiSi_2$ /Ti (C2)	
II.3.3.2	Matériau composite SiC/ Ti_5Si_3 /Ti (C3)	
II.3.3.3	Matériau composite SiC/ Y_2O_3 /Ti (C4)	
II.4	Conclusion.....	60

Chapitre III

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA SEQUENCE SiC/ $TiSi_2$ / Ti_5Si_3 /alliages de titane

III.1	Détermination des coefficients de diffusion du silicium et du titane dans les constituants.....	62
--------------	--	-----------

III.1.1	Procédure expérimentale	
---------	-------------------------	--

III.1.1.1	Fabrication des matériaux: substrat plan	
III.1.1.2	Analyses Auger	
III.1.1.3	Analyses nucléaires	
III.1.2	Détermination des coefficients de diffusion	
III.2	Cinétique de croissance et analyse de la zone d'interactions	
F/M	68
III.2.1	Synthèse des matériaux composites	
III.2.2	Cinétique de croissance de la zone d'interactions F/M	
III.2.2.1	Paramètres cinétiques	
III.2.2.2	Discussion	
III.2.3	Analyses des zones d'interactions F/M	
III.2.3.1	Matériau composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti (C5)	
III.2.3.2	Matériau composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /β21S (C6)	
III.2.3.3	Matériau composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti1100 (C7)	
III.3	Proposition de mécanismes de diffusion	83
III.3.1	Matériau composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti (C5)	
III.3.2	Matériau composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /alliages de titane (C6, C7)	
III.4	Conclusion	87

Chapitre IV

ETUDE ANALYTIQUE DU COMPORTEMENT MECANIQUE DU SYSTEME SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti

IV.1	Méthode	90
IV.1.1	Description du modèle	
IV.1.2	Hypothèses de travail	
IV.2	Comportement thermomécanique de microcomposites	92
IV.2.1	Microcomposite SiC _f /TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ (MC1)	
IV.2.1	Microcomposite SiC _f /TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti (MC2)	
IV.3	Comportement mécanique en traction de microcomposites	100
IV.3.1	Microcomposite SiC _f /TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ (MC1)	
IV.3.2	Microcomposite SiC _f /TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti (MC2)	
IV.4	Comportement mécanique en compression du microcomposite SiC_f/TiSi₂/Ti₅Si₃	106
IV.5	Conclusion	109

CONCLUSIONS GENERALES

ANNEXE 1:	LA PULVERISATION CATHODIQUE R.F.....	112
ANNEXE 2:	LA TECHNIQUE RBS.....	115
ANNEXE 3:	EXPLOITATION DES SPECTRES RBS.....	117
ANNEXE 4:	PARAMETRAGE DE LA DIFFUSION.....	123
ANNEXE 5:	ELABORATION DES MATERIAUX COMPOSITES UNIDIRECTIONNELS MULTICONSTITUANTS.....	125

Liste des tableaux

Tableau I-1:	Les renforts céramiques	5
Tableau I-2:	Les matrices métalliques	7
Tableau I-3:	Couples diffusionnels SiC/Ti	12
Tableau I-4:	Caractéristiques mécaniques et physiques des constituants se trouvant dans les matériaux composites	22
Tableau II-1:	Les paramètres de revêtement	31
Tableau II-2:	Masses spécifiques des films minces	31
Tableau II-3:	Paramètres déterminés par simulation de spectres des échantillons SiC _{plan} /TiSi ₂ non traité thermiquement et traité sous vide primaire à 850°C pendant 20 minutes	40
Tableau II-4:	Valeurs des pentes k ($\mu\text{m/s}^{1/2}$) des droites déterminées pour divers matériaux composites	54.
Tableau II-5:	Durée de vie de divers revêtements pour différentes températures (min) .	57
Tableau III-1:	Paramètres déterminés par simulation des spectres des échantillons SiC _{plan} /TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ non traité et traité sous vide à 850°C pendant 20 min	67
Tableau III-2:	Valeurs de k ($\mu\text{m/s}^{1/2}$) et a (μm) obtenues pour divers composites se différenciant par le revêtement des filaments et par la composition de la matrice	72
Tableau III-3:	Valeurs de Q (kcal/mol) et k ₀ ($\text{cm}^2/\text{s}^{1/2}$) obtenues pour divers composites se différenciant par la composition de la matrice et du/des revêtement(s)	74

Liste des figures

Fig I-1:	Procédé de pulvérisation plasma	9
Fig I-2:	Paramètres à prendre en compte lors de la pulvérisation plasma	9
Fig I-3:	Gammes de pression et de température de différentes méthodes de revêtement par voie gazeuse [22]	14
Fig I-4:	Dépôts de carbure et de nitrure de titane par PACVD [22]	16
Fig I-5:	Procédé de revêtement par PVD	16
Fig I-6:	Variation du paramètre de maille du carbure de titane TiC_{1-x} en fonction de x [39]	22
Fig I-7:	Succession de phases choisie	25
Fig II-1(a):	Dépôt de siliciure de titane ($TiSi_2$) obtenu par pulvérisation cathodique sur des filaments de SiC (1,5Pa)	32
Fig II-1(b):	Dépôt de siliciure de titane (Ti_5Si_3) obtenu par pulvérisation cathodique sur des filaments de SiC (1,5Pa)	32
Fig II-1(c):	Etat de surface d'un dépôt de $TiSi_2$ obtenu par pulvérisation cathodique à 1,5Pa sur des filaments de SiC	32
Fig II-2:	Dépôts de siliciures de titane obtenus par pulvérisation cathodique sur des filaments de SiC (a) $TiSi_2$ (b) Ti_5Si_3	34
Fig II-3:	Etat de surface de dépôts de siliciures de titane obtenus par pulvérisation cathodique sur des filaments de SiC (0,2Pa)	35
Fig II-4:	Modélisation de la microstructure des couches pulvérisées [4] (T_m : température de fusion du matériau à pulvériser)	36
Fig II-5:	Profils Auger obtenus par décapage de la surface de substrats plans de SiC revêtus de $TiSi_2$ (a) $SiC_{plan}/TiSi_2$ non traité thermiquement (vitesse de décapage=5nm/min) (b) $SiC_{plan}/TiSi_2$ traité sous vide primaire à 850°C pendant 20 min (5nm/min)	38
Fig II-6:	Superposition des spectres RBS des échantillons $SiC_{plan}/TiSi_2$ — non traité thermiquement - - - traité sous vide primaire à 850°C pendant 20 min	41
Fig II-7:	Micrographie de l'interface du composite $SiC_{filament}/TiSi_2$ (x 5000).	
Fig II-8:	Diagramme d'équilibre Si-Ti d'après M. HANSEN	44
Fig II-9:	Diagramme C-Si-Ti à 1100°C d'après W. WAKELKAMP	45
Fig II-10:	Diagramme C-Si-Ti à 1200°C d'après C. E. BRUCKL	45
Fig II-11:	Profils Auger obtenus par décapage de la surface des échantillons Ti_5Si_3/Ti	

	(a) non traité thermiquement (vitesse de décapage=10nm/min)	
	(b) traité sous vide primaire à 850°C pendant 20 min (10nm/min)	46
Fig II-12:	Superposition des spectres RBS des échantillons Ti_5Si_3/Ti_{plan}	
	— non traité thermiquement	
	- - - traité sous vide primaire à 850°C pendant 20 min	47
Fig II-13:	Profils Auger obtenus par décapage de la surface des échantillons SiC_{plan}/Y_2O_3	
	(a) non traité thermiquement (vitesse de décapage=15nm/min)	
	(b) traité sous vide primaire à 850°C pendant 20 min (15nm/min)	49
Fig II-14:	Profils Auger obtenus par décapage de la surface des échantillons Y_2O_3/Ti_{plan}	
	(a) non traité thermiquement (vitesse de décapage=15nm/min)	
	(b) traité sous vide primaire à 850°C pendant 20 min (15nm/min)	51
Fig II-15:	Superposition des spectres RBS des échantillons Y_2O_3/Ti_{plan}	
	— non traité thermiquement	
	- - - traité sous vide primaire à 850°C pendant 20 min	52
Fig II-16:	Evolution de la zone interfaciale de divers matériaux composites pour différentes températures	55
Fig II-17:	Mélanges de phases présents à l'interface F/M de composites traités pendant 8h30 à différentes températures, composites se différenciant par la composition chimique du revêtement de surface des filaments	59
Fig III-1:	Evolution du diamètre moyen de filaments de SiC revêtus en fonction de la température (t= 8h30)	63
Fig III-2:	Profils Auger obtenus par décapage de la surface de $SiC_{plan}/TiSi_2/Ti_5Si_3$	
	(a) non traité thermiquement (vitesse de décapage = 15nm/min)	
	(b) traité sous vide à 850°C pendant 20 min (15nm/min)	64
Fig III-3:	Spectres RBS des échantillons $SiC_{plan}/TiSi_2/Ti_5Si_3$	
	(a) non traité thermiquement	
	(b) traité sous vide primaire à 850°C pendant 20 min	66
Fig III-4:	Superposition des spectres RBS des échantillons $SiC_{plan}/TiSi_2/Ti_5Si_3$	
	— non traité thermiquement	
	- - - traité sous vide primaire à 850°C pendant 20 min	69
Fig III-5:	Evolution de l'épaisseur de la zone interfaciale de divers matériaux composites en fonction du temps pour différentes températures	71
Fig III-6:	Droites d'Arrhénius pour divers matériaux composites.....	73
Fig III-7:	Evolution du diamètre moyen de filaments de SiC revêtus en fonction de la température (t=8h30)	75

Fig III-8:	Droites d'Arrhénius de matériaux composites se différenciant par le revêtement de surface des filaments et par la composition chimique de la matrice	77
Fig III-9:	Micrographie du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti (C5) brut d'élaboration.	80
Fig III-10:	Evolution des phases du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti (C5) traité sous vide à 900°C pendant différentes durées	80
Fig III-11:	Micrographie du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /β21S (C6) brut d'élaboration	81
Fig III-12:	Cartographie du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /β21S (C6) brut d'élaboration	81
Fig III-13:	Micrographie du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /β21S (C6) traité sous vide à 1100°C pendant 8h30 (électrons rétrodiffusés)	81
Fig III-14:	Evolution des interphases du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /β21S (C6) traité sous vide à 900°C pendant différentes durées	82
Fig III-15:	Micrographie du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti 1100 (C7) brut d'élaboration	84
Fig III-16:	Micrographie du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti 1100 (C7) traité sous vide à 900°C pendant 8h30	84
Fig III-17:	Micrographie du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti 1100 (C7) traité sous vide à 1050°C pendant 8h30	84
Fig III-18:	Evolution des interphases du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti 1100 (C7) traité sous vide à différentes températures	85
Fig III-19:	Micrographie du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti (C5) traité sous vide à 900°C pendant 15 min (électrons rétrodiffusés)	86
Fig III-20:	Micrographie du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti (C5) traité sous vide à 900°C pendant 1 h (électrons rétrodiffusés)	86
Fig III-21:	Micrographie du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti (C5) traité sous vide à 900°C pendant 8h30	88
Fig III-22:	Micrographie du composite SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti (C5) traité sous vide à 900°C pendant 28 h (électrons rétrodiffusés)	88
Fig IV-1:	Microcomposite multiconstituants SiC _f /TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ (MC1)	91
Fig IV-2:	Microcomposite multiconstituants SiC _f /TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ /Ti (MC2)	91
Fig IV-3:	Evolution des contraintes du microcomposite SiC _f /TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ en fonction de l'épaisseur des interphases après un refroidissement de 850 à 20°C ..	93
Fig IV-4:	Micrographie du microcomposite SiC _f /TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ (MC1) non traité thermiquement	94
Fig IV-5:	Micrographie du microcomposite SiC _f /TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ (MC1) traité sous vide en présence de vapeur de titane à 850°C pendant 20 min	94

Fig IV-6:	Etat de surface du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ (MC1) traité sous vide en présence de vapeur de titane à 850°C pendant 20 min	96
Fig IV-7:	Evolution des contraintes maximales au sein des revêtements TiSi_2 et Ti_5Si_3 du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ en fonction du coefficient de dilatation thermique après un refroidissement de 850 à 20°C	97
Fig IV-8:	Evolution des contraintes au sein du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{C}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ refroidi de 850 à 20°C	98
Fig IV-9:	Evolution des contraintes au sein du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (MC2) refroidi de 850 à 20°C	99
Fig IV-10:	Mécanisme de microfissuration des revêtements du composite $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (C5)	101
Fig IV-11:	Micrographie du composite $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (C5) brut d'élaboration	102
Fig IV-12:	Evolution des contraintes des différents constituants du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (MC2) refroidi de 850 à 20°C en fonction du module du renfort	103
Fig IV-13:	Evolution des contraintes des différents constituants du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (MC2) refroidi de 850 à 20°C en fonction du coefficient de dilatation thermique du revêtement TiSi_2	104
Fig IV-14:	Evolution des contraintes des différents constituants du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ (MC1) refroidi de 850 à 20°C en fonction de la contrainte axiale imposée	105
Fig IV-15:	Evolution des contraintes des différents constituants du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (MC2) refroidi de 850 à 20°C en fonction de la contrainte axiale imposée	107
Fig IV-16:	Evolution des contraintes des différents constituants du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ (MC1) lors de sa mise en tension suivie d'un refroidissement de 850 à 20°C	108
Fig A1:	Organigramme du principe du programme RUMP	118
Fig A2:	Spectre RBS théorique d'un film mince de composition A_mB_n	119
Fig A3:	Spectre RBS d'un film mince TiSi_2 déposé sur un substrat de silicium monocristallin	119
Fig A4:	Rugosités de surface de substrats plans obtenues grâce au profilomètre TENCOR	
	(a) silicium monocristallin	
	(b) carbure de silicium	122

INTRODUCTION

L'idée d'associer des matériaux aux caractéristiques complémentaires au sein d'un même solide appelé composite, avec pour objectif d'obtenir des performances mécaniques meilleures que celles de chaque constituant a été initialement développée pour des applications aérospatiales. Depuis le champ de ces matériaux s'est étendu à des secteurs d'application de nature très différente tels que: l'industrie aéronautique, de l'armement (blindage...), des transports terrestres (automobile, dispositifs de freinage...), des sports (club de golf, raquette de tennis...), des matériaux biocompatibles (prothèses articulaires ou ligamentaires...) ou des moteurs thermiques (turbines...).

Des matériaux à hautes performances mécaniques sont constitués par (1) des renforts, généralement sous forme fibreuse, qui sont caractérisés par une rigidité spécifique et/ou une résistance à la rupture spécifique élevées et qui supportent l'essentiel de l'effort suivant la (ou les) direction(s) de sollicitation et (2) une matrice dont le rôle est de lier les renforts entre eux en leur distribuant la charge appliquée au matériau et en les protégeant des agressions dues au milieu extérieur. On distingue trois groupes de matériaux composites selon la nature de la matrice. Chacun d'entre eux est affecté d'un domaine d'emploi en température différent: (1) les composites à matrice organique ($\theta_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$), (2) les composites à matrice métallique ($\theta_{\max} < 1000^{\circ}\text{C}$) et les composites à matrice céramique ($\theta_{\max} > 1000^{\circ}\text{C}$).

Dans cette étude qui s'inscrit dans le cadre général des recherches poursuivies au Laboratoire de Chimie du Solide, nous nous sommes intéressés uniquement aux composites à matrice de titane.

Ce type de matériaux composites à matrice métallique pourraient connaître un développement important; en raison de leur éventuelle utilisation dans des organes moteurs grâce à de grandes résistances spécifiques à haute température à la fatigue mécanique et à la fatigue thermique.

L'un des problèmes majeurs de tels matériaux réside dans le fait qu'ils constituent, sur le plan thermodynamique, des systèmes hors-équilibre lorsqu'ils sont utilisés à haute température. Des phénomènes de diffusion chimique prennent naissance aux interfaces fibre-matrice (FM) dès que la température devient suffisamment élevée. Cette diffusion conduit dès l'élaboration à la formation d'une zone d'interactions fragile, autour de chaque renfort, que l'on désigne par zone interfaciale. Cette zone affaiblit mécaniquement le matériau, les renforts céramiques étant très sensibles aux effets d'entaille c'est-à-dire à la présence de défaut de surface. Ainsi dès qu'il s'agira d'obtenir des matériaux utilisables au-delà de 650°C , les problèmes de diffusion entre les renforts et la matrice ainsi que ceux liés au maintien des propriétés mécaniques de ces renforts pour des durées d'utilisation élevées vont se révéler cruciaux.

Le but de notre étude a été de concevoir et de réaliser entre les renforts filamentaires et la matrice, une ou des interphases choisies pour leurs qualités de stabilité chimique et de "tenue" mécanique. Une fois choisies ces interphases seront utilisées pour revêtir les filaments de SiC et mises en oeuvre dans de nouveaux matériaux multiconstituants. On parlera alors "d'interphasage" qui prendra en compte les conditions de compatibilité chimique entre la fibre et la matrice en préservant les propriétés thermomécaniques de chacun des constituants (α , ϵ^R , E). Ainsi ont été élaborés des matériaux composites multiconstituants c'est-à-dire des matériaux dans lesquels ont été successivement mises en présence des phases en équilibre thermodynamique deux à deux. Définir la nature de ces phases, leurs épaisseurs et les séquences d'empilement et étudier leur évolution à haute température constituent les objectifs de cette étude.

Notre mémoire comporte quatre parties. La première à caractère bibliographique explique le choix des constituants des composites aussi bien au niveau des renforts, de la matrice que des interphases. La deuxième concerne l'étude des conditions de réalisation et d'efficacité des différentes interphases choisies. Elle porte sur la cinétique de croissance de la zone d'interactions F/M ainsi que sur l'analyse chimique de cette zone (900-1100°C). Elle permet de définir l'épaisseur des interphases. La troisième partie porte sur l'étude physico-chimique du double "interphasage" $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ au sein de composites se différenciant par la composition chimique de la matrice. L'aspect cinétique ainsi que la modélisation des interactions à l'interface sont abordés. Enfin, la dernière partie concerne l'évaluation du comportement thermomécanique d'un des composites élaborés ($\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$) pour tenter d'expliquer les mécanismes de microfissurations observés à l'interface F/M de tels matériaux.

CHAPITRE I

ETUDE DU COUPLAGE F/M AU SEIN DE MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE DE TITANE

- I.1 Renforts et matrices disponibles
- I.2 L'interaction F/M
- I.3 Phases interposables entre les filaments et la matrice
- I.4 Conclusion

Introduction

Les matériaux composites constitués d'une phase ductile au sein de laquelle des fibres à haute résistance mécanique sont alignées et réparties régulièrement, ont fait l'objet de nombreux travaux [1]. Ces études ont permis de distinguer les fonctions de la matrice, celles des fibres et d'apprécier l'importance des conditions de leur association. De ces dernières dépendent largement les caractéristiques et le comportement des composites lorsqu'ils sont soumis à diverses formes de sollicitations.

Les principaux critères qui nous ont guidés dans le choix des fibres sont (1) leurs caractéristiques mécaniques: la résistance à la rupture et le module d'Young les plus élevés possibles, (2) leur densité faible qui permettra l'allègement des structures, (3) la conservation à haute température de leurs propriétés mécaniques et (4) la stabilité du composé constitutif des fibres.

En ce qui concerne le choix de la matrice (1) ses propriétés mécaniques élevées, (2) sa densité faible mais surtout (3) sa température d'utilisation (600°C) nous ont permis de la sélectionner.

I.1 Renforts et matrices disponibles

I.1.1 Le renfort fibreux

Il a pour but d'améliorer de manière significative les caractéristiques mécaniques de la matrice. En particulier, il permet l'amélioration de:

- la résistance au fluage
- la résistance à la rupture aussi bien à température ambiante qu'à haute température
- la tenue à la fatigue mécanique.

Le renfort doit répondre à deux conditions essentielles:

- les besoins de l'industrie aéronautique impliquent que le renfort céramique puisse être mis sous forme de "radeaux"
- le procédé d'élaboration des composites doit être le plus aisé possible. Par conséquent, une souplesse pour l'association F/M ainsi qu'une souplesse de manipulation des renforts sont souhaitées.

Les renforts céramiques répondant à ces critères sont ceux de grand diamètre (100 à 200µm). Deux types de renforts commerciaux existent: (1) les fibres semi-continues monocristallines d'alumine obtenues par cristallogénèse et (2) les filaments (B, SiC) obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat (W, C) chauffé par effet joule.

Les caractéristiques mécaniques des différents renforts sont indiquées au **tableau I-1**. Elles dépendent d'une part de la méthode d'obtention du renfort et d'autre part du revêtement de surface des filaments.

Tableau I-1: LES RENFORTS CERAMIQUES

	Composition	Densité	Diamètre (μm)	Contrainte σ^R (MPa)	Rigidité E (GPa)	Temp. utilisation ($^{\circ}\text{C}$)	Paramètre de Weibull m	Réf.
Fibre semi- continue monocristal- line	Al_2O_3 (Saphikon)*	3,9	100	2250	350	1000		2
Filaments	Bore (W, C)	2,2 à 2,5	140	3000 à 3500	400	600	≈ 7	2
CVD	$\text{B}(\text{B}_4\text{C})$ (W)	2,5	140	4000	400	1000	≈ 19	2
	SiC (W, C)	3,2		3300	400	1000	≈ 7	2
	SCS6 (C)		140	3500 à 4500	400	1000	≈ 12	2

*: nom commercial

La fibre d'alumine présentant des caractéristiques moindres n'a pas été retenue, au profit des filaments CVD. Tous les filaments ayant reçu un revêtement de surface B₄C et carbone (B(B₄C), SCS6) présentent des modules de Weibull relativement élevés ($m > 10$) ainsi les valeurs des contraintes à la rupture σ^R sont faiblement dispersées [2]. Les renforts B(B₄C) et SCS6 sont intéressants pour leurs contraintes à la rupture élevées ($\sigma^R \approx 4000 \text{ MPa}$), en contrepartie les filaments de bore et de carbure de silicium non protégés présentent de médiocres propriétés ($\sigma^R \approx 3000 \text{ MPa}$, $m \approx 7$). Toutefois pour notre étude à caractère fondamental, nous nous sommes intéressés aux filaments ne présentant pas de revêtement de surface. Le bore peu réfractaire résiste moins bien à l'oxydation que le carbure de silicium. Un autre inconvénient majeur des renforts de bore est que leur contrainte à la rupture décroît dramatiquement lorsque la température augmente [3]. Ce phénomène existe également dans le cas des filaments de SiC, il est toutefois moins accentué [3].

Ainsi les filaments de SiC sont les matériaux idéaux pour le renforcement des métaux.

I.1.2 La matrice

Pour des applications structurales, une des fonctions essentielles de la matrice est d'assurer le transfert de la charge mécanique, appliquée sur le matériau, entre les fibres.

Les métaux, plus particulièrement les alliages de titane, sont les mieux adaptés pour une utilisation à moyenne température (600°C). Ils présentent des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées. Pour les alliages base titane conventionnels, les éléments d'alliage permettent de stabiliser la phase α ou β du titane. Le titane pur est de variété α au-dessous de 882°C et β au-dessus de cette température. L'addition des éléments d'alliage peut faire varier la température de transition de phase de l'alliage considéré, ainsi un domaine dans lequel deux phases sont présentes peut exister.

Ti-6Al-4V est un alliage $\alpha + \beta$ présentant une bonne stabilité chimique à haute température. Depuis de nombreuses années, il est l'alliage le plus utilisé dans les industries aéronautique et spatiale.

Beta 21S ($\beta 21S$) est un alliage β qui résiste bien à l'oxydation [4]. Le niobium, le vanadium et le molybdène stabilisent la phase β du titane.

Ti 1100 est un alliage α dont la microstructure n'évolue pas et qui peut être utilisable jusqu'à 650°C [4].

Sur le **tableau I-2** figurent les principales caractéristiques des matrices métalliques.

Le titane et ses alliages sont des matériaux dont les propriétés constituent le meilleur compromis entre les caractéristiques élevées, la densité moyenne et la température d'utilisation.

Notre étude portera donc sur les matériaux composites SiC/Ti ou SiC/alliage base titane.

Tableau I-2: LES MATRICES METALLIQUES

	Métal	Composition (% mass.)	Densité	Contrainte σ^R (MPa)	Rigidité E (GPa)	Temp. utilisation (°C)
Métaux légers et ultralégers	Mg		1,7	180	40	200
	Al		2,7	80 à 350	70 à 80	250
	Ti		4,5	480	110 à 120	450 à 600
	TA6V	Ti-6Al-4V		1000	100 à 120	450 à 600
	β 21S	Ti-15Mo-2,7Nb-3Al-0,2Si	5	1000		450 à 600
	Ti 1100	Ti-6Al-2,8Sn-4Zr-0,4Mo- 0,45Si-0,07O ₂ -0,02Fe	4,6	1000	130 à 150	450 à 600

I.1.3 Elaboration des matériaux composites

Le procédé d'élaboration doit permettre:

- (1) une répartition homogène du renfort de sorte que chaque filament soit entouré de métal et soit isolé de ses voisins, tout en limitant les dégradations chimiques et mécaniques
- (2) d'ajuster la fraction volumique du renfort
- (3) de réaliser des composites possédant des matrices de natures chimiques différentes
- (4) de contrôler la liaison interfaciale F/M.

Les travaux reportés sur les composites SiC/Ti font état essentiellement de deux méthodes d'élaboration: la voie liquide et la voie solide. La voie liquide c'est à dire la pulvérisation plasma est agressive (choc thermique). Toutes les méthodes d'élaboration par voie solide reposent sur la déformation plastique du métal à chaud et la diffusion à l'état solide. La voie solide s'applique spécifiquement aux matrices à point de fusion élevé et est plus facile à mettre en oeuvre pour les filaments de grand diamètre [2, 3]. La voie gazeuse peut être néanmoins envisagée pour l'élaboration des composites SiC/Ti.

- Peu de travaux concernant l'élaboration de composites SiC/Ti par la voie gazeuse ont été reportés. Le procédé disponible est la métallisation par pulvérisation cathodique (Annexe 1). Grâce à un tel procédé H. DUDEK revêt des filaments de carbure de silicium d'un alliage de titane (Ti-6Al-4V) d'une trentaine de microns d'épaisseur [5]. L'ensemble est ensuite inclus par compression à chaud dans une matrice de même composition. Il montre par une étude mécanique que la résistance d'un tel matériau est légèrement inférieure à celle de l'alliage non renforcé.

- Le dépôt plasma, procédé en continu, consiste à projeter une poudre métallique à travers une zone chaude d'une torche plasma. Ainsi, la matrice pulvérisée sous forme de gouttelettes est simultanément projetée sur les filaments de SiC (**Fig I-1**). Le temps de solidification des gouttelettes est très court (100 μ s pour SiC/Ti [6]) et le matériau ne présente pratiquement pas de zone de réaction. Les techniques de pulvérisation plasma sont complexes, elles sont influencées par la forme du substrat, la nature et la composition du matériau à déposer ainsi que par les paramètres de dépôt (**Fig I-2**) [7].

- Les paramètres d'élaboration mis en jeu par la voie solide (pression, température, temps) conduisent à des phénomènes opposés qu'il convient de maîtriser. En effet, la température doit être la plus basse possible et son temps d'action le plus court possible pour minimiser les dégradations thermochimiques. Toutefois, ces deux facteurs doivent être suffisamment importants pour assurer l'adhésion F/M par diffusion à l'état solide.

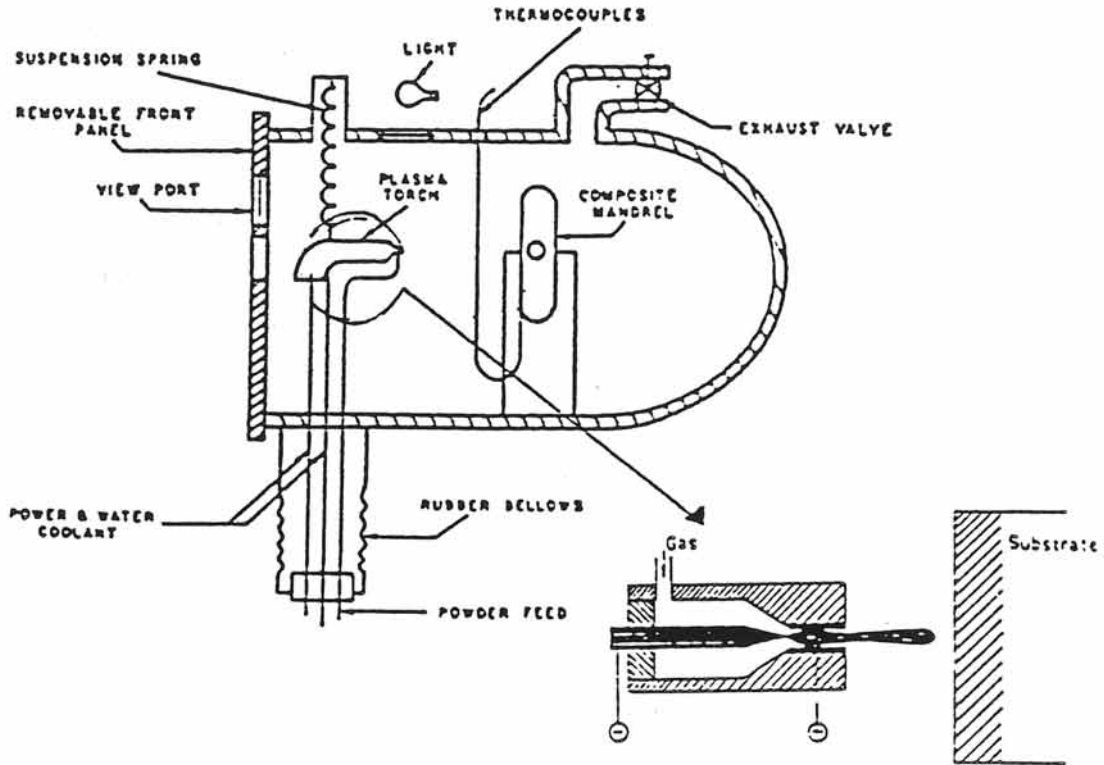


Fig I-1: Procédé de pulvérisation plasma.

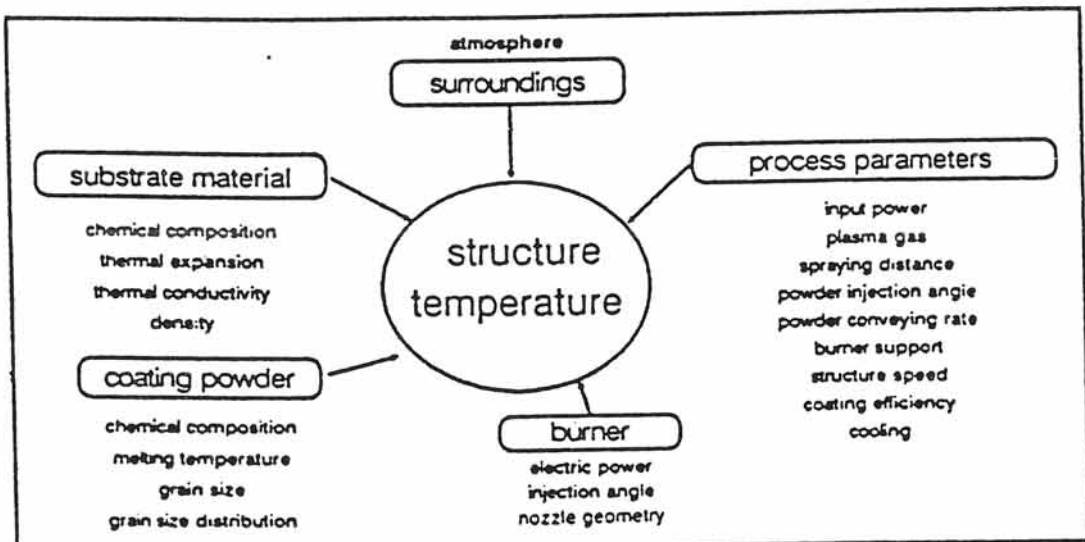


Fig I-2: Paramètres à prendre en compte lors de la pulvérisation plasma [7].

La valeur de la pression est choisie de telle sorte qu'elle permette la déformation plastique de la matrice, en évitant tout endommagement des renforts filamenteux.

Le colaminage dérive de la compression à chaud: une préforme "sandwich" de filaments et de feuillards métalliques est comprimée et déroulée entre deux rouleaux chauffés. Ce procédé permet également de faire varier la composition de la matrice ainsi que la fraction volumique du renfort. De plus, la réaction de densification étant rapide (1s pour SiC/Ti laminé à 980°C), la dégradation chimique du renfort due à la diffusion à l'état solide est minimisée. Toutefois, une dégradation mécanique due à la compression est possible.

La métallurgie des poudres est peu utilisée dans le cas des filaments. H. DUDEK reporte que des composites SiC/Ti-6Al-4V peuvent être obtenus à partir de poudre de Ti-6Al-4V et de filaments de SiC par compactage puis frittage à 930°C pendant 3 heures [5]. Bien que la composition de la matrice soit ajustable et la fraction volumique du renfort variable, ce procédé conduit à la dégradation du renfort lors du compactage. En effet, H. DUDEK indique que la résistance à la rupture d'un matériau SiC/Ti-6Al-4V ainsi élaboré est inférieure à celle de la matrice Ti-6Al-4V non renforcée [5].

Le procédé le plus particulièrement utilisé pour l'enrobage de filaments, de SiC revêtus, par une matrice de titane est la compression à chaud [2, 3]. Le principe de cette méthode d'élaboration est le suivant: dans une enceinte métallique maintenue sous vide, on comprime ($P \approx 100\text{MPa}$) une préforme "sandwich" constituée de couches successives de feuillards métalliques et de monocouches de filaments. Un tel procédé présente de nombreux avantages. Outre le fait de conduire à une bonne adhésion F/M, il s'applique à tout type de matrice et de renfort, dont on peut modifier la fraction volumique. Il présente toutefois l'inconvénient dans le cas du titane de nécessiter l'utilisation d'une atmosphère contrôlée.

I.2 L'interaction F/M

Le développement des matériaux composites à matrice métallique (MCM) reste limité car ils constituent des systèmes hors-équilibre thermodynamique et de ce fait des réactions aux interfaces F/M ont lieu. De telles interactions entre les renforts fibreux et la matrice conduisent généralement à l'endommagement des deux constituants et portent donc préjudice aux propriétés des MCM. De plus, elles limitent la température d'utilisation de ces MCM. La matrice initialement ductile se fragilise par la diffusion d'atomes provenant du renfort (formation de TiC par exemple). L'apparition de microfissures à la surface du renfort affaiblit ses caractéristiques. Ces phénomènes de diffusion sont à l'origine de l'apparition de défauts de taille variable à la surface des filaments. La résistance à la rupture des filaments reste constante et élevée jusqu'à ce que les défauts atteignent une taille critique. Au-delà de cette taille critique, la résistance des filaments ainsi que celle du composite décroît.

I.2.1 L'interaction SiC/Ti

De nombreuses études [9-13] de ce couple de diffusion ont été menées à la fois sur substrats plans et sur substrats cylindriques. Les différents résultats sont reportés au **tableau I-3**. Ces travaux font essentiellement apparaître la formation du composé ternaire Ti_3SiC_2 au contact du substrat de SiC et de carbure de titane ou de $Ti_5Si_3(C)$: solution solide d'insertion de carbone dans Ti_5Si_3 .

I.2.2 Les techniques d'investigation

De nombreux auteurs ont montré [4, 14, 15], à partir d'observations en microscopie, que l'épaisseur moyenne \bar{x} de la zone de réaction F/M suit une loi dérivant de la loi de Fick:

$$\bar{x} = a + k\sqrt{t} \quad (1)$$

avec t : durée du traitement thermique
 k^2 : a les dimensions d'un coefficient de diffusion.

Cette réaction est activée thermiquement et suit une loi d' Arrhénius:

$$\bar{x} = k_0 \sqrt{t} \exp\left(\frac{-Q}{2RT}\right) \quad (2)$$

avec k_0 : constante de normalisation
 Q : énergie d'activation apparente
 R : constante des gaz parfaits ($R=1,9872$ cal/K.mol).

Cette relation permet à la fois de comparer les cinétiques de croissance de l'épaisseur de l'interface de plusieurs composites et de prédire cette épaisseur pour toute température et durée du maintien à haute température si Q et k_0 sont connus.

La nature et la composition des phases qui résultent de la diffusion entre les fibres et la matrice peuvent être estimées en première approche à l'aide des données thermodynamiques (ΔG^0_f , T) et des diagrammes de phases. Quelques études thermodynamiques concernant le système C-Si-Ti ont été effectuées [9, 16, 17]. Elles ont permis d'estimer d'une part les enthalpies libres des phases Ti_3SiC_2 et $Ti_5Si_3(C)$ à $1200^\circ C$ pour lesquelles aucune valeur fiable n'était disponible et d'autre part de déterminer les diagrammes C-Si-Ti à $1100^\circ C$, $1200^\circ C$ et $1250^\circ C$.

Tableau I-3: COUPLES DIFFUSIONNELS SiC/Ti

Caractéristiques du couple diffusionnel	Température (°C)	Durée (h)	Système après réaction	Réf
SiC/Ti Surfaces planes, couple diffusionnel infini	1250	75 150	SiC / T ₁ / T ₂ + TiC _{1-x} / T ₂ / TiC _{1-x} / Ti SiC / T ₁ / T ₂ + TiC _{1-x} / T ₂ / Ti	[9]
SiC (10% en poids de Si) / Ti	1250	75 150	SiC / T ₁ / T ₂ / T ₂ + TiC _{1-x} / Ti SiC / T ₁ / T ₂ + TiC _{1-x} / TiC _{1-x} / Ti	[9]
SiC / Ti ₅ Si ₃	1250	100	SiC / T ₁ / TiSi ₂ / TiSi+T ₂ / Ti ₅ Si ₄ / Ti ₅ Si ₃	[9]
SiC / TiSi	1250	100	SiC / T ₁ / T ₂ + TiSi ₂ / TiSi	[9]
SiC / Ti surfaces planes, couple diffusionnel infini	1200	1 à 100	SiC / T ₂ + TiC _{1-x} / Ti	[10]
SiC (cylindre Ø = 6mm, L = 9mm; 8,3% en poids Si) / Ti (0,02% en poids C)	1200 1000-1100	< 4h > 4h < 4h > 4h	SiC / TiC / T ₂ + TiC _{1-x} / T ₂ / Ti SiC / T ₁ / TiC _{1-x} / T ₂ + TiC _{1-x} / T ₂ / Ti SiC / TiC / T ₂ + TiC _{1-x} / T ₂ / Ti ₃ Si / Ti SiC / T ₁ / TiC _{1-x} / T ₂ + TiC _{1-x} / T ₂ / Ti ₃ Si / Ti	[11]
SiC (cylindre Ø = 6mm, L = 9mm; 8,3% en poids Si) / Ti (0,2% en poids C)	1200	> 4h	SiC / T ₁ / T ₁ + TiSi / TiSi / T ₂ / Ti	[12]
SiC : fibre (Ø = 140µm âme C : Ø = 35 µm revêtue C : 3,6µm) / Ti	950	100h à 300h	SiC / T ₁ / T ₂ + TiC _{1-x} / TiC / Ti	[12]
SiC : fibre (Ø = 100µm âme W : Ø = 12µm) / Ti	950	100h à 300h	SiC / T ₁ / T ₂ + TiC _{1-x} / T ₂ / Ti	[12]
SiC : fibre (Ø = 140 µm âme C : Ø = 35 µm revêtue Si) / Ti	950	~ 200	SiC / T ₁ et/ou T ₂ / T ₂ + TiC _{1-x} / TiC _{1-x} / Ti ₃ Si / Ti	[13]

avec T₁ = Ti₃SiC₂T₂ = Ti₅Si₃(C)

I.2.3 Comment réduire l'interaction F/M?

De nombreux auteurs ont montré [2, 4, 12, 18-21] que la formation d'une zone interfaciale fragile entre des filaments de SiC et une matrice de titane dégrade les propriétés mécaniques des filaments par la présence de défauts à la surface des renforts.

Plusieurs façons de réduire ces réactions à l'interface F/M existent: (1) revêtir le renfort d'une barrière de diffusion, (2) ajuster les paramètres d'élaboration (3) modifier la composition chimique de la matrice ou du renfort et (4) réaliser un renfort adapté à la matrice.

Dans ce paragraphe, nous décrivons les différentes méthodes de revêtement des renforts, discuterons de leurs avantages et inconvénients pour enfin conclure sur les méthodes de traitement de surface des filaments et d'élaboration des composites choisies.

I.2.3.1 Les techniques de revêtement des filaments

Les deux paramètres importants pour la réalisation de revêtements sont la température et la pression à laquelle on travaille. Ils déterminent les propriétés des revêtements mais aussi l'équipement utilisé. Les gammes de température et de pression des différentes techniques de traitement de surface par voie gazeuse sont reportées à la **figure I-3** [22]. Ces techniques sont le dépôt chimique et le dépôt physique par voie gazeuse (CVD et PVD). Par ailleurs, la voie liquide peut être envisagée.

a. CVD

C'est un procédé au cours duquel un matériau solide, obtenu à partir d'une réaction chimique à l'état gazeux, est déposé à la surface d'un substrat chauffé [22, 23]. Des températures élevées sont nécessaires pour former le revêtement (800-1200°C), si bien que plusieurs réactions à l'état solide peuvent avoir lieu durant le procédé (recristallisation, croissance de grains...). Ainsi la microstructure du revêtement varie en fonction des paramètres de dépôt (température du substrat, composition du mélange réactionnel, pression dans l'enceinte, débit des gaz...).

Il existe d'autres procédés CVD moins conventionnels tels que la CVD réactive (RCVD) et la CVD assistée par plasma (PACVD).

Aucune publication concernant le revêtement de filaments de SiC par la CVD réactive n'a été reportée. Toutefois cette technique a été utilisée par VINCENT et al.[24] pour maîtriser la réaction entre des fibres de carbone et une matrice d'aluminium en les revêtant par du carbure de silicium. La RCVD se distingue de la CVD classique par le fait que la phase gazeuse réagissante ne contient pas tous les constituants de la couche formée; par exemple pour une couche de carbure de silicium; le carbone provient du substrat [24]. La phase gazeuse n'est constituée que d'un mélange de chlorures de silicium (SiCl_4) et d'hydrogène.

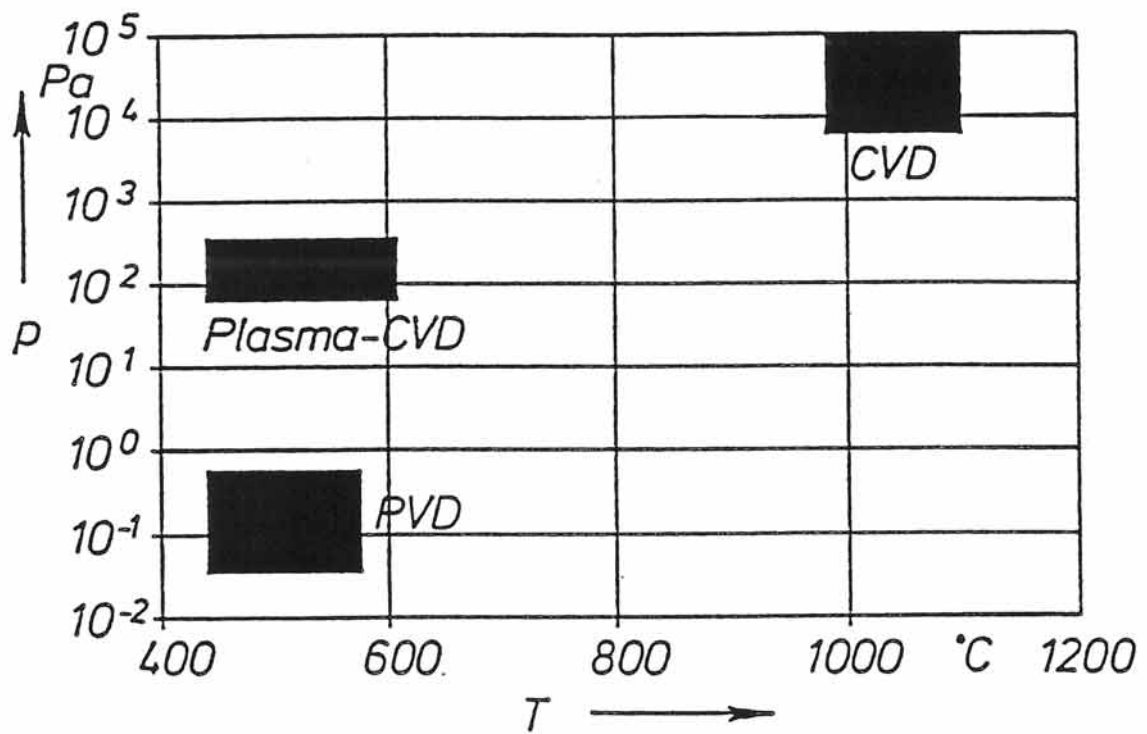


Fig I-3: Gammes de pression et de température de différentes méthodes de revêtement par voie gazeuse [22].

Au cours du procédé assisté par plasma (PACVD), le mélange réactif gazeux maintenu à basse pression ($\approx 100\text{Pa}$) est exposé à un plasma hors-équilibre dont la température des électrons est plus élevée que celle des ions et des particules neutres (Fig I-4) [22]. Dans le plasma, la température du gaz et son excitation pouvant varier indépendamment, les réactions chimiques peuvent avoir lieu bien que la température ne soit pas assez élevée pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

Les avantages du procédé CVD sont: une uniformité des films même lorsque les substrats sont de formes complexes, une porosité résiduelle des films limitée (densité maximale) et un équipement relativement simple. Il permet également d'obtenir des revêtements de matériaux haute température (carbures, céramiques..). Le traitement de surface de fibres à grande vitesse à la pression atmosphérique est possible [23]. Y. LEPETITCORPS a montré que les propriétés mécaniques des filaments diminuent lorsque la température croît [2]. Par conséquent, tout procédé de revêtement se faisant à haute température dégradera mécaniquement le renfort. Les températures exigées pour réaliser des revêtements de filaments par CVD restent élevées (900°C à 1200°C), toutefois elles peuvent être abaissées grâce à l'assistance du plasma.

b. PVD

Une vue d'ensemble des procédés de revêtement par PVD est donnée à la **figure I-5**. Il existe essentiellement deux méthodes de traitement de surface: la pulvérisation cathodique et l'évaporation pour lesquelles la microstructure des couches varie avec la pression dans l'enceinte [25].

La technique de pulvérisation cathodique est décrite en annexe 1.

L'évaporation consiste à obtenir le dépôt d'un film par condensation de la vapeur sur un substrat maintenu à une température inférieure à celle de la vapeur. Pour les métaux réfractaires et de transition, l'utilisation d'un canon à électrons est impérative. Les sources métalliques sont placées dans des creusets en cuivre refroidis par une circulation d'eau. Les électrons provenant d'un filament porté à haute température sont accélérés par une tension ($\approx 10\text{KV}$) et viennent frapper la surface de la source à évaporer. Cette source est balayée par le faisceau d'électrons afin que le dépôt soit uniforme.

La pulvérisation cathodique et l'évaporation sont des techniques contrôlables [6]. La composition des films déposés est proche de celle des cibles ou des sources. Par conséquent, la pureté des films dépend de celle des cibles ou des sources. Les couches déposées sont uniformes. Toutefois les films déposés par de tels procédés peuvent présenter des porosités qui constituent des pièges pour des gaz tels que l'argon et l'oxygène. Par conséquent, ils peuvent présenter des impuretés interstitielles.

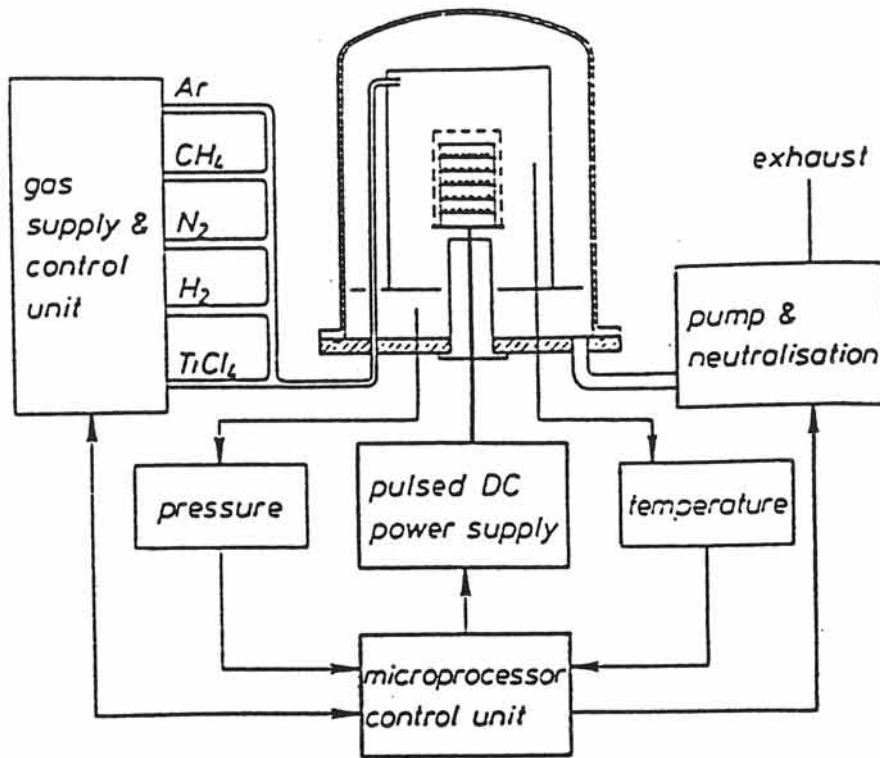


Fig I-4: Dépôts de carbure et de nitrure de titane par PACVD [22].

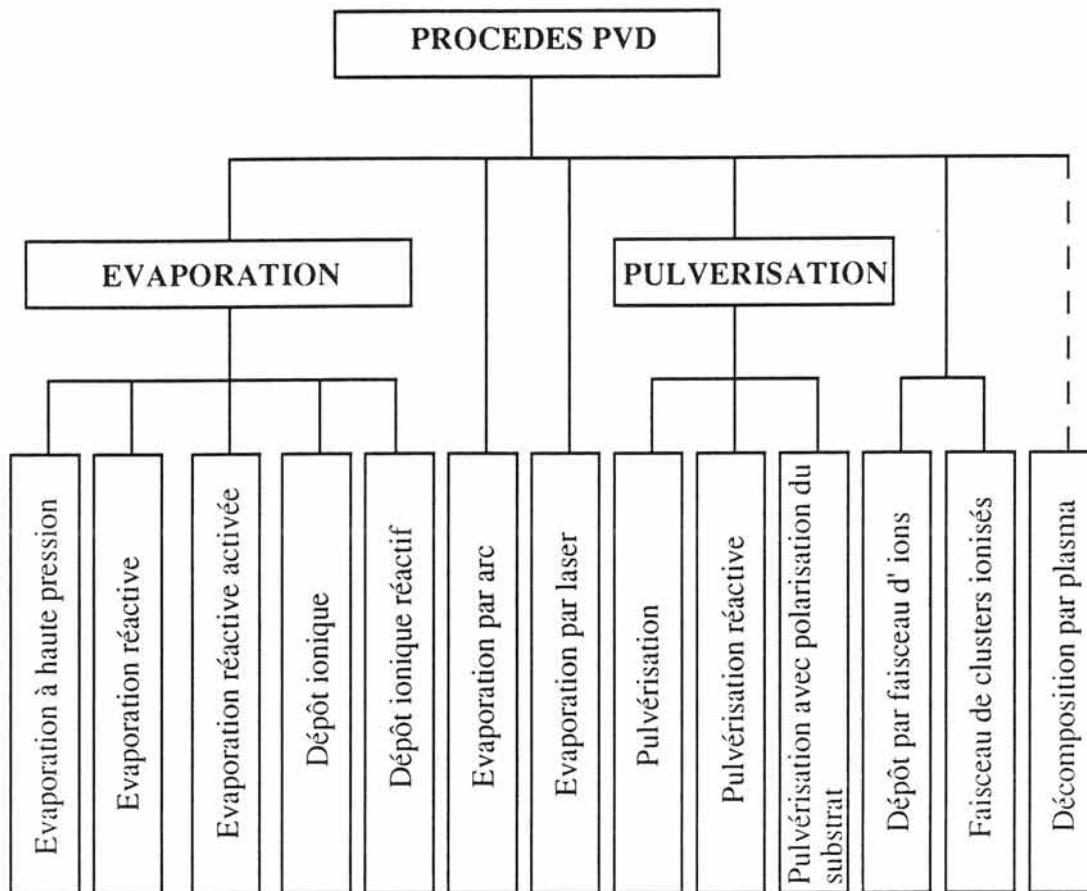


Fig I-5: Procédés de revêtement par PVD.

I. LOMBAERT constate également que la taille des grains d'une couche évaporée est dispersée ainsi les contraintes mécaniques au sein d'une telle couche sont variables [26]. De plus des désorganisations de réseaux sont observées et les surfaces des films évaporés sont plus rugueuses que celles des films pulvérisés.

Ces procédés, en particulier la pulvérisation cathodique, offrent des avantages certains par rapport à la CVD bien que les vitesses de dépôt soient plus lentes. Ces avantages résident essentiellement dans le contrôle des paramètres de dépôt (température du substrat, morphologie du dépôt) qui sont à l'origine des propriétés physico-chimiques des couches déposées.

c. Revêtement par un métal liquide suivi par une oxydation

H. KAO et al. ont développé une barrière de diffusion d'oxyde de magnésium (MgO) pour ralentir la réaction entre des filaments de carbure de silicium ou de bore enrobés dans un alliage de titane et permettre une bonne adhésion entre ces deux phases [27]. Ce revêtement (2 à 3 μ m) se fait en trois étapes:

- pré-revêtement des filaments CVD par la silice (50nm) pour faciliter le mouillage par le magnésium fondu et l'adhésion entre les renforts et le magnésium fondu

- immersion des filaments recouverts de silice dans un bain métallique Mg-Sn fondu (T=600°C) sous argon pendant 30 à 900s.

- oxydation à l'air de la couche de magnésium (T=250°C) pendant 5min.

La surface des filaments revêtus est lisse. Aucun décollement du dépôt (1,2 μ m) n'a été observé.

Cette voie est intéressante mais plus difficile à maîtriser quant à la composition chimique finale du dépôt et nécessite une étape supplémentaire par rapport aux autres méthodes.

I.2.3.2 Les principales barrières de diffusion

Des tentatives pour limiter l'interaction F/M donc pour améliorer la compatibilité chimique entre les filaments de SiC et la matrice de titane ont été réalisées. Le revêtement des filaments de SiC, bien qu'étant une étape supplémentaire dans la fabrication du matériau composite, s'avère nécessaire pour les systèmes SiC/Ti. Dans le cas des matériaux composites qui nous intéressent, des revêtements d'oxydes, de carbone (+ SiC), de carbure, de nitrure ou de diborure de titane ont été étudiés et certains d'entre eux sont commercialisés (C, TiB₂).

a. Les oxydes

Grâce à des observations microscopiques réalisées sur des composites SiC/MgO/Ti-6Al-4V, H. KAO et al. [27] ont montré après un traitement thermique de 6 heures à 900°C,

qu'il n'y a pratiquement pas de zone de réaction entre les filaments et la matrice et la couche de MgO reste intacte.

Des barrières de diffusion d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) ont été développées par R. MEHAN et al. dans des composites SiC/Ni et par R. KIESCHKE et al. dans les composites SiC/Ti pour ralentir la réaction entre la céramique et le métal [6, 28-30]. De tels revêtements ont été obtenus par pulvérisation cathodique. Dans le cas des composites SiC/Ti, les auteurs ont montré qu'une épaisseur minimale de la couche d'oxyde (environ $0,5\mu m$) est nécessaire pour améliorer la compatibilité chimique entre les filaments de SiC et la matrice.

Une double et une triple barrières de diffusion (Y/Y_2O_3 et $Y_2O_3/Y/Y_2O_3$) ont été développées par R. KIESCHKE et al. pour tenter de pallier l'effet nocif des interfaces fragiles. La couche métallique ductile (Y) permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques du matériau composite en empêchant la propagation de fissures dans les filaments. A partir de filaments préalablement revêtus par pulvérisation cathodique réactive d'une cible d'yttrium, des composites de type SiC/Y/ Y_2O_3 /Ti (CI) et SiC/ Y_2O_3 /Y/ Y_2O_3 /Ti (CII) ont été élaborés par compression à chaud. Après avoir maintenu le composite CI à $800^\circ C$ pendant 50 heures, la zone de réaction a une épaisseur d'environ $2\mu m$. Les profils de concentration révèlent que l'yttrium diffuse dans les filaments de SiC par les joints de grains où se trouve localisé de l'oxygène dont la provenance n'a pas été définie. La double barrière Y/Y_2O_3 n'a pas la stabilité escomptée vis à vis du carbure de silicium et du titane [6, 29]. Cependant le matériau composite CII maintenu à $950^\circ C$ pendant 2 heures ne présente pratiquement pas de zone de réaction.

En résumé, les revêtements d'oxydes (Y_2O_3 , MgO) susceptibles d'être stables vis à vis du renfort et de la matrice sont envisageables pour les matériaux composites SiC/Ti en vue de l'amélioration de la compatibilité chimique entre ces deux derniers. Toutefois du point de vue mécanique, ces oxydes enclins au décollement ou à la microfissuration sont fragiles, or une barrière simple d'oxyde fragile limite les propriétés mécaniques du matériau composite SiC/oxyde/Ti correspondant [31].

b. Le pyrocarbone en tant que barrière sacrificielle

Des filaments de carbure de silicium revêtus d'un film CVD riche en carbone (filaments SCS) ont été développés par AVCO (USA). Le revêtement de surface est constitué d'un mélange SiC+ C (60%) de 2 à $4\mu m$ d'épaisseur [14].

Les résultats publiés jusqu'à présent concernent des alliages de titane (Ti-6Al-4V) et ont donné des résultats très intéressants tant que le revêtement de pyrocarbone n'était pas totalement consommé [15].

L'étude mécanique menée par F. WAWNER et W. WHATLEY [4] sur des filaments bruts de dépôt et sur des filaments obtenus après dissolution de la matrice (le composite

ayant préalablement subi des traitements thermiques à 900°C pour des durées variant de 1 à 7 heures) révèle essentiellement deux points:

- les filaments ayant reçu un traitement de surface de carbone enrichi en SiC de 2µm (filaments de référence FI) présentent une résistance à la rupture moyenne supérieure à celle des filaments nus de carbure de silicium (4300MPa contre 3340MPa) [2]. Par contre, dans le cas d'un revêtement de carbone plus épais (4µm, filaments de référence FII ou filaments SCS6), les résistances sont comparables.

- après un traitement thermique à 900°C, les deux types de filaments ont des comportements mécaniques très différents. F. WAWNER et W. WHATLEY notent une baisse d'environ 10% de la résistance à la rupture des filaments FI recuits pendant 7 heures (2900MPa contre 3300MPa avant le traitement thermique). Par contre pour les filaments FII, la dégradation de cette résistance est plus importante pour un recuit moins long (4300MPa contre 3200MPa après un traitement thermique d'une heure). Ils expliquent cette différence de comportement par des différences d'adhésion entre le revêtement et le renfort et/ou la zone de réaction.

Y. LEPETITCORPS et al. [32] ont montré par une étude mécanique (test de fragmentation) que l'adhésion dépend du traitement de surface des filaments. Deux renforts de SiC se différenciant par l'épaisseur du revêtement de surface ont été étudiés (SiC-4: 3000Å et SCS-6N: 4µm). La contrainte interfaciale de cisaillement, caractéristique de l'adhésion F/M, est plus élevée pour le revêtement peu épais (SiC-4). L'adhésion est moins importante pour le filament SCS-6N.

De plus, il a été montré par une étude cinétique réalisée pour les matériaux SCS6/Ti-6Al-4V que la diffusion se fait en deux étapes [4]. La loi de variation $x = k\sqrt{t}$ présente deux pentes suivant la durée du traitement. Pour des temps inférieurs à 25 heures à 900°C, k_1 vaut $0,068\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$ et pour des temps plus longs ($t > 25$ heures) k_2 est égale à $0,014\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$. Cette dernière valeur a également été mise en évidence par P. MARTINEAU pour le matériau SiC/Ti-6Al-4V dont les filaments ne sont pas protégés [13, 14]. Il existe donc deux mécanismes de diffusion. Ces derniers ont été observés par Y. LE PETITCORPS [32, 33] pour un composite SCS6/Ti-6Al-4V. Le mécanisme proposé est le suivant: les atomes de titane réagissent avec le revêtement de carbone, il y a alors formation du carbure de titane (première pente). Ce carbure joue le rôle de barrière qui ralentit la diffusion des atomes de titane et ceux du renfort (deuxième pente). De plus l'aluminium réagit avec le titane pour former un composé intermétallique (Ti_3Al) qui est moins réactif que le titane. Après de longs recuits, les atomes de silicium peuvent néanmoins diffuser vers la matrice, des siliciures de titane sont alors formés.

Cette cinétique de diffusion en deux étapes a également été observée par I. HALL et al. [34] pour des composites SCS6/Ti-6Al-4V recuits sous vide à 1000°C. Pour des durées de

traitement thermique inférieures à 10 heures, il note une valeur de la pente égale à $0,064 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$ et pour des durées longues ($t > 10$ heures) une pente de l'ordre de $0,03 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$. Cette dernière valeur est proche de celle proposée par P. MARTINEAU pour SiC/Ti-6Al-4V à la même température ($0,04 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$).

En résumé, une protection sacrificielle de carbone ne permet de limiter la dégradation de la résistance à la rupture des filaments que si son épaisseur est suffisante. On peut en augmentant l'épaisseur de cette protection réduire cette dégradation, mais les propriétés transverse du matériau sont alors encore plus médiocres.

c. Les nitrure et carbure de titane

S. KUO et al. ont étudié des revêtements de nitrure et de carbure de titane pour tenter d'augmenter la compatibilité chimique entre le renfort de carbure de silicium (sous forme de poudres, whiskers ou fibres) et un métal (Al, Ti) [35]. Ces dépôts sont obtenus en trois étapes:

- revêtement de la surface du renfort par une phase résistant à la diffusion du carbone du carbure de silicium (SiO_2 par exemple)
- revêtement de la surface de la silice par du titane
- nitruration de la couche de titane.

Ces auteurs ont montré en mesurant la pression d'infiltration de l'aluminium liquide dans une préforme de renforts de SiC ainsi traités, que TiN permet de faciliter le mouillage des renforts par le métal et prévient de plus les interactions chimiques entre SiC et le métal.

M. CAILLET et al. [36], pour tenter d'améliorer la résistance à l'oxydation du titane métallique, ont développé des matériaux du type Ti/TiC/SiC. Ces matériaux ont été obtenus par carburation, à 1100°C pendant 45 minutes en présence de méthane, de substrats plans de titane (formation TiC). Cette carburation est suivie d'une siliciuration à 1100°C pendant 45 minutes en présence de SiH_4 (formation SiC). La résistance à l'oxydation de ce matériau a été éprouvée par des traitements thermiques entre 800 et 900°C pour des durées allant jusqu'à 40 heures. Les courbes d'analyses thermogravimétriques montrent que la couche de SiC permet de limiter l'oxydation de la matrice de titane. Le mécanisme de diffusion proposé par ces auteurs fait apparaître que TiC ne constitue pas une "bonne" barrière de diffusion.

d. Le diborure de titane

C. M. WARWICK et al. ont développé des filaments SiC/C/TiB₂ pour limiter la dégradation chimique et la dégradation mécanique du SiC lors de l'élaboration du matériau composite [37]. Ces revêtements de carbone et de diborure de titane ont été obtenus par CVD. Le carbone est destiné à augmenter la résistance à la rupture du filament et à l'isoler de

toute réaction avec le titane. Le deuxième est destiné à ralentir la dégradation chimique du revêtement de carbone pendant la consolidation du composite.

Par une étude cinétique comparative ces auteurs [37] ont montré que la diminution de l'épaisseur du revêtement de carbone est plus lente pour ce filament (SiC/C/TiB₂) que pour le filament SCS6 décrit précédemment. Ils ont expliqué cette différence de comportement par un gradient en titane plus faible à travers la couche de TiC formée entre le carbone et le TiB₂, ce gradient étant plus important entre le carbone et l'alliage de titane dans le cas du filament SCS6.

I.2.3.3 Les éléments d'alliage dans la matrice

L'ajout d'impuretés métalliques telles que le vanadium, l'aluminium ou le molybdène, est une solution qui a été envisagée pour améliorer la compatibilité chimique entre les filaments de SiC et la matrice.

P. MARTINEAU et al. ont étudié le rôle de la composition chimique de la matrice sur la cinétique de diffusion à l'interface F/M [12]. Pour cela, ils ont comparé des matériaux composites SiC/Ti et SiC/Ti-6Al-4V. Les éléments d'alliage (Al, V) réduisent la vitesse de réaction en contribuant à diminuer le gradient de concentration de titane près de l'interface, cette diminution étant due au rejet des atomes d'aluminium dans la matrice et à la formation de Ti₃Al.

D. GUNDEL et F. WAWNER ont également étudié l'influence de la composition chimique de la matrice sur la cinétique de diffusion à l'interface SCS6 (filaments de SiC revêtus d'une couche constituée de carbone et de SiC)/alliage de titane à 1000°C [15]. Les éléments d'alliage sont Al, V, Mo, Si, Sn et Nb. Ils ont montré que la diffusion est d'autant plus lente que le pourcentage d'impuretés métalliques contenues dans le titane augmente. La diffusion la plus lente a été obtenue dans le cas d'un alliage Ti-14Al-21Nb renforcé par des filaments de SiC (SCS6).

I.3 Phases interposables entre les filaments et la matrice

Comme nous l'avons signalé, lorsque les matériaux composites SiC/Ti sont utilisés en température, la zone de réaction est constituée de siliciures et de carbure de titane qui lorsque ces phases se forment de façon aléatoire fragilisent le composite [2, 12, 20, 21]. **On se propose dans ce travail d'interposer, entre les renforts et la matrice, des interphases synthétiques de même type que celles qui se formeraient spontanément, mais dont les morphologies seraient maîtrisées avec soin de manière à prévenir les amorces de fissures.**

Les propriétés mécaniques et physiques des siliciures et du carbure de titane sont reportées au **tableau I-4**. Le titane et le SiC sont donnés pour mettre en évidence les gradients de propriétés qui existent entre les constituants du matériau composite.

Tableau I-4: CARACTERISTIQUES MECANQUES ET PHYSIQUES DES CONSTITUANTS SE TROUVANT DANS LES MATERIAUX COMPOSITES SiC/Ti

Matériau	Système cristallin	Groupe Spatial	Masse volumique (g/cm ³)	Coef. dilat. x 10 ⁻⁶ (K ⁻¹)	Contrainte σ^R (MPa)	Module E (GPa)	ϵ^R (%)	Réf
β SiC	cub.	F43m	3,22	4,5	3340	386	0,50 à 1	31
Ti ₃ SiC ₂	hex.	P6 ₃ /m m c	4,53	9,2	1200 à 1500			38
TiC _{1-x}	cub.	Fm3m	4,91	7,7	1350	450	0,30	39
TiSi ₂	orth.	Fddd (C54)	4,07	10 à 12	1190	265	0,45	31
Ti ₅ Si ₃	hex.	P6 ₃ /m c m	4,36	7 à 11	1500	235	0,64	31
Ti	hex.	P6 ₃ /m m c	4,54	8 à 9	480	110	20	31

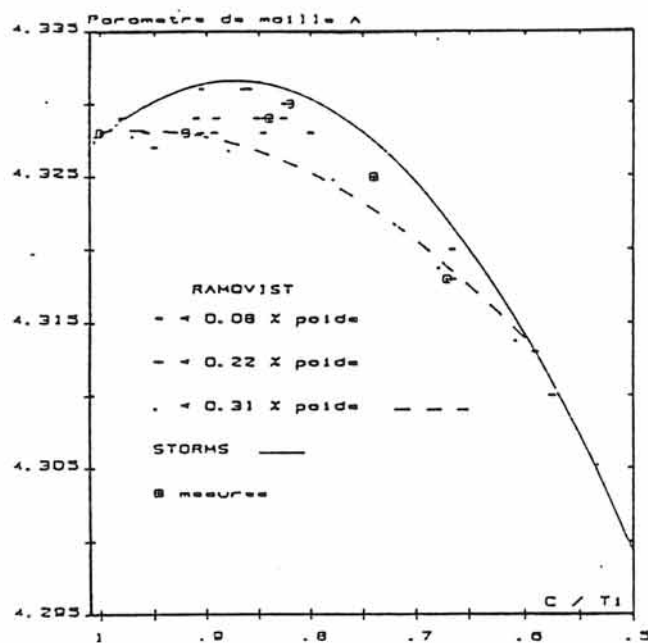


Fig I-6: Variation du paramètre de maille du carbure de titane TiC_{1-x} en fonction de x [39].

P. MARTINEAU et al. [12] ainsi que d'autres auteurs [9] ont montré que les phases se formant spontanément à l'interface SiC/Ti sont essentiellement le carbure de titane TiC_{1-x} , le composé Ti_3SiC_2 et le siliciure de titane $Ti_5Si_3(C)$. **La stabilité thermodynamique et les caractéristiques thermomécaniques de ces phases sont les critères qui nous ont guidé dans le choix des interphases.**

I.3.1 Critères thermodynamiques

Comme nous l'avons vu précédemment (**Tableau I-3**), le chemin diffusionnel le plus conforme aux expériences est $SiC/Ti_3SiC_2/Ti_5Si_3(C) + TiC_{1-x}/Ti_5Si_3/Ti$. En tout état de cause, au contact du filament on retrouve toujours le composé ternaire Ti_3SiC_2 qui cristallise dans le système hexagonal (**Tableau I-4**). Les différentes méthodes de revêtement ne permettent pas d'obtenir aisément des composés ternaires Ti_3SiC_2 et $Ti_5Si_3(C)$, par conséquent on ne peut pas choisir un chemin diffusionnel imposé par des critères thermodynamiques mais on peut opter pour une succession de phases deux à deux en équilibre thermodynamique. Ce n'est pas la solution idéale mais elle constitue le meilleur compromis entre les critères de stabilité thermodynamique et les possibilités expérimentales. Ces phases peuvent être le carbure de titane et les siliciures de titane.

I.3.1.1 Le carbure de titane

Le carbure de titane TiC_{1-x} qui présente un large domaine de non-stoechiométrie [39] correspondant à des lacunes de carbone. Ce carbure de symétrie cubique cristallise dans le groupe spatial $Fm\bar{3}m$, son paramètre de maille varie avec x (**Fig I-6**) [39]. Présentant la déformation à la rupture la plus faible, il est le matériau le plus fragile (**Tableau I-4**). Compte tenu de ces caractéristiques mécaniques, toute variation thermique au sein du couplage $SiC/TiC_{1-x}/Ti$ entraînera la microfissuration du revêtement de carbure de titane.

I.3.1.2 Les siliciures de titane

Le siliciure de titane $Ti_5Si_3(C)$, solution solide d'insertion du carbone dans la structure Ti_5Si_3 (au maximum 11% atomique), se forme également spontanément à l'interface SiC/Ti. Peu de données mécaniques concernant cette phase existent. Sa structure et son groupe spatial sont proches de ceux de Ti_5Si_3 . Le siliciure de titane est, parmi les phases spontanément formées, le matériau le moins fragile et peut être envisagé comme interphase. W. WAKELKAMP indique qu'à l'interface SiC/ Ti_5Si_3 d'autres siliciures tels que $TiSi_2$, $TiSi$ et Ti_5Si_4 sont formés après un traitement thermique de 100 heures à 1250°C [9]. Il semble donc qu'une solution consisterait à interposer successivement entre les filaments de carbure de silicium et la matrice de titane tous les siliciures précédemment cités et à réaliser donc un "interphasage" multiple $SiC/TiSi_2/TiSi/Ti_5Si_4/Ti_5Si_3/Ti(Si)$. En effet, SiC est en

équilibre avec le composé défini $TiSi_2$ enrichi en carbone, les siliciures sont ensuite deux à deux en équilibre et seule la stabilité du couple Ti_5Si_3/Ti devrait être démontrée. Toutefois, compte tenu des limitations technologiques et pratiques, seuls les siliciures de titane $TiSi_2$ et Ti_5Si_3 pourraient être envisagés comme interphases. La succession de phases choisie pouvant être celle indiquée à la **figure I-7**.

I.4 Conclusion

De nombreuses barrières de diffusion et/ou interphases sacrificielles ou non sacrificielles, ont été étudiées pour limiter l'interaction chimique entre le renfort filamentaire de SiC et la matrice de titane:

- des couches d'oxydes interposées entre les filaments et la matrice permettent d'améliorer la compatibilité chimique F/M. Toutefois, les propriétés mécaniques de tels matériaux (SiC/oxyde/Ti) sont limitées. Des doubles et triples barrières (Y, Y_2O_3 , $Y_2O_3/Y/Y_2O_3$), développées pour pallier cet effet n'empêchent pas la diffusion des atomes d'yttrium dans les renforts de SiC et d'oxygène dans la matrice.

- la couche sacrificielle de pyrocarbone est transformée en carbure de titane et une dégradation chimique du renfort est observée lorsque cette couche est totalement consommée. De plus, la non-stoechiométrie du carbure de titane permet la diffusion du carbone à travers cette couche.

- des couches protectrices de nitrure et de carbure de titane ne permettent pas d'améliorer la compatibilité entre les renforts de SiC et la matrice de titane. Les atomes de titane diffusent à travers ces couches.

Il convient de noter que, d'une part toutes ces barrières et interphases évoluent au cours du temps et de leur utilisation en température, et que d'autre part la morphologie des phases jouant un rôle important sur les propriétés mécaniques du matériau composite [20, 21], il convient de la maîtriser. La nécessité de développer un autre type de couplage F/M s'impose donc. Des interphases, constituants à part entière du composite, seront choisies de façon à créer un gradient de composition chimique et mécanique entre les filaments et la matrice.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. NASLAIN
"Introduction aux matériaux composites: Matrices métalliques et céramiques",
tome II; Edition du CNRS préparée par R.NASLAIN, (1979)
- [2] Y. LEPETITCORPS
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 22, (1985)
- [3] P. MARTINEAU
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 1875, (1983)
- [4] F. E. WAWNER et W.J. WHATLEY
Space Age Metals Technology
F. H. FROES et R.A. CULL, Ed. SAMPE 2nd International SAMPE Metals
Conference (1988), 470
- [5] H.J. DUDEK; R. LEUCHT et G. ZIEGLER
Proceeding of the Fifth International Conference on titanium
Ed. G. LÜTJERING; U. ZWICKER et W. BUNK (1984), 1773
- [6] R. KIESCHKE; R. SOMEKH et T. W. CLYNE
"Developments in the Science and Technology of Composite Materials", ECCM 3,
Ed. by A.R. BUNSELL; P. LAMICQ et A. MASSIAH; Elsevier applied science:
London, N-Y, (1989), 265
- [7] D. BITTNER et R. KOTTE
Pmi, 24(5), (1992), 291
- [8] J. H. ZAAT
Ann. Rev.Mater.Sci., (1983), 3
- [9] W. WAKELKAMP
Thèse présentée à Eindhoven (Pays-Bas), (1991), 84
- [10] M. BACKHAUS-RICOULT
Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 93, (1989), 1277
- [11] J. L. RATLIFF and G. W. POWELL
Report: Research on diffusion in multiphase ternary systems: Reaction in Ti/SiC
and Ti-6Al-4V/SiC systems, (1970)
- [12] P. MARTINEAU; R. PAILLER; M. LAHAYE et R. NASLAIN
J. Mater. Sci., 19,(1984), 2749
- [13] R. PAILLER; P. MARTINEAU; M. LAHAYE et R. NASLAIN
Revue de Chimie Minérale, 18, (1981), 520
- [14] R. PAILLER; P. MARTINEAU; M. LAHAYE; Y. LE PETITCORPS
et R. NASLAIN
Mater. Sci. Monogr., 28B (React. Solids, Part B), (1985), 1113

- [15] D. B. GUNDEL et F. E. WAWNER
Scripta Metallurgica Materiala, 25,(1991), 437
- [16] M. TOUANEN; F. TEYSSANDIER et M. DUCARROIR
J. Mater. Sci. Letters, 8, (1989), 98
- [17] C. E. BRUCKL
Technical Report AFML-TR-65-2, part II, vol. VIII (1965)
- [18] C. G. RHODES et R.A. SPURLING
Recent Advances in Composites in United States and Japan
ASTM STP 864, Ed. J.R. VINSON et M. TAYA (1985), 585
- [19] M. LANCIN; J. S. BOUR et J. THIBAUT-DESSEAUX
Mater. Res. Symp. Proc., (1988), 351
- [20] M. LANCIN; J. S. BOUR; J. THIBAUT-DESSEAUX et N. VALIGNAT
Acta- Scr. Metall. Proc. Ser., (1990), (Met. Ceram. Interfaces),121
- [21] M. LANCIN; F. ANXIONNAZ; M. SCHUHMACHER; O. DUGNE
et P. TREBBIA
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 78, (1987), 231
- [22] U. KÖNIG
Pmi, 24(5), (192), 297
- [23] J-O. CARLSSON
Thin Solid Films, 130, (1985), 261
- [24] H. VINCENT; C. VINCENT; J.L PONTHEINER; M. MOURICHOUX
et J. BOUX
"Developments in the Science and Technology of Composite Materials", ECCM 3,
Ed. by A.R. BUNSELL; P. LAMICQ et A. MASSIAH; Elsevier applied science:
London, N-Y, (1989), 257
- [25] D. S. RICKERBY
Br. Ceram. Trans. J., 87, (1988), 176
- [26] I. LOMBAERT
Thèse présentée à Bordeaux, n° 238, (1988)
- [27] W. KAO; M. KATZMAN et E. SLATER
Materials and Manufacturing Processes, 7(2), (1992), 171
- [28] R. KIESCHKE et T. W. CLYNE
"Interfacial phenomena in composite materials",
Ed. by F. R. JONES, (1989), 282
- [29] R. KIESCHKE et T. W. CLYNE
Mater. Sci. Eng., A135, (1991), 145
- [30] R. L. MEHAN; M. R. JACKSON et M. D. Mc CONNELL
J. Mater. Sci., 18, (1983), 3195

- [31] OLIVER & BOYD
"Science data book", Ed. R. M. TENNENT, (1971)
- [32] Y. LE PETITCORPS, T. MACKE; R. PAILLER et J. M. QUENISSET
"Developments in the Science and Technology of Composite Materials", ECCM 3,
Ed. by A.R. BUNSELL; P. LAMICQ et A. MASSIAH; Elsevier applied science:
London, N-Y, (1989), 185
- [33] Y. LE PETITCORPS et R. PAILLER
Composite Science and Technology, 35, (1989), 207
- [34] I. W. HALL; J-L. LIRN; Y. LE PETITCORPS et K. BILBA
J. Mater. Sci. 27, (1992), 3885
- [35] S-Y. KUO; H-S. CHO et J. D. BRIGHT
Brevet U.S n° 5,008,132, (1991)
- [36] M. CAILLET; A. GALERIE; A. CANNOUNI et M. KABBAJ
Coatings and surface treatment for corrosion and wear, (1984), 249
- [37] C. M. WARWICK et J. E. SMITH
Proceeding of the 12th RISO International Symposium on Materials Science:
Metal Matrix Composites - Processing Microstructure and Properties,
Ed. N. HANSEN; D. JUUL JENSEN; T. LEFFERS; H. LIHOLT;
T. LORENTZEN; A. S. PEDERSEN; O. B. PEDERSEN et B. RALPH,
(1991), 735
- [38] T. GOTO et T. HIRRAI
Mat. Res. Bull., 22, (1987), 1195
- [39] F. TEYSSANDIER
Thèse présentée à Grenoble, (1986).

CHAPITRE II

ETUDE DES CONDITIONS DE REALISATION ET D'EFFICACITE DES DEPOTS SUR FILAMENTS

- II.1 Elaboration et étude morphologique des dépôts
- II.2 Compatibilité chimique entre les revêtements et des substrats plans de SiC ou de titane à 850°C
- II.3 Application aux matériaux composites multiconstituants
- II.4 Conclusion

Introduction

Nous utiliserons $TiSi_2$ et Ti_5Si_3 qui peuvent être aisément obtenus par pulvérisation cathodique. Nous pourrions ainsi étudier le comportement en température des matériaux composites dont les filaments ont reçu un traitement de surface. Une barrière de diffusion constituée de l'oxyde Y_2O_3 , située entre les filaments et la matrice ($SiC/Y_2O_3/Ti$), obtenue par pulvérisation cathodique sera étudiée en tant que référence. Les matériaux composites seront élaborés par compression à chaud, technique que nous connaissons largement au laboratoire.

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à vérifier la faisabilité de la pulvérisation cathodique comme technique de revêtement de filaments de SiC et la faisabilité des interphases $TiSi_2$, Ti_5Si_3 et Y_2O_3 au sein des composites SiC/Ti . Pour cela nous avons caractérisé les revêtements par une étude de (1) la composition chimique des dépôts et (2) la morphologie des dépôts.

Nous étudierons l'efficacité pouvant être attendue des dépôts en évaluant l'interaction (1) entre les dépôts et divers substrats plans (SiC , Ti) pour simplifier l'analyse des interfaces puis (2) entre les filaments, les revêtements et la matrice de titane.

II.1 Elaboration et étude morphologique des dépôts

La composition chimique des interphases à réaliser devant pouvoir être aisément atteinte, la pulvérisation cathodique (Annexe 1) nous a semblé présenter les meilleurs atouts pour arriver à cet objectif. Il convient en particulier de noter que le dépôt s'effectue sur un substrat froid, ce qui présente un avantage lorsque le substrat et le dépôt ont des coefficients de dilatation différents ($\alpha_{SiC} = 4,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{TiSi_2} = 10$ à $12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{Ti_5Si_3} = 7$ à $11 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{Y_2O_3} = 8,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

II.1.1 Paramètres de dépôt

Les paramètres de pulvérisation cathodique influençant les propriétés chimiques ou physiques des couches à obtenir sont: (1) la composition et la pureté des cibles, (2) la densité de puissance dissipée dans la cible, (3) la pression du gaz de décharge dans l'enceinte et (4) la distance cible-substrat.

Les cibles de siliciures de titane et d'oxyde sont des produits commerciaux frittés.

Les paramètres de dépôt du disiliciure de titane ont été déterminés à partir d'une étude antérieure réalisée au laboratoire sur substrats plans de silicium [1]. Ils ont été étendus par la suite aux films de Ti_5Si_3 et Y_2O_3 . Le **tableau II-1** indique les conditions selon lesquelles les revêtements ont été effectués. La détermination de l'épaisseur moyenne des couches déposées sur des substrats plans de silicium a permis de calculer une vitesse moyenne de dépôt (**Tableau II-1**). Dans la suite du travail, nous avons considéré que cette vitesse est la même pour des substrats plans ou des filaments.

II.1.2 Composition chimique des dépôts

La composition chimique des dépôts a été déterminée par diffraction X et analyses nucléaires (RBS). Le principe de la technique RBS est décrit à l'annexe 2.

II.1.2.1 Les siliciures de titane (TiSi_2 , Ti_5Si_3)

I. LOMBAERT [1] a montré que les revêtements obtenus par pulvérisation cathodique sont constitués d'atomes ou de groupes d'atomes. Les analyses par diffraction X ont montré que les dépôts sont amorphes ou peu cristallisés. Dans le cas du revêtement TiSi_2 , c'est la variété allotropique haute température qui est observée dans la gamme de température choisie ($T \geq 850^\circ\text{C}$).

Les analyses RBS effectuées sur les divers dépôts de siliciures (TiSi_2 , Ti_5Si_3) révèlent que les compositions chimiques sont relativement bien respectées quelque soit la pression du gaz de décharge dans l'enceinte (**Tableau II-1**). Ces analyses ont permis également de calculer les masses volumiques des films déposés (**Tableau II-2**). Elles dépendent de la pression du gaz de décharge dans l'enceinte, contrairement aux compositions chimiques. Les valeurs les plus proches des masses spécifiques théoriques ont été obtenues pour la pression la plus basse (0,2Pa), la pression du gaz de décharge dans l'enceinte influence donc le taux de pores dans la couche.

II.1.2.2 L'oxyde d'yttrium (Y_2O_3)

Les analyses par diffraction X révèlent que les revêtements obtenus sont amorphes quelque soit le taux d'oxygène ajouté lors de la décharge dans l'enceinte et cristallisent dans le système cubique centré dès 850°C .

Les revêtements ont été réalisés d'une part en présence d'un gaz réactif (O_2) et d'autre part sans ajout de ce gaz. Comme indiqué au **tableau II-1**, les compositions des couches sont très sensibles à l'addition d'oxygène. Dans la suite du travail, nous avons effectué les dépôts sans ajout de gaz réactif.

Compte tenu de l'écart entre la masse spécifique théorique et la masse spécifique calculée, des porosités sont attendues dans les couches.

II.1.3 Etude morphologique des dépôts sur filaments de SiC

II.1.3.1 Les siliciures de titane

La croissance des grains des siliciures de titane est à pression élevée de type colonnaire (3D) suivant le plan de plus faible énergie (à 1,5Pa) (**Fig II-1a**); l'interaction entre le revêtement et le substrat filamentaire est faible. L'extrémité des colonnes est arrondie (**Fig II-1b**). L'état de surface des revêtements est une réplique accentuée de la surface des fibres de SiC (**Fig II-1c**). Bien que les films paraissent denses et homogènes, la cohésion entre les grains ne semble pas avoir atteint son maximum lorsqu'on travaille à 1,5Pa.

Tableau II-1: LES PARAMETRES DE REVETEMENT

Film		TiSi ₂	Ti ₅ Si ₃	Y ₂ O ₃
Pureté de la cible (%)		99,5	99,5	99,99
Pression du gaz de décharge dans l'enceinte (Pa)		1,5	1,5	1,5 sans O ₂
		0,2	0,2	1,5 avec 4% O ₂
Densité de puissance (W/cm ²)	1,5Pa	3,5	3,5	3,5
	0,2Pa	2,5	2,5	
Distance cible- substrat (cm)		6	6	6
Composition chimique	1,5Pa	Si/Ti= 1,96 à 2,05	Si/Ti= 0,62	O/Y= 1,51(sans O ₂) 2,32 (4% O ₂)
	0,2Pa	Si/Ti= 1,95 à 2,05	Si/Ti= 0,61	
Vitesse de dépôt (µm/h)	1,5Pa	0,95 ± 5%	0,80 ± 5%	0,6 ± 5%
	0,2Pa	1,02 ± 5%	0,76 ± 5%	

Tableau II-2: MASSES SPECIFIQUES DES FILMS MINCES

Masse volumique (g/cm ³)		TiSi ₂	Ti ₅ Si ₃	Y ₂ O ₃
théorique		3,85 [1]	4,36 [2]	5,03 [3]
déduite des analyses RBS	1,5Pa	3,68 ± 0,4	4,24 ± 0,4	4,48 ± 0,4 (sans O ₂)
	0,2Pa	3,80 ± 0,4	4,44 ± 0,4	

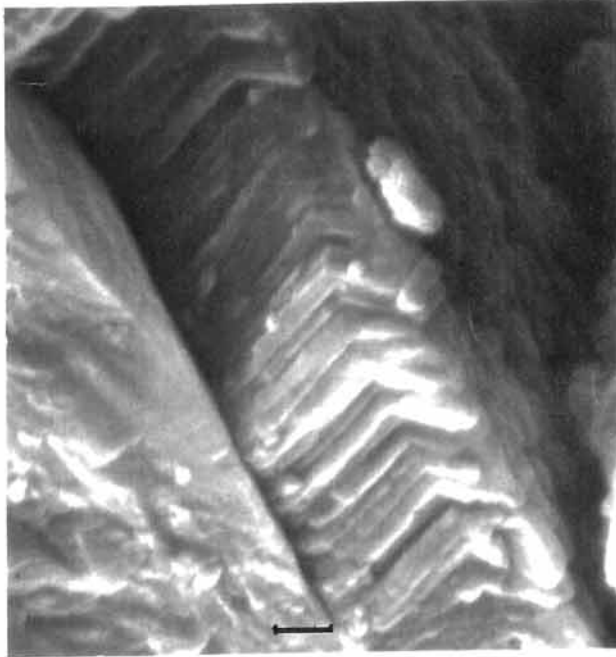
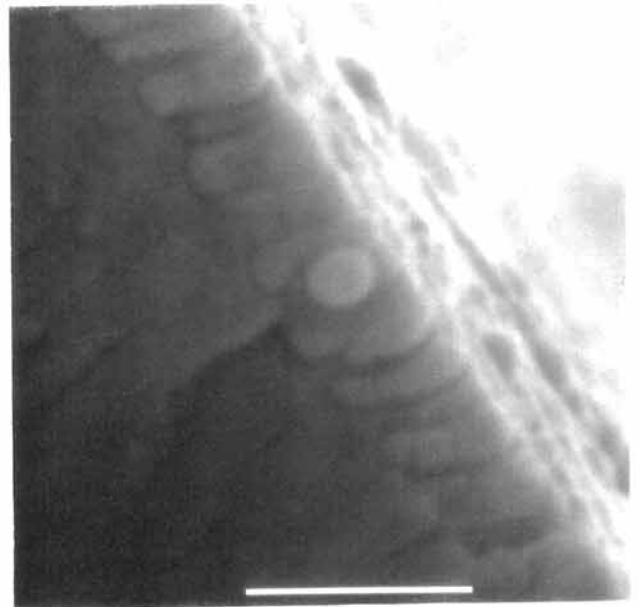
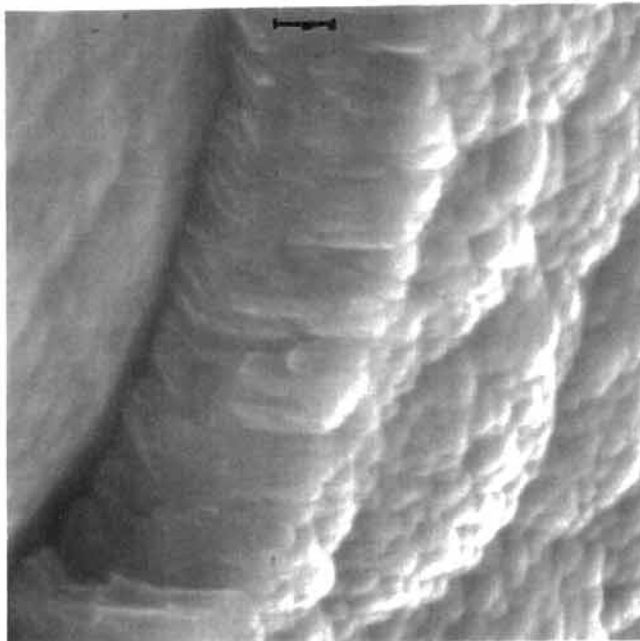
1 μ m

Fig II-1(a): Dépôt de siliciure de titane (TiSi_2) obtenu par pulvérisation cathodique sur des filaments de SiC (1,5Pa).

Fig II-1(b): Dépôt de siliciure de titane Ti_5Si_3 obtenu par pulvérisation cathodique sur des filaments de SiC (1,5Pa).

1 μ m

FigII-1(c): Etat de surface d'un dépôt de TiSi_2 obtenu par pulvérisation cathodique à 1,5Pa sur des filaments de SiC.

Les calculs des masses volumiques montrent bien que la compacité des films n'est pas maximale (**Tableau II-2**). Par contre à basse pression (0,2Pa), la croissance des grains semble se faire en deux étapes: d'abord une croissance 2D par coalescence des grains, caractéristique d'une interaction forte avec le substrat, suivie d'une croissance en filots (100< diamètre <300nm) (**Fig II-2**). L'état de surface des dépôts est alors lisse (**Fig II-3**). Les porosités semblent être moins importantes et la cohésion entre les grains plus grande. Ces constatations sont en accord avec les masses spécifiques mesurées à cette pression de gaz de décharge (**Tableau II-2**).

Toutes ces observations sont en accord avec les travaux de K.G. SHEPPARD et al. [4] qui ont montré que les microstructures des couches obtenues par pulvérisation cathodique dépendent de la température réduite T/T_m (T_m : température de fusion du matériau à pulvériser) et de la pression du gaz de décharge dans l'enceinte (**Fig II-4**). Ces auteurs corrélient les différences de microstructure à des différences de mécanisme de dépôt. Ainsi à pression élevée, le libre parcours moyen des particules est dix fois plus élevé qu'à basse pression; Les particules s'entrechoquent et perdent donc de l'énergie. Etant peu énergétiques, elles ont par conséquent peu d'énergie à relaxer et une fois arrivées à la surface du substrat elles ne se déplacent plus. Par contre à pression faible, le libre parcours moyen des particules est court, elles ne se touchent pas ou peu et elles sont donc très énergétiques en arrivant sur le substrat. Elles se déplacent sur la surface du substrat, vont vers d'autres sites pour relaxer cette énergie. Par conséquent, à basse pression la texture est plus fine, les grains sont plus petits et la couche est plus dense.

II.1.3.2 L'oxyde d'yttrium

Les micrographies des films d'oxyde Y_2O_3 indiquent que leur croissance a lieu perpendiculairement à la surface du substrat filamentaire de SiC, contrairement aux films de siliciures de titane. Le groupe ponctuel de Y_2O_3 ($\bar{2}3$) étant un sous groupe du groupe ponctuel de SiC ($\bar{4}3m$), Y_2O_3 et SiC ont donc des éléments de symétrie communs qui sont à l'origine du type de croissance des grains d'oxyde d'yttrium.

II.1.4 Choix des paramètres de dépôt

Dans le cas des siliciures de titane ($TiSi_2$, Ti_5Si_3) la composition chimique des revêtements obtenus par pulvérisation cathodique est relativement bien respectée, que l'on travaille à pression élevée (1,5Pa) ou non (0,2Pa) du gaz de décharge dans l'enceinte. Par contre la microstructure des couches de siliciures de titane varie en fonction de cette pression. Nous avons opté pour la microstructure présentant le minimum de porosités, c'est à dire celle pour laquelle la diffusion aux joints de grains sera minimale. Dans la suite du travail, les paramètres de dépôt seront: $P=0,2Pa$, densité de puissance= $2,5W/cm^2$ et distance cible-substrat=6cm.

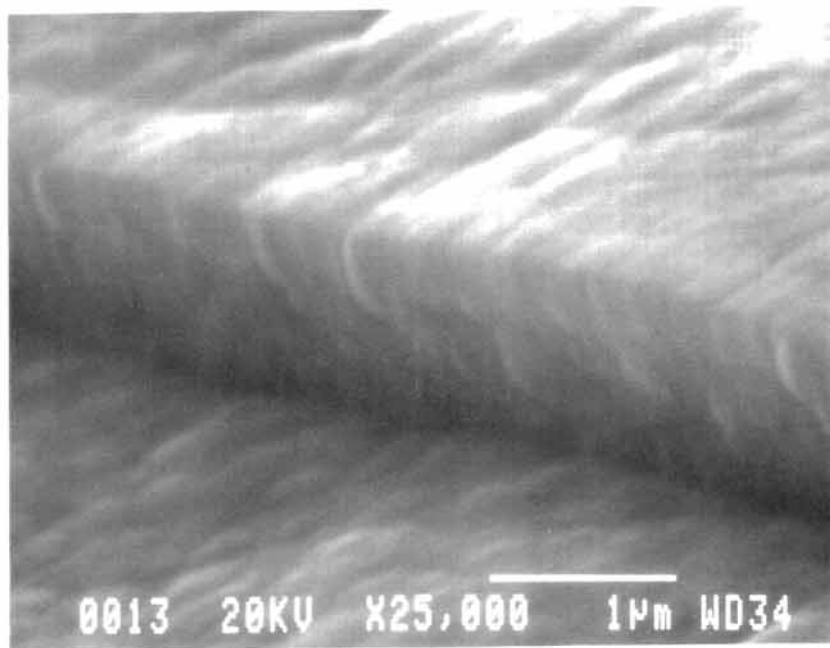
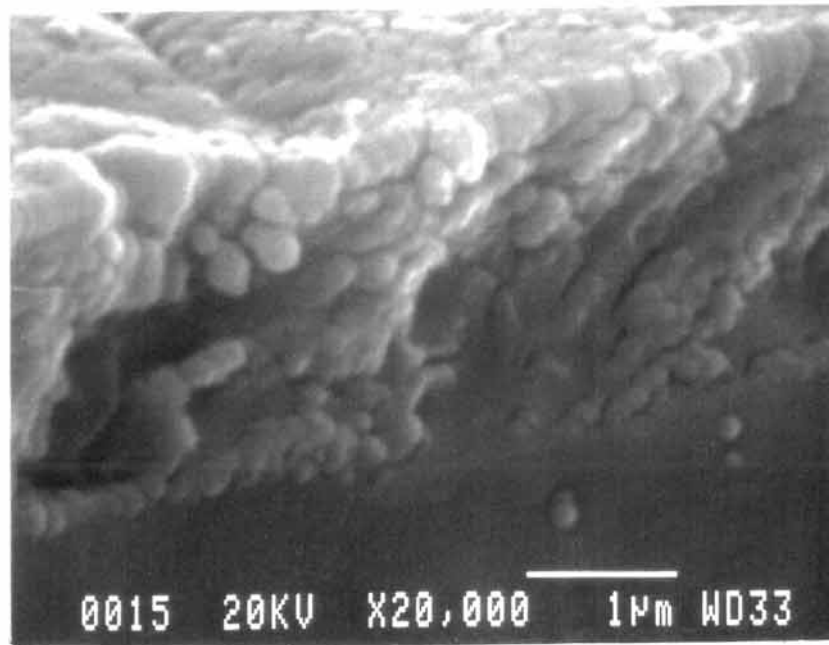
(a) TiSi_2 (b) Ti_5Si_3

Fig II-2: Dépôts de siliciures de titane obtenus par pulvérisation cathodique sur des filaments de SiC (0,2Pa)

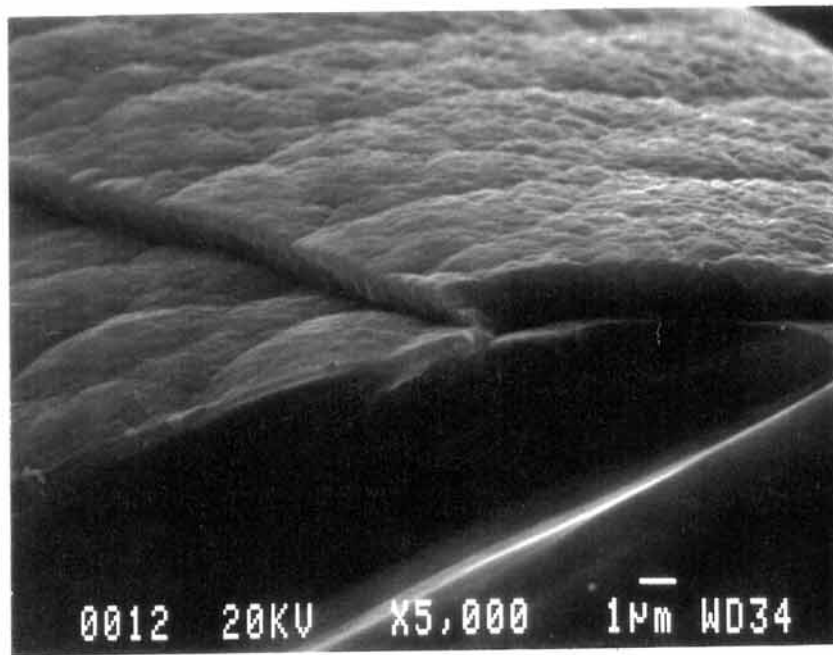
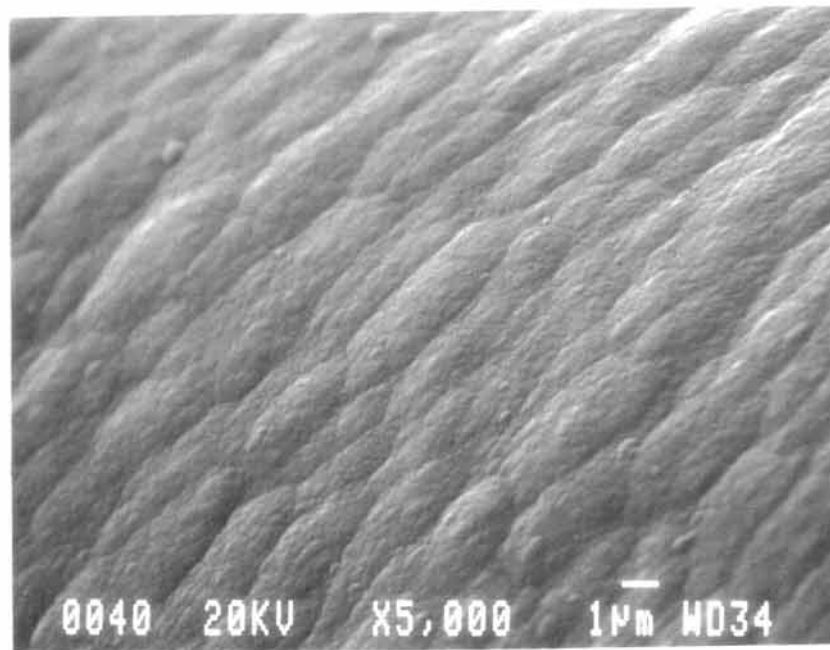
(a) TiSi₂(b) Ti₅Si₃

Fig II-3: Etat de surface de dépôts de siliciures de titane obtenus par pulvérisation cathodique sur des filaments de SiC (0,2Pa)

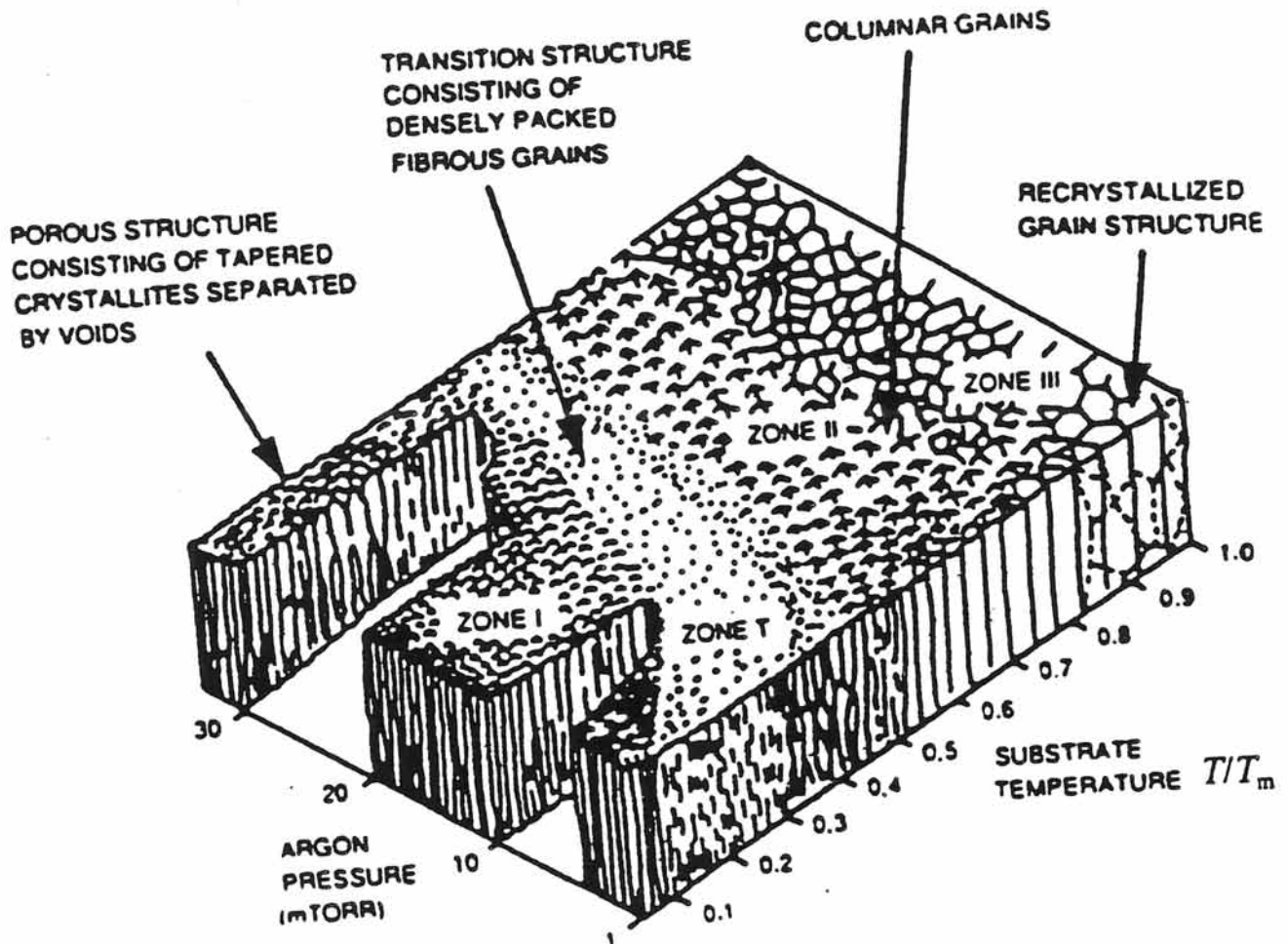


Fig II-4: Modélisation de la microstructure des couches pulvérisées [4]
(T_m : température de fusion du matériau à pulvériser).

En ce qui concerne l'oxyde d'yttrium, la composition chimique du revêtement obtenu par pulvérisation cathodique est bien respectée lorsqu'on n'ajoute pas d'oxygène dans l'enceinte. Les paramètres de dépôt que nous avons utilisé par la suite sont: $P=1,5\text{Pa}$, densité de puissance= $3,5\text{W/cm}^2$ et distance cible-substrat= 6cm .

II.2 Compatibilité chimique entre les revêtements et les substrats plans de carbure de silicium ou de titane à 850°C

Afin de mieux comprendre les phénomènes de diffusion à l'interface F/M, nous avons d'abord étudié la compatibilité chimique entre des revêtements (TiSi_2 , Ti_5Si_3 , Y_2O_3) et des substrats plans de SiC et de titane pur (feuillards de $100\mu\text{m}$ d'épaisseur) à 850°C pendant 20 minutes sous vide primaire. Cette température et cette durée du traitement thermique sont généralement utilisées pour l'élaboration des composites à matrice de titane [1, 2]. Nous avons choisi d'étudier ces différents couples de diffusion dans ces conditions afin de simuler l'étape d'élaboration des MCM.

Les techniques d'analyses employées pour étudier la compatibilité chimique sont la spectrométrie Auger et la microanalyse RBS. La première technique nous a permis de déterminer l' (les) espèce(s) qui diffuse(nt) et la deuxième les coefficients de diffusion d'une (des) espèce(s) dans une phase (revêtement ou substrat). Comme nous l'avons indiqué à l'annexe 3, les analyses RBS sont quantitatives pour des couches d'épaisseur maximale 400nm , ainsi nous avons travaillé dans la gamme 200 à 300nm .

II.2.1 Revêtement TiSi_2

II.2.1.1 Substrat plan de SiC: couple $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2$

Les profils Auger des couples $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2$ non traité et traité thermiquement sont présentés à la **figure II-5**. Celui de l'échantillon non recuit comprend trois zones:

- en surface, le dépôt initial TiSi_2 exempt d'oxygène
- l'interface nette dépôt/substrat. On constate une légère accumulation d'oxygène due à une oxydation du substrat plan de SiC.
- le substrat de SiC.

Le profil Auger de l'échantillon $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2$ traité thermiquement présente quatre zones:

- en surface, une impureté de carbone
- le dépôt initial TiSi_2 exempt d'oxygène
- l'interface moins nette et plus large dépôt/substrat. Elle résulte de la diffusion des atomes de Ti et de Si de la couche vers le substrat, d'une légère diffusion du carbone dans TiSi_2 et d'une homogénéisation en oxygène à l'interface dépôt/substrat. W. WAKELKAMP et C. E. BRUCKL ont proposé deux diagrammes de phases C-Si-Ti à 1100°C et 1200°C respectivement [I-9, I-17]. A 1100°C , W. WAKELKAMP a montré qu'il n'y a pas de solubilité du carbone dans la phase TiSi_2 .

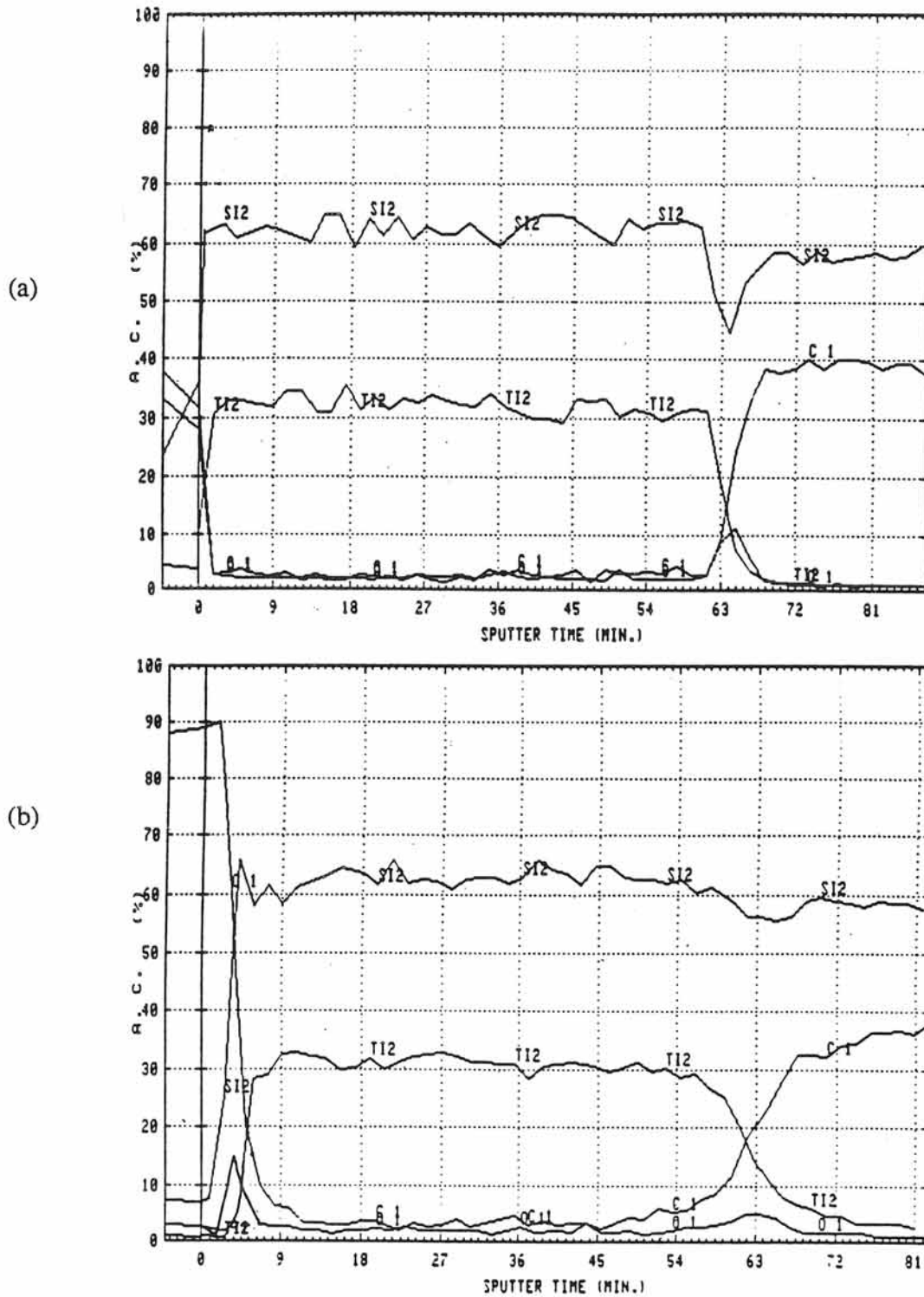


Fig II-5: Profils Auger obtenus par décapage de la surface de substrats plans de SiC revêtus de TiSi_2
 (a) $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2$ non traité thermiquement (vitesse de décapage=5nm/min)
 (b) $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2$ traité sous vide primaire à 850°C pendant 20min (5nm/min).

Le carbure de silicium et le siliciure de titane sont en équilibre thermodynamique. Par contre à 1200°C, C. E. BRUCKL a montré qu'une légère solubilité du carbone (1 à 2% at.) peut être mise en évidence. Les résultats des analyses Auger semblent être plutôt en accord avec le diagramme de phases C-Si-Ti à 1200°C.

La superposition des spectres RBS (**Fig II-6**) des échantillons $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2$ non recuit et recuit révèle plusieurs pics:

- pour l'échantillon non recuit:

- le pic 1 est celui du titane de la couche TiSi_2
- le pic 2 est celui du silicium de la couche TiSi_2
- enfin le fond continu du substrat

- pour l'échantillon recuit:

- le pic du titane de la couche (pic 1) présente trois zones. En front de spectre, on constate un abaissement du pic du titane qui se traduit par un léger épaulement (pic 0) et en fin de pic un appauvrissement en titane de la couche.

- le pic 2 du silicium de la couche TiSi_2
- le pic 3 est identifié comme étant celui de l'oxygène
- enfin le fond continu du substrat.

Cette superposition indique qu'en front de spectre, le léger épaulement (pic 0) peut être associé au pic 3 de l'oxygène. Ceci traduit un abaissement de la concentration en titane dans la couche TiSi_2 . Cette oxydation peut être paramétrée grâce au programme informatique RUMP (annexe 3). Il a été développé par L. R. DOOLITTLE pour exploiter tous les spectres RBS [6]. Son principe est décrit en annexe 3. Des modèles mathématiques généralement admis pour paramétrer la diffusion ont été utilisés.

De même la superposition fait apparaître un appauvrissement de la couche TiSi_2 en titane et en silicium qui résulte de la diffusion de ces deux espèces vers le substrat (mise en évidence à la **figure II-5**). Les phénomènes de diffusion ont également été paramétrés grâce au programme RUMP.

Les concentrations initiales et les coefficients de diffusion calculés grâce au programme sont reportés au **tableau II-3**. Le paramétrage des phénomènes de diffusion pour le couple $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2$ grâce au programme RUMP est reporté en annexe 4. Les résultats des analyses Auger et RBS sont en bon accord. Ils font apparaître la légère diffusion des atomes de titane et de silicium vers le substrat de SiC (Auger, RBS) et celle des atomes de carbone du substrat vers le revêtement (Auger).

Tableau II-3: PARAMETRES DETERMINES PAR SIMULATION DE SPECTRES DES ECHANTILLONS $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2$ NON TRAITÉ THERMIQUEMENT ET TRAITÉ SOUS VIDE PRIMAIRE A 850°C PENDANT 20MINUTES.

Echantillon	non traité	traité	
	Rapport atomique	Rapport atomique	Paramètres diffusionnels
couche 0		Si/Ti = 2 O/Ti = 1,44	$D_{\text{Ox}} = 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ $f_0 = 0,3$ oxygène dans TiSi_2
couche 1	Si/Ti = 2	Si/Ti = 2	$D_{\text{Si, Ti}} = 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ $g_0 = 0,1$ Si, Ti dans SiC

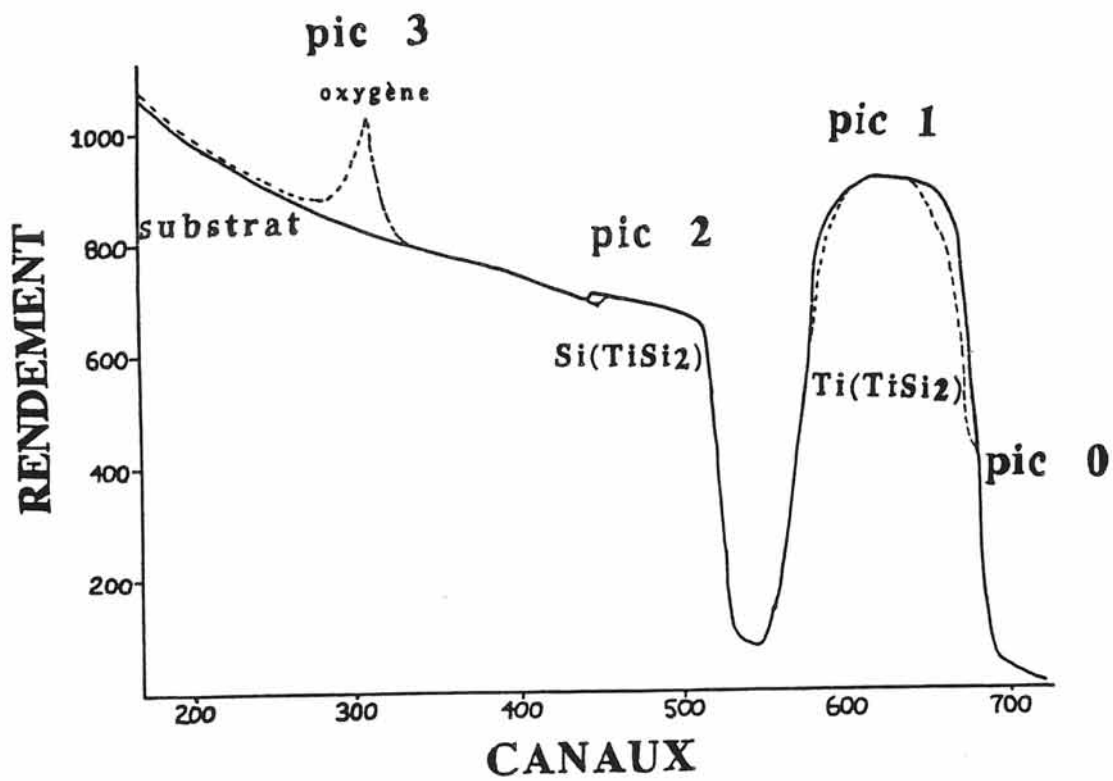


Fig II-6: Superposition des spectres RBS des échantillons $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2$

— non traité thermiquement

- - - traité sous vide primaire à 850°C pendant 20min.

Pour savoir si la morphologie et la compacité du revêtement TiSi_2 obtenu par pulvérisation cathodique ont une influence sur la diffusion, des composites SiC/TiSi_2 , obtenus par compactage et frittage (à 1050°C pendant 30min sous une pression de 500MPa) de poudres de TiSi_2 et de poudres de filaments de SiC , ont été élaborés. **Les observations au microscope à balayage ne révèlent aucune zone de réaction**, bien qu'on s'attende à avoir une légère solubilité du carbone (1 à 2% at.) dans le siliciure TiSi_2 (**Fig II-7**).

II.2.1.2 Substrat plan de titane: couple de diffusion $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_{\text{plan}}$

Le diagramme binaire Ti-Si (**Fig II-8**) révèle que le titane (substrat) et TiSi_2 ne sont pas en équilibre thermodynamique. D'autres phases telles que Ti_5Si_3 et/ou TiSi se formeront à l'interface $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_{\text{plan}}$ jusqu'à la transformation complète de la couche TiSi_2 déposée. Nous n'avons donc pas étudié plus en détail ce couple de diffusion.

II.2.2 Revêtement Ti_5Si_3

II.2.2.1 Substrat plan de SiC: couple $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{Ti}_5\text{Si}_3$

L'étude des diagrammes ternaires C-Si-Ti à 1100°C et à 1200°C fait apparaître que les phases SiC et Ti_5Si_3 ne sont pas en équilibre thermodynamique (**Fig II-9**, **Fig II-10**). Ainsi des phases de composition intermédiaire se formeront à l'interface dépôt/substrat. W. WAKELKAMP [I-9] a montré que la séquence des phases après un traitement de 100 h à 1250°C est la suivante: $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiSi}_2/\text{TiSi} + \text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$. Compte tenu des raisons évoquées précédemment, nous n'avons pas étudié plus en détail ce couple de diffusion.

II.2.2.2 Substrat plan de titane: couple $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$

Les profils Auger des échantillons $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ non traités et traités à 850°C sont présentés à la **figure II-11**. La comparaison des deux profils révèle essentiellement une légère diffusion du silicium dans le substrat plan de titane. Cette observation est en accord avec les analyses RBS. En effet, la superposition des spectres des couples $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ ainsi préparés montre que le spectre de l'échantillon non traité présente trois pics (**Fig II-12**):

- le pic 1 correspond au titane de la couche (Ti_5Si_3)
- le pic 2 correspond au titane du substrat
- le pic 3 correspond au silicium de la couche (Ti_5Si_3).

Par contre, dans le cas de l'échantillon $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}_{\text{plan}}$ traité sous vide primaire on constate que:

- le pic du titane de la couche n'est pas perturbé
- le pic 2 correspondant au substrat est atténué

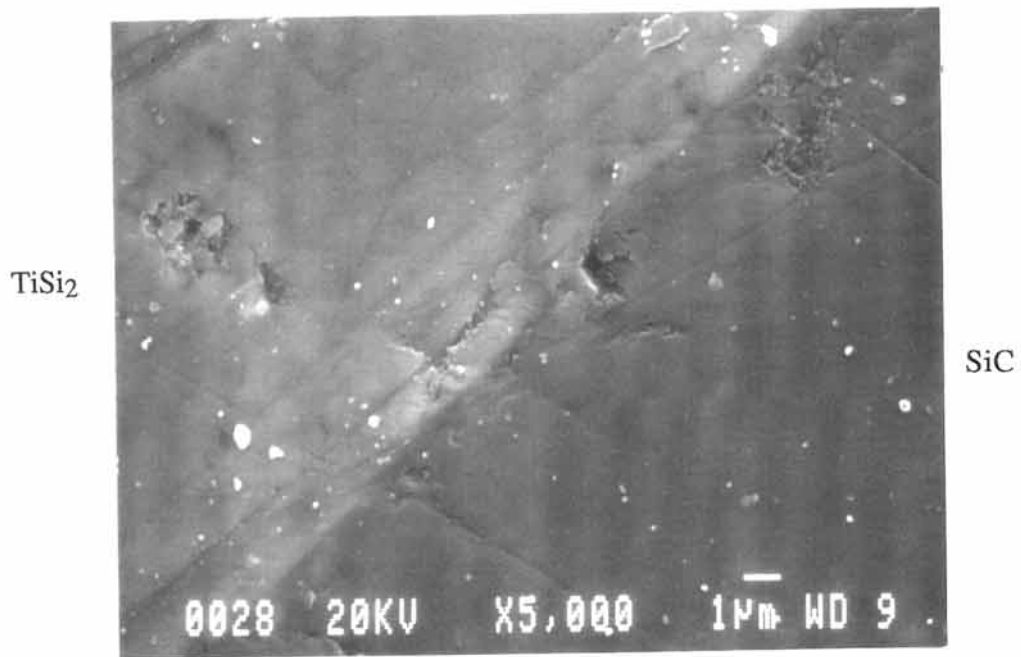


Fig II-7: Micrographie de l'interface du composite $\text{SiC}_{\text{filament}}/\text{TiSi}_2$ (x 5000).

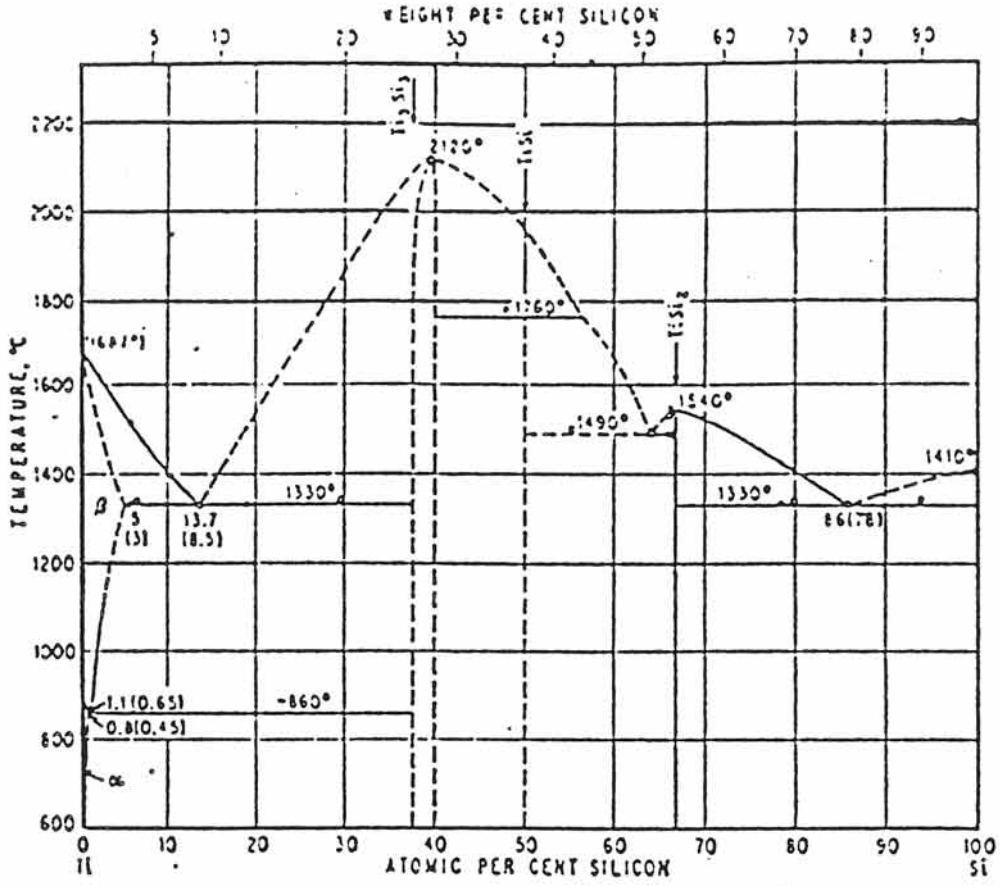


Fig II-8: Diagramme d'équilibre Si-Ti d'après M. HANSEN.

- le pic 3 correspondant au silicium de la couche est plus "arrondi". Ceci indique une diffusion du silicium de la couche vers le substrat plan de titane. Le paramétrage de cette diffusion est reporté en annexe 4.

Il existe une bonne corrélation entre les résultats des analyses Auger et RBS qui indiquent une diffusion lente du silicium du revêtement (Ti_5Si_3) vers le titane. Cette observation est en accord avec le diagramme binaire Si-Ti (**Fig II-8**) qui montre que la **phase Ti_5Si_3 est en équilibre avec du titane saturé en silicium (0,65% at.)**. Ainsi, il y aura une réaction à l'interface Ti_5Si_3/Ti_{plan} par diffusion du silicium dans la direction pour laquelle son potentiel chimique diminue c'est-à-dire de Ti_5Si_3 vers Ti, jusqu'à ce qu'un taux d'environ 0,65%at. soit atteint dans le substrat de titane (**Fig II-8**).

II.2.3 Revêtement Y_2O_3

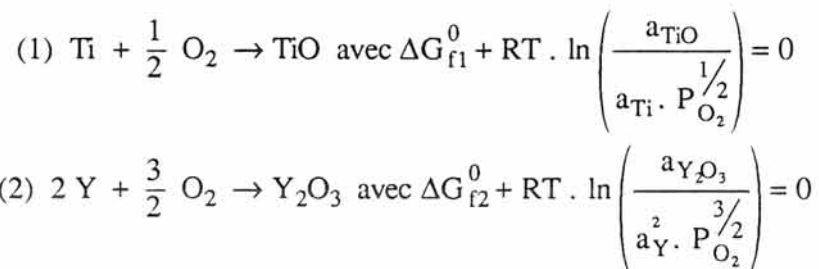
II.2.3.1 Substrat plan de SiC: couple SiC_{plan}/Y_2O_3

Les profils Auger des échantillons SiC_{plan}/Y_2O_3 sont présentés à la **figure II-13**. La comparaison des deux profils ne révèle pas de diffusion marquée à l'interface dépôt/substrat.

Les spectres RBS des deux échantillons ne présentant pas de différences n'ont pas été présentés dans ce travail. Il semble que le couple de diffusion SiC_{plan}/Y_2O_3 soit stable à $850^\circ C$.

II.2.3.2 Substrat plan de titane: couple Y_2O_3/Ti_{plan}

Une étude thermodynamique préliminaire a été menée pour savoir si le titane peut réduire Y_2O_3 . Pour cela, nous avons calculé les pressions partielles d'oxygène nécessaires pour atteindre les compositions TiO et Y_2O_3 . Elles ont été déterminées grâce aux équations d'équilibre des réactions suivantes:



Grâce aux données thermodynamiques disponibles [8], les pressions partielles d'oxygène ont été déterminées à 1100K. Elles sont égales à:

$$(1) \quad P_{O_2} = \exp \left(- \frac{2 \times 103319}{1,9872 \times 1100} \right) = 8,82 \cdot 10^{-42} \text{ atm}$$

$$(2) \quad P_{O_2} = \exp \left(- \frac{2 \times 103319}{3 \times 1,9872 \times 1100} \right) = 2,14 \cdot 10^{-50} \text{ atm}$$

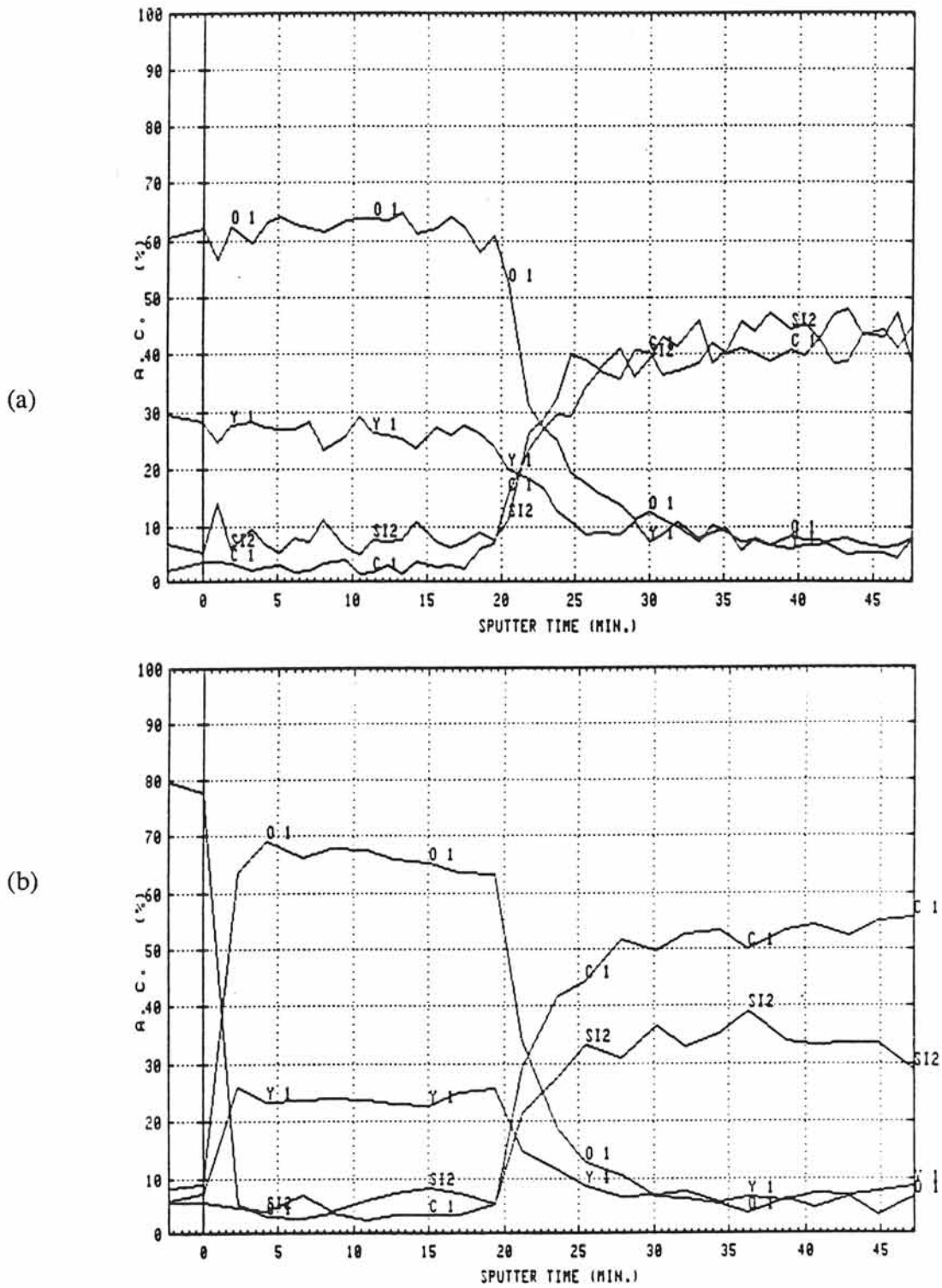


Fig II-13: Profils Auger obtenus par décapage de la surface des échantillons $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{Y}_2\text{O}_3$
 (a) non traité thermiquement (vitesse de décapage = 15nm/min)
 (b) traité sous vide primaire à 850°C pendant 20 min (15nm/min).

La pression partielle d'oxygène nécessaire pour former Y_2O_3 étant plus faible, le titane ne pourrait pas réduire ce revêtement.

Toutefois la comparaison des profils Auger des échantillons Y_2O_3/Ti_{plan} présentés à la **figure II-14** révèle que l'interface Y_2O_3/Ti_{plan} est plus large après le traitement thermique. A l'interface dépôt/substrat la diffusion de l'oxygène ainsi que celle de l'yttrium dans le substrat sont notables. Le titane réagit avec la couche Y_2O_3 pour former probablement des solutions solides d'oxyde de titane dans l'oxyde Y_2O_3 .

Par ailleurs, la comparaison des spectres RBS obtenus pour les deux échantillons montre que pour l'échantillon traité thermiquement que le pic d'yttrium est affecté en surface et que l'interface yttrium/titane (couche Y_2O_3)/substrat (titane) est plus large (**Fig II-15**). Le pic d'oxygène est moins large après le recuit, il diffuse vers le substrat de titane dans lequel il se met en solution. L'analyse des spectres Auger et RBS révèle que du titane a diffusé à la surface de la couche Y_2O_3 .

Le couple Y_2O_3/Ti_{plan} n'est donc pas stable à 850°C.

II.2.4 Conclusion

L'étude de la compatibilité chimique de divers revêtements ($TiSi_2$, Ti_5Si_3 , Y_2O_3) avec divers substrats plans (SiC_{plan} , Ti_{plan}) a été menée à 850°C. Elle a permis de montrer dans le cas des revêtements de:

- $TiSi_2$, il y a une légère réaction entre SiC_{plan} et cette interphase. Cette diffusion reste toutefois peu étendue, les valeurs des divers coefficients de diffusion étant faibles.
- Ti_5Si_3 , il y a une légère diffusion du silicium de la couche de Ti_5Si_3 vers le substrat de titane non saturé en silicium.
- Y_2O_3 , le couple SiC_{plan}/Y_2O_3 est stable à cette température alors que le couple Y_2O_3/Ti_{plan} donne lieu à la formation de solutions solides entre oxyde de titane et oxyde d'yttrium.

II.3 Application aux matériaux composites multiconstituants

II.3.1 Elaboration et procédure expérimentale

Toutes les étapes de l'élaboration des matériaux composites sont décrites à l'annexe 5. Le procédé de revêtement consiste à réaliser la pulvérisation cathodique successivement sur un côté d'un radeau de fibres puis par retournement sur l'autre. Les temps des opérations sont donc importants par conséquent. L'épaisseur donnée au revêtement est de $3\mu m$, ce qui correspond par ailleurs aux épaisseur des revêtements commerciaux ($SCS6$: société AVCO, $SiC/C/TiB_2$: société BP).

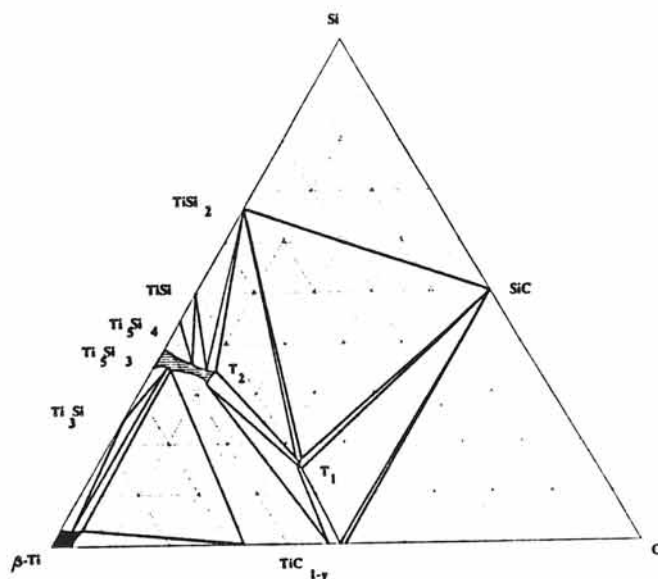


Fig II-9: Diagramme C-Si-Ti à 1100°C d'après W. WAKELKAMP.

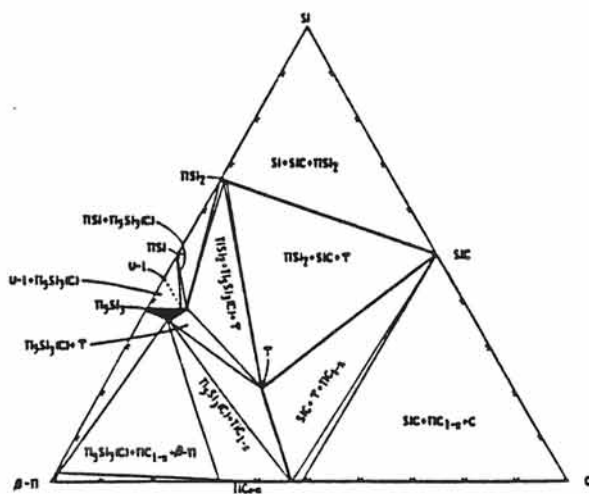


Fig II-10: Diagramme C-Si-Ti à 1200°C d'après C. E. BRUCKL.

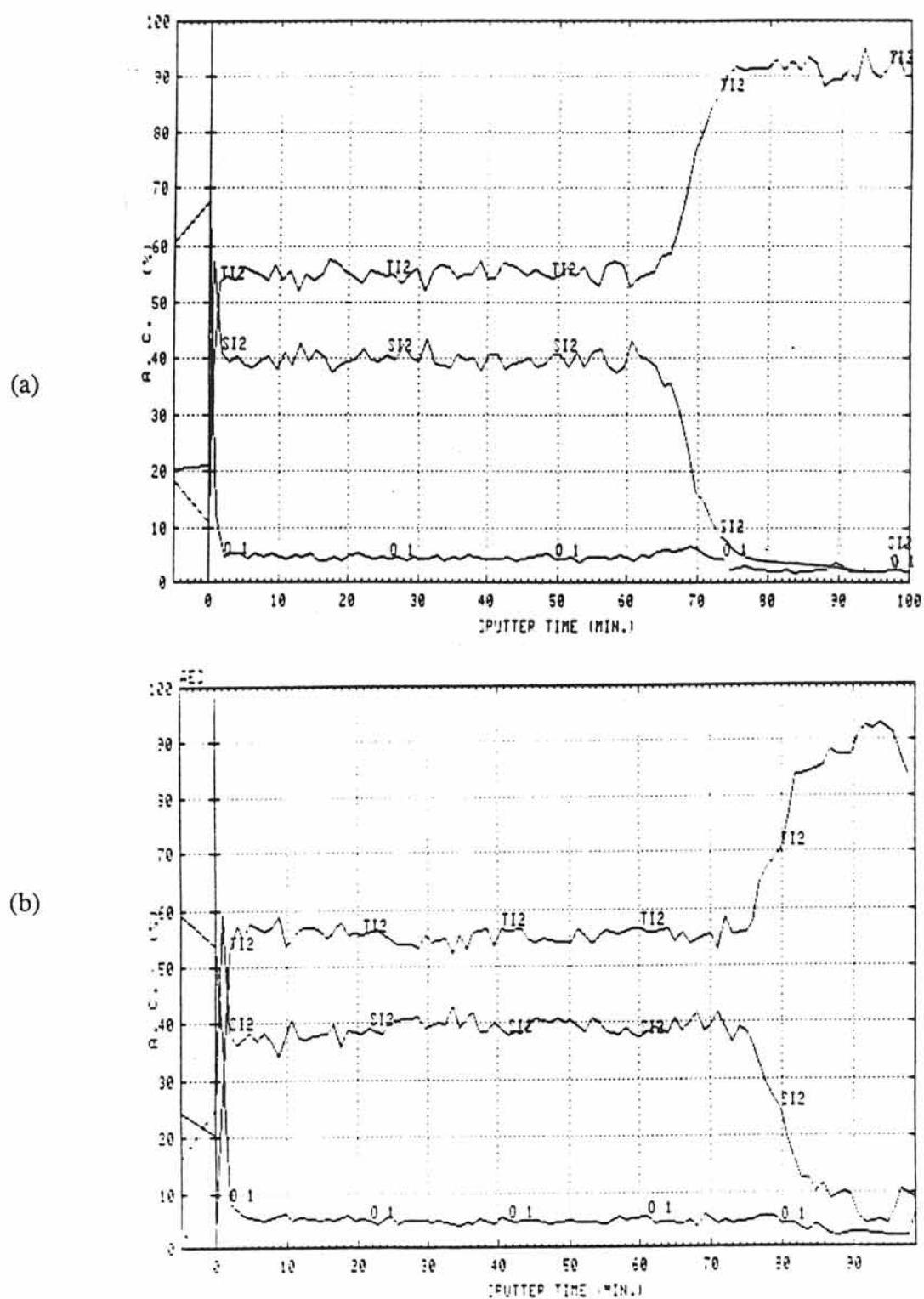


Fig II-11: Profils Auger obtenus par décapage de la surface des échantillons Ti_5Si_3/Ti
 (a) non traité thermiquement (vitesse de décapage = 10nm/min)
 (b) traité sous vide primaire à 850°C pendant 20min (10nm/min).

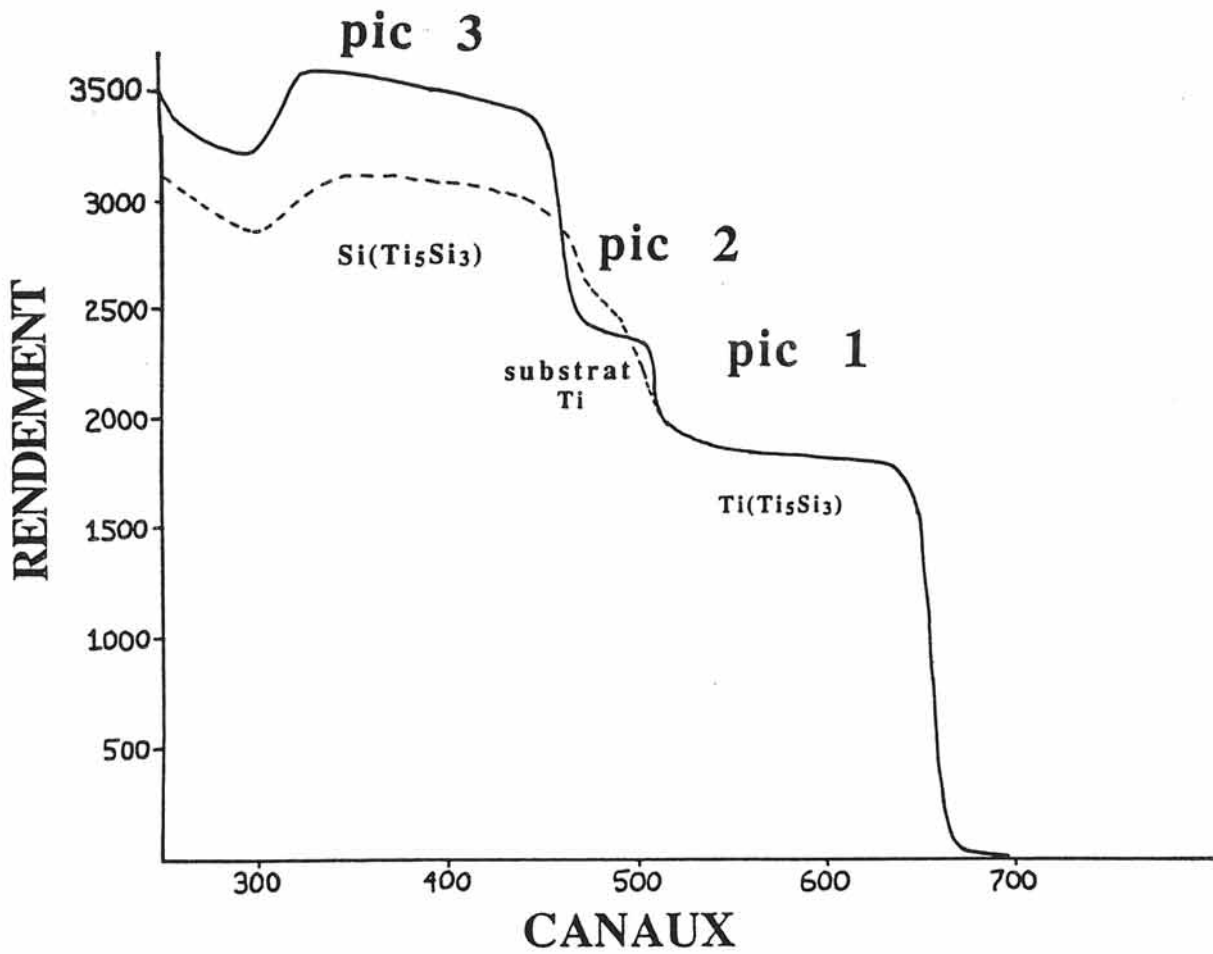


Fig II-12: Superposition des spectres RBS des échantillons Ti_5Si_3/Ti_{plan}
 — non traité thermiquement
 - - - traité sous vide primaire à 850°C pendant 20min.

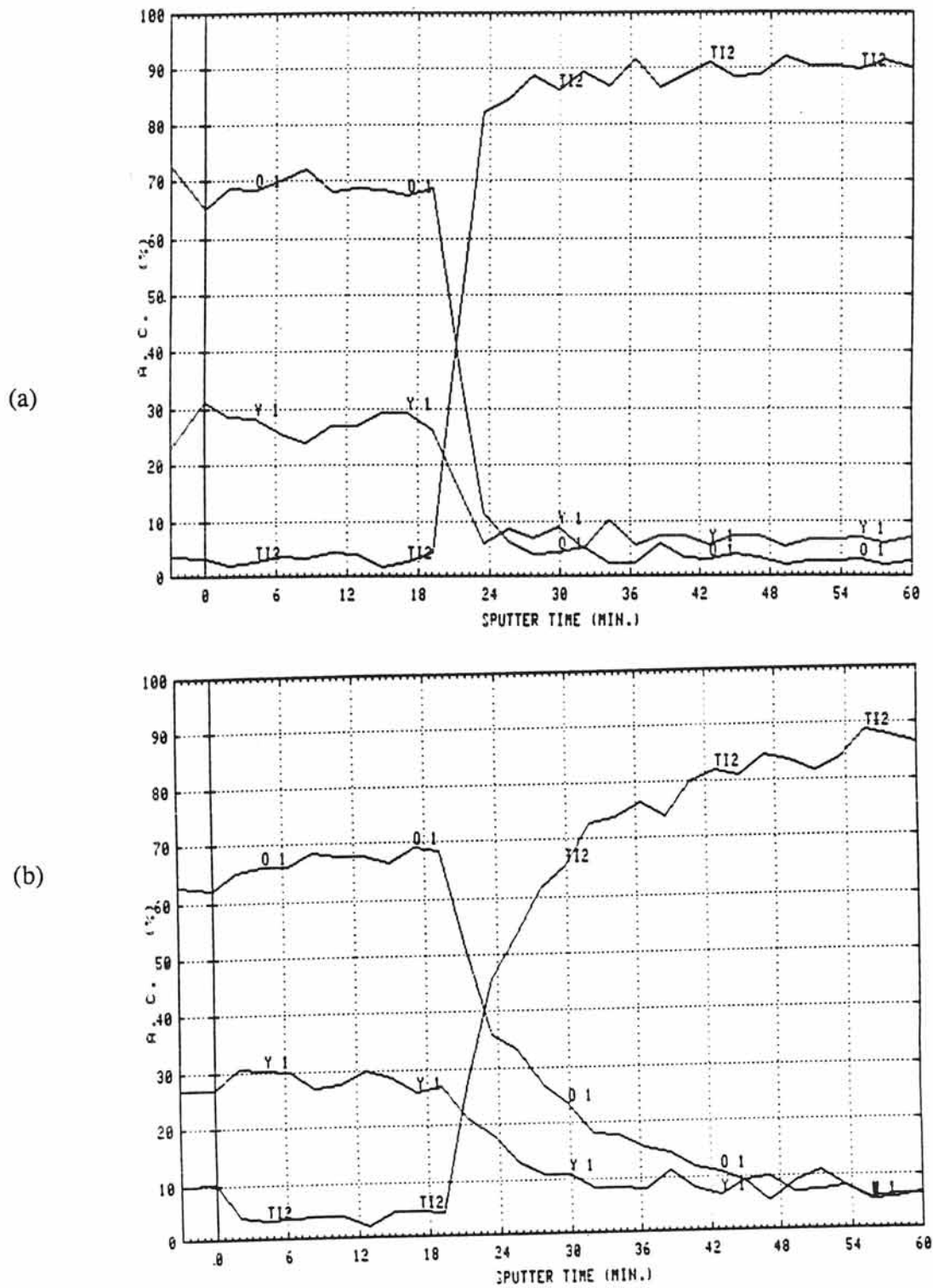


Fig II-14: Profils Auger obtenus par décapage de la surface des échantillons Y_2O_3/Ti_{plan}
 (a) non traité thermiquement (vitesse de décapage = 15nm/min)
 (b) traité sous vide primaire à 850°C pendant 20min (15nm/min).

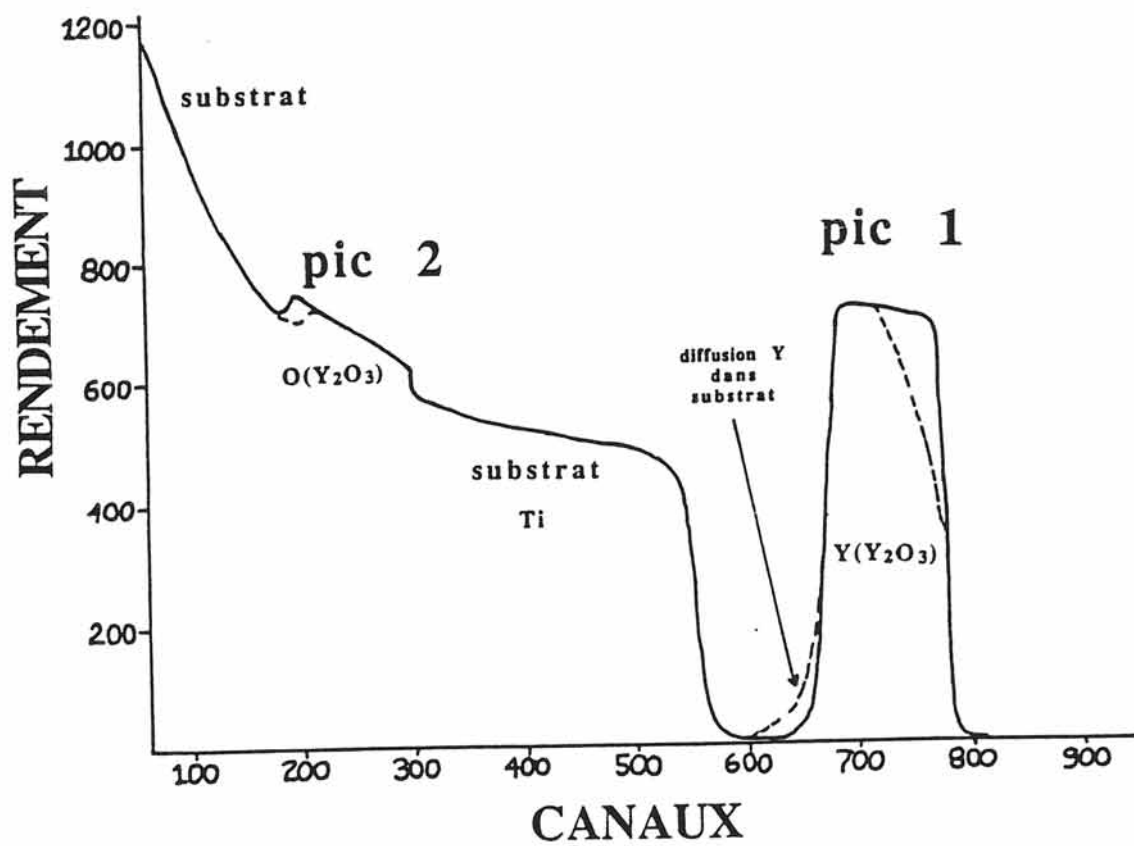


Fig II-15: Superposition des spectres RBS des échantillons Y_2O_3/Ti_{plan}

- non traité thermiquement
- - - traité sous vide primaire à 850°C pendant 20min.

Une fois revêtus, les filaments sont enrobés par la matrice de titane par compression à chaud. Les paramètres sont ceux généralement utilisés pour les composites SiC/Ti [5, 6]: 850°C, 20 min, 100MPa et 5.10^{-5} torr.

II.3.1.2 Contrôle de la stabilité thermique

Ces matériaux sont voués à des utilisations à température moyenne (650°C). Nous avons néanmoins dû choisir des températures plus élevées et des durées de traitements thermiques plus courtes de telle sorte qu'elles permettent la mise en évidence des mécanismes de diffusion qui auraient lieu lors de leur mise en service. Les matériaux composites réalisés ($s = 30 \times 80 \text{ mm}^2$) sont découpés en échantillons de 25 mm^2 de section environ. Ils sont traités, en présence d'éponge de titane, entre 900 et 1100°C pendant 10 à 500 min dans des ampoules scellées sous vide primaire.

II.3.2 Etude comparative de la cinétique de croissance de la zone d'interactions F/M de divers matériaux composites: Influence de la composition chimique du revêtement de surface des filaments

L'étude menée au paragraphe II.2 montre que l'interposition entre SiC et Ti d'une seule interphase ne permet pas d'obtenir un matériau stable. Toutefois, nous avons voulu savoir si le revêtement des filaments avait un effet "retardateur" pour la réaction entre SiC et Ti.

Les matériaux composites suivants ont été élaborés: SiC/Ti (réf C1), SiC/TiSi₂/Ti (réf C2), SiC/Ti₅Si₃/Ti (réf C3) et SiC/Y₂O₃/Ti (réf C4).

Après les traitements thermiques, grâce à la microscopie optique, l'épaisseur totale (x) de la zone d'interactions F/M est mesurée et la valeur moyenne \bar{x} de l'épaisseur totale de la zone est calculée. L'évolution de \bar{x} en fonction de la racine carrée de la durée du traitement thermique (\sqrt{t}) et les durées de vie des divers revêtements en fonction de \sqrt{t} ont été tracées à différentes températures.

Les analyses optiques ont permis de tracer les droites de diffusion qui dérivent de la loi de Fick (Fig II-16) et la durée de vie des interphases a été calculée.

Le tableau II-4 indique les valeurs de k pour différentes températures de traitement thermique de matériaux composites se différenciant par la nature chimique du revêtement de surface des filaments de SiC. Les comportements des composites SiC/Ti (C1) et SCS6/Ti (réf C5 d'après [8]) sont donnés à titre indicatif. On constate que les valeurs de k sont plus faibles pour les composites C2, C3 et C4. Par conséquent, les interphases de siliciures de titane (TiSi₂, Ti₅Si₃) et d'oxyde (Y₂O₃) permettent de ralentir la réaction entre les filaments de SiC et la matrice de titane.

Tableau II-4: VALEURS DES PENTES k ($\mu\text{m}/\text{s}^{1/2}$) DES DROITES DETERMINEES POUR DIVERS MATERIAUX COMPOSITES

θ ($^{\circ}\text{C}$)	Composite SiC/Ti (C1)	Composite SiC/TiSi ₂ /Ti (C2)	Composite SiC/Ti ₅ Si ₃ /Ti (C3)	Composite SiC/Y ₂ O ₃ /Ti (C4)	Composite SCS6/Ti (C5) [9]
900	0,011	0,014 \pm 0,004 (a=2,76)	0,008 \pm 0,003 (a=2,81)	0,010 \pm 0,003 (a=3,28)	0,017
1000	0,036	0,031 \pm 0,004 (a=3,40)	0,025 \pm 0,005 (a=3,20)	0,030 \pm 0,004 (a=2,89)	0,033
1100	0,105	0,074 \pm 0,005 (a=3,25)	0,072 \pm 0,009 (a=2,71)	0,064 \pm 0,007 (a=3,08)	

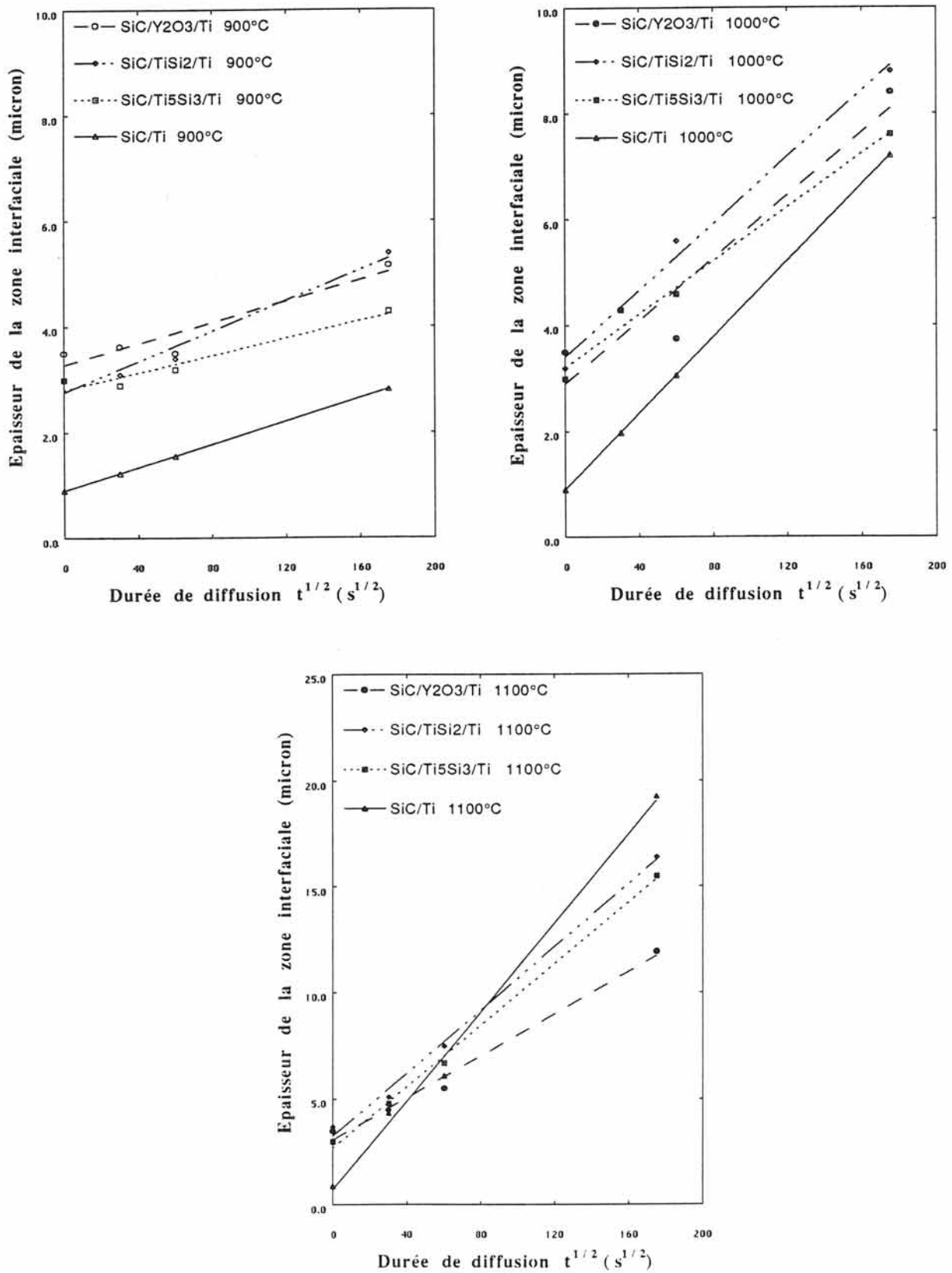


Fig II-16: Evolution de l'épaisseur de la zone interfaciale de divers matériaux composites pour différentes températures.

La zone de réaction F/M des composites résulte essentiellement de deux phénomènes: (1) la diffusion du carbone et du silicium du substrat (sous forme de SiC) à travers le revêtement et (2) celle du titane vers le substrat. La prépondérance d'un phénomène par rapport à l'autre dépend de la nature chimique de l'interphase interposée entre les filaments et le substrat.

A 900°C et à 1000°C, c'est le revêtement Ti_5Si_3 qui réduit le mieux l'interaction F/M ($k=0,025\mu\text{m/s}^{1/2}$ pour Ti_5Si_3 contre 0,031 et $0,030\mu\text{m/s}^{1/2}$ pour $TiSi_2$ et Y_2O_3 à 1000°C par exemple). Ce phénomène s'explique par des différences de réactivité du titane vis à vis des divers revêtements. Ainsi pour le composite C2, la réaction prépondérante est celle entre $TiSi_2$ et le titane. Pour le composite C3, le titane diffuse peu à travers le revêtement Ti_5Si_3 , compte tenu de la stabilité thermodynamique du couple Ti_5Si_3/Ti par rapport aux couples $TiSi_2/Ti$ et Y_2O_3/Ti . La diffusion du titane à travers le revêtement Ti_5Si_3 est plus lente que la réaction entre le titane et $TiSi_2$ et Y_2O_3 . Pour ce composite (C3), l'essentiel de la réaction a lieu entre SiC et Ti_5Si_3 . Compte tenu des valeurs de k obtenues pour les composites C2 et C3 à ces températures, il semble que la réaction entre $TiSi_2$ et Ti soit plus rapide que celle entre SiC et Ti_5Si_3 .

Les composites C2 et C4 ont des comportements similaires car les deux interphases $TiSi_2$ et Y_2O_3 sont "stables" vis à vis des filaments mais ne le sont pas vis à vis de la matrice.

A 1100°C, les comportements sont similaires pour tous les matériaux. On constate que les cinétiques de diffusion aux interfaces F/M des composites C2 et C3 sont proches, ce qui semble indiquer que les interfaces des composites SiC/ $TiSi_2$ /Ti (C2) et SiC/ Ti_5Si_3 /Ti (C3) sont constituées des mêmes phases.

Le **tableau II-5** indique les durées de vie des revêtements $TiSi_2$, Ti_5Si_3 et Y_2O_3 . Celui qui "vit" le plus longtemps entre 900 et 1000°C est le revêtement Ti_5Si_3 et à 1100°C, c'est le revêtement Y_2O_3 .

Les différences de durée de vie peuvent s'expliquer de deux façons: (1) la réaction entre $TiSi_2$ (ou Y_2O_3) et Ti est plus rapide que celle entre Ti_5Si_3 et Ti et (2) la réaction entre $TiSi_2$ (ou Y_2O_3) et Ti est plus rapide que celle entre SiC et Ti_5Si_3 .

Cette étude cinétique a permis de montrer l'influence de la nature chimique des interphases sur les vitesses de réaction à l'interface F/M. Les pentes des droites de diffusion les plus lentes et les plus importantes durées de vie des interphases les plus longues ont été obtenues pour le revêtement Ti_5Si_3 à 900°C et 1000°C. Ceci montre que le couple Ti_5Si_3/Ti reste stable tant que les filaments de SiC ne réagissent pas avec le revêtement Ti_5Si_3 .

Tableau II-5: DUREE DE VIE DE DIVERS REVETEMENTS POUR DIFFERENTES TEMPERATURES (min)

θ (°C)	TiSi ₂	Ti ₅ Si ₃	Y ₂ O ₃	C [9]
900	765	2343	1500	519
1000	156	240	167	137
1100	27	29	37	27

II.3.3 Analyse de la zone d'interactions F/M

La nature des phases susceptibles de se former à l'interface F/M peut se déduire du diagramme ternaire C-Si-Ti (Fig II-10). Des analyses par spectrométrie X ont été menées sur les composites SiC/TiSi₂/Ti (C2), SiC/Ti₅Si₃/Ti (C3) et SiC/Y₂O₃/Ti (C4) pour déterminer les compositions des phases présentes à l'interface F/M. A partir de ces compositions, nous tenterons de mettre en évidence les mécanismes de diffusion dont l'interface F/M est le siège. Les différentes phases constituant les zones de réaction des composites C2, C3 et C4 bruts d'élaboration et traités à 900, 1000 et 1100°C pendant 8h30 sont présentées à la figure II-17.

II.3.1 Matériau composite SiC/TiSi₂/Ti (C2)

L'interface du composite C2 brut d'élaboration comprend deux zones. Proche de la matrice une zone constituée de Ti₅Si₃(C) + TiC_{1-x} + Ti et proche du filament de carbure de silicium une zone constituée de TiSi₂ + SiC + Ti₃SiC₂. Ainsi dès l'élaboration à 850°C pendant 20min, le revêtement TiSi₂ est transformé par: (1) la réaction du titane avec l'interphase TiSi₂, la transforme en Ti₅Si₃, (2) la diffusion du titane qui réagit avec SiC en formant TiSi₂ + Ti₃SiC₂ et (3) la diffusion simultanée en sens inverse du silicium et du carbone à travers le revêtement.

A 900°C et 1000°C, les mêmes mécanismes de diffusion peuvent être proposés, les phases présentes à l'interface F/M étant identiques à celles du composite brut d'élaboration. Par contre à 1100°C, le revêtement TiSi₂ est totalement transformé par la diffusion simultanée du titane, du silicium et du carbone.

II.3.3.2 Matériau composite SiC/Ti₅Si₃/Ti (C3)

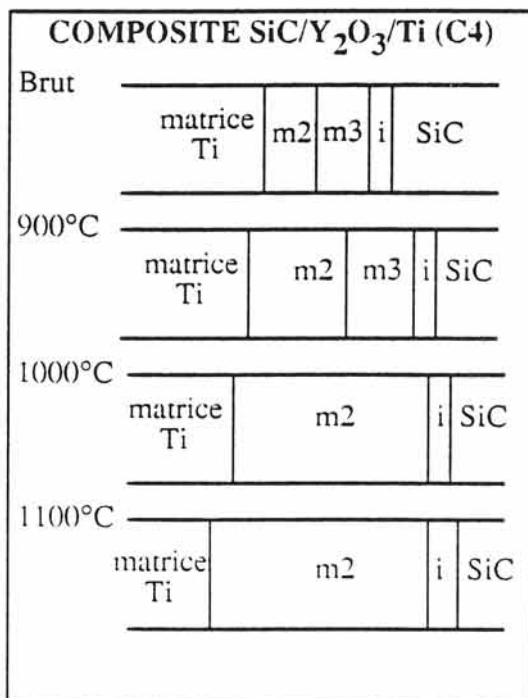
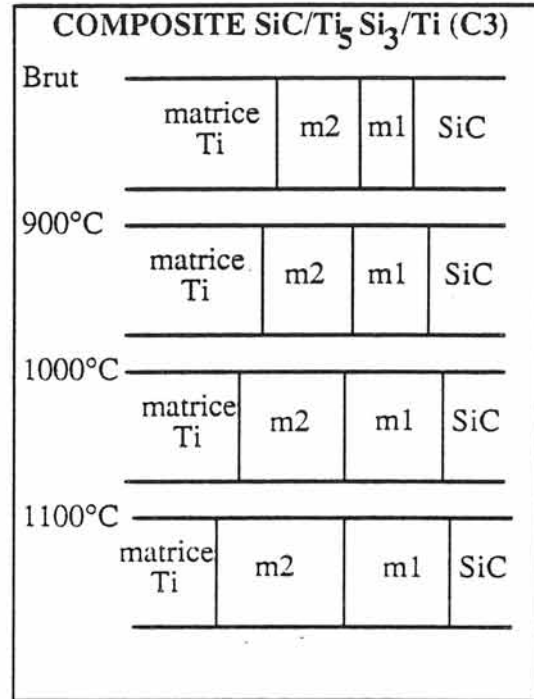
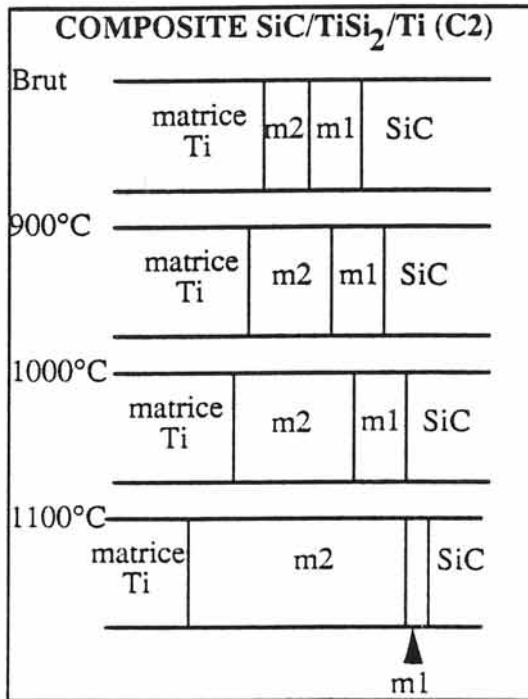
L'interface de ce composite brut d'élaboration comprend également deux zones. Les compositions des mélanges de phases présents à l'interface F/M sont les mêmes que ceux du composite C2. La formation de ces deux zones peut se justifier par la diffusion du silicium et du carbone et par celle du titane qui reste peu étendue.

Les traitements thermiques ultérieurs (900°C à 1100°C) n'ont pas d'influence sur les mécanismes de diffusion, ils restent basés sur la diffusion de Si, C et du titane, les phases présentes à l'interface F/M étant identiques.

La présence initiale de l'interphase Ti₅Si₃ semble avoir modifié le chemin diffusionnel trouvé pour le couple SiC/Ti (c'est-à-dire SiC/Ti₃SiC₂/Ti₅Si₃(C)+TiC_{1-x}/Ti₅Si₃/Ti) mais il passe toujours par le composé ternaire Ti₃SiC₂.

II.3.3.3 Matériau composite SiC/Y₂O₃/Ti (C4)

La détermination des compositions des mélanges de phases présents dans la zone d'interactions F/M de ce matériau composite est plus complexe.



m1: TiSi₂ + Ti₃SiC₂

m2: Ti₅Si₃(C) + TiC_{1-x}

i: Y₂O₃

m3: SiC + TiSi₂ + Ti₃SiC₂

Fig II-17: Mélanges de phases présents à l'interface F/M de composites traités pendant 8h30 à différentes températures, composites se différenciant par la composition chimique du revêtement de surface des filaments.

En effet, elle fait intervenir cinq espèces (C, Si, Y, O, Ti) et aucun diagramme n'existe. Toutefois, les analyses par spectrométrie X montrant que l'yttrium restait localisé près du filament et que le pourcentage atomique d'oxygène dans la matrice n'excédait pas 15% at., nous ont permis de déterminer les compositions des mélanges de phases à partir du diagramme C-Si-Ti (Fig II-10), tout en sachant que le titane pouvait se trouver sous une forme oxydée à l'interface F/M.

Les mélanges de phases des zones de réaction du composite C4 brut d'élaboration et traité à 900°C sont identiques et présentent trois zones:

- proche du renfort le revêtement initial Y_2O_3
- une deuxième zone constituée du mélange $TiSi_2 + SiC + Ti_3SiC_2$ qui résulte de la diffusion du silicium et du carbone, à travers le revêtement Y_2O_3 par les chemins de diffusion que sont les pores, qui réagit avec le titane.
- une troisième zone résultant de la réaction entre SiC et le titane.

II.4 Conclusion

Le but de ce chapitre était de démontrer la faisabilité de la pulvérisation cathodique en tant que technique de revêtement de filaments de carbure de silicium et la faisabilité de l'interposition des phases $TiSi_2$, Ti_5Si_3 et Y_2O_3 au sein des composites SiC/Ti.

Une étude physico-chimique des dépôts par microanalyses RBS et microscopie à balayage a permis d'optimiser les paramètres de dépôt afin d'obtenir les compositions chimiques et les microstructures les plus denses possibles.

Une étude de la compatibilité chimique entre les revêtements ($TiSi_2$, Ti_5Si_3 et Y_2O_3) et des substrats plans de SiC et de titane à 850°C a permis la détermination de coefficients de diffusion qui sont généralement faibles. Elle a permis de montrer que l'interphase $TiSi_2$ réagit peu avec un substrat de SiC et que l'interphase Ti_5Si_3 réagit peu avec un substrat de titane.

Par ailleurs, une étude comparative de la cinétique de croissance de la zone d'interactions F/M de divers matériaux composites a été menée. Elle a permis de contrôler la stabilité thermique de ces composites et de montrer le rôle "retardateur" du Ti_5Si_3 vis à vis de la diffusion du titane. L'analyse des diverses zones de réaction a permis de montrer que le revêtement $TiSi_2$ est transformé par réaction avec le titane, que le revêtement Ti_5Si_3 réagit avec SiC (plus lentement que le titane avec $TiSi_2$) et que le revêtement Y_2O_3 étant poreux, les diffusions de Si et de C qui réagissent avec le titane sont possibles. Les porosités résiduelles des interphases sont à l'origine de la diffusion des différentes espèces.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. LOMBAERT
Thèse présentée à Bordeaux, n° 238, (1988)
- [2] Fiche ASTM Ti_5Si_3 , n° 29-1362
- [3] Fiche ASTM Y_2O_3 , n° 5-0574
- [4] K. G. SHEPPARD et S. NAKAHARA
"Proceeding of advanced materials", 1, (1991), 27
- [5] Y. LEPETITCORPS
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 22, (1985)
- [6] P. MARTINEAU
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°1875, (1983)
- [7] RUMP
L. R. DOOLITTLE and M.O. THOMPSON
Cornell University [V. 3511], (1991)
- [8] D. R. STULL et H. PROPHET
JANAF thermochemical tables- Second edition
- [9] F. E. WAWNER et D. B. GUNDEL
Publication soumise à: National Aeronautics and Space Administration - Langley
Research Center, Hampton, VA 23665.

CHAPITRE III

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA SEQUENCE $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ /alliages de titane

- III.1 Détermination des coefficients de diffusion du silicium et du titane dans les constituants
- III.2 Cinétique de croissance et analyse de la zone d'interactions F/M
- III.3 Proposition de mécanismes de diffusion
- III.4 Conclusion

Introduction

Au chapitre précédent différentes interphases (TiSi_2 , Ti_5Si_3 , Y_2O_3) ont été étudiées. Cette étude a permis de montrer que la phase la plus stable avec le renfort est le siliciure de titane TiSi_2 (Fig III-1) et celle qui réagit le moins vite avec le titane est Ti_5Si_3 (Tableau II-5).

Il apparait donc clairement qu'une succession simple de phases entre le renfort et la matrice n'est pas suffisant pour aboutir à un équilibre thermodynamique. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'étudier la séquence $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$. Dans un tel composite, nous devrions stabiliser le renfort grâce à la présence de TiSi_2 et ralentir la diffusion du titane grâce à l'interphase Ti_5Si_3 .

Nous avons opté pour une étude de cet interphasage à la fois sur filament et sur substrat plan pour préciser l'évolution des interphases et la nature des phases pouvant se former. Les épaisseurs des interphases TiSi_2 et Ti_5Si_3 sont égales. Sur les filaments, elles ont été choisies suite à l'étude mécanique, pour éviter toute microfissuration des revêtements ($1,5\mu\text{m}$) et sur substrats plans pour rester dans le domaine de validité des techniques de microanalyse RBS ($0,2\mu\text{m}$).

Le diagramme Si-Ti montre une solubilité du silicium dans le titane. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'effet de la nature de la matrice, en particulier l'influence du taux de silicium dans l'alliage sur la cinétique de croissance de la zone d'interactions F/M.

III.1 Détermination des coefficients de diffusion du silicium et du titane dans les constituants

III.1.1 Procédure expérimentale

III.1.1.1 Fabrication des matériaux (substrat plan)

Nous avons utilisé des plaques de carbure de silicium (société Céramique & Composite). Compte tenu des épaisseurs des revêtements (200nm maximum), les conditions du traitement thermique sont: 850°C pendant 20min, elles nous ont permis de simuler l'étape d'élaboration du matériaux composite et d'appréhender les premiers mécanismes de diffusion.

Le couplage $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ a été étudié par spectrométrie Auger et RBS pour connaître l'évolution de l'interface $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ et les mécanismes de formation des phases à l'interface.

III.1.1.2 Analyses Auger

La figure III-2 illustre les profils Auger obtenus par décapage de la surface de ces échantillons. Les différentes interfaces $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ et $\text{TiSi}_2/\text{SiC}_{\text{plan}}$ de l'échantillon non vieilli thermiquement sont nettes.

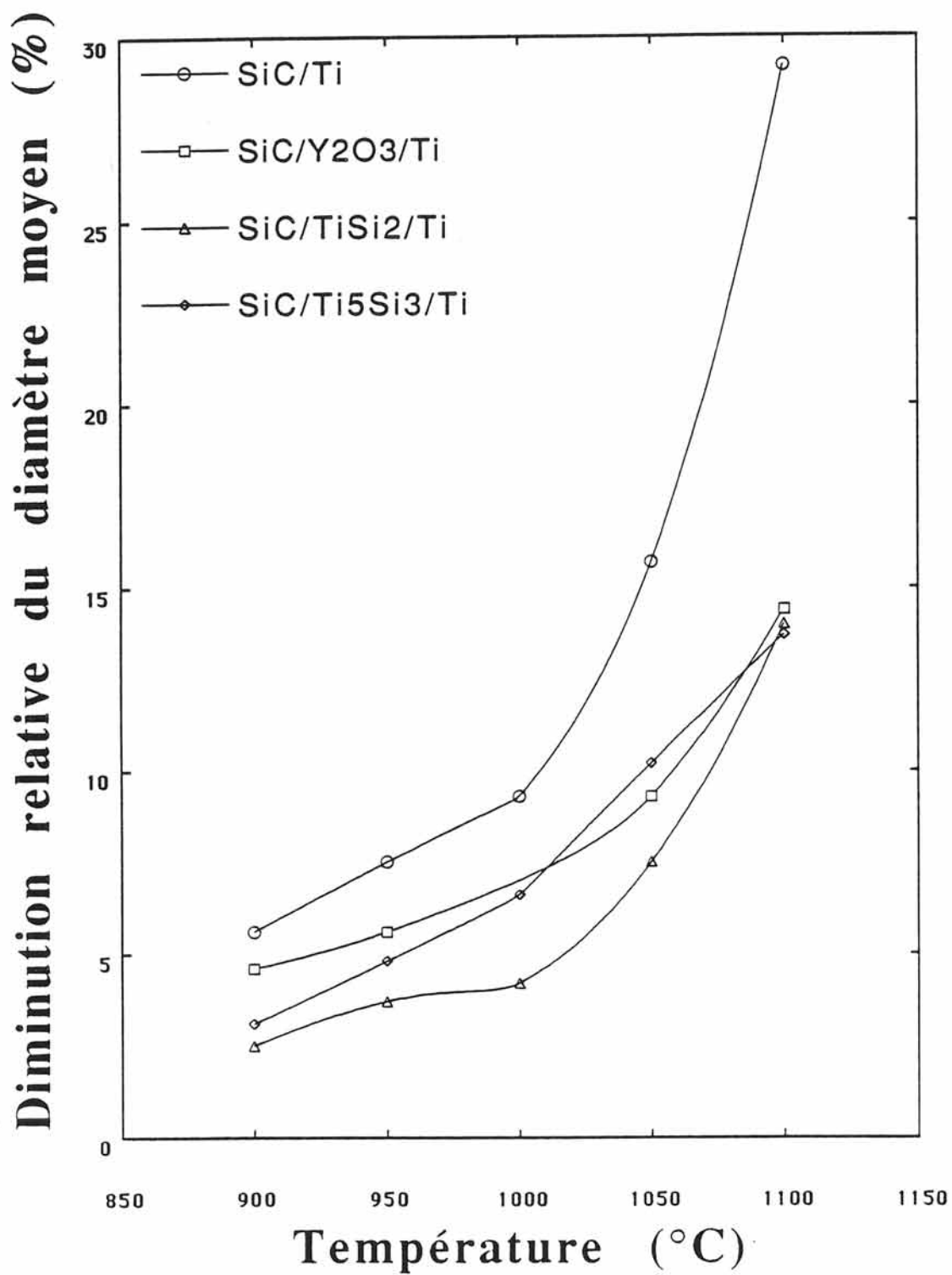


Fig III-1: Evolution du diamètre moyen de filaments de SiC revêtus en fonction de la température ($t=8h30$).

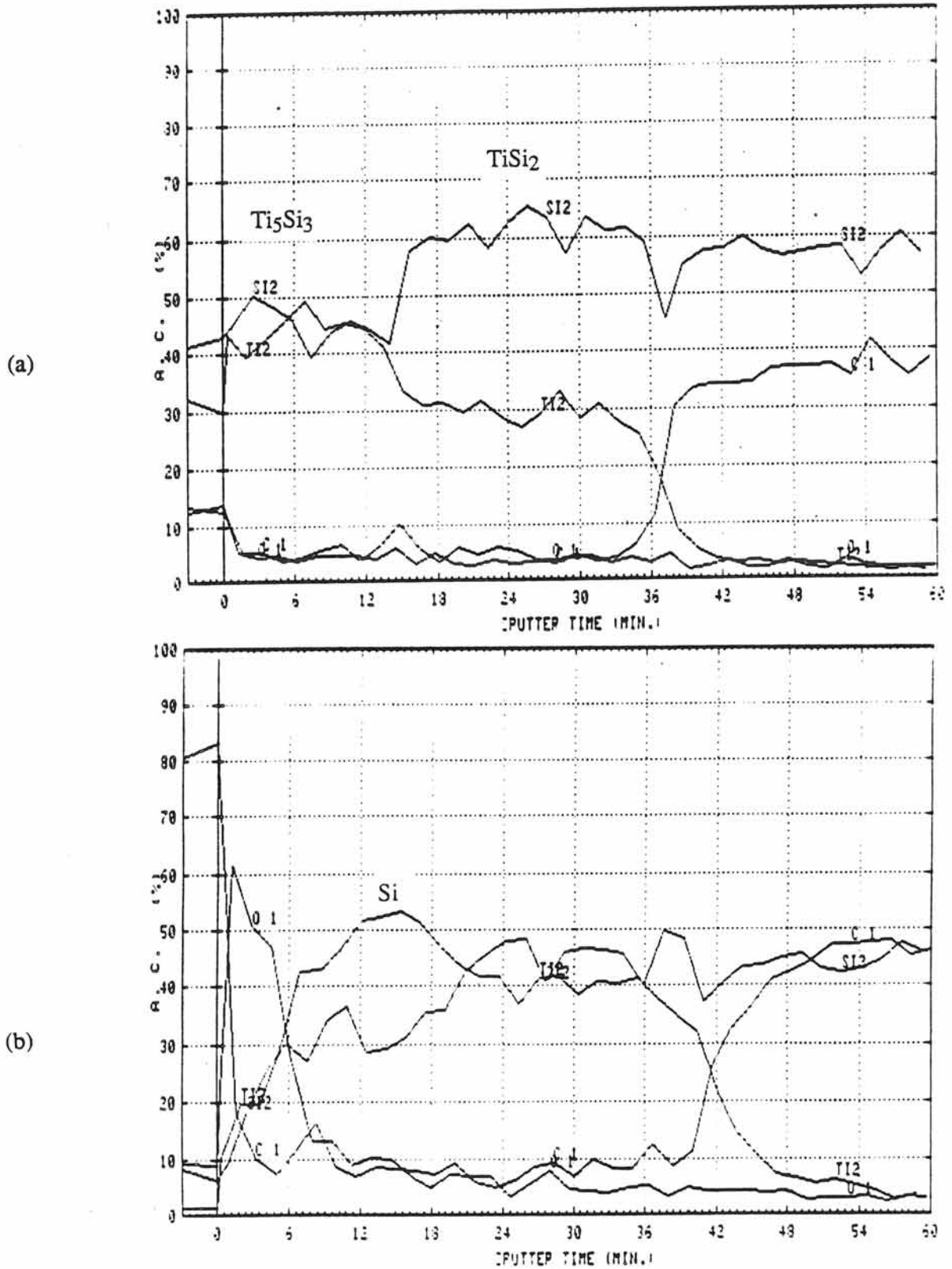


Fig III-2: Profils Auger obtenus par décapage de la surface de $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$
 (a) non traité thermiquement (vitesse de décapage = 15nm/min)
 (b) traité sous vide à 850°C pendant 20min (15nm/min).

Les couches de siliciures déposées par pulvérisation cathodique ne contiennent pratiquement pas d'oxygène. Après le traitement thermique, on observe en surface, une couche oxydée de faible épaisseur (50nm). Les interfaces $TiSi_2/Ti_5Si_3$ et $TiSi_2/SiC_{plan}$ ne sont plus aussi nettes. En fait la concentration atomique en titane décroît de la surface jusqu'à 1000Å dans le SiC alors que celle du silicium augmente jusqu'au substrat. Il semble y avoir une évolution des concentrations atomiques en titane et en silicium à l'interface $TiSi_2/Ti_5Si_3$ et que des phénomènes de diffusion (C, Ti) aient lieu à l'interface $TiSi_2/SiC_{plan}$.

Les revêtements $TiSi_2$ et Ti_5Si_3 sont oxydés après le recuit. Cependant, ce phénomène d'oxydation est peu profond, la présence d'oxygène n'est pas détectée dans les couches les plus internes.

III.1.1.3 Analyses nucléaires

Les spectres RBS ont été interprétés grâce au programme RUMP (Annexe 3). L'analyse se fait essentiellement en trois étapes: l'attribution des pics, le calcul des rapports atomiques et celui des paramètres de diffusion dans les échantillons vieillis. La **figure III-3** illustre les spectres RBS d'un échantillon non traité thermiquement et d'un échantillon traité thermiquement.

Pour l'échantillon non recuit, de la surface vers le substrat, les pics observés sont (**Fig III-3a**):

- le pic 1 du titane de la couche la plus externe (Ti_5Si_3)
- le pic 2 résultant de la somme de celui du silicium du revêtement de Ti_5Si_3 et de celui du titane du revêtement $TiSi_2$
- le pic 3 du silicium de la couche de $TiSi_2$
- enfin, le fond continu correspondant au substrat.

Les compositions des couches simulées par le programme RUMP sont en bon accord avec les compositions attendues (**Tableau III-1**).

L'observation du spectre de l'échantillon traité révèle de la surface vers le substrat que (**Fig III-3b**):

- le pic 1 de titane de la couche initiale Ti_5Si_3 présente deux parties, en front de spectre, on constate un abaissement du pic du titane qui se traduit par un épaulement (pic 0)
- le pic 2 résulte de la somme de celui du silicium du revêtement Ti_5Si_3 et celui du titane du revêtement $TiSi_2$
- le pic 3 est celui du silicium de la couche $TiSi_2$
- le pic 4 est identifié comme étant celui de l'oxygène
- enfin le fond continu correspond au substrat.

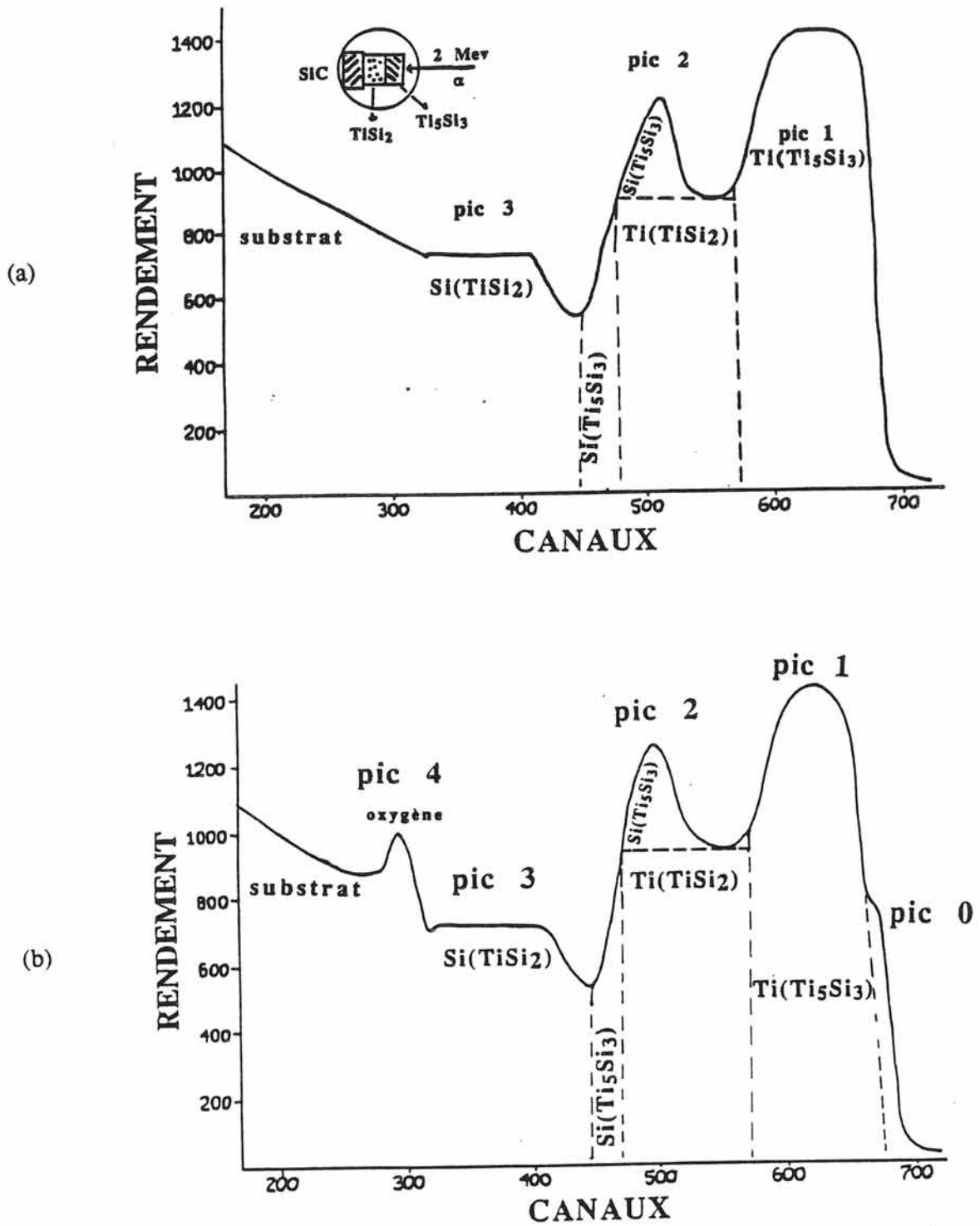


Fig III-3: Spectres RBS des échantillons $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$
 (a) non traité thermiquement
 (b) traité sous vide à 850°C pendant 20min.

Tableau III-1: PARAMETRES DETERMINES PAR SIMULATION DES SPECTRES DES ECHANTILLONS $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ NON TRAITE ET TRAITE SOUS VIDE à 850°C PENDANT 20min.

Echantillon	non traité	traité	
	Rapport atomique	Rapport atomique	Paramètres diffusionnels à 850°C
couche 0		Si/Ti = 0,75 O/Ti = 0,21	$D_{\text{Ox}} = 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ $f_0 = 0,86$
couche 1	Si/Ti = 0,62	Si/Ti = 0,62	$D_{\text{Si, Ti}} = 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ $g_0 = 0,2$
couche 2	Si/Ti = 2	Si/Ti = 2	$D_{\text{Si, Ti}} = 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ $h_0 = 0,1$
couche 3	Si/C = 1	Si/C = 1	$D_{\text{Ti}} = 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ $c_0 = 0,05$

III.1.2 Détermination des coefficients de diffusion

Grâce aux analyses Auger les différentes espèces qui diffusent peuvent être connues. Par la suite dans le programme RUMP leurs diffusions peuvent être paramétrées selon des équations généralement admises comme solutions de l'équation de Fick. La simulation la plus proche du spectre expérimental est retenue.

La superposition des spectres de l'échantillon non traité et de l'échantillon traité illustrée à la **figure III-4** indique qu'en front de spectre, l'épaulement (pic 0) peut être associé au pic 4 de l'oxygène. Ceci traduit un abaissement de la concentration en titane de la couche Ti_5Si_3 dû à une oxydation de la surface au cours du recuit.

De même la superposition des spectres fait apparaître une augmentation du rendement de comptage entre les pics 1 et 2. Suite à l'attribution des pics qui a été faite précédemment, cette augmentation pourrait être due à une croissance de la concentration en titane de la couche $TiSi_2$, pour former probablement $TiSi$. De la même façon, l'élargissement du pic 2 semble être dû à un enrichissement de la couche Ti_5Si_3 en silicium, pour former probablement Ti_5Si_4 . On constate donc que le rapport atomique Si/Ti croit du côté de la couche Ti_5Si_3 alors qu'il décroît du côté de la couche $TiSi_2$, cette constatation est en bon accord avec celles des analyses Auger.

Les concentrations initiales et les coefficients de diffusion calculés grâce au programme RUMP sont reportés au **tableau III-1**.

Après un vieillissement de 20min à 850°C, l'interface $TiSi_2/Ti_5Si_3$ évolue peu. Pour des traitements thermiques plus longs, la composition globale pourrait tendre vers un rapport Si/Ti intermédiaire.

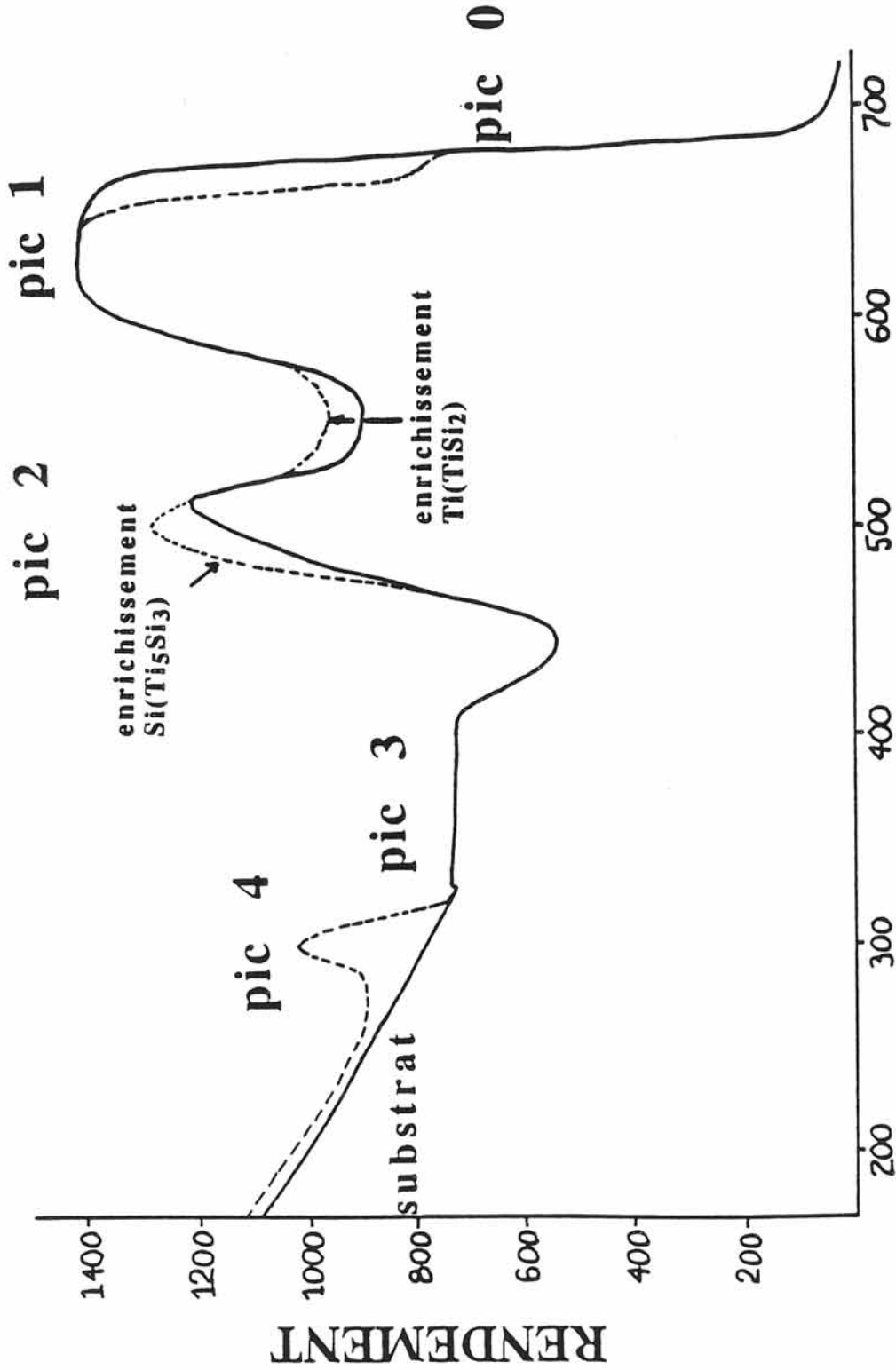
Le couplage $TiSi_2/Ti_5Si_3/Ti$ n'a pas pu être étudié par la spectrométrie RBS car le substrat étant le titane les pics des siliciures sont "noyés" dans le fond continu du titane.

En résumé, il existe une bonne corrélation entre les résultats d'Auger et ceux obtenus par RBS. En effet, ils semblent faire apparaître que l'interface $TiSi_2/SiC_{plan}$ évolue essentiellement par diffusion du carbone du substrat vers la couche et du titane provenant du disiliciure de titane vers le substrat. La composition de l'interface $TiSi_2/Ti_5Si_3$ semble stabilisée.

III.2 Cinétique de croissance et analyse de la zone d'interactions F/M

III.2.1 Synthèse des matériaux composites

Pour étudier l'influence du taux de silicium dans la matrice de titane sur la cinétique de croissance de la zone d'interactions F/M, trois types de matrices présentant des taux de silicium croissants ont été utilisées pour la synthèse des composites étudiés dans ce chapitre:



CANAUX

Fig III-4: Superposition des spectres RBS des échantillons $\text{SiC}_{\text{plan}}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$

— non traité thermiquement

----- traité sous vide à 850°C pendant 20min.

- feuillets de titane (pureté 99,6%) fournis par la société GOODFELLOW.
- feuillets d'alliage de titane Beta 21S (β 21S) de composition Ti-15Mo-2,7Nb-3Al-0,2Si (société TIMET)
- feuillets d'alliage de titane Ti 1100 de composition Ti-6Al-2,8Sn-4Zr-0,4Mo-0,45Si-0,07O₂-0,02Fe (société TIMET).

Tous ces feuillets sont d'épaisseurs voisines de 100 μ m.

Les filaments de SiC (100 μ m de diamètre avec une âme en tungstène, $\sigma^R=3000$ MPa) ont été revêtus par pulvérisation cathodique. Une fois les renforts revêtus, les composites SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (réf C5) (ou SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/ β 21S: réf C6) ont été élaborés par compression à chaud à 850°C, sous vide (5×10^{-5} torr) pendant 20min sous 100MPa. Le mode opératoire a été modifié pour l'alliage Ti 1100 car la phase α le rend moins ductile. Le composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti 1100 (réf C7) a été élaboré sous vide à 1000°C pendant une heure sous 100MPa.

Les composites (80 x 30 x 0,8 mm³; 3 à 6 couches de filaments; fraction volumique de fibres: $V_f=15$ à 20%) ont été recuits et analysés selon la méthode décrite au chapitre précédent.

III.2.2 Cinétique de croissance de la zone d'interactions F/M

La cinétique de croissance de la zone d'interactions F/M est généralement étudiée à partir des mesures des épaisseurs de cette zone. Ces mesures sont effectuées sur les sections polies perpendiculairement à la direction des filaments des SiC, par microscopie optique. L'épaisseur moyenne de la zone d'interactions est calculée à partir de 20 à 50 valeurs.

III.2.2.1 Paramètres cinétiques

A température donnée, l'épaisseur totale moyenne de la zone d'interactions F/M (x) croît linéairement avec la racine carrée de la durée du traitement thermique (\sqrt{t}) (Fig III-5).

Les valeurs de k déterminées à partir des pentes des droites sont reportées au tableau III-2. Elles ont été calculées pour des associations TiSi₂/Ti₅Si₃/matrices diverses.

Les variations thermiques de k suivent une loi de type Arrhénius entre 900 et 1100°C (Fig III-6). Au tableau III-3 figurent les valeurs de Q et k_0 .

Par ailleurs, les courbes de la diminution relative du diamètre moyen des filaments en fonction de la température permettent de déterminer la stabilité des différents couplages (TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti, β 21S ou Ti 1100) vis à vis des renforts de SiC et ainsi de savoir pour quel composite la compatibilité chimique est la meilleure (Fig III-7).

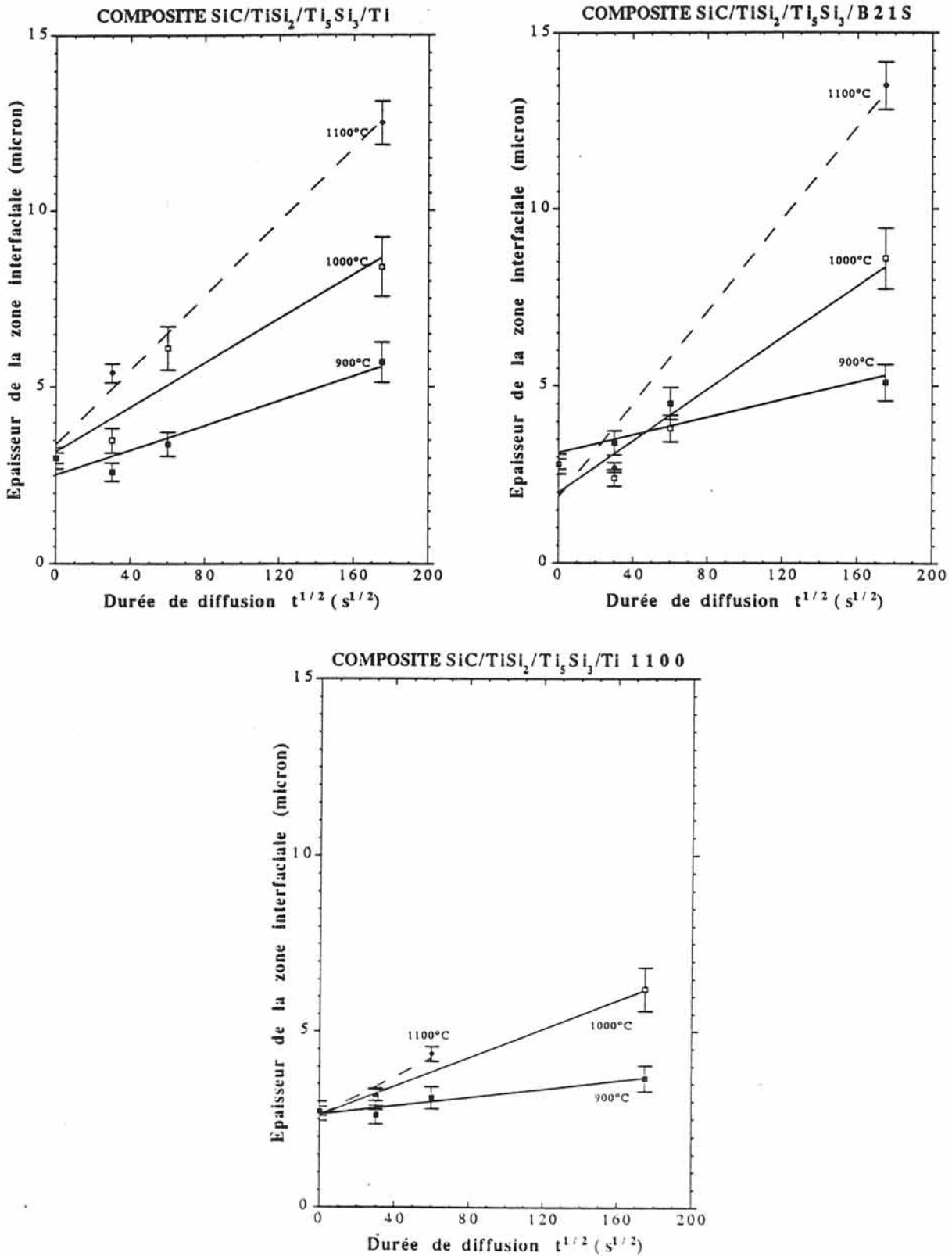


Fig III-5: Evolution de l'épaisseur de la zone interfaciale de divers matériaux composites en fonction du temps pour différentes températures.

Tableau III-2: VALEURS DE k ($\mu\text{m}/\text{s}^{1/2}$) et a (μm) OBTENUES POUR DIVERS COMPOSITES SE DIFFERENCIANT PAR LE REVETEMENT DE SURFACE DES FILAMENTS ET PAR LA COMPOSITION DE LA MATRICE.

θ (°C)	SiC [2]		SCS6 [3]		SiC		/TiC		SiC/Y ₂ O ₃		SiC		/TiSi ₂		/Ti ₅ Si ₃		
	Ti		Ti		Ti		Ti1100		Ti		Ti		Ti		Ti1100		
900	<u>0,011</u>		0,017	0,010	0,015	0,007	0,010±0,003 (a=3,28)	0,017±0,005 (a=2,52)	0,012±0,003 (a=2,60)	0,006±0,002 (a=2,61)							
1000	<u>0,036</u>		0,033	0,019	0,032	0,053	0,030±0,004 (a=2,89)	0,031±0,005 (a=3,17)	0,025±0,005 (a=2,51)	0,020±0,005 (a=2,60)							
1100	<u>0,055</u>				0,078	0,105	0,064±0,007 (a=3,08)	0,052±0,006 (a=3,37)	0,056±0,009 (a=1,99)	0,028±0,004 (a=2,58)							

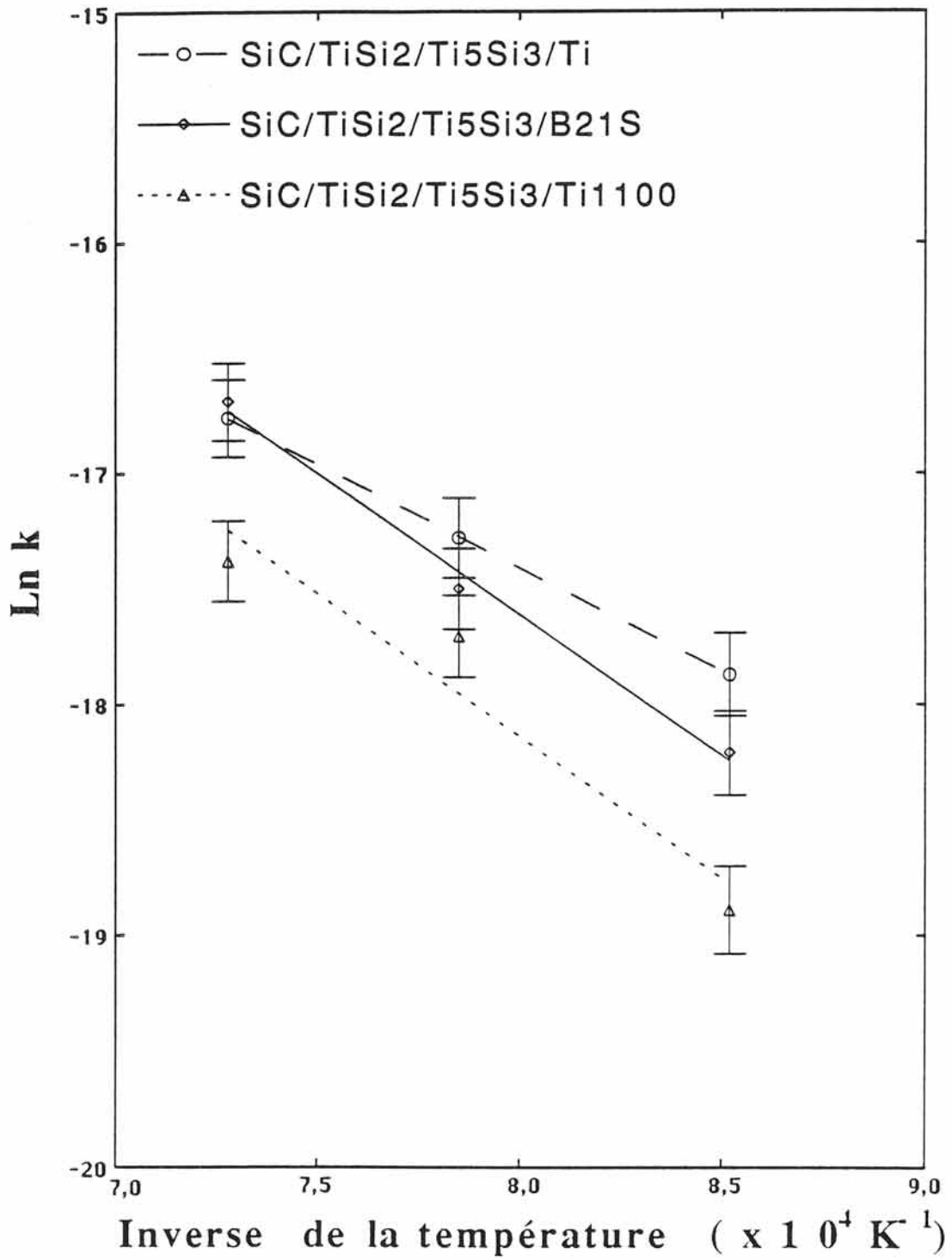


Fig III-6: Droites d'Arrhénius pour divers matériaux composites.

Tableau III-3: VALEURS DE Q (kcal/mol) ET k_0 ($\text{cm}^2/\text{s}^{1/2}$) OBTENUES POUR DIVERS COMPOSITES SE DIFFERENCIANT PAR LA COMPOSITION DE LA MATRICE ET DU/DES REVETEMENT(S).

Renfort	SiC [2]	SCS6 [1]	SiC/TiC	SiC/Y ₂ O ₃	SiC/TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃
Matrice	54	47 (Ti α) 35 (Ti β)	52 \pm 2	60 \pm 2	36 \pm 2
	<u>0,27</u>	0,04 (Ti α) 0,004 (Ti β)	0,10	0,37	0,003
Ti					
Matrice		55			48 \pm 2
	β 21S	0,12			0,04
Matrice		64	88		49 \pm 2
	Ti1100	1,21	122,51		0,026

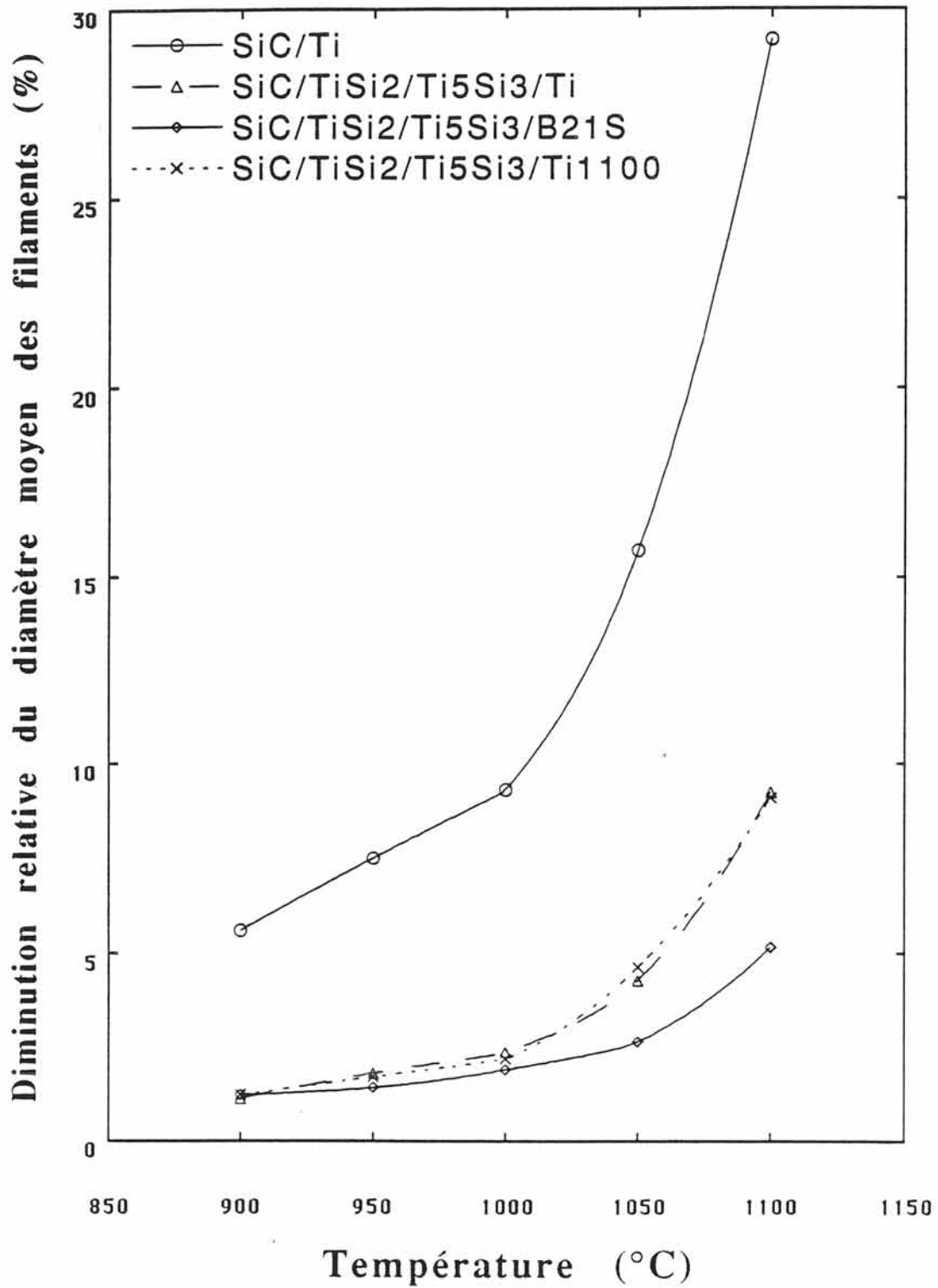


Fig III-7: Evolution du diamètre moyen de filaments de SiC revêtus en fonction de la température (t=8h30).

III.2.2.2 Discussion

Lorsqu'on compare l'influence de la composition de la matrice sur l'évolution de k , on se rend compte que pour une même température c'est l'alliage Ti 1100 qui présente le coefficient de pénétration le plus faible pour le filament SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃. Nous arrivons ainsi à la même conclusion que d'autres auteurs [3] à savoir que l'ajout d'éléments d'alliage au titane permet de ralentir la diffusion par la formation de phases entre les éléments d'alliage et le titane. La hiérarchie établie entre les deux alliages Ti 1100 et β 21S peut s'expliquer par: le diagramme binaire Ti-Si (Fig II-8) indique que le titane saturé en silicium ($\approx 1\%$ at.) est en équilibre avec la solution solide Ti₅Si₃,Ti. Ainsi, en augmentant le pourcentage de silicium de l'alliage, on devrait stabiliser davantage le système et améliorer la compatibilité F/M au sein du composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti 1100 en équilibrant les différents potentiels chimiques.

La construction des courbes d'Arrhénius (Fig III-6, Fig III-8), obtenues à partir des constantes de pénétration k , permet de comparer l'évolution avec la température de la réactivité des différentes matrices. Elle indique également que le facteur pré-exponentiel k_0 est aussi important que l'énergie d'activation elle-même. Les graphes montrent que généralement dans la gamme de température étudiée le titane non allié réagit plus vite que les alliages Ti 1100 (900-1100°C) et β 21S (900-1080°C). De même pour le filament SCS6 (Fig III-8), les matrices les moins réactives sont l'alliage Ti 1100 suivi de l'alliage β 21S, comme l'ont montré GUNDEL et al. [1] dans le cas des filaments SCS6 enrobés par différents alliages de titane, la réactivité est plus grande (c'est-à-dire les valeurs de Q plus faibles) pour un alliage de titane β que pour un alliage α . Pour les filaments SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃, les valeurs de Q augmentent également quand le caractère α de la matrice croit. L'amorçage de la ou des réactions est plus rapide pour Ti α pur que pour l'alliage Ti 1100 par exemple. De plus des différences de solubilité du carbone dans les alliages α et β peuvent influencer les valeurs de Q . Comme l'ont montré RHODES et al. [3] pour les composites SCS6/TA6V traités entre 850 et 900°C, la solubilité du carbone est plus importante dans Ti α que dans Ti β , ceci conduisant à des différences de réactivités entre les différentes matrices. De ce fait le carbure de titane se forme préférentiellement avec un alliage β .

La figure III-8 rend compte de l'activation thermique de systèmes se différenciant par le revêtement des filaments et la composition de la matrice. Les systèmes les moins activés thermiquement (valeurs de Q élevées) correspondent à ceux dont la matrice est peu ductile: alliage Ti 1100 (l'essentiel de la réaction ayant lieu lors de l'élaboration).

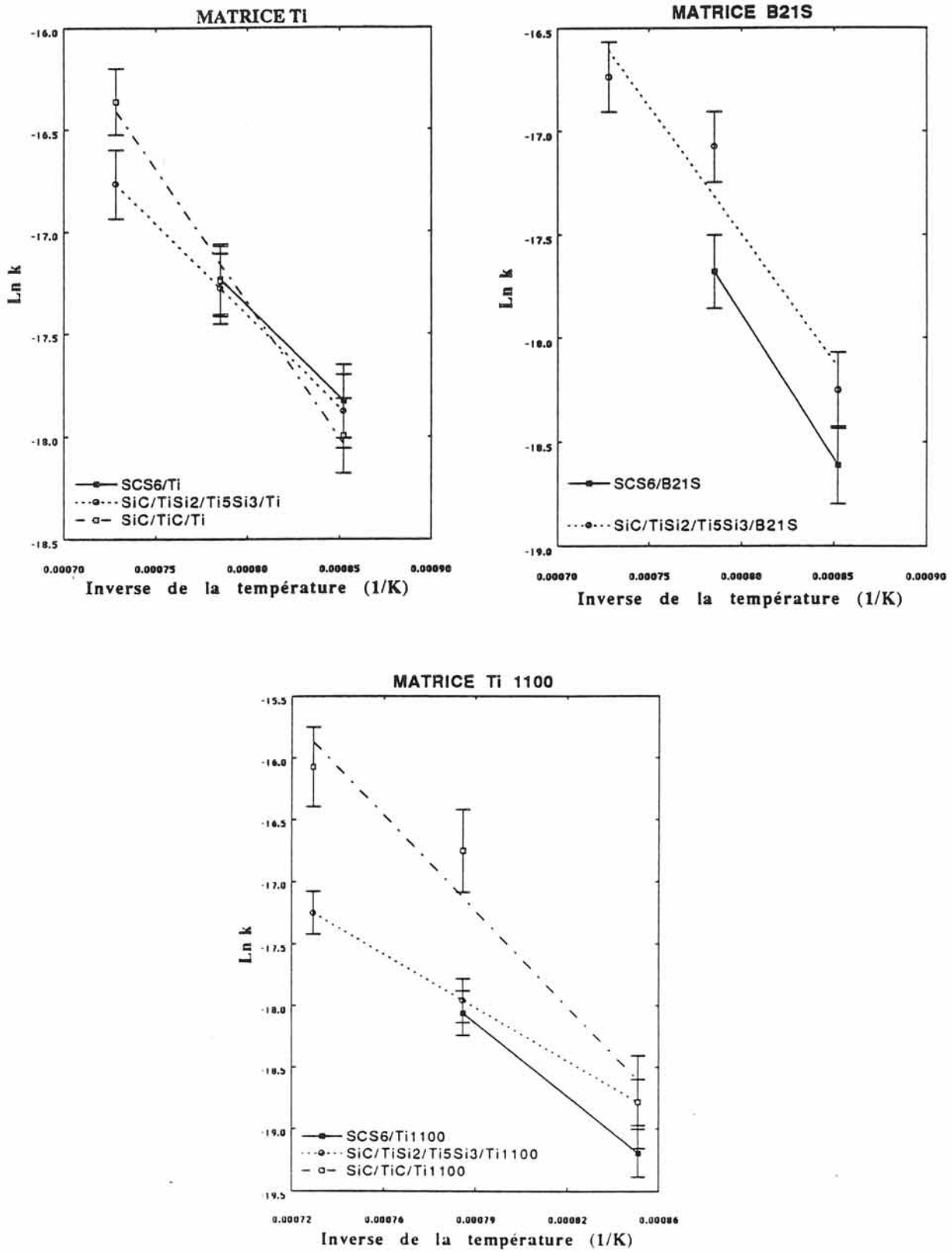


Fig III-8: Droites d'Arrhénius de matériaux composites se différenciant par le revêtement de surface des filaments et par la composition chimique de la matrice.

La figure III-7 permet de rendre compte de la stabilité des filaments. Elle révèle qu'entre 900 et 1100°C, la séquence $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ permet de stabiliser les composites en ralentissant la diffusion du carbone, du silicium et du titane. Au-dessus de 1000°C, une différence apparaît en fonction de la composition de la matrice. Elle peut s'expliquer par des différences entre les phases présentes à la périphérie des interphases F/M dont l'existence dépend des éléments d'alliage de la matrice. La comparaison des évolutions des diamètres moyens des filaments des composites $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}$ et $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ indique une amélioration notable de la compatibilité chimique avec le revêtement $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$.

Les analyses par spectrométrie X du composite C7 ($\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ 1100) font apparaître que les éléments d'alliage Al, Mo, Sn et Fe ne participent pas à la réaction entre les renfort et la matrice et qu'il n'en est pas de même pour le zirconium. Le siliciure de zirconium Zr_5Si_3 de même structure que Ti_5Si_3 ainsi que le carbure de zirconium peuvent se former par remplacement du titane par le zirconium. Une fois ces derniers formés, des atomes de titane peuvent alors diffuser vers les filaments et réagir avec eux pour former TiC_{1-x} et Ti_3SiC_2 . On se trouvera alors dans le cas du composite C5 (Fig III-7). Bien que le taux de silicium présent dans l'alliage Ti 1100 (taux que favorise l'équilibre entre Ti_5Si_3 et le titane saturé en silicium) soit plus élevé que dans l'alliage $\beta 21\text{S}$, c'est pour le composite C6 que le rapport $\Delta\phi/\phi = f(T)$ est le plus faible. Dans ce cas, les éléments d'alliage ne participent pas à la réaction avec les interphases de siliciures de titane.

La comparaison des courbes d'Arrhénius (Fig III-8) et des courbes de diminution relative du diamètre moyen des filaments en fonction de la température (Fig III-7) indique que:

- d'un côté le système $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{matrice}$ le plus stable est obtenu pour l'alliage Ti 1100 car il contient plus de silicium que l'alliage $\beta 21\text{S}$
- de l'autre côté le carbone diffusant plus vite dans $\text{Ti}\beta$ que dans $\text{Ti}\alpha$, l'alliage $\beta 21\text{S}$ est plus intéressant que l'alliage Ti 1100 avec un revêtement double $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$, ce qui n'est pas le cas si le revêtement de la fibre est du carbone.

En résumé, la diminution de la cinétique de réaction est due à l'un des mécanismes suivants: le rejet des éléments d'alliage à la périphérie de la zone d'interactions F/M ($\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\beta 21\text{S}$: C6) ou le changement de la composition des produits de réaction ($\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ 1100: C7) et non au taux de silicium ajouté au titane. Sur le plan pratique un alliage β ($\beta 21\text{S}$) est plus intéressant car il permet d'élaborer le matériau composite à plus basse température et présente une meilleure ductilité qu'un alliage α (Ti 1100). Dans le cas d'un revêtement protecteur de carbone (SCS6), ce sont les alliages α qui réagissent moins vite que les alliages β mais les composites doivent être mis en forme à plus haute température.

Fig III-11:

Micrographie du composite
SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/β21S (C6)
brut d'élaboration.

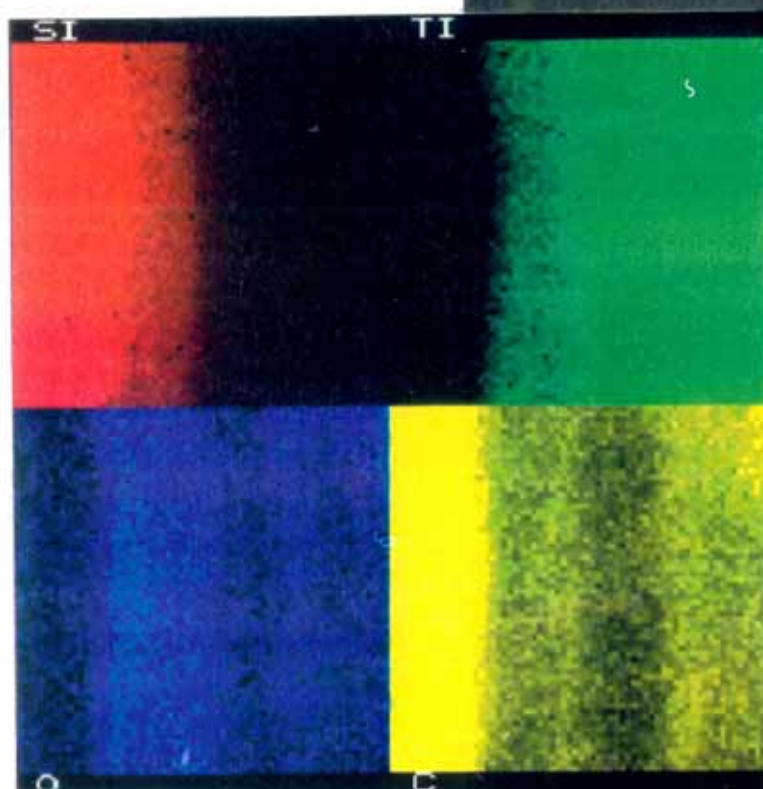
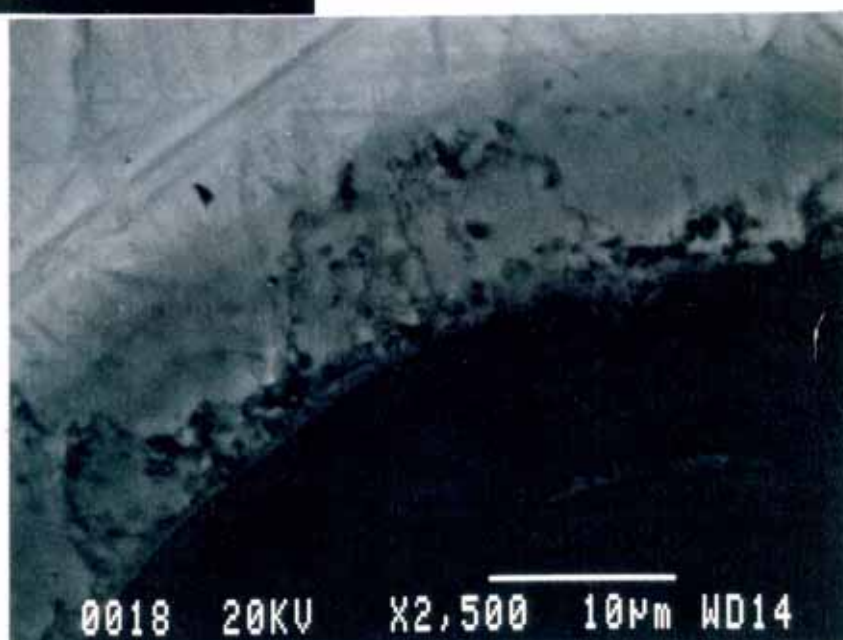


Fig III-12:

Cartographie du composite
SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/β21S (C6)
brut d'élaboration.

Fig III-13:

Micrographie du composite
SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/β21S (C6)
traité sous vide à 1100°C pendant
8h30 (électrons rétrodiffusés).



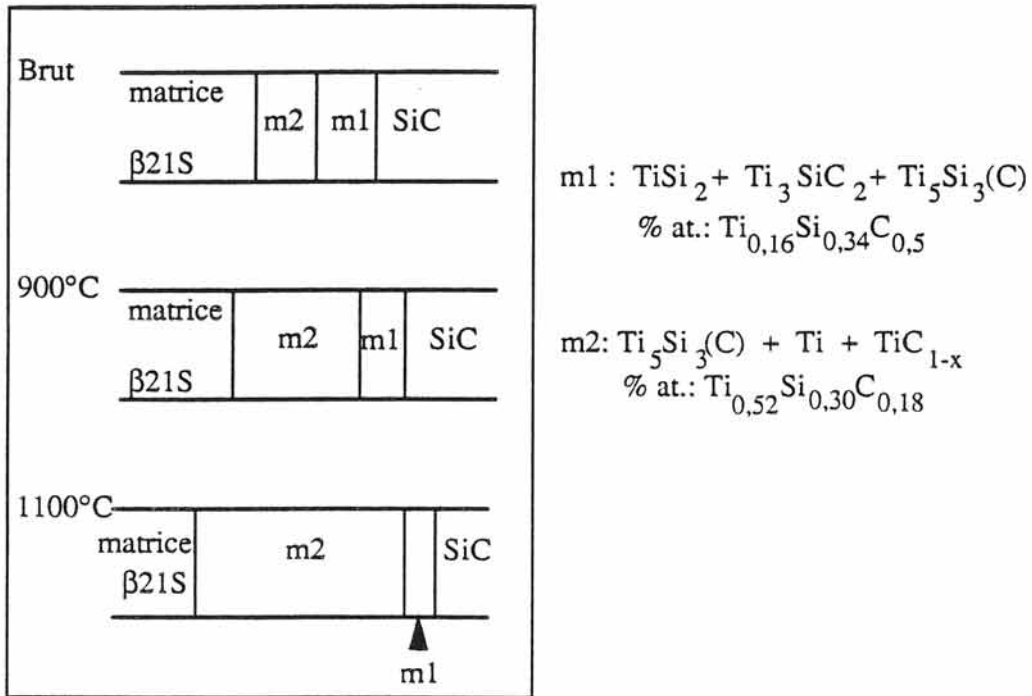


Fig III-14: Evolution des interphases du composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/β21S (C6) traité sous vide à différentes températures.

Les éléments d'alliage (Al, Nb, Mo) restent localisés à la périphérie de la zone de réaction et ne participent pas aux réactions.

III.2.3.3 Matériau composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti 1100 (C7)

Ce matériau a été élaboré à 1000°C pendant une heure, ce qui explique pourquoi les interphases de siliciures de titane ont été partiellement transformées. Les micrographies du composite C7 brut d'élaboration révèlent essentiellement trois zones (**Fig III-15**):

- proche du filament une zone homogène d'environ 250nm d'épaisseur qui semble résulter de l'interaction entre le renfort et le revêtement TiSi₂.
- une deuxième zone constituée de cristaux de tailles diverses (100 à 500nm) dans une matrice plus riche en silicium qu'en titane. Elle semble être le revêtement initial TiSi₂.
- la troisième zone d'épaisseur proche de un micron est constituée d'une multitude de cristaux agglomérés.

Lorsque la température croît, progressivement la taille des cristaux des différentes couches augmente. On voit également apparaître de petits pores dans la zone la plus proche de la matrice (**Fig III-16**, **Fig III-17**).

L'évolution des phases présentes à l'interface F/M du composite C7 est donnée à la **figure III-18**.

Comme dans le cas des composites C5 et C6, le revêtement TiSi₂ est progressivement transformé, d'abord en Ti₃SiC₂ puis en Ti₅Si₃(C). Les éléments d'alliage tels que Al, Mo, Sn et Fe sont rejetés à l'extérieur de la zone de réaction alors que Zr semble diffuser dans l'interphase Ti₅Si₃.

III.3 Proposition de mécanismes de diffusion

III.3.1 Matériau composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (C5)

Le mécanisme proposé se fait en plusieurs étapes:

- pendant l'élaboration, le carbone provenant du filament diffuse à travers les interphases TiSi₂ et Ti₅Si₃. La mise en solution du carbone (TiSi₂(C), Ti₅Si₃(C)) ne s'accompagne pas de la formation de nouvelles phases comme le montre la **figure III-9**. Le silicium du filament ne réagit pas avec le revêtement de TiSi₂ dans lequel une certaine solubilité du silicium est possible (**Fig II-10**). Les compositions des deux zones de réaction sont données à la **figure III-10**.

- après un court recuit de 15min à 900°C, le carbone continue à diffuser à travers les dépôts, les interphases se saturent en carbone. Aucune autre phase n'est mise en évidence comme l'indique la **figure III-19**.

- pour un recuit d'une heure (900°C), comme l'a montré l'étude du couple Ti₅Si₃/Ti_{plan} du chapitre II, le silicium du revêtement Ti₅Si₃ diffuse vers la matrice de titane.

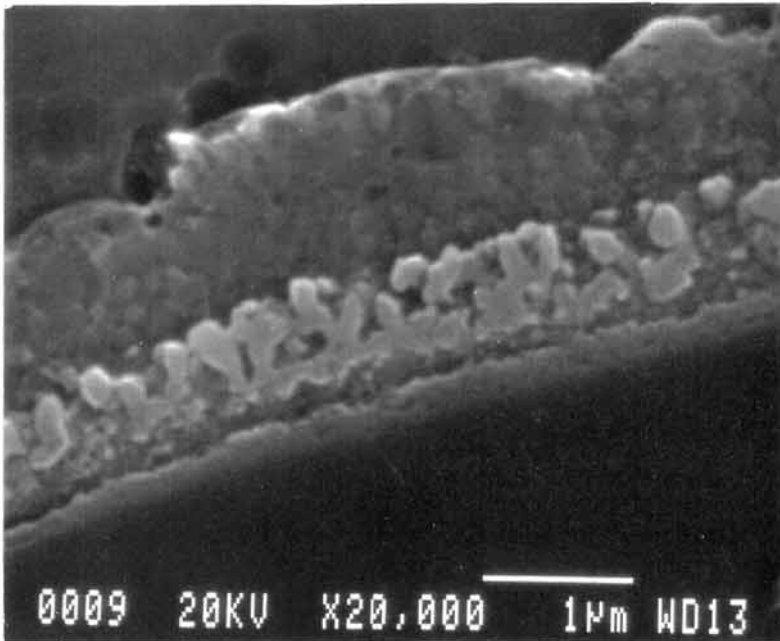


Fig III-15:

Micrographie du composite
SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti1100 (C7)
brut d'élaboration.

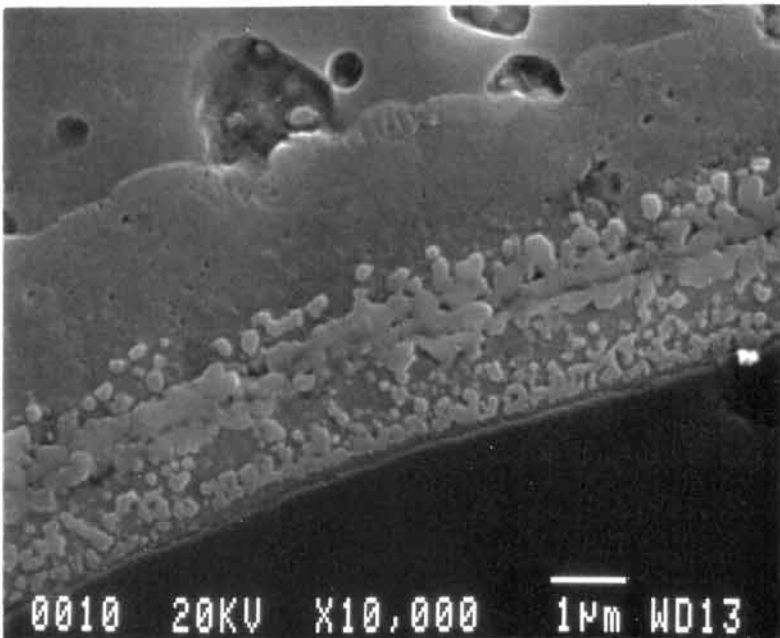


Fig III-16:

Micrographie du composite
SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti1100 (C7)
traité sous vide à 900°C pendant 8h30.

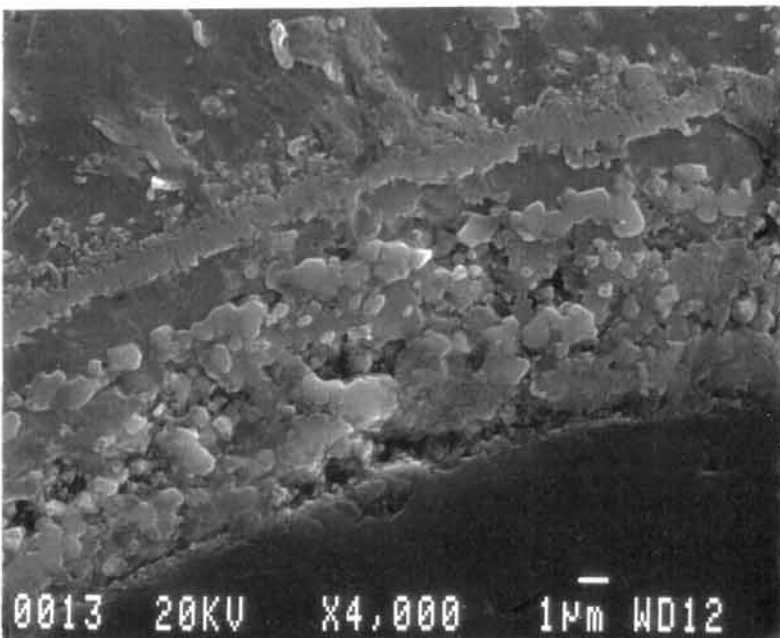


Fig III-17:

Micrographie du composite
SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti1100 (C7)
traité sous vide à 1050°C pendant 8h30.

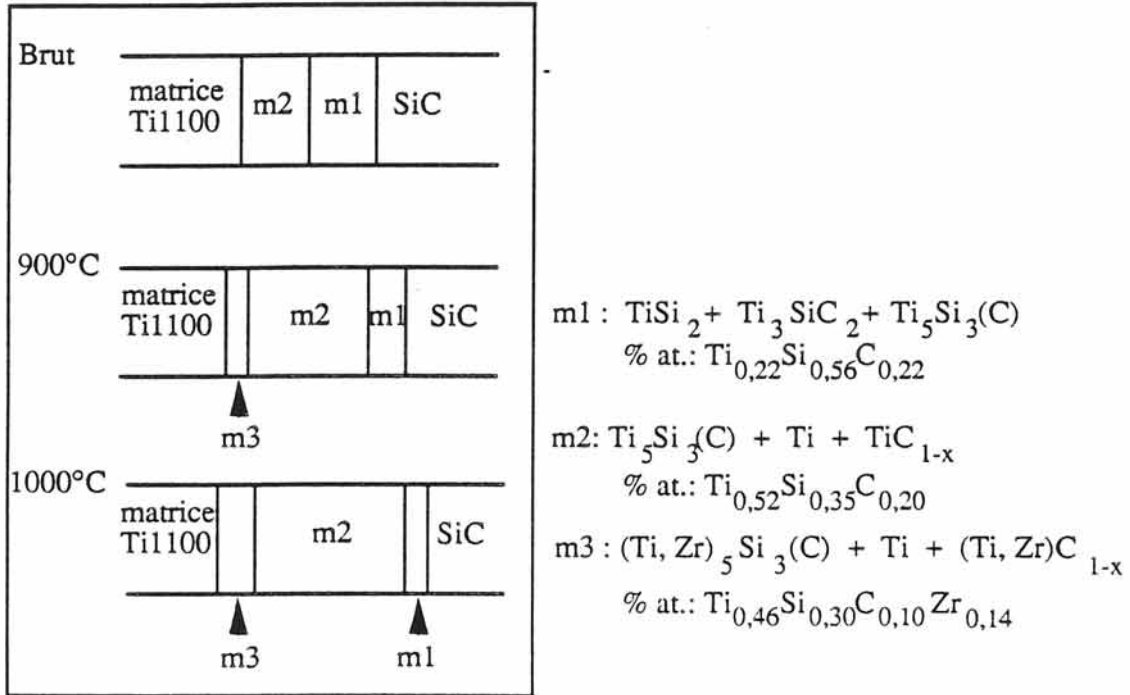


Fig III-18: Evolution des interphases du composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti 1100 (C7) traité sous vide à différentes températures.

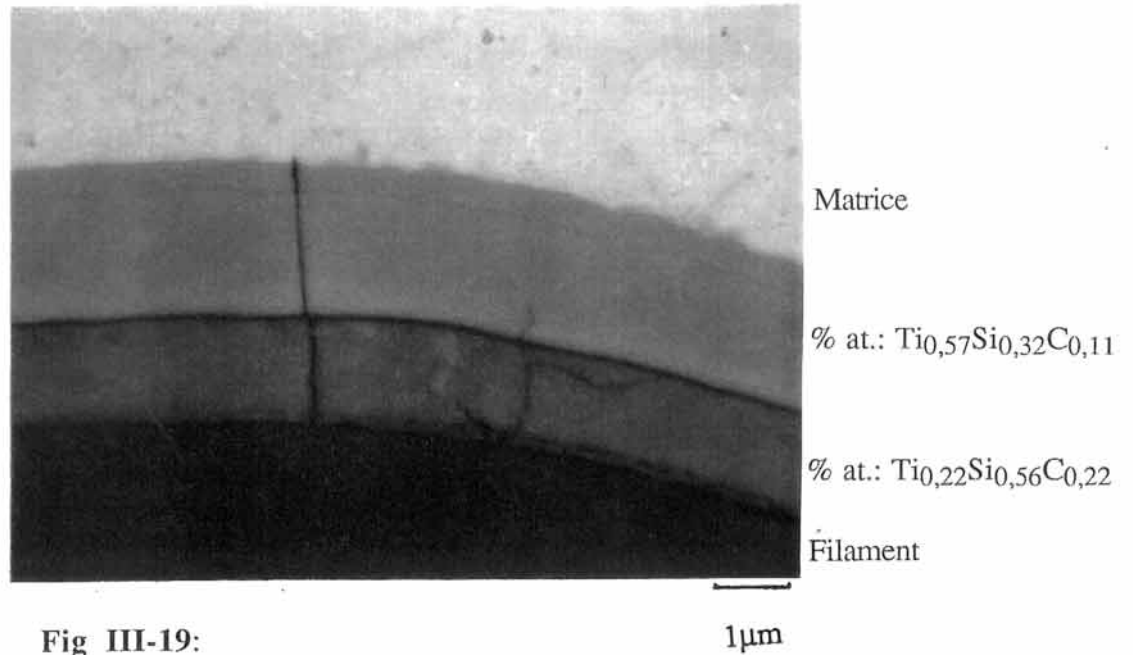


Fig III-19:
 Micrographie du composite
 $SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3/Ti$ (C5)
 traité sous vide à $900^\circ C$ pendant
 15min (électrons rétrodiffusés).

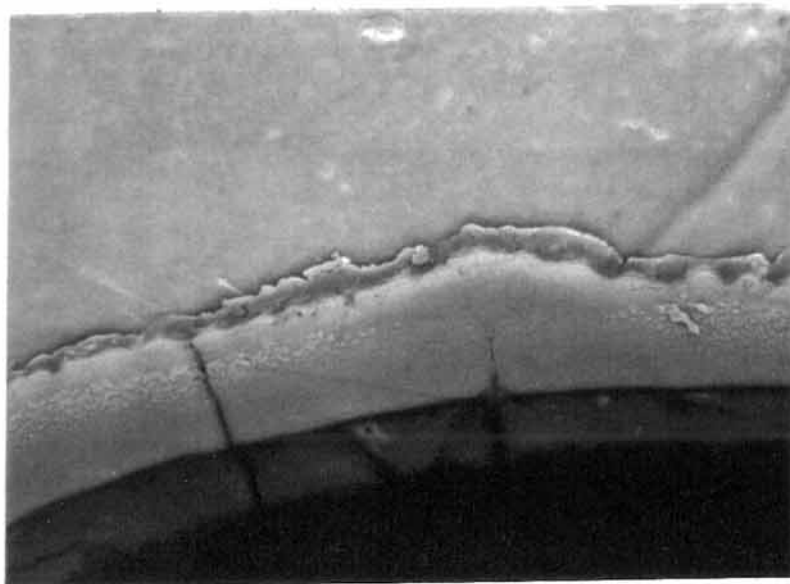


Fig III-20:
 Micrographie du composite
 $SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3/Ti$ (C5)
 traité sous vide à $900^\circ C$ pendant
 1h (électrons rétrodiffusés).

Les atomes de titane du revêtement (Ti_5Si_3) peuvent alors réagir avec le carbone pour former des cristaux de carbure de titane (Fig III-20).

- le carbure de titane ainsi formé et le revêtement de $TiSi_2$ n'étant pas en équilibre, ils réagissent pour former SiC et Ti_3SiC_2 , pour les longs recuits ($t=8h30$: Fig III-21).

- pour $t=28h$, par réaction avec le carbure de titane tout le revêtement $TiSi_2$ est transformé en $SiC + Ti_3SiC_2$, comme le montre la figure III-22.

III.3.2 Matériaux composites $SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3$ /alliages de titane (C6, C7)

Comme le composite C5, la composition des revêtements $TiSi_2$ et Ti_5Si_3 des composites C6 ($SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3/\beta 21S$) et C7 ($SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3/Ti 1100$) a évolué dès l'élaboration. La seule différence existant entre les interfaces de ces deux derniers matériaux bruts d'élaboration est la présence, proche des filaments du composite C5, d'une autre couche constituée du mélange de phases $SiC + TiC_{1-x} + Ti_3SiC_2$. Les paramètres d'élaboration (T, t) du composite C7 étant plus élevés que pour le composite C6, les siliciures sont partiellement transformés.

L'évolution des siliciures du composite C6 est comparable à celle observée pour le composite C5. Les éléments d'alliage (Nb, Al, Mo) de la matrice $\beta 21S$ ne participent pas à la réaction. Il n'en est pas de même pour l'alliage Ti 1100. En effet, lorsque la température s'élève, on note une accumulation de zirconium à la périphérie de la couche constituée du mélange de phases $Ti_5Si_3(C) + TiC_{1-x}$. Il semble que le zirconium puisse diffuser dans cette zone en se substituant aux atomes de titane et former des siliciure et carbure de zirconium ($Zr_5Si_3(C)$, ZrC). Les atomes de titane peuvent alors diffuser vers le substrat de SiC .

III.4 Conclusion

La faisabilité des siliciures de titane $TiSi_2$ et Ti_5Si_3 en tant que double barrière de diffusion au sein des composites SiC/Ti a été étudiée. Des composites se différenciant par la composition chimique de la matrice ont été élaborés ($SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3/Ti$, $\beta 21S$ et Ti 1100). Les paramètres cinétiques ont été calculés. Ils ont permis d'établir une hiérarchie entre les matrices. Cette étude physico-chimique de la séquence $SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3$ /alliage base titane a également permis de comparer deux revêtements de surface, le carbone CVD et le bicouche $TiSi_2/Ti_5Si_3$ obtenu par pulvérisation cathodique qui ont des compatibilités chimiques comparables, tout en présentant des avantages quant à la résistance à l'oxydation pour les siliciures. Néanmoins la réaction entre le titane et le filament SCS6 conduisant à la formation de TiC et de Ti_5Si_3 est plus lente que dans le cas du système $SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3/Ti$, la diffusion du carbone à travers le carbure de titane (SCS6/Ti) devant être plus lente qu'à travers les siliciures de titane ($SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3/Ti$). Ces revêtements de siliciures sont perfectibles par l'interposition de Si sur le filament de SiC afin de se placer dans le cas

III.2.3 Analyse de la zone d'interactions F/M

III.2.3.1 Matériau composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (C5)

Une micrographie du composite C5 est présentée à la **figure III-9**.

La **figure III-10** illustre la succession des phases présentes à l'interface F/M pour une même température et différentes durées du traitement thermique. Cette succession a été déterminée à partir des dosages du titane, du silicium et du carbone. Ces dosages ont été faits par microsonde X.

L'évolution des interphases en fonction de la durée du traitement thermique à 900°C est donnée à la **figure III-10**. Incontestablement, lorsque la température augmente la couche proche du filament diminue en épaisseur alors que celle située du côté de la matrice augmente. Le revêtement initial TiSi₂ est transformé partiellement. Il est probable de trouver à l'interface F/M la phase ternaire Ti₃SiC₂ comme l'ont montré d'autres auteurs [2]. Pour t=28h, le revêtement initial TiSi₂ n'existe plus et a été transformé en un mélange de phases Ti₃SiC₂ + TiC_{1-x} + SiC. Concernant l'interphase Ti₅Si₃, elle n'existe plus que sous la forme Ti₅Si₃(C) + TiC_{1-x} et ceci dès l'élaboration. Les traitements thermiques ont pour conséquence d'augmenter l'épaisseur de cette zone.

III.2.3.2 Matériau composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/β21S (C6)

L'une des micrographies obtenues par MEB du composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/β21S (C6) brut d'élaboration est présentée à la **figure III-11**. On distingue la présence de trois zones à l'interface F/M. Les observations au microscope à balayage combinées à la cartographie X (**Fig III-12**) montrent que:

- la première zone proche du filament (épaisseur = 1,5µm) est plus riche en silicium qu'en titane. Elle ne contient pratiquement pas d'oxygène, ni d'aluminium. Cette zone semble être le revêtement initial TiSi₂.
- la deuxième zone plus riche en titane qu'en silicium semble être la couche initiale Ti₅Si₃.
- la troisième constituée de petits de petits cristaux de taille variable est d'épaisseur voisine de 500nm. D'après la cartographie ces petits cristaux seraient constitués d'aluminium, de titane et de silicium.

Progressivement lorsque la température augmente, on n'observe plus qu'une couche homogène (**Fig III-13**).

Les compositions des mélanges de phases ont été déterminées par spectrométrie X et grâce au diagramme ternaire C-Si-Ti à 1200°C [4].

Pour le composite C6, l'évolution de l'interface est donnée à la **figure III-14**. Progressivement le revêtement initial TiSi₂ est transformé. Dès l'élaboration le produit de cette transformation est la phase Ti₃SiC₂. A plus haute température, il semble qu'il soit transformé en siliciure de titane contenant du carbone Ti₅Si₃(C).

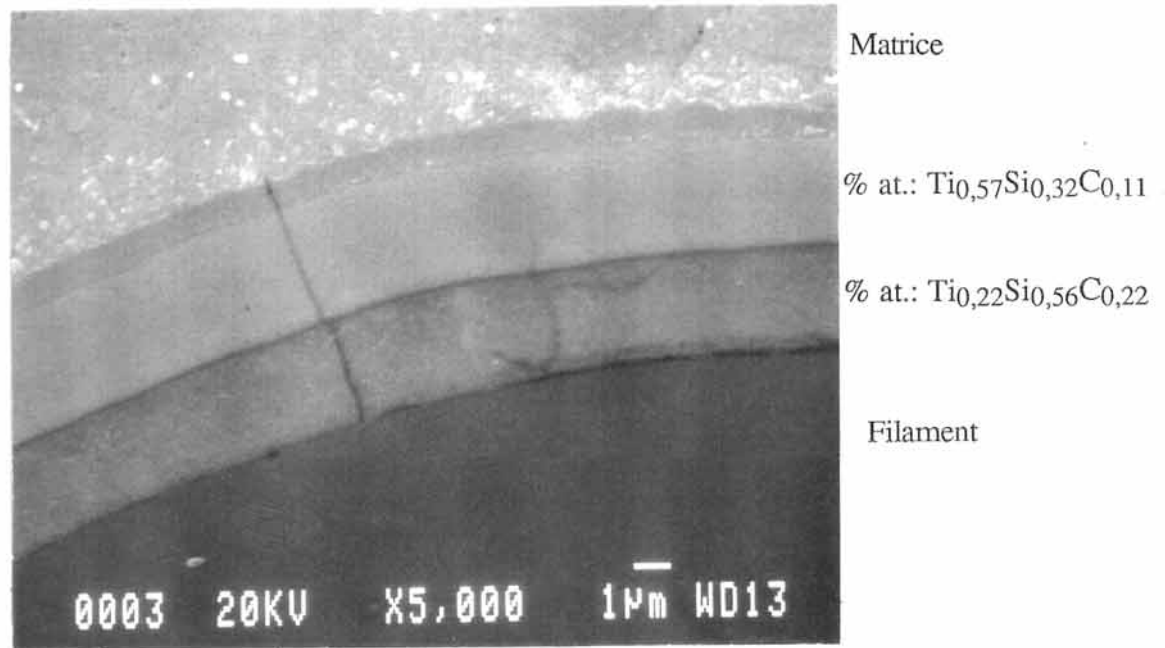


Fig III-9: Micrographie du composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (C5) brut d'élaboration.

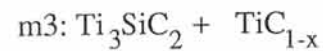
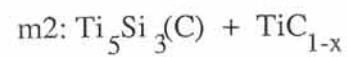
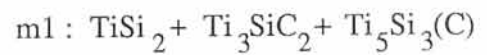
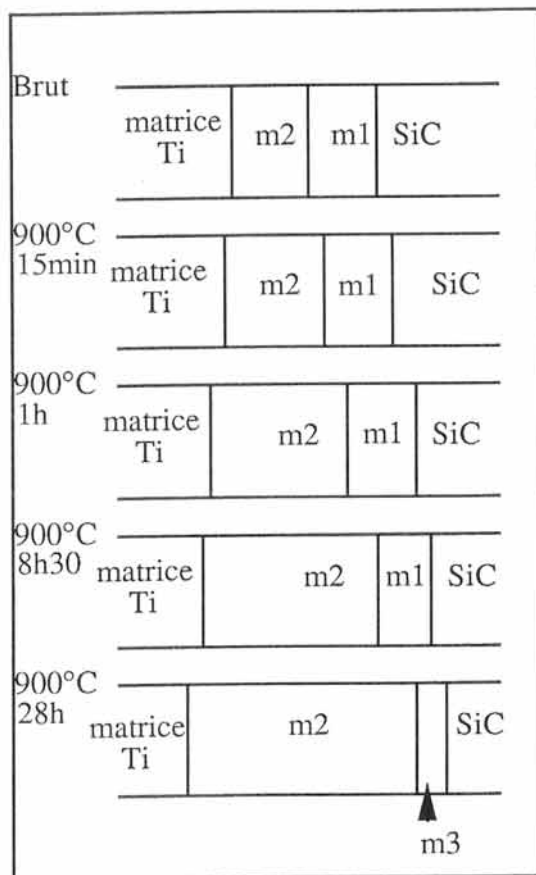


Fig III-10: Evolution des interphases du composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (C5) traité sous vide à 900°C pendant différentes durées.

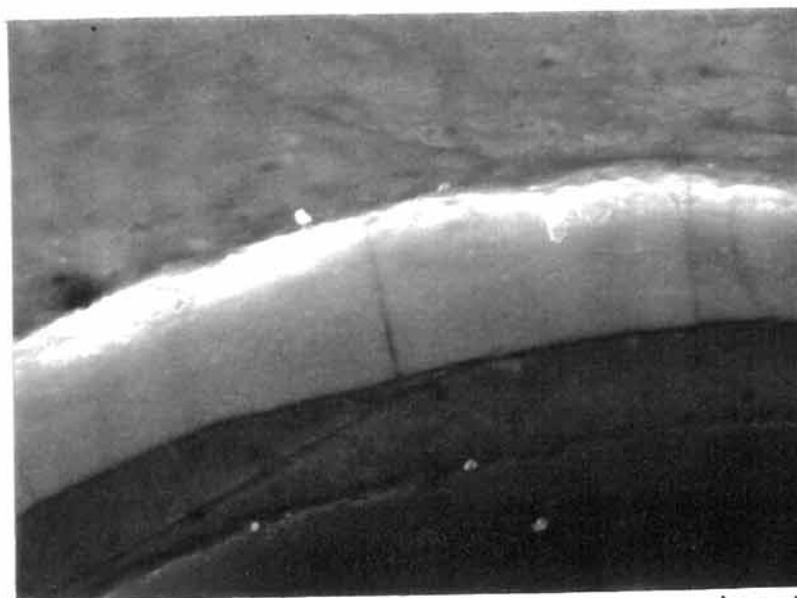


Fig III-21:

Micrographie du composite

SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (C5)

traité sous vide à 900°C pendant 8h30.

1µm

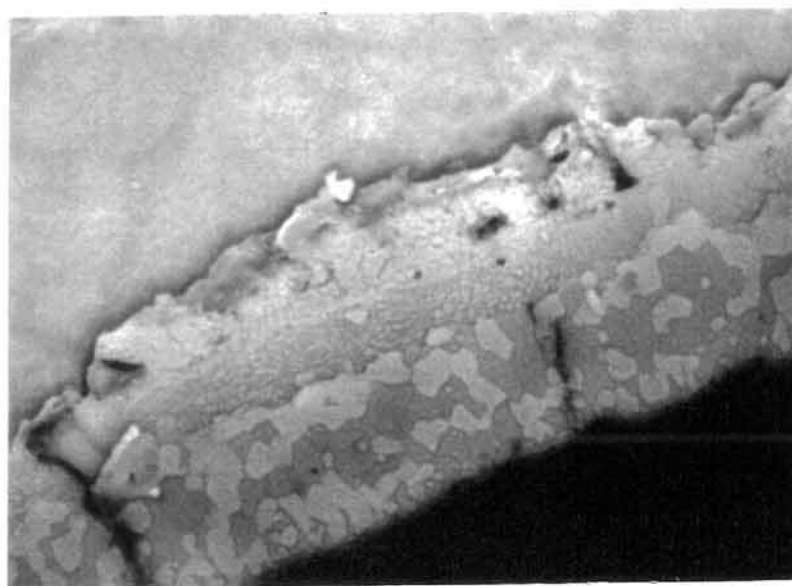


Fig III-22:

Micrographie du composite

SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (C5)

traité sous vide à 900°C pendant

28h (électrons rétrodiffusés).

1µm

simple du binaire Ti-Si (SiC/Si/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti) et ainsi les problèmes de solubilité du carbone dans les siliciures ne se poseraient pas. La technique rapide de dépôt par CVD est de ce fait mieux adaptée pour réaliser cette séquence de revêtement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. E. WAWNER and D. B. GUNDEL
Soumis à: National Aeronautics and Space Administration
Langley Research Center, Hampton VA23665
- [2] R. PAILLER; P. MARTINEAU; M. LAHAYE and R. NASLAIN
Revue de Chimie Minérale 18, (1981), 520
- [3] C. G. RHODES and R. A. SPURLING
"Recent Advance in Composites in United States and Japan"
J. R. Vinson; M. Taya; eds., ASTM Philadelphia PA, (1985), 585
- [4] C. E. BRUCKL
Technical report AFML-TR-65-2, part II, Vol. VIII, (1965).

CHAPITRE IV

ETUDE ANALYTIQUE DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DU SYSTEME $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$

- IV.1 Méthode
- IV.2 Comportement mécanique de microcomposites
- IV.3 Comportement mécanique en traction de microcomposites
- IV.4 Comportement mécanique en compression du microcomposite
 $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ (MC1)
- IV.5 Conclusion

Introduction

Pour analyser les phénomènes résultant de ces sollicitations thermomécaniques (décohésion, microfissures...), l'étude de structures du type microcomposite multiconstituants a été menée.

La modélisation du comportement mécanique d'un tel matériau soumis à des variations de température (comportement mécanique "statique") et à des sollicitations mécaniques extérieures imposées (comportement mécanique "dynamique") a été effectuée afin de déterminer l'état de contraintes du microcomposite, d'expliquer les microfissures observées au sein du composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (C5) (Fig III-9) et d'envisager des remèdes à ces incompatibilités thermomécaniques.

IV.1 Méthode

IV.1.1 Description du modèle

Le modèle du microcomposite multiconstituants utilisé pour cette étude analytique comprend un filament entouré de plusieurs matrices concentriques. Le premier type de microcomposite (MC) est constitué d'un filament revêtu des couches TiSi₂ et Ti₅Si₃ d'épaisseurs identiques: 1,5 μ m (Fig IV-1). Le deuxième type de microcomposite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (MC2) est constitué de quatre cylindres concentriques (Fig IV-2). Le filament de SiC est entouré des interphases TiSi₂ et Ti₅Si₃ de 1,5 μ m d'épaisseur et de la matrice de titane ($e > 5\mu$ m). Le comportement thermomécanique d'un tel matériau, bien que la zone interfaciale ne présente pas toutes les phases décrites à la figure III-10, permettra de simuler grossièrement le comportement thermomécanique du composite C5 brut d'élaboration.

IV.1.2 Hypothèses de travail

Dans le cas des microcomposites multiconstituants de longueur infinie les "phénomènes de bord" sont ignorés et la contrainte de cisaillement interfaciale est nulle.

Les hypothèses de travail sont les suivantes:

- le microcomposite est constitué de matériaux ayant un comportement isotrope élastique, linéaire et fragile
- il n'y a pas de gradient de température à l'intérieur du microcomposite
- l'adhésion interfaciale est parfaite (sans glissement, ni décohésion)
- le système est toujours en équilibre.

Grâce à la mécanique des milieux continus, il est possible de déterminer en tout point d'un matériau au comportement élastique linéaire, les tenseurs des déformations et des contraintes pour un vecteur déplacement \vec{u} . Ce calcul désormais classique permet d'analyser les états de contraintes associés au couplage F/M.

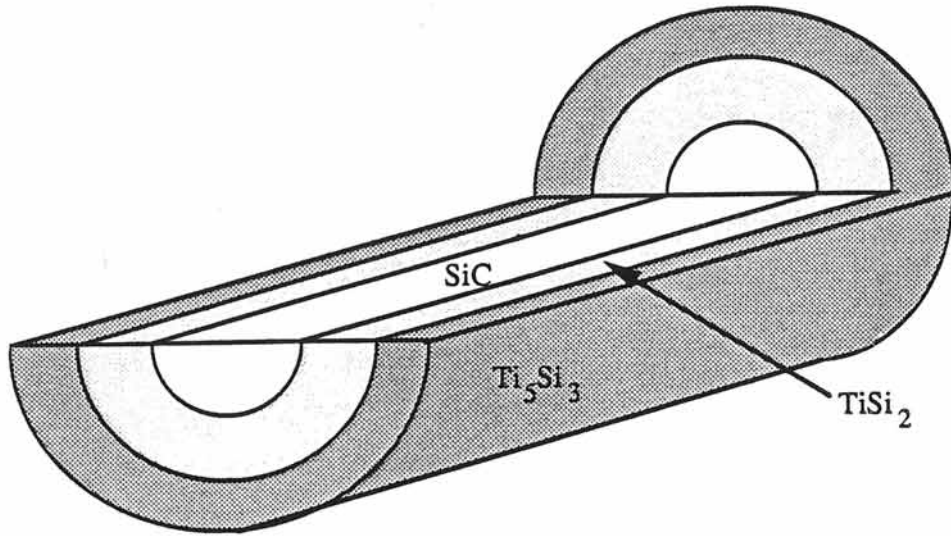


Fig IV-1: Microcomposite multiconstituants $SiC_f/TiSi_2/Ti_5Si_3$ (MC1).

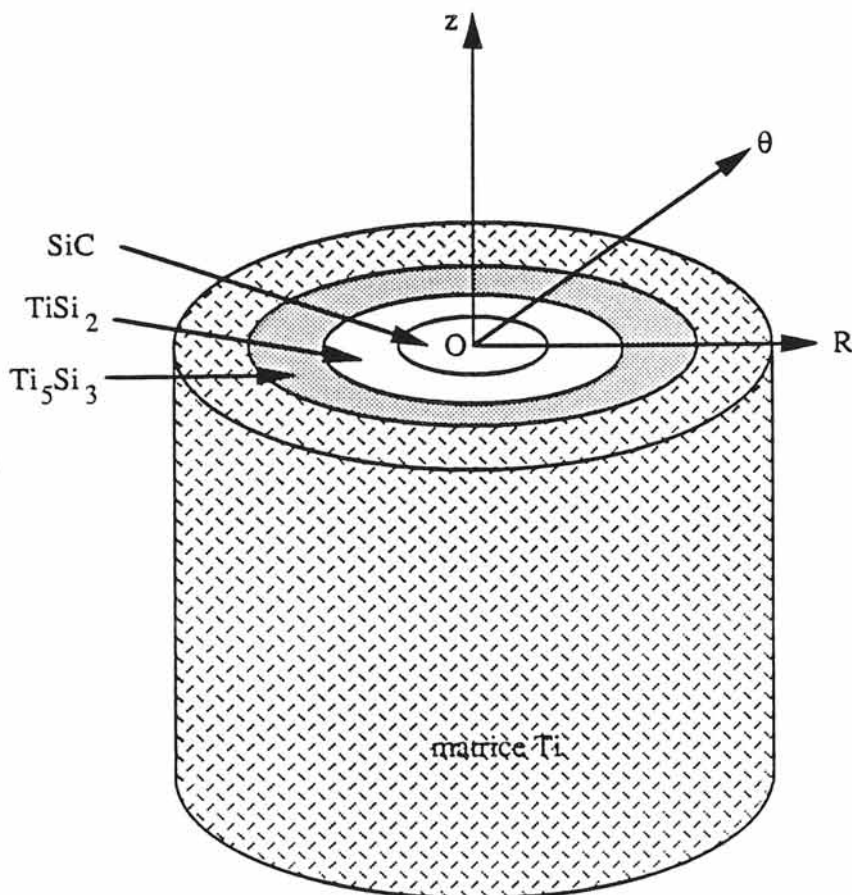


Fig IV-2: Microcomposite multiconstituants $SiC_f/TiSi_2/Ti_5Si_3/Ti$ (MC2).

IV.2 Comportement thermomécanique de microcomposites

L'état de contraintes de microcomposites a été modélisé lors du refroidissement de 850°C (température d'élaboration des composites) à 20°C. Nous avons choisi arbitrairement dans la gamme des coefficients de dilatation thermique (**Tableau I-3**), les valeurs nécessaires au calcul c'est à dire $\alpha_{SiC} = 4,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{TiSi_2} = 12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{Ti_5Si_3} = 9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ et $\alpha_{Ti} = 8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

IV.2.1 Microcomposite SiC_f/TiSi₂/Ti₅Si₃ (MC1)

L'évolution des contraintes au sein des différents constituants du microcomposite SiC_f/TiSi₂/Ti₅Si₃ est reportée à la **figure IV-3**. Pour les deux revêtements, seule la contrainte radiale est négative ($\sigma(R) < 0$), elle augmente du renfort vers le dépôt Ti₅Si₃. Les contraintes axiale et circonférentielle sont positives ($\sigma(T) < \sigma(z)$) donc en tension et diminuent peu lorsque le rayon augmente. Pour le revêtement TiSi₂, ces dernières sont supérieures à la contrainte à la rupture de TiSi₂ massif: $\sigma^R(TiSi_2)$ (**Tableau I-4**). Par contre en ce qui concerne le revêtement de Ti₅Si₃, seule la contrainte axiale est supérieure à la contrainte à la rupture du matériau massif (**Tableau I-4**).

Par conséquent lors du refroidissement de 850 à 20°C du microcomposite SiC_f/TiSi₂/Ti₅Si₃, les revêtements TiSi₂ et Ti₅Si₃ se microfissureront suivant l'axe du renfort (Oz) alors que seule "l'interphase" TiSi₂ se microfissurera sur sa circonférence.

L'observation par microscopie à balayage du microcomposite SiC_f/TiSi₂/Ti₅Si₃, obtenu par la méthode décrite à l'annexe 2, est présentée à la **figure IV-4**. Une micrographie du même microcomposite traité sous vide en présence d'éponge de titane (gouetteur d'oxygène) est présentée à la **figure IV-5**. Elles montrent d'une part que par endroit il y a une décohésion entre les dépôts et le renfort (**Fig IV-5a**), décohésion due aux différences des coefficients de dilatation thermique entre SiC et les siliciures de titane (**Tableau I-4**) et probablement à une liaison F/M faible et d'autre part que le revêtement externe de Ti₅Si₃ se microfissure dans l'axe du filament (Oz).

Il existe donc un bon accord entre la modélisation analytique du comportement thermomécanique du microcomposite SiC_f/TiSi₂/Ti₅Si₃ et les observations par microscopie électronique à balayage.

Par la suite, nous avons fait varier des paramètres tels que le module du renfort (E_f) et les coefficients de dilatation thermique (CDT) des revêtements et étudié leur influence sur l'état de contraintes du microcomposite SiC_f/TiSi₂/Ti₅Si₃ lors du refroidissement afin d'optimiser les caractéristiques mécaniques du microcomposite en limitant les phénomènes de microfissurations par une modification de la composition chimique des dépôts et du filament.

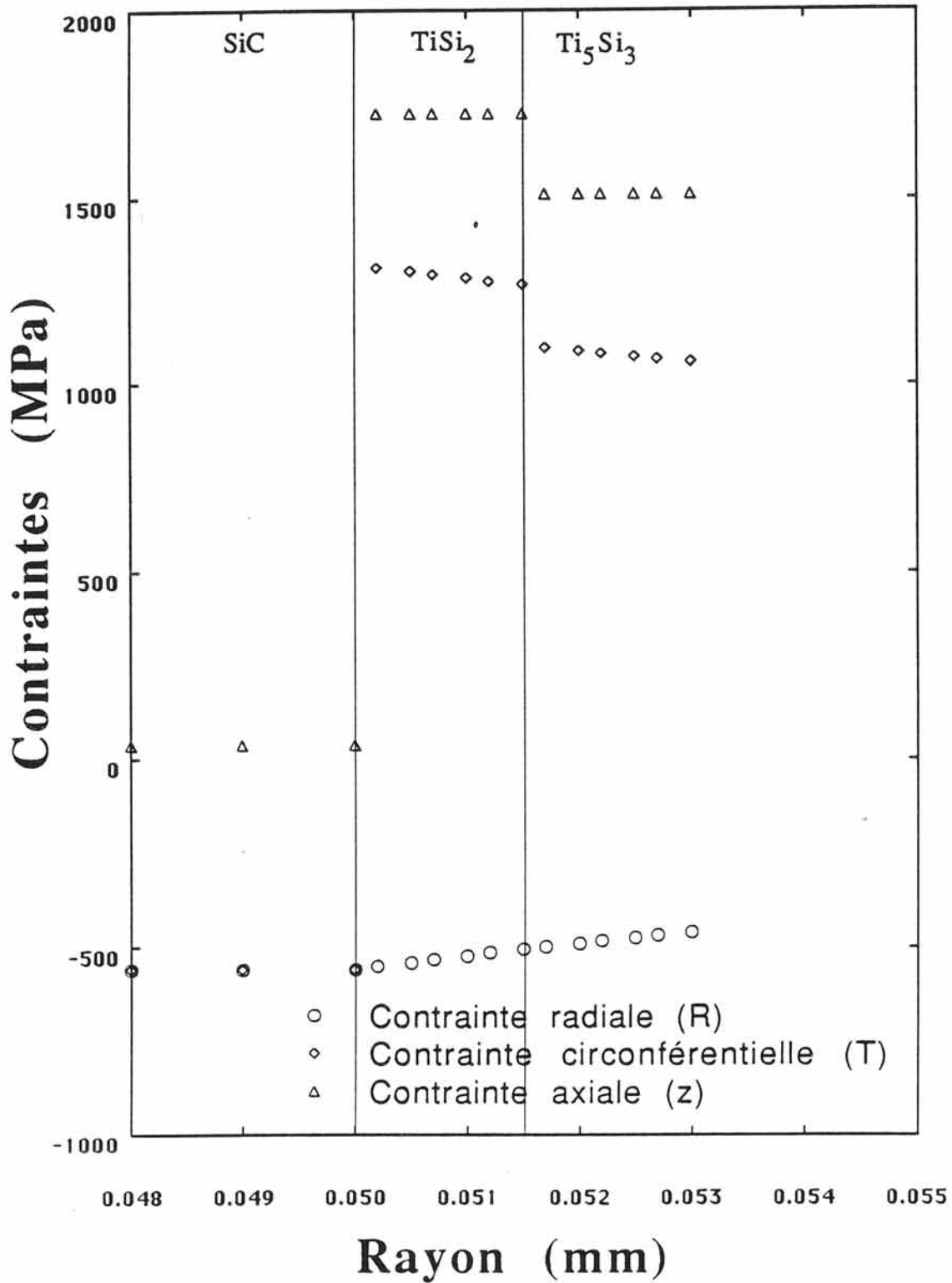
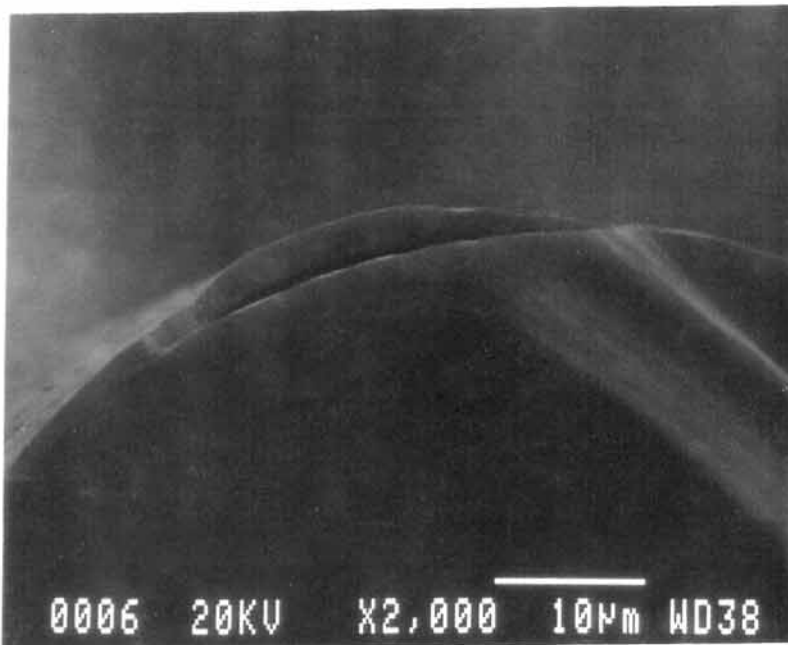


Fig IV-3: Evolution des contraintes du microcomposite SiC_f/TiSi₂/Ti₅Si₃ en fonction des épaisseurs des interphases après un refroidissement de 850 à 20°C.

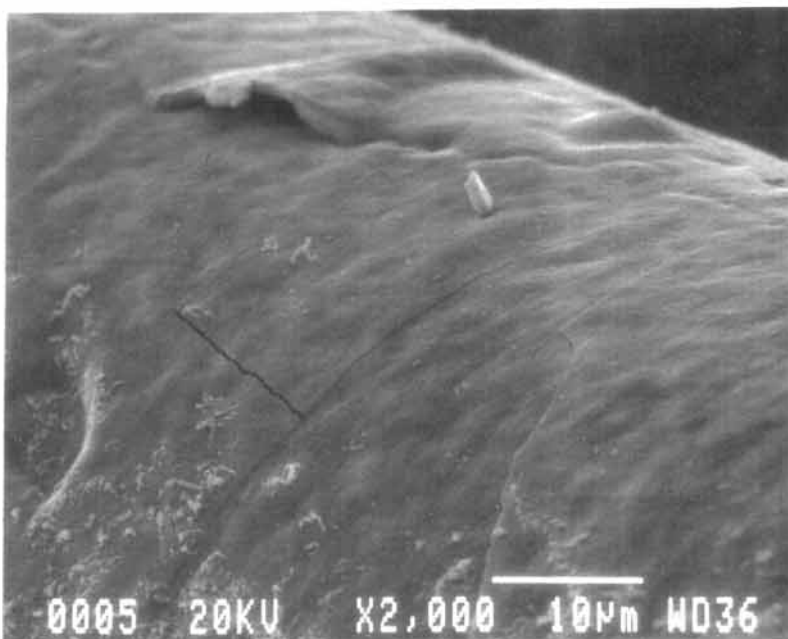
**Fig IV-4**

Micrographie du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ (MC1) non traité thermiquement.

—
1 μm

**Fig IV-5a**

Micrographie du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ (MC1) traité sous vide en présence de titane à 850°C pendant 20min.

**Fig IV-5b**

Etat de surface du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ (MC1) traité sous vide en présence de titane à 850°C pendant 20min.

L'évolution des contraintes maximales des deux revêtements en fonction du module du renfort est donnée à la **figure IV-6**. Les revêtements de TiSi_2 et de Ti_5Si_3 ont des comportements similaires. La contrainte radiale est en compression quelque soit le module du renfort (E_f), elle décroît lorsque E_f croît. Par contre, les contraintes circonférentielles et longitudinales $\sigma(T)$ et $\sigma(z)$ sont en tension, elles augmentent avec le module du renfort. Pour éviter les microfissures il faut que les contraintes circonférentielles et axiales soient inférieures aux contraintes à la rupture des siliciures massifs correspondants. C'est toujours le cas pour Ti_5Si_3 , par contre pour TiSi_2 des renforts de modules inférieurs à 300GPa sont nécessaires.

L'évolution des contraintes maximales en fonction des CDT est présentée à la **figure IV-7**. Les contraintes maximales des revêtements de TiSi_2 et de Ti_5Si_3 évoluent linéairement avec le CDT. Dans les deux cas, la contrainte radiale est constante et ne dépend pas du CDT. Les contraintes circonférentielles et axiales dans le revêtement de TiSi_2 croissent avec le CDT et décroissent pour le revêtement Ti_5Si_3 . Pour éviter la microfissuration du dépôt de TiSi_2 , il est nécessaire que son CDT soit inférieur à 10^{-5}K^{-1} . Pour cela on pourrait lui ajouter des phases de CDT inférieur à celui du TiSi_2 (loi des mélanges), ces phases devant être choisies avec soin pour ne pas perturber la stabilité thermo-chimique du système $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$. Nous avons vu au chapitre III que le carbone du renfort diffuse vers les revêtements TiSi_2 et Ti_5Si_3 . Nous pourrions, en dopant le revêtement TiSi_2 avec du carbone, pallier simultanément les problèmes de microfissuration des dépôts et de stabilité thermo-chimique du système $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$. Toutefois, pour atteindre des valeurs du CDT de l'ordre de 10^{-5}K^{-1} , il faudrait ajouter au revêtement TiSi_2 des fractions volumiques de carbone de l'ordre de 40%. Cette solution n'est pas recevable, elle changerait la nature chimique du microcomposite. De plus, la solubilité du carbone dans le TiSi_2 est très faible (1 à 2 % at.). Une solution consisterait à interposer entre SiC et les siliciures de titane une couche de carbone ($\text{SiC}_f/\text{C}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$) ou une couche de silicium ($\text{SiC}_f/\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$). Le carbone et le silicium interposés étant destinés à absorber les effets de dilatation thermique différentielle entre le renfort et les revêtements de siliciures de titane. La modélisation du comportement du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{C}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ montre par exemple que l'état de contraintes du revêtement TiSi_2 est important, toutefois il faut rappeler que nous n'avons pas tenu compte de la contrainte de cisaillement du carbone qui devrait vraisemblablement diminuer l'état de contraintes dans le dépôt TiSi_2 (**Fig IV-8**).

IV.2.2 Microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (MC2)

L'évolution des contraintes au sein des différents constituants du microcomposite MC2 est présentée à la **figure IV-9**. Cette modélisation indique que les contraintes circonférentielle et axiale du revêtement TiSi_2 sont supérieures à la contrainte à la rupture du

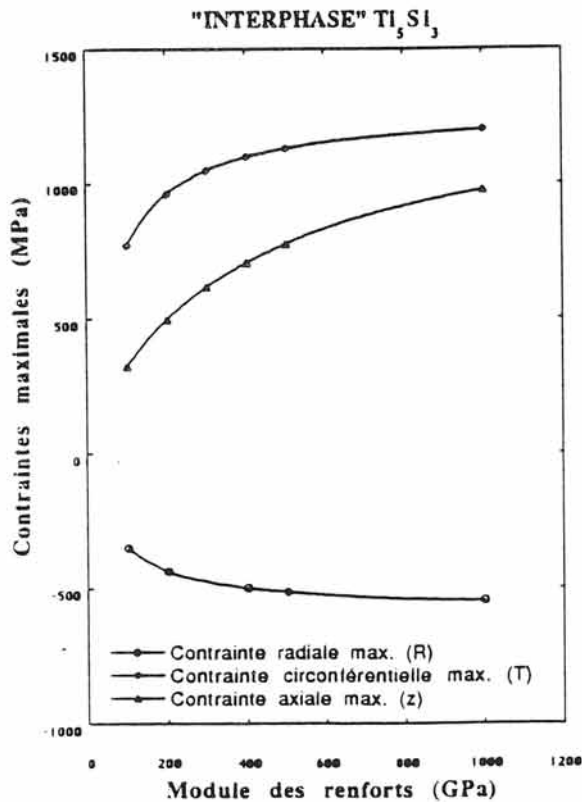
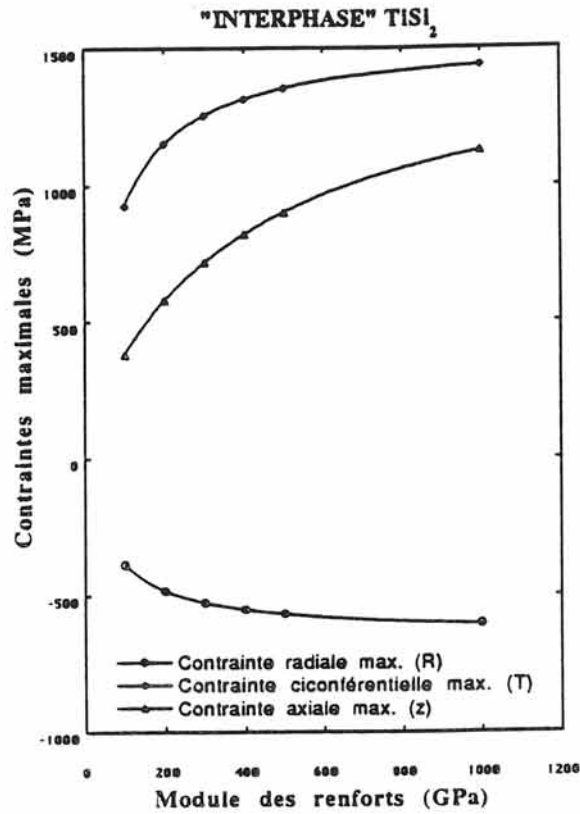


Fig IV-6: Evolution des contraintes maximales au sein des revêtements $TiSi_2$ et Ti_5Si_3 du microcomposite $SiC_f/TiSi_2/Ti_5Si_3$ en fonction du module des renforts après un refroidissement de 850 à 20°C.

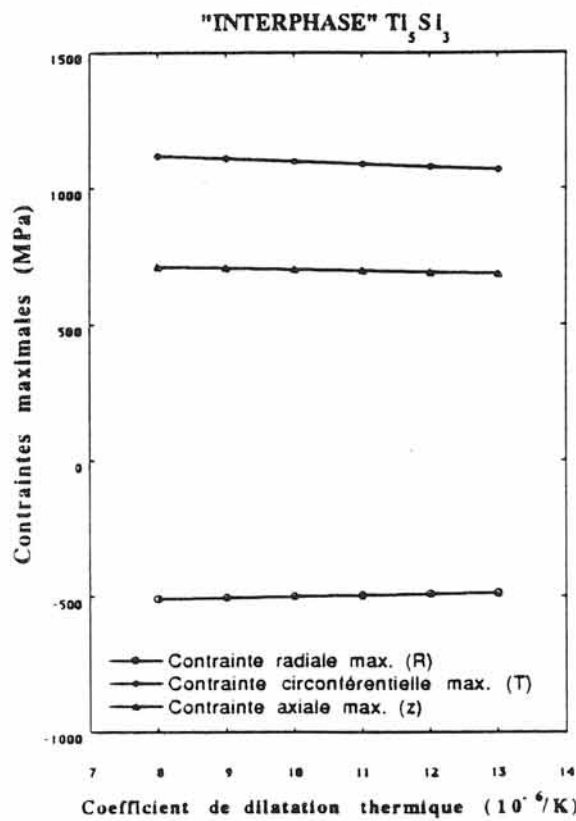
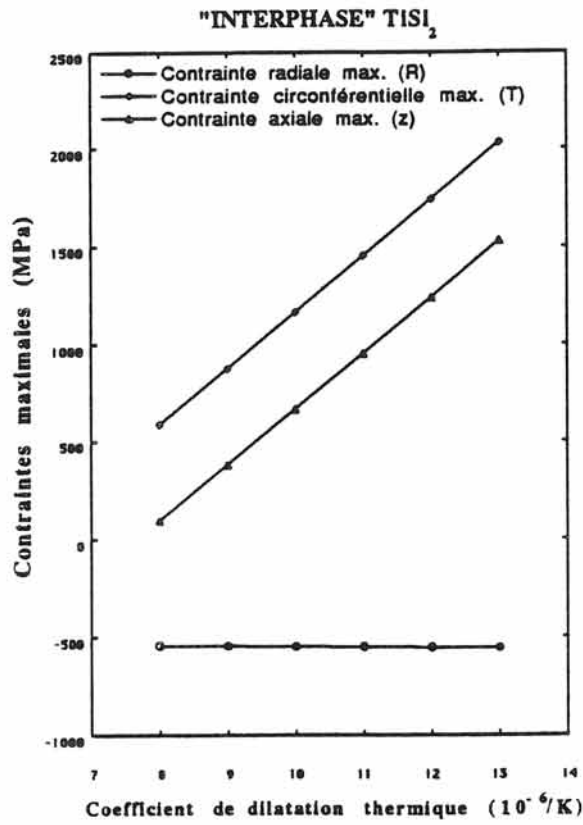


Fig IV-7: Evolution des contraintes maximales au sein des revêtements $TiSi_2$ et Ti_5Si_3 du microcomposite $SiC_f/TiSi_2/Ti_5Si_3$ en fonction du coefficient de dilatation thermique après un refroidissement de 850 à 20°C.

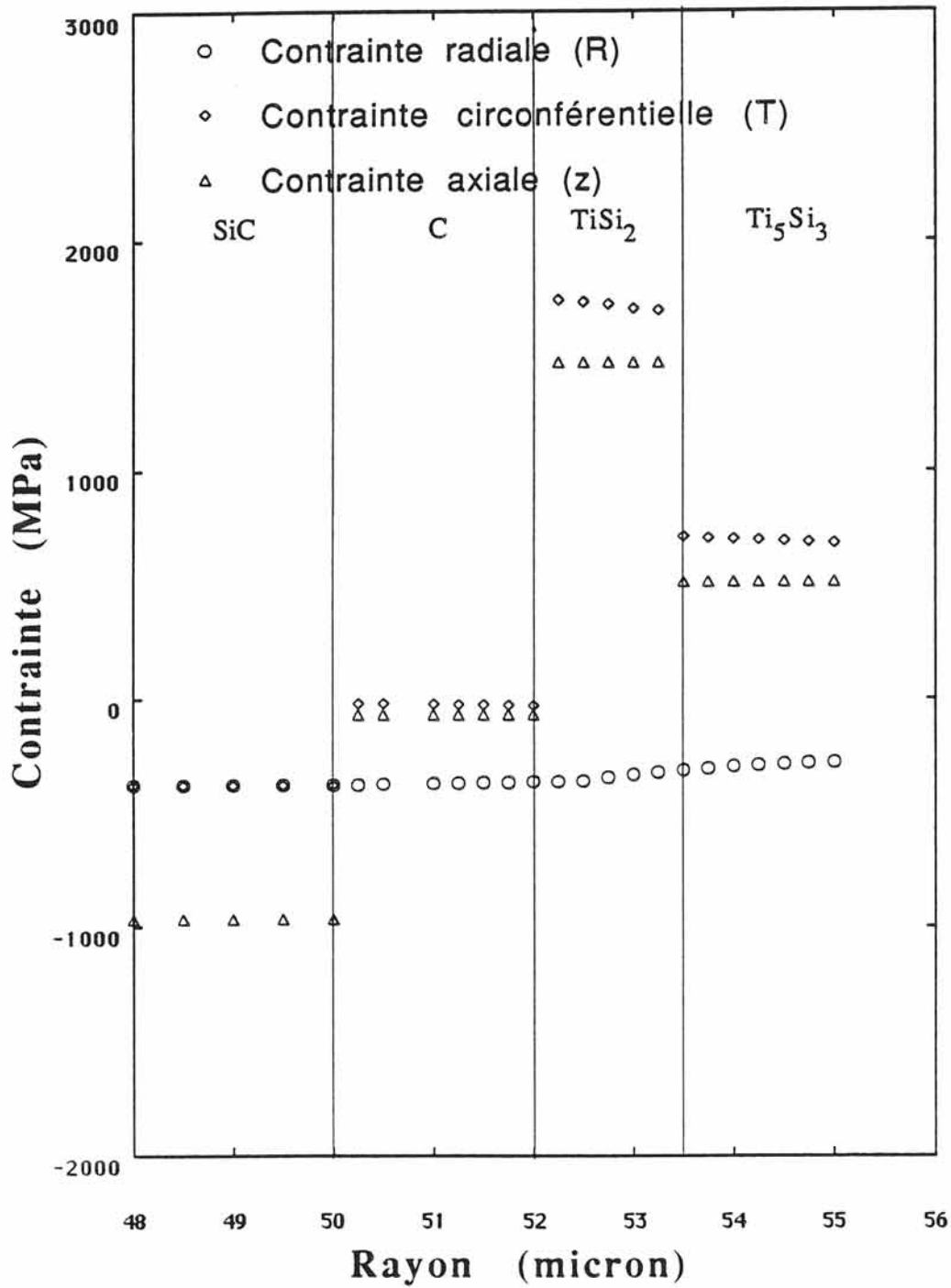


Fig IV-8: Evolution des contraintes au sein du microcomposite SiC/C/TiSi₂/Ti₅Si₃ refroidi de 850 à 20°C.

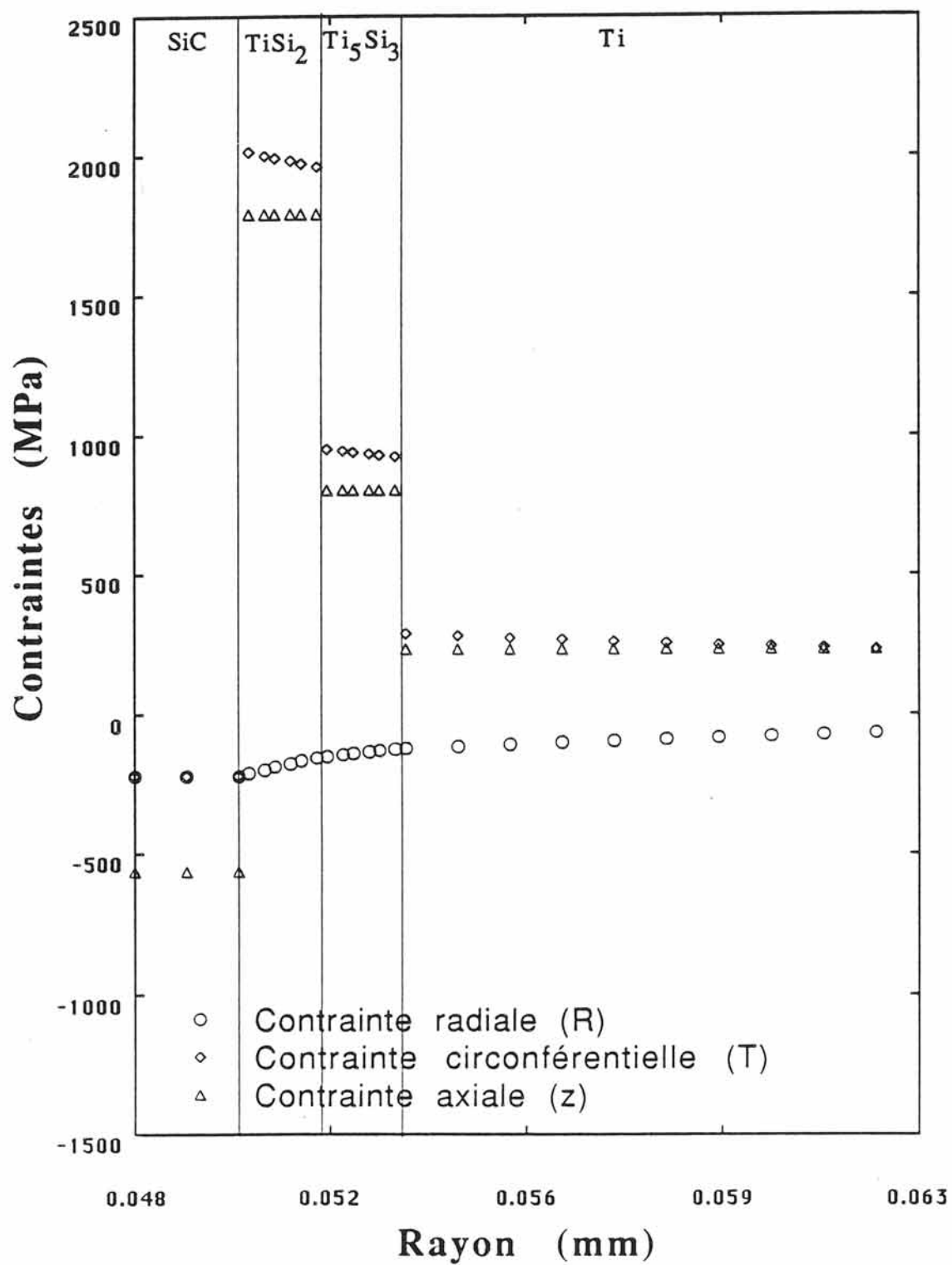


Fig IV-9: Evolution des contraintes au sein du microcomposite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (MC2) refroidi de 850 à 20°C.

matériau massif correspondant. Par conséquent le revêtement TiSi_2 du microcomposite MC2 se microfissurera axialement et sur sa circonférence. Le filament étant en compression, les fissures seront initiées du côté de SiC. Comme il y a une accumulation de contraintes en front de fissure, cette dernière se propagera dans le revêtement TiSi_2 et ensuite butera contre la céramique fragile Ti_5Si_3 qui commencera alors à se fissurer (**Fig IV-10**).

Ces résultats sont en accord avec les observations microscopiques. En effet, les micrographies du matériau composite $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (C5) brut d'élaboration (refroidi de 850 à 20°C) montrent que les microfissures sont réparties autour des filaments, on remarque qu'elles sont plus nombreuses du côté le moins épais des revêtements (**Fig IV-11**). De plus, nous avons pu constater qu'il existe deux types de microfissures: celles qui sont initiées du côté des filaments de SiC autour desquels elles sont réparties et d'autres qui débutent du côté de la matrice également réparties sur toute la circonférence du revêtement de Ti_5Si_3 . La modélisation proposée pour le microcomposite MC2 permet d'expliquer le premier type de microfissures (**Fig IV-10**). Les microfissures initiées du côté de la matrice pourraient s'expliquer par le fait que la résistance à la rupture de Ti_5Si_3 donnée dans la littérature est inférieure à celle d'un film mince de ce matériau et que celle de TiSi_2 est plus faible que la contrainte à la rupture du Ti_5Si_3 .

Lorsqu'on fait varier le module des renforts (**Fig IV-12**) et le CDT du revêtement TiSi_2 (**Fig IV-13**) après le refroidissement du microcomposite MC2, on constate comme dans le cas précédent (MC1) que les contraintes résiduelles peuvent être réduites en travaillant avec des renforts de module E_f faible, en dopant le revêtement avec du carbone ou en interposant entre le filament et le dépôt TiSi_2 une couche de carbone.

IV.3 Comportement mécanique en traction de microcomposites

Nous avons voulu déterminer l'influence d'un essai de traction sur les matériaux $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ (MC1) et $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (MC2) après un refroidissement de 850 à 20°C. Pour cela, nous avons modélisé l'influence de différentes contraintes axiales (charges) appliquées aux microcomposites MC1 et MC2 (0 à 2000MPa). Les contraintes maximales qui résultent de ces charges ont été déterminées pour les divers constituants des microcomposites.

IV.3.1 Microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ (MC1)

Les évolutions des contraintes maximales des différents constituants du microcomposite en fonction de la charge imposée sont présentées à la **figure IV-14**. Seule la contrainte axiale évolue. De 0 à 750MPa, le filament est en compression alors que les revêtements sont en tension. Dans cette gamme de contraintes imposées, seule la résistance à la rupture du revêtement TiSi_2 est dépassée.

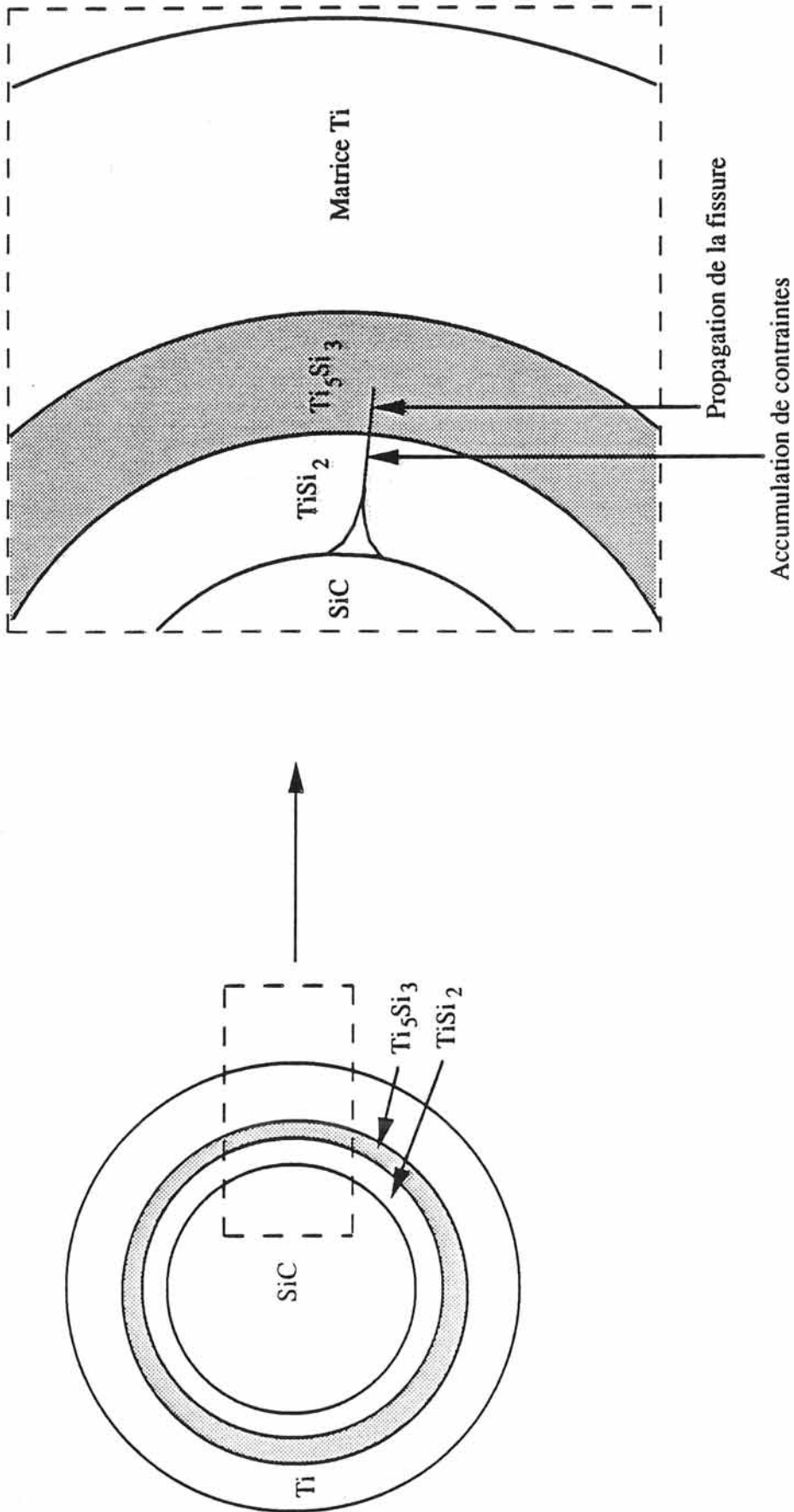


Fig IV-10: Mécanisme de microfissuration des revêtements des filaments du composite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (C5).

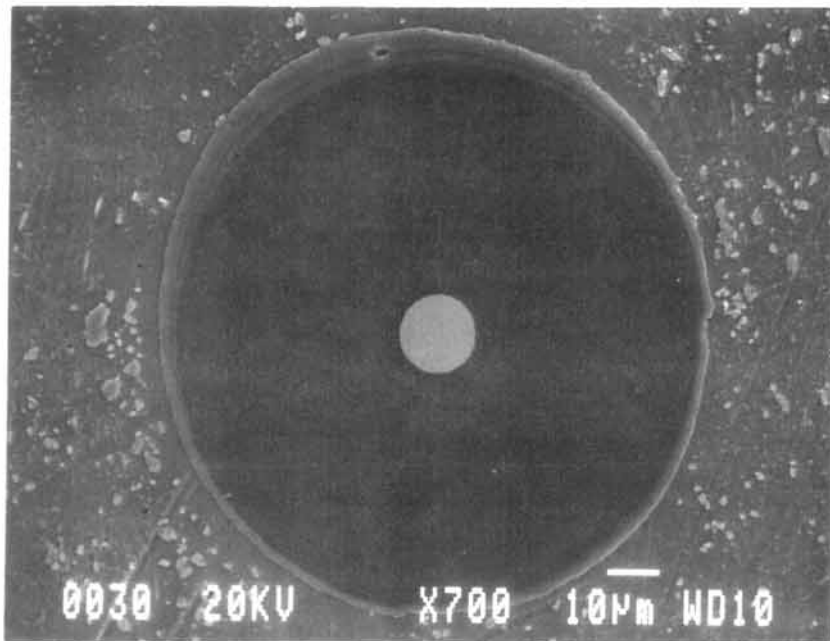


Fig IV-11 a

Micrographie du composite
SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (C5) brut
d'élaboration.

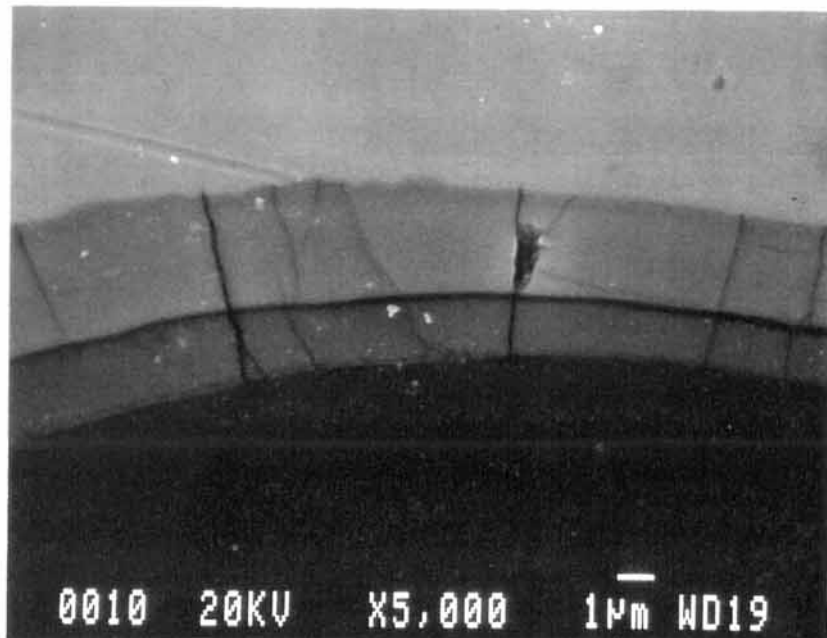


Fig IV-11 b

Micrographie du composite
SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (C5) brut
d'élaboration.

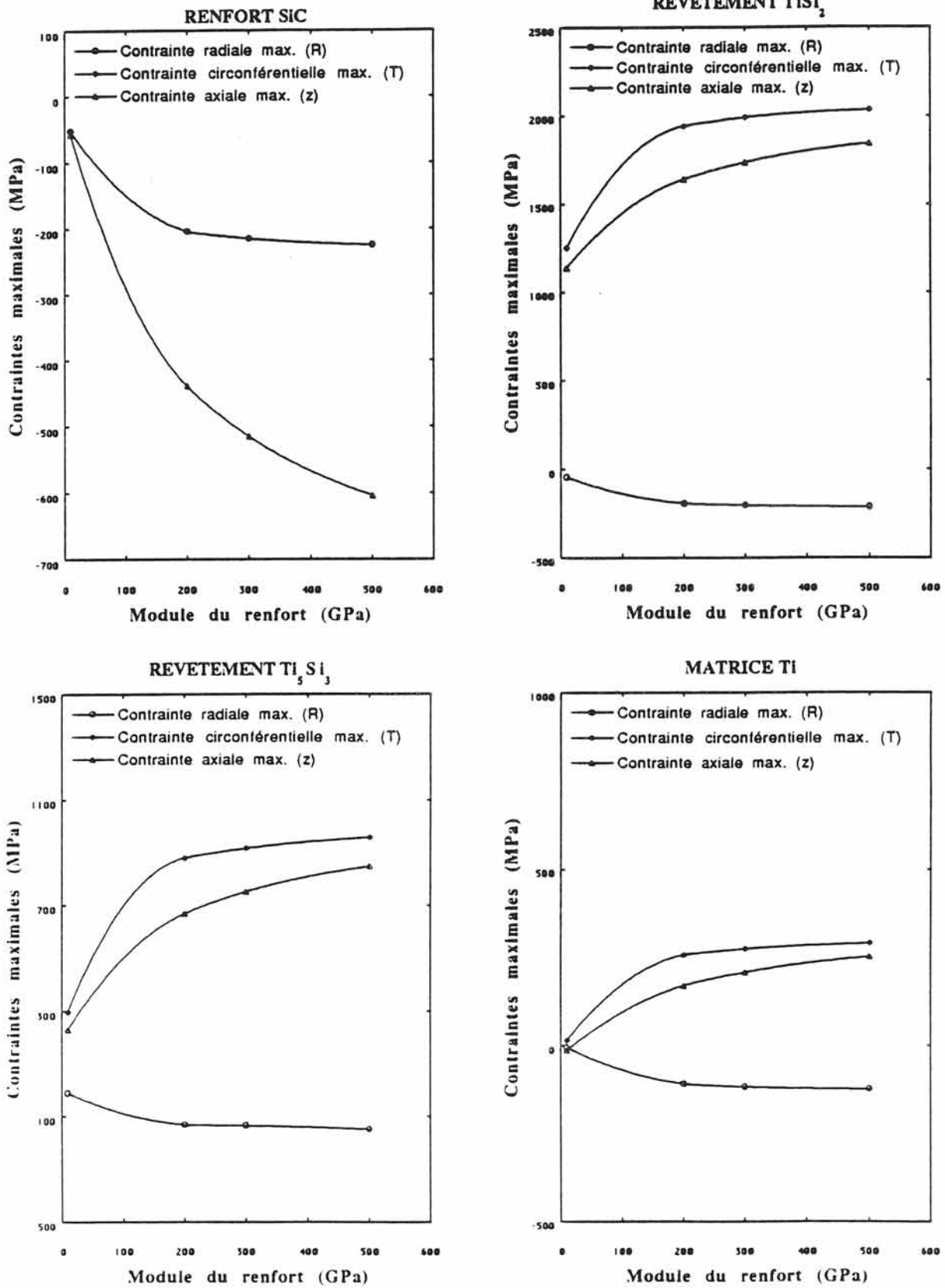


Fig IV-12: Evolution des contraintes des différents constituants du microcomposite $SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3/Ti$ (MC2) refroidi de 850 à 20°C en fonction du module du renfort.

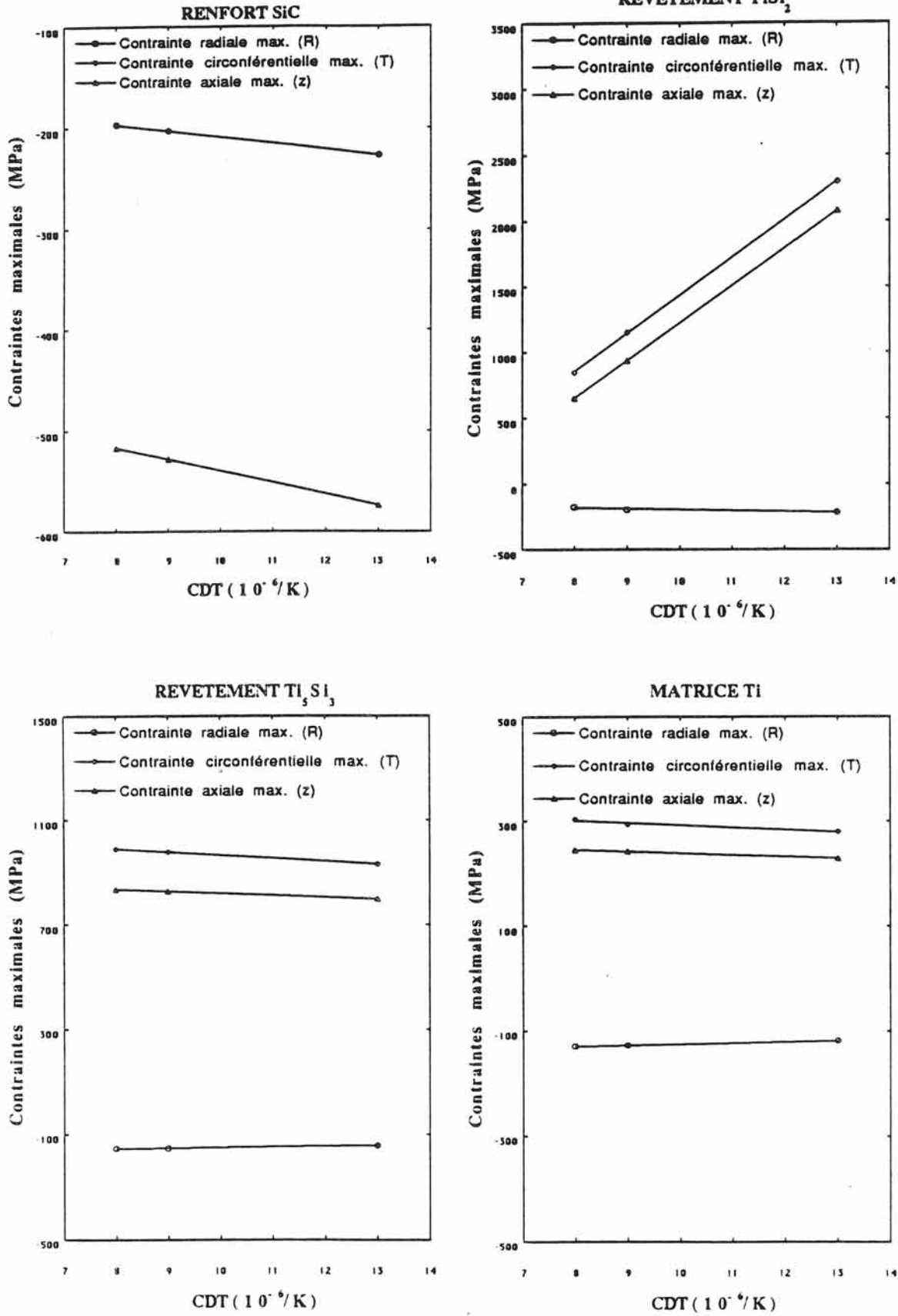


Fig IV-13: Evolution des contraintes des différents constituants du microcomposite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (MC2) refroidi de 850 à 20°C en fonction du coefficient de dilatation thermique du revêtement TiSi₂.

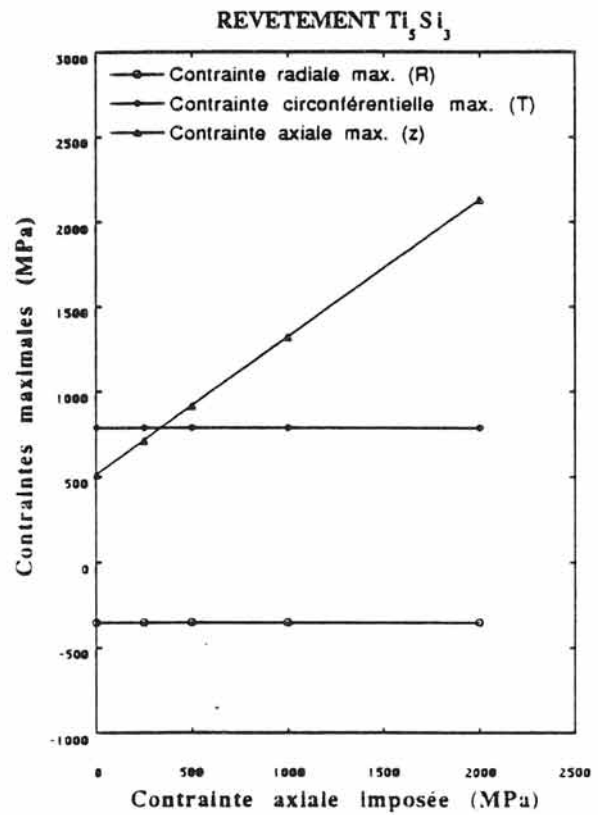
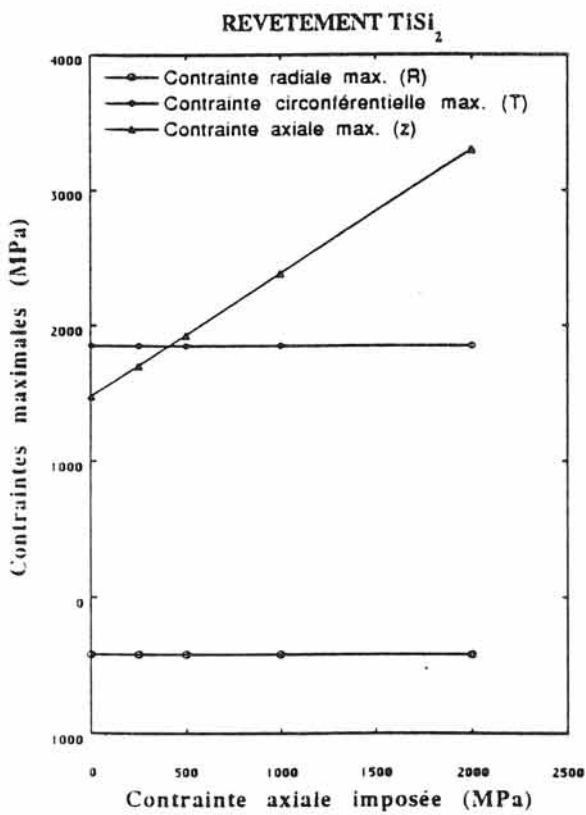
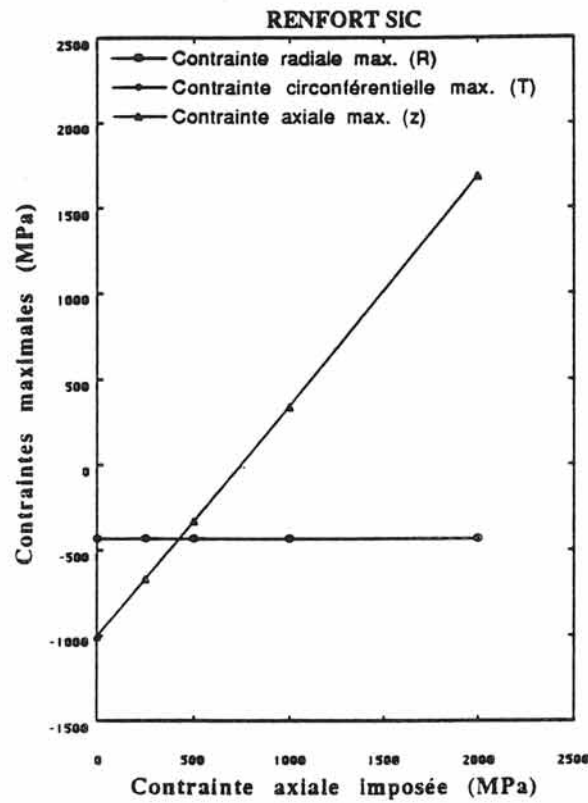


Fig IV-14: Evolution des contraintes des différents constituants du microcomposite $SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3$ (MC1) refroidi de 850 à $20^\circ C$ en fonction de la contrainte axiale imposée.

Par conséquent, des microfissures initiées du côté du filament commenceront à se propager dans le dépôt TiSi_2 puis dans le dépôt de Ti_5Si_3 (Fig IV-10). Ce dernier sera totalement fissuré pour une charge égale à 1250MPa environ.

IV.3.2 Microcomposite $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (MC2)

Les évolutions des contraintes maximales au sein des différents constituants de ce microcomposite ont été tracées en fonction de la charge appliquée au matériau (Fig IV-15):

- en ce qui concerne le renfort de SiC, $\sigma(z)$ croit lorsque la charge croit. Initialement en compression (charge=0MPa), le filament se met en tension dès que la charge atteint 300MPa. Il se rompra pour des charges supérieures à 2000MPa.

- les revêtements de TiSi_2 et de Ti_5Si_3 ont des comportements similaires. Les contraintes axiales augmentent linéairement avec la charge imposée. Leurs contraintes circonférentielles restent toujours élevées et supérieures à leurs résistances à la rupture respectives. Pour TiSi_2 , $\sigma(z)$ est supérieur à la contrainte à la rupture du matériau massif. Par contre dans le cas du revêtement de Ti_5Si_3 la résistance à la rupture n'est atteinte que pour une charge égale à environ 600MPa.

- de même dans le cas de la matrice, la contrainte circonférentielle est élevée et supérieure à $\sigma^R(\text{Ti})$. La contrainte axiale croit linéairement avec la charge imposée et la résistance à la rupture du titane est atteinte pour une charge de l'ordre de 500MPa.

En résumé, dès la fin du refroidissement, le revêtement TiSi_2 se microfissurera uniquement par l'effet des dilatations thermiques. Lors de la mise en charge du microcomposite $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (MC2), il continuera à se microfissurer, la microfissuration se propagera vers le revêtement de Ti_5Si_3 qui se rompra pour une charge proche de 600MPa.

IV.4 Comportement mécanique en compression du microcomposite $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ (MC1)

La résistance en traction de ce matériau est limitée compte tenu des contraintes résiduelles engendrées par les différences entre les coefficients de dilatation thermique des constituants du microcomposite, en particulier entre SiC et le revêtement de TiSi_2 . Nous nous sommes posés la question suivante: la mise en tension du filament avant de le revêtir permettrait-elle de diminuer ces contraintes résiduelles. Pour cela, nous avons modélisé (1) la mise en tension du renfort ou encore la mise en compression des revêtements et (2) le refroidissement de 850 à 20°C.

Imposer au filament une tension permet de diminuer considérablement les contraintes axiales des revêtements TiSi_2 et Ti_5Si_3 du microcomposite MC1 (Fig IV-16). Par exemple pour une tension de 500MPa imposée au filament (soit environ 400g pour un diamètre égal à

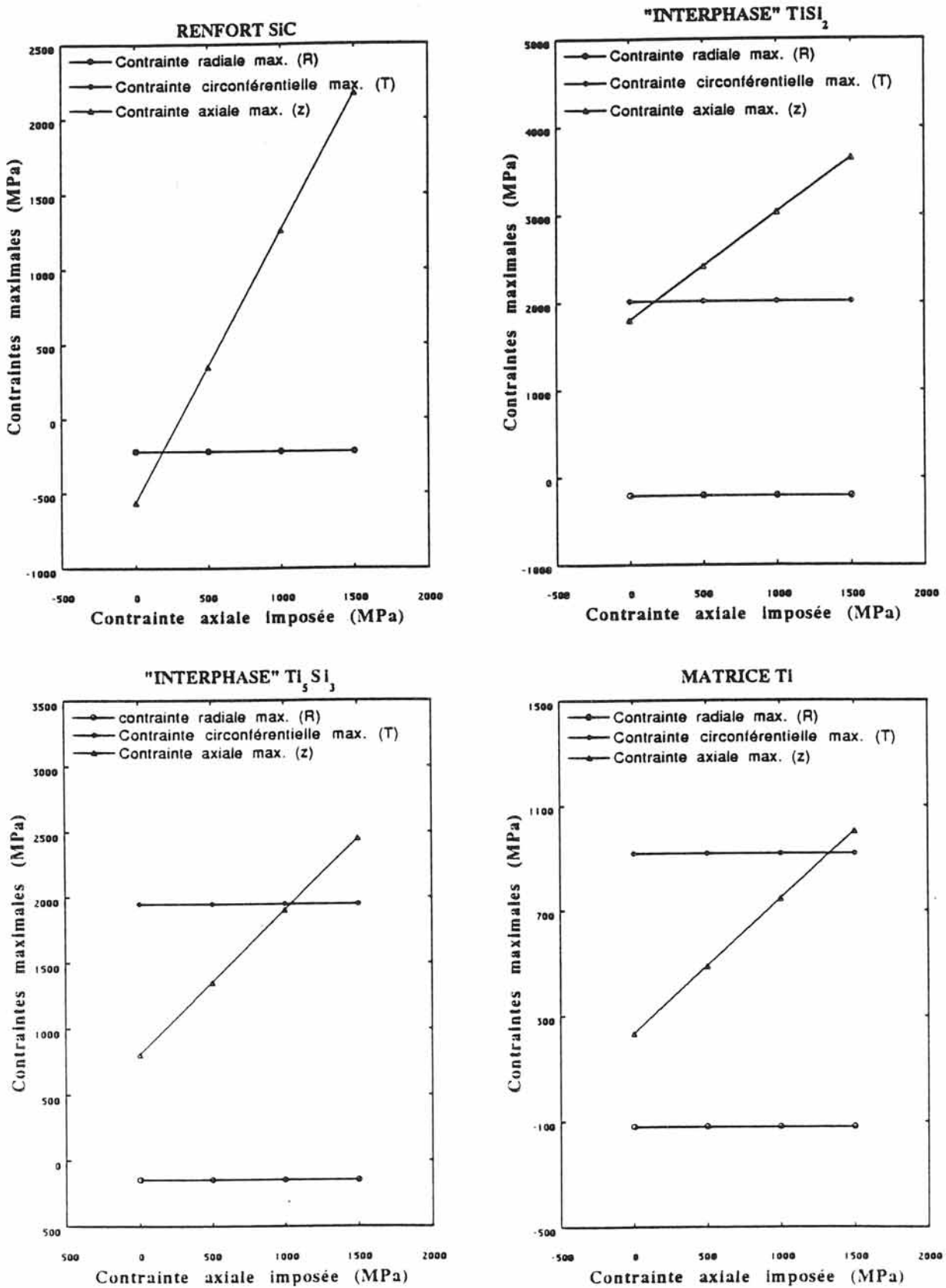


Fig IV-15: Evolution des contraintes des différents constituants du microcomposite SiC/TiSi₂/Ti₅Si₃/Ti (MC2) refroidi de 850 à 20°C en fonction de la contrainte axiale imposée.

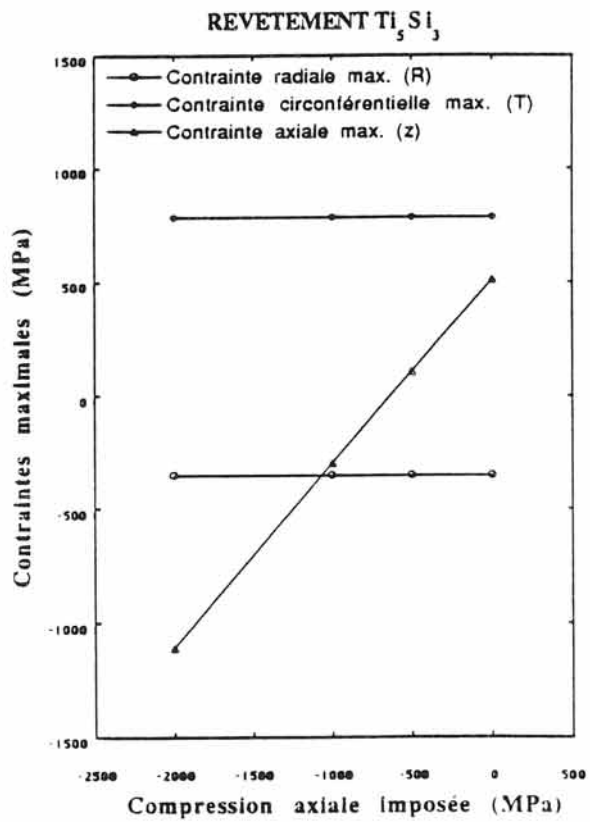
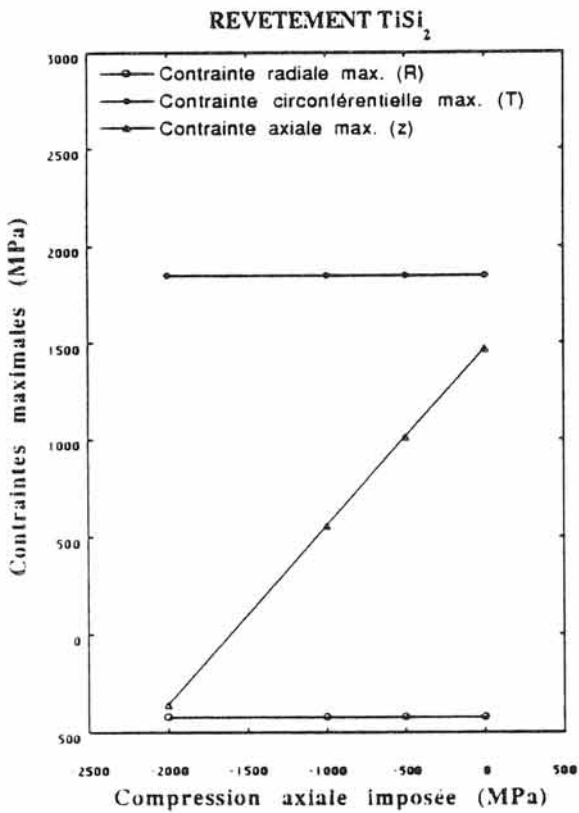
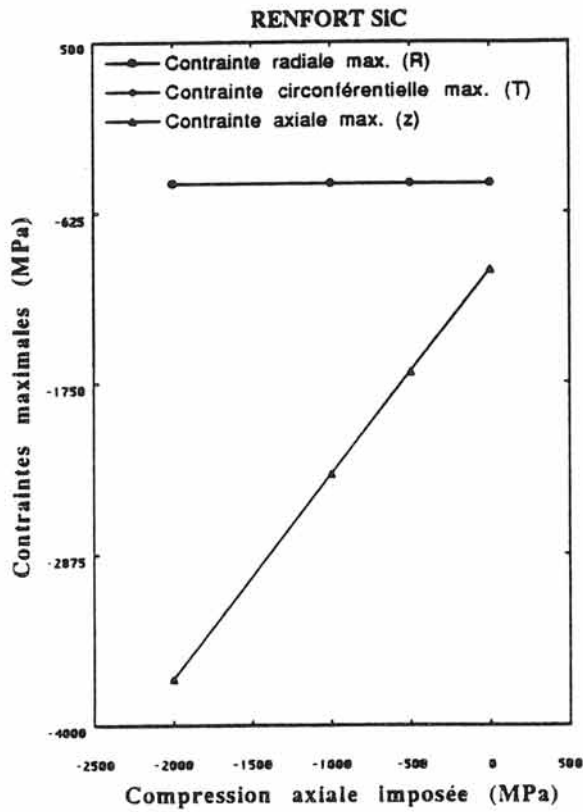


Fig IV-16: Evolution des contraintes des différents constituants du microcomposite $SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3$ (MC1) lors de la mise en tension du filament suivie d'un refroidissement de 850 à 20°C.

100 μm), la contrainte maximale axiale du revêtement TiSi_2 est inférieure de 15% à $\sigma^R(\text{TiSi}_2)$. Plus la charge imposée au filament est importante et plus l'écart entre la contrainte axiale et $\sigma^R(\text{TiSi}_2)$ est important. On constate toutefois que la contrainte circonférentielle maximale de ce dépôt reste constante et supérieure à la résistance à la rupture de ce matériau (TiSi_2). Il se microfissurera tout de même sur sa circonférence. Pour le revêtement de Ti_5Si_3 , les contraintes sont toujours inférieures à $\sigma^R(\text{Ti}_5\text{Si}_3)$ quelque soit la charge appliquée au filament.

IV.5 Conclusion

La modélisation du comportement mécanique lors du refroidissement de 850 à 20°C de deux types de microcomposites $\text{SiC}_f/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ (MC1) et $\text{SiC}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ (MC2) a été réalisée. Elle a permis de montrer que les revêtements de siliciures de titane, en particulier TiSi_2 , se microfissent uniquement par les effets de la dilatation thermique différentielle.

Des solutions telles que (1) la diminution du module du renfort de SiC (diamètre plus faible), (2) la diminution du coefficient de dilatation du revêtement de TiSi_2 en le dopant avec du carbone, (3) l'interposition d'un dépôt de carbone entre le filament et le revêtement TiSi_2 ($\text{SiC}_f/\text{C}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$) et (4) la mise en tension du renfort avant de le revêtir, ont été proposées pour absorber les effets de dilatation thermique et ainsi pallier les phénomènes de microfissurations observées au sein des revêtements des microcomposites étudiés.

L'analyse du diagramme ternaire C-Si-Ti (Fig II-10) montre que le carbure de silicium est en équilibre thermodynamique à la fois avec le silicium et le carbone. Ainsi pour endiguer les phénomènes de diffusion du carbone dus à sa solubilité dans les phases TiSi_2 et Ti_5Si_3 , il faudrait se placer dans le cas $\text{SiC}/\text{C}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ ou $\text{SiC}/\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$. Du point de vue de la stabilité thermochimique, le premier cas est le plus défavorable car il y aura une réaction entre le carbone et les siliciures (Fig II-10). Le deuxième cas semble allier à la fois les qualités de stabilité thermomécanique et de stabilité thermochimique, les phases SiC et Si d'une part et Si et TiSi_2 d'autre part étant en équilibre thermodynamique.

CONCLUSIONS GENERALES

Notre travail s'inscrivait dans le cadre des recherches au Laboratoire de Chimie du Solide sur l'élaboration et l'étude du comportement à hautes températures de nouveaux matériaux composites à matrice titane renforcée par des filaments de carbure de silicium.

La première partie à caractère bibliographique nous a permis de choisir les renforts et la matrice (filaments CVD de SiC fournis par la société B.P. de 100 μ m de diamètre; les alliages de titane Ti, β 21S et Ti 1100) et de faire une étude critique des différents revêtements étudiés jusqu'à aujourd'hui dans le domaine des composites SiC/Ti. Ces revêtements sont les oxydes tels que MgO et Y₂O₃, le carbone, le carbure de titane, le nitrure de titane et le diborure de titane. Les oxydes compte tenu de leur grande stabilité thermodynamique avec les filaments ont été envisagés. Mais du point de vue mécanique, ces oxydes enclins au décollement sont fragiles et ainsi limitent les propriétés mécaniques du matériau composite SiC/oxyde/Ti correspondant. Dans le cas de la barrière sacrificielle de carbone, les auteurs ont montré qu'il existe une épaisseur minimale de cette protection au-delà de laquelle la diminution de la résistance à la rupture est limitée [I-2]. Toutefois de tels revêtements ne présentent pas une bonne résistance à l'oxydation. Le nitrure de titane et le carbure de titane développés pour augmenter la résistance à la corrosion et à l'oxydation du titane, n'empêchent pas la diffusion du titane à travers ces interphases [I-37]. Ainsi les revêtements étudiés jusqu'à présent peuvent être améliorés du point de vue mécanique et/ou du point de vue de la compatibilité chimique entre les renforts et la matrice. Suite à cette étude bibliographique, nous avons envisagé d'autres types de revêtements applicables aux composites SiC/Ti. Des interphases telles que les siliciures de titane (TiSi₂, Ti₅Si₃) qui se forment dès l'élaboration des composites SiC/Ti ont été choisies. De même, une interphase d'oxyde (Y₂O₃) a été envisagée en tant que référence. Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation cathodique.

La seconde partie a été consacrée à l'étude des conditions de réalisation et d'efficacité des divers revêtements choisis. Elle a permis de définir les conditions optimales de dépôt par pulvérisation cathodique. Pour simplifier les problèmes de l'analyse de la zone d'interactions F/M, nous avons étudié divers couples de diffusion SiC_{plan}/revêtement et revêtement/Ti_{plan}. Des études, menées par Auger et RBS sur ces substrats plans ont permis de déterminer la stabilité des divers couples de diffusion et de mettre en évidence les atomes qui diffusent. Ainsi pour le substrat de carbure de silicium les couples de diffusion SiC_{plan}/Y₂O₃ et SiC_{plan}/TiSi₂ se sont avérés les plus stables. Concernant le substrat de titane des phénomènes de diffusion (du silicium dans le cas des siliciures de titane, de l'oxygène et du métal: Y de l'oxyde) ont toujours été observés. Une étude cinétique de la croissance de la zone d'interactions F/M des composites SiC/revêtement/Ti a montré que les diffusions les plus lentes ont été obtenues pour l'interphase Ti₅Si₃. Par la suite des mécanismes de

diffusion au sein des composites SiC/revêtement/Ti ont été proposés. Cette étude physico-chimique a fait surtout apparaître la nécessité d'interposer entre les filaments et la matrice un double "interphasage" $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ qui a fait l'objet du chapitre III.

La troisième partie a été consacrée à l'étude physico-chimique de matériaux composites du type SiC/ $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ et SiC/ $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ /alliages de titane ($\beta 21\text{S}$, Ti 1100). Les cinétiques de diffusion les plus lentes ont été obtenues pour les composites élaborés à partir des alliages de titane, plus particulièrement ceux élaborés à partir de Ti 1100. Ceci s'expliquant par des différences de solubilité du carbone dans les phases α (Ti 1100) et β ($\beta 21\text{S}$) du titane mais aussi par l'existence d'un équilibre entre Ti_5Si_3 et Ti enrichi en silicium. Les analyses Auger et RBS menées sur substrats plans de SiC revêtus de la séquence $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ont permis la détermination des espèces chimiques qui diffusent et le calcul des coefficients de diffusion du titane et du silicium à travers les couches de siliciures de titane. La spectrométrie X et la microscopie à balayage ont permis de comprendre l'évolution morphologique des phases au sein des composites SiC/ $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ et alliages de titane. L'évolution chimique de la zones d'interactions F/M étant due essentiellement à la diffusion du carbone vers le titane à travers les siliciures et à celle du titane vers SiC à travers les dépôts TiSi_2 et Ti_5Si_3 , le titane transformant progressivement TiSi_2 en Ti_5Si_3 .

La quatrième partie consacrée à la modélisation des contraintes mécaniques lors du refroidissement du composite SiC/ $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ de 850 à 20°C a permis d'expliquer les phénomènes de microfissurations au sein des couches de siliciures. Ces microfissures peuvent favoriser la diffusion d'atomes et conduire à la dégradation des renforts. Elles sont essentiellement dûs aux écarts de coefficients de dilatation entre la fibre, les revêtements de siliciures de titane et la matrice. Des solutions telles que le dopage des dépôts par du carbone, la diminution du module d'Young des renforts ont été proposées pour pallier ces phénomènes de microfissurations des couches de siliciures de titane.

Cette étude a montré l'intérêt de revêtir des filaments de carbure de silicium par des siliciures de titane d'épaisseur suffisante. La pulvérisation cathodique est une technique contrôlable permettant de réaliser de tels revêtements. Les conditions de dépôt une fois optimisées ont permis d'obtenir des films denses de compositions homogènes. La "faisabilité" de TiSi_2 et Ti_5Si_3 en tant qu'interphases dans les composites SiC/Ti n'est plus à démontrer, néanmoins des améliorations peuvent être apportées en interposant du silicium entre les filaments et les revêtements de siliciures de titane afin de se trouver dans le cas simple du binaire Ti-Si et peut-être d'assurer de meilleures conditions au niveau du couplage thermomécanique.

ANNEXE 1

LA PULVERISATION CATHODIQUE R.F

1. L'interaction ion-surface solide

Le bombardement d'une surface solide entraîne divers phénomènes. Ces derniers peuvent être classés suivant l'énergie des ions incidents:

$0 < E < 10\text{eV}$	EXCITATION	passage d'un électron d'un niveau quantique à un autre
$10 < E < 100\text{eV}$	IONISATION	arrachement d'un électron à la surface du matériau
$E \approx 1\text{KeV}$	PULVERISATION	arrachement d'atomes ou de molécules de la cible
$10 < E < 100\text{KeV}$	IMPLANTATION	pénétration des ions dans la cible (dopage du matériau)
$E > 1\text{MeV}$	RETRODIFFUSION	diffusion des ions incidents avec perte d'énergie (effet COMPTON, RBS)

2. Principe de la pulvérisation cathodique R.F magnétron

Les principes qui régissent les décharges luminescentes et la pulvérisation cathodique sont bien connus. Ils ont été développés par de nombreux auteurs, citons des travaux théoriques par P. SIGMUND [1] et un livre d'application par H. PULKER [2].

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions produits au cours d'une décharge luminescente d'un gaz inerte (l'argon le plus souvent) à basse pression. La décharge est entretenue par un générateur R.F (13,56MHz). Le plasma obtenu est riche en électrons mais faiblement ionisé. Les ions attirés par la cible maintenue à un potentiel négatif de quelques centaines de volts arrachent des atomes, des groupes d'atomes ou des molécules à la cible. Ces espèces sont généralement neutres et vont se déposer sur une anode qui sert le plus souvent de porte-substrat. Les électrons produits au cours de la décharge sont attirés par l'anode, ils la percutent à grande vitesse et l'échauffent considérablement. La superposition d'un champ magnétique au champ électrique de la cathode permet de confiner ces électrons près de cette dernière. Il s'ensuit un enrichissement ionique du plasma d'où un accroissement du flux de particules éjectées de la cible et un meilleur contrôle de la température du substrat, du fait d'un moindre flux électronique.

3. Description du dispositif de pulvérisation cathodique utilisé au cours de cette étude

L'équipement utilisé pour élaborer les couches minces de siliciures de titane est du type Leybold L 560. Il est constitué d'une enceinte qui peut être soumise à une pression limite de 3.10^{-5} Pa grâce à une pompe turbo-moléculaire et un système de piège à azote liquide.

L'argon utilisé comme gaz de décharge est purifié à 800°C sur du titane, son débit est contrôlé grâce à un débitmètre massique. La pression de gaz de décharge dans l'enceinte est mesurée par une jauge de type Baratron.

Les cibles de siliciures de titane frittées par la société CERAC sont collées sur un porte-cible en cuivre de 75mm de diamètre. Le porte-cible est du type magnétron et connecté à un générateur R.F de 13,56MHz. La puissance et donc la tension appliquée à la cible peuvent être réglées à volonté.

Le porte-substrat peut être refroidi ou chauffé. Il peut être soit connecté à la masse de l'ensemble du système, soit polarisé négativement ce qui autorise un décapage ionique de la surface des échantillons avant le dépôt.

4. Choix des paramètres de dépôt

Les caractéristiques morphologiques et chimiques des couches minces obtenues par pulvérisation cathodique dépendent étroitement des conditions de dépôt:

- paramètres de pulvérisation: pression du gaz de décharge, densité de puissance appliquée à la cible...

- conditions imposées au substrat: température, polarisation, état de surface...

D'une manière générale la texture des couches est d'autant plus fine que la vitesse de dépôt est faible. Il est toutefois possible d'obtenir dans le cas des siliciures de titane une texture correcte en travaillant à une pression faible et une densité de puissance de plusieurs watt/cm².

Le décapage ionique de la surface de substrats tels que SiC, Si... non seulement supprime les oxydes de surface indésirables mais aussi a pour effet de créer de nombreux sites de croissance, ce qui peut améliorer la texture des couches.

Compte tenu de travaux antérieurs [3] effectués au laboratoire ou en collaboration [4], nous avons fait varier uniquement la pression d'argon, les effets des autres paramètres étant connus.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. SIGMUND
Sputtering by particule bombardment; Topics in Applied Physics, Vol. 47; Ed.
Spriger Verlag Berlin (1991)
- [2] H. K. PULKER
Coatings on glass; Elsevier
- [3] I. LOMBAERT
Thèse Université Bordeaux I, n° 238, (1988)
- [4] H. KÖSTER, S. MEISER, L. NIEWOHNER, I. LOMBAERT, J.P. MANAUD et
Y. DANTO
Comparison of the properties of TiSi₂ films obtained by Si and Ti cosputtering and
by composite target sputtering
Thin Solid Films, 270, (1989), 71.

ANNEXE 2

LA TECHNIQUE RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

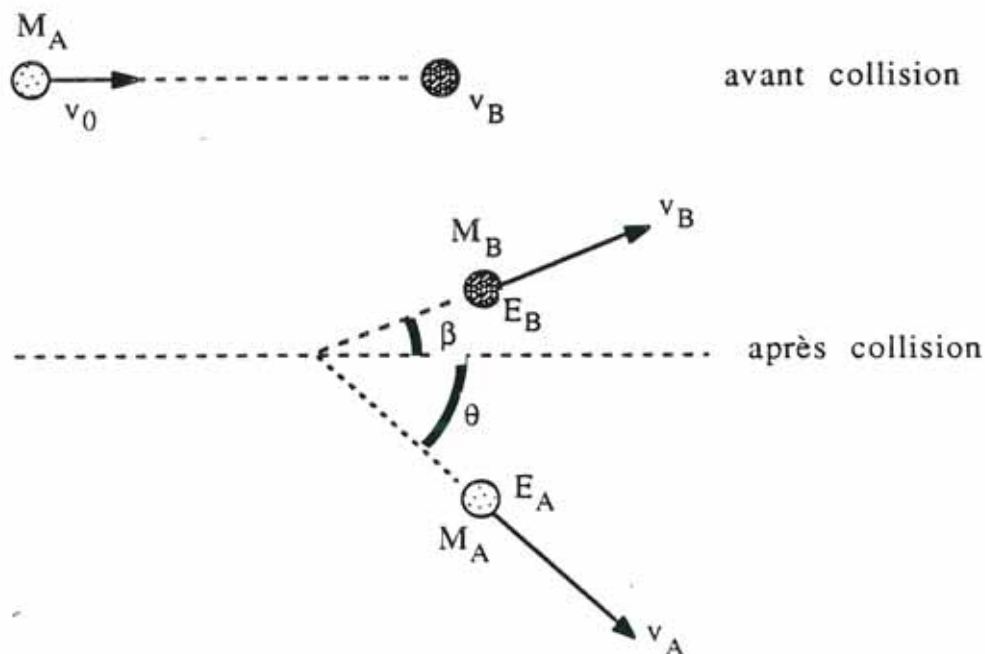
Elle constitue l'une des techniques essentielles permettant la microanalyse quantitative de matériaux en couches minces d'épaisseur maximale 400nm.

Le principe général de la R.B.S comprend deux points essentiels:

- le bombardement de l'échantillon à analyser (ou cible) par un faisceau d'ions
- la détection des ions rétrodiffusés à la suite de collisions élastiques avec les atomes cibles.

La théorie de la méthode suppose que l'interaction entre ion incident et atome cible puisse être décrite exactement par une collision élastique entre particules. Les conditions expérimentales sont donc choisies de façon à travailler dans le domaine de validité de l'hypothèse théorique précédente.

Considérons la collision élastique d'une particule de masse M_A de vitesse constante v_0 donc d'énergie E_0 , avec une particule de masse M_B initialement au repos.



Les théorèmes de conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement permettent d'obtenir une expression simplifiée du rapport $E_A/E_0=K$, en prenant comme hypothèse $M_A \ll M_B$. K est appelé le facteur cinématique et s'écrit:

$$K = \left(\frac{M_B + M_A \cos\theta}{M_B + M_A} \right)^2 = \left(\frac{1 + \beta \cos\theta}{1 + \beta} \right)^2$$

$$\text{avec } \beta = \frac{M_A}{M_B}$$

Ainsi la connaissance de l'énergie incidente E_0 et la mesure de E_A (énergie des particules détectées pour une valeur fixée de l'angle de rétrodiffusion θ) permettent la détermination de la masse atomique M_B des atomes de la cible et donc leur identification.

ANNEXE 3

EXPLOITATION DES SPECTRES RBS

1. Dépouillement du spectre RBS d'un film mince de composition $A_m B_n$

Il se fait grâce à un programme informatique RUMP [1] permettant de déterminer:

- la composition m/n du film mince $A_m B_n$
- les profils de concentration de A et de B
- la ou les équations de diffusion connaissant les espèces qui diffusent dans une couche mince ou un substrat de composition connue.

Un organigramme montrant les différentes étapes du dépouillement d'un spectre RBS est présenté à la **figure A1**.

2. Détermination de la composition d'un film mince

Un spectre théorique d'un film mince de composition $A_m B_n$ est donné à la **figure A2**. La composition est déterminée par la relation:

$$\frac{m}{n} = \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \times \frac{h_A}{h_B} \quad (\text{ou } \frac{S_A}{S_B})$$

- où σ_A et σ_B sont les sections efficaces des matériaux A et B
 S_A et S_B : intégrales des pics des matériaux A et B
 h_A et h_B : hauteurs des pics des matériaux A et B.

3. Application à une couche mince de $TiSi_2$

A titre d'exemple nous présentons ici le calcul de la composition (rapport Si/Ti) d'un film mince de siliciure de titane $TiSi_2$ déposé sur un substrat de silicium monocristallin (**Fig A3**).

$$\frac{Si}{Ti} = \frac{\sigma_{Ti}}{\sigma_{Si}} \times \frac{h_{Si}}{h_{Ti}}$$

Les valeurs des sections efficaces respectives du titane et du silicium sont données dans les tables [2]. Le calcul a été effectué pour $\sigma_{Si}=259,69\text{mbar/st}$ et $\sigma_{Ti}=658,16\text{mbar/st}$: ainsi le rapport Si/Ti est égal à 2,01, valeur proche de la composition théorique.

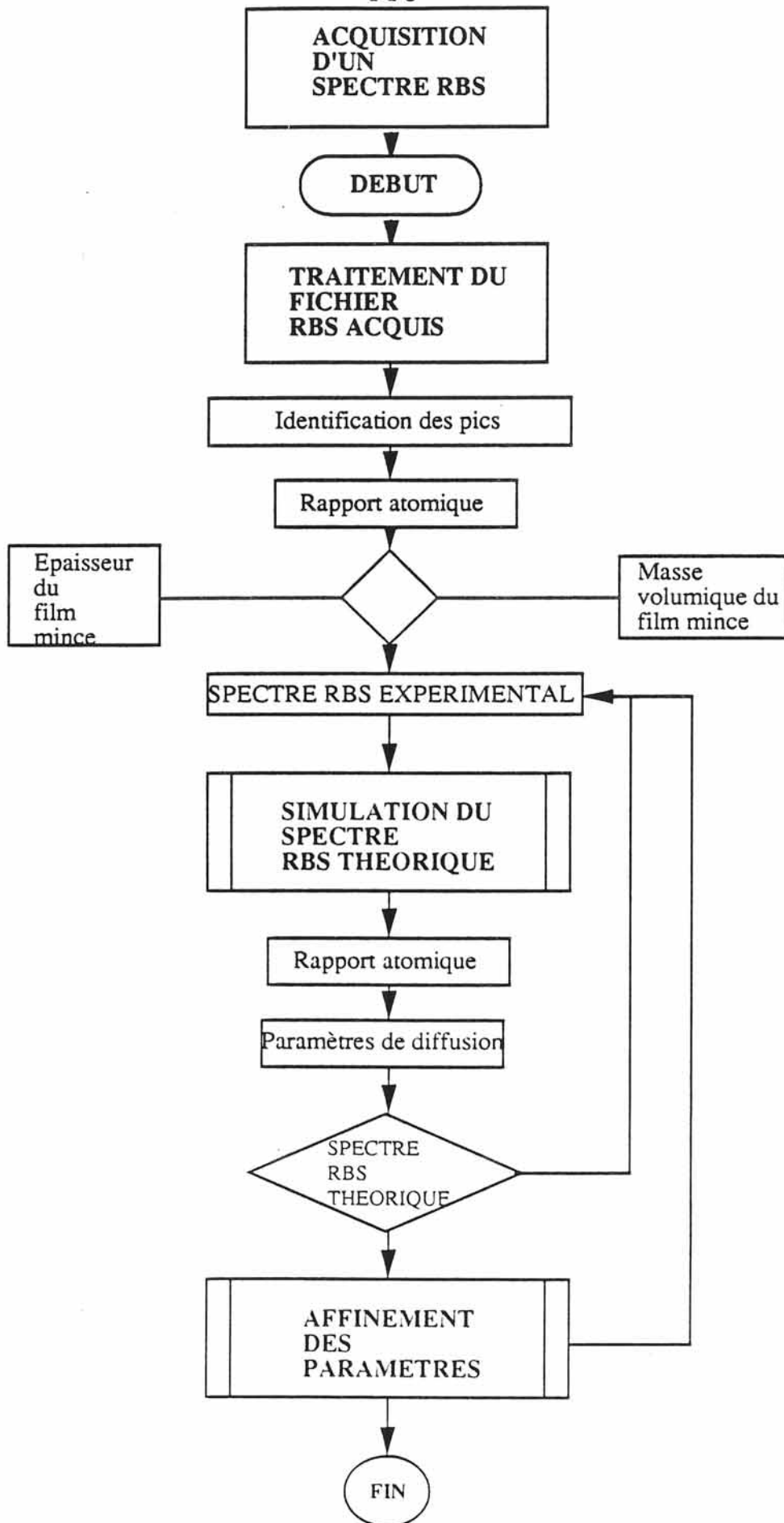


Fig A1: Organigramme du principe du programme RUMP.

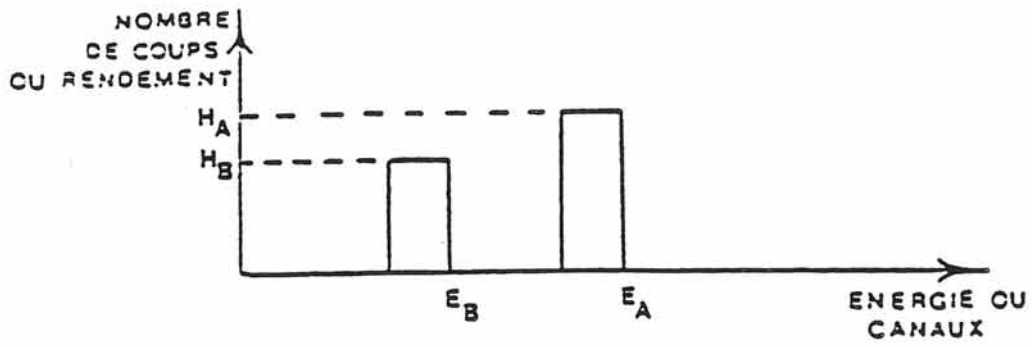


Fig A2: Spectre RBS théorique d'un film mince de composition $A_m B_n$.

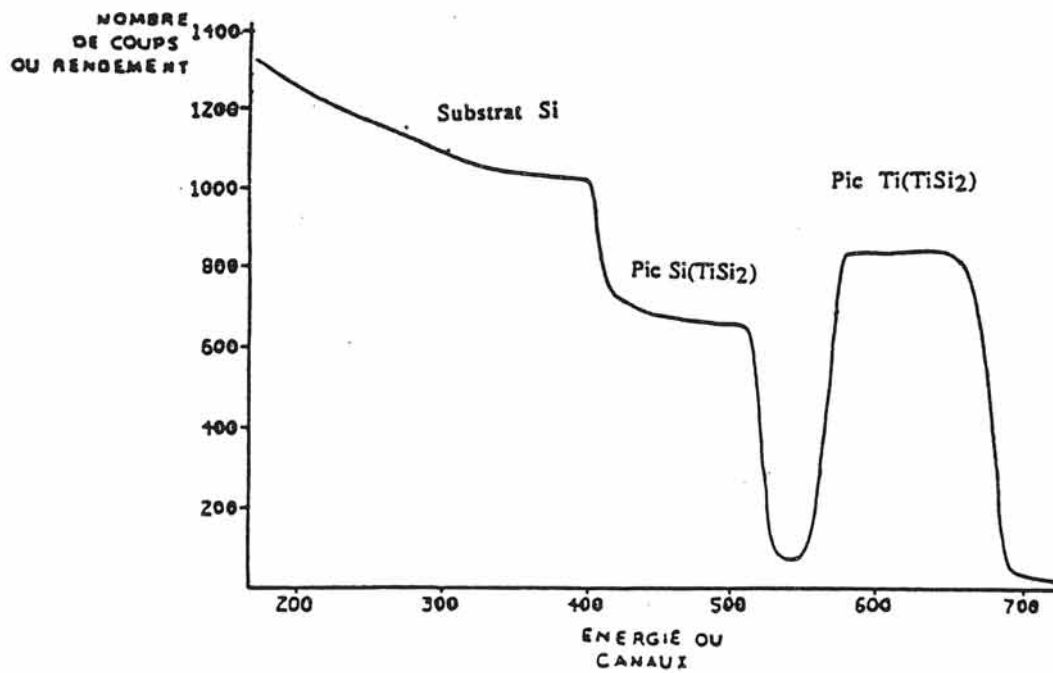


Fig A3: Spectre RBS d'un film mince $TiSi_2$ déposé sur un substrat de silicium monocristallin.

4. La détermination de la masse volumique d'un film mince de siliciure de titane

Les siliciures de titane $TiSi_2$ et Ti_5Si_3 ont été déposés sur des substrats plans de silicium et de carbone pur. Leurs épaisseurs ont été déterminées grâce à un profilomètre Tencor. Les analyses ont été effectuées au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan avec un faisceau de particules α de 2Mev.

La méthode de calcul de masse volumique de films minces a été largement décrite par CHU et al. [2] et SIMONS et al. [3]. La formule suivante est déduite de ces publications:

$$N_{Ti_mSi_n} = \frac{\zeta(n_f - n_b)}{e \times \left[\left(\frac{K_{Ti}}{|\cos\theta_1|} \right) \times \varepsilon_{Ti_mSi_n}(E_0) + \left(\frac{1}{|\cos\theta_2|} \right) \times \varepsilon_{Ti_mSi_n}(K_{Ti}(E_0)) \right]} \quad (1)$$

$N_{Ti_mSi_n}$ = nombre d'entités Ti_mSi_n/cm^3

ζ = rapport de conversion énergie/canal

n_f = numéro du canal de front de pic du titane

n_b = numéro du canal de fin de pic du titane

e = épaisseur du film mince (cm)

K_{Ti} = facteur cinématique du titane

θ_1 = angle entre la normale à l'échantillon et le faisceau incident ($\theta_1 = 0^\circ$)

θ_2 = angle entre la normale à l'échantillon et la direction des particules rétrodiffusées
($\theta_2 = 160^\circ$)

E_0 = énergie du faisceau incident ($E_0 = 2$ Mev)

ε = pouvoir d'arrêt de Ti_mSi_n calculé par la règle de Bragg.

La règle de Bragg est la suivante:

$$\varepsilon_{Ti_mSi_n}(E) = m \times \varepsilon_{Ti}(E) + n \times \varepsilon_{Si}(E)$$

La masse volumique peut être déduite de $N_{Ti_mSi_n}$ par la relation (2):

$$d_{massique} = N_{Ti_mSi_n} \times \frac{M_{Ti_mSi_n}}{N} \quad (N: \text{nombre d'Avogadro}) \quad (2)$$

Il est à noter que le calcul de la masse volumique de films minces peut être entaché d'erreurs pouvant provenir de:

- la mesure de l'épaisseur du film mince au profilomètre TENCOR qui dépend de l'état de surface du substrat mais aussi de celui du film. Ici, les films ont été déposés sur des substrats de silicium monocristallin présentant des rugosités inférieures à 20nm (Fig A4a). Par contre dans le cas de substrats plans tels que le carbure de silicium, ces rugosités sont de l'ordre de 100nm (Fig A4b)

- la détermination de l'épaisseur (en canaux) du pic correspondant à l'élément le plus lourd (le titane). Cette détermination est rendue difficile lorsque la surface du substrat est rugueuse.

- la précision de la détermination de la composition du film Ti_mSi_n (présence d'impuretés).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] RUMP
L. R. DOOLITTLE and M.O. THOMPSON
Cornell University [V. 3511], (1991)
- [2] W. K. CHU; J. W. MAYER et M. A. NICOLET
Backscattering Spectrometry Acad. Press, New York (1978)
- [3] D. G. SIMONS; C. R. CROWE et M. D. BROWN
J. Appl. Phys., 53(5), (1982), 3900.

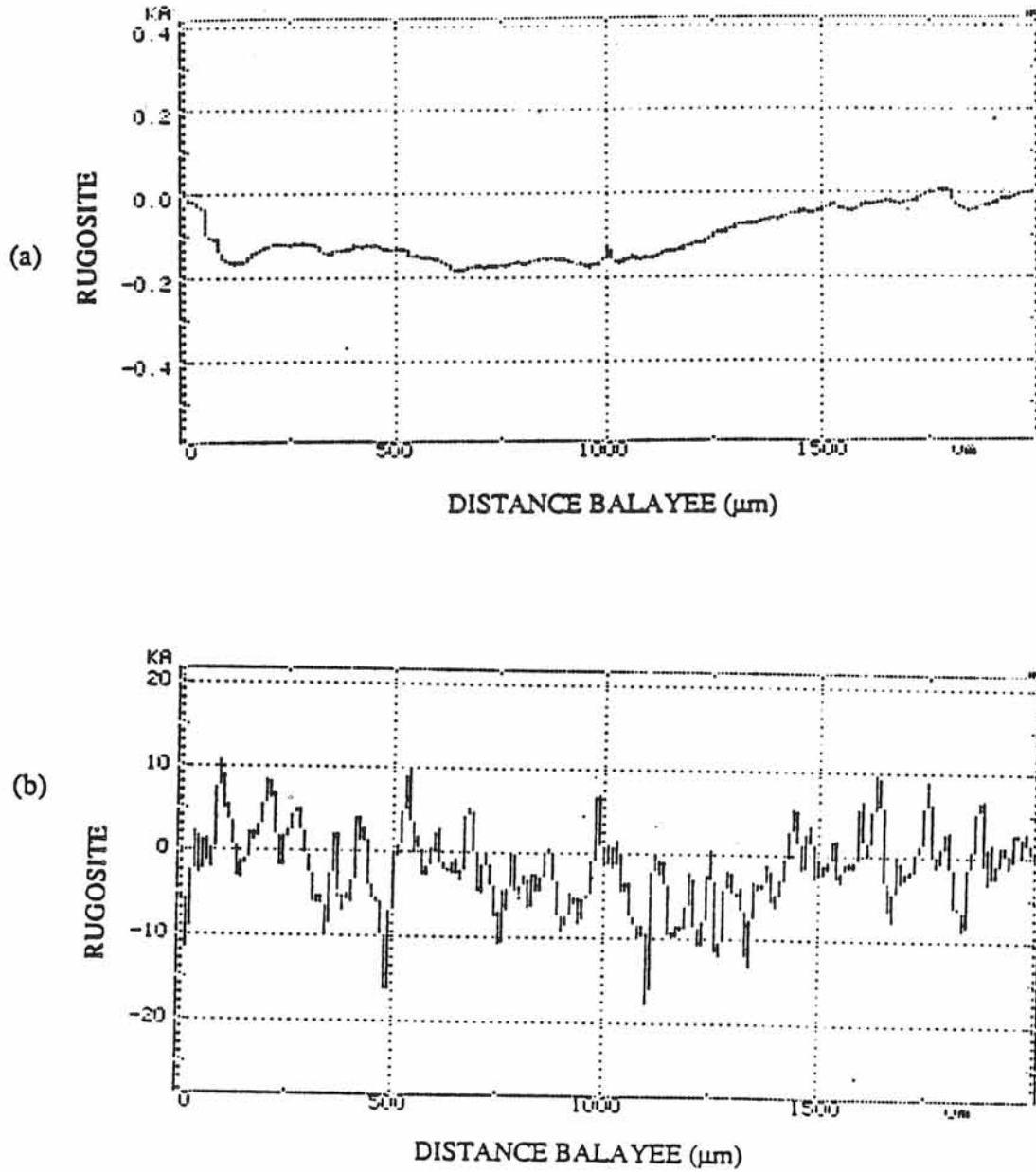


Fig A4: Rugosités de surface de substrats plans obtenus grâce au profilomètre TENCOR
(a) silicium monocristallin
(b) carbure de silicium.

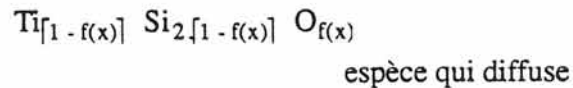
ANNEXE 4

PARAMETRAGE DE LA DIFFUSION

Les résultats de l'étude de la compatibilité chimique entre le revêtement $TiSi_2$ et un substrat plan de SiC et ainsi que celle entre le revêtement Ti_5Si_3 et le titane sont donnés à titre d'exemple.

• Couple $SiC_{plan}/TiSi_2$

La diffusion de l'oxygène dans la couche $TiSi_2$ a été paramétrée par une fonction du type "erreur" ($erf(x)$). La composition de la couche $TiSi_2$ oxydée en surface est donnée par la formule:



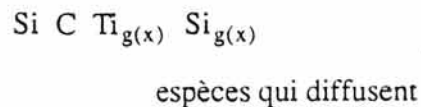
avec:

$$f(x) = f_0 \cdot erf\left[\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_{Ox} \cdot t}}\right]$$

expression dans laquelle:

- x est la distance entre la surface de la couche de $TiSi_2$ et le point considéré
- f_0 est la concentration initiale
- D_{Ox} est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche $TiSi_2$
- t est la durée du recuit.

La composition en chaque point x de la couche est donnée par la relation:



avec:

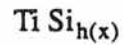
$$g(x) = g_0 \cdot erf\left[\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_{Si, Ti} \cdot t}}\right]$$

expression dans laquelle:

- $D_{Si, Ti}$ est le coefficient de diffusion du silicium et du titane de la couche vers le substrat de SiC.

• **Couple Ti_5Si_3/Ti_{plan}**

La diffusion du silicium de la couche de Ti_5Si_3 vers le substrat de titane a été paramétrée par une fonction du type "erreur" ($erf(x)$). La composition de la couche est donnée par la formule:



espèce qui diffuse

avec:

$$h(x) = h_0 \cdot erf\left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_{Si} \cdot t}}\right)$$

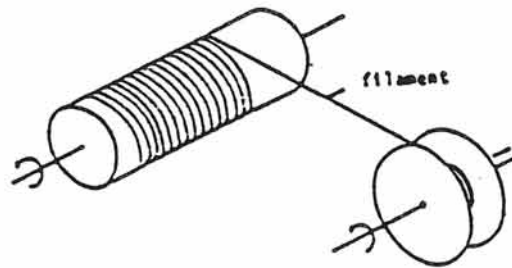
$$h_0 = 0,3$$

$$D_{Si} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm/s.}$$

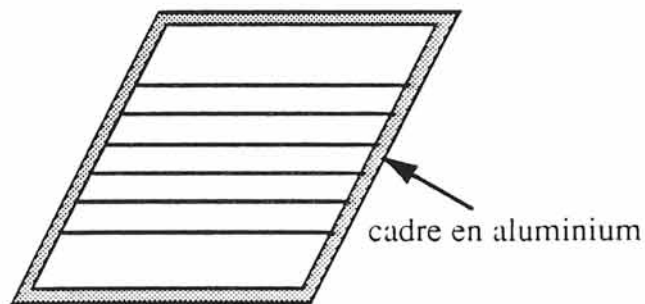
ANNEXE 5**ELABORATION DE MATERIAUX COMPOSITES UNIDIRECTIONNELS
MULTICONSTITUANTS**

Cette élaboration se fait en plusieurs étapes:

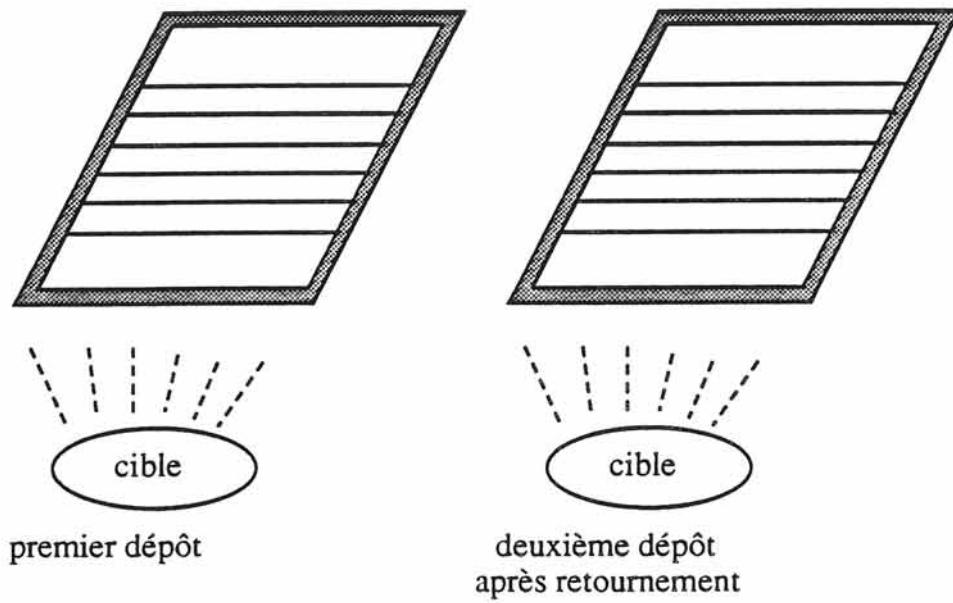
1- le bobinage des filaments de carbure de silicium



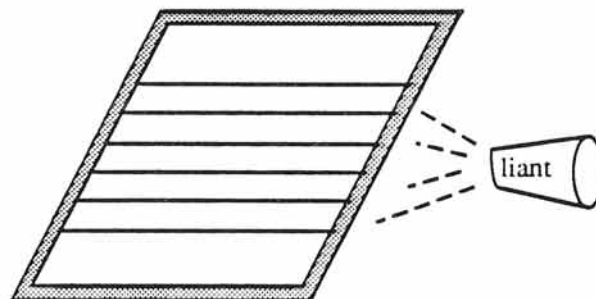
2- l'obtention de monocouches de filaments disposés ensuite dans des cadres en aluminium



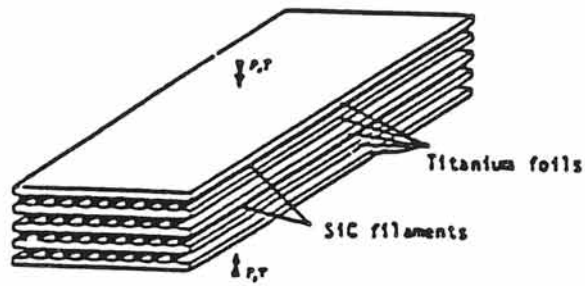
3- la pulvérisation cathodique qui permet d'obtenir des filaments de carbure de silicium revêtus



4- le maintien des filaments grâce à un liant organique



5- la réalisation d'une préforme "sandwich" résultant de l'empilement successif de feuillets de titane et de monocouches de filaments revêtus



6- le cycle de compression à chaud

