



HAL
open science

Réalisation de matériaux composites à conductivité thermique accrue pour l'aéronautique

Aurélia Griesser

► **To cite this version:**

Aurélia Griesser. Réalisation de matériaux composites à conductivité thermique accrue pour l'aéronautique. Physique [physics]. Université Bordeaux 1, 2012. Français. NNT: . tel-03613039

HAL Id: tel-03613039

<https://hal.science/tel-03613039>

Submitted on 18 Mar 2022

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

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

N° d'ordre : ...

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Aurelia GRIESSER

Ingénieur INSA Toulouse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la matière condensée

**Réalisation de matériaux composites à conductivité
thermique accrue pour l'aéronautique**

Soutenance prévue le 17 décembre 2012

Après l'avis de :

Frédéric BERNARD
Fabrice ROSSIGNOL

Professeur Université de Bourgogne
Directeur de recherche CNRS

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée par :

Claude ESTOURNES
Eric BOUILLON
René PAILLER
Francis REBILLAT

Directeur de recherches CNRS
Ingénieur Herakles
Ingénieur de Recherche CNRS
Professeur Université Bordeaux 1

Président
Rapporteur
Examineurs

Remerciements

Si une thèse reste avant tout un travail personnel, elle n'est en rien un travail solitaire : c'est avec « les autres » que l'on avance ! Cette période permet en effet de développer diverses relations, tant sur le plan scientifique qu'humain. « Les autres », ce sont tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce projet, tous ceux qui y ont participé, de près ou de loin, tous ceux qui ont partagé leurs connaissances, tous ceux qui m'ont conseillée, encouragée et qui m'ont communiqué leur passion de la science. Je souhaite à travers ces lignes leur témoigner ma sincère reconnaissance.

Avant toute chose, je tiens à remercier *Francis Teyssandier*, Directeur du LCTS, pour m'avoir aiguillée sur ce sujet de thèse et accueillie au sein de son établissement. Un grand merci aussi à *Patrick Thizon*, ancien administrateur du LCTS, pour le mal qu'il s'est donné sur mon dossier, et surtout sa persévérance à résoudre la complexité de mon cas.

Je souhaite également remercier chaleureusement *René Paillet*, Ingénieur de recherches au CNRS, et *Francis Rebillat*, Professeur à l'Université de Bordeaux, pour leur encadrement et la richesse de leurs conseils, qui m'ont permis de retirer de ces trois années une expérience enrichissante.

J'adresse aussi mes remerciements à *Eric Bouillon* et *Eric Philippe*, Ingénieurs Herakles (Safran), pour leur disponibilité et leur implication dans l'avancement de mes travaux de thèse. Leur suivi m'a permis de comprendre les exigences liées à l'industrie et nos échanges se sont toujours avérés très constructifs.

Merci également à *Frédéric Bernard*, Professeur à l'Université de Bourgogne, et *Fabrice Rossignol*, Directeur de recherches au CNRS, d'avoir accepté d'apprécier le contenu de ce mémoire. Je leur adresse mes plus sincères remerciements, de même qu'à *Claude Estournès*, Directeur de recherches au CNRS, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude envers tous ceux qui ont activement contribué à la progression de ces travaux : *Marie-Anne Dourges*, pour son implication et ses nombreux conseils pour l'élaboration de mes matériaux ; *Sébastien Jimenez*, pour sa disponibilité et sa bonne humeur qu'il me communiquait lors de mes passages chez Herakles ; *Christophe Dupin*, *Bruno Humez*, *Vincent Herb* et *Patrick Weisbecker*, pour m'avoir amplement aidée à réaliser et à exploiter les essais mécaniques ; *Christophe Lorrette*, pour m'avoir fait partager ses connaissances et m'avoir aidée à réaliser les mesures de diffusivités thermiques ; *Olivier Caty*, pour le temps qu'il a passé à réaliser et à m'expliquer les tomographies ; *Sébastien Couthures*, pour sa présence et son soutien au moindre « pépin » ; *Fabien Barrot*, pour les nombreux échanges que nous avons pu avoir sur nos matériaux.

Une pensée toute particulière pour les deux stagiaires qui m'ont prêté main forte, *Romain Schieber* et *Thomas Bruché*. Merci pour leur motivation, leur sympathie et surtout les résultats qu'ils ont apportés à ce travail.

J'exprime aussi toute ma sympathie à l'ensemble du personnel du LCTS, chercheurs, techniciens, thésards, secrétaires et stagiaires, pour leur contribution au plaisir que j'ai eu à travailler à leurs côtés durant ces trois années.

Je tiens aussi à remercier personnellement mes collègues de bureau. *Florian Fontaine*, avec ton caractère bien trempé, ça n'a pas toujours été facile de débattre avec toi, mais merci pour ces nombreuses discussions. Bon vent Knab, et profite à fond de ton poste tant attendu. Pour la suite, je n'ai qu'une chose à te dire « Tchimbé raid pa moli ». *Florence Nualas*, les mots me manquent à l'heure où j'écris ces lignes (c'est-à-dire 2h36...), et je ne saurai jamais trouver les bonnes formules pour exprimer la joie que j'ai ressentie tous les matins en arrivant dans le bureau. J'espère sincèrement que notre amitié ne s'essoufflera pas (P.S. : tu es un ti boulet).

De manière plus légère, je remercie *Christian Duhau* et *Guillaume Fradet*, pour rien en particulier, juste parce que je les aime bien ! Un grand merci aussi à *Camille Pallier* pour son écoute et nos nombreuses discussions, et *Elodie Jacques*, pour nos vains efforts à la gym, et la décompression au 'jap'. En revanche, je ne remercie pas *Thierry Malard*, et s'il lit ces lignes, il comprendra pourquoi !

Je termine ces remerciements en adressant ma profonde reconnaissance à ma famille, ma mère, *Françoise*, mes sœurs *Olivia* et *Emanuela*, mes beaux-frères *El Mouchouk* et *Yokichou*, pour leur bonne humeur permanente et surtout le peu de discussions que nous avons eues sur ma thèse, puisque personne n'y comprenait rien. Et enfin, à celui qui m'a soutenue, encouragée et surtout supportée durant ces trois années, mon mari, Jérôme, merci du fond du cœur pour ta compréhension et ta présence, j'espère que tu es fier de moi...

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **1****CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique**

I.	Généralités sur les composites	5
I.1.	Définitions	5
I.1.1.	<i>Les matériaux composites</i>	5
I.1.2.	<i>Les composites à matrice céramique (CMC)</i>	5
I.2.	Les composites thermostructuraux (SiC/SiC)	6
I.2.1.	<i>Les fibres</i>	6
I.2.2.	<i>L'interphase</i>	9
I.2.3.	<i>La matrice</i>	10
II.	Les procédés d'imprégnation par le silicium liquide	12
II.1.	Présentation	12
II.2.	Phénomènes mis en jeu	13
II.2.1.	<i>Propriétés du silicium liquide</i>	13
II.2.2.	<i>Mouillage et réactivité de SiC/silicium</i>	14
II.3.	Principales propriétés des matériaux composites	16
II.3.1.	<i>Comportement mécanique</i>	16
II.3.2.	<i>Tenue en atmosphère oxydante corrosive</i>	17
II.3.3.	<i>Propriétés thermiques</i>	18
III.	Mise en suspension de particules	19
III.1.	Les différents stades de la dispersion	19
III.1.1.	<i>Le mouillage</i>	19
III.1.2.	<i>La stabilisation</i>	20
III.2.	Les facteurs physiques favorisant la stabilisation	21
III.2.1.	<i>Les caractéristiques électriques des poudres en suspension aqueuse</i>	21
III.2.2.	<i>La stabilisation par répulsion électrostatique</i>	22
III.2.3.	<i>La stabilisation par répulsion stérique</i>	23
IV.	Mise en place du sujet	24
IV.1.	Cahier des charges	24
IV.1.1.	<i>Des CMC à hautes performances</i>	24
IV.1.2.	<i>Les limites du matériau de référence</i>	25
IV.1.3.	<i>Démarche</i>	26
IV.2.	Réduction du taux de silicium résiduel	27
IV.2.1.	<i>L'introduction de carbone</i>	27
IV.2.2.	<i>Les alliages de silicium</i>	29
IV.3.	Des composés à hautes performances : les phases MAX	32
V.	Conclusion	34

CHAPITRE 2 : Techniques expérimentales

I.	Techniques d'élaboration de matériaux	36
I.1.	Synthèse de matériaux modèles par frittage flash	36
I.2.	Elaboration de matériaux composites	37
I.2.1.	<i>Mise en suspension de particules</i>	37
I.2.2.	<i>Techniques d'imprégnation de préformes fibreuses</i>	45
I.2.3.	<i>Densification par imprégnation avec le silicium fondu</i>	48
II.	Techniques de caractérisation de matériaux	49
II.1.	Mesures de densités et porosimétrie	49
II.1.1.	<i>Pycnomètre à hélium</i>	49
II.1.2.	<i>Porosimètre à mercure</i>	50
II.2.	Analyses chimiques et structurales	52
II.2.1.	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	52

II.2.2. Diffraction des rayons X	54
II.3. Etude de vieillissement sous air humide	56
II.4. Etude des propriétés thermiques : méthode « flash »	57
III. Conclusion	59

CHAPITRE 3 : Matériau d'étude et sélection des phases matricielles

I. Rappel de la démarche	60
II. Matériau d'étude	61
II.1. Composition	61
II.2. Le réseau poreux	62
II.2.1. Architecture poreuse	62
II.2.2. Densités et porosités	62
III. Sélection de l'élément d'alliage	65
III.1. Synthèse sur les éléments	66
III.2. Elaboration de matériaux modèles sous forme de pastille	67
III.2.1. Etude thermodynamique	68
III.2.2. Etude sur matériaux monolithiques	69
III.3. Application au procédé MI	75
IV. Sélection des phases MAX	77
IV.1. Démarche et sélection des phases à étudier	77
IV.2. Etude sur matériaux monolithiques	78
IV.2.1. Phases MAX synthétisées par frittage flash	78
IV.2.2. Ti_3SiC_2 synthétisé par frittage réactif	80
V. Conclusion	85

CHAPITRE 4 : Mise en suspension de poudres céramiques

I. Poudres céramiques retenues	88
I.1. Le carbure de silicium (SiC)	89
I.2. Le noir de carbone (C)	90
I.3. Le carbure de molybdène (Mo_2C)	92
I.4. Résumé des principales caractéristiques des poudres retenues	94
II. Stabilisation d'une barbotine de carbure de silicium (SiC)	94
II.1. Choix du couple solvant/dispersant	94
II.1.1. Le solvant	94
II.1.2. Le dispersant	95
II.2. Principes de stabilisation	95
II.2.1. Comportement du SiC en milieu aqueux	95
II.2.2. Action des dispersants sur la mise en suspension de particules de SiC	96
II.2.3. Sélection du dispersant parmi PEI et TMAH	98
II.3. Stabilisation d'une suspension SiC concentrée	98
II.3.1. La calcination de la poudre SiC	98
II.3.2. Mise au point d'une suspension SiC concentrée	102
II.4. Stabilisation d'une suspension SiC moyennement concentrée	105
II.4.1. Mise au point de la barbotine	105
II.4.2. Caractéristiques de la barbotine	105
III. Stabilisation d'une barbotine SiC-C	107
III.1. La suspension C	107
III.2. Préparation d'une barbotine mixte SiC-C	110
III.3. Caractéristiques de la suspension SiC-C	114
IV. Mise en suspension de Mo_2C	116
IV.1. Sélection des paramètres initiaux	116
IV.2. Caractéristiques de la suspension SiC-C- Mo_2C	118
V. Conclusion	119

CHAPITRE 5 : Mise en suspension de poudres céramiques

I.	Imprégnation de préformes fibreuses avec une suspension	122
I.1.	Mise au point de l'imprégnation sur textures à base de fibres Nicalon	123
I.1.1.	<i>Rappels sur la texture à base de fibres Nicalon</i>	123
I.1.2.	<i>Imprégnation par transfert sous vide</i>	124
I.1.3.	<i>Imprégnation par aspiration de poudres submicroniques (APS)</i>	128
I.2.	Reproduction du procédé d'imprégnation sur texture Hi Nicalon S	131
I.2.1.	<i>Rappels sur la texture à base de fibres Hi Nicalon S</i>	132
I.2.2.	<i>Imprégnation des préformes par APS</i>	133
II.	Densification de matériaux composites avec du silicium liquide	137
II.1.	Exploitation des données bibliographiques	138
II.1.1.	<i>Le piégeage des espèces gazeuses</i>	138
II.1.2.	<i>Optimisation des paramètres expérimentaux</i>	141
II.1.3.	<i>Sélection des paramètres expérimentaux</i>	143
II.2.	Elaboration de matériaux composites par RMI du silicium	144
II.2.1.	<i>Limites des fibres Nicalon à haute température</i>	144
II.2.2.	<i>Siliciuration des matériaux imprégnés avec les barbotines stabilisées</i>	145
III.	Conclusion	149

CHAPITRE 6 : Propriétés des matériaux composites élaborés

I.	Vieillessement sous air humide à haute température	152
I.1.	Comportement des constituants matriciels en atmosphère oxydante humide	153
I.1.1.	<i>Oxydation de SiC et Si</i>	153
I.1.2.	<i>Oxydation de MoSi₂</i>	154
I.2.	Conditions expérimentales	155
II.3.	Analyses morphologiques et structurales	156
II.	Propriétés thermiques	160
II.1.	Les principales propriétés thermiques	160
II.2.	Paramètres expérimentaux	161
II.2.1.	<i>Rappels de la méthode de mesure de la diffusivité thermique</i>	161
II.2.2.	<i>Caractéristiques des matériaux testés</i>	162
II.3.	Propriétés thermiques des composites élaborés par voie RMI	163
II.4.	Comparaison avec les matériaux issus de la littérature	165
III.	Propriétés mécaniques	166
III.1.	Principes généraux	166
III.1.1.	<i>La machine d'essais</i>	166
III.1.2.	<i>Exploitation de la courbe de traction</i>	167
III.1.3.	<i>Propriétés mécaniques</i>	168
III.2.	Elaboration des matériaux	169
III.3.	Essais mécaniques de traction	171
III.4.	Analyse	173
III.4.1.	<i>Matériau (SiC)-Si</i>	174
III.4.2.	<i>Matériau (SiC-C)-Si</i>	175
III.4.3.	<i>Matériau (SiC-C-Mo₂C)-Si</i>	178
III.5.	Conclusion	180

CONCLUSION GENERALE	183
----------------------------	------------

REFERENCES	186
-------------------	------------

TABLE DES ANNEXES	196
--------------------------	------------

Introduction générale

L'évolution des avions est de plus en plus marquée par celle des matériaux fonctionnels et de structure, et en particulier par celle des matériaux composites. Suite au développement des superalliages à base de nickel et de cobalt, leur remplacement progressif par des matériaux composites s'accélère depuis une dizaine d'années [Naslain, 1999 ; Senechal, 2006]. Parmi leurs propriétés : une rigidité comparable à celle de l'acier, une résistance à la rupture élevée pour une densité quatre fois plus faible et une durée de vie bien supérieures.

Depuis les années 70, l'industrie aéronautique et spatiale approfondit constamment ses recherches pour améliorer davantage les qualités de ces matériaux afin d'en étendre l'application à l'aéronautique civile. En particulier, les composites thermostrostructuraux sont utilisés pour réaliser des pièces de moteurs ou de réacteurs, voire des éléments de structure de véhicules spatiaux exposés à des températures élevées.

La problématique actuelle repose sur la diminution de la pollution due au transport aérien : une solution consisterait à agir sur les moteurs d'avions civils. Les composites à matrice céramique (CMC) actuels possèdent une densité beaucoup plus faible que les matériaux métalliques et ont une tenue en température de l'ordre 1200°C. Afin de pouvoir intégrer ce type de composites dans les parties chaudes des moteurs, il est nécessaire de les adapter aux contraintes imposées par ce milieu (haute température 1400°C, oxydation, corrosion), tout en garantissant des propriétés au moins égales à celles des superalliages utilisés (conductivité thermique, résistance mécanique, durée de vie...). C'est dans cet objectif que différents programmes de recherche ont été mis en place sur les CMC de nouvelle génération.

Clean Sky est un important programme européen lancé en 2008 visant à orienter le développement de l'aéronautique vers de moindres nuisances, et à réduire l'impact du transport aérien sur l'environnement. L'objectif étant, d'ici 2020, de développer pour la prochaine génération d'avions, des technologies qui permettront des progrès très significatifs en termes de réduction des nuisances :

- 50% des émissions de CO₂ grâce à une baisse drastique de la consommation.
- 80 % des émissions de NO_x.
- 50 % du bruit extérieur.

De même, depuis 1999, NASA Glenn mène des travaux sur les CMC de nouvelle génération (*Next Generation Launch Technology NGLT*). Cette étude s'inscrit dans le cadre du programme UEET (*Ultra-Efficient Engine Technology*), qui concerne plus spécifiquement les pièces chaudes.

Les principaux objectifs sont de développer des technologies performantes permettant une réduction de la consommation de 8 à 15% (et donc du CO₂), et de l'émission des NO_x de 70%. Pour cela, il s'agit de développer des CMC présentant les caractéristiques suivantes [Cavalier, 2007] :

- Des contraintes en traction et des limites élastiques élevées à l'ambiante et à haute température ($\geq 1\ 400^{\circ}\text{C}$).
- Le maintien de ces caractéristiques après exposition à des températures intermédiaires dans l'oxygène humide.
- Une tenue au fluage aux températures élevées.
- Une durée de vie > 500 heures à ces températures sous forte contrainte.
- Une conductivité thermique élevée.

Ainsi, les recherches s'appuient sur l'obtention d'un rendement élevée (économie de carburant, baisse des coûts d'exploitation), et d'une diminution de la pollution (niveau sonore, carburant). Entre autres, un allègement des turboréacteurs contribuerait à baisser de 10% la consommation de carburant. Ou encore, en augmentant la température des gaz dans les zones chaudes du moteur (de l'ordre de 1400°C), il serait possible de diminuer de 10 à 15 % la pollution émise par les avions.

Les composites à matrice céramique sont des matériaux destinés à résister aux hautes températures et à un environnement agressif, tout en garantissant une grande durée de vie. Les composites structuraux sont généralement constitués d'un **renfort fibreux** formant une armature qui constitue le squelette de l'ensemble, et d'une **matrice** qui lie les fibres entre elles et répartit les efforts. La matrice a également pour rôle de protéger les fibres vis-à-vis du milieu extérieur ambiant.

Les CMC usuels sont les composites C/SiC (renfort en fibres de carbone et matrice en carbure de silicium), et SiC/SiC (renfort et matrice en carbure de silicium). L'interposition entre les fibres et la matrice d'une fine couche appelée **interphase** (en pyrocarbone ou en nitrure de bore) assure un transfert de charge de la matrice vers la fibre. De plus, elle provoque la déviation des fissures matricielles apparaissant lors de sollicitations mécaniques du matériau. L'interphase permet donc d'optimiser la liaison renfort/matrice et de dissiper l'énergie de propagation des microfissures, protégeant ainsi davantage le cœur du matériau. La structure des CMC (fibres/interphase/matrice) a été étudiée dans le but de protéger les fibres des fissures, mais également des attaques chimiques (oxydation et corrosion). La longévité des matériaux se retrouve ainsi améliorée.

Ainsi, dans le cadre de ces travaux de thèse, l'objectif est de **proposer une architecture de matériau présentant l'ensemble des propriétés demandées par le cahier des charges, d'élaborer ce composite et de le caractériser**. Les principales caractéristiques visées sont : (i) une bonne tenue en atmosphère oxydante corrosive à haute température ($T \geq 1400^\circ\text{C}$), (ii) une conductivité thermique élevée, et (iii) de bonnes propriétés mécaniques. La démarche de travail pour la réalisation de ces matériaux composites pour l'aéronautique est détaillée à la *Figure 1*.

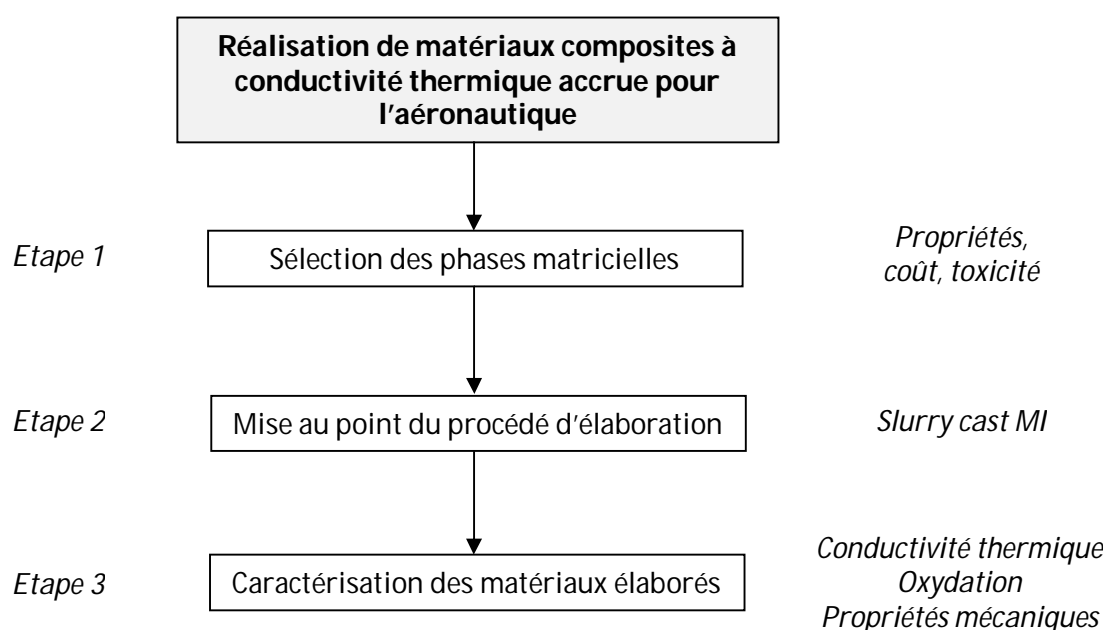


Fig.1. Démarche de travail pour la réalisation de matériaux composites à conductivité thermique accrue pour l'aéronautique.

Trois phases de recherche ont été mises en place :

- Une première étape avait pour but de **sélectionner les différents constituants matriciels**, suivant leurs propriétés, leur coût, leur toxicité et leur facilité d'utilisation.
- Une seconde étape consistait à **mettre au point le procédé d'élaboration** de tels composites en tenant compte des constituants sélectionnés, mais aussi des moyens matériels disponibles ou à mettre en place.
- Une troisième étape visait à **caractériser les matériaux élaborés** non seulement pour vérifier la reproductibilité du procédé d'élaboration, mais aussi pour déterminer les principales propriétés (conductivité thermique, tenue en atmosphère oxydante corrosive, contrainte à rupture).

En particulier, une conductivité thermique élevée peut être obtenue grâce au procédé *slurry cast MI (Melt Infiltration)*, qui consiste à densifier les matériaux par imprégnation avec un métal fondu. Cette méthode vise à réduire davantage la porosité résiduelle, jusqu'à quelques %vol., en comparaison avec les procédés d'élaboration habituellement utilisés. La mise en forme du matériau se fait en deux étapes : (i) l'imprégnation de préformes fibreuses tissées et pré-consolidées par une suspension colloïdale à base de particules céramiques, et (ii) la densification de l'ensemble par l'apport de silicium fondu. Le matériau ainsi obtenu présente une matrice SiC-Si.

Ce mémoire retranscrit l'ensemble des travaux menés au cours de cette thèse et se divise en 6 chapitres. Une première partie (*Chapitres 1 et 2*) est consacrée à la synthèse bibliographique résumant les principales données sur les matériaux composites à matrice céramique, sur les techniques d'élaboration et sur leurs principales propriétés (*Chapitre 1*). Les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation employées dans le cadre de ces travaux de thèse sont également décrites (*Chapitre 2*).

Une seconde partie (*Chapitre 3*) présente la sélection des différents constituants du composite, à savoir les fibres, mais aussi la nature des composants matriciels. Le CMC visé est un SiC/SiC, dont la composition de la matrice doit être adaptée pour répondre aux exigences du cahier des charges. Ainsi, la sélection des phases matricielles s'est faite en élaborant des matériaux modèles monolithiques sous forme de pastilles, afin d'en extraire rapidement les principales propriétés.

L'élaboration du matériau est décrite dans une troisième partie (*Chapitres 4 et 5*), comprenant la mise au point des barbotines servant à l'imprégnation des préformes fibreuses (*Chapitre 4*), l'imprégnation des préformes elles-mêmes, et la densification de l'ensemble par le silicium fondu (*Chapitre 5*). Des études morphologiques et structurales permettent d'analyser la qualité de l'élaboration à chaque étape.

Enfin, la dernière partie (*Chapitre 6*) détaille l'ensemble des caractérisations effectuées sur les matériaux élaborés, en termes de conductivité thermique, de tenue en atmosphère oxydante corrosive, et de propriétés mécaniques. Ces caractéristiques permettent d'apporter une conclusion sur la reproductibilité du procédé d'élaboration, mais surtout sur l'intérêt de ces matériaux pour l'application visée.

Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique

I. GENERALITES SUR LES COMPOSITES.....	5
I.1. DEFINITIONS.....	5
<i>I.1.1. Les matériaux composites.....</i>	<i>5</i>
<i>I.1.2. Les composites à matrice céramique (CMC).....</i>	<i>5</i>
I.2. LES COMPOSITES THERMOSTRUCTURAUX SiC/SiC.....	6
<i>I.2.1. Les fibres.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.2. L'interphase.....</i>	<i>9</i>
<i>I.2.3. La matrice.....</i>	<i>10</i>
II. LES PROCEDES D'IMPREGNATION PAR LE SILICIUM LIQUIDE.....	12
II.1. PRESENTATION.....	12
II.2. PHENOMENES MIS EN JEU.....	13
<i>II.2.1. Propriétés du silicium liquide.....</i>	<i>13</i>
<i>II.2.2. Mouillage et réactivité de SiC/silicium.....</i>	<i>14</i>
II.3. PRINCIPALES PROPRIETES DES MATERIAUX COMPOSITES.....	16
<i>II.3.1. Comportement mécanique.....</i>	<i>16</i>
<i>II.3.2. Tenue en atmosphère oxydante corrosive.....</i>	<i>17</i>
<i>II.3.3. Propriétés thermiques.....</i>	<i>18</i>
III. MISE EN SUSPENSION DE PARTICULES.....	19
III.1. LES DIFFERENTS STADES DE LA DISPERSION.....	19
<i>III.1.1. Le mouillage.....</i>	<i>19</i>
<i>III.1.2. La stabilisation.....</i>	<i>20</i>
III.2. LES FACTEURS PHYSIQUES FAVORISANT LA STABILISATION.....	21
<i>III.2.1. Les caractéristiques électriques des poudres en suspension aqueuse.....</i>	<i>21</i>
<i>III.2.2. La stabilisation par répulsion électrostatique.....</i>	<i>22</i>
<i>III.2.3. La stabilisation par répulsion stérique.....</i>	<i>23</i>
IV. MISE EN PLACE DU SUJET.....	24
IV.1. CAHIER DES CHARGES.....	24
<i>IV.1.1. Des CMC à hautes performances.....</i>	<i>24</i>
<i>IV.1.2. Les limites du matériau de référence.....</i>	<i>25</i>
<i>IV.1.3. Démarche.....</i>	<i>26</i>
IV.2. REDUCTION DU TAUX DE SILICIUM RESIDUEL.....	27
<i>IV.2.1. L'introduction de carbone.....</i>	<i>27</i>
a. Mouillage et réactivité carbone/silicium.....	27
b. Influence de la nature du carbone.....	27
<i>IV.2.2. Les alliages de silicium.....</i>	<i>29</i>
IV.3. DES COMPOSES A HAUTES PERFORMANCES : LES PHASES MAX.....	32
V. CONCLUSION.....	34

I. Généralités sur les composites

I.1. Définitions

I.1.1. Les matériaux composites

Un matériau composite est, comme son nom l'indique, un solide polyphasé composé de deux ou plusieurs constituants associés, en vue de lui conférer un ensemble de propriétés que les constituants pris isolément ne permettent pas d'atteindre. Il existe de nombreux matériaux composites suivant :

- La morphologie des constituants élémentaires : trichites, fibres, filaments,
- Leur nature respective : organique, métallique, verre, céramique,
- Leur disposition relative : fibres alignées, croisées, tissées, distribution aléatoire,
- La nature des propriétés globales recherchées : mécaniques, magnétiques, optiques...

Le constituant élémentaire des composites à hautes performances est sous forme fibreuse. Il est enrobé d'une matrice, généralement légère, à hautes caractéristiques mécaniques (rigidité, stabilité thermique).

I.1.2. Les composites à matrice céramique (CMC)

L'emploi simultané de fibres réfractaires et de matrices céramiques permet de réaliser les composites structuraux destinés aux très hautes températures. Les fibres (en carbone ou carbure de silicium) sont disposées unidirectionnellement ou sont tissées suivant deux ou plusieurs orientations. La matrice, quant à elle, également à base de C ou SiC, peut être introduite entre les fibres par voie liquide ou gazeuse. Ces composites, dits « thermosturcturaux » présentent un ensemble de caractéristiques intéressantes :

- ils sont légers ($\rho < 3,2 \text{ g/cm}^3$),
- leur résistance mécanique se conserve lorsque la température croît jusqu'à 1 500°C,
- ils conservent une excellente stabilité chimique à très haute température en milieu neutre ou réducteur.

En revanche, l'utilisation de CMC soulève les problèmes suivants :

- compatibilité entre les coefficients de dilatation thermique des constituants,

- compatibilité chimique entre fibre et matrice,
- dégradation des propriétés mécaniques avec la température,
- tenue aux chocs thermiques et résistance à la corrosion.

Bien que les problèmes soulevés soient difficiles et nombreux, des solutions sont envisagées et appliquées pour y remédier.

I.2. Les composites thermostrostructuraux SiC/SiC

Contrairement aux composites à base de carbone, les SiC/SiC (fibre SiC/matrice SiC) ont l'avantage de posséder une excellente résistance à l'oxydation à l'air jusqu'à 1 500°C ainsi qu'une bonne stabilité thermique.

I.2.1. Les fibres

Les performances des SiC/SiC sont fortement liées aux caractéristiques des fibres et à la capacité de celles-ci à maintenir leurs propriétés à haute température. Depuis leur apparition au milieu des années 70, trois générations de fibres SiC se sont succédées.

La première génération fut produite à partir des travaux de Yajima et al. par la société *Nippon Carbon* sous la marque Nicalon [Yajima et al., 1976]. Ces fibres sont réalisées en trois étapes (Fig.1.) à partir de polycarbosilane (PCS) :

- (i) Filage de PCS fondu à 300°C sous atmosphère inerte pour former une fibre organique,
- (ii) Réticulation par oxydation ménagée permettant d'obtenir une fibre infusible,
- (iii) Pyrolyse sous atmosphère neutre entre 1 100 °C et 1 300 °C afin d'obtenir une fibre céramique.

Du fait de leur réticulation par l'oxygène, qui ne s'élimine pas lors de la pyrolyse, elles possèdent un taux d'oxygène de l'ordre de 12%. Constituée majoritairement d'une phase amorphe Si-C-O, leur stabilité thermique est limitée vers 1 100°C. Le développement des composites SiC/SiC fut limité un temps par les propriétés de ces fibres.

Une étape fut franchie avec l'apparition des fibres de seconde génération, toujours produites par *Nippon Carbon* et appelées Hi-Nicalon [Okamura et al., 1989]. La différence entre les deux provient du faible taux d'oxygène (< 1%) présent dans ces nouvelles fibres. Ceci a pu être obtenu en effectuant la réticulation par un bombardement d'électrons (Fig.1.1). La fibre est alors

constituée de nanocristaux de SiC avec du C libre aux joints de grains, et la stabilité thermique a ainsi pu être portée à $\approx 1350-1400^\circ\text{C}$ [Takeda *et al.*, 1999].

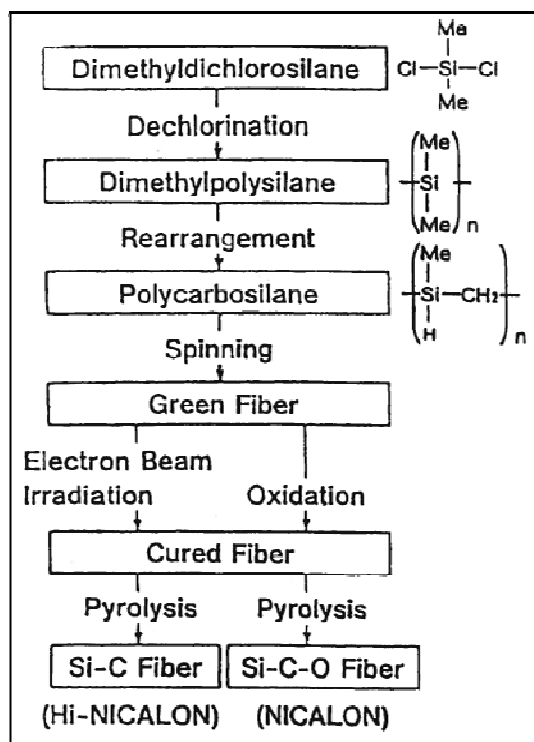


Fig.I.1. Elaboration des fibres Nicalon et Hi-Nicalon [Takeda *et al.*, 1995].

Les fibres dites de troisième génération sont apparues à la fin des années 80 : bien que *Nippon Carbon* fut une nouvelle fois l'instigateur avec la Hi-Nicalon type S [Takeda *et al.*, 1995], *Dow Corning* l'a rejoint sur le marché avec la fibre Sylramic, ainsi que *UBE* avec la Tyranno SA. Ces fibres ne contiennent quasiment plus d'oxygène, sont stoechiométriques et possèdent une meilleure résistance à l'oxydation et au fluage. Leur thermostabilité améliorée permet d'envisager leur utilisation au-dessus de 1400°C .

A partir des différentes fibres citées précédemment, des fils sont tissés et structurés en préformes fibreuses, qui sont densifiées par une matrice pour obtenir un matériau composite. Les fils, constitués d'environ 500 fibres, peuvent être tissés en strates suivant différentes géométries (toile, satin...), qui sont empilées : si les strates sont reliées entre elles, il s'agit d'une texture 3D, sinon d'une texture 2D. Quelques possibilités de textures sont présentées en Fig.I.2. L'arrangement spatial des fils dans les préformes fait l'objet de recherches afin d'améliorer leur perméabilité aux gaz (meilleure densification par CVI), leur sensibilité au cisaillement interlaminaire et à l'arrachement, ou leur conductivité thermique.

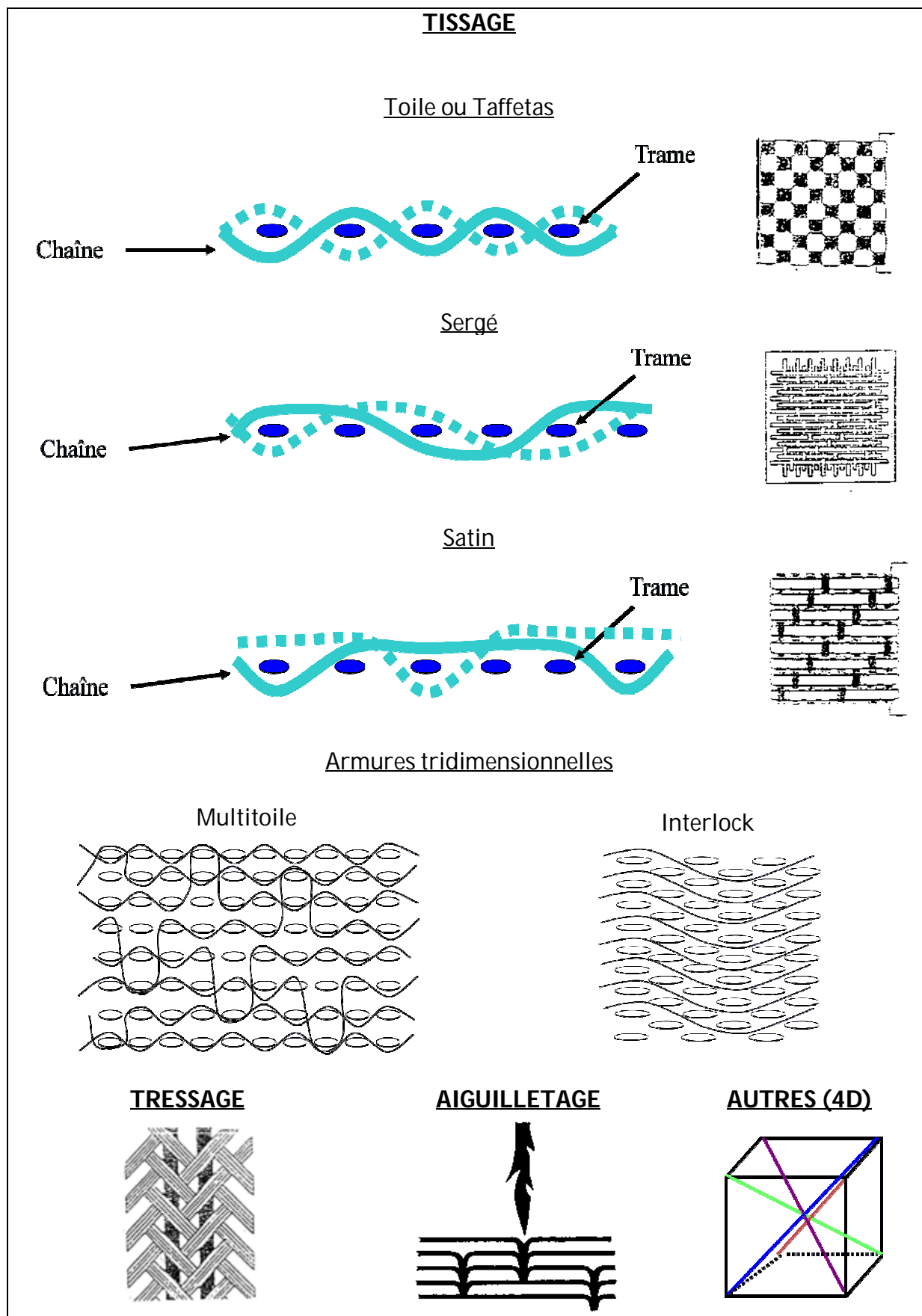


Fig.I.2. Quelques textures fibreuses utilisées dans les composites thermostructuraux.

I.2.2. L'interphase

L'interphase est un revêtement d'épaisseur submicronique ($\approx 100 - 500 \text{ nm}$) déposée entre la fibre et la matrice (Fig.1.3). Elle joue un rôle fondamental, puisqu'elle améliore nettement le comportement mécanique du composite et permet de transformer le matériau fragile en un matériau endommageable.

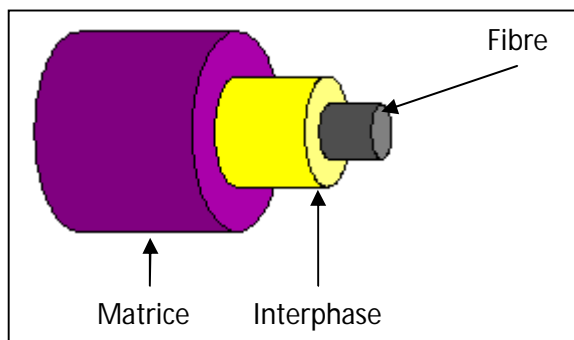


Fig.1.3. Structure schématique de la cellule la plus élémentaire (fibre/interphase/matrice) extraite du composite réel.

L'interphase représente le siège des mécanismes d'interaction entre les fibres et la matrice. Elle doit [Naslain, 1998] :

- Être chimiquement compatible avec les fibres et la matrice,
- Assurer le transfert de charge entre fibre et matrice,
- Conserver ses propriétés à haute température
- Jouer le rôle de fusible mécanique en déviant les fissures parallèlement à l'axe de sollicitation, ce qui a pour but de dissiper l'énergie de propagation des microfissures (Fig.1.4).

Pour cela, sa microstructure doit être cristalline et lamellaire avec des couches parallèles à la surface des fibres, lui assurant une faible résistance au cisaillement. De plus, sa liaison avec la matrice et les fibres doit être suffisamment forte de façon à permettre la déviation des fissures au sein du matériau d'interphase et non à la surface des fibres.

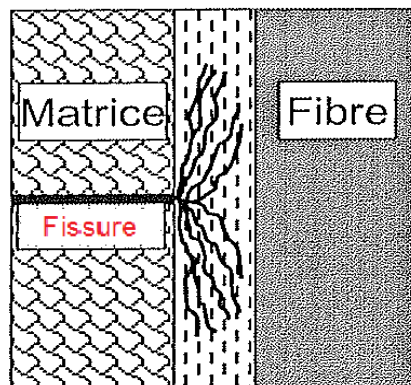


Fig.1.4. Déviation d'une microfissure matricielle le long de l'interphase.

Deux types d'interphases sont majoritairement utilisés : le pyrocarbone (pyC) et le nitrure de bore (BN). Ce dernier est plus intéressant que le pyC du fait de sa meilleure résistance à l'oxydation, mais il est plus difficile à obtenir sous forme cristallisée et sans dégradation chimique liée aux précurseurs. Le pyrocarbone est davantage répandu pour l'élaboration des composites SiC/SiC car il présente toutes les caractéristiques d'un bon matériau d'interphase. Sa structure est dérivée du graphite mais moins bien organisée (Fig.1.5) : il possède une structure lamellaire avec des couches graphitiques empilées parallèlement avec un désordre de rotation. L'ordre cristallographique dans l'empilement n'est conservé que sur quelques nanomètres. Ainsi, les couches ne sont rigoureusement parallèles qu'à courte distance et ont tendance à être distordues. Les feuillets sont disposés parallèlement à la surface des fibres afin de dévier les fissures en glissant les uns par rapport aux autres.

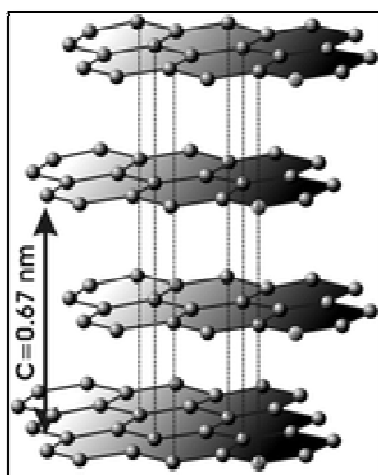


Fig.1.5. Structure cristalline du graphite : les atomes de carbone se placent aux sommets d'hexagones formant des plans appelés couches graphitiques. Les atomes de carbone sont liés entre eux dans ces plans par des liaisons fortes de type covalentes, alors que les couches graphitiques sont reliées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals.

Le pyrocarbone présente également l'avantage d'être compatible chimiquement avec les fibres et la matrice. De part sa structure « souple », il permet de dissiper une partie des contraintes résiduelles d'origine thermique lors de l'élaboration du composite. En revanche, sa résistance à l'oxydation est faible au-dessus de 450°C. La matrice devra donc apporter une protection efficace contre l'oxydation, non seulement pour la fibre mais aussi pour l'interphase.

1.2.3. La matrice

Compte tenu de l'utilisation de fibres SiC longues au sein des CMC, trois voies sont en général utilisées pour élaborer ces composites sans dégrader le renfort fibreux : (i) la voie

gazeuse CVD/CVI (*Chemical Vapor Deposition/Infiltration*), (ii) la voie liquide PIP (*Polymer Infiltration Pyrolysis*), et (iii) la voie liquide RMI/MI (*Reactive Melt Infiltration*).

➤ Voie gazeuse CVD/CVI :

Le dépôt se fait sur les fibres revêtues d'une interphase par réactions chimiques à partir d'un mélange de précurseurs gazeux donnant une phase solide. Le SiC peut être déposé à partir de plusieurs systèmes de précurseurs gazeux, mais le plus couramment utilisé est le système MTS/H₂ (méthyltrichlorosilane/hydrogène). L'intérêt réside dans l'utilisation de températures compatibles avec la stabilité des fibres céramiques et la limitation de la dégradation chimique par les gaz corrosifs produits de la réaction de dépôt. Cependant, ce procédé ne permet pas d'obtenir des matériaux denses : une porosité résiduelle de l'ordre de 10-15 %vol subsiste. En effet, les espèces gazeuses diffusent plus lentement vers l'intérieur de la préforme, conduisant à un dépôt plus rapide en surface du matériau. Un choix judicieux des conditions opératoires est nécessaire afin de favoriser l'infiltration à cœur, ce qui est obtenu en utilisant une pression et une température basse. Ce ralentissement de la vitesse de dépôt rend la densification très lente et donc très coûteuse [Mühlratzer, 1999].

➤ Voie liquide PIP :

Pendant de nombreuses années, les recherches sur l'élaboration d'une matrice SiC par voie liquide se sont orientées vers l'imprégnation de préformes fibreuses, la réticulation puis la pyrolyse de polymères précurseurs de SiC comme le polycarbosilane. Toutefois, de nombreux cycles PIP sont nécessaires pour atteindre une densification optimale, ce qui rend également le procédé long et coûteux [Mühlratzer, 1999].

➤ Voie liquide RMI ou MI :

Suite au besoin de matériaux denses à conductivité thermique élevée, pour les moteurs d'avions civils du futur ou les prochaines générations de turbines, le procédé d'imprégnation par le silicium liquide MI (Melt Infiltration) a été appliqué à la fabrication de composites SiC/SiC à partir du début des années 90 [Luthra *et al.*, 1993]. Outre l'avantage de permettre l'élaboration de composites denses, ce procédé s'avère être moins long, donc moins coûteux, que les méthodes décrites ci-dessus. Cependant, en raison de la température d'élaboration élevée ($T > 1400^{\circ}\text{C}$), sa mise au point se révèle difficile, surtout du fait de la stabilité thermique limitée des fibres. Il a aussi le désavantage de laisser une quantité non négligeable de silicium « libre » au sein de la matrice SiC.

II. Les procédés d'imprégnation par le silicium liquide

II.1. Présentation

L'infiltration de matériaux composites fibreux par le silicium liquide a commencé à être utilisée dans les années 80. Son application aux SiC/SiC a débuté aux Etats-Unis avec le programme de recherche sur les avions supersoniques, et au Japon avec ceux concernant les futurs matériaux des centrales nucléaires. *General Electric* et *Norton Ceramics* furent les précurseurs dans le domaine, grâce à leur expérience acquise avec les céramiques SiC/Si, suivis par *BF Goodrich* et *Honeywell*, puis par *Toshiba*.

Plus particulièrement, *General Electric* (USA) a testé et breveté de nombreuses voies d'apport du silicium et d'architecture de matériaux [Luthra *et al.*, 1993]. Deux voies d'élaboration ont été développées pour l'industrialisation : une voie dite « *prepreg* » faisant intervenir une pré-imprégnation des fibres avant le tissage, et une voie dite « *slurry cast* », pour laquelle le tissage de la préforme intervient avant toute imprégnation (Fig.1.6). Quelque soit le procédé utilisé, une interphase est déposée sur les fibres, ainsi qu'une matrice de SiC de faible épaisseur permettant de consolider la préforme fibreuse. L'imprégnation par le silicium, à une température $T > T_{\text{fusion}}$, termine le procédé et conduit à la formation d'une matrice de SiC, plus ou moins riche en silicium, qui colmate la porosité initiale conduisant à des composites denses (porosité < 3%vol).

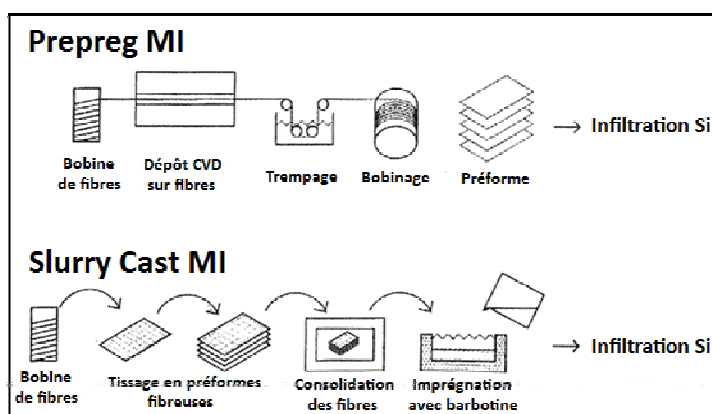


Fig.1. 6. Procédés d'imprégnation par le silicium liquide de *General Electric* pour la fabrication de matériaux composites denses [Luthra *et al.*, 2001].

La voie *prepreg* débute par le dépôt d'une interphase de nitrure de bore dopé ou non au silicium, puis d'une couche SiC sur des mèches de fibre Hi-Nicalon ou Sylramic [Luthra *et al.*, 2001]. Les mèches sont ensuite trempées dans une barbotine contenant des particules céramiques, des liants organiques et un solvant, puis sont bobinées autour d'un mandarin. Après séchage, les mèches sont coupées puis étalées et comprimées pour former une préforme poreuse. A ce stade, la préforme peut être découpée selon la géométrie finale désirée.

L'imprégnation par le silicium liquide a lieu après une étape intermédiaire de déliantage à 500°C permettant la décomposition des produits organiques.

La seconde voie *slurry cast* diffère de la précédente du fait que les fibres sont d'abord tissées ou tressées, puis superposées pour former une préforme fibreuse [Luthra et al., 2001]. Une interphase identique à la précédente est déposée par CVI. La préforme ainsi consolidée SiC est imprégnée par une barbotine puis densifiée par le silicium liquide.

II.2. Phénomènes mis en jeu

II.2.1. Propriétés du silicium liquide

Le silicium est classé généralement parmi les éléments semi-métalliques du fait de sa structure électronique : il appartient au groupe des semi-conducteurs, ce qui explique sa forte utilisation dans les composants électroniques. Qu'il soit sous forme de poudre ou massif, le silicium se recouvre d'une fine couche protectrice de silice au contact de l'air. Le silicium fait partie des matériaux durs. Sa tension de vapeur saturante est faible jusqu'à 1 400°C, mais augmente rapidement à partir de son point de fusion.

Tab.I. 1. Quelques propriétés du silicium.

Température de fusion (°C)	1 410
Enthalpie de fusion (kJ/mol)	47
Masse volumique (g/cm ³)	2,33
Conductivité thermique (W/m.K)	60-80

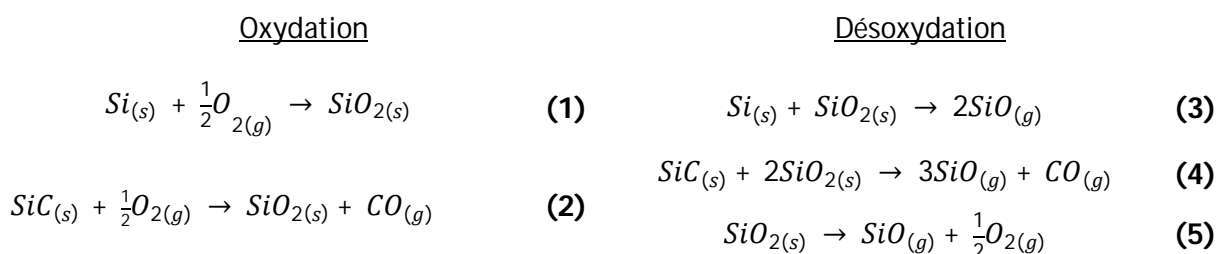
A l'état liquide, ses propriétés physiques vont évoluer avec la température. Sa densité, sa tension de surface, sa chaleur spécifique et sa viscosité diminuent lorsque la température augmente. Selon plusieurs études, la viscosité du silicium liquide possède un comportement particulier : un saut est observé entre le point de fusion et 1 430°C, avant de suivre une loi d'Arrhénius ($\eta = Ae^{\frac{\varepsilon}{kT}}$ où k est la constante de Boltzmann et ε l'énergie d'activation) [Sasaki et al., 1995 ; Battezzati et al., 1989].

II.2.2. Mouillage et réactivité de SiC/silicium

Le matériau d'étude est initialement constitué de SiC : (i) Les fibres revêtues d'une interphase sont consolidées par voie gazeuse avec une couche de SiC, et (ii) la barbotine de référence utilisée pour l'élaboration de composites par voie MI est aussi composée de particules de SiC.

Le silicium ne réagit pratiquement pas avec SiC : le mouillage est dit non réactif. L'angle de contact est compris entre 30 et 40° selon la nature du substrat de SiC et l'atmosphère utilisée. Cependant, à température ambiante, SiC et le silicium se recouvrent d'une couche d'oxyde (SiO_xC_y et SiO_2 respectivement). Suivant la pression partielle d'oxygène et la température, l'épaisseur de celle-ci peut varier. Le mouillage de SiC par le silicium liquide n'est possible que si ces couches d'oxydes n'existent plus à leurs surfaces, sinon l'angle de contact est supérieur à 90°. Le phénomène d'élimination par réduction de cette couche d'oxyde, présente pour tous les substrats et les métaux facilement oxydables, a été identifié par de nombreux auteurs sous le nom de « désoxydation » [Eustathopoulos *et al.*, 1999].

La condition de désoxydation est que le flux d'oxygène quittant la surface du métal ou du substrat soit supérieur à celui y entrant. Le flux sortant est proportionnel à la pression partielle de l'oxyde se volatilissant, et celui sortant à la pression partielle d'oxygène régnant dans l'enceinte. Il existe donc une valeur limite de $P_{O_2}^\circ$ ($P_{O_2}^\circ < P_{oxyde}^\circ$) pour laquelle la désoxydation du substrat ou de la goutte de liquide est possible [Ricci *et al.*, 1994]. Cette valeur limite peut être déterminée à partir de données thermodynamiques sur les équilibres solide/gaz, SiO_2/SiO . Elle est fonction de la température. Pour une valeur seuil de $P_{O_2}^\circ$, il existe une température donnée au-dessus de laquelle la couche d'oxyde est réduite, et au-dessous de laquelle son épaisseur croît. Dans le cas du silicium et de SiC, les réactions d'oxydation/désoxydation sont les suivantes :



A partir de l'équilibre (3) il est possible de calculer la pression partielle de SiO gazeux présent à l'interface liquide/vapeur en fonction de la température :

$$\text{A l'équilibre, } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K(T) = 0 \text{ et } K(T) = \frac{a_{SiO}^2}{a_{SiO_2} \times a_{Si}}$$

avec a activité de l'espèce.

$$\text{Or, } a_{Si} = a_{SiO} = P_{SiO}^\circ \rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{1}{P_{SiO}^\circ} \right), \text{ d'où } \ln(P_{SiO}^\circ) = \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

ΔG° est calculé à partir des enthalpies libres standard de chaque élément suivant la température. La variation de la pression partielle de SiO gazeux en fonction de la température augmente avec la température, avec un pic à la température de fusion du silicium. La désoxydation du SiC pourra se faire soit par réaction interne du substrat, soit par réaction avec le silicium liquide.

Rado a caractérisé l'évolution de la surface de SiC en fonction de la température et de l'atmosphère ($P_{O_2}^\circ$). Il a ensuite pu corréler le mouillage de SiC, en fonction de son état de surface, par les métaux et les alliages de silicium [Rado, 1997]. Par ailleurs, cette étape de désoxydation effectuée sur du SiC polycristallin conduit à une couche graphitique en surface. Ce processus de graphitisation de SiC sous vide est connu pour s'effectuer au-dessus de 1 100°C par évaporation du silicium: $SiC = Si_{(g)} + C_{(graphite)}$. Globalement, après le processus de désoxydation de la surface du SiC par réaction de la couche d'oxyde et du substrat, une graphitisation de la surface peut encore se produire.

Si les conditions de désoxydation ne sont pas satisfaites, la couche d'oxyde persiste. Cependant, lors du procédé MI ou RMI, la réduction de cette couche sera possible par réaction avec le silicium (réaction **(3)**). Dans ce cas, l'espèce gazeuse se volatilisant sera SiO et aucune couche graphitique ne sera formée. L'angle de contact aura une valeur supérieure à 90° puis diminuera au fur et à mesure de la désoxydation, pour se stabiliser entre 30 et 50°. L'étalement du silicium sur le SiC est dans ce cas dépendant de celle de désoxydation.

La maîtrise de la désoxydation du SiC est essentielle pour permettre une bonne imprégnation par le silicium liquide, d'autant plus qu'il est majoritairement présent dans les porosités avant le procédé MI. En effet, des particules de SiC sont préalablement introduites dans la préforme par le biais d'une imprégnation sous vide avec une barbotine stable.

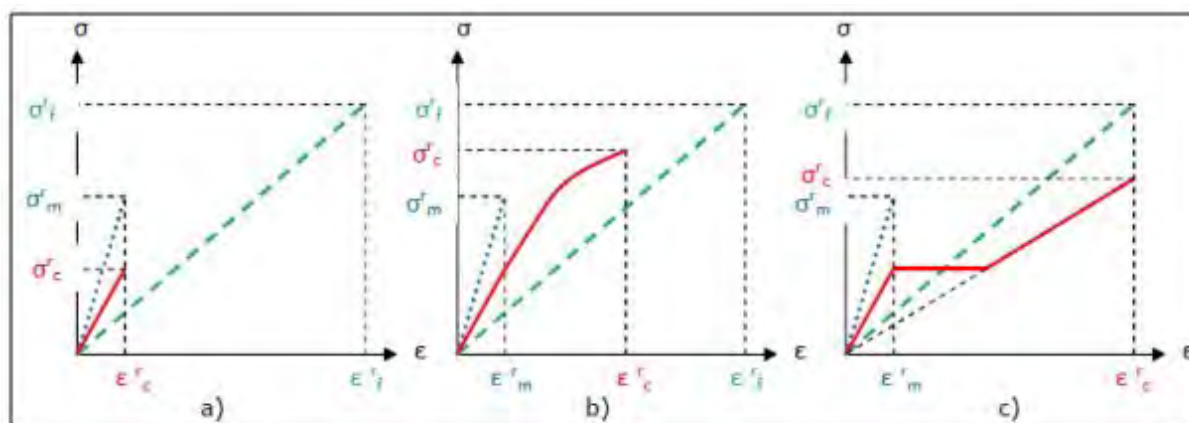
II.3. Principales propriétés des matériaux composites

II.3.1. Comportement mécanique

Les CMC possèdent un comportement en traction dit « inverse » par rapport aux autres classes de composites, du fait de la rupture de la matrice avant celle des fibres. Trois domaines sont généralement observés sur les courbes contrainte/déformation (*Fig.I.7*) :

- à un premier domaine linéaire correspondent les déformations élastiques de la matrice et des fibres,
- un domaine non-linéaire lui succède et traduit la microfissuration de la matrice,
- après saturation de la fissuration matricielle, un autre domaine linéaire apparaît, correspondant à la reprise de l'effort par les fibres jusqu'à la rupture du matériau.

Dans le cas où la liaison fibre/matrice est trop forte (*Fig.I.7.a*), le comportement du composite est de type fragile : la première fissure matricielle entraîne la rupture des fibres. Les décohésions fibre/matrice sont courtes d'où une multifissuration matricielle importante. Lorsque cette liaison est trop faible (*Fig.I.7.c*), la courbe présente un plateau puis une nouvelle pente traduisant la reprise des efforts par les fibres seules. Les décohésions fibre/matrice sont longues et les fissures peu nombreuses mais très ouvertes. Enfin, la courbe traduisant une liaison fibre/matrice optimale est présentée sur la *Fig.I.7.b*. Les efforts sont répartis de manière continue entre le renfort fibreux et la matrice, ce qui assure un bon transfert de charge.



- Matrice seule
- Composite
- - - Fibre seule

Fig.I. 7. Comportement mécanique des composites en fonction de la nature de la liaison fibre/matrice : a) Liaison forte, b) Liaison intermédiaire, c) Liaison faible.

Plusieurs paramètres influencent le comportement mécanique des SiC/SiC : la nature et la fraction volumique des fibres, l'interphase (nature, épaisseur, microstructure, force de liaison avec la matrice et les fibres), ainsi que la densité finale du composite [Naslain, 1985].

II.3.2. Tenue en atmosphère oxydante corrosive

Les composites SiC/SiC sont très sensibles à l'oxydation à partir du moment où apparaissent les premières fissures matricielles. Celles-ci vont en effet ouvrir un accès à l'oxygène vers le cœur du matériau, c'est-à-dire vers l'interphase et les fibres. De plus, du fait de leur porosité, l'oxygène peut diffuser par le réseau poreux et accéder à l'ensemble du matériau. L'oxydation de l'interphase ou des fibres est catastrophique pour les propriétés mécaniques du composite : il est donc essentiel de la retarder le plus longtemps possible.

A partir de 1 100°C, la vitesse de formation de SiO₂ par oxydation du SiC est telle que les fissures peuvent être comblées par cette silice formée, protégeant ainsi les fibres et l'interphase de l'oxygène. En revanche, en dessous de cette température, aucune cicatrisation n'est possible pour un composite SiC/SiC conventionnel [Luthra, 1997]. Ainsi, les matrices auto-cicatrisantes à base de bore ont été développées pour protéger le matériau à plus basse température. En effet, vers 460°C en atmosphère oxydante, l'oxyde B₂O₃ se liquéfie et colmate les fissures matricielles. En revanche, sous atmosphère humide, les oxydes protecteurs formés se volatilisent quasi instantanément après leur formation, ce qui limite la cicatrisation.

Les matériaux élaborés par imprégnation de silicium (RMI) possèdent un comportement différent du fait de l'absence de porosité : l'oxygène ne peut se propager par l'intermédiaire des pores au sein du matériau, mais uniquement au travers des fissures matricielles. En revanche, un inconvénient majeur du procédé RMI concerne la présence résiduelle de silicium libre. Dans un sens, la présence de silicium résiduel apporte une phase ductile plus déformable que SiC et sans surcontrainte thermique (en raison de leurs coefficients de dilatation thermique proches). En revanche, pour des applications à haute température, aucune application n'est possible au-delà de 1400°C (température de fusion de Si), et les propriétés mécaniques (fluage) diminuent à partir de 1200-1300°C. De plus, en milieu oxydant humide, la matrice contenant du silicium peut se consommer malgré la présence d'une couche d'oxyde passivante, en raison de la formation d'espèces de Si volatiles, comme Si(OH)_x et SiO. Le procédé implique (i) l'oxydation du carbure de silicium (ou Si) pour former la silice en surface, puis (ii) la réaction de la silice avec la vapeur d'eau pour former des espèces volatiles de silicium telles que le Si(OH)_x [Eaton et al., 2000]. Ainsi, pour envisager une application à température élevée en milieu oxydant humide, il est

essentiel de stabiliser la silice pour accroître la protection de surface et la durée de vie des matériaux.

II.3.3. Propriétés thermiques

La température maximale d'utilisation des CMC est liée à la nature des fibres utilisées : seules les fibres de dernière génération (fibres stoechiométriques Tyrano SA, Hi-Nicalon S, Sylramic) devraient permettre une utilisation prolongée au-delà de 1400°C sans perte importante des propriétés mécaniques.

Cependant, les contraintes responsables de la baisse des propriétés du CMC à haute température sont principalement celles d'origine thermique. En effet, du fait de leur porosité et de la mauvaise conductivité thermique en résultant, des gradients thermiques importants peuvent apparaître lors de leur utilisation, conduisant ainsi à des dégradations locales du composite [Brewer, 1999].

La conductivité thermique dépend de la nature du matériau mais aussi de sa densité et de sa porosité résiduelle. Ainsi pour deux matériaux de densité équivalente, celui possédant de larges pores possède une moins bonne conductivité thermique [Yamada *et al.*, 1999]. La conséquence des difficultés de densification par le procédé CVI d'architectures fibreuses utilisées pour la plupart des SiC/SiC est la présence de pores, qui explique leur faibles valeurs de conductivité thermique. Grâce au procédé d'imprégnation par le silicium liquide (RMI), il est possible d'élaborer des SiC/SiC exempts de porosité. De ce fait, ces matériaux possèdent une conductivité thermique supérieure à ceux densifiés par CVI (Fig.1.8).

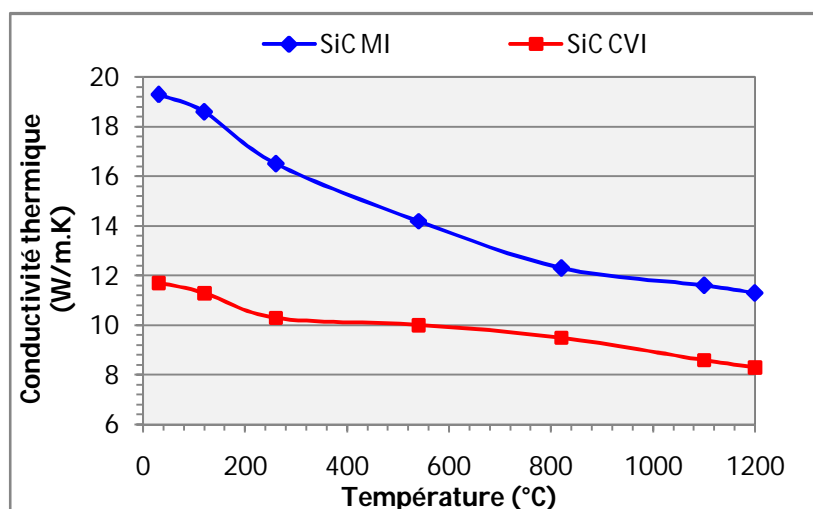


Fig.1.8. Conductivité thermique en sens orthogonal de deux CMC produits par Norton Ceramics et différant par le procédé d'élaboration de leur matrice [Lau *et al.*, 1998].

III. Mise en suspension de particules

La voie pré-imprégnée permet d'obtenir un composite très homogène alors que la voie *slurry cast* possède des régions plus ou moins riches en fibre ou matrice (schéma en *Fig.1.6*) : des propriétés mécaniques identiques sont atteintes, mais avec un volume de fibres moins important (25% contre 40%vol.). Malgré ces avantages, la voie *prepreg* reste difficile à mettre en œuvre et nécessite un coût d'élaboration élevé : cette méthode ne sera donc pas détaillée davantage dans ce rapport. Cependant, quelque soit le procédé utilisé, il implique une étape préliminaire d'introduction de charges, généralement de SiC, par imprégnation sous forme de suspension. La préparation de cette barbotine nécessite une connaissance et une étude détaillée de la mise en suspension de particules.

III.1. Les différents stades de la dispersion

La maîtrise de la mise en suspension de particules conduit à une dispersion optimale des barbotines, et constitue une étape clé du procédé RMI. En effet, pour atteindre un taux de remplissage suffisant après imprégnation des préformes, une suspension concentrée et peu visqueuse est nécessaire : un comblement maximal des porosités avec des particules SiC permet d'éviter un taux de silicium résiduel trop important.

III.1.1. Le mouillage

Le mouillage correspond à l'étalement du liquide dispersant à la surface du solide. Il a pour conséquence de substituer à l'interface solide-air une nouvelle interface solide-liquide. Le mouillage est, par conséquent, un phénomène interfacial influencé par les caractéristiques de la thermodynamique des interfaces des deux phases concernées (énergie libre de surface du solide et tension superficielle du liquide).

Ces paramètres ont été établis à partir du « modèle de la goutte ». Tout liquide prend la forme de goutte pour minimiser l'énergie libre du système à l'équilibre. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une interface solide, celle-ci adopte une configuration particulière qui reflète la nature des interactions entre le solide et le liquide.

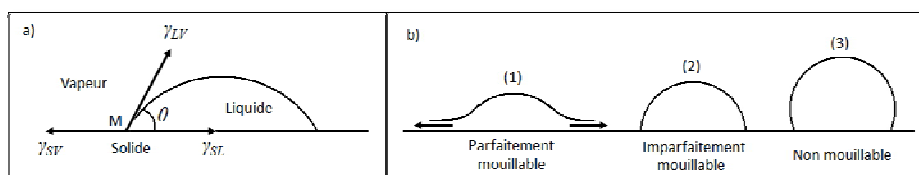


Fig.1.9. Schéma descriptif du mouillage d'un solide par une goutte de liquide **a)** Représentation vectorielle du « modèle de la goutte », **b)** Caractéristiques du mouillage d'une surface solide.

Young a proposé pour cet état d'équilibre la représentation vectorielle indiquée sur la *Fig.1. 9. a) [Parfitt, 1981]*. Au point M, il y a équilibre des tensions, ce qui se traduit par la relation :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta$$

avec γ_{SV} l'énergie libre superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide
 γ_{SL} l'énergie libre interfaciale entre le solide et le liquide
 γ_{LV} l'énergie libre interfaciale du liquide en présence de sa vapeur
 θ l'angle de contact du liquide sur le solide, ou angle de mouillage

L'aptitude du liquide à mouiller le solide se définit de la manière suivante, et illustré par la *Fig.1. 9. b)* :

- Cas (1) : $\theta = 0^\circ \Rightarrow \gamma_{SV} = \gamma_{SL}$, le mouillage est spontané ;
- Cas (2) : $0^\circ < \theta < 90^\circ \Rightarrow \gamma_{SV} > \gamma_{SL}$, le liquide mouille le solide mais non parfaitement (cas de l'eau sur le verre) ;
- Cas (3) : $\theta > 90^\circ \Rightarrow \gamma_{SV} < \gamma_{SL}$, le liquide ne mouille pas le solide mais garde une forme sphérique à la surface du solide (cas du mercure sur le verre).

Une diminution de γ_{SL} par l'utilisation d'agents tensioactifs pouvant s'adsorber à la surface (dispersant ou surfactant), entraînera une diminution de θ , donc une augmentation du mouillage.

Les poudres de matériaux à liaisons ioniques ayant des surfaces polaires, tels que les oxydes, peuvent être aisément dispersées dans des liquides polaires tels que l'eau. L'utilisation de l'eau comme composant principal du liquide dispersant représente un grand avantage, tant au niveau du coût économique qu'environnemental.

Les matériaux dont les liaisons sont covalentes, tels que les nitrures ou les carbures de silicium, sont moins facilement dispersables dans l'eau, et il est souvent nécessaire de recourir à l'usage de solvants organiques.

III.1.2. La stabilisation

La stabilisation d'une suspension signifie que les particules solides ne peuvent plus flocculer, c'est-à-dire s'assembler pour former des amas qui pourraient être soit des agglomérats, soit des

flocs (ensemble d'agglomérats rassemblés en une macrostructure). Une dispersion stable implique qu'il n'y ait plus de changement au cours du temps, ni dans le nombre total, ni dans la distribution en taille des particules.

Cette étape de limitation du phénomène de floculation ou coagulation des particules est la plus importante dans la réalisation des suspensions. S'agissant de la dispersion de poudres très fines, il y a création d'une interface liquide-solide extrêmement étendue : un tel système présente un fort excès d'énergie libre, donc est thermodynamiquement instable. Ce système tend, à priori, à évoluer vers un état plus stable de sorte que la floculation doit inévitablement se manifester au sein de toute suspension.

Deux facteurs physiques de déstabilisation des suspensions sont connus :

- La gravité conduisant à la sédimentation : les particules les plus grosses ne peuvent rester en suspension. Cependant, plus le milieu dispersant aura une viscosité élevée, plus les forces de sédimentation seront réduites,
- Le mouvement brownien : Van Smoluchowski a développé une théorie de la floculation selon laquelle une suspension non stabilisée flocule par suite de collisions entre les particules primaires agitées par le mouvement brownien.

III.2. Les facteurs physiques favorisant la stabilisation

Pour éviter la floculation, il faut limiter les contacts et collisions entre les particules individuelles. Cela peut être réalisé par [Hunter, 1989]:

- Répulsions électrostatiques : en modifiant les propriétés électriques superficielles des grains de solide,
- Répulsion stérique : en changeant la distance minimale d'approche entre les particules par adsorption à la surface de celles-ci des molécules de polymères.

III.2.1. Les caractéristiques électriques des poudres en suspension aqueuse

La plupart des surfaces solides sont chargés électriquement. A la surface du cristal, toutes les liaisons ne sont pas saturées, ce qui provoque le phénomène de chimisorption, qui consiste en

la capture superficielle d'entités chimiques étrangères (atomes ou molécules) par des forces ioniques.

La charge superficielle de particules dispersées dans l'eau ou dans une solution d'électrolyte peut devenir beaucoup plus importante que dans l'air. Ce développement des charges de surface résulte (i) soit de la dissolution partielle du solide, (ii) soit de l'ionisation de groupements superficiels (OH⁻ notamment), (iii) soit de la substitution d'ions du réseau cristallin du solide.

Ces charges sont compensées par des charges de signes opposés (principe d'électroneutralité) qui proviennent d'ions de la solution (contre ions). Il se crée ainsi une double couche électrique schématisée sur la Fig.1. 10 :

- La première couche, dite *couche rigide*, se forme par l'adsorption de contact, puis par des ions adsorbés avec leurs molécules de solvation. L'ensemble est solidaire du solide et se déplace avec lui, d'où le nom de couche rigide.
- La seconde couche, dite *couche diffuse*, est formée par le reste des charges qui neutralisent les charges de surface et qui sont réparties au sein de la solution.

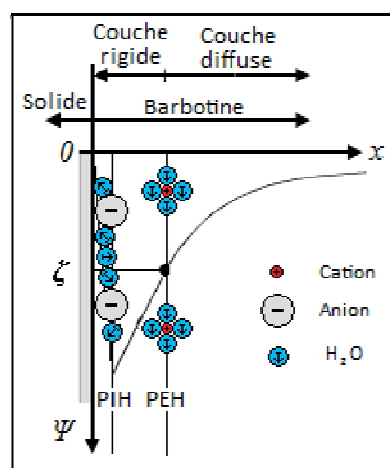


Fig.1. 10. Modèle de la double couche et variation du potentiel associé dans une solution aqueuse [Hunter, 1989].

Le potentiel associé à cette répartition des charges varie : sa valeur au niveau du PEH (Plan Externe d'Helmoltz, passant par le centre des ions solvatés) est assimilé au potentiel zêta ζ .

III.2.2. La stabilisation par répulsion électrostatique

Le principe de stabilisation par répulsion électrostatique a été établi dans le cadre de la théorie DLVO (d'après le nom de ses auteurs : Deryagin, Landau, Verwey et Overbeek). Elle

admet que c'est la couche d'ions adsorbés qui porte les charges et que si l'adsorption est uniforme, toutes les particules sont identiquement chargées. La stabilisation résulte de la répulsion coulombienne qui se manifeste entre ces particules, et dont la valeur est directement dépendante du potentiel de répulsion V_R : ce potentiel est associé à la répartition des charges et décroît exponentiellement avec la distance des particules.

D'autre part, les particules sont soumises à des forces d'attraction de London et Van der Waals, dépendantes en première approximation de leur diamètre, de la nature du matériau et du milieu de dispersion. Un potentiel d'attraction V_A est associé à ces forces : il est inversement proportionnel à la distance séparant les particules.

Comme le montre la *Fig.I. 11. a*, il ne peut y avoir stabilisation que si les forces de répulsion sont supérieures aux forces d'attraction qui s'exercent entre deux particules voisines. Le maximum de l'énergie potentielle résultante V_{max} constitue la barrière énergétique s'opposant à la rencontre entre les particules. Le potentiel V_{min} représente l'énergie pour laquelle il y a coagulation. La floculation serait plutôt la conséquence d'interactions qui se manifestent pour des distances d'approche et une énergie correspondant à un minimum secondaire (*Fig.I. 11. b*).

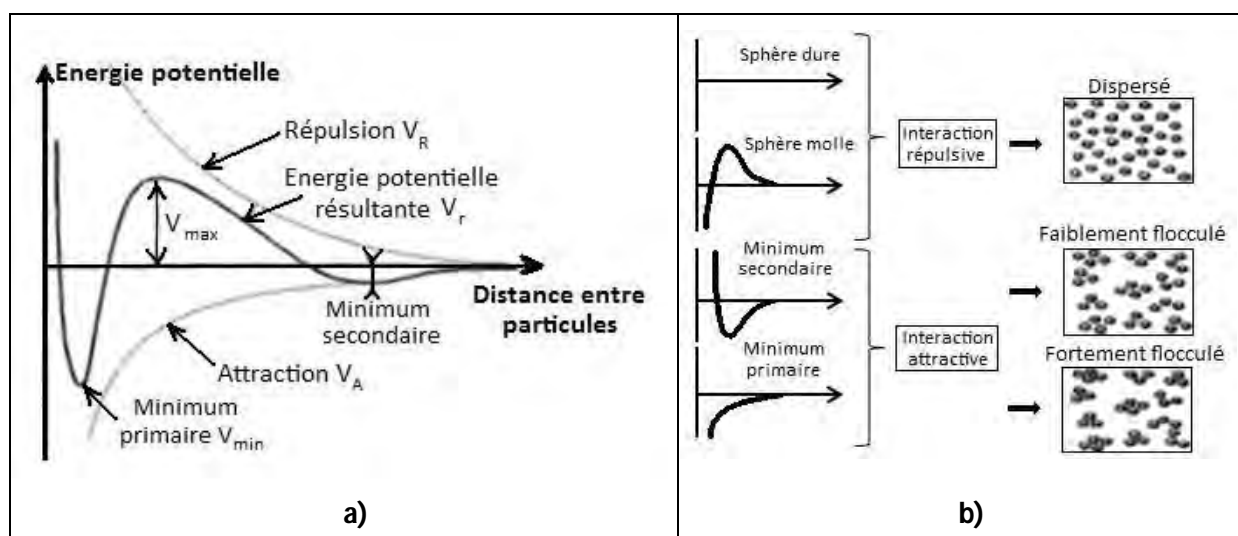


Fig.I. 11. Schéma définissant la stabilisation d'une suspension de poudres en phase liquide **a)** Variations des énergies potentielles d'attraction V_A et de répulsion électrostatique V_R en fonction de la distance de séparation entre deux particules sphériques, **b)** Etat de dispersion en fonction du profil d'énergie potentielle.

III.2.3. La stabilisation par répulsion stérique

Les forces de répulsion électrostatiques sont souvent insuffisantes pour stabiliser des suspensions, en raison de la compression de la double couche due à une trop haute concentration ionique. Celle-ci peut provenir (i) d'impuretés, ou (ii) d'une dissolution partielle des poudres céramiques aux pH théoriquement nécessaires à la stabilisation. Ces deux facteurs

gagnent en importance dans les dispersions concentrées (rapport de volume solide à volume liquide élevé). En conséquence, il est nécessaire de recourir à d'autres mécanismes de répulsion tels que ceux mis en jeu lors de l'addition de polymères solubles.

En effet, l'addition d'un tel polymère à une suspension colloïdale peut améliorer sa stabilité, ou au contraire provoquer sa floculation. L'interprétation de ces comportements est donnée par la théorie de la stabilisation par répulsion stérique. L'encombrement stérique du grain, entouré par sa couche adsorbée, limite le rapprochement entre particules à des distances entre particules pour lesquelles les forces de Van der Waals prédominent. Cette théorie prend en compte les interactions qui se manifestent dès lors que les couches de polymère adsorbées à la surface de deux particules entrent en contact (Fig.I. 12).

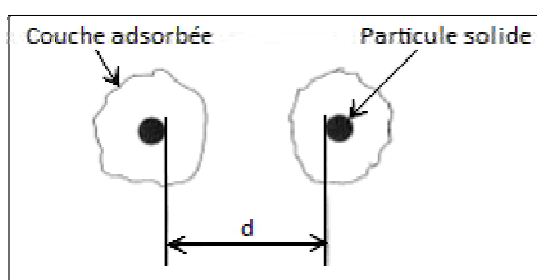


Fig.I.12. Schéma illustrant l'empêchement du contact par encombrement stérique entre deux particules solides en suspension dans un liquide grâce à la couche de polymère adsorbée à la périphérie de celles-ci.

L'optimisation de la stabilité des barbotines est une étape clé dans la maîtrise du procédé RMI, car elle conduit à une viscosité minimale pour une concentration suffisamment élevée permettant d'atteindre un comblement maximal des porosités de la préforme. Afin de garantir un taux de silicium résiduel limité et d'améliorer le mouillage lors de la RMI, des particules réactives peuvent être introduites dans la suspension de référence SiC. Les barbotines mixtes doivent elle aussi être stabilisées pour optimiser le procédé.

IV. Mise en place du sujet

IV.1. Cahier des charges

IV.1.1. Des CMC à hautes performances

Les CMC actuels possèdent une densité beaucoup plus faible que les matériaux métalliques et ont une tenue en température de l'ordre 1 200°C. Afin de pouvoir intégrer ce type de composites

dans les parties chaudes des moteurs, il est nécessaire de les adapter aux contraintes environnementales imposées par ce milieu (haute température 1 400°C, oxydation, corrosion), tout en garantissant des propriétés physiques au moins égales à celles des superalliages utilisés (conductivité thermique, résistance mécanique, durée de vie...). C'est dans cet objectif que NASA Glenn mène, depuis 1999, des travaux sur les CMC dits de nouvelle génération (Next Generation Launch Technology NGLT). Cette étude s'inscrit dans le cadre du programme UEET (Ultra-Efficient Engine Technology), qui concerne plus spécifiquement les pièces chaudes. Les principaux objectifs sont de développer des technologies performantes permettant une réduction de la consommation de 8 à 15% (et donc du CO₂), et de l'émission des NO_x de 70%. Pour cela, il s'agit de développer des CMC présentant les caractéristiques suivantes **[Cavalier, 2007]** :

- Des contraintes en traction et des limites élastiques relevées à l'ambiante et à haute température (> 1315°C).
- Le maintien de ces caractéristiques après exposition à des températures « intermédiaires » dans l'oxygène « humide ».
- Une tenue au fluage aux températures élevées.
- Une durée de vie > 500 heures à ces températures sous forte contrainte.
- Une conductivité thermique élevée.

Le procédé adapté pour l'élaboration de ces composites NGLT est la voie liquide RMI. En effet, la caractérisation effectuée sur ce type de matériau a montré une augmentation du domaine linéaire, un accroissement du module du composite, de meilleures propriétés interlaminaires et une forte conductivité thermique par rapport à un composite SiC/SiC élaboré par CVI **[Corman et al., 1999]**. Des essais réalisés sur des pièces du type chambre de combustion ont montré des résultats encourageants quant à l'utilisation de ces matériaux. Cependant, en conditions d'utilisation sévère (pression de vapeur d'eau importante et haute température), ceux-ci ne répondent pas encore au cahier des charges : une forte dégradation, voire une consommation complète de l'interphase est observée.

IV.1.2. Les limites du matériau de référence

Généralement, un inconvénient majeur du procédé RMI concerne la présence résiduelle de silicium libre. Dans un sens, la présence de silicium résiduel apporte une phase ductile plus déformable que SiC et sans surcontrainte thermique (en raison de leurs coefficients de dilatation thermique proches). En revanche, pour des applications à haute température, aucune utilisation n'est possible au-delà de 1400°C (température de fusion de Si), et les propriétés mécaniques (fluage) diminuent à partir de 1200-1300°C. De plus, en milieu oxydant humide, la couche

protectrice de silice formée par oxydation se dégrade en raison de la formation d'espèces volatiles, comme $\text{Si}(\text{OH})_x$ et SiO . Le procédé implique (i) l'oxydation du carbure de silicium (ou Si) pour former la silice en surface, puis (ii) la réaction de la silice avec la vapeur d'eau pour former des espèces volatiles de silicium telles que le $\text{Si}(\text{OH})_x$ [Opila, 2003 ; Eaton *et al.*, 2000]. Ainsi, pour envisager une application à température élevée en milieu oxydant humide, il est essentiel de stabiliser la silice pour accroître la protection de surface et la durée de vie des matériaux.

IV.1.3. Démarche

C'est dans le but d'améliorer les propriétés thermomécaniques du matériau $\text{SiC}/\text{SiC-Si}$ que la composition de la matrice doit être adaptée, soit (i) par l'introduction de composés ou phases permettant la réduction du taux de silicium résiduel, soit (ii) en intégrant directement un composé possédant l'ensemble des propriétés visées par le cahier des charges, à savoir une bonne conductivité thermique et une bonne résistance à haute température en atmosphère oxydante corrosive. C'est dans cette optique-ci qu'une démarche d'étude a été envisagée.

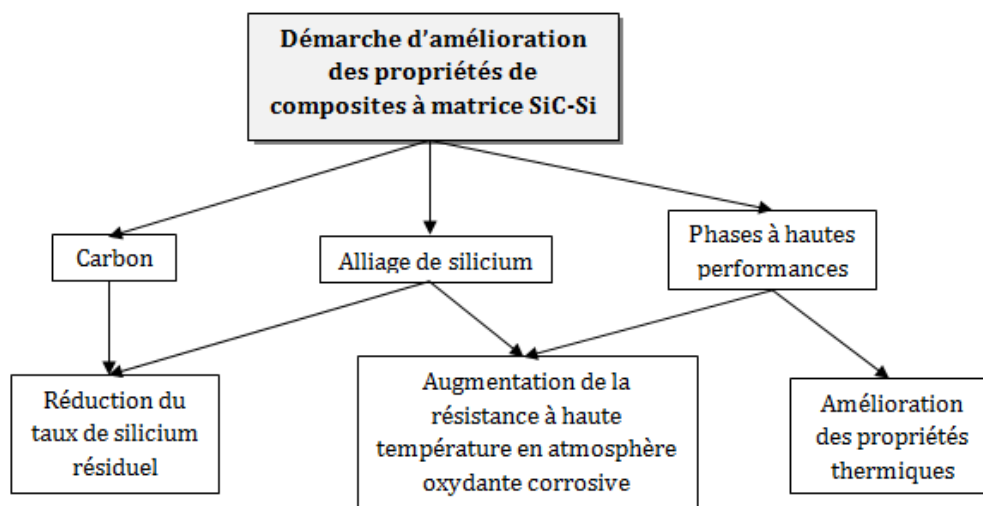


Fig.I. 13. Démarche envisagée pour améliorer les propriétés thermomécaniques initiales du matériau composite de référence à matrice SiC-Si renforcé par des fibres SiC par modification de la composition de la matrice.

IV.2. Réduction du taux de silicium résiduel

IV.2.1. L'introduction de carbone

a. Mouillage et réactivité carbone/silicium

L'imprégnation d'un solide poreux par le silicium liquide (MI) peut être réactive (RMI) si elle met en jeu une réaction chimique, par exemple entre le silicium et un composé tel que le carbone, qui conduit à la formation de SiC- β . Cette réaction est exothermique et son degré dépend de la nature du substrat carboné [Singh *et al.*, 1995]. Le mouillage du silicium liquide sur le carbone est dit réactif du fait de la présence d'une réaction chimique entre le solide et le liquide et de la formation d'une nouvelle phase à l'interface solide/liquide. L'angle de contact varie avec le temps et tend vers une valeur correspondant à celle du silicium sur SiC, soit $\theta \sim 30 - 40^\circ$. L'angle de mouillage dépend aussi de la nature du substrat carboné, notamment de sa rugosité de surface et de sa porosité [Li *et al.*, 1996 ; Whalen *et al.*, 1975].

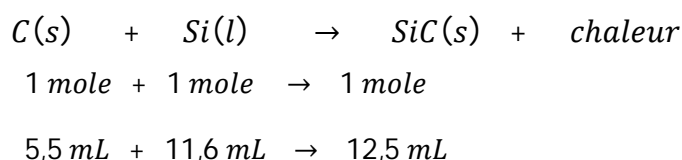
Deux mécanismes de formation de SiC- β par réaction entre un substrat de carbone et du silicium liquide sont proposés dans la littérature :

- Le premier décrit la dissolution du carbone dans le silicium liquide, suivi de la formation de cristaux de SiC- β par précipitation à partir de la solution saturée de carbone dans le silicium [Pampuch *et al.*, 1986 ; Ness *et al.*, 1986 ; Page *et al.*, 1978].
- Le second explique la formation de SiC suivant un mécanisme en deux étapes : (i) le carbone est dissout instantanément au contact du silicium liquide et des clusters de SiC se forment et s'adsorbent à la surface du carbone ; (ii) après saturation de la surface carbonée, le SiC se forme par germination hétérogène et croissance d'un film continu bidimensionnel. Sa croissance ultérieure, plus lente, est assurée par la diffusion du carbone et du silicium dans le SiC formé [Fitzer *et al.*, 1986 ; Zhou *et al.*, 1995 ; Li *et al.*, 1996].

b. Influence de la nature du carbone

Les différents types de carbone ne réagissent pas de la même manière avec le silicium. Plusieurs études ont montré que la porosité, la densité et la nature du carbone influencent cette réaction. Fitzer *et al.* ont montré que la pénétration du silicium et la vitesse de réaction sont particuliers à chaque type de carbone [Fitzer *et al.*, 1983]. Singh *et al.* ont démontré qu'une porosité minimale était nécessaire suivant la densité du carbone utilisé pour permettre

l'imprégnation du silicium au sein de la préforme carbonée [Singh *et al.*, 1994a]. En effet, lorsqu'un atome de carbone est transformé en SiC, son volume double : la porosité ouverte du carbone doit donc être suffisante pour permettre cet accroissement volumique et réduire la présence de silicium résiduel.



Si tel n'est pas le cas, l'accès du silicium au cœur de la préforme est stoppé prématurément par la formation de SiC : ce phénomène est appelé « choking off ». Leur étude a conduit à la mise au point d'un modèle permettant de connaître les taux de silicium libre et de SiC obtenus [Singh *et al.*, 1994a].

Ainsi, en considérant que tout le carbone est converti en SiC, la fraction volumique de SiC est déterminé par la relation suivante :

$$V_{SiC} = \frac{d_C \cdot M_{SiC} \cdot V_C}{M_C \cdot d_{SiC}}, \quad \text{ou } V_{SiC} = 1,038 \cdot d_C (1 - V_P), \quad \text{d'où } V_{Si} = 1 - 1,038 \cdot d_C (1 - V_P)$$

avec d_C densité vraie du carbone

V_C fraction volumique de carbone

M_C masse molaire de carbone (12 g/mol)

V_{SiC} fraction volumique de SiC

V_{Si} fraction volumique de Si

V_P fraction volumique de porosité

La fraction volumique de chaque phase dépend uniquement de la fraction volumique de porosité au sein du carbone et de sa densité vraie : plus la densité du carbone est élevée, plus la porosité doit être importante (Fig. 14). Pour chaque type de carbone

utilisé, caractérisé par sa densité, il est ainsi possible de connaître le taux de silicium libre qui sera obtenu après RMI.

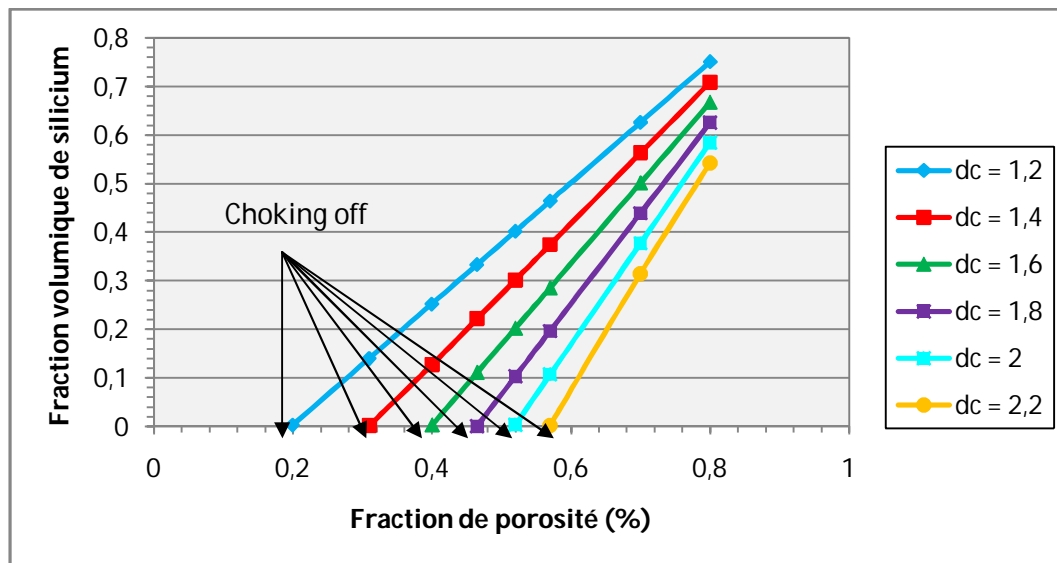


Fig.I. 14. Détermination du taux de silicium libre lors du procédé RMI en suivant l'influence de la densité vraie du carbone (d_c) sur la fraction volumique de silicium en fonction de la porosité initiale du carbone [Singh et al., 1994a].

En raison de ce phénomène de *choking off*, observé principalement lorsque la proportion de carbone introduite est trop conséquente, qu'il est nécessaire d'envisager une solution complémentaire pour réduire davantage la proportion de silicium résiduel, comme les alliages de silicium. Ces composés permettraient de fixer le silicium dans des composés réfractaires de type siliciure.

IV.2.2. Les alliages de silicium

L'utilisation d'alliages base silicium est très développée dans la fabrication des céramiques denses utilisant le procédé d'imprégnation liquide. Les principaux buts recherchés sont l'augmentation : (i) de la température d'utilisation, (ii) de la résistance à l'oxydation et (iii) des propriétés mécaniques à haute température. Le choix des éléments d'addition est fonction de l'application désirée pour la céramique. Lors de l'imprégnation, le silicium réagit avec l'élément d'alliage introduit dans la préforme poreuse pour former un siliciure par précipitation [Chiang et al., 1996]. En choisissant une composition d'alliage adaptée, il est théoriquement possible de supprimer le silicium résiduel et d'obtenir une céramique SiC/siliciure [Chiang et al., 1988]. Parmi de nombreux alliages cités dans la littérature, quelques uns ont permis d'obtenir des résultats satisfaisants en terme de propriétés mécaniques, comme Si-Mo et Si- Nb [Singh et al.,

1994b et 1995], de résistance à l'oxydation, comme Si-Mo-Al-C [**Zhu et al., 2001**], et de conductivité thermique, comme Si-Al et Si-Cu [**Chiang et al., 1996**].

Dans le cas de l'imprégnation des composites SiC/SiC par des alliages du silicium, peu d'indications ont été données quant à leur utilisation. Trois buts sont néanmoins recherchés :

- Diminuer le taux de silicium libre dans le matériau afin de permettre une bonne utilisation du composite au-delà de 1400°C
- Permettre une élaboration plus « douce » pour le matériau en abaissant la température d'imprégnation grâce au point de fusion moins élevé de ces alliages
- Limiter la réactivité du silicium vis-à-vis de l'interphase et de la matrice SiC.

Le mouillage du SiC par les alliages du silicium va dépendre de l'élément d'alliage choisi. En effet, de nombreux métaux présentent une réactivité important vis-à-vis du SiC, ou ne le mouillent pas [**Eustathopoulos et al., 1999**].

Dans le premier cas (imprégnation par un métal du type Ag, Ni, Co...), le SiC se dissout dans le métal du fait de la grande affinité de ces métaux pour le silicium, conduisant à la précipitation de graphite et en un métal riche en silicium. La réactivité est stoppée lorsqu'une proportion suffisante de silicium dans le liquide est atteinte (fraction molaire de silicium dissous dans le métal X_{Si}). Rado a montré que l'ajout d'une quantité de silicium supérieure à cette fraction permet de supprimer la réactivité du système [**Rado, 1997**]. La fraction limite minimale de silicium peut ainsi être calculée pour chaque type de métal à partir des limites de solubilité en fonction de la température d'imprégnation.

Par exemple :

Si-Ni :	$x_{Si} = 0,37$
Si-Fe :	$x_{Si} = 0,27$
Si-Ag :	$x_{Si} = 0,01$
Si-Co :	$x_{Si} = 0,41$
Si-Cu :	$x_{Si} = 0,2$

Dans le second cas (imprégnation par Pb, Sn...), l'ajout de silicium va permettre un nettoyage actif de la surface du SiC, soit en réduisant la couche d'oxyde, soit en réagissant avec la couche graphitée produite par le processus de désoxydation (cf. § II.2) [**Eustathopoulos et al., 1999**].

L'ajout d'un élément métallique au silicium permet, en général, de diminuer l'angle de contact du silicium sur le SiC (*Tableau I. 2*), d'accroître son travail d'adhésion (interaction liquide-

solide), de diminuer son travail d'immersion (infiltrabilité du liquide dans les pores) ainsi que de modifier sa tension de surface et sa viscosité.

Tableau I. 2. Angle de contact d'alliage de silicium liquide sur SiC.

Alliage	X _{Si}	θ°	Température (K)	Référence
Si-Ni	0,4	21	1 633	[Rado <i>et al.</i> , 1999]
Si-Fe	0,33	35	1 633	[Kalogeropoulou <i>et al.</i> , 1995]
Si-Ag	0,05	38	1 473	[Rado, 1997]
Si-Co	0,5	17	1 773	[Gasse, 1996]
Si-Cu	0,2	32	1 423	[Rado, 1997]

Le choix de l'alliage à utiliser est dépendant de plusieurs critères liés aux contraintes du procédé d'élaboration d'une part, et d'autre part aux propriétés thermomécaniques de la matrice finale. Ces critères concernent :

- La température de fusion de l'alliage : elle doit rester compatible avec la stabilité thermique des fibres.
- Les propriétés de mouillage des alliages fondus vis-à-vis des phases solides à imprégner : l'angle de contact avec SiC doit être inférieur à 90°. Avec l'usage de certains alliages, ceci nécessite de se placer plusieurs dizaines de degrés au-dessus du point de fusion.
- La stabilité thermique et chimique du matériau final de matrice doit être compatible avec l'usinage prévu du matériau.
- Un coefficient de dilatation proche de celui des fibres, de SiC et du silicium, afin d'éviter la création de contraintes résiduelles d'origine thermique lors du refroidissement et de l'utilisation en température du matériau.

Le tableau ci-dessous rassemble quelques propriétés de siliciures. Les phases possédant une conductivité thermique élevée et un coefficient de dilatation thermique les plus proches du SiC ont un intérêt pour l'élaboration des composites.

Tableau I. 3. Propriétés de quelques siliciures [Van Rossum et al., 1995].

Nature	Siliciure	Point de fusion	Eutectique Si-X	Composition de l'eutectique Si-X (%at.)	Densité	Conductivité thermique (W/m.K)	Coefficient de dilatation ($10^{-6} K^{-1}$)
Si-Ti	TiSi ₂	1480	1330	84%	4,02	25-40	12,5
Si-V	VSi ₂	1677	1400	97%	4,65	20-50	11,2
Si-Cr	CrSi ₂	1490	1305	82%	4,9	10	8,2
Si-Fe	α/β -FeSi ₂	1220	937-1207	74%	4,9	65	16,7
Si-Co	CoSi ₂	1326	1259	78%	4,98	15-30	13,1
Si-Zr	ZrSi ₂	1520	1360	90%	4,9	15-20	8,3
Si-Nb	NbSi ₂	1940	1400	98%	5,66	30	8,4
Si-Mo	MoSi₂	2020	1400	98%	6,31	50	8,7
Si-Hf	HfSi ₂	1543	1330	91%	8,02	20	-
Si-Ta	TaSi ₂	2200	1385	99%	9,14	25	13
Si-W	WSi₂	2165	1390	99%	9,75	50	6,3
Silicium	-	~ 1410	-	-	2,34	60-80	4,6
SiC-β	-	~ 2200	-	-	3,21	100-220	4,4

Comme le montre le tableau ci-dessus, les valeurs des conductivités thermiques des siliciures sont inférieures à celles de SiC ou Si. Même si l'amélioration de la résistance à haute température en atmosphère oxydante corrosive semble évidente avec la présence de siliciures dans la matrice, il n'en reste pas moins que la proportion formée doit rester suffisamment faible pour ne pas altérer les propriétés thermiques. Il est alors possible d'envisager l'introduction directe dans la matrice de phases possédant l'ensemble des caractéristiques exigées par le cahier des charges, comme les phases MAX.

IV.3. Des composés à hautes performances : les phases MAX

La famille des phases dites MAX est constituée de céramiques nanolamellaires découvertes à l'origine par Jeitschko et Nowotny dans les années soixante [Jeitschko *et al.*, 1964]. Le nom de ces phases est associé à leur composition chimique : $M_{n+1}AX_n$

avec M un métal de transition tel que Ti, Cr, Zr, Nb, Hf ou Ta
 A un élément du groupe A (Cd, Al, Ga, Si, Ge, Sn...)
 X un élément métalloïde choisi parmi B, C ou N

n un indice variant valant 1, 2 ou 3

Fig.I.15. Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases $M_{n+1}AX_n$ [Barsoum et al., 2001].

Ces matériaux possèdent à la fois un caractère métallique et des propriétés proches de celles des céramiques, dans le sens où ils sont aptes à garder leur forme à très haute température. De plus, ils sont résistants à l'oxydation/corrosion et possèdent une bonne conductivité thermique [Eklund et al., 2009]. Actuellement, plus de 50 phases MAX sont recensées. L'introduction de ces phases permettrait d'augmenter la conductivité thermique de la matrice (caractère métallique), mais également la protection contre l'oxydation/corrosion à haute température.

Jusqu'au début des années 90, ces phases n'ont pas présenté un grand intérêt de part les faibles puretés obtenues avec les différents procédés d'élaboration utilisés. En 1996, l'équipe du Professeur M.W. Barsoum entama un programme de synthèse de phases MAX par pression isostatique à haute température (HIP) [Barsoum, 2000]. La synthèse de phases MAX de très haute pureté sous forme massive permet alors de connaître les propriétés intrinsèques de ces phases. Cela permit de valider leurs très bonnes propriétés, notamment à hautes températures :

- grande résistance mécanique,
- usinabilité,
- tolérance à l'endommagement,
- bonne résistance à l'oxydation,
- faible dilatation thermique,
- conductivité thermique élevée,
- résistance aux chocs thermiques due à des gradients de températures pouvant atteindre 1400°C [Barsoum, 2000] [El-Raghy et al., 1999]

- décomposition à des températures élevées pouvant atteindre 2300°C pour le Ti_3SiC_2 [Du et al., 2000]

Depuis le début des années 2000, l'utilisation du frittage flash, appelé aussi *Spark Plasma Sintering (SPS)*, permet de synthétiser des phases MAX avec un très haut taux de pureté, jusqu'à 99%, avec des conditions expérimentales à plus basse température, autour de 1300°C, sous une pression d'environ 40 MPa, durant des palier en température à temps réduit, de l'ordre de 15-20 minutes par échantillon [Sun et al., 2006]. Cette technique, bien que très adaptée pour l'étude sur matériaux modèles, n'est pas adéquate pour l'application sur composites, en raison de la limitation géométrique des pièces fabriquées et de l'endommagement de la préforme lors de l'application de la charge, sans compter la difficulté d'introduire l'ensemble des précurseurs dans la préforme. Par ailleurs, peu de données bibliographiques sont disponibles sur la synthèse de ces phases par RMI.

V. Conclusion

Dans le cadre d'applications aéronautiques à haute température ($T > 1400^\circ C$), il serait envisageable de remplacer les pièces des zones chaudes des moteurs d'avions civils, actuellement en superalliages, par des composites à matrice céramique SiC/SiC. Afin de minimiser les coûts de fabrication et de se rapprocher au mieux des exigences d'une telle application, à savoir une haute température, une haute conductivité thermique et un bon comportement en atmosphère oxydante corrosive, le procédé d'élaboration par voie RMI a été sélectionnée.

Le procédé d'imprégnation de composites SiC/SiC par le silicium liquide (selon la voie *slurry cast*) peut-être divisé en deux étapes distinctes :

- (i) l'imprégnation des préformes fibreuses avec une barbotine de référence à base de SiC,
- (ii) l'introduction du silicium au sein de la porosité.

L'introduction de poudre SiC est une étape clé du procédé : elle doit permettre de combler la porosité du composite et conduire à une matrice SiC-Si dense occupant toute la porosité initiale

du matériau. Ainsi, la maîtrise préalable de la mise en suspension d'une poudre SiC et du procédé d'imprégnation est primordiale

L'imprégnation du silicium liquide au sein de la porosité du matériau met en jeu de nombreux phénomènes physico-chimiques, qui dépendent à la fois des propriétés du silicium liquide et des caractéristiques du matériau.

La présence de silicium résiduel dans la matrice après RMI est un facteur limitant pour les applications à hautes températures en milieu oxydant corrosif. Certaines voies peuvent être envisagées pour réduire la fraction de silicium libre, comme l'introduction de carbone ou d'éléments d'alliages, pour former respectivement SiC ou un siliciure du type XSi_2 (avec X l'élément d'alliage choisi). D'autres voies permettraient d'allier propriétés thermiques et hautes performances, comme l'introduction de phases MAX.

Chapitre 2 :

Techniques expérimentales

I. TECHNIQUES D'ELABORATION DE MATERIAUX	36
I.1. SYNTHÈSE DE MATERIAUX MODÈLES PAR FRITTAGE FLASH	36
I.2. ELABORATION DE MATERIAUX COMPOSITES	37
<i>I.2.1. Mise en suspension de particules</i>	<i>37</i>
a. Broyage des poudres.....	37
b. Granulométrie.....	39
c. Analyse de l'état de dispersion.....	40
▪ La sédimentation	40
▪ La rhéologie	41
▪ La zétamétrie	43
▪ Conclusion sur les méthodes d'analyse	45
<i>I.2.2. Techniques d'imprégnation de préformes fibreuses</i>	<i>45</i>
a. Imprégnation par transfert sous vide.....	46
b. Imprégnation par absorption de poudres submicroniques (APS)	47
<i>I.2.3. Densification par imprégnation de silicium fondu</i>	<i>48</i>
II. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DE MATERIAUX	49
II.1. DENSITÉ ET POROSIMÉTRIE	49
<i>II.1.1. Pycnomètre à hélium</i>	<i>49</i>
<i>II.1.2. Porosimètre à mercure</i>	<i>50</i>
II.2. ANALYSES CHIMIQUES ET STRUCTURALES	52
<i>II.2.1. Microscopie électronique à balayage</i>	<i>52</i>
<i>II.2.2. Diffraction des rayons X</i>	<i>54</i>
II.3. ÉTUDE DE VIEILLISSEMENT SOUS AIR HUMIDE	56
II.4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES : MÉTHODE « FLASH »	57
III. CONCLUSION	59

Les techniques expérimentales décrites dans ce chapitre concernent l'élaboration et la caractérisation de préformes fibreuses poreuses. Deux textures tissées en interlock sont à considérer : (i) l'une à base de fibres Nicalon pour la mise au point du procédé d'élaboration, et (ii) l'autre à base de fibres Hi Nicalon S pour l'optimisation du procédé et la caractérisation finale du matériau.

Le réseau poreux de ces préformes préconsolidées SiC a été analysé grâce à diverses techniques de mesure de porosité (pycnométrie hélium, porosimétrie mercure et immersion à l'eau), et d'analyse morphologique (microscopies optique et électronique). Ces mêmes analyses seront réalisées à chaque stade de l'élaboration du matériau, c'est-à-dire après imprégnation des préformes par une suspension de particules, puis après densification par du silicium fondu.

Une première étape de sélection des éléments ou composés à introduire dans la matrice peut être réalisée sous forme de matériaux modèles monolithiques : pastilles élaborées par la technique de frittage flash. L'introduction de ces éléments dans la matrice se fera sous forme pulvérulente par le biais de suspensions préalablement stabilisées grâce à des essais de sédimentation et des mesures de potentiel zêta et de viscosités. Ces poudres peuvent être introduites par transfert sous vide ou par absorptions de poudres submicroniques (APS), qui consistent respectivement à extirper l'air des porosités pour les remplir avec les particules sélectionnées ou faire sédimenter ces mêmes particules à travers une préforme s'appuyant sur un filtre. L'étape finale d'imprégnation par le silicium fondu visera à densifier le matériau pour atteindre une porosité résiduelle minimale. Après chaque étape, un suivi morphologique sera réalisé (coupes en microscopies, analyses de porosités).

Le matériau à base de fibres Hi Nicalon S servira à l'étude du comportement mécanique, de la diffusivité thermique et du vieillissement sous air humide.

I. Techniques d'élaboration de matériaux

I.1. Synthèse de matériaux modèles par frittage flash

Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) est une technique de frittage sous pression où la matrice de pressage, le plus souvent en graphite, est traversée par un courant électrique (continu ou alternatif) de forte intensité qui provoque son échauffement par effet Joule (*Figure II.1*). L'usage de graphite spécifique pour les chemises permet d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2000°C et des pressions uni-axiales pouvant aller jusqu'à 200MPa [Estournès, 2011]. Lorsque l'échantillon à fritter est conducteur, le courant électrique passe aussi en son sein ce qui contribue à son échauffement.

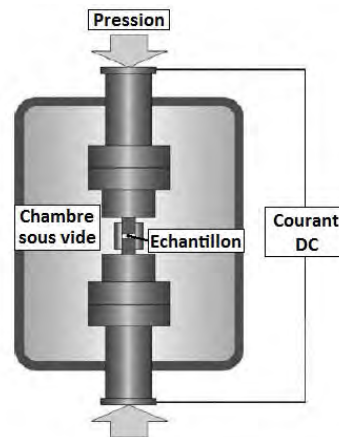


Fig.II.1. Schéma du principe de fonctionnement du frittage flash.

Dans la plupart des installations SPS courantes, des séries de trains de pulses de courant continu (pulse d'une durée de 3ms) entrecoupées de temps morts d'intensité et de tension variables sont appliquées de manière à atteindre la température de frittage désirée à des vitesses pouvant atteindre les 600°C/min.

Ce procédé est maintenant industrialisé pour produire des petits objets de formes simples mais également des pièces de formes complexes et de diamètres aussi larges que 500 mm. Cette technique permet des cinétiques de frittage beaucoup plus rapides (quelques minutes) que les techniques de frittage conventionnelles. Trois explications sont couramment émises pour expliquer cette augmentation de la cinétique de frittage : elle pourrait être due à (i) un arc ou une décharge plasma entre les grains de poudres, d'où le nom de la technique, permettant de nettoyer la surface des grains de toute substance adsorbée, ce qui faciliterait la diffusion aux joints de grains [Omori, 2000 ; Nygren, Shen, 2003], (ii) un champ électrique créant une électro-migration favorisant la diffusion [Munir *et al.*, 1993], ou (iii) une sous estimation de la température réelle de l'échantillon du fait que la mesure de température s'effectue sur la matrice de pressage [Dobedoe *et al.*, 2003 ; Krell *et al.*, 2004].

I.2. Elaboration de matériaux composites

I.2.1. Mise en suspension de particules

a. Broyage des poudres

La rupture de grains d'un solide pulvérulent désigne la réduction des particules de dimensions importantes, qui sont généralement des agrégats (c'est-à-dire des amas de grains dont les liaisons sont fortes), ou des agglomérats (amas de grains dont les liaisons sont faibles)

[Houivet *et al.*, 2011]. Dans le premier cas, c'est par l'intervention d'un traitement mécanique de broyage qu'il est possible d'obtenir la désagrégation. Dans le second cas, un traitement de la barbotine sous ultrasons permet de rompre les agglomérats présents initialement ou s'étant formés lors de la mise en suspension.

La nature du mécanisme dominant pendant l'étape particulière du broyage va dépendre de la microstructure des particules, c'est-à-dire du type et de la concentration des défauts dans les monocristaux, des joints de grains dans les matériaux polycristallins et de la nature des pontages dans les agglomérats. La valeur de la contrainte à la rupture par choc d'une particule tend à croître lorsque la taille décroît et que l'on s'approche de matériaux monocristallins denses. Il en résulte qu'il existe une taille limite pour un monocristal parfait au dessous de laquelle il n'est plus possible d'accumuler suffisamment d'énergie élastique dans une particule, qui ne peut dès lors plus que se déformer plastiquement. Lorsque la gamme submicronique est atteinte, les grandes forces mises en jeu peuvent déformer la maille des cristaux constitutifs des particules, ce qui induit des contraintes résiduelles.

Pendant le broyage, les températures locales très élevées peuvent être atteintes à cause de la forte quantité d'énergie libérée au niveau du front de propagation des fissures ou de la friction entre les particules et les billes de broyage. Cela peut avoir pour conséquence un ramollissement du matériau et conduire à un comportement plus plastique. Cette chaleur peut avoir également pour conséquence des transformations locales du matériau, produisant une couche amorphe, voire une transformation de phases. La technique de mécanosynthèse, employant notamment des broyeurs planétaires à mouvements découplés de haute énergie peuvent être utilisés dans le domaine des céramiques. A ce titre, l'appareil employé pour les poudres est un broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 7 Premium Line.

Le broyeur planétaire doit son nom au mouvement planétaire des bols. En effet, dans ce type de broyeur, les bols contenant les billes sont maintenus sur un disque principal, créant un mouvement de double rotation : les bols sur leur propre axe, et la rotation du disque principal autour de son axe (Figure II.2.a).

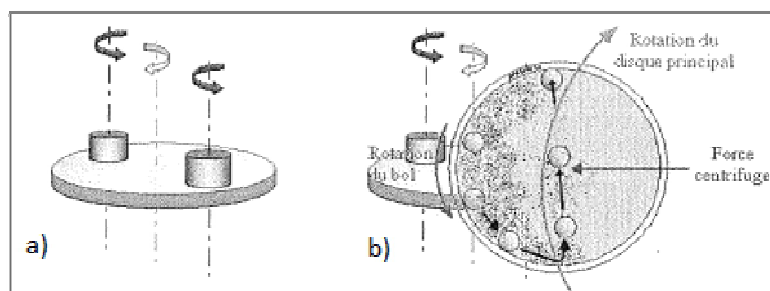


Fig.II.2. a) Principe du broyeur planétaire avec les axes de rotation des bols et du disque, Trajectoire des billes [Houivet *et al.*, 2011].

b)

Afin de garantir un broyage efficace, le disque principal et les bols doivent tourner en sens inverse. Ainsi, les forces centrifuges en présence agissent dans des directions opposées. Ceci a pour conséquence que les billes roulent le long des parois intérieures et broient les grains de poudre compris entre les billes et la paroi : c'est l'effet de friction. Sous l'effet de la force centrifuge, les billes sont ensuite éjectées sur la paroi opposée et broient ainsi les grains de poudre présents : c'est l'effet d'impact (*Figure II.2.b*)

Le choix du matériau composant le bol de broyage et les billes est très important, car lors de l'impact des billes sur la paroi intérieure, des particules du bol peuvent être détachées et incorporées à la poudre, ce qui peut entraîner une pollution et altérer la composition souhaitée. Dans le cas des céramiques réfractaires, un ensemble bol/billes en carbure de tungstène est préconisé.

b. Granulométrie

Les analyseurs de granulométrie par diffusion de la lumière peuvent être classés en deux catégories principales, en fonction de la technique de mise en œuvre [Houivet *et al.*, 2011] :

- La diffusion dynamique de la lumière, pouvant mesurer des diamètres entre 1nm et 6 μm ,
- La diffraction laser, qui permet de mesurer des tailles de poudres comprises entre 10 nm et 3000 μm . L'analyse des spectres obtenus peut être faite par une analyse de Mie (petite particules < 1 μm) ou de Fraunhofer (grosses particules > 1 μm).

Les principales limitations de ces techniques sont relatives à l'analyse de poudres formées de grains non-sphériques et également lorsque leurs propriétés optiques ne sont pas connues. Ces méthodes sont très rapides et les résultats reproductibles.

L'analyse par diffraction laser est plus adaptée à cette étude, puisqu'elle peut être utilisée avec des suspensions ou avec des poudres sèches. La lumière est diffusée dans toutes les directions autour de la particule, selon une figure de diffraction de Fraunhofer, qui dépend de la taille des particules. Les intensités sont différentes et décroissent avec l'angle de diffusion. Interceptées par un plan, les figures de diffraction donnent des images symétriques en formes d'anneaux concentriques. Ces images sont mesurées par les capteurs, et traduites sous forme de courbe de flux de lumière en fonction de l'angle. Grâce aux lentilles de Fourier, toute particule de même taille, dans la cellule de mesure, diffracte au même angle et arrive sur le même détecteur. Les figures de diffraction sont complexes, et plus la poudre est fine, plus l'angle de

diffusion est grand : ainsi, les appareils disposent d'une large gamme de détecteurs angulaires. Certains systèmes possèdent également plusieurs sources de lumières, soit deux lasers rouge ($\lambda = 650 \text{ nm}$) et bleu ($\lambda = 400 \text{ nm}$), soit une lampe complémentaire à halogénures de mercure, de façon à disposer d'une longueur d'onde plus courte que le traditionnel laser rouge, et couvrir des diamètres plus petits.

Dans l'analyse des données, une distribution de taille initiale est « estimée » et un diffractogramme théorique est calculé, puis comparé avec les données réelles. Les différences entre les données estimées et réelles sont ensuite minimisées en utilisant la méthode des moindres carrés et le résidu résultant de la différence donne un guide indiquant la validité du modèle utilisé afin de représenter les données.

c. Analyse de l'état de dispersion

▪ La sédimentation

Lors d'un test de sédimentation, la dispersion est laissée dans des tubes sous conditions contrôlées, et le volume du sédiment est mesuré en fonction du temps [Houivet *et al.*, 2011]. La barbotine qui est versée dans le tube à essai forme initialement une colonne de longueur L_0 . Après un certain temps, lorsque le front de sédimentation n'évolue plus, la hauteur L du sédiment est mesurée : le sédiment se trouve sous une colonne de liquide devenu limpide. Le rapport L/L_0 , pouvant être exprimé en %, donne la fraction volumique sédimentaire de la barbotine.

La mesure des vitesses et des volumes de sédimentation constitue un moyen à la fois simple et fiable d'analyse du degré de stabilité des suspensions, dans leur concentration propre. Le principe repose sur la loi de Stokes, qui définit la vitesse V de sédimentation par gravitation g d'une particule sphérique de diamètre D et de densité ρ , en suspension dans un liquide de densité ρ_0 et de viscosité η_0 :

$$V = \frac{D^2(\rho - \rho_0)g}{18\eta_0}$$

Les différentes dimensions D des particules, dans les suspensions stables ou instables, se traduisent par des écarts sensibles entre leurs vitesses de sédimentation. Dans le cas de suspensions stables, la vitesse sera faible, alors qu'elle sera élevée dans le cas inverse. Par ailleurs, l'empilement des particules individuelles dans le sédiment aboutit à un volume sédimentaire important, c'est-à-dire que la vitesse de sédimentation et le volume sédimentaire sont inversement proportionnels au degré de dispersion d'une suspension.

Pendant que les particules s'accumulent au fond du tube de sédimentation, ou même pendant la sédimentation si leurs vitesses sont suffisamment différentes, elles peuvent s'agglomérer, formant des particules de formes irrégulières. Ces dernières acquièrent une vitesse plus élevée et peuvent, durant leur chute, collecter d'autres particules. Cela conduit à la formation d'un sédiment très ouvert et possédant un volume important (*Figure II.3.a*). Si la barrière de potentiel entre particules est suffisante pour empêcher leur rapprochement et leur agglomération, alors les particules tombent plus lentement et auront le temps de se réarranger, formant un sédiment plus dense (*Figure II.3.b*). Les sédiments plus denses sont attribués à des suspensions plus stables.

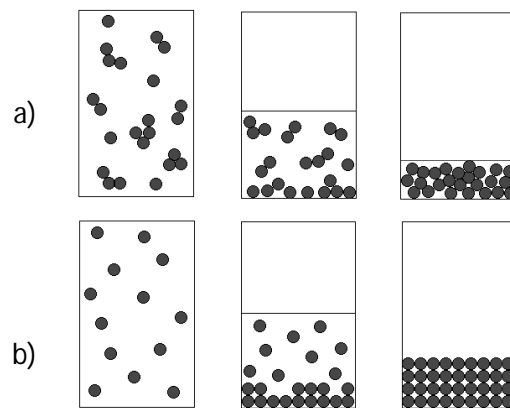


Fig.II.3. Schéma représentant la sédimentation de suspensions : a) stables et moyennement dispersées, b) stables et bien dispersées.

▪ La rhéologie

La rhéologie, science de l'écoulement et de la déformation de la matière, décrit le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à des contraintes de déformation [Houivet *et al.*, 2011]. L'écoulement du matériau peut être modélisé comme un mouvement laminaire, en considérant des couches successives aux contacts les unes des autres, et qui se déplacent les unes par rapport aux autres, sous l'action de forces tangentielles de cisaillement.

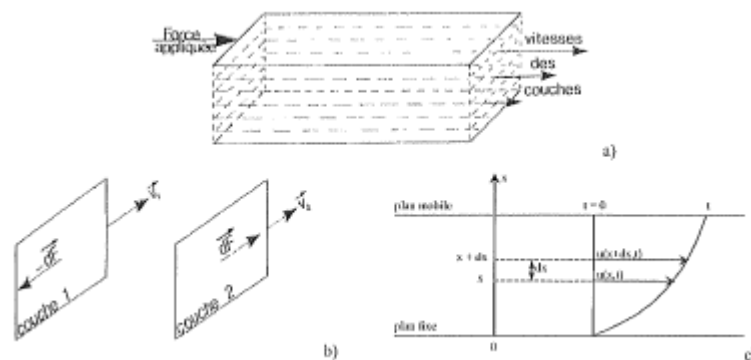


Fig.II.4. Modèle laminaire de l'écoulement.

En considérant au sein du fluide deux éléments de surface infinitésimaux dS adjacents (*Figure II.4*), se déplaçant respectivement à des vitesses V_1 et V_2 , la couche 1 exerce sur la couche 2 une force de cisaillement dF parallèle au mouvement. Réciproquement, la couche 2 exerce la force $-dF$ sur la couche 1. Ces forces de cisaillement peuvent être rapportées à l'unité de surface sur laquelle elles s'exercent, d'où la **contraint de cisaillement** :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \text{ (en Pa)}$$

Sous l'action de ces forces, les couches se déplacent relativement les unes par rapport aux autres. Par rapport à une couche arbitrairement fixe, une couche en coincidence au temps $t = 0$ et séparée de la première de la distance dx , aura parcouru au temps t le déplacement $u(t, x)$. Alors, la **déformation de cisaillement** γ peut être définie dans le cas de la symétrie plane, par la relation :

$$\gamma(x, t) = \frac{du(x, t)}{dx}$$

La dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement ε définit la **vitesse de cisaillement**, aussi appelée gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ ou D :

$$D = \frac{dy}{dt} \text{ (en s}^{-1}\text{)}$$

La **viscosité** η est définie par le rapport entre la contrainte et la vitesse de cisaillement, telle que :

$$\eta = \frac{\tau}{D} \text{ (en Pa.s ou Poises, 1 Pa.s = 10 Poises)}$$

Lorsque la viscosité n'est pas constante en fonction du cisaillement, il s'agit d'une viscosité apparente. Elle caractérise les propriétés de déformation et d'écoulement d'un fluide pour un gradient de vitesse donné. La viscosité d'une barbotine est fonction de sa concentration et peut varier en fonction du pH. En général, les barbotines possédant les dispersions les plus stables avec le moins d'agglomérats ont des valeurs de viscosités les plus basses. Le comportement rhéologique d'un fluide est décrit par une courbe $\tau = f(D)$ ou $\eta = f(D)$.

La cellule de mesure utilisée doit être adaptée au type de solution à caractériser. Dans le cas de suspensions granulaires, une géométrie classiquement définie est du type cylindres coaxiaux. Le cylindre cuve est fixe, l'autre cylindre est un plongeur mobile de même axe vertical dont la vitesse de rotation peut être ajustée.

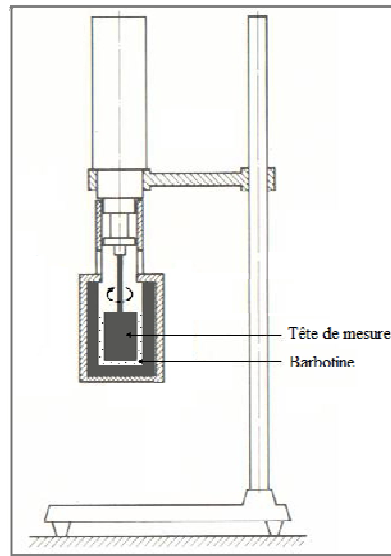


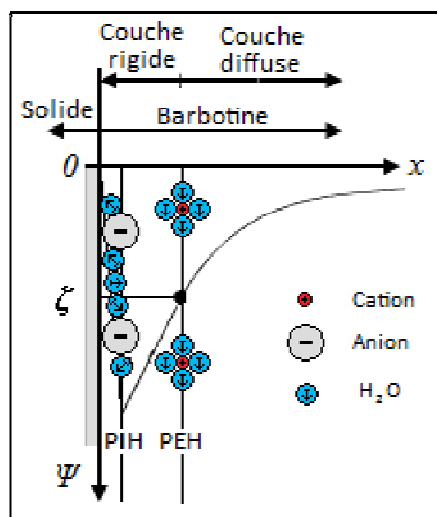
Fig.II.5. Schéma d'un rhéomètre avec une cellule de mesure cylindre/cylindre.

Dans l'espace annulaire, la barbotine est entraînée par le plongeur et retenue par la cuve. La barbotine est soumise à un gradient de cisaillement qui dépend de la vitesse de rotation du plongeur. La contrainte de cisaillement est automatiquement calculée à partir de la mesure du couple résistant qu'exerce la barbotine sur le plongeur.

Pour l'enregistrement du rhéogramme, les valeurs limites de cisaillement à appliquer en fonction des capacités du rhéomètre sont définies, ainsi que le nombre de points de mesure, en montée, descente ou selon des paliers... Un paramètre important est le temps d'application du cisaillement avant la mesure : il faut s'assurer que ce temps soit suffisant pour être dans le régime permanent (la contrainte appliquée doit être stable). En général, quelques secondes sont nécessaires.

▪ **La zétamétrie**

Le potentiel zêta est défini comme le potentiel de la particule en suspension dans un liquide, vu au niveau de la couche diffuse, au PEH (cf. *Chapitre 1* et *Figure II.6*). Il caractérise mieux la particule dans son milieu que le potentiel de surface puisqu'il prend en compte la particule avec sa couche compacte adsorbée. Ce potentiel ne dépend pas de la taille des particules, mais uniquement des propriétés de la surface dans son milieu.



PEH (Plan Externe de Helmholtz) : plan passant par le centre des ions solvatés assimilé au potentiel zêta.

PIH (Plan Interne de Helmholtz) : plan passant par le centre des ions adsorbés par contact.

Couche rigide : 1^e couche formée par l'adsorption de contact, puis par des ions adsorbés avec les molécules de solvation. Ensemble solidaire au solide qui se déplace avec lui.

Couche diffuse : 2^e couche formée par le reste des charges qui neutralisent les charges de surface et qui sont réparties au sein de la solution.

Fig.II.6. Modèle de la double couche et variation du potentiel associé dans une solution aqueuse [Hunter, 2001].

Plus la valeur absolue du potentiel zêta est grande et de même signe pour les différentes particules dans la barbotine, plus la répulsion électrostatique sera élevée. Par contre, proche du point isoélectrique, ou si des particules ont des potentiels opposés, elles flocculent. La *Figure II.7* donne les valeurs de potentiel zêta communément admises pour définir le degré de stabilité d'une barbotine quand aucun dispersant n'est utilisé. Le point isoélectrique PIE est la valeur du pH pour lequel le potentiel zêta est nul : c'est au PIE que l'état d'agrégation est maximal.

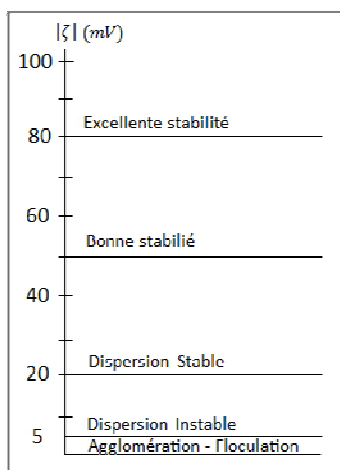


Fig.II.7. Valeurs absolues de potentiel zêta communément admises pour définir la stabilité d'une barbotine (sans utilisation de dispersant)[Houivet et al., 2011].

Les mesures de potentiel zêta permettent de connaître le comportement de la barbotine quand les particules sont mélangées. Une relation entre le pH de la barbotine et sa stabilité peut être déterminée. L'appareil de mesure de potentiel zêta a été acquis par le LCTS au cours de la

dernière année de cette thèse : il s'agit du ZetaProbe Analyzer de *Colloidal Dynamics*. L'incertitude de mesure est de l'ordre de ± 5 mV.

Afin de mesurer le potentiel zêta, les particules en suspension dans le liquide sont soumises à un champ électrique. Contrairement aux méthodes classiques de mesure, qui se font en milieu dilué (mesure de la vitesse des particules), cet appareil permet une analyse du son émis par les particules lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique haute fréquences (milieu concentré).

▪ **Conclusion sur les méthodes d'analyse**

Les différentes méthodes d'analyse citées précédemment sont complémentaires puisque chaque méthode apporte un indice sur la stabilité des barbotines, comme le résume le *Tab.II. 1*. Elles permettent de déterminer expérimentalement, en fonction du pH, de la concentration du dispersant, et pour certaines la concentration en solide, l'état de dispersion de la barbotine.

Tab.II. 1. Comparatif entre les différentes méthodes de caractérisation de la stabilité de barbotines.

	Sédimentation	Rhéologie	Zétamétrie
Etat de caractérisation	Concentré	Concentré	Dilué ou concentré
Critère de stabilité	Petit volume sédimentaire	Viscosité faible	Potentiel fort de même signe
Critère d'instabilité	Grand volume sédimentaire	Viscosité forte	Potentiel faible

I.2.2. Techniques d'imprégnation de préformes fibreuses

La méthode d'élaboration « slurry cast MI » permet d'obtenir des composites denses par infiltration du silicium liquide au sein des porosités préalablement remplies de poudre (*Figure II.8*) [Luthra *et al.*, 2001]. Pour cela, des barbotines de composition donnée doivent être stabilisées avant d'être introduites au sein des pores. Deux méthodes d'imprégnation des

préformes fibreuses peuvent être employées : (i) le transfert sous vide, et (ii) l'absorption de poudres submicroniques (APS).

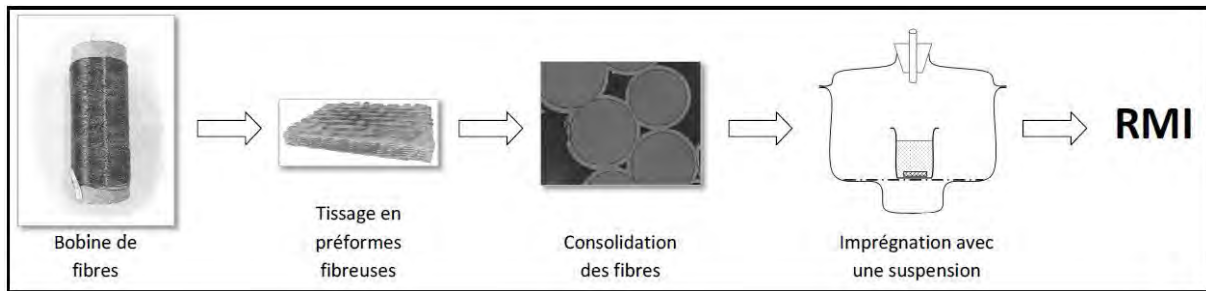


Fig.II.8. Schéma du procédé d'imprégnation par le silicium liquide « slurry cast MI » pour l'élaboration de composites denses.

a. Imprégnation par transfert sous vide

L'imprégnation par transfert sous vide est une méthode classique utilisée pour l'imprégnation de composites poreux. Cette technique impose la mise au point d'une barbotine très concentrée. La *Figure II.9* montre le schéma d'un pore : lors de l'imprégnation, la poudre est répartie de manière homogène dans le liquide suspensif (*Fig.II.9.a*). Après séchage, le solvant s'évapore et le retrait des particules forme une couche le long des parois des pores : si la suspension est faiblement concentrée, une zone de vide apparaît (*Fig.II.9.c*), ce qui peut être évité avec l'utilisation d'une barbotine suffisamment chargée en poudre (*Fig.II.9.b*).

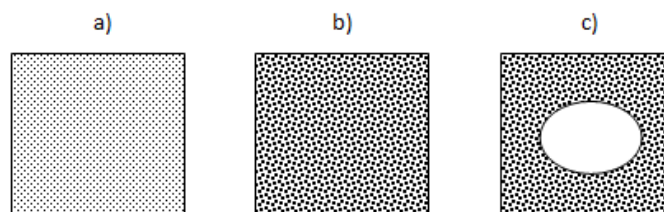


Fig.II.9. Schéma représentant la répartition de la poudre au sein d'un pore : a) en milieu liquide durant l'imprégnation, b) après séchage dans le cas d'une suspension concentrée, c) après séchage dans le cas d'une suspension faiblement concentrée.

Afin d'éviter tout piégeage de bulles d'air dans les porosités de la préforme, une étape préalable de dégazage est appliquée (*Figure II.10*). Elle consiste à placer la préforme dans une enceinte sous vide dynamique, mais aussi la suspension sous vide statique, pour éviter tout piégeage de gaz. La suspension dégazée est ensuite introduite par aspiration sous l'effet d'une différence de pression entre les deux enceintes isolées à l'aide d'un robinet. La pression

atmosphérique est rétablie régulièrement pour assurer une bonne évacuation des gaz. Après imprégnation, les préformes sont séchées à l'étuve pour évaporer le solvant.

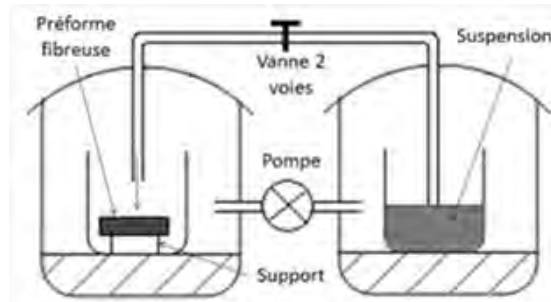


Fig.II.10. Schéma du montage d'imprégnation par transfert sous vide.

Cette méthode possède l'avantage de permettre l'imprégnation de pièces à géométrie complexe, mais le procédé est long et complexe à mettre en œuvre.

b. Imprégnation par absorption de poudres submicroniques (APS)

L'imprégnation par absorption de poudres submicroniques est une technique permettant l'introduction de poudres au sein d'une préforme fibreuse par application d'une pression sur la face supérieure de l'échantillon, la partie inférieure étant reliée à une enceinte sous vide (*Figure II.11*).

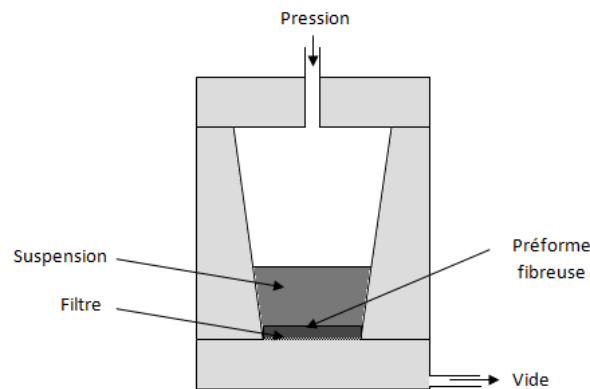


Fig.II.11. Schéma du montage APS permettant d'introduire des poudres au sein des porosités d'une préforme fibreuse.

Cette méthode force la suspension à traverser l'échantillon (*Figure II.12*). Le filtre retient les particules dans la préforme tout en laissant traverser le liquide. Ainsi, les particules restent piégées dans les pores jusqu'à les combler entièrement.

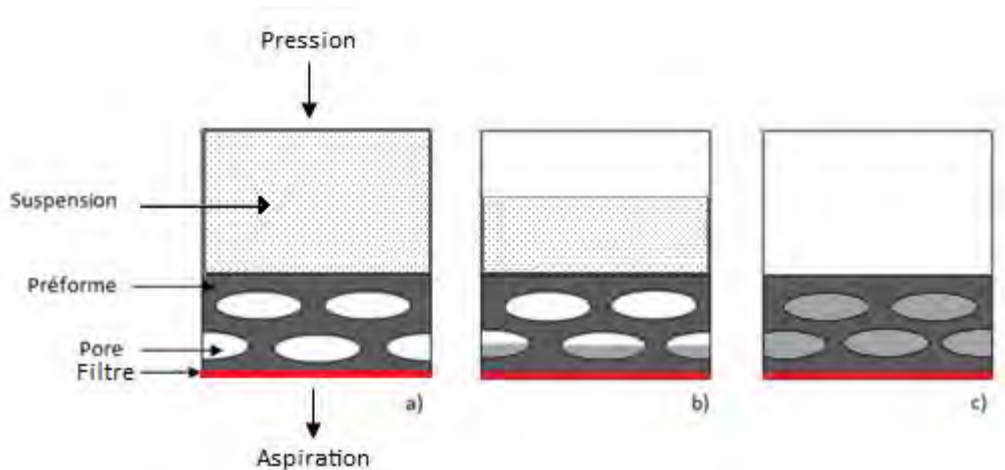


Fig.II.12. Schéma de principe de l'APS : a) avant imprégnation, b) au cours de l'imprégnation, la suspension décante dans les pores, c) après imprégnation, les pores sont comblés par la poudre.

I.2.3. Densification par imprégnation de silicium fondu

L'imprégnation d'une préforme fibreuse par le silicium liquide nécessite l'utilisation d'une installation particulière combinant haute température ($T > T_f(\text{Si}) = 1410^\circ\text{C}$) et pression réduite (vide primaire, voire secondaire). Le traitement est réalisé dans un four inductif, c'est-à-dire que le chauffage est effectué par couplage inductif (Figure II.13). Il est composé d'une enceinte en inox (1) refroidie par eau, à l'intérieur de laquelle se trouve un solénoïde en cuivre (2) parcouru par un courant électrique et également refroidi par eau. Le solénoïde génère un champ magnétique, induisant des courants de Foucault dans un suscepteur en graphite (4), qui répartit la chaleur de façon uniforme dans son enceinte par rayonnement. Le solénoïde en est isolé thermiquement par des feutres de carbone (3). L'échantillon (5) peut alors être porté à la température souhaitée par modulation du courant électrique parcourant le solénoïde. La température est repérée au moyen d'un thermocouple et contrôlée par un régulateur/programmeur de température.

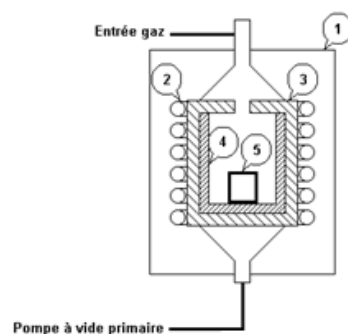


Fig.II.13. Schéma d'un four inductif.

L'enceinte est reliée à un système de pompage permettant d'atteindre un vide primaire. Il est également possible de travailler sous gaz neutre (azote ou argon). Le four choisi pour ces travaux est localisé chez Herakles Le Haillan: non seulement il possède une capacité suffisante pour traiter plusieurs échantillons simultanément, mais aussi il est exclusivement réservé aux travaux de MI, donc dépourvu de pollutions.

II. Techniques de caractérisation de matériaux

II.1. Densité et porosimétrie

II.1.1. Pycnomètre à hélium

La pycnométrie à hélium permet d'accéder à la masse volumique réelle d'un solide définie

$$\text{par : } D = \frac{m_{\text{échantillon}}}{(V_{\text{géométrique}} - V_{\text{poreux accessible}})}$$

L'hélium est connu pour pénétrer dans les plus petits pores et n'avoir aucune affinité pour se fixer sur les parois des surfaces solides. Par contre, il n'a pas accès à la porosité fermée, d'où une différence entre valeurs expérimentale et théorique.

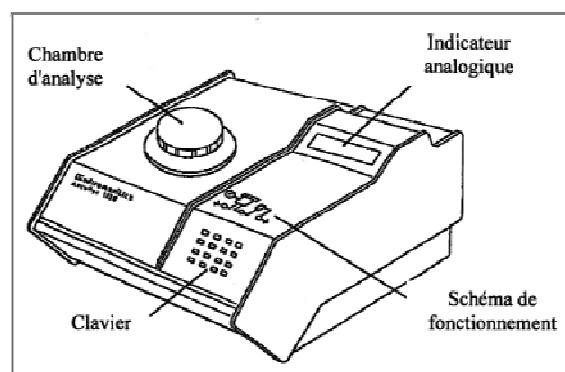


Fig.II.14. Dessin du pycnomètre à hélium de Micromeritics AccuPyC 1330.

Le pycnomètre utilisé est le modèle AccuPyC 1330 de Micromeritics dans une version à plusieurs cellules de mesures (10, 35 et 100 cm³). L'appareil présenté à la *Figure II.14* est composé de deux cellules étanches reliées par une vanne, une cellule contenant l'échantillon (V_{cell}), et une cellule d'expansion (V_{exp}). Le volume de chacune de ces cellules est calibré avant chaque série de mesure. L'hélium est injecté dans la cellule contenant l'échantillon jusqu'à l'obtention d'une pression donnée P_1 , puis la vanne s'ouvre pour atteindre une pression

d'équilibre P_2 . Le volume de l'échantillon est finalement déterminé par la relation : $V_{éch} = V_{cell} -$

$$\frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$

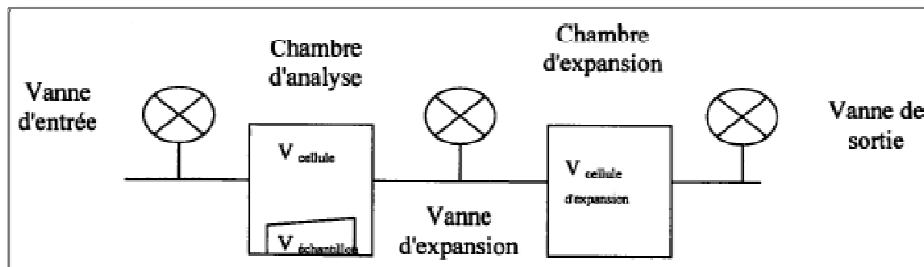


Fig.II. 151. Schéma du principe de fonctionnement d'un pycnomètre à hélium.

Cette méthode sera utilisée pour déterminer les densités sur pastilles ou sur composites, mais aussi pour déterminer la porosité du matériau avant ou après densification par différence entre le volume réel (mesuré) et le volume apparent (géométrique).

II.1.2. Porosimètre à mercure

La porosimétrie à mercure est basée sur la loi gouvernant la pénétration capillaire d'un liquide non mouillant tel que le mercure au sein des pores. Cette loi s'exprime par l'équation de Washburn :

$$D = - \left(\frac{1}{P} \right) \cdot 4\gamma \cos\theta, \quad \text{avec } D \text{ le diamètre des pores}$$

P la pression appliquée

γ la tension de surface

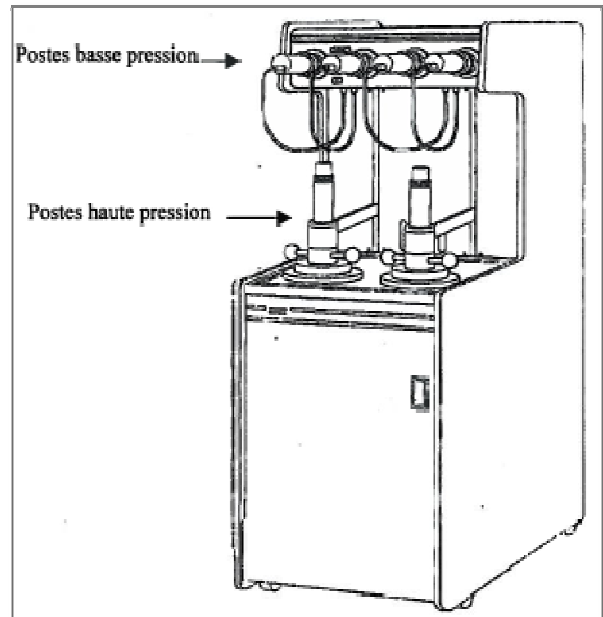
θ l'angle de contact

Les corps poreux à étudier sont mis en présence de mercure qui ne pénètre pas spontanément dans les pores, du fait de son angle de contact supérieur à 90° . Plus le diamètre d'entrée des pores est petit, plus la pression appliquée doit être grande afin d'assurer la pénétration du mercure. Le volume de mercure V pénétrant dans les pores est mesuré en même temps que la pression appliquée : le couple de valeur $P - V$ sert donc à caractériser la structure poreuse.

Il est important de noter que les calculs effectués pour déterminer les diamètres de pores considèrent une forme cylindrique et de section constante. En réalité, la plupart des solides poreux possèdent une géométrie de pores plus complexe avec des sections variables.

Le porosimètre utilisé lors de cette étude est le modèle AutoPoreIV 9500 de Micromeritics Instrument Corporation (Figure II.16) Il est constitué de deux postes pour les analyses à basses pressions (BP) et d'un poste pour celles à hautes pressions (HP).

Fig.II.16. Dessin d'un porosimètre à mercure AutoPore IV 9500 de Micromeritics.



L'échantillon poreux est pesé puis placé dans un pénétrromètre comportant une cellule d'analyse et un tube en verre calibré dont la surface externe est métallisée (Figure II.17).

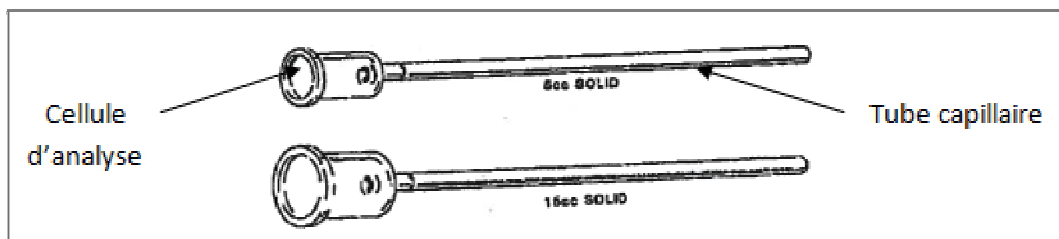


Fig.II. 17. Dessin de pénétrromètres. La cellule d'analyse contenant l'échantillon est constituée de verre. Le mercure est injecté dans la cellule via un tube capillaire qui sert également de capacimètre et permet de suivre la pénétration du mercure au sein des pores.

Le pénétrromètre est relié à la chambre basse pression puis la cellule est placée sous vide. Le mercure est alors introduit dans la chambre BP puis au sein du pénétrromètre. Une pression graduelle est appliquée jusqu'à environ 10^5 Pa, un volume de mercure étant associé à chaque pas de pression. L'ensemble est alors ramené à pression ambiante, puis le pénétrromètre rempli de mercure est désolidarisé de la chambre pour être pesé et relié à la chambre HP, où la transmission de pression est assurée par de l'huile jusqu'à une pression finale de 420 MPa. Les résultats sont alors exprimés sous forme de tableau associant chaque valeur de pression à un volume cumulé de mercure introduit. Des calculs effectués par le logiciel permettent de

connaître la densité du matériau, sa porosité, sa distribution en taille de porosités... La gamme de pores couverte par l'appareil couvre de 0,003 à 900 μm .

Une certaine prudence doit être de mise lors de l'exploitation des résultats. (i) Tout d'abord, les mesures ne permettent pas d'accéder à la porosité fermée du matériau. (ii) Ensuite, les fortes pressions appliquées peuvent mener à une rupture des parois des pores fermés conduisant à des erreurs d'interprétation. (iii) Enfin, des échantillons à géométrie trop anguleuse ou à forte rugosité de surface peuvent aussi conduire à des erreurs d'interprétation sur la densité, la porosité ou la taille des pores.

II.2. Analyses chimiques et structurales

II.2.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé (i) d'un canon à électrons et d'une colonne électronique qui produit un fin faisceau d'électrons sur l'échantillon, (ii) d'une platine porte-objet permettant de déplacer les échantillons dans les 3 directions de l'espace (x,y,z), et (iii) de détecteurs pour analyser les rayonnements émis par l'échantillon (Figure II.18). L'appareil est également équipé d'un système de pompes à vide. La colonne quant à elle est constituée de lentilles magnétiques, et de bobines de balayage disposées selon les deux axes perpendiculaires au faisceau et parcourues par des courants synchronisés qui permettent de soumettre le faisceau à un balayage. L'appareil utilisé est un MEB Quanta 400F de FEI.

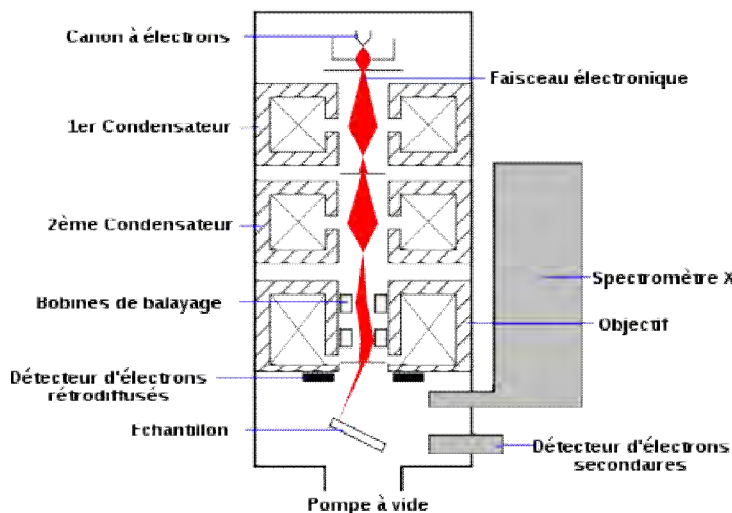


Fig.II.18. Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X (EDS).

Le faisceau d'électrons vient frapper l'échantillon qui émet un rayonnement ou spectre de particules, qui apportent des informations concernant la matière dont est constitué l'objet. L'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon génère une réponse du matériau, c'est-à-dire l'émission d'électrons d'énergies variables qui sont accélérés vers les détecteurs qui amplifient le signal. La *Figure II.19* montre un exemple du principe de détection des électrons secondaires.

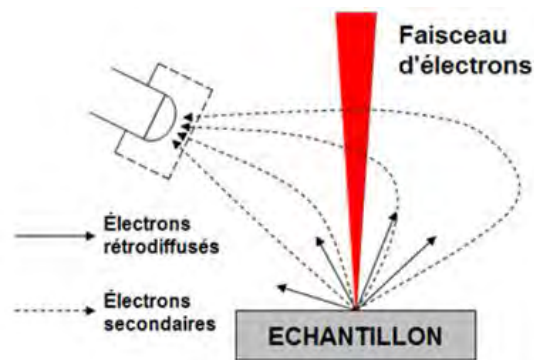


Fig.II.19. Schéma de fonctionnement d'un détecteur à électrons secondaires (Everhart-Thornely).

En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction appelé « poire de diffusion », dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour réaliser des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, le rayonnement doit pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection dépend de l'énergie du rayonnement.

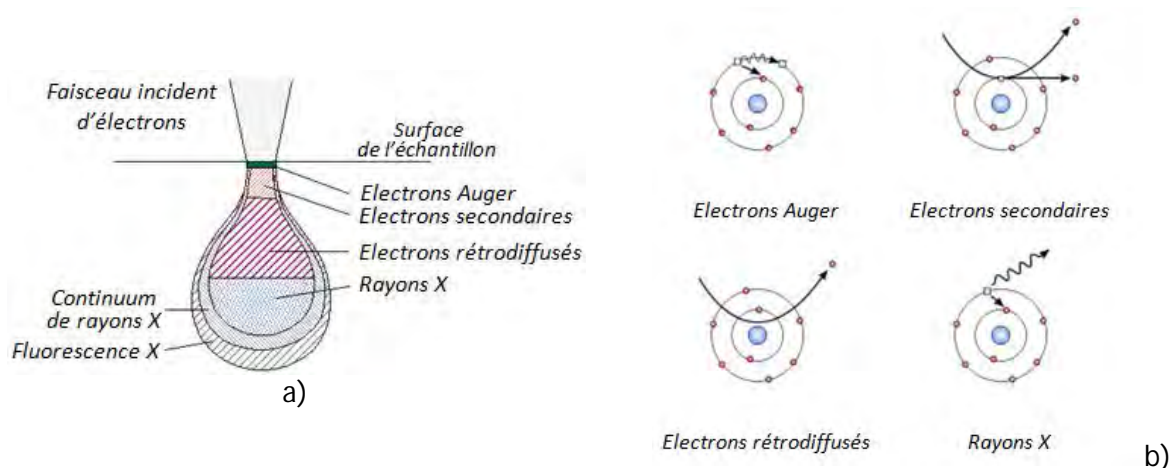


Fig. II.20. Schéma de fonctionnement de l'interaction électrons-matière : a) poire de diffusion, b) réponse du nuage électronique au choc entre le faisceau et les atomes du matériau.

➤ **Electron Auger** (très faible énergie) : lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté avec émission d'un électron Auger. Un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée, l'électron éjecté perd de l'énergie pouvant être émise sous forme de photon X, ou alors transmise à un électron d'une orbite plus externe moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur. Les électrons Auger possèdent une faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon, plus spécifiquement sur sa surface et le type de liaisons chimiques.

➤ **Electrons secondaires** (faible énergie ≈ 50 eV) : lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de cet électron secondaire. De par leur faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface (inférieure à 10 nm). Ils sont ainsi très sensibles au relief de l'échantillon : la moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés et permet donc de renseigner sur la topographie de surface de l'objet.

➤ **Electrons rétrodiffusés** (énergie élevée ≈ 50 eV) : ces électrons sont issus du faisceau primaire entré en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec peu de perte d'énergie. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant le matériau : les atomes les plus lourds réémettent davantage d'électrons que les atomes les plus légers. Les images obtenues apparaissent en contraste de phase, ce qui permet de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et une analyse qualitative.

➤ **Rayons X** (haute énergie) : l'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome d'une couche interne. La désexcitation se produit avec émission de rayons X, et l'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

II.2.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse physico-chimique de la matière cristalline (métaux, céramiques...). Les résultats sont présentés sous forme de diffractogramme (intensité = f (angle 2θ)), qui permet de distinguer la forme cristalline des produits analysés. A titre d'exemple, la *Figure II.21* montre le diffractogramme de la poudre SiC utilisée dans ces travaux (*HC Starck*). Cette technique est utilisée pour l'identification de phases dans le cas des

poudres, des pastilles ou des préformes densifiées. L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Advance de Bruker.

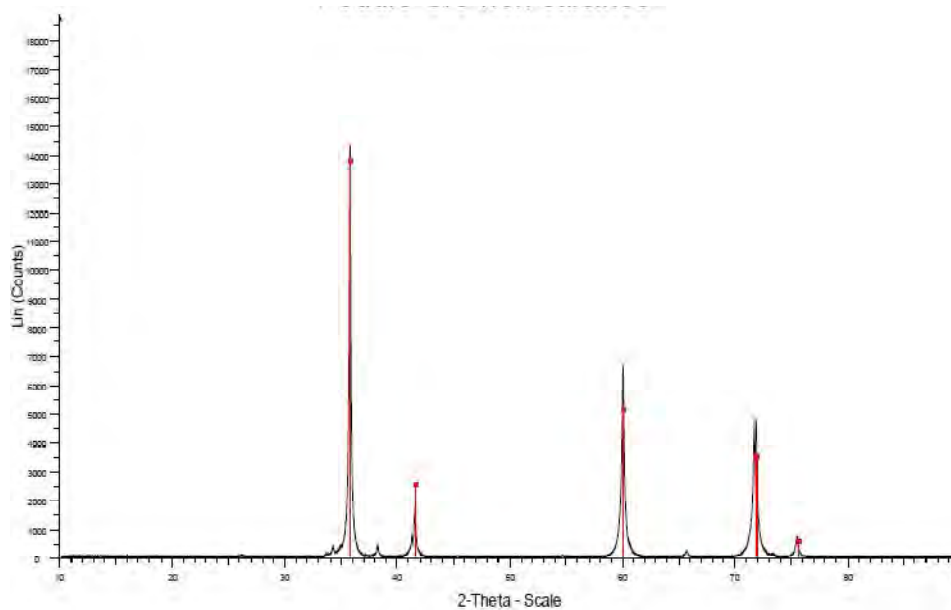


Fig.II.21. Diffractogramme du SiC

Le principe de fonctionnement repose sur l'envoi d'un faisceau de rayons X sur l'échantillon et la détection de sa réponse à cette sollicitation. Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions (*Figure II.22.a*). Les ondes issues des différents atomes interfèrent et conduisent aux pics de diffraction (*Figure II.22.b*). Pour observer l'ordre des atomes dans un cristal, la longueur d'onde du faisceau doit être du même ordre de grandeur que les distances entre les atomes (interférences constructives).

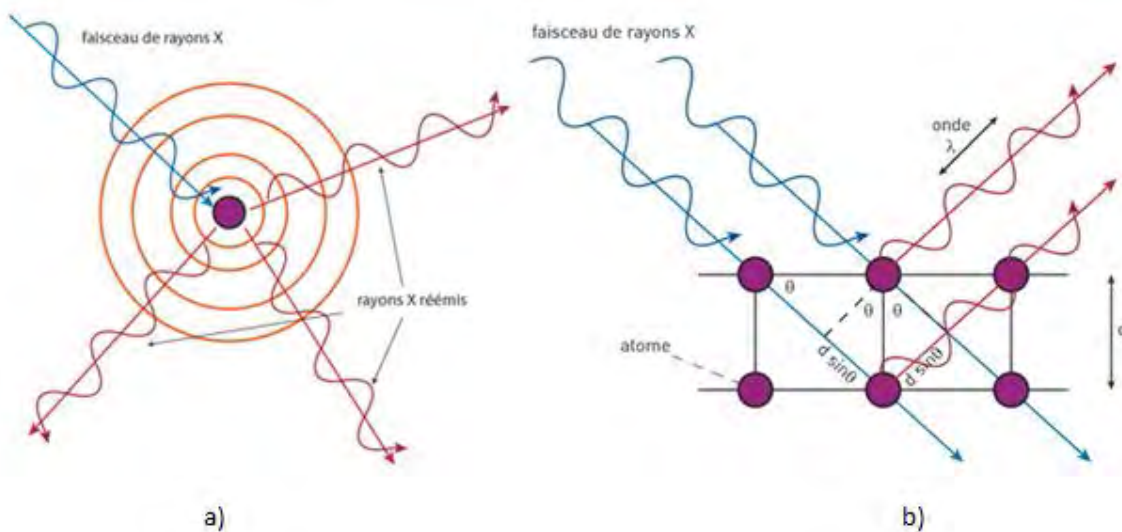


Fig.II.22. a) Réponse de l'atome face à une sollicitations aux rayons X, b) Interactions à l'échelle du matériau.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

avec d la distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) (nm)

θ le demi-angle de déviation (demi-angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)

n l'indice de réfraction

λ la longueur d'onde des rayons X (nm)

Les intensités relatives des pics de diffraction indiquent la nature des différentes phases cristallines au sein d'un mélange. En effet, les pics de diffraction possèdent des signatures qui leur sont propres : l'identification des phases se fait à l'aide d'une base de données dans laquelle sont répertoriées les signatures des différentes structures cristallines. Plus les pics sont intenses, plus la proportion de la phase est importante dans le mélange.

II.3. Etude de vieillissement sous air humide

Afin d'étudier le comportement des matériaux élaborés en atmosphère oxydante corrosive, des essais de vieillissement sous air humide peuvent être réalisés. Les matériaux sont soumis à un cycle d'étude proche des températures d'utilisation, à savoir à $T \geq 1200^\circ\text{C}$, et à un flux d'air humide. Ces essais fournissent plusieurs informations : (i) la première observation de surface indique la dégradation du matériau, (ii) les variations de masse lors du traitement informe sur la formation d'oxydes condensés (gain de masse) et/ou la volatilisation des oxydes formés (perte de masse), et (iii) les analyses chimiques concluent sur la nature des oxydes condensés formés.

Ces essais de vieillissement sous air humide sont effectués à pression atmosphérique sur un four de corrosion à haute température type Pyrox ($T_{\text{max}} = 1600^\circ\text{C}$) associé à un saturateur en vapeur d'eau (*Figure II.23*) Le flux d'air sec est contrôlé par un débitmètre à flotteur et traverse une colonne d'eau distillée chauffée (saturateur), afin d'être saturée en vapeur d'eau avant son introduction dans le four. Ce dernier est équipé d'un tube en alumine de 34 mm de diamètre interne (pureté : 99,7 %, OMG).

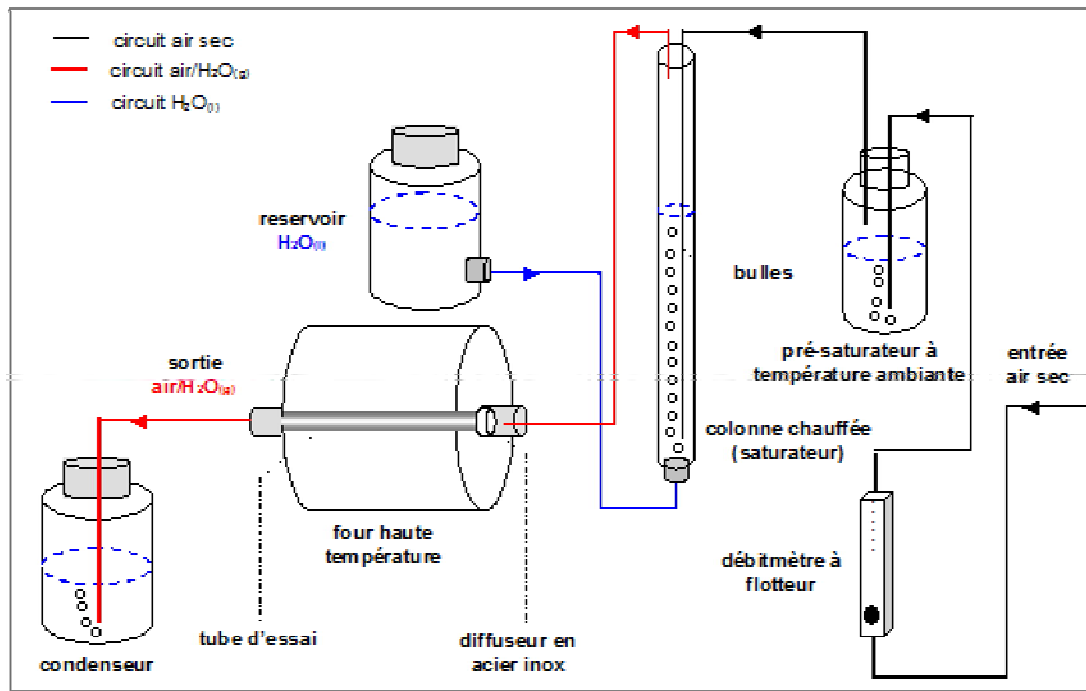


Fig.II.23. Schéma de principe de l'installation de corrosion à haute température et à pression atmosphérique.

La température de la colonne de bullage est ajustée en fonction des conditions opératoires désirées : pour oxyder et corroder simultanément pendant toute la durée du palier à une pression partielle de $P_{eau} = P_{air} = 50 \text{ kPa}$, la température du saturateur doit être de 82°C . Le débit total est fixé afin d'obtenir une vitesse des gaz de 5 cm/s en zone homogène du four. Pour cela, les débits imposés en accord avec les pressions partielles d'eau et d'air sont $Q_{air} = Q_{eau} = 81,7 \text{ L/h}$.

II.4. Etude des propriétés thermiques : méthode « flash »

La méthode flash a été mise au point par Parker en 1961 [Parker, 1961]. Cette méthode, qui permet d'estimer la diffusivité thermique d'un matériau, consiste à appliquer une impulsion de chaleur de type flash (Dirac) sur toute la face supérieure de l'échantillon. La température est alors mesurée en face arrière ($z=e$) à l'aide d'un thermocouple semi-conducteur de type Bi_2Te_3 à contact séparé (Figure II.24).

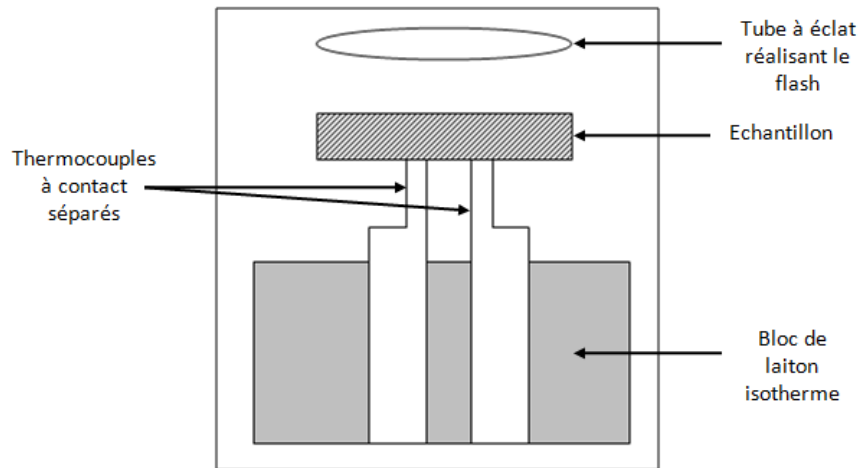


Fig.II.24. Schéma de l'appareil de diffusivimétrie flash sur petits échantillons par mesure de température ponctuelle.

Dans le cas d'un matériau fin et conducteur, le flash utilisé dans la méthode classique ne respecte plus la condition d'excitation de durée infiniment courte. En effet, les essais durent environ 40 ms, alors que la durée du flash est de l'ordre de 4 ms. Pour la méthode décrite précédemment, l'essai dure environ 10 s.

Pour garantir un essai correct, l'excitation laser est plus adaptée pour les échantillons fins. L'essai est piloté informatiquement et permet de réaliser une excitation crête propre. L'acquisition rapide permet de mesurer la réponse en température de la face arrière mesurée avec un pyromètre HgCdTe. Celui-ci a un temps de réponse très rapide (inférieur à la ms), contrairement au thermocouple de la méthode classique présentée précédemment (quelques ms).

Le système d'acquisition mesure la réponse au flash, mais aussi la durée de l'impulsion de la lampe, qui est prise en compte dans le modèle mathématique pour l'estimation de la minimisation. La puissance du flash est typiquement de 1 200 W pour une excitation du même diamètre que l'échantillon.

Grâce à la diffusivité thermique il est possible de calculer la conductivité thermique du matériau :

$$\lambda = D \cdot \rho \cdot c$$

avec D la diffusivité thermique (m^2/s)
 ρ la masse volumique (kg/m^3)
 λ la conductivité thermique ($W/m.K$)
 c la capacité thermique massique ($J/kg.K$)

III. Conclusion

Ce chapitre décrit l'ensemble des techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation de matériaux sous forme de pastilles ou de préformes fibreuses, avant ou après élaboration. Le *Tableau II.5* résume et décrit brièvement l'intérêt de chaque méthode. Les travaux détaillés dans les chapitres suivants visent, pour certains, à comparer ces techniques. Un regard plus critique sera apporté par la suite sur les avantages et inconvénients de ces moyens.

Tab.II.5. Résumé de l'ensemble des techniques de caractérisation et d'élaboration de matériaux utilisées.

	Technique d'élaboration	Technique de caractérisation
Frittage flash	Préparer des matériaux monolithiques sous forme de pastille pour sélectionner les phases à introduire dans la matrice	-
Broyage	Homogénéiser la granulométrie des poudres	-
Granulométrie	-	Vérifier l'homogénéité de la granulométrie des particules et leur agglomération
Sédimentation	-	Vérifier la stabilité d'une suspension
Rhéologie	-	Vérifier la fluidité d'une suspension
Zétamétrie	-	Vérifier la répulsion des particules en suspension
Imprégnation sous vide	Introduire des poudres au sein d'une préforme poreuse	-
RMI	Introduire du silicium fondu au sein d'une préforme préalablement densifiée avec des poudres	-
Pycnométrie hélium		Analyser le réseau poreux et estimer la densité des matériaux (pastilles ou préformes)
Porosimétrie mercure	-	
Immersion dans l'eau		Analyser le réseau poreux. Observer la morphologie des matériaux. Estimer la nature des phases formées.
MEB	-	
DRX	-	Déterminer la structure cristallographique des phases initiales ou formées
Vieillessement sous air humide	-	Quantifier les oxydes formés ou volatilisés pour déterminer la tenue du matériau à haute température
Méthode « flash »	-	Estimer les propriétés thermiques des matériaux élaborés

Chapitre 3 :

Matériau d'étude et sélection des phases matricielles

I.	RAPPEL DE LA DEMARCHE.....	60
II.	MATERIAU D'ETUDE.....	61
II.1.	COMPOSITION	61
II.2.	LE RESEAU POREUX.....	62
II.2.1.	<i>Architecture poreuse.....</i>	62
II.2.2.	<i>Densités et porosités.....</i>	65
III.	SELECTION DE L'ELEMENT D'ALLIAGE	66
III.1.	SYNTHESE SUR LES ELEMENTS	67
III.2.	ELABORATION DE MATERIAUX MODELES SOUS FORME DE PASTILLES	68
III.2.1.	<i>Etude thermodynamique.....</i>	68
III.2.2.	<i>Etude sur matériaux monolithiques.....</i>	69
a.	Elaboration des pastilles	69
b.	Analyse structurale	70
c.	Essais de vieillissement sous air humide.....	71
III.3.	APPLICATION AU PROCEDE MI.....	75
IV.	SELECTION DES PHASES MAX.....	77
IV.1.	DEMARCHE ET SELECTION DES PHASES A ETUDIER.....	78
IV.2.	ETUDE SUR MATERIAUX MONOLITHIQUES	79
IV.2.1.	<i>Phases MAX synthétisées par frittage flash.....</i>	79
a.	Mise en forme des pastilles	79
b.	Caractérisation des pastilles.....	80
IV.2.2.	<i>Ti₃SiC₂ synthétisé par frittage réactif.....</i>	81
a.	Principe du frittage naturel réactif	81
b.	Optimisation du mélange réactionnel	82
c.	Essais de vieillissement sous air humide.....	84
V.	CONCLUSION SUR LA SELECTION DES MATERIAUX	86

I. Rappel de la démarche

Le procédé d'élaboration *slurry cast MI* (cf. *Chapitre 1*) consiste dans un premier temps à imprégner une préforme poreuse (cf. § II) avec une suspension à base de particules céramiques. Pour cette étude, le **carbure de silicium** (SiC) est utilisé comme poudre de référence. Après l'introduction de silicium liquide, le matériau obtenu est à matrice SiC-Si.

Afin de diminuer la proportion de silicium résiduel après RMI, du **carbone** élémentaire peut être préalablement introduit dans la matrice par le biais d'une suspension mixte SiC-C. Cependant, la proportion de carbone pouvant être introduite doit être limitée en raison du phénomène de *choking off* pouvant survenir lors de l'apport de silicium liquide (expansion volumique accompagnant la formation de SiC pouvant bloquer l'accès au silicium). Il est donc nécessaire d'envisager une solution complémentaire pour réduire davantage la proportion de silicium résiduel sans altérer la qualité de la densification du matériau. Les grands axes de la démarche d'étude envisagée sont rassemblés sur la *Figure III.1*.

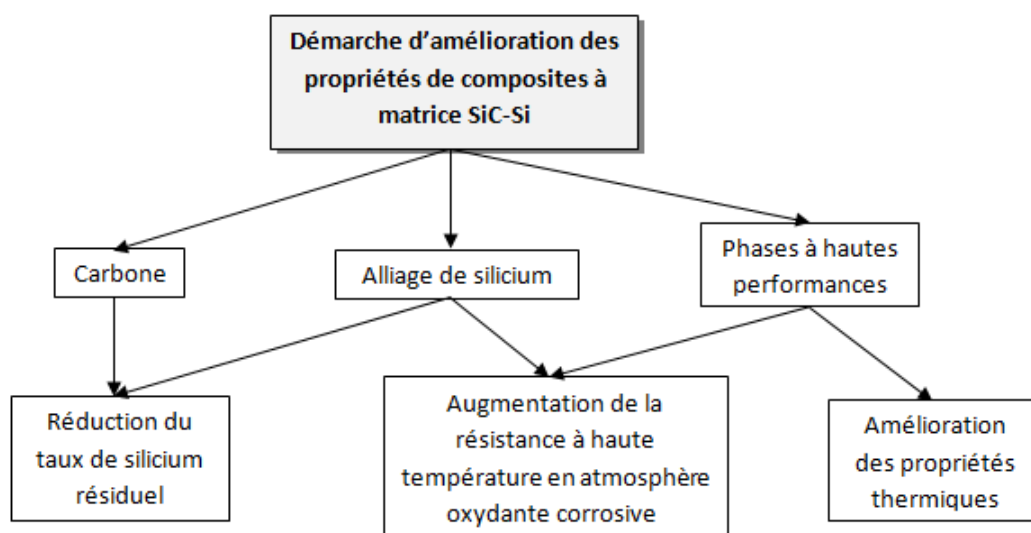


Fig.III.1. Démarche envisagée pour améliorer les propriétés thermomécaniques initiales du matériau composite de référence à matrice SiC-Si renforcé par des fibres SiC par modification de la composition de la matrice.

Ainsi, dans le but d'améliorer les propriétés thermomécaniques du matériau SiC/SiC-Si, la composition de la matrice doit être adaptée, soit (i) par l'introduction de composés ou phases permettant la réduction du taux de silicium résiduel (avec la formation de siliciures réfractaires), soit (ii) en intégrant directement un composé possédant l'ensemble des propriétés visées par le cahier des charges (phases MAX), à savoir une bonne conductivité thermique et une

bonne résistance à haute température en atmosphère oxydante corrosive (la formation in situ pouvant aussi consommer une partie du silicium libre).

II. Matériau d'étude

II.1. Composition

L'architecture fibreuse du composite est constituée d'un tissage tridimensionnel de fibre en carbure de silicium. Une fine couche d'interphase en pyrocarbone est déposée par voie gazeuse (CVI) au sein de cette préforme avant de recevoir une consolidation en SiC sous la forme d'un dépôt micrométrique.

La température d'utilisation des CMC est liée à la nature des fibres utilisées : seules les fibres stœchiométriques de dernière génération (Hi-Nicalon S, Sylramic iBN et Tyranno SA3) devraient permettre une utilisation prolongée au-delà de 1400°C sans perte importante des propriétés mécaniques : elles restent stables thermiquement lors du traitement à haute température imposée par le procédé RMI. Un intérêt particulier pourrait être porté à la fibre Sylramic iBN s'il était possible de s'en procurer : le concept iBN consiste à faire croître une couche protectrice autour des renforts en empruntant une partie du bore contenu dans la fibre. Dans ce cas, les contacts entre fibres sont minimisés puisqu'une couche à base de nitrure de bore les sépare : les contraintes sont ainsi mieux réparties sur l'ensemble des fibres de chaque fil par rapport au traitement CVI classiquement utilisé. La Tyranno SA3, quant à elle, est très fine (diamètre $\approx 7,5-10 \mu\text{m}$) et regroupée en mèches de 800 ou 1600 fibres, ce qui limite la possibilité d'un dépôt d'interphase homogène autour de chaque renfort. Les fibres Hi-Nicalon S commercialisées par *Nippon Carbon* seront donc privilégiées pour l'élaboration des CMC. Cependant, pour des raisons de coût, les premiers composites seront réalisés à l'aide de fibres Nicalon de première génération, avec une conductivité thermique et des propriétés mécaniques inférieures. Ce type d'architecture servira uniquement pour la mise au point du procédé. Le tableau ci-dessous présente un comparatif entre les propriétés des fibres Nicalon et Hi-Nicalon S.

Tab.III.1. Principales propriétés des fibres Nicalon et Hi-Nicalon S [Ichikawa, 2000].

	Nicalon	Hi-Nicalon S
Composition (%mass.)	56,6 Si 31,7 C 11,7 O	69 Si 30 C 0,2 O

Densité (g/cm ₃)	2,55	3,1
Diamètre fibre (µm)	14	12
Nombre de fibres/mèche	500	500
Contrainte de rupture (GPa)	2	2,6
Module d'Young (GPa)	190	420
Température maxi (°C)	1100	1600
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ /K)	3,2	-
Conductivité thermique à 25°C (W/m.K)	1,5	18,4
Prix	≈ 800 \$/kg	≈ 10,000 \$/kg

Afin d'assurer une déviation optimale des fissures le long des fibres, une interphase en pyrocarbone est déposée après tissage par un procédé de dépôt par voie gazeuse CVD. Le silicium liquide réagissant avec le carbone, l'ensemble est protégé à l'aide d'un dépôt de SiC aussi introduite en utilisant ce même procédé par voie gazeuse. A ce dernier est attribué un rôle de consolidation, puisqu'il permet de lier l'ensemble des fils et tissus par des ponts solides : le terme employé pour désigner cette couche est « consolidation SiC ».

II.2. Le réseau poreux

II.2.1. Architecture poreuse

L'imprégnation d'un milieu poreux par un liquide dépend de sa porosité, et notamment de la taille et de la géométrie des pores. Les textures à base de fibres Nicalon et Hi-Nicalon S doivent être identiques pour que le procédé mis au point avec les textures de fibres Nicalon puisse être reproduit avec celles de fibres Hi-Nicalon S. Les deux préformes utilisées sont des textures interlock (cf. *Chapitre 1*). Une idée globale de la répartition et de la morphologie des pores des deux matériaux a été obtenue au moyen de clichés pris au microscope optique (*Figure III.2*). D'après les clichés de la *Figure III.2*, deux populations de pores peuvent être distinguées : (i) la porosité entre les fils (inter-fils), et (ii) la porosité au sein des fils ou entre les fibres (intra-fils). Ces deux familles de pores ne sont pas toujours interconnectées en raison de la consolidation SiC qui ferme les espaces. Les pores inter-fils possèdent une géométrie en losange pour les deux textures, avec une hauteur d'entrée plus faible que le centre du pore. Leur répartition est homogène au sein du matériau, de même que leurs dimensions, avec une hauteur à cœur d'environ 100-200 µm et une longueur variant de 700 à 1000 µm. Les pores intra-fils sont pour la plupart fermés par la consolidation SiC autour des fibres, et le fil n'est donc pas totalement

densifié. Cette population de porosité pourra rester inaccessible durant le procédé d'imprégnation avec le silicium fondu. Le tissage de la texture Hi-Nicalon S apparaît plus serré qu'avec les fibres Nicalon, certainement en raison de la différence de diamètre des fibres, respectivement de 12 et 14 μm . Ce tissage se traduit aussi par une différence d'épaisseurs des préformes à base de fibres Nicalon et Hi Nicalon S pour un même nombre de strates (respectivement de 3,2 et 2,8 mm).

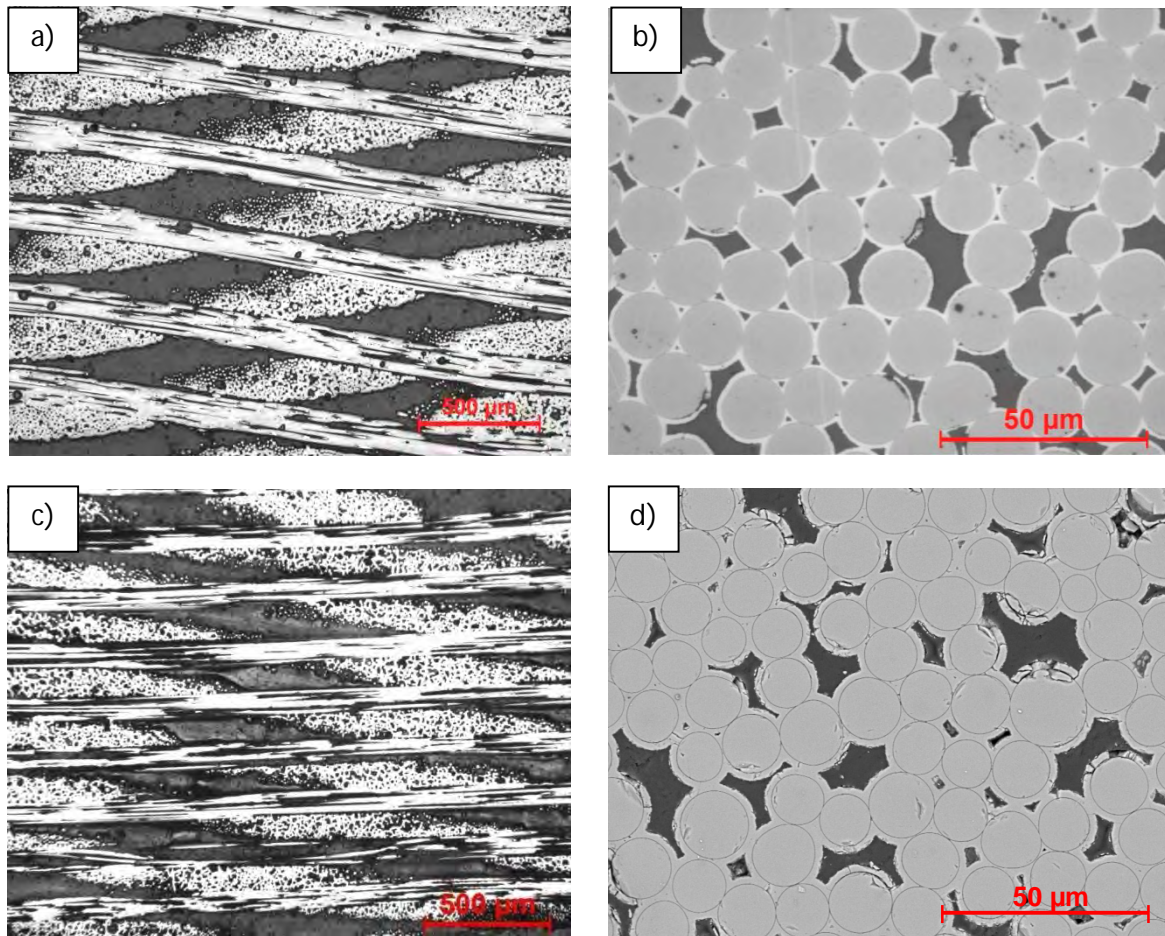


Fig.III.2. Clichés en microscopie optique de textures interlock consolidées SiC. Texture à base de fibres Nicalon : a) morphologie des pores inter-fils, b) porosité intra-fil. Texture à base de fibres Hi-Nicalon S : c) morphologie des pores inter-fils, d) porosité intra-fil (cliché MEB en électrons rétrodiffusés).

Les distributions en taille des pores obtenues en porosimétrie à mercure confirme la présence de ces deux familles distinctes : (i) une première correspondant aux porosités intra-fils compris entre 0,4 et 30 μm , et (ii) une seconde de 30 à 300 μm attestant de la présence de pores inter-fils (Figure III.3.a).

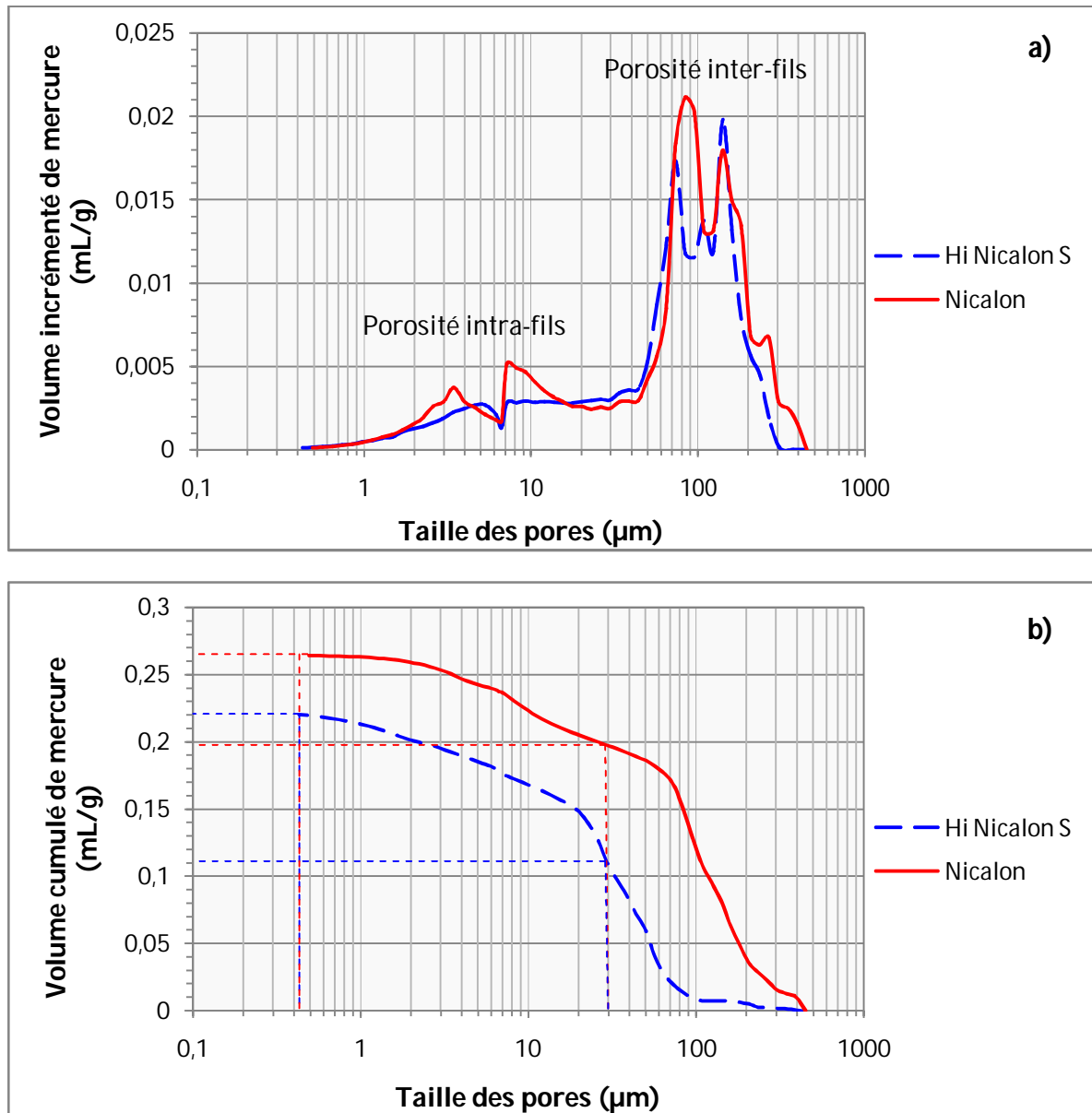


Fig.III.3. Analyse en porosimétrie mercure des textures interlock à base de fibres Nicalon et Hi Nicalon S : a) distribution en taille des pores (courbes de volume incrémenté de mercure), b) répartition des populations de pores (volume cumulé de mercure).

Les courbes de volume cumulé de mercure (Figure III.3.b) donnent la proportion des différentes familles de pores en présence. Pour cela, il faut repérer les valeurs de volume cumulé de mercure correspondant aux différentes tailles de porosités. Par exemple, pour la texture Hi-Nicalon S, la famille de porosités intra-fils correspond à un intervalle de 0,4 à 30 µm. Les valeurs de volume cumulé pour ces tailles de pores sont respectivement 0,22 et 0,12 mL/g d'échantillon. Ainsi, le pourcentage de porosité intra-fils en présence dans une texture Hi-

$$\text{Nicalon S vaut : } \frac{V(Hg)_{\max} - V(Hg)_{\text{mesuré}}}{V(Hg)_{\max}} \times 100 = \frac{0,22 - 0,12}{0,22} \times 100 = 45,5\%.$$

Le tableau ci-dessous récapitule les proportions des différentes familles de pores ouverts. Pour les deux textures, la porosité inter-fils est majoritaire.

Tab.III.2. Répartition en pourcentage des porosités intra- et inter-fils de textures interlock à base de fibres Nicalon et Hi Nicalon S.

Famille de pores	Intervalle de taille	Proportion des familles de pores (%)	
		Nicalon	Hi Nicalon S
Intra-fils	0,4-30 μm	24,5	45,5
Inter-fils	30-300 μm	75,5	54,5

II.2.2. Densités et porosités

Le taux de porosité et les densités, vraie et apparente, du matériau initial ont pu être évalués par trois méthodes différentes : (i) la porosimétrie à mercure, (ii) la pycnométrie à hélium, et (iii) la porosimétrie à eau (ou immersion).

Le porosimètre à mercure détermine la densité apparente à partir du volume de l'échantillon $V_{éch}$, estimé par la quantité de mercure introduit à 10^3 Pa (premier point d'acquisition) : $d_a = \frac{m_{éch}}{V_{éch}}$. Le taux de porosité ouverte est calculé à partir du volume cumulé de mercure introduit (équivalent au volume poreux V_p) et de celui de l'échantillon : $P_o = \frac{V_p}{V_{éch}}$. La densité vraie est ensuite calculée : $V_{solide} = V_{éch} - V_p$, d'où $d_v = \frac{m_{éch}}{V_{solide}}$.

Le pycnomètre à hélium donne accès au volume solide de l'échantillon ainsi qu'à la densité vraie du solide. Si l'échantillon possède une forme géométrique simple, le calcul du volume du matériau permet d'accéder à la densité apparente du matériau. Le taux de porosité est alors déterminé par la formule : $P_o = 1 - \frac{d_a}{d_v}$.

La méthode de mesure par imprégnation (ou porosimétrie à l'eau) permet d'accéder aux densités apparente (d_a) et vraie (d_v) et à la porosité (P_o) du matériau. L'échantillon est pesé avant immersion (m_o), en immersion après avoir rempli les porosités avec de l'eau (m_1) et après immersion (m_2). Les différentes valeurs sont calculées d'après les formules suivantes :

$$P_o = \frac{m_2 - m_o}{m_2 - m_1} \qquad d_a = \frac{m_o}{m_2 - m_1} \qquad d_v = \frac{m_o}{m_o - m_1}$$

Les mesures ont été effectuées sur plusieurs échantillons. Le *Tableau III.3* montre les résultats obtenus pour les deux textures à partir des trois méthodes.

Tab.III.3. Mesures des densités et porosités par différentes méthodes des textures interlock à base de fibres Nicalon et Hi Nicalon S.

Texture	Méthode	P_o (%)	d_a	d_v
Nicalon	Porosimétrie Hg	40,25 ± 1	1,53 ± 0,05	2,55 ± 0,05
	Pycnométrie He	51,47 ± 2,1	1,34 ± 0,1	2,76 ± 0,03
	Immersion eau	46,9 ± 1,3	1,44 ± 0,1	2,72 ± 0,1
Hi Nicalon S	Porosimétrie Hg	39,3 ± 1	1,77 ± 0,05	2,91 ± 0,05
	Pycnométrie He	48,67 ± 2,3	1,59 ± 0,1	3,11 ± 0,03
	Immersion eau	44,72 ± 1,4	1,66 ± 0,1	3,01 ± 0,1

Les mesures obtenues au pycnomètre hélium sont moins précises au vu de la différence entre la taille de l'échantillon et le volume de la cuve utilisé (35 cm³). Malgré l'utilisation d'un volume de comblement, l'écart est trop important par rapport à des méthodes plus précises comme la porosimétrie mercure. Même si cette méthode est non destructive et rapide à mettre en œuvre, elle est peu précise si le volume mort autour de l'échantillon dans la cuve est trop important : cette voie ne sera utilisée pour le calcul de porosité des matériaux élaborés qu'avec la mise en place d'un volume de comblement adapté à la géométrie de l'échantillon analysé. La méthode par immersion à l'eau sera généralement utilisée pour un contrôle rapide de la porosité comblée, et la porosimétrie mercure pour une analyse plus approfondie.

III. Sélection de l'élément d'alliage

Un inconvénient majeur du procédé RMI est qu'il entraîne la présence résiduelle de silicium libre. Dans un sens, la présence de silicium résiduel apporte une phase ductile plus déformable que SiC et sans apparition de surcontrainte d'origine thermique en raison de leurs coefficients de dilatation thermique proches (cf. *Tableau III.4*). En revanche, pour des applications à haute température, aucune utilisation n'est possible au-delà de 1400°C (température de fusion de Si), et les propriétés mécaniques (et tout particulièrement la résistance au fluage) diminuent à partir de 1200-1300°C. De plus, en milieu oxydant humide à haute température, la couche protectrice de silice formée par oxydation se dégrade en raison de la formation d'espèces volatiles, comme Si(OH)_x et SiO. Le procédé implique (i) l'oxydation du carbure de silicium (ou Si) pour former la

silice en surface, puis (ii) la réaction de la silice avec la vapeur d'eau pour former des espèces volatiles de silicium telles que SiO ou Si(OH)_x [Opila, 2003 ; Eaton *et al.*, 2000]. Ainsi, pour envisager une application à température élevée ($T \geq 1\,400^\circ\text{C}$) en milieu oxydant humide, il est essentiel de stabiliser la silice pour accroître la protection de surface et la durée de vie des matériaux.

III.1. Synthèse sur les éléments

De manière générale, les siliciures du type XSi₂ possèdent une conductivité thermique inférieure à celle du SiC. Parmi l'ensemble des siliciures existants, ceux présentant les conductivités thermiques les plus élevées sont donnés dans le *Tableau III.4*.

Tab.III.4. Comparatif des propriétés de quelques siliciures avec le silicium et le SiC.

Nature	Siliciure formé	Conductivité thermique (W/m.K)	Coef. de dilatation thermique (10^{-6} K^{-1})	Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	Densité
Si-Fe	FeSi ₂	65	16,7	1 220	4,9
Si-W	WSi ₂	50	6,3	2 165	9,75
Si-Mo	MoSi ₂	50	8,7	2 020	6,31
Si	-	60-80	4,6	1 410	2,34
SiC	-	>> 100	4,4	2 200	3,21

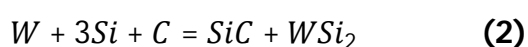
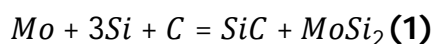
Malgré une conductivité thermique supérieure, la température de fusion de FeSi₂ est trop basse pour une application à $T > 1\,400^\circ\text{C}$. WSi₂ quant à lui, doit faire l'objet d'une étude préalable, puisque l'oxyde WO₃ formé à basse température (300-400 $^\circ\text{C}$) est connu pour être volatile dès 1 000 $^\circ\text{C}$ et donc non protecteur [Mohammadi *et al.*, 1979]. Pour finaliser le choix des matériaux, leur tenue à l'oxydation/corrosion devra être estimée. Pour compléter cette propriété, dans un premier temps, il s'agit d'élaborer un matériau modèle monolithique présentant une faible proportion de disiliciure. Ensuite, l'influence de ce composé (et l'oxyde formé) sur la tenue du matériau est à évaluer sous atmosphère oxydante humide à haute température. Les disiliciures concernés sont WSi₂ et MoSi₂. Par exemple, l'oxyde MoO₃, formé par oxydation de MoSi₂, est moins volatile et certainement plus protecteur que WO₃ formé par oxydation de WSi₂.

III.2. Elaboration de matériaux modèles sous forme de pastilles

III.2.1. Etude thermodynamique

La synthèse de matériaux monolithiques sous forme de pastille se fait en utilisant la technique de frittage flash, qui permet d'obtenir rapidement des matériaux denses. Une approche thermodynamique préalable, permettra d'identifier les phases formées dans des conditions données de température et de pression, et ainsi de sélectionner des compositions de matrices à tester [Hillig, Singh, 1992 ; Bhatt, Hebsur, 2000]. D'après les travaux menés par General Electric et la NASA, des compositions ont pu être relevées et serviront de point de départ pour les calculs thermodynamiques.

L'objectif visé concerne, dans les systèmes Mo-Si-C et W-Si-C, à définir des domaines de compositions permettant la formation des phases SiC et MoSi₂ ou WSi₂ avec un minimum de silicium résiduel. Le logiciel de simulation thermodynamique *Gemini 2* permet de réaliser des balayages en composition et en température au sein de ces systèmes selon les réactions suivantes :



L'état d'équilibre est lié à l'enthalpie libre ΔG (ou énergie de Gibbs) de formation des différentes phases susceptibles de se former, en accord avec une minimisation de l'énergie du système (Figure III.4).

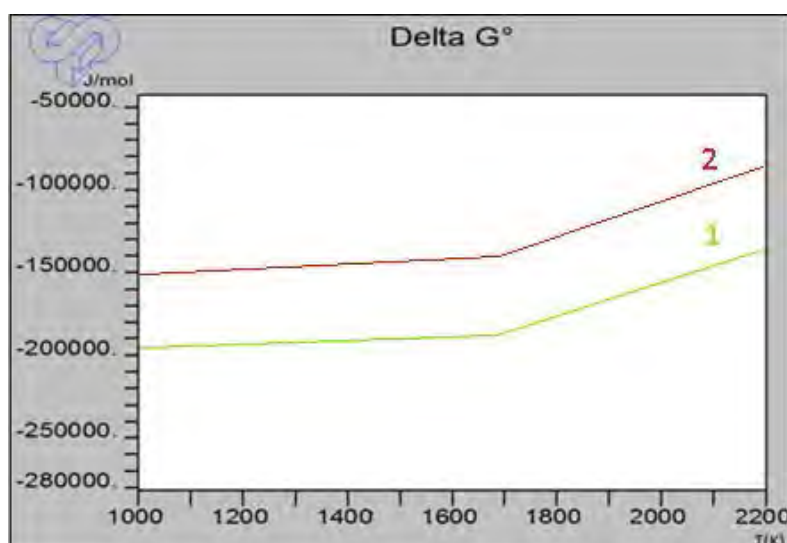


Fig.III.4. Courbe présentant l'enthalpie libre de formation des composés SiC et MoSi₂ (1) ou WSi₂ (2).

Les réactions possèdent toutes une enthalpie libre de formation négative, ce qui signifie qu'elles se produiraient spontanément dans les conditions données, si elles sont considérées séparément (les temps de réaction n'étant dictés que par la cinétique). En effet :

- ✓ Si $\Delta G^\circ < 0$: lorsque tous les produits et réactifs sont à l'état standard (c'est-à-dire dont l'activité vaut 1), la réaction tend à se produire. Cela ne veut pas dire qu'elle est totale, car au fur et à mesure de son évolution, les conditions se modifient et ne correspondent plus à l'état standard.
- ✓ Si $\Delta G^\circ > 0$: la réaction ne peut évoluer moyennant un apport d'énergie suffisant.

III.2.2. Etude sur matériaux monolithiques

a. Elaboration des pastilles

Le *Tableau III.5* présente les compositions sélectionnées suite aux balayages réalisées avec *Gemini 2*. Deux extrêmes sont à considérer en introduisant (i) une faible proportion de l'élément d'alliage, et (ii) une forte proportion, pour comprendre notamment l'influence de ces siliciures sur le comportement en atmosphère oxydante humide à haute température du matériau final.

Tab.III.5. Compositions retenues pour l'élaboration de pastilles par frittage flash.

N°	Proportions (%at.)			
	Mo	W	Si	C
1	16,23	-	58,11	25,66
2	3,95	-	51,24	44,81
3	-	25	35	40
4	-	3,95	51,93	44,03

Le frittage des systèmes sélectionnés (Mo-Si-C et W-Si-C) est peu répandu. Toutefois, des travaux portant sur le frittage de MoSi₂ par intégration de poudres de molybdène et de silicium, ont permis d'obtenir des données approximatives des conditions de frittage à appliquer : 1300°C

et 100 MPa [Cabouro *et al.*, 2007]. La Figure III.5 décrit le cycle de frittage utilisé pour la mise au point de ces matériaux.

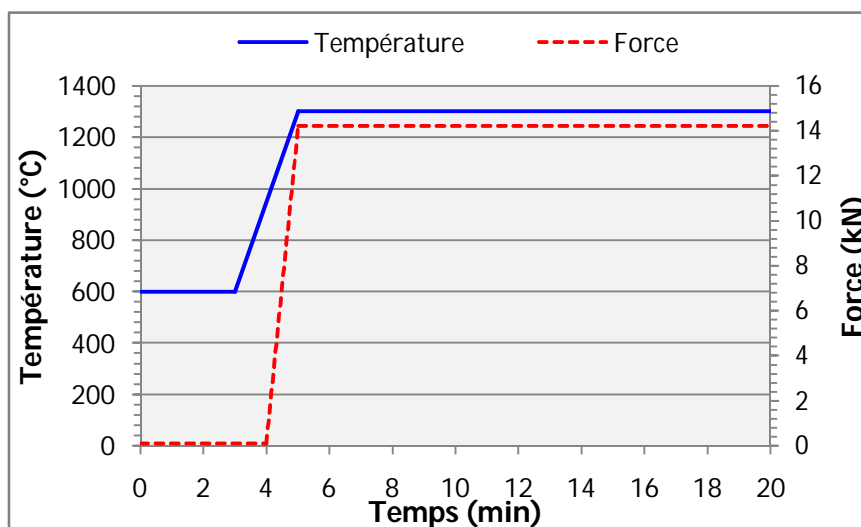


Fig.III.5. Cycle de frittage flash utilisé pour la synthèse de pastilles pour un matériau de diamètre $\varphi = 12$ mm et $P_{max} = 100$ MPa.

En raison de la fusion du silicium contenu dans les pastilles qui intervient à partir de 1 400°C, la consigne en température est fixée à 1 300°C. Cependant, lors du frittage flash, un échauffement localisé de la pastille peut faire varier la température de plus de 100°C par rapport à la consigne imposée. Après frittage, les pastilles subissent un traitement thermique similaire à celui réalisé lors du procédé RMI ($T > 1400^\circ\text{C}$) de manière à se rapprocher des équilibres des phases solides en présence dans les conditions futures d'élaboration des composites.

b. Analyse structurale

Suite au traitement thermique appliqué, les phases formées dans chaque échantillon sont identifiées en diffraction des rayons X. Un exemple de diffractogramme est présenté à la Figure III.6 (pastille n°2 avec faible taux de molybdène). Les phases en présence révélées sont les suivantes :

- Pour le système Mo-Si-C (pastilles n°1 et 2) : SiC, MoSi₂ et Mo₅Si₃
- Pour le système W-Si-C (pastilles n°3 et 4) : SiC, WSi₂, W₅Si₃ et WC

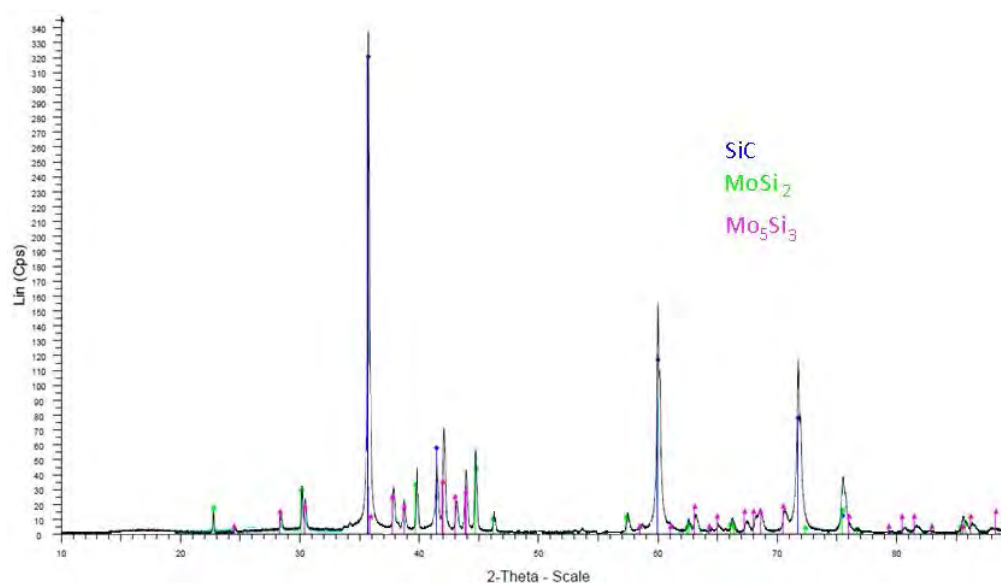


Fig.III.6. Diffractogramme après traitement thermique à $T > 1400^{\circ}\text{C}$ d'une pastille élaborée par frittage flash dans le système Mo-Si-C avec faible proportion de molybdène (pastille n°2).

D'après cette analyse, il apparaît que les phases formées ne sont pas en parfaite adéquation avec celles prévues par les équilibres thermodynamiques, et plus particulièrement pour le système W-Si-C. En effet, le logiciel *Gemini 2* fournit uniquement les phases stables en présence à température et pression données (système à l'équilibre thermodynamique), et ne tient pas compte des cinétiques de réaction. Ces conditions seront néanmoins conservées pour l'évaluation de la résistance de ces matériaux sous atmosphère oxydante humide. Les vitesses de formation des oxydes pourront être mesurées, ainsi que leur stabilité thermodynamique.

c. Essais de vieillissement sous air humide

La température envisagée pour l'utilisation des composite étant de l'ordre de 1400°C , le palier d'oxydation est fixé à cette température pour une durée de 100h au total découpée en plusieurs tronçons. Ces arrêts au cours du vieillissement permettent d'analyser les échantillons à divers stades du procédé (prise de masse, DRX...). Les phénomènes d'oxydation étant maximaux en début de vieillissement, les premiers paliers sont volontairement plus courts. La *Figure III.7* montre le cycle thermique d'oxydation réalisé.

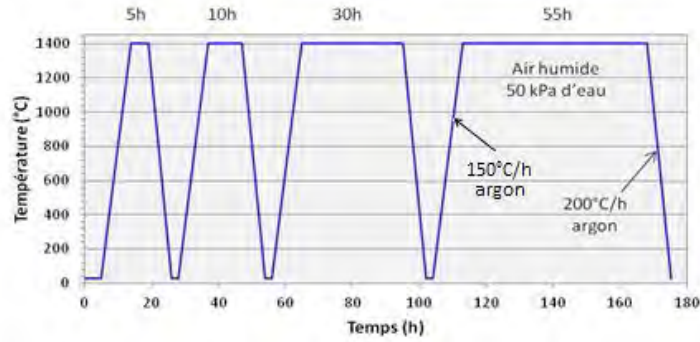


Fig.III.7. Cycle d'oxydation réalisé pour l'étude des pastilles élaborées par frittage flash dans les systèmes Mo-Si-C et W-Si-C.

Pour oxyder et corroder en même temps durant toute la durée du palier, le tube d'analyse du four est balayé par un mélange air/H₂O à hauteur de 50 kPa d'air et 50 kPa d'eau. Pour fixer la pression partielle d'eau, P_{H_2O} , l'air doit buller dans de l'eau à 85°C. Le débit total est fixé afin d'obtenir une vitesse des gaz de 5 cm/s en zone froide du four. Pour cela, il faut un débit d'air de $Q_{air} = 81,7 L/h$, auquel s'ajoute un débit équivalent d'eau $Q_{eau} = 81,7 L/h$ pour respecter la consigne $P_{H_2O} = 50kPa$ (cf. *Annexe 1*). Enfin, la montée en température se fait à 150°C/min et la descente à 200°C/min.

La courbe de variation de masse présentée à la *Figure III.8* montre bien ce phénomène : dès le premier palier, la perte de masse pour la pastille n°3 est importante en comparaison aux autres matériaux. Cette perte traduit une volatilisation des oxydes formés, et confirme donc que WO₃ est un oxyde volatil et non protecteur de surface. En revanche, lorsque la proportion initiale de tungstène est limitée (n°4), la perte de masse associée à la faible quantité de WO₃ volatilisé est compensée par un gain de masse lié à la formation plus importante de silice dès 1 000°C, qui est, quant à lui, plus protecteur dans ces conditions.

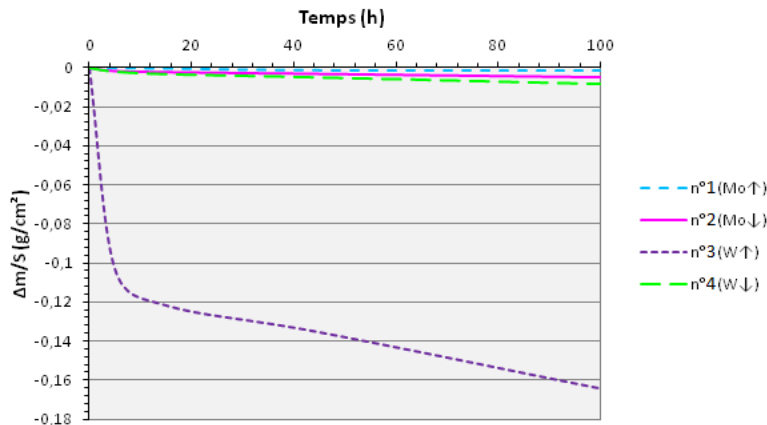


Fig.III.8. Variation de masse des pastilles élaborées par frittage flash au cours du vieillissement sous air humide ($v_{gaz} = 5 \text{ cm/s}$, $T = 1400^\circ\text{C}$, $P_{air} = P_{eau} = 50 \text{ kPa}$).

Après chaque palier d'oxydation, l'état de surface des pastilles est observé afin d'en apprécier la dégradation. La *Figure III.9* montre les clichés réalisés des matériaux à chaque stade d'oxydation. Il apparaît que la pastille possédant une forte proportion de tungstène (n°3) est dégradée dès 5 h d'oxydation. Ce phénomène est amplifié au cours du vieillissement pour atteindre un état partiellement décomposé après 100 h.

La présence de tungstène est néfaste pour la protection de ces matériaux en atmosphère oxydante humide à haute température, à moins d'en limiter la proportion pour permettre à la couche de silice de compenser la volatilisation de WO_3 . Or, dans le cadre de cette étude, l'un des objectifs principaux est de réduire la proportion de silicium résiduel après RMI en le fixant dans un composé réfractaire du type siliciure (XSi_2). Au vu des résultats précédents, il ne serait donc pas cohérent de poursuivre ces travaux avec le tungstène.

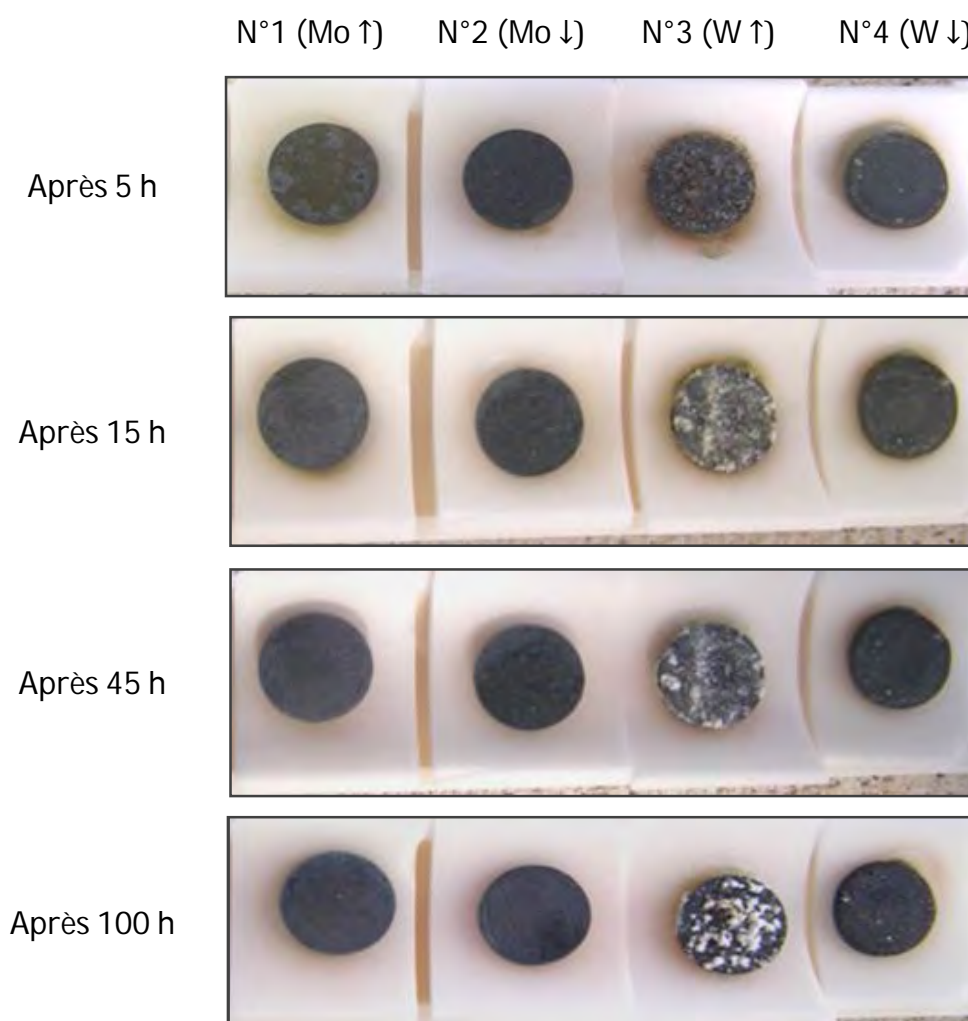


Fig.III.9. Photographies des pastilles à chaque stade d'oxydation ($v_{gaz} = 5 \text{ cm/s}$, $T = 1400^\circ\text{C}$, $P_{air} = P_{eau} = 50 \text{ kPa}$).

Le comportement des pastilles à base de molybdène est différent puisqu'après 100 h d'oxydation sous air humide, leur état de surface est peu dégradé et leur perte de masse limitée. La différence entre les matériaux n°1 et 2 se situe au premier palier de 5 h. Pour expliquer ce phénomène, il est nécessaire de comprendre le comportement de MoSi_2 en atmosphère oxydante corrosive. En effet, les oxydes formés, à savoir MoO_2 et MoO_3 , sont beaucoup moins stables que SiO_2 . Trois gammes de températures ont été identifiées pour l'oxydation de MoSi_2 [Grabke, Meier, 1995].

- **300-550°C** : dans cette gamme de températures, la volatilisation réduite des oxydes de Mo et une croissance plus lente de la silice empêchent le développement d'une couche continue protectrice en surface [Chou, Nieh, 1992].
- **600-1000°C** : cette gamme de température intermédiaire a été moins étudiée, mais il apparaît une transition entre oxydation protectrice et non protectrice. En effet, une couche de silice se forme mais ne protège pas totalement la surface : l'oxygène continue donc à diffuser par le biais de microfissures [Berztiss *et al.*, 1992].
- **1000-1400°C** : dans cette gamme de températures, la formation de silice est suffisante pour conférer au matériau une protection optimale. Les oxydes transitoires de Mo s'évaporent et permettent à la silice de croître dans une couche protectrice continue.

Ainsi, même pour la pastille n°1 (avec une proportion supérieure de MoSi_2), les oxydes MoO_2 et MoO_3 formés en quantité supérieure à la silice se volatilisent. Au cours du vieillissement, la proportion de SiO_2 formé croît (par oxydation de MoSi_2 mais aussi de SiC), laissant place à une couche de silice protectrice en surface permettant de palier la volatilisation des oxydes de molybdène. Finalement, dans la gamme de températures visées, la silice confère une protection suffisante. Le *Tableau III.6* résume les résultats des vieillissements sous atmosphère oxydante humide à 1400°C sur ces pastilles élaborés par frittage flash.

Tab.III.6. Récapitulatif des phases en présence dans les matériaux monolithiques modèles élaborés par frittage flash. Le terme « oxydes formés » indique les oxydes de molybdène et de tungstène.

Pastille	Phases en présence		Analyse
	Avant oxydation	Après oxydation	
N°1 (Mo ↑)	SiC	SiO ₂	Formation d'une couche de silice en surface.
N°2 (Mo ↓)	MoSi ₂ et Mo ₅ Si ₃	SiC MoSi ₂ et Mo ₅ Si ₃	
N°3 (W ↑)	SiC	SiO ₂ – WC – W	Volatilisation des oxydes formés. Couche SiO ₂ en surface, avec faible volatilisation des oxydes formés.
N°4 (W ↓)	WSi ₂ et W ₅ Si ₃ WC	SiC – SiO ₂ – WC – WSi ₂	

III.3. Application au procédé MI

Dans le procédé RMI, le silicium résiduel peut se recombinaer avec un élément métallique, comme le molybdène, initialement introduit dans la préforme de manière à former le disiliciure MoSi₂ plus réfractaire que le silicium. MoSi₂ est un composé intermétallique qui possède de nombreuses caractéristiques adaptées à des applications à haute température [Hillig, Singh, 1992 ; Messner, Chiang, 1990] :

- Bonne conductivité thermique ($\approx 50 \text{ W/m.K}$)
- Bonne tenue à l'oxydation à haute température
- Haut point de fusion ($\approx 2\,020 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Densité moyenne ($\approx 6,24$)

Comme évoqué précédemment, la conductivité thermique de MoSi₂ est inférieure à celle du SiC. Son introduction dans la matrice a donc pour unique objectif de limiter au maximum la présence de silicium libre, et non d'améliorer la conductivité thermique.

Plusieurs études ont déjà porté sur l'élaboration par RMI de composites à matrices SiC-MoSi₂. Parmi elles, les travaux de Singh et Behrendt ont porté sur l'infiltration d'alliages de silicium en faisant varier la proportion de molybdène de 1,7 à 3,2 %at. [Singh, Behrendt, 1995]. Les durées et températures des paliers d'infiltration ont été

balayées respectivement de 30 minutes à 2 heures et de 1 425 à 1 500°C. Cette méthode s'appuie sur le diagramme de phases binaire du système Mo-Si présenté en *Figure III.10*. Il apparaît qu'au-delà de 67 %at. de silicium (soit $\frac{2}{3}$ du mélange Mo-Si), les phases en présence sont MoSi₂ et Si. Pour une proportion de molybdène inférieure à 10 %at., la phase liquide s'enrichit en silicium, et plus particulièrement à la composition eutectique Mo₂Si_{98%}, la fusion du silicium entraîne la fusion de l'ensemble à une température autour de 1 400°C. Il est donc possible de procéder à une imprégnation liquide de MoSi₂ à une température compatible avec la RMI.

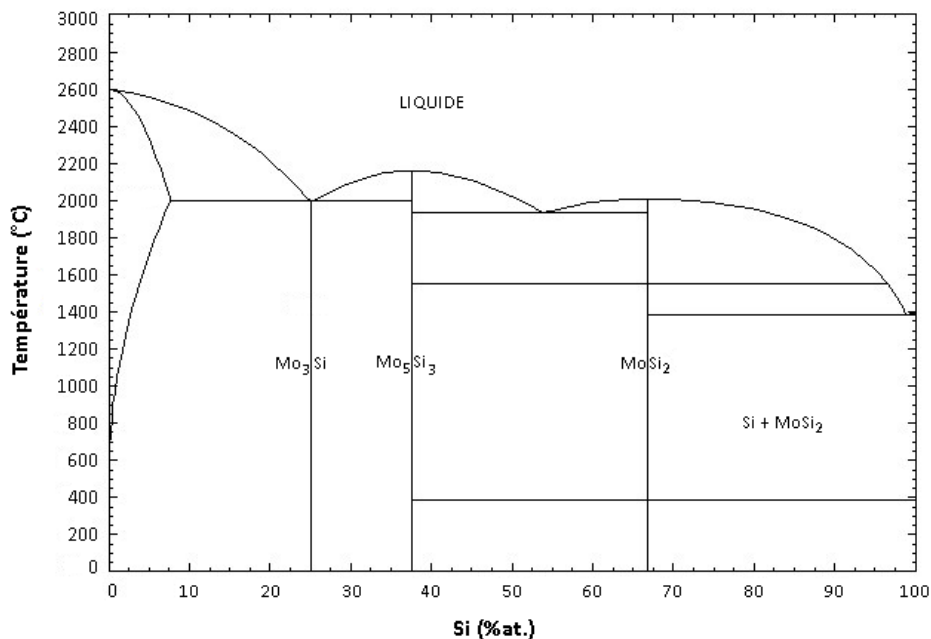


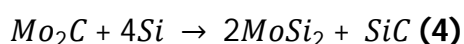
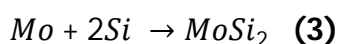
Fig.III.10. Diagramme de phase du système Mo-Si.

Par ailleurs, les travaux menés par *Bhatt* et *Hebsur* ont consisté à introduire préalablement à l'étape RMI, un mélange des poudres MoSi₂ et SiC en imprégnant des préformes avec une barbotine [**Bhatt, Hebsur, 2000**]. Contrairement à la méthode précédente, qui réduit la proportion de silicium résiduel à hauteur du taux de molybdène apporté, celle-ci ne favorise pas la réduction du silicium libre, puisque MoSi₂ est déjà présent dans la matrice.

Deux méthodes d'introduction de molybdène peuvent donc être envisagées : (i) la voie dite « alliage », qui consiste à imprégner les préformes fibreuses avec une suspension SiC puis à apporter un alliage Mo-Si lors de la RMI, et (ii) la voie dite « poudres », qui vise à imprégner directement les préformes avec un mélange de poudres à base de SiC + composé de Mo, puis à introduire le silicium liquide. Bien que

plus facile à mettre en œuvre, la première voie limite la proportion de molybdène pouvant être introduite en raison de la température de fusion complète de l'alliage. En effet, plus le taux de molybdène sera élevé, plus la température de fusion s'approchera de celle de MoSi_2 , à savoir environ 2 000 °C. Cette voie ne sera donc pas développée dans ce mémoire. La seconde méthode permettrait d'accroître le taux de molybdène introduit, et de réduire le silicium libre résiduel. Il s'agit d'identifier ce nouveau composé à base de molybdène pouvant être mélangé au SiC en vue d'une imprégnation des préformes fibreuses.

Le molybdène (Mo) ou le carbure de molybdène (Mo_2C) sont susceptibles de contribuer à la réduction de la quantité de silicium résiduel, comme le montre la réaction ci-dessous :



L'intérêt d'utiliser un carbure plutôt que l'élément métallique seul, est que sa décomposition conduit à la formation d'un siliciure et d'un carbure, ce qui consomme donc davantage de silicium résiduel.

IV. Sélection des phases MAX

Les phases MAX sont des composés hautes performances qui possèdent à la fois un caractère métallique et des propriétés proches de celles des céramiques, dans le sens où ils sont aptes à garder leur forme à très haute température. De plus, ils sont résistants à l'oxydation/corrosion et possèdent une bonne conductivité thermique (liée au caractère métallique des liaisons) [Eklund *et al.*, 2009]. Actuellement, plus de 50 phases MAX sont recensées. L'introduction de phases MAX permettrait d'améliorer la conductivité thermique de la matrice (caractère métallique), mais aussi la protection en atmosphère oxydante corrosive à haute température.

IV.1. Démarche et sélection des phases à étudier

Au vu du nombre de phases MAX existantes, il est nécessaire de sélectionner celles qui répondent au cahier des charges de cette étude, tant sur le plan des propriétés que du procédé d'élaboration. Après une présélection des phases suivant leur composition, leur toxicité et leur coût, 4 composés ont été retenus [Schieber, 2011] :

- **Ti₃SiC₂** : phase la plus courante avec un grand nombre de données bibliographiques disponibles.
- **Ti₃GeC₂** : phase proche de la précédente, mais plus coûteuse en raison de la présence de germanium.
- **Ti₂AlN** : phase à haute conductivité thermique. Il est à noter que de l'aluminium métallique peut rester présent dans la matrice (car non entièrement lié dans des composés). La température de fusion de l'aluminium est basse (600 °C), et son introduction abaisserait significativement la température de fusion du mélange [Liu, 2011].
- **Mélange Ti₃SiC₂/Ti₃AlC** : ce mélange faciliterait l'élaboration des matériaux, mais le même problème que précédemment peut être rencontré avec l'aluminium s'il n'est pas fixé avant fusion.

Une première étude vise à élaborer des matériaux monolithiques sous forme de pastilles (i) d'abord par frittage flash pour obtenir une phase « pure », (ii) puis par frittage réactif, selon un traitement thermique similaire à celui utilisé pour la RMI ($T \geq 1400^\circ\text{C}$), pour obtenir une phase « réelle » (mélange de phases à l'équilibre à cette température). La démarche expérimentale est détaillée à la *Figure III.11*. Les caractérisations des phases « pures » conduisent à une première sélection par comparaison des propriétés des différents matériaux. L'obtention de phases « réelles » permet de vérifier la faisabilité du procédé, c'est-à-dire la synthèse des phases MAX voulues par le procédé d'élaboration RMI.

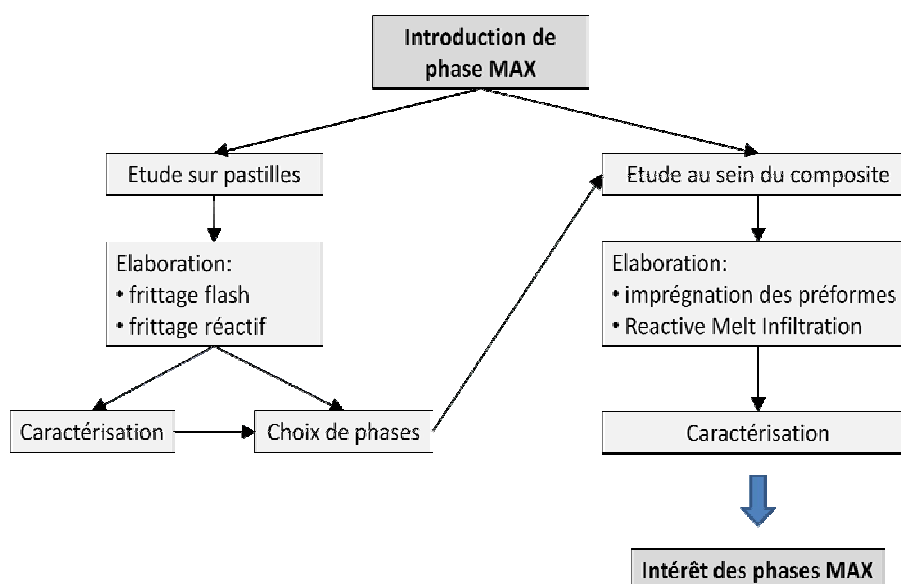


Fig.III.11. Schéma présentant la démarche suivie pour montrer l'intérêt des phases MAX pour l'application visée.

IV.2. Etude sur matériaux monolithiques

IV.2.1. Phases MAX synthétisées par frittage flash

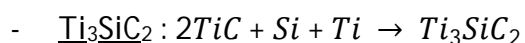
a. Mise en forme des pastilles

Une étude bibliographique préliminaire sur la synthèse par frittage flash des phases concernées a été menée afin de déterminer les cycles de frittage optimisés pour chaque composition de manière à assurer l'obtention d'une phase « pure ». Les poudres utilisées pour les mélanges sont détaillées dans le *Tableau III.7*.

Tab.III.7. Granulométrie des poudres utilisées pour la synthèse par frittage flash de matériaux monolithiques sous forme de pastilles.

Poudre	Ti	Si	Al	Ge	TiC	AlN	SiC
d ₅₀ (µm)	44	10	< 10	NC	2	< 10	0,8

Afin de garantir une bonne homogénéité des mélanges réactionnels, un petit mélangeur (Retsch MM200) est employé. Le choix des bols et billes s'est porté logiquement sur le carbure de tungstène. Les mélanges sont réalisés en proportions stœchiométriques afin de se placer dans les cas les plus favorables pour que les réactions suivantes se produisent :



- $Ti_3GeC_2 : 2TiC + Ge + Ti \rightarrow Ti_3GeC_2$
- $Ti_2AlN : 2Ti + AlN \rightarrow Ti_2AlN$
- $Ti_3SiC_2 / Ti_3AlC_2 : 2TiC + Si + Ti \rightarrow Ti_3SiC_2$ et $2TiC + Al + Ti \rightarrow Ti_3AlC_2$

Les différents cycles de frittage (T, P) s'avèrent très semblables d'une phase à l'autre et sont caractérisés par les conditions suivantes :

- Un moule/piston en graphite de diamètre intérieur de 10 mm (hauteur pastille 3 mm)
- Un vide de l'ordre de 10^{-3} Pa
- Une pression constante sur le piston comprise entre 30 et 50 MPa
- Une étape de montée en température de 50 à $100^\circ\text{C}/\text{min}$
- Un palier sous pression en température de 5 à 15 min aux alentours de 1300°C .

A titre d'exemple, le cycle appliqué pour la synthèse de Ti_3SiC_2 est présenté sur la *Figure III.12*, les autres cycles sont détaillés en *Annexe 2*.

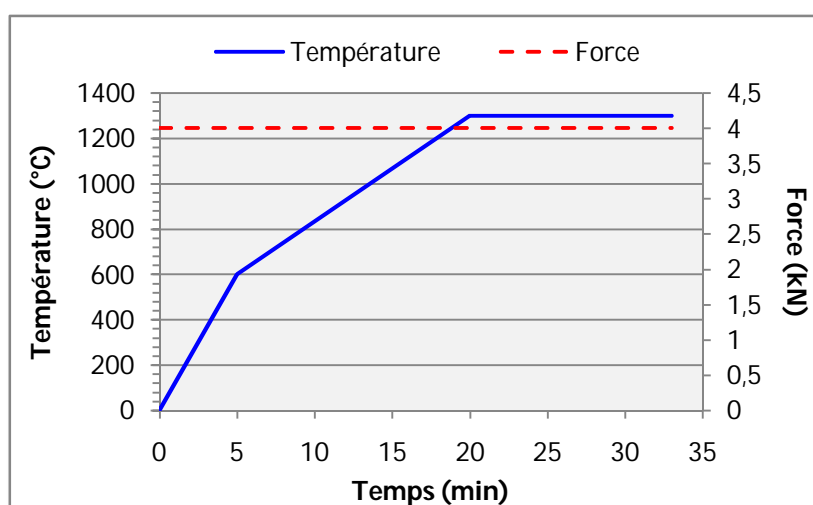


Fig.III.12. Cycle appliqué pour la synthèse de Ti_3SiC_2 par frittage flash.

b. Caractérisation des pastilles

L'identification des phases formées lors du frittage flash a été réalisée par diffraction des rayons X. Le *Tableau III.8.* récapitule les résultats extraits des diffractogrammes. L'ensemble des diffractogrammes est présenté en *Annexe 3*.

Tab.III.8. Identification par DRX des mélanges de phases formées par frittage flash en se plaçant dans des domaines de compositions en accord avec la stœchiométrie des phases MAX.

Phase MAX visée	Phases formées
Ti_3SiC_2	$Ti_3SiC_2 + TiC$
Ti_3GeC_2	$Ti_3GeC_2 + TiC$
Ti_2AlN	Pas de phase MAX
Ti_3SiC_2 / Ti_3AlC_2	Faible proportion de Ti_3SiC_2

Les résultats escomptés pour les phases visées Ti_2AlN et Ti_3SiC_2 / Ti_3AlC_2 ne sont pas atteints, puisque les phases pures n'ont pas été synthétisées. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'aluminium non lié dans un composé réfractaire, par sa fusion et son écoulement le long du substrat. Par souci de gain de temps et de coût (germanium), il est plus pertinent de concentrer la poursuite des travaux sur Ti_3SiC_2 . Il s'agit d'optimiser le mélange réactionnel pour conduire à la synthèse d'un maximum de phase MAX, puis de vérifier sa formation au cours d'un cycle de frittage réactif identique à celui utilisé pour le procédé RMI. Enfin, des essais de vieillissement sous air humide permettront de statuer sur l'intérêt de Ti_3SiC_2 pour l'application visée, par rapport à sa résistance à l'oxydation/corrosion à une température supérieure à 1 400°C.

IV.2.2. Ti_3SiC_2 synthétisé par frittage réactif

a. Principe du frittage naturel réactif

Le frittage peut être décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur [Bernache-Assolant, Bonnet, 2010]. Au cours de cette transformation, la forme de la pièce est conservée, son volume en général diminue (phénomène de retrait). La consolidation du compact s'effectue par la formation de liaisons entre les grains : s'il y a fusion au cours du frittage, celle-ci ne peut être que très localisée afin de conserver une cohérence à l'ensemble de la pièce.

Contrairement au frittage flash (où la pastille est formée au cours du cycle thermique par l'application d'une pression uniaxiale), la pastille est mise en forme avant l'étape de frittage. La pièce ainsi préparée est ensuite consolidée et densifiée par le traitement thermique sans contrainte mécanique, sous air ou sous atmosphère contrôlée : frittage naturel

Dans le cas le plus général, si après frittage le matériau a la même composition chimique que la poudre initiale, il s'agit de **frittage non réactif**. Dans le cadre de cette étude, la poudre initiale est composée d'un mélange d'au moins deux composés chimiques : le traitement thermique permet alors, d'une part de former un nouveau composé chimique, d'autre part de densifier ce nouveau matériau : il s'agit alors de **frittage réactif**, qui sera principalement utilisé pour la mise en forme des pastilles céramiques.

b. Optimisation du mélange réactionnel

La formation d'un composé préférentiellement à un autre dépend des proportions de réactifs introduites en accord avec les équilibres des phases décrits dans les diagrammes de phases. Afin de limiter au maximum la présence de phases non désirées (TiC et/ou TiSi₂), le mélange réactionnel initial a été modifié en accord avec le diagramme de phases du système Ti-Si-C présenté à la *Figure III.13*. Par exemple, pour un ratio TiC/Si : 3/2 uniquement, la phase Ti₃SiC₂ sera formée, alors que pour un ratio TiC/Si : 1/3, ce sera la phase TiSi₂.

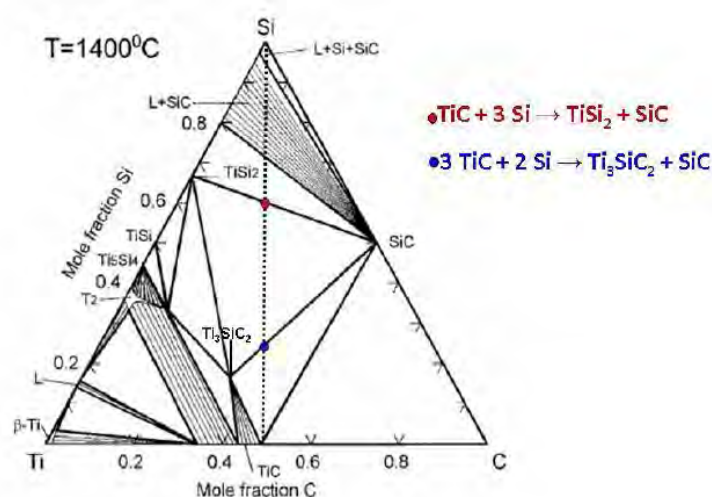
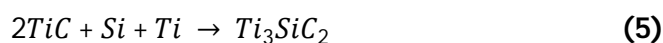
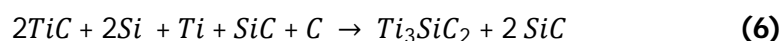


Fig.III.13. Diagramme de phases ternaire du système Ti-Si-C à 1400°C.

Afin de favoriser la synthèse de Ti₃SiC₂ par rapport au SiC, du titane doit être introduit. Le mélange initial pour former Ti₃SiC₂ a été réalisé en proportions stœchiométriques **(5)**. Un autre mélange tient compte des conditions d'élaboration du composite. En effet, du SiC et du C sont préalablement introduits dans la préforme par le biais d'une barbotine. Il s'agit donc de tenir compte de ces composés pour former Ti₃SiC₂ **(6)** :





Le traitement thermique de frittage naturel appliqué est similaire à celui utilisé pour l'introduction de silicium fondu, à savoir que les pastilles subissent un palier en température à $T > T_f(Si) = 1410^\circ C$. En suivant les proportions **(1)** et **(2)**, les analyses en diffraction des rayons X n'ont révélé que la présence de TiC pur. Sa présence montre que la réaction n'a pas eu lieu avec le silicium : l'absence de Si après le frittage est le résultat de sa forte volatilisation à partir de $1200^\circ C$. Pour compenser cette volatilisation :

- La part de Si dans le mélange réactionnel doit être augmentée : les proportions ne sont donc plus stœchiométriques.
- Un lit de Si peut être mis en place pour charger l'atmosphère du four en Si et ainsi diminuer la volatilisation du Si des échantillons.

Le *Tableau III.9* présente les nouvelles compositions de pastilles préparées avec excès de silicium par frittage naturel réactif (n°2 à 6). Ces pastilles sont comparées à la phase quasi-pure obtenue par frittage flash (n°1).

Tab.III.9. Sélection des pastilles élaborées par frittage flash et frittage naturel réactif (selon le cycle de RMI) avec ajout de silicium dans le mélange réactionnel pour former Ti_3SiC_2 .

Echantillon	Type de frittage	Mélange réactionnel	Ti_3SiC_2 (% mass.)
1	Frittage flash	$2TiC + Si + Ti$	79
2	Frittage réactif	$2TiC + Si \times 4 + Ti$	20
3		$2TiC + 2Si \times 4 + Ti + SiC + C$	50
4		$3TiC + 3Si \times 4 + C + SiC$	85
5		$2TiC + Si \times 8 + Ti$	~ 99
6		$2TiC + 2Si \times 8 + Ti + SiC + C$	~ 99

En multipliant par 8 la proportion de silicium initiale (n°5 et 6), les analyses DRX ont révélé une phase Ti_3SiC_2 quasi-pure ($\approx 99\%$ mass), comme le montre le diffractogramme ci-dessous :

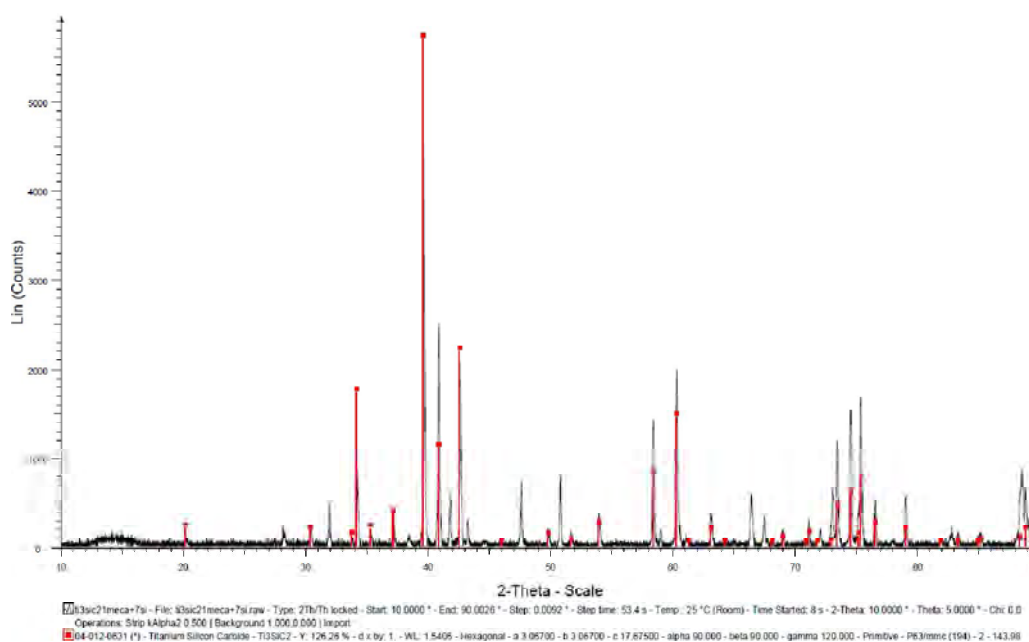


Fig.III.14. Diffractogramme après frittage réactif de l'échantillon de composition initiale $2TiC + Si + Ti$ avec $Si \times 8$ (appelé n°5). Traces de TIC.

c. Essais de vieillissement sous air humide

La température de palier est fixée à $1200^{\circ}C$, ce qui correspond à une température inférieure à celle prévue pour l'utilisation du composite ($T > 1400^{\circ}C$). Ce choix a été motivé en raison des fibres céramiques utilisées (Nicalon), qui se dégradent à partir de $1000^{\circ}C$. L'objectif final étant de procéder aux mêmes essais sur composites, la température de consigne a été revue à la baisse. L'ensemble des conditions du cycle de vieillissement reste ensuite identique à celui utilisé pour les pastilles à base d'éléments d'alliages (Mo et W) détaillé précédemment dans ce chapitre.

























Les 6 échantillons ont été pesés initialement, puis après chaque palier. Les résultats sont rassemblés au sein du *Tableau III.10*. L'ensemble des échantillons présente un gain de masse compris entre 18 et 60 % après 15h d'oxydation/corrosion. Seul l'échantillon n°5 présente une variation de masse réduite d'environ 1,37%.

Tab.III.10. Evolution de la masse des échantillons de Ti_3SiC_2 au cours de l'étude de corrosion/oxydation.

Temps	$\Delta m/m_0$ (%)					
	1	2	3	4	5	6
Après 5h	10,37	48,08	46,93	16,05	1,20	13,79
Après 15h	18,03	59,62	56,87	33,20	1,37	19,53
Après 38h	29,47	68,62	59,57	49,16	1,53	26,29
Après 100h	42,46	71,41	61,80	52,62	1,75	41,10

L'état de surface des échantillons n° 2, 3 et 4 (proportion Si x 4) est modifié dès 5h de palier avec une forte variation de volume (*Figure III.15*) : ces pastilles, plus concentrées en TiC sont sensibles à l'oxygène. Une dégradation plus faible est observée pour les pastilles n°1, 5 et 6, mais seul l'échantillon n°5 apparaît que très peu dégradé.

Fig.III.15. Photographies des échantillons Ti_3SiC_2 à chaque étape du vieillissement sous air humide ($T = 1200^\circ C, P_{air} = P_{eau} = 50 \text{ kPa}$).

Echantillons	1	2	3	4	5	6
Avant l'essai						
Après 5h						
Après 15h						
Après 100h						

Il apparaît qu'après 100h de vieillissement sous air humide à $1200^\circ C$, la pastille n°5 ne présente pas d'oxyde de titane en surface, contrairement à ce qui pourrait être attendu suite à ces essais. Le diffractogramme ci-dessous montre l'échantillon n°5, très peu dégradé après 100h de traitement.

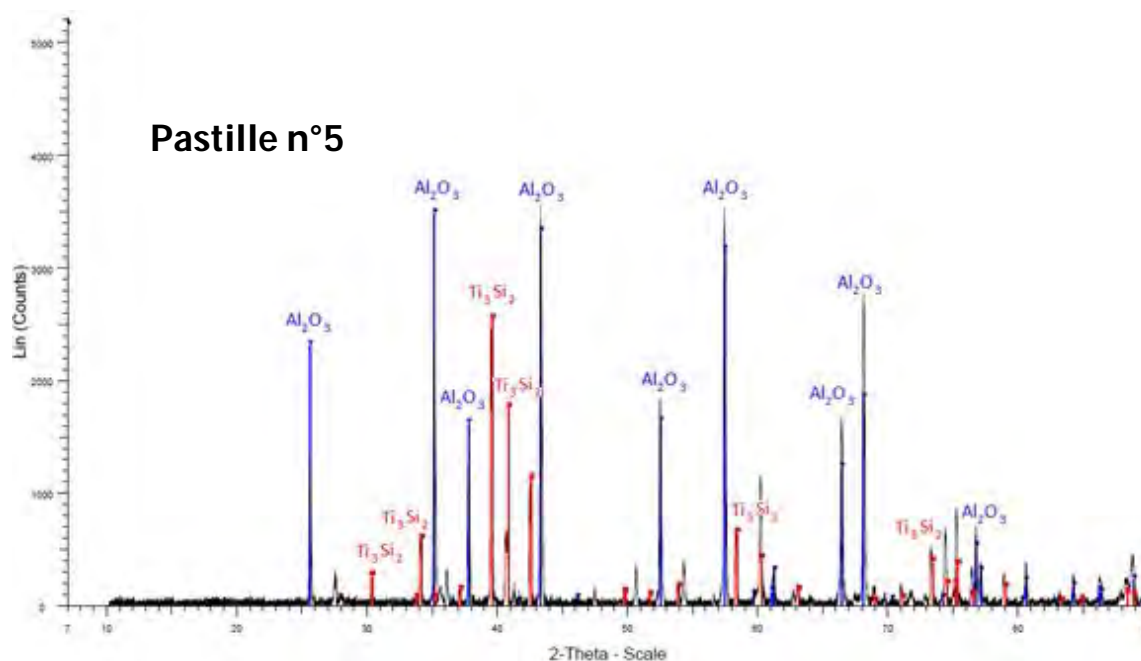


Fig.III.16. Diffractogramme de la pastille n°5 après 100h de vieillissement à 1200°C.

En revanche, la présence d' Al_2O_3 traduit une réaction avec les supports d'alumine sur lequel ont été déposées les pastilles, même si l'analyse a été réalisée sur la face opposée. Une hypothèse pourrait conduire à réviser les conditions opératoires qui pourraient ne pas être suffisamment sévères pour oxyder Ti_3SiC_2 (température, durée...). Cependant, suivant les résultats obtenus, il paraît pertinent de poursuivre les recherches sur Ti_3SiC_2 .

Cette étude a montré la possibilité de synthétiser Ti_3SiC_2 par frittage flash. Des travaux menés par la suite ont consisté à introduire cette phase au sein de la matrice en la formant in-situ. Plusieurs axes de recherche ont été envisagés à titre exploratoire. L'ensemble des travaux réalisés est présenté en détails en *Annexe 4*.

V. Conclusion sur la sélection des matériaux

La première partie de ce chapitre présente les préformes à base de fibres SiC utilisées dans le cadre de cette thèse. Le tissage choisi est de type interlock pour l'homogénéité en taille et en distribution des pores. Les textures de fibres Nicalon servent à la mise au point du procédé, mais leur faible stabilité à haute température conduit à s'intéresser à la fibre Hi Nicalon S pour l'optimisation du procédé d'élaboration des composites.

La seconde partie de ce chapitre détaille l'ensemble des études qui ont été menées pour sélectionner les matériaux en fonction de l'adéquation entre leurs propriétés et les exigences du cahier des charges et avec le procédé d'élaboration. Le tableau ci-dessous récapitule les différents matériaux et poudres sélectionnés pour cette étude.

Tab.III.11. Récapitulatif des poudres et matériaux sélectionnés pour l'élaboration de composites par voie MI.

	Matériau de référence	Introduction de carbone	Introduction de molybdène	Etude des phases MAX
Imprégnation	SiC	SiC-C	SiC-Mo ₂ C SiC-C-Mo ₂ C	SiC/TiC-Ti
MI/RMI	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium

Chapitre 4 :

Mise en suspension de poudres céramiques

I.	POUDRES CERAMIQUES RETENUES	88
I.1.	Le carbure de silicium (SiC)	89
I.2.	Le noir de carbone (C)	90
I.3.	Le carbure de molybdène (Mo ₂ C)	92
I.4.	Résumé des principales caractéristiques des poudres retenues	94
II.	STABILISATION D'UNE BARBOTINE DE CARBURE DE SILICIUM (SiC)	94
II.1.	Choix du couple solvant/dispersant	94
II.1.1.	<i>Le solvant</i>	94
II.1.2.	<i>Le dispersant</i>	95
II.2.	Principes de stabilisation	95
II.2.1.	<i>Comportement du SiC en milieu aqueux</i>	95
II.2.2.	<i>Action des dispersants sur la mise en suspension de particules de SiC</i>	96
II.2.3.	<i>Sélection du dispersant parmi PEI et TMAH</i>	98
II.3.	Stabilisation d'une suspension SiC concentrée	98
II.3.1.	<i>La calcination de la poudre SiC</i>	98
II.3.2.	<i>Mise au point d'une suspension SiC concentrée</i>	102
II.4.	Stabilisation d'une suspension SiC moyennement concentrée	105
II.4.1.	<i>Mise au point de la barbotine</i>	105
II.4.2.	<i>Caractéristiques de la barbotine</i>	105
III.	STABILISATION D'UNE BARBOTINE SiC-C	107
III.1.	La suspension C	107
III.2.	Préparation d'une barbotine mixte SiC-C	110
III.3.	Caractéristiques de la suspension SiC-C	114
IV.	MISE EN SUSPENSION DE Mo₂C	116
IV.1.	Sélection des paramètres initiaux	116
IV.2.	Caractéristiques de la suspension SiC-C-Mo ₂ C	118
V.	CONCLUSION	119

L'élaboration de matériaux composites par voie *slurry cast MI* implique deux étapes : (i) l'imprégnation de préformes fibreuses avec une suspension colloïdale, et (ii) la densification finale avec du silicium fondu. La première étape impose l'utilisation de barbotines stables pour parvenir à combler un maximum de la porosité des préformes fibreuses, pour cela la suspension doit présenter un minimum de viscosité, un potentiel zêta le plus élevé possible (en valeur absolue), et un début de sédimentation supérieure à 2h, durée nécessaire à l'imprégnation.

Dans ce cadre, une suspension de référence à base de carbure de silicium a été mise au point et stabilisée pour répondre aux exigences des deux méthodes d'imprégnation utilisées, le transfert sous vide et l'absorption de poudres submicroniques. La première impose l'emploi d'une barbotine très concentrée : il s'agit donc de trouver un compromis entre la charge et la viscosité. La seconde méthode nécessite une concentration en poudre inférieure, mais une sédimentation la plus faible possible afin d'éviter l'accumulation de la poudre en surface de la préforme.

A cette suspension de référence à base de SiC vient ensuite s'ajouter le carbone, introduit dans l'objectif de diminuer la proportion de silicium libre résiduel après l'étape de RMI. La présence de SiC dans l'ensemble de la porosité permet aussi de combler un maximum de la porosité, tout en facilitant la montée capillaire du silicium liquide dans le matériau. Afin d'assurer l'homogénéité du mélange, le carbone est introduit dans les porosités de la préforme par le biais d'une suspension mixte SiC-C qui est préparée par mélange des barbotines stables SiC et C.

Enfin, du carbure de molybdène est introduit dans cette suspension mixte SiC-C pour : (i) diminuer la diminution de la proportion de silicium libre après l'étape de MI par recombinaison en composés réfractaires MoSi_2 et SiC, (ii) améliorer le mouillage par le silicium liquide, et (iii) augmenter la protection en atmosphère oxydante humide à haute température.

Ce chapitre présente les principales caractéristiques des poudres retenues pour l'élaboration des composites par voie RMI, ainsi que les données bibliographiques disponibles sur le comportement de ces poudres en suspension. Enfin, la démarche et les résultats de la stabilisation des suspensions SiC, SiC-C et SiC-C-Mo₂C sont détaillés dans ce chapitre.

I. Poudres céramiques retenues

La composition des poudres employées pour la mise au point de barbotines sont sélectionnées en fonction des phases souhaitées se former lors de l'étape de RMI. Afin d'assurer une homogénéité d'une suspension mixte de plusieurs matériaux pulvérulents, la taille des particules se doit d'être du même ordre de grandeur. Ainsi, une gamme submicronique ($d_{50} < 1 \mu\text{m}$) permet à la fois d'atteindre les petites porosités de la préforme, tout en s'affranchissant des contraintes liées à la manipulation de poudres nanométriques. La démarche de ce travail est détaillée à la Figure IV.1.

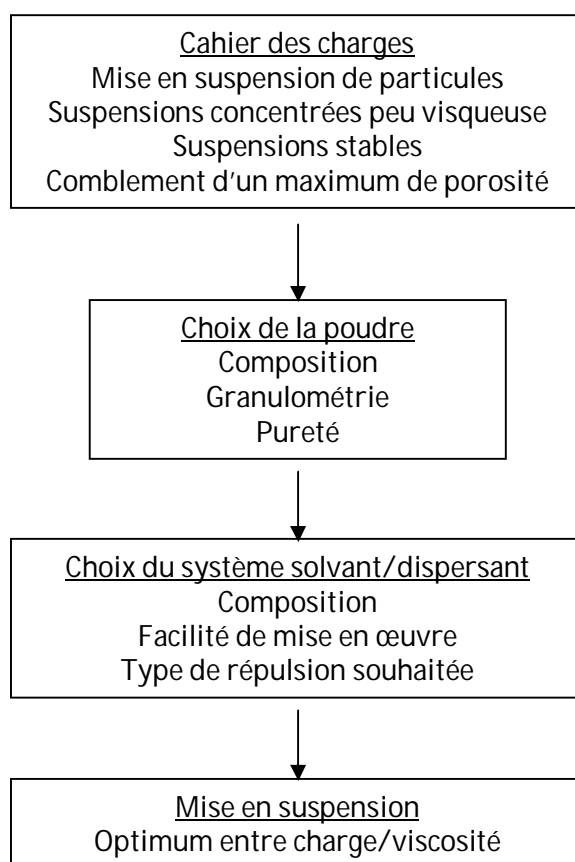


Fig.IV.1. Démarche de travail pour la mise en suspension de particules.

I.1. Le carbure de silicium (SiC)

La poudre de carbure de silicium est la référence du matériau à matrice SiC-Si. Le carbure de silicium est un composé largement répandu dans les applications électroniques puisqu'il est

chimiquement inerte [Bhatnagar, Baliga, 1993]. C'est un polymorphe qui cristallise sous deux formes principales : SiC- α (hexagonal) et SiC- β (cubique). Le SiC- α est le polymorphe le plus couramment rencontré, mais l'utilisation commerciale du SiC- β s'est répandue depuis une vingtaine d'années. Le tableau ci-dessous présente les principales propriétés de ces deux polymorphes.

Tab. IV.1. Principales propriétés du SiC- α et SiC- β [Bakin, 2006]

	SiC- α	SiC- β
Structure cristalline	Hexagonale	Cubique
Paramètre de maille (Å)	3,07 / 15,11	4,36
Densité (g/cm³)	3,21	3,21
Module de Young (GPa)	220	250
Conductivité thermique (W/m.K)	490	360
Point de décomposition (°C)	2200°C	2200°C

La poudre ainsi sélectionné se situe dans la gamme submicronique, avec un diamètre moyen de 0,8 μm . Les données fournisseurs sont indiquées dans le *Tableau IV.2*.

Tab.IV.2. Données fournisseur sur la poudre SiC HC-Starck grade BF-12.

Donnée	Unité	Valeur
SiC- β	%	95,7 \pm 0,7
Si libre	%	0,1
C total	%	30,1 \pm 0,4
O	%	1,3 \pm 0,2
Al	%	0,02
Fe	%	0,01
Surface spécifique	m ² /g	11,4 \pm 1,2
D _{10%}	μm	0,26
D _{50%}	μm	0,8
D _{90%}	μm	1,8

I.2. Le noir de carbone (C)

Le carbone peut être ajouté dans la suspension de carbure de silicium afin de recombinaison en SiC une partie du silicium résiduel lors de l'étape de RMI. Un carbone pulvérulent classiquement

utilisé pour les suspensions est le noir de carbone. Il appartient à une forme amorphe ou mal cristallisée du carbone (alors que le diamant par exemple correspond à une forme cristalline). Il est principalement utilisé comme agent de renforcement dans les produits en caoutchouc, les peintures, les céramiques ou encore les batteries à piles sèches.

Cette matière est considérée comme un colloïde : les noirs de carbone se présentent sous forme de poudres inodores formées de carbone élémentaire (> 97%) obtenu industriellement (combustion incomplète d'hydrocarbures). Ils peuvent aussi contenir des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre liés chimiquement. Les noirs de carbone contiennent de faibles quantités de sous-produits adsorbés en surface (hydrocarbures aromatiques polycycliques et dérivés nitrés et soufrés). Ils sont insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques. Le *Tableau IV.3* indique quelques caractéristiques des noirs de carbone.

Tab.IV.3. Principales caractéristiques physico-chimiques du noir de carbone.

Masse molaire (g/mol)	12
Point de sublimation (°C)	3 550
Point d'ébullition (°C)	4 200
Densité	1,8 à 2,1
Surface spécifique (m²/g)	10 à 500

La poudre de noir de carbone est constituée de particules sphériques de très petite taille (de 100 à 500 nm) qui s'agglomèrent en agrégats (de 0,1 à 0,8 µm), comme le montre la *Figure IV.1* [ICBA, 2004]. L'origine de l'agglomération des particules de noir est mal connue. Les nodules sphériques élémentaires de noir de carbone sont des solides mal cristallisés formant des agrégats désordonnés qui peuvent constituer par coalescence des grappes complexes (amorphe).

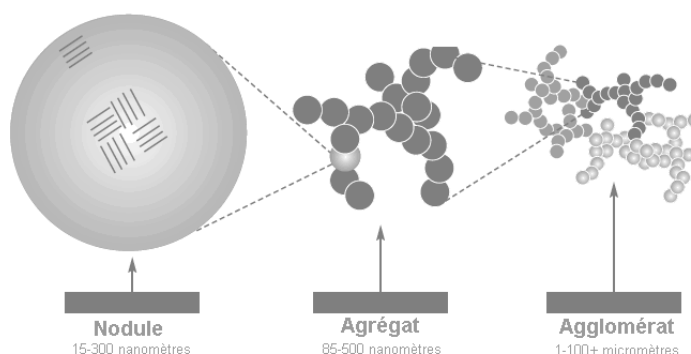


Fig.IV.1. Séquence du développement de la structure [ICBA, 2004].

Le noir de carbone classiquement utilisé pour l'imprégnation de préformes fibreuses est le Luvomaxx N-991 commercialisé par Lehmann & Voss (Allemagne) [Dekeyrel, 2010]. Le diamètre moyen des particules est donné autour de 0,6 μm selon le fournisseur, mais plutôt autour de 0,8 μm selon les mesures réalisées sur cette poudre. Cette valeur reste homogène avec la taille des grains de SiC étudié précédemment. Il est essentiel que les poudres utilisées aient une granulométrie similaire pour faciliter la mise en suspension (homogénéité des surfaces spécifiques et encombrement stérique), mais aussi pour l'imprégnation des préformes (accès aux petites porosités).

I.3. Le carbure de molybdène (Mo_2C)

L'introduction préalable de Mo_2C dans les porosités de la préforme fibreuse permet de recombinaison une partie du silicium libre résiduel lors du procédé RMI en deux composés réfractaires MoSi_2 et SiC. Le carbure de molybdène peut exister sous de nombreuses formes cristallines dont les plus communes sont $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (orthorhombique) et $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (hexagonal). Jusqu'en 1963, la phase $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ a été considérée comme étant hexagonale, mais grâce à la diffraction des neutrons, elle a été indexée comme ayant une structure cristalline orthorhombique [Parthe, Sadagopan, 1963]. L'agencement des atomes de molybdène dans la phase $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ suit une structure hexagonale légèrement modifiée, avec des atomes de carbone insérés dans les vides octaédriques. La coordination de Mo est de 3, et celle du carbone de 6. La phase $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ est plus stable à basse température. La structure cristalline est hexagonale avec des atomes de carbone qui utilisent la moitié des interstices octaédriques disponibles. Les paramètres de maille sont de $a=0,3007\text{ nm}$ et $c=0,4729\text{ nm}$ [St. Clair et al., 1999].

De la même manière que pour les poudres SiC et C, la poudre Mo_2C (α) doit être dans la gamme submicronique pour faciliter l'imprégnation et l'homogénéité des barbotines. Cependant, aucune poudre de cette gamme n'est disponible dans le commerce (diamètre minimal $d_{50} = 2,3\ \mu\text{m}$). Il est donc nécessaire d'envisager un broyage du Mo_2C , et donc de mettre au point un cycle permettant d'atteindre une granulométrie moyenne la plus fine possible, en envisageant différentes combinaisons de temps et de vitesse de rotation. La *Figure IV.2* montre différents cycles de broyage testés sur un broyeur planétaire Fritsch, et les distributions en taille avant et après chaque cycle mesurée par granulométrie laser.

Le broyage est effectué en utilisant un bol et des billes en carbure de tungstène, matériau adapté aux matériaux durs pour éviter toute dégradation et toute pollution. La *Figure IV.3*

présente une analyse en diffraction des rayons X avant et après broyage. Il s'avère que cette étape n'engendre pas de pollution particulière, du moins pas détectable en DRX.

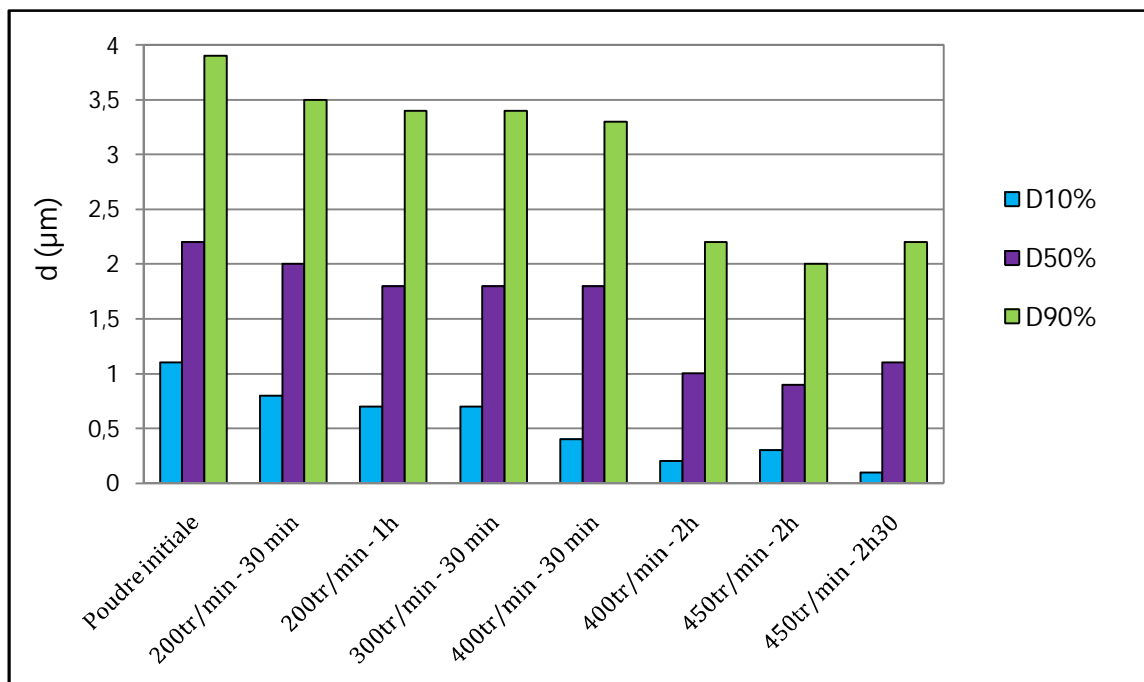


Fig. IV.2. Diamètre moyen des grains de Mo₂C après différents cycles de broyage.

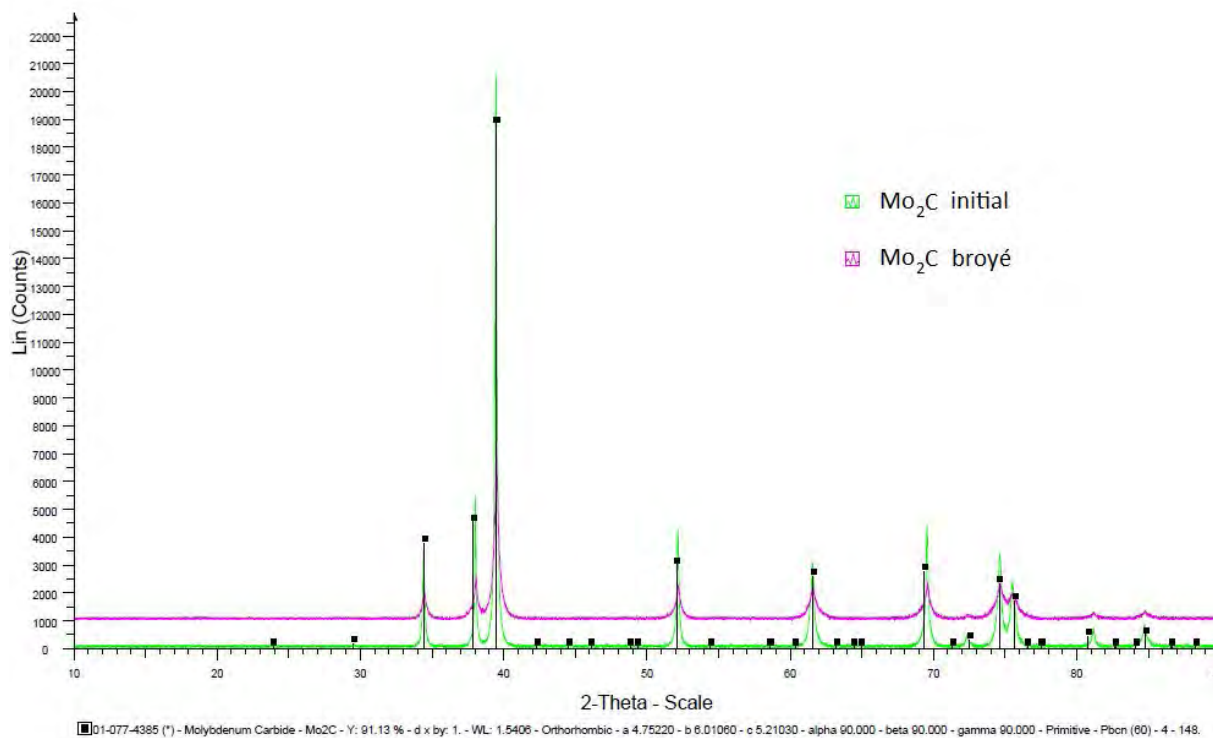


Fig. IV.3. Diffractogramme comparatif entre les poudres Mo₂C avant et après broyage.

I.4. Résumé des principales caractéristiques des poudres retenues

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des données disponibles sur les poudres utilisées (données fournisseurs, ou expérimentales).

Tab.IV.4. Principales caractéristiques des poudres retenues

	SiC	C	Mo₂C
Densité (1)	3,217	1,88	8,9
Surface spécifique (2) (m²/g)	11,4	-	-
d₅₀ (3) (µm)	0,8	0,8	0,9*
Point de décomposition (°C)	2 700	3 500	2 600
Masse molaire (g/mol)	40	12	203
Pureté (%)	95,7	99,9	99,5

(1) Mesurée en pycnométrie hélium, (2) BET ou donnée fournisseur, (3) granulométrie laser, * après broyage.

II. Stabilisation d'une barbotine de carbure de silicium (SiC)

Les forces de Van der Waals sont principalement responsables de l'attraction entre particules et donc de la formation des agglomérats. Afin d'améliorer la stabilité des suspensions colloïdales, il est nécessaire de créer entre les particules des forces répulsives suffisamment fortes pour contrer l'attraction de Van der Waals.

La suspension de carbure de silicium est la référence pour l'élaboration d'un matériau à matrice SiC-Si par RMI. Cette poudre va permettre de combler un maximum de la porosité initiale avant l'étape de RMI, de manière à limiter la proportion de silicium libre. De plus, le mouillage entre SiC et Si est non réactif à une température de 1 400°C.

II.1. Choix du couple solvant/dispersant

II.1.1. Le solvant

Pour un système colloïdal donné, il est nécessaire de sélectionner une association **solvant** (polaire, apolaire) + **additifs** (dispersant, liant) la plus appropriée à la réalisation de suspensions stables et bien dispersées. Un cas idéal consisterait à mélanger les différentes poudres dans une seule et même barbotine: il s'agit donc de choisir un couple

solvant/dispersant adapté à l'ensemble des particules utilisées. Au vu du peu de connaissances encore disponibles sur la chimie de surface des différentes poudres et leur comportement en milieu dispersif, il est difficile, à ce stade, de déterminer un couple généralisé à toutes ces particules. La poudre de référence étant le carbure de silicium, le choix initial du système eau/dispersant se fait en fonction des données bibliographiques disponibles pour ce composé.

Le procédé d'imprégnation sous vide (transfert ou APS) ne nécessite pas forcément l'utilisation de solvants polaires, contrairement à l'imprégnation par électrophorèse, ce qui laisse une liberté plus large quant aux systèmes choisis. Cependant, dans l'objectif d'utiliser les substances les moins nocives, l'éthanol et l'eau sont privilégiés parmi les solvants classiquement utilisés (cyclohexane, propanol, méthyléthylcétone...). L'**eau** sera préférée à l'éthanol, pour des raisons de facilité d'utilisation et de mise en œuvre, de coût, de risques et de stabilité à température ambiante.

II.1.2. Le dispersant

Le polymère polyéthylèneimine (ou PEI) est le plus communément utilisé pour la mise en suspension de particules céramiques pour augmenter la répulsion stérique et a fait l'objet de travaux précédents pour des poudres SiC [Eberling-Fux, 2006 ; Rollin, 2007]. Ces travaux ont montré qu'une proportion de PEI à hauteur de 1 mg/m² de poudre était adaptée pour les particules SiC dispersées dans de l'éthanol. Il est donc nécessaire de vérifier au préalable sa compatibilité avec l'eau.

L'utilisation de tétraméthylammonium hydroxyde (TMAH) pour la mise en suspension de SiC en milieu aqueux a montré de nombreux avantages sur la dispersion des particules (répulsion électrostatique) et les propriétés rhéologiques des barbotines, notamment (i) l'augmentation du potentiel zêta (en valeur absolue), et (ii) la diminution de la viscosité [Li *et al.*, 2004]. Ainsi, pour la suspension de référence à base de carbure de silicium, les couples solvant/dispersant à étudier sont **eau/PEI** et **eau/TMAH**.

II.2. Principes de la stabilisation

II.2.1. Comportement du SiC en milieu aqueux

Au cours de la fabrication, du transport ou du stockage de la poudre de carbure de silicium, une fine couche d'oxyde (silice) se forme en surface des particules [Hackly *et al.*, 1997]. En

milieu aqueux, cette couche est hydratée, créant des groupes silanol (Si-OH) en surface des particules de SiC. Ces groupes sont des ampholytes à caractère acide, c'est-à-dire qu'en solution aqueuse, ils peuvent se comporter comme un acide ou une base [Crimp *et al.*, 1986].

La charge de surface des particules de SiC est attribuée à la dissociation des groupes silanol en milieu aqueux. Le point isoélectrique (PIE) du SiC commercial dans l'eau est acide, et peut varier entre 2 et 4 suivant l'origine de la poudre et les traitements qu'elle a subis [Zhou *et al.*, 2000].

Aux pH supérieurs au PIE, les groupes silanol réagissent avec les ions OH⁻ pour former SiO⁻ créant ainsi une charge négative en surface, d'où un potentiel zêta négatif. A l'inverse, pour les pH inférieurs au PIE du SiC, c'est-à-dire dans une gamme de pH très acides, les groupes silanols réagissent avec H⁺ pour former une charge positive en surface. Le principe de dissociation des groupes silanol dans l'eau est détaillé sur la *Figure IV.4*.

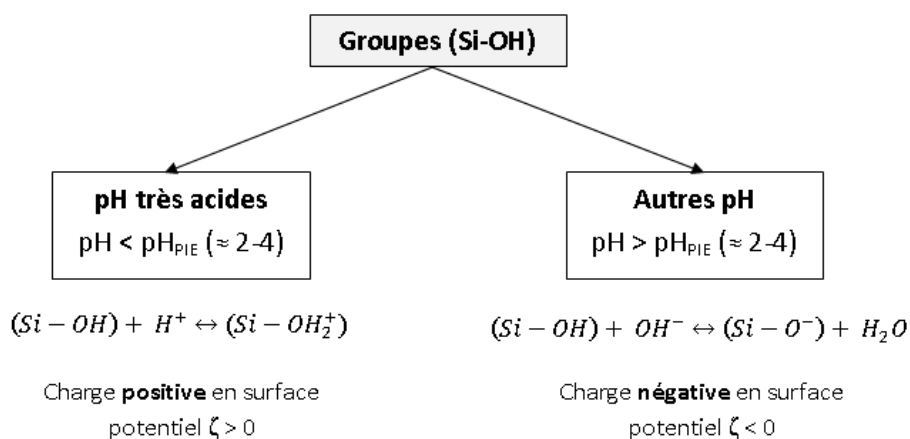


Fig.IV.4. Schéma de la décomposition dans l'eau des groupes silanols (Si-OH) contenus en surface des particules de SiC.

Les groupes silanol ayant un caractère amphotère acide, réagissent préférentiellement avec les ions OH⁻. Ainsi, les valeurs absolues de potentiel zêta sont plus élevées (négatif dans ce cas) pour des pH très basiques que pour les pH fortement acides : plus le pH sera basique, plus le potentiel zêta négatif prendra une valeur faible.

II.2.2. Action des dispersants sur la mise en suspension de particules de SiC

Le PEI (polyéthylèneimine) est un polymère classiquement utilisé pour la mise en suspension de particules céramiques de taille nanométrique (*Figure IV.5.a*) [Zhu *et al.*, 2003]. Sun et Gao

ont étudié des barbotines aqueuses concentrées à base de poudre de SiC submicronique dispersée avec du PEI (avec ajout de HCl ou NaOH pour un balayage en pH de 1 à 12) [Sun, Gao, 2001].

Aux pH acides et neutre, le polymère PEI est chargé positivement : les chaînes polymériques s'adsorbent en surface des particules par interaction électrostatique.

Comme vu précédemment, la charge de surface des particules de SiC est négative pour un pH > pH_{PIE}. Aux pH basiques, le PEI est neutre : l'adsorption en surface des particules SiC se fait par liaisons hydrogène (Figure IV.5.b). Le polymère PEI joue principalement le rôle de stabilisant stérique pour les suspensions de carbure de silicium.

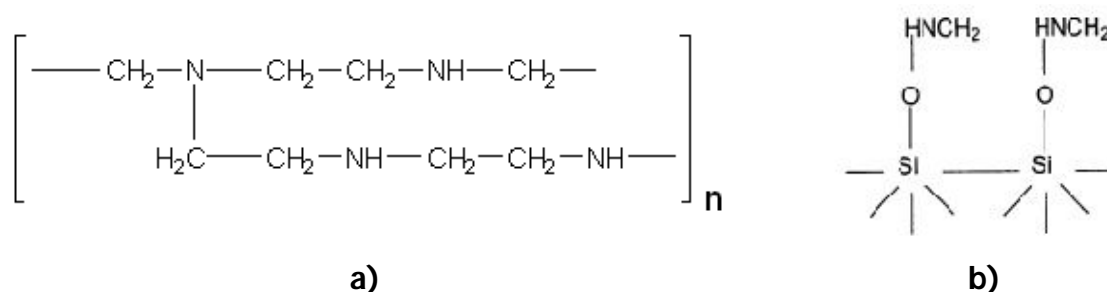


Fig.IV.5. Formules semi-développées a) de la chaîne polymérique du PEI, b) de l'adsorption du PEI en surface des particules SiC par liaison hydrogène avec les groupes silanols (pH basiques).

L'effet du TMAH (tétraméthylammonium hydroxyde) sur les propriétés rhéologiques de suspensions aqueuses de SiC a été étudié par Li *et al.* dans le cadre de suspensions concentrées [Li *et al.*, 2004]. Comme vu précédemment, les groupes silanol présents en surface des particules de SiC se dissocient dans l'eau pour former, dans une gamme de pH basiques, des charges de surface négatives. L'ajout de TMAH, une base forte, favorise la décomposition des groupes (Si-OH) conduisant ainsi à une augmentation de la charge négatives en surface, et donc du potentiel zêta (en valeur absolue). Dans ce cas-ci, l'effet stérique est négligeable au vu de la faible masse molaire du TMAH : la stabilisation d'une suspension aqueuse de SiC avec du TMAH est gouvernée par une répulsion électrostatique entre les particules.

Le potentiel zêta et la viscosité d'une barbotines sont liés au pH : le caractère basique du TMAH lui confère aussi le rôle de stabilisateur de pH dans le but d'obtenir une valeur de pH pour laquelle la suspension possède un potentiel zêta le plus négatif et une viscosité minimale. Une dispersion optimale des particules, associée à une viscosité minimale est obtenue pour un pH de 10 [Li *et al.*, 2004].

II.2.3. Sélection du dispersant parmi PEI et TMAH

Afin de différencier les deux dispersants (PEI et TMAH), une suspension aqueuse concentrée à 25%vol. en SiC a été préparée, en s'appuyant sur les proportions en dispersant fournies par la littérature, à savoir 1 mg/m² de poudre pour le PEI et 0,6 %mass pour le TMAH [Li *et al.*, 2004 ; Eberling-Fux, 2006 ; Rollin, 2007]. Une viscosité la plus faible possible étant favorable à la mise en œuvre future, un comparatif entre les valeurs des viscosités de chaque barbotine permet de statuer sur le dispersant à utiliser pour la suite des travaux (Figure IV.6).

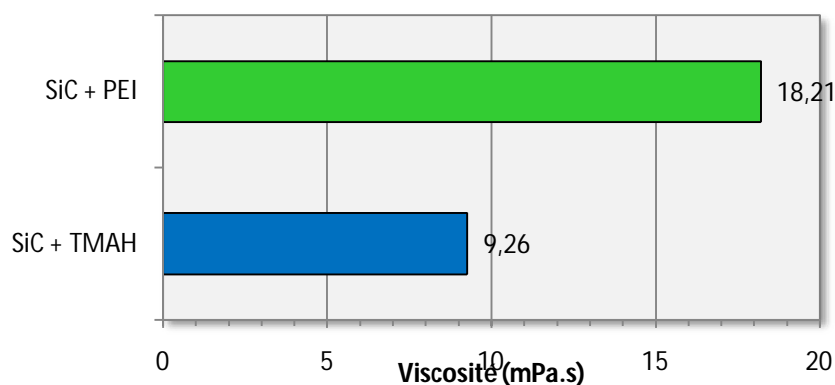


Fig.IV.6.Comparatif des viscosités de suspensions aqueuses concentrées à 25%vol. de particules de SiC dispersées avec du PEI ou du TMAH (à pH 10).

La suspension à base de PEI présente une viscosité supérieure à celle à base de TMAH. Il est aussi à noter que pour atteindre un pH de 10, une base (telle que le TMAH) peut être rajoutée à la barbotine SiC-PEI [Sun, Gao, 2001]. Les propriétés rhéologiques de la suspension SiC concentrée à 25%vol. étant meilleures dans le cas de la dispersion avec le TMAH, ce dispersant sera utilisé pour la suite des travaux, à la fois pour son rôle de dispersant et de base pour ajuster le pH.

II.3. Stabilisation d'une suspension SiC concentrée

II.3.1. La calcination de la poudre SiC

Le procédé d'imprégnation par transfert nécessite l'emploi d'une suspension concentrée (cf. Chapitre 2). En effet, la préforme fibreuse est immergée dans la barbotine, qui pénètre dans les porosités en appliquant un vide primaire. Après séchage, le liquide suspensif s'évapore, créant ainsi un retrait de la suspension conduisant à une agglomération des particules vers les parois

des pores. Si la suspension n'est pas assez concentrée en poudre, ce retrait s'accompagne d'une porosité résiduelle plus importante. Afin d'éviter ce phénomène, il est nécessaire que la charge en poudre soit suffisante pour que cette porosité résiduelle soit limitée lors du séchage, principalement en termes de tailles des pores résiduels. En effet, un macro-pore sera plus difficilement comblé par le silicium liquide lors du procédé MI (forces capillaires faibles), qu'un pore de taille inférieure. Pour comprendre ce phénomène, la *Figure IV.7* montre un comparatif entre deux préformes, l'une imprégnée avec une suspension peu concentrée, laissant apparaître des macro-pores après séchage, l'autre avec une barbotine suffisamment chargée en poudre pour permettre un bon remplissage des porosités par le silicium liquide.

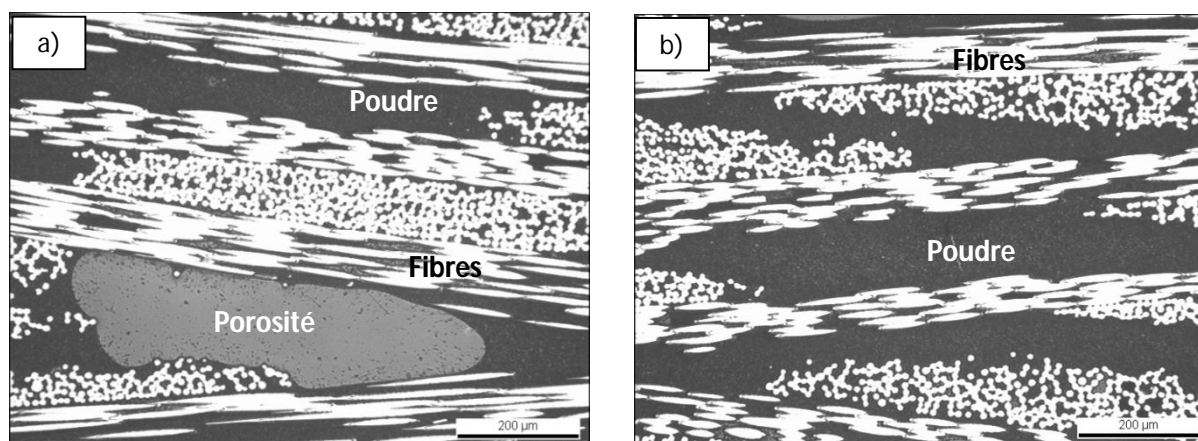
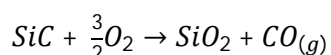
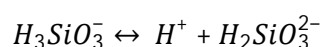
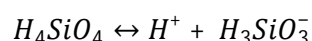
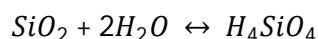


Fig.IV.7. Clichés en microscopie optique de préformes imprégnées par transfert sous vide : a) suspension peu concentrée laissant apparaître des porosités résiduelles après séchage, b) suspension suffisamment concentrée pour combler l'ensemble de la porosité.

Afin de concentrer davantage les suspensions en poudre SiC, une méthode consiste à calciner la poudre, c'est-à-dire à l'oxyder à pression atmosphérique.



Cette étape a pour effet de former une fine couche d'oxyde (SiO_2) uniforme en surface des particules. En suspension, cette silice formée se dissout selon les réactions suivantes :



L'adsorption des anions formés, H_3SiO_3^- et $\text{H}_2\text{SiO}_3^{2-}$, contribue à augmenter la charge négative en surface des particules de SiC. Une adsorption maximale est observée pour un pH de 10 [Huang *et al.*, 2002].

Huang *et al.* ont étudié l'influence de la calcination (de 250 à 1 000°C) de la poudre SiC sur les propriétés rhéologiques des barbotines concentrées aqueuses [Huang *et al.*, 2002]. La poudre calcinée à 550 °C (sans information sur la durée) présente un minimum de viscosité pour une suspension aqueuse à base de TMAH concentrée à 40%vol (pH de 10).

Des travaux menés sur Si₃N₄, dont le comportement en suspension est proche du SiC, ont conduit à montrer qu'une calcination à 600°C pendant 6h était optimale pour abaisser la viscosité des suspensions aqueuses [Magnant, 2010]. Le cycle de calcination de la poudre SiC se fera à 600°C, en comparant les effets des durées de traitement de 1h et 6h sur le comportement rhéologique des barbotines.

La perte de masse relevée (< 1 %mass.) pourrait être associée à une désorption de H₂O, CO₂ en surface si la formation de SiO₂ est négligeable (inférieure à 5 nm). Le comparatif des diffractogrammes entre poudre calcinée et non traitée est présenté sur la figure ci-dessous.

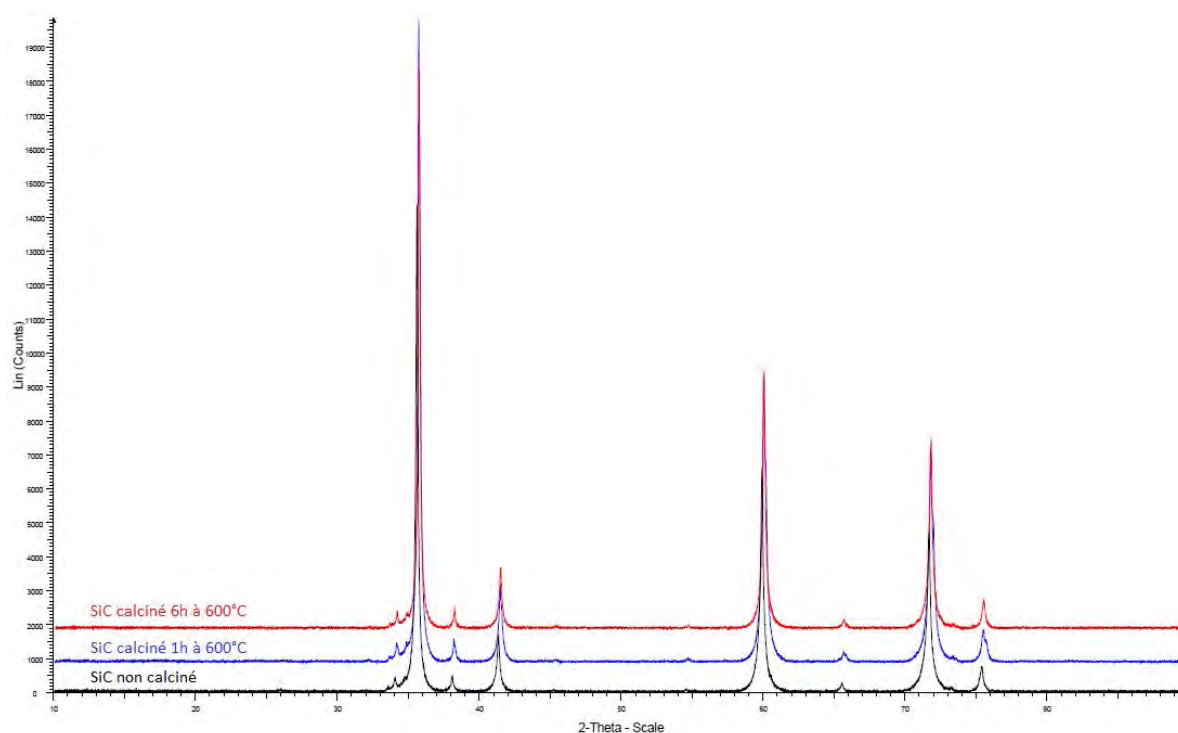


Fig.IV.8. Comparatif des diffractogrammes entre la poudre SiC initiale et celle ayant subi une calcination à 600°C pendant 1h et 6h.

Au vu de la faible épaisseur de la couche de silice formée et de son caractère amorphe, la diffraction des rayons X ne permet pas de montrer une différence notable entre la poudre de SiC initiale et celles ayant subi la calcination (mais absence d'impuretés cristallisées).

Le principal avantage de la calcination de la poudre SiC réside dans le fait qu'elle permet d'abaisser la viscosité de la suspension [Huang *et al.*, 2002]. La Figure IV.9 montre l'évolution de la viscosité d'une barbotine à base de SiC en fonction de la durée de la calcination.

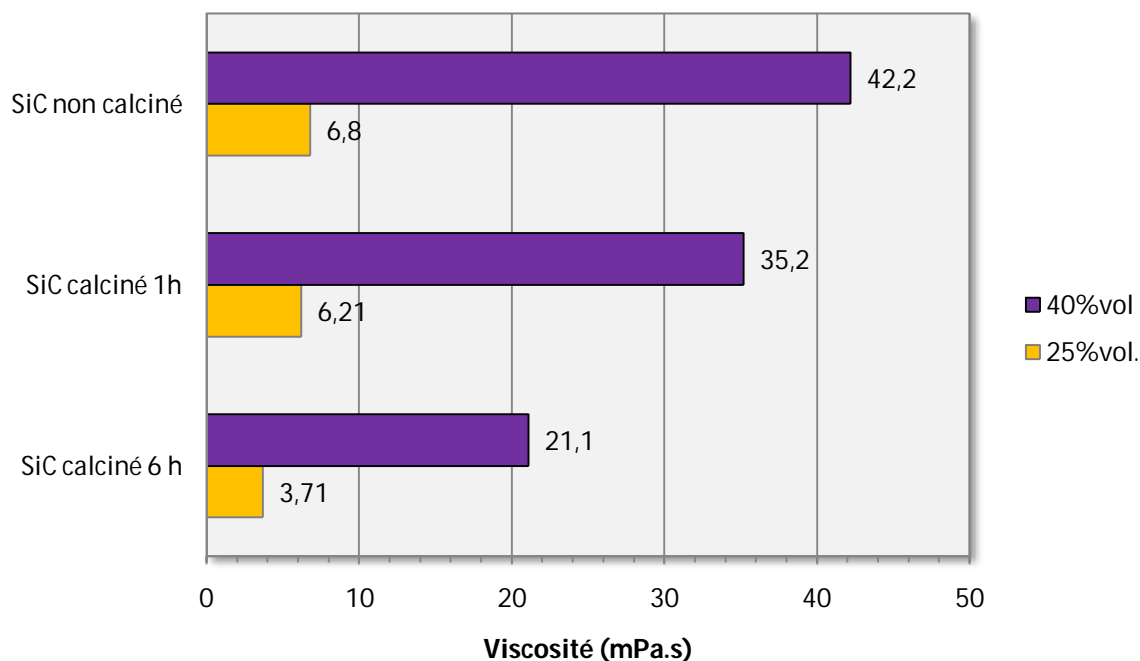


Fig.IV.9. Comparatif des viscosités des suspensions aqueuse concentrées à 25%vol. et 40%vol. à base de SiC non calciné, puis calciné à 600°C pendant 1h et 6h (à pH 10).

La Figure IV.9 montre bien une diminution de la viscosité entre la poudre SiC non calcinée et celle ayant été calcinée pendant 1h et 6h. La calcination trouve son intérêt principalement pour une forte concentration en poudre, puisque la viscosité d'une barbotine à base de poudre non calcinée est trop élevée pour permettre un bon écoulement au sein de la préforme. Pour la mise au point de la suspension SiC concentrée, un cycle de calcination de 6h à 600°C sera donc appliqué.

II.3.2. Mise au point d'une suspension SiC concentrée

a. Vérification des données bibliographiques

L'utilisation de barbotines concentrées en poudres pour l'imprégnation par transfert sous vide ne trouve son intérêt que si la suspension reste suffisamment fluide pour s'introduire dans les porosités de la préforme fibreuse : il s'agit donc de trouver un compromis entre viscosité minimale et charge maximale. Pour cela, la composition de la barbotine peut être optimisée. La proportion du dispersant est un paramètre clé à maîtriser pour optimiser cette barbotine. D'après la littérature, un minimum de viscosité est observé pour un pH de 10, obtenu en introduisant 0,6%mass. de TMAH (soit 0,5%vol. pour une barbotine concentrée à 40%vol.), qui

joue à la fois le rôle de base et de dispersant [Li et al., 2004]. La première étape consiste donc à vérifier les données bibliographiques, c'est-à-dire un minimum de viscosité pour un pH de 10. Par analogie avec les travaux menés sur Si₃N₄, la concentration de départ de poudre est fixée à 33%vol, dans l'objectif d'augmenter la charge progressivement jusqu'à atteindre 44%vol. [Magnant, 2010].

A titre d'exemple, le calcul réalisé pour déterminer les proportions des différents constituants à introduire dans une suspension concentrée à 33%vol. est le suivant :

$$V_T = V_{eau} + V_{TMAH} + V_{SiC}$$

$$\frac{V_{SiC}}{V_T} = 33\% \Rightarrow V_{SiC} = 33\% \times V_T$$

$$m_{SiC} = \rho_{SiC} \times V_{SiC}$$

$$V_{eau} + V_{TMAH} = V_T - V_{SiC}$$

L'objectif est de faire varier la proportion de TMAH dans cette suspension, de 0,5 à 2,5 %vol., de manière à observer l'évolution du pH et de la viscosité (Figure IV.10). Les mesures de viscosité sont effectuées à l'aide d'un dispositif cylindre/cylindre (Cf. Chapitre 2), avec une vitesse de sollicitation de 150 s⁻¹.

Cette étape conduit à une première approximation de la proportion de TMAH à introduire pour obtenir un pH avoisinant 10. En comparaison avec la littérature, qui préconisait 0,6%mass. de TMAH pour atteindre un pH de 10 [Li et al., 2004], la courbe de la Figure IV.10 montre que dans le cas de la poudre SiC calcinée, il est nécessaire d'introduire 1%vol. de TMAH pour atteindre cette valeur de pH. Cette concentration pourra évoluer en fonction de la charge en poudre de la suspension, mais aussi en fonction de la durée de calcination. Un minimum de viscosité est bien observé à un pH autour de 10.

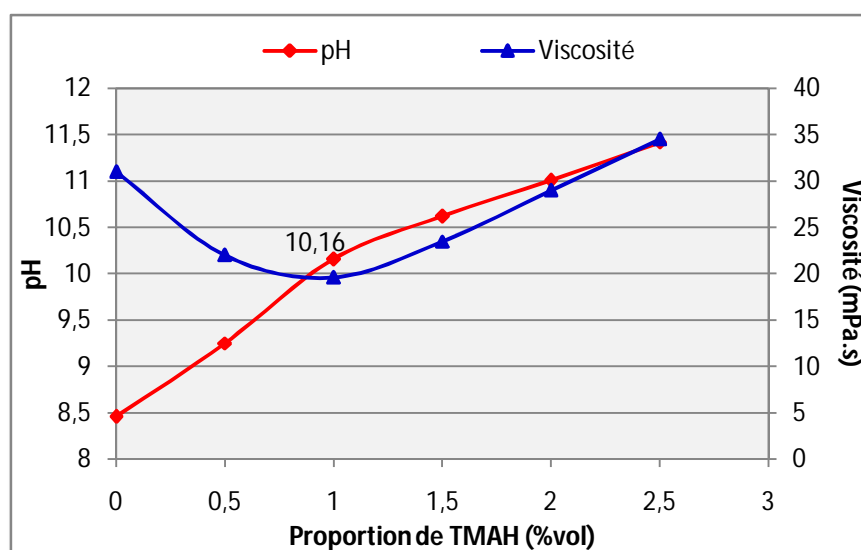


Fig.IV.10. Variation du pH avec la concentration en TMAH pour une suspension aqueuse à base de SiC concentrée à 33%vol.

Cette étape a permis de vérifier les données de la littérature sur la poudre SiC calcinée utilisée dans le cadre de ces travaux, c'est-à-dire un minimum de viscosité à un pH d'environ 10. Il s'agit maintenant d'augmenter progressivement la concentration en poudre.

Pour atteindre des concentrations élevées en poudre, il est intéressant de la calciner de manière à diminuer la viscosité de la suspension [Huang *et al.*, 2002]. En accord avec les données de la Figure IV.9, pour cette solution de concentration intermédiaire (33%vol.) à pH 10, une nette baisse de la viscosité a été mesurée :

- $\eta_{SiC_{33\%vol}} \approx 19,6 \text{ mPa.s} \pm 0,3$
- $\eta_{SiC \text{ calciné}_{33\%vol}} \approx 9,8 \text{ mPa.s} \pm 0,2$

b. Augmentation de la concentration en poudre

L'augmentation en taux de charge se fait progressivement, avec une concentration en poudre de départ de 33%vol. jusqu'à 44%vol. Il est à noter que pour une charge donnée, le pH peut s'éloigner de 10 : la proportion de TMAH est donc ajustée de 1 à 2,5%vol. en fonction de la charge. A titre d'exemple, le tableau ci-dessous montre un comparatif entre deux suspensions concentrées à 40%vol. en poudre SiC, avant et après ajustement de la valeur du pH. Grâce à cette méthode, la viscosité peut être quasiment diminuée de moitié.

Tab. IV.5. Comparatif de quelques propriétés de deux suspensions SiC concentrées à 40%vol. en poudre avant et après ajustement du pH par ajout de TMAH (base et dispersant).

	Suspension SiC calciné concentrée à 40%vol	
	Avant ajustement pH	Après ajustement pH
pH	8,13	10,2
Proportion de TMAH (%vol)	1	2,5
Viscosité (mPa.s)	42,4	21,1

L'ajustement du taux de TMAH introduit dans la barbotine SiC a permis de limiter la viscosité des suspensions, principalement très concentrées, pour les rendre suffisamment fluides et adaptées à l'imprégnation des préformes sous vide. La Figure IV.11 présente les valeurs des viscosités mesurées en fonction de la concentration en poudres.

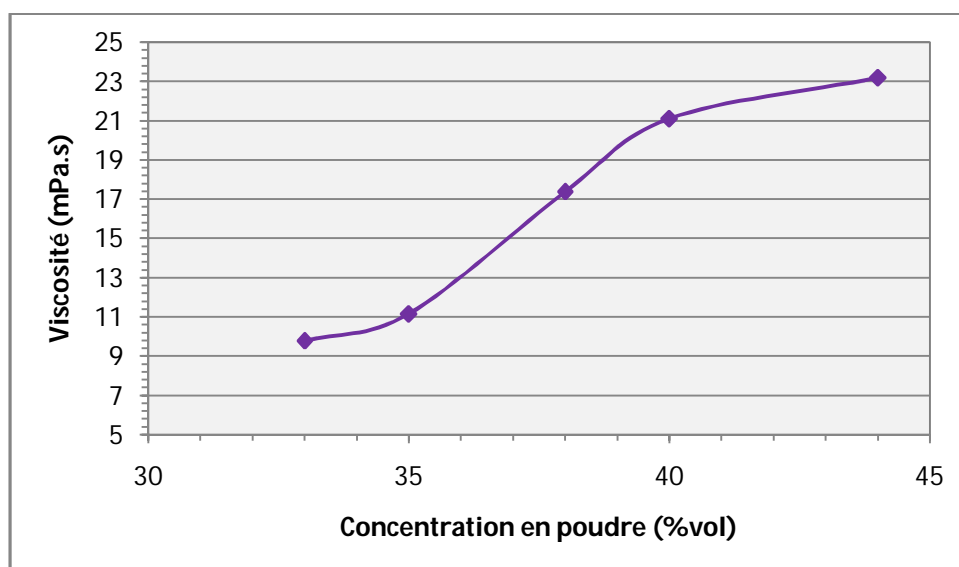


Fig. IV.11. Comparatif des viscosités en fonction de la concentration en poudre SiC d'une barbotine aqueuse à pH de 10.

Les travaux menés sur l'imprégnation des préformes sous vide (développés dans le *Chapitre 5*) ont conduit à exclure la barbotine concentrée à 44%vol. en raison d'un rendement trop faible. La suspension optimisée à 40%vol. permet d'obtenir un rendement suffisant, avec un meilleur compromis charge/viscosité.

II.4. Stabilisation d'une suspension SiC moyennement concentrée

Contrairement à l'imprégnation par transfert sous vide, le procédé d'absorption de poudres submicroniques (ou APS) ne nécessite pas l'utilisation d'une suspension fortement concentrée. En effet, la barbotine devant traverser la préforme, si elle est trop concentrée, la poudre formera un amas en surface de l'échantillon, bloquant ainsi l'accès aux porosités du matériau. En revanche, si la barbotine est trop peu concentrée, le filtre papier utilisé s'imbibera d'eau et l'étanchéité se fera mal (détails présentés dans le *Chapitre 5*). Ainsi, il a été observé que pour une barbotine chargée à 10%vol. en SiC, le filtre papier s'imbibe, et pour une charge de 30%vol., un amas de surface est observé (Cf. *Chapitre 5*). La concentration fixée pour ce type d'imprégnation est de 25%vol.

II.4.1. Mise au point de la barbotine

La mise au point de ce type de barbotine ne nécessite pas l'utilisation de poudre calcinée, puisque la barbotine est suffisamment fluide, même si la viscosité est légèrement supérieure à celle rencontrée pour les suspensions à base de poudre calcinée (6,8 mPa.s contre 3,71 mPa.s pour une concentration à 25%vol.). En effet, le principal critère pour le procédé APS est la décantation (critère aussi important pour l'imprégnation par transfert, sauf qu'en l'absence de calcination, la répulsion est moins efficace). Il s'agit d'optimiser la proportion de TMAH, le protocole de mélange et le cycle de sonification (rupture des agglomérats par ultrasons) afin de limiter la sédimentation et diminuer davantage la viscosité. Pour atteindre un pH d'environ 10, une proportion de 0,5%vol. de TMAH est introduit dans la suspension aqueuse (valeur relevée d'environ 10,2). Le procédé APS nécessite une durée de stabilité des barbotines d'environ 2h, temps maximal nécessaire à l'opération.

II.4.2. Caractéristiques de la barbotine

Le *Tableau IV.6* présente les principales caractéristiques de la suspension aqueuse SiC mise au point pour l'imprégnation de préformes fibreuses par APS. La mesure de la valeur de potentiel zêta indique une bonne dispersion des particules, c'est-à-dire une bonne répulsion électrostatique.

Tab.IV.6. Principales caractéristiques de la suspension aqueuse concentrée à 25%vol. en carbure de silicium.

Composition	pH	Viscosité (mPa.s)	Potentiel zêta (mV)
SiC : 25%vol. TMAH : 0,5%vol.	10,2	6,8 ± 0,25	-63,9 ± 5
SiC : 33%vol. TMAH : 1%vol.	10,1	19,6 ± 0,3	-

La décantation de la barbotine étant un paramètre clé pour l'imprégnation par le procédé APS, des essais de sédimentation sont réalisés sur une période de 3 jours pour observer l'évolution du front de sédimentation et estimer la décantation de cette barbotine.

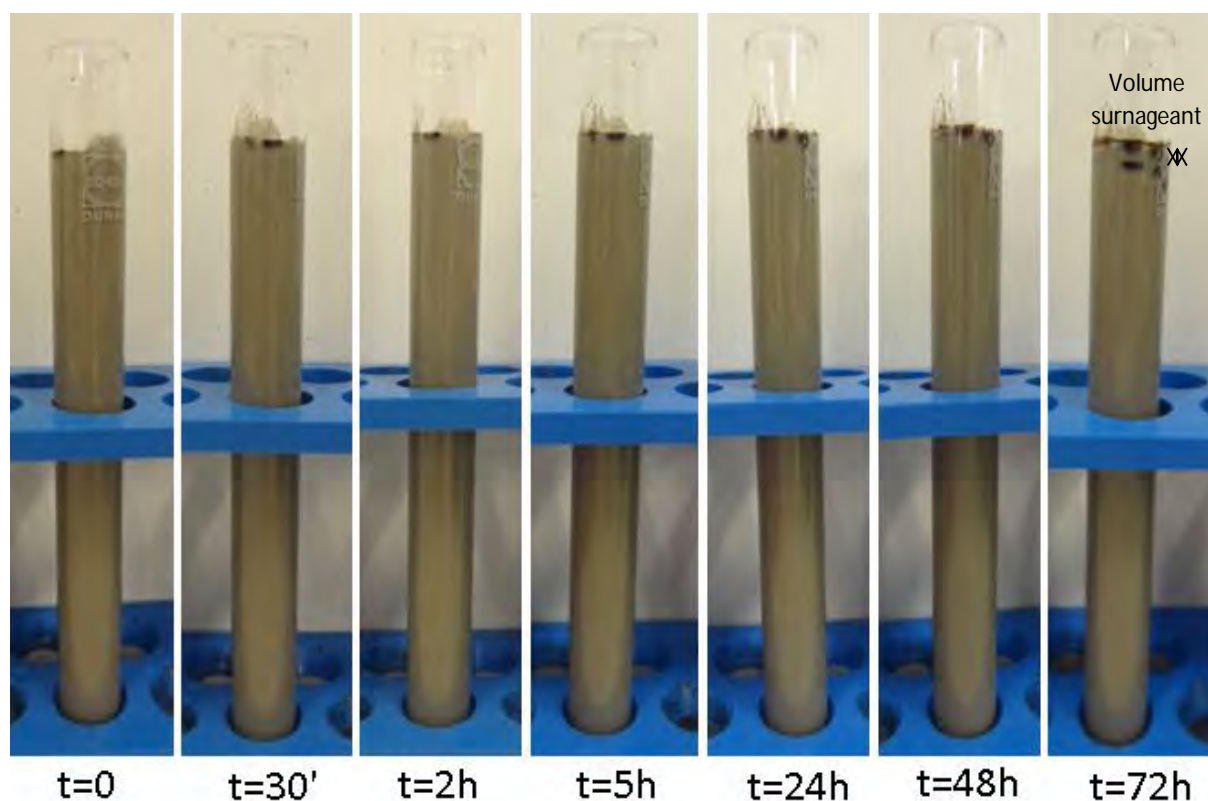


Fig.IV.12. Essais de sédimentation sur une période de 72h réalisés sur une suspension aqueuse de SiC concentrée à 25%vol.

La Figure IV.12 ci-dessous montre peu d'évolution du front de sédimentation. Après 72h, un léger volume surnageant apparaît en surface, sans dépôt de sédiment au fond du tube à essai. Cette suspension aqueuse de SiC concentrée à 25%vol. est donc suffisamment stable au vu de ses caractéristiques (potentiel zêta et vitesse de sédimentation, faible viscosité), et adaptée pour l'imprégnation de préformes fibreuses par voie APS. Ce procédé impose en effet une durée de stabilité d'au moins 2h, temps maximal nécessaire à l'opération.

III. Stabilisation d'une barbotine SiC-C

Afin de limiter la proportion de silicium libre résiduel après l'étape de RMI, du carbone est introduit dans les porosités pour consommer le silicium en formant SiC. Cependant, la quantité de carbone pouvant être introduite doit être limitée en raison du phénomène de *choking off* pouvant survenir lors de l'apport de silicium liquide (expansion volumique accompagnant la

formation de SiC et pouvant boucher les porosités permettant la progression par capillarité du silicium). L'imprégnation des préformes poreuses avec une suspension mixte SiC-C posséderait donc le double avantage de (i) combler un maximum de porosités à l'aide de la barbotine SiC concentrée, et (ii) de limiter d'autant plus la proportion de silicium résiduel par apport de carbone avant l'étape de RMI. Il s'agit donc d'optimiser le mélange de ces poudres pour permettre d'apporter deux composés distinct en une seule étape d'imprégnation. La mise en suspension du carbone est connue [Dekeyrel, 2012 ; Andreani, 2007]. Une caractérisation de cette barbotine a été menée en suivant un protocole similaire à celui décrit précédemment pour les suspensions de poudre SiC. Après une maîtrise de tous ses paramètres de stabilité, elle sera mélangée avec celle de SiC.

III.1. La suspension C

La suspension à base de noir de carbone a été stabilisée dans le cadre de travaux antérieurs [Dekeyrel, 2012 ; Andreani, 2007]. Le noir de carbone est dispersé dans un mélange eau/DisperBYK 181 à hauteur de 50%mass. de poudre (ou 34%vol.). La proportion de dispersant introduit est 2,5 %mass/g de poudre. La surface des particules de noir de carbone est principalement constituée de groupements hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP (anthracène) de surface hydrophobe (Figure IV.13.a) [ICBA, 2004]. Le BYK 181, quant à lui, est constitué d'un sel alkyloammonium d'un polymère fonctionnel dispersé dans un solvant à base d'éthers de glycol hydrophiles (Figure IV.13.b) [BYK]. Le BYK 181 joue donc un double rôle (i) dispersant, par adsorption d'un polymère fonctionnel en surface (répulsion stérique), et (ii) mouillant, en rendant la surface des particules hydrophiles.

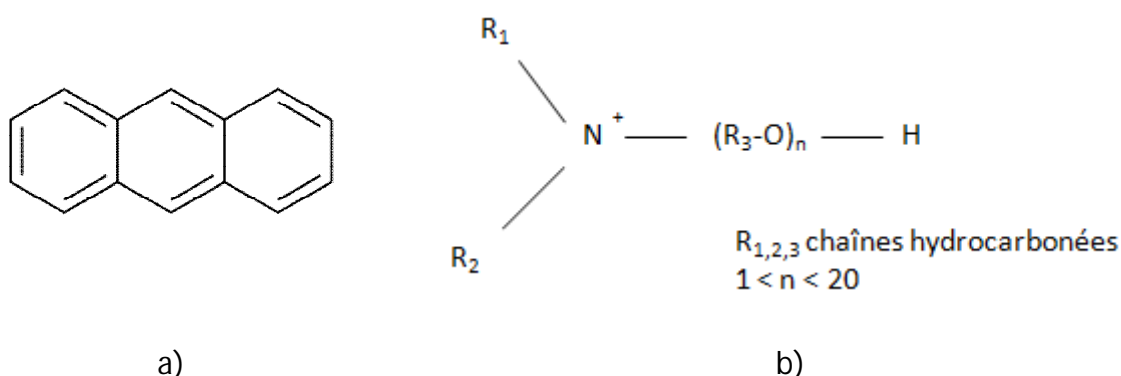


Fig.IV.13. Formules chimiques a) semi-développée des HAP type anthracène présents en surface des particules de noir de carbone, et b) développée du polymère constituant le dispersant BYK 181.

Le *Tableau IV.7* présente les principales propriétés des suspensions initiales avant et après avoir ajusté le pH à 10 avec la base TMAH (par homogénéité avec la barbotine de SiC).

Tab.IV.7. Principales propriétés d'une suspension aqueuse à base de noir de carbone dispersé avec du DisperBYK 181 à hauteur de 34%vol. de poudre.

pH	Viscosité	Potentiel zêta (mV)
7,75	12,6 ± 0,1	-57,98 ± 5
10	8,6 ± 0,2	-15,9 ± 5

D'après le *Tableau IV.7*, en travaillant avec une barbotine de carbone à pH identique à celle du SiC (pH 10), sa viscosité est nettement abaissée, mais sa faible valeur de potentiel zêta traduit une mauvaise dispersion des particules ($\zeta < -20$ mV). La suspension C sera utilisée comme telle pour le mélange avec la barbotine SiC, en vérifiant que la suspension SiC puisse améliorer cette dispersion sous l'effet de l'encombrement stérique. Il est à noter que le point isoélectrique de cette suspension est de 1,3, et donc proche de celui de la barbotine à base de SiC (pH 2-3).

Les essais de sédimentation sont réalisés sur une période de 3 jours, en mesurant l'évolution du front de sédimentation au cours du temps, à intervalles courts durant les premières heures, puis à intervalles plus espacés. La *Figure IV.14* présente les photographies de l'avancée de ce front de sédimentation de la suspension carbone en fonction du temps. La différence de niveau avec la hauteur initiale s'explique par la présence d'un volume surnageant mousseux apparaissant lors de la mise en suspension du carbone (*Figure IV.15*). Ce volume mousseux s'atténue jusqu'à s'éliminer totalement après 5h de sédimentation, laissant place à un léger volume surnageant (analysé par mesures granulométriques à la *Figure IV.16*). Sur l'intervalle de temps d'observation, aucun sédiment n'apparaît au fond du tube à essais.

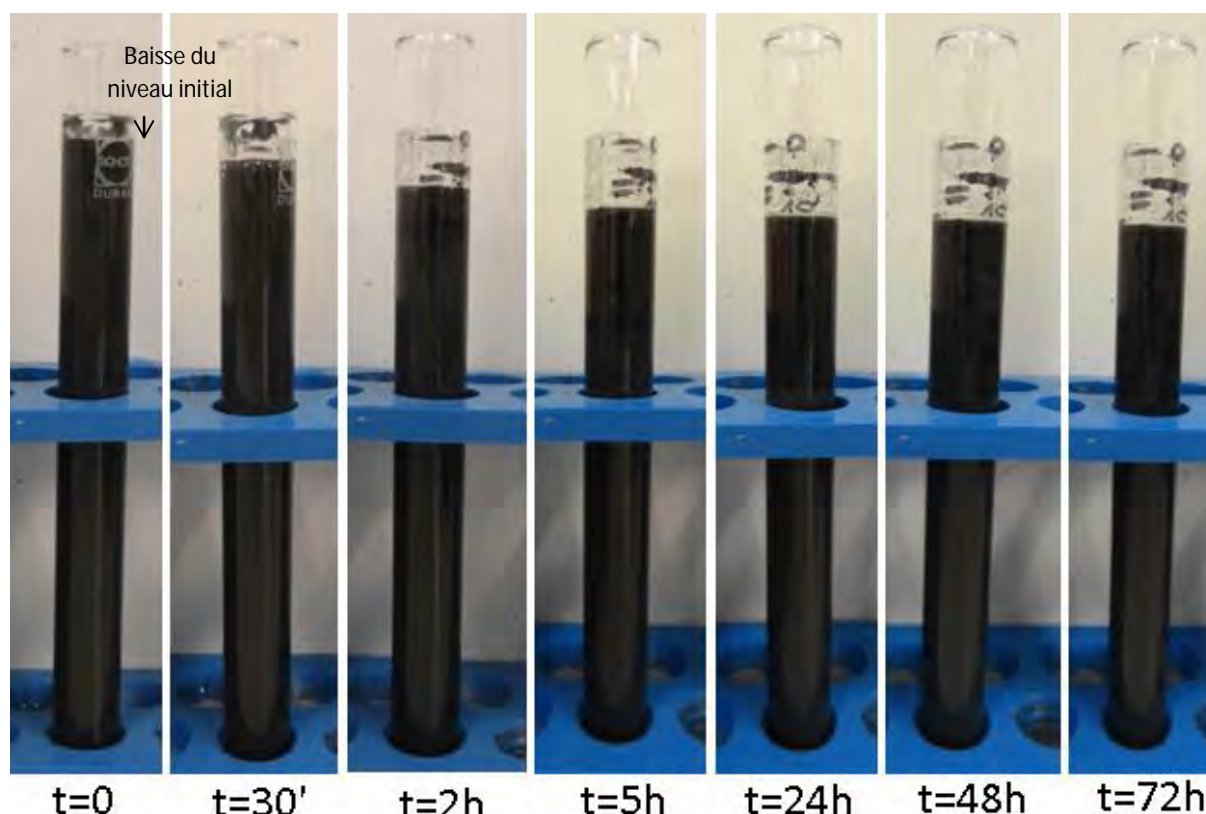


Fig.IV.14. Photographies des essais de sédimentation réalisés sur 5h d'une suspension aqueuse à base de noir de carbone concentrée à 34%vol.

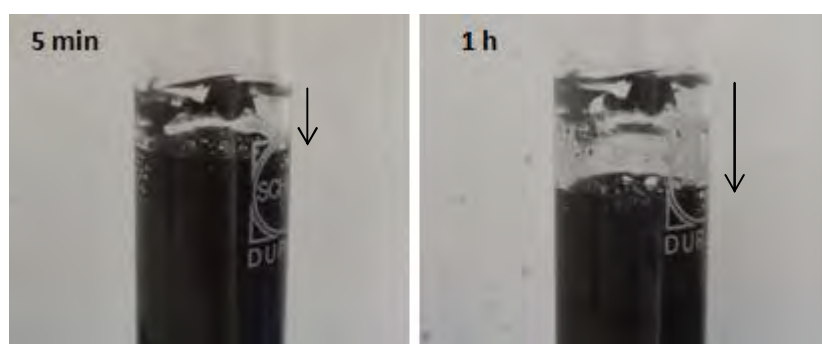


Fig.IV.15. Photographies du volume mousseux apparaissant lors des essais de sédimentation sur 5h d'une suspension aqueuse à base de noir de carbone concentrée à 34%vol.

La Figure IV.16 détaille les mesures granulométriques réalisées à $t=0$, puis à $t=3$ jours du volume surnageant et du volume sousnageant pour déceler si des agglomérats se forment. Il apparaît que les 3 distributions en taille des grains sont très proches, avec une valeur moyenne du d_{50} d'environ $0,8 \mu\text{m}$. Il n'y a donc pas d'agglomération des particules au cours du temps, donc la suspension ne se déstabilise pas, c'est-à-dire qu'il suffit de remélanger les volumes sur- et sousnageants pour retrouver la suspension initiale.

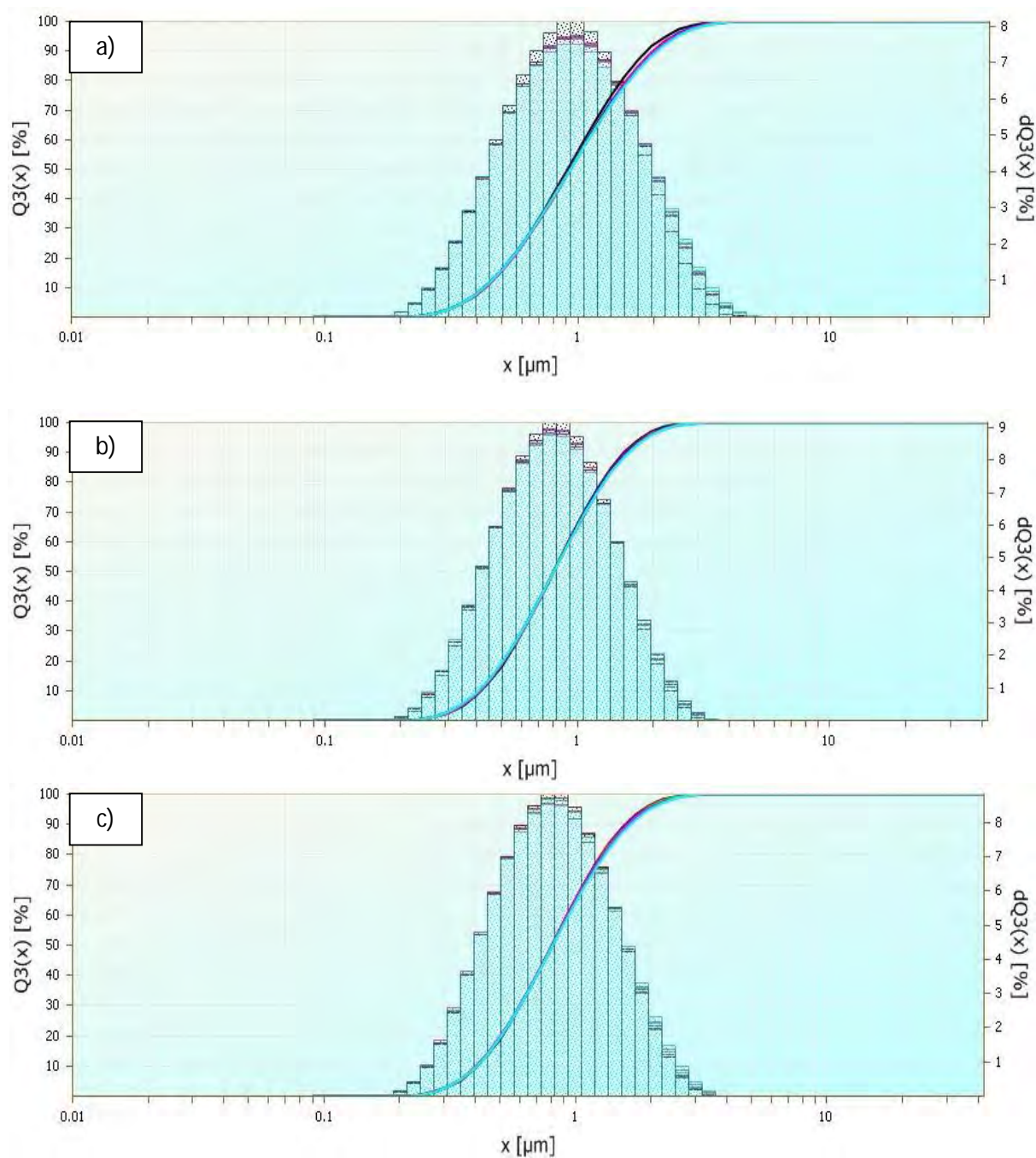


Fig.IV.16. Distribution en tailles des grains de carbone après mise en suspension dans de l'eau : a) à $t=0$, et après 3 jours de sédimentation b) volume sousnageant, c) volume surnageant.

III.2. Préparation d'une barbotine mixte SiC-C

La proportion de carbone pouvant être introduite dans les porosités de la préforme doit être limitée, en raison du phénomène de *choking off* évoqué précédemment (*Chapitre 1 § V.2.1*), qui conduit à former une barrière de SiC bloquant les accès de montée capillaire du silicium fondu.

Ainsi, le ratio SiC : C est fixé à 80 : 20 %vol. Afin d'éviter l'emploi de poudre de SiC calciné, la suspension mixte SiC-C sera préparée à partir de la barbotine destinée à l'imprégnation par APS, à savoir avec une concentration de 25%vol. (avant et après ajout de carbone). Avant la mise au point d'une suspension mixte SiC-C, il est essentiel de vérifier la compatibilité des dispersants du SiC et du C pour assurer la stabilité de la barbotine et de la non agglomération des particules. Le *Tableau IV.8* présente l'ensemble des essais réalisés.

Tab.IV.8. Composition des suspensions préparées pour vérifier la compatibilité des dispersants pour la stabilisation d'une suspension mixte SiC-C.

N°	Poudre		Dispersant	
	SiC	C	TMAH	BYK
1	X		X	
2		X		X
3	X			X
4		X	X	
5	X		X	X
6		X	X	X
7	X	X	X	X

Chaque poudre est analysée seule (i) avec son dispersant propre, (ii) puis les dispersants sont inversés, (iii) ensuite le comportement de chaque poudre avec les deux dispersants est caractérisé en terme de stabilité, et (iv) enfin les deux poudres sont mélangées avec les deux dispersants. Cette démarche vise à vérifier la possibilité de la préparation d'une suspension mixte incluant des particules SiC et C, à comprendre l'influence de chaque dispersant sur la mise en suspension de chaque poudre, et à statuer sur la stabilité globale de cette barbotine mixte SiC-C. Pour cela, des essais de sédimentation sont réalisés sur chaque préparation. La composition de chacune des barbotines initiales de SiC et de C sont détaillés ci-dessous :

Suspension SiC (15 mL) :

- 25%vol. de SiC
- 0,5%vol. de TMAH
- 74,5%vol. d'eau distillée

Suspension C (15 mL) :

- 34%vol. de C
- 2,5%/g de BYK 181
- 66%vol. d'eau distillée

Après mélange des deux barbotines, la proportion en eau est ajustée pour obtenir une concentration finale en poudres de 25%vol. La concentration finale en poudres est donc de 20 %vol. de SiC et 5 %vol. de carbone. Les différentes préparations sont disposées dans des tubes à essais durant 24h. Des photographies sont réalisées à plusieurs stades de la sédimentation.

L'évolution du front de sédimentation est présentée sur la *Figure IV.17* et les commentaires relatifs à chaque préparation sont décrits dans le *Tableau IV.9*.

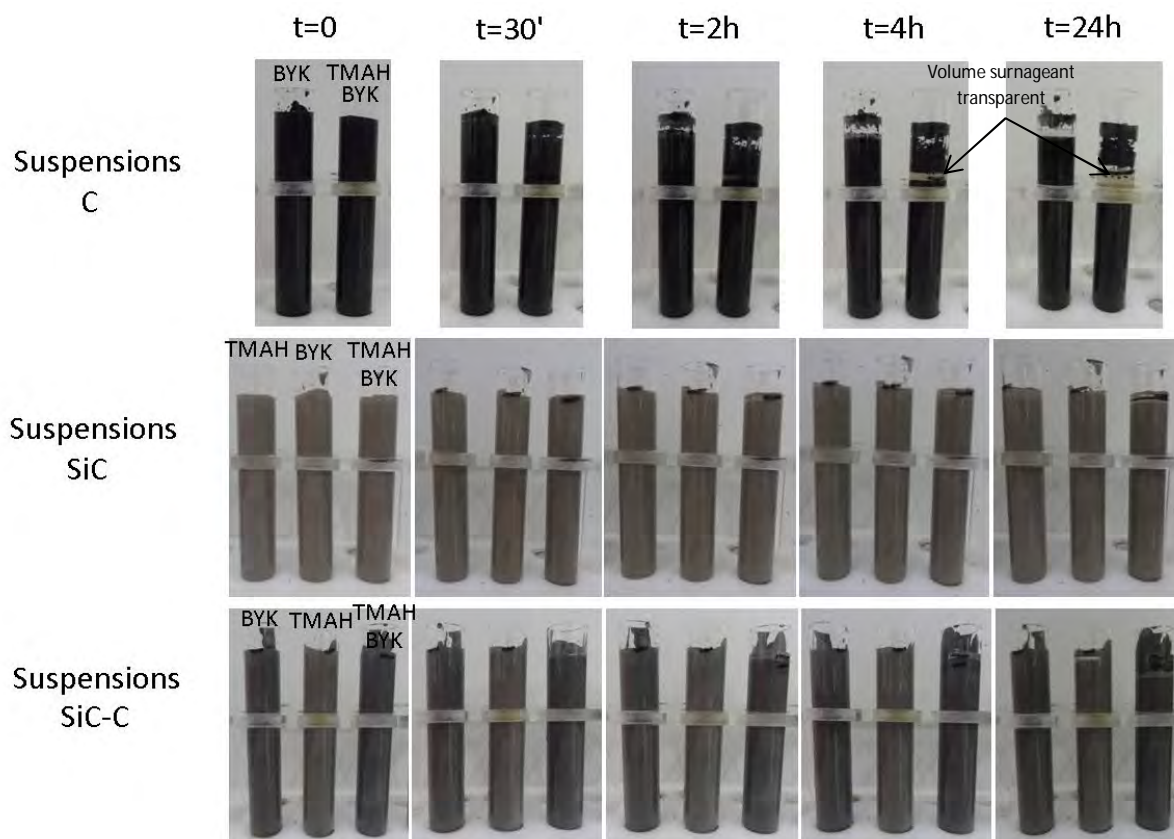


Fig.IV.17. Photographies des essais de sédimentation réalisés sur 5h et visant à vérifier la compatibilité des dispersants des barbotines SiC et C en vue de la mise au point d'une suspension mixte SiC-C.

Tab.IV.9. Résultats sur les essais de sédimentation sur 5 heures visant à vérifier la compatibilité des dispersants des barbotines SiC et C en vue de la mise au point d'une suspension mixte SiC-C..

N°	Composition	Essais de sédimentation
1	SiC/TMAH [Li et al., 2004]	La formulation de cette suspension ayant été optimisée, aucun sédiment ni volume surnageant apparaît au cours de cet intervalle de temps.
2	C/BYK [Dekeyrel, 2010]	Cette suspension étant aussi stabilisée, aucune sédimentation n'est observée jusqu'à 3h d'essais. Au-delà, un faible volume surnageant apparaît, mais aucun sédiment (en accord avec le § III.1).
3	SiC/BYK	Il est difficile de mettre en suspension ces deux constituants. Le SiC se disperse, grâce à la présence du solvant aqueux, mais le mélange obtenu est très pâteux. Cette suspension, trop visqueuse, ne décante pas, mais traduit une probable agglomération des particules, et/ou des interactions électrostatiques fortes entre elles.
4	C/TMAH	Comme évoqué précédemment, la surface des particules du C

		est hydrophobe, et grâce à l'adsorption des éthers de glycol contenus dans le BYK, les particules de carbone deviennent hydrophiles. Or, cet essai montre bien que le TMAH ne joue pas ce rôle dispersant et mouillant : la poudre ne se mélange pas et décante rapidement, voire reste en surface.
5	SiC/TMAH+BYK	Le mélange SiC/BYK étant apparu très pâteux, la viscosité de cette barbotine risquerait d'augmenter, mais la présence de BYK n'a pas d'influence notable sur la sédimentation jusqu'à environ 3h d'essais. La présence de TMAH permet d'augmenter la répulsion électrostatique entre les particules, ce qui palie à ce problème d'agglomération des grains de SiC en présence de BYK.
6	C/TMAH+BYK	La présence de BYK suffit à rendre les particules de carbone hydrophiles, et le TMAH n'a que peu d'influence sur ce comportement. En revanche, une démixion plus rapide apparaît, puisqu' dès 1h, un léger volume surnageant se distingue.
7	SiC+C/TMAH+BYK	Un léger volume surnageant apparaît entre 2 et 4h d'essai. Après 24h, ce volume semble s'être stabilisé. La vitesse de sédimentation de cette suspension est donc suffisamment lente pour qu'elle soit compatible avec le procédé APS.

Les travaux réalisés dans cette partie montrent que chaque poudre prise séparément est incompatible avec le dispersant qui ne lui est pas destiné. En revanche, le mélange des deux dispersants a peu d'effets sur le comportement de la suspension : le TMAH crée des charges négatives en surface du SiC, permettant leur répulsion et le BYK 181 s'adsorbe en surface rendant le noir de carbone hydrophile. Cette constatation a donc montré la faisabilité d'une barbotine mixte à base de poudres SiC et C, puisqu'aucune réagglomération des particules n'est observée malgré le mélange des dispersants, comme le montre la mesure granulométrique à la *Figure IV. 18*. Cette distribution centrée autour de 0,8 μ m montre qu'il n'y a pas de formation d'agglomérats lors du mélange des suspensions SiC et C.

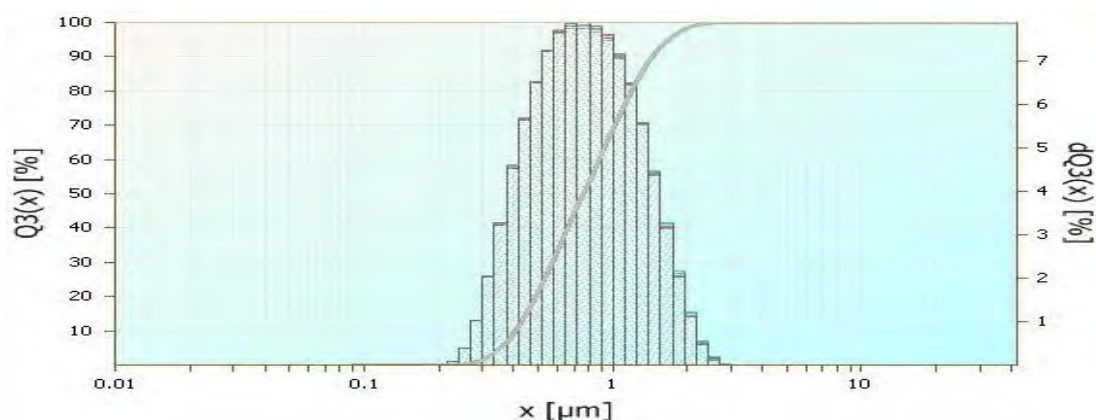


Fig.IV.18. Distribution en taille des grains après mise en suspension de poudres SiC et C mélangées.

La stabilité d'une barbotine dépend de trois critères principaux : (i) la sédimentation, (ii) la viscosité et (iii) le potentiel zêta. Il est donc nécessaire de vérifier ces données en vue d'optimiser le pH et/ou les proportions des constituants, et d'utiliser cette barbotine SiC-C pour imprégner les préformes fibreuses par APS.

III.3. Caractéristiques de la suspension SiC-C

L'analyse de la suspension mixte SiC-C vise à vérifier la stabilité du mélange des deux suspensions déjà optimisées. Le *Tableau IV.8* recense les principales caractéristiques des suspensions SiC, C et SiC-C. Ces résultats montrent une viscosité faible (du même ordre de grandeur que l'eau = 1 mPa.s). En accord avec la plus faible concentration en poudre dans la suspension finale, le mélange des suspensions SiC et C permet de maintenir la fluidité de la barbotine finale. Le potentiel zêta est situé dans une gamme de valeurs indiquant une bonne dispersion des particules (entre -20 et -40 mV), alors que les suspensions séparées traduisent une bonne stabilité (entre -40 et -60 mV). Ce phénomène montre une moins bonne répulsion des particules, qui pourrait être expliquée par le mélange des dispersants TMAH et BYK : le premier favorise la répulsion électrostatique (charge de surface), et l'autre la répulsion stérique (polymère adsorbé en surface), qui n'entre pas en compte dans la mesure du potentiel zêta.

Tab.IV.10. Comparatif entre les principales caractéristiques des suspensions SiC, C et SiC-C.

Suspension	pH	Viscosité (mPa.s)	Potentiel zêta (mV)
SiC	10,2	6,8 ± 0,25	-63,9 ± 5
C	7,75	12,6 ± 0,1	-57,98 ± 5
SiC-C	9,67	4,67 ± 0,1	-28,98 ± 5

Outre la viscosité et le potentiel zêta, le dernier moyen de statuer sur la stabilité d'une barbotine est d'estimer sa vitesse de sédimentation. Pour cela, des essais de sédimentation ont également été réalisés sur la barbotine mixte SiC-C sur une durée totale de 3 jours (*Figure IV.19*).

La suspension SiC, très stable, possède un volume surnageant très faible, inférieur à 1% durant les 10 premières heures, jusqu'à atteindre une valeur plafond de 3% à partir de 24h.

Le volume surnageant initial de la suspension C est constituée d'un volume mousseux qui s'atténue jusqu'à devenir liquide après 5h. Le volume surnageant ne cesse de croître au fur et à mesure du temps, mais aucun sédiment n'apparaît au fond du tube à essais. Cette suspension est estimée stable durant 2h.

Un volume surnageant apparaît après 2h, mais aucun sédiment n'est observé durant cet intervalle de temps. Ce volume surnageant n'indique pas un manque de stabilité, mais une limite de solubilité. Cette barbotine est stable durant au moins 2h. Ce phénomène de séparation des phases, ou de démixtion entre les particules en suspension et le solvant, était observé pour la suspension de C, mais pas pour la barbotine de SiC. Une meilleure stabilité d'une telle suspension serait attendue si la proportion de poudre augmentait, afin d'avoir une répulsion stérique plus efficace (« rejet » d'une partie du solvant).

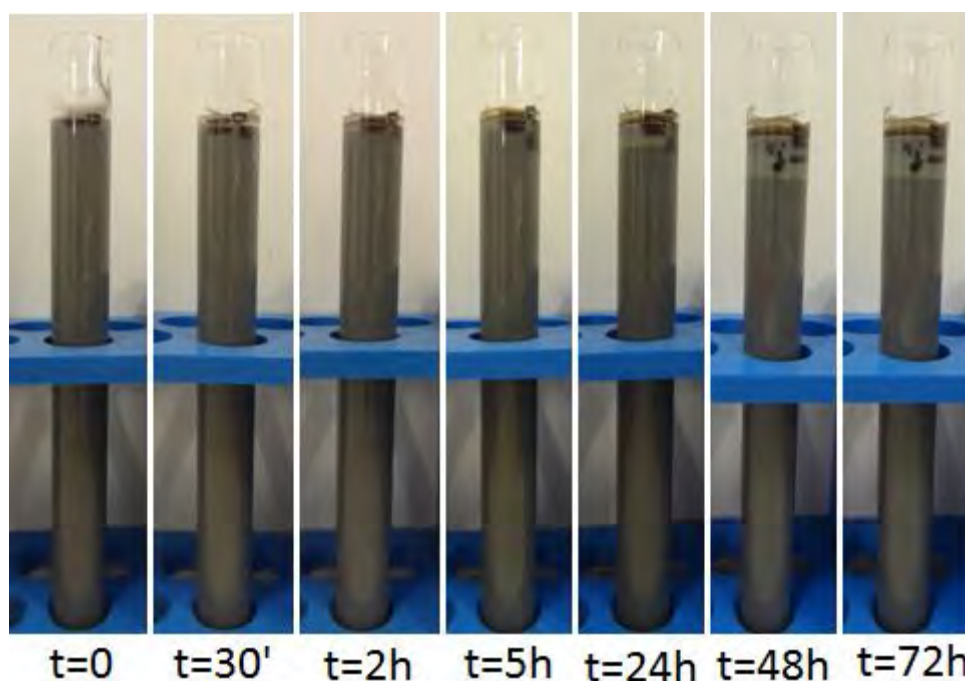


Fig.IV.19. Comparatif de la fraction sédimentaire observée pour les suspensions SiC, C et SiC-C sur une période de 3 jours.

La Figure IV.20. montre un comparatif des essais de sédimentation observée pour les trois suspensions, en particulier la proportion du volume surnageant. Il est à noter que pour chacune de ces suspensions, il n'y a pas apparition de sédiment au fond du tube.

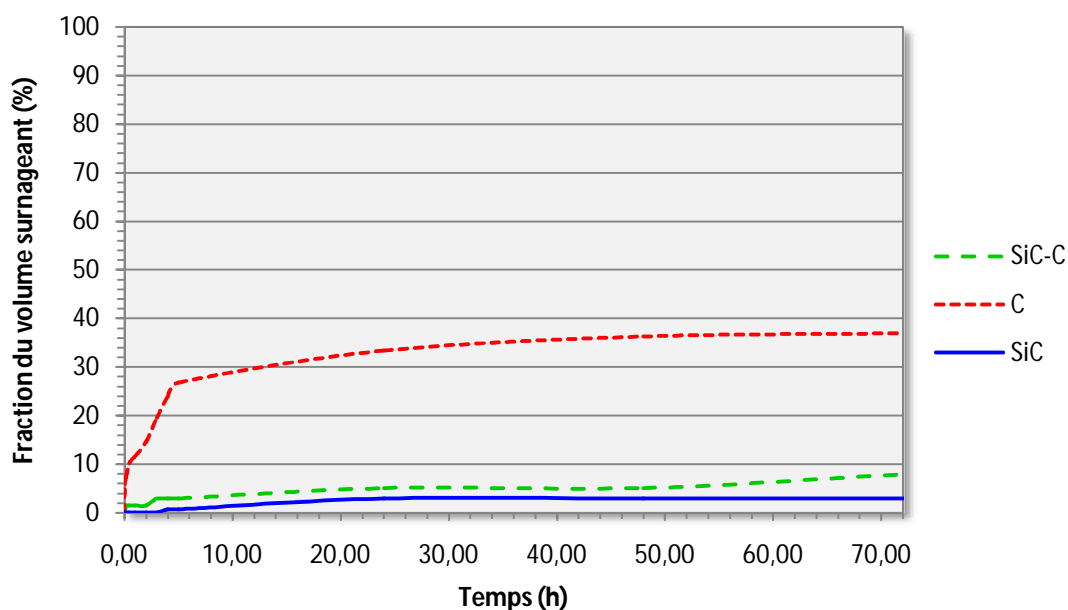


Fig.IV.20. Comparatif de la fraction sédimentaire observée pour les suspensions SiC, C et SiC-C sur une période de jours.

Cette partie a montré la faisabilité d'une mise en suspension de particules SiC et C pour former une barbotine mixte SiC-C, avec un ratio volumique SiC : C de 80 : 20. Les caractéristiques de ce mélange traduisent que cette suspension est stable et adaptée à l'imprégnation de préformes par APS, en raison de sa faible viscosité, de son potentiel zêta convenable et de stabilité sédimentaire.

IV. Mise en suspension de Mo₂C

La poudre de Mo₂C a été sélectionnée pour piéger une partie du silicium libre résiduel après l'étape de RMI en deux composés réfractaires MoSi₂ et SiC. Il est à rappeler (Cf. § 1.3) que la poudre de Mo₂C est broyée pour atteindre une granulométrie moyenne proche de celle du SiC (à savoir 0,8 µm) afin d'homogénéiser la répartition des particules lors de l'imprégnation des préformes.

IV.1. Sélection des paramètres initiaux

La mise en suspension de poudre de Mo₂C est mal connue et les données de la littérature sont limitées. Aucune étude a été répertoriée sur la mise au point de suspensions à base de carbure

de molybdène. De ce fait, aucune proposition de couple solvant/dispersant n'est fait, et le choix se fera donc par une approche expérimentale. L'introduction de Mo₂C par imprégnation des préformes fibreuses peut se faire simultanément ou successivement à l'ajout d'autres poudres. La première mise en forme, correspondant au cas idéal, serait de réaliser une seule imprégnation avec une suspension mixte SiC-C-Mo₂C, voire SiC-Mo₂C. La seconde, à envisager en cas d'impossibilité de mise en œuvre de la première mise en forme, serait d'effectuer deux imprégnations successives.

Au vu de la densité du Mo₂C (à savoir 8,9), il semble difficile d'obtenir une suspension qui ne sédimente pas, malgré une granulométrie submicronique. Cependant, des essais de mise en suspension ont été réalisés dans l'eau avec les dispersants classiquement utilisés : TMAH, BYK 181 et PEI. Dans tous les cas, la barbotine décante au bout de 10 minutes, avec apparition d'une coloration du solvant en bleu pour le BYK et en jaune-orange pour le PEI, phénomène dû à une réaction avec les constituants de surface de la poudre Mo₂C. Seule l'utilisation du TMAH laisse le solvant transparent [Truong, 2011].

Au cours du procédé RMI, la formation simultanée de MoSi₂ et SiC par décomposition de Mo₂C conduit à un accroissement volumique d'environ de 2,5. En effet, avec l'utilisation de Mo₂C, des effets à l'opposé du *chocking off* apparaissent : la montée capillaire du silicium est excessive et s'accompagne d'un accroissement volumique. Ainsi, de la même manière que pour le carbone, dont la quantité initiale doit être limitée pour palier le phénomène de *choking off*, la proportion de Mo₂C doit elle aussi être contrôlée. Si dans le cas du carbone, il s'agit de limiter la formation d'une barrière de SiC bloquant l'accès du silicium au cœur du matériau, dans le cas de Mo₂C, il s'agit de limiter le gonflement de la préforme et toute déformation de la texture pouvant conduire à une fissuration prématurée.

L'élaboration par RMI du composite à base Mo est détaillée dans le *Chapitre 5*. Avec une fraction initiale de 10%vol. de Mo₂C l'accroissement volumique est limité. Au-delà, la texture se « gorge » de silicium, puisqu'à l'accroissement volumique s'ajoute un phénomène de mouillage réactif important entre le silicium et Mo₂C. Les proportions volumiques initiales pour les suspensions sont donc fixées à : SiC : C : Mo₂C = 70 : 20 : 10 (pour respecter le ratio SiC : C = 80 : 20 %vol.). En revanche, afin de limiter la viscosité, la concentration finale en poudre est fixée à 20 %vol., dont 14 %vol. de SiC, 4 %vol. de C et 2 %vol. de Mo₂C.

IV.2. Caractéristiques de la suspension SiC-C-Mo₂C

Le protocole de mélange des suspensions SiC et C consiste à préparer les suspensions séparément, puis à les mélanger (Cf. § III.2). Dans le cas de Mo₂C, la mise en suspension s'avère plus délicate, puisqu'un simple mélange conduit à une déstabilisation du système (aspect mousseux ou pâteux). Diverses méthodes ont été testées pour parvenir à un mélange homogène et fluide :

- Mélange initial des poudres SiC, C et Mo₂C, puis mise en suspension commune dans de l'eau avec les dispersants du SiC et du C (respectivement TMAH et BYK).
- Mise en suspension séparée, puis mélange des barbotines sous agitation magnétique ou mélangeur à billes.
- Mise en suspension du SiC-C avec ajout de Mo₂C sous forme pulvérulente.

Finalement, une méthode simple vise à préparer la suspension SiC-C, puis à y verser la suspension Mo₂C (concentrée à 10 %vol. en poudre) de manière progressive à l'aide d'une micropipette numérique (volume minimal de 1 µL). Par cette méthode d'ajout au goutte à goutte, alterné avec des phases d'agitation d'environ 5 minutes, le système ne se déstabilise pas et la barbotine finale conserve sa fluidité. L'abaissement de la concentration volumique en Mo₂C à la valeur de 10 %vol. dans le mélange doit faciliter son maintien en suspension sous l'effet des dispersants et de l'encombrement stérique dû à la présence des autres poudres.

Avec l'ajout de Mo₂C dans la suspension SiC-C, le pH optimal pour un minimum de viscosité peut changer. Un balayage en pH a donc été réalisé en faisant varier la proportion de TMAH. La Figure IV.21 présente l'évolution du système en pH et en viscosité.

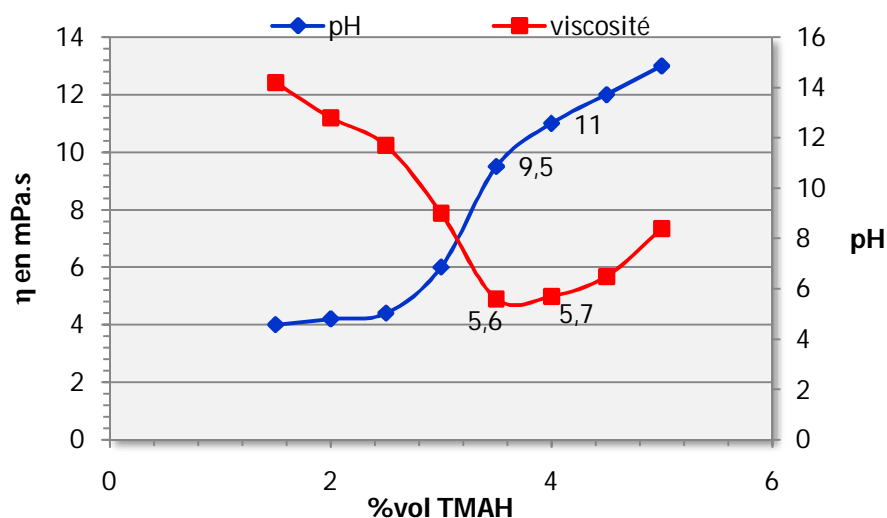


Fig.IV.21. Evolution de la viscosité et du pH d'une suspension SiC_{14%vol}-C_{4%vol}-Mo₂C_{2%vol} en fonction de la proportion de TMAH dans la barbotine Mo₂C.

De même que pour la suspension SiC, il apparaît un minimum de viscosité pour un pH compris entre 9,5 et 11, avec ajout d'une proportion totale de TMAH d'au moins 3,5%vol. (contre 0,5%vol. pour la suspension SiC seule). Le potentiel zêta relevé pour cette suspension à un pH de 9,5 est de $-20,2 \pm 0,3$ mV, valeur limite pour la dispersion des particules, et à un pH de 10,5 le potentiel zêta s'élève à $-36,71 \pm 0,13$ mV. Cependant, la faible valeur de viscosité mesurée devrait permettre d'obtenir un bon rendement lors de l'imprégnation des préformes fibreuses. En effet, la viscosité mesurée à un pH de 10,5 est très proche de celle obtenue pour la suspension SiC-C (soit respectivement 5,68 et 4,67 mV).

L'analyse granulométrique réalisée ne fait état d'aucune réagglomération des particules, avec une distribution centrée autour de $0,7 \mu\text{m}$.

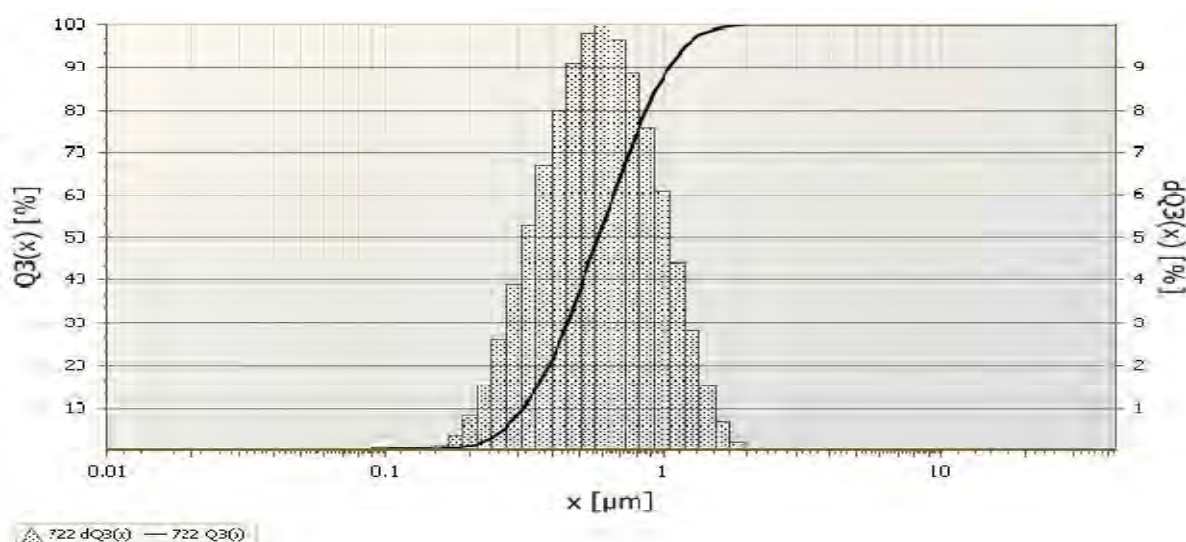


Fig.IV.22. Mesure de la granulométrie moyenne des poudres en suspension mixte $\text{SiC}_{14\% \text{vol}}\text{-C}_{4\% \text{vol}}\text{-Mo}_2\text{C}_{2\% \text{vol}}$.

V. Conclusion sur la mise en suspension de poudres

L'imprégnation de préformes fibreuses nécessite la mise au point de suspensions colloïdales stables et concentrées, mais suffisamment fluides pour permettre une bonne infiltration au sein de la préforme et un comblement maximal du volume poreux (jusqu'aux plus petits pores). L'optimisation de barbotines se fait en reliant différents paramètres : le potentiel zêta, la viscosité, le pH et le temps de sédimentation. A ce titre, deux suspensions de référence à base de carbure de silicium ont été optimisées en fonction des exigences relatives aux deux procédés d'imprégnation employés :

- Le transfert sous vide nécessite une barbotine concentrée, mais suffisamment fluide. La calcination (600°C pendant 6h) de la poudre est nécessaire afin de conserver une viscosité convenable. Une barbotine à base de 40%vol. de poudre conduit à un bon compromis entre la quantité de charge et la viscosité. Cette barbotine, concentrée en poudre, sédimente peu.
- L'APS nécessite une barbotine moins concentrée, mais qui ne sédimente pas. Une barbotine chargée à 25%vol. de SiC possède les paramètres nécessaires à cette technique d'imprégnation : une faible viscosité, un potentiel zêta élevé (négatif) et une stabilité dans le temps (supérieure à 2h, durée initialement fixée). En abaissant la concentration en poudre, il est également à noter que la calcination de la poudre n'est pas nécessaire pour obtenir de faibles viscosités.

Un zétamètre a permis un suivi en potentiel zêta des différentes barbotines. Les essais de sédimentation pour les barbotines SiC et SiC-C ont été concluants, puisque la barbotine reste stable durant le temps nécessaire à l'imprégnation, à savoir 2h.

Afin de limiter la proportion de silicium libre après l'étape de RMI, du carbone et du Mo₂C peuvent être introduits simultanément à SiC dans les pores de la préforme par le biais d'une barbotine mixte, SiC-C-Mo₂C. Ces travaux ont été réalisés en deux étapes : (i) d'abord l'introduction du carbone avec le SiC en vérifiant la compatibilité de leurs dispersants respectifs BYK et TMAH, puis (ii) l'ajout de Mo₂C dans cette première barbotine mixte, en menant une étude de faisabilité, nécessitant la mise au point d'un protocole de mélange, puis la vérification de la stabilité de l'ensemble (potentiel zêta et viscosité). L'introduction de Mo₂C conduit aussi à la synthèse de MoSi₂ (et SiC), composé réfractaire permettant de fixer une partie du silicium résiduel, mais qui confère également une meilleure protection en atmosphère oxydante corrosive à haute température.

Le *Tableau IV.10* récapitule l'ensemble des caractéristiques des différentes suspensions mises au point. Pour des valeurs de pH autour de 10, les viscosités sont faibles, sauf pour la suspension à base de SiC calciné concentrée à 40 %vol., en raison de la forte charge en poudre. Cette suspension est employée pour l'imprégnation par transfert sous vide. Les autres barbotines présentent une viscosité inférieure, puisque la concentration en poudre est inférieure, même si la poudre n'est pas calcinée. Les différentes suspensions mises au point présentent donc une faible viscosité et un potentiel zêta traduisant une bonne dispersion des particules dans le milieu dispersif.

Tab.IV.10. Comparatif entre les principales caractéristiques des suspensions mises au point.

Suspension	Charge (%vol.)	Durée de stabilité	pH	Viscosité	Potentiel zêta (mV)
SiC calciné	40	n.m.	10,2	21,1 ± 0,2	n.m.
SiC non calciné	25	>2j	10,2	6,8 ± 0,2	-63,9 ± 5
C	34	>2h	7,75	12,6 ± 0,1	-57,9 ± 5
SiC-C	25	>2h	9,67	4,67 ± 0,1	-28,9 ± 5
SiC-C-Mo ₂ C	25	n.m.	10,5	5,7 ± 0,1	-36,7 ± 5

Chapitre 5 :

Elaboration de matériaux composites densifiés par RMI

I.	IMPREGNATION DE PREFORMES FIBREUSES AVEC UNE SUSPENSION.....	122
I.1.	MISE AU POINT DE L'IMPREGNATION SUR TEXTURES A BASE DE FIBRES NICALON.....	123
I.1.1.	<i>Rappels sur la texture à base de fibres Nicalon</i>	123
I.1.2.	<i>Imprégnation par transfert sous vide</i>	124
a.	Rappel de la méthode.....	124
b.	Imprégnation de préformes fibreuses.....	125
I.1.3.	<i>Imprégnation par aspiration de poudres submicroniques (APS)</i>	128
a.	Rappel de la méthode.....	128
b.	Mise au point du procédé.....	129
I.2.	REPRODUCTION DU PROCEDE D'IMPREGNATION SUR TEXTURES HI-NICALON S.....	131
I.2.1.	<i>Rappels sur la texture à base de fibres Hi-Nicalon S</i>	131
I.2.2.	<i>Imprégnation des préformes par APS</i>	133
a.	Analyse morphologique.....	133
b.	Etude du réseau poreux.....	134
II.	DENSIFICATION DE MATERIAUX COMPOSITES AVEC DU SILICIUM LIQUIDE.....	136
II.1.	EXPLOITATION DES DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.....	137
II.1.1.	<i>Le piégeage des espèces gazeuses</i>	137
a.	Dans le cas d'une vitesse d'imprégnation trop.....	138
b.	Dans le cas d'une vitesse d'imprégnation lente.....	139
II.1.2.	<i>Optimisation des paramètres expérimentaux</i>	139
a.	Le transport du liquide.....	139
b.	La désoxydation de la surface des pores.....	140
c.	La source de silicium.....	140
d.	La température d'imprégnation.....	140
II.1.3.	<i>Sélection des paramètres expérimentaux</i>	141
II.2.	ELABORATION DE MATERIAUX COMPOSITES PAR RMI DU SILICIUM.....	142
II.2.1.	<i>Limites des fibres Nicalon à haute température</i>	142
II.2.2.	<i>Siliciuration des matériaux imprégnés avec les barbotines stabilisées</i>	143
a.	Mise en place des échantillons.....	143
b.	Analyses structurales.....	144
III.	CONCLUSION.....	149

Le voie d'élaboration retenue pour améliorer la conductivité thermique des composites SiC/SiC est le procédé *slurry cast MI*. Après tissage des fibres et pré-consolidation de la texture par voie gazeuse, les préformes fibreuses sont (i) imprégnées sous vide avec une suspension colloïdale, puis (ii) densifiées avec du silicium fondu. Contrairement aux matériaux élaborés par voie gazeuse, le procédé MI (ou RMI lorsqu'il y a réaction entre la poudre et le silicium liquide) confère au matériau une meilleure conductivité thermique, puisqu'il permet de diminuer considérablement le taux de porosité finale (respectivement de 15% et 2-3%). Ce chapitre est consacré à la réalisation du matériau et se divise en deux parties, suivant les deux étapes d'élaboration : (i) l'imprégnation de préformes fibreuses avec les suspensions stables décrites dans le *Chapitre 4*, qui peut se faire soit par transfert sous vide, soit par aspiration de poudres submicroniques (APS), puis (ii) la densification avec le silicium fondu. Il est à noter que la mise au point du procédé d'imprégnation se fait avec des texture à base de fibres Nicalon de première génération. En raison de leur faible stabilité thermique, des fibres de dernière génération Hi-Nicalon S seront privilégiées pour l'étape d'introduction du silicium liquide. Pour garantir une bonne densification avec le silicium fondu, la réussite de l'étape d'imprégnation est primordiale et doit conduire à un comblement maximal de la porosité du matériau. En effet, le silicium est diffusé dans la préforme grâce aux forces capillaires, qui sont trop faibles en présence d'un macro-pore : le silicium liquide risque de le contourner, et non de le combler.

I. Imprégnation de préformes fibreuses avec une suspension

La mise au point de l'imprégnation de préformes fibreuses avec une suspension de poudres se fait avec l'utilisation de textures à base de fibres Nicalon et la barbotine de référence SiC. Les deux méthodes d'imprégnation sont étudiées, de manière à définir la plus adaptée à un comblement maximal des porosités de la préforme fibreuse. L'optimisation du procédé d'imprégnation est réalisée sur textures à base de fibres Hi-Nicalon S. La démarche de travail est détaillée dans la *Figure V.1*.

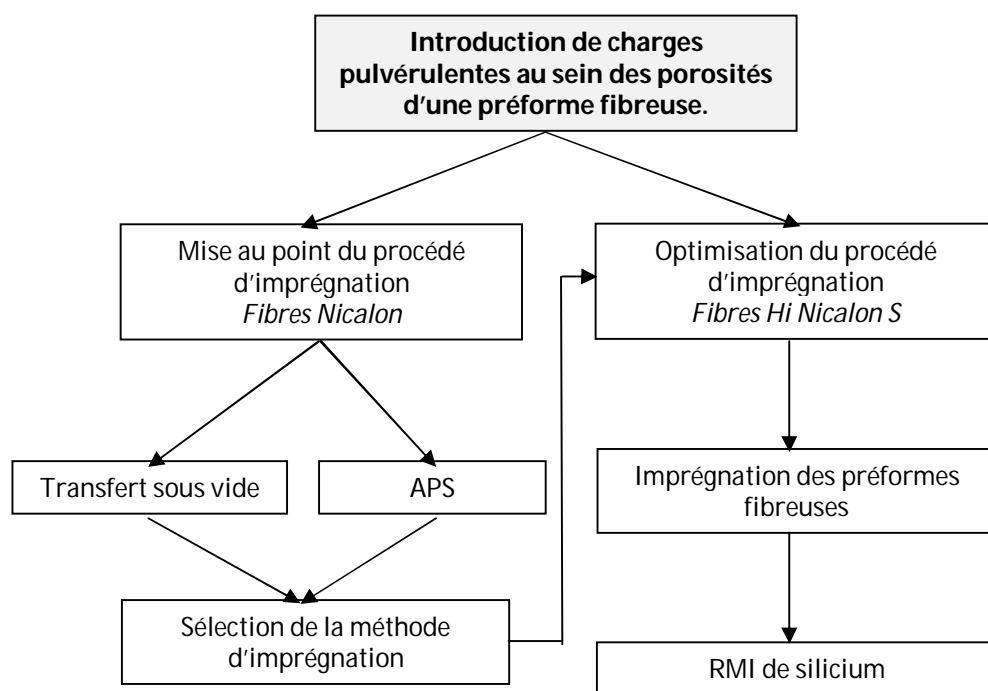


Fig.V.1. Clichés en microscopie optique de textures interlock à base de fibres Nicalon consolidées SiC : a) morphologie des pores inter-fils, b) porosité intra-fil.

I.1. Mise au point de l'imprégnation sur textures à base de fibres Nicalon

I.1.1. Rappels sur la texture à base de fibres Nicalon

Les fibres sont protégées avec une interphase en pyrocarbone déposée par voie gazeuse, puis l'ensemble est pré-consolidé, aussi par voie gazeuse, avec une couche de SiC comprise entre 1 et 3 μm . Les analyses menées dans le *Chapitre 3* sur le réseau poreux des textures à base de fibres Nicalon ont révélé une porosité initiale d'environ 40%vol. avec une consolidation SiC d'environ 3 μm (et de 60 %vol. pour 1 μm de consolidation). La *Figure V.2* rappelle la géométrie des pores et la répartition en intra-fils et inter-fils, dont la proportion est estimée, en porosimétrie mercure, respectivement à 24,5% (0,4-30 μm) et 75,5% (30-300 μm). Les pores sont de taille et de répartition homogène.

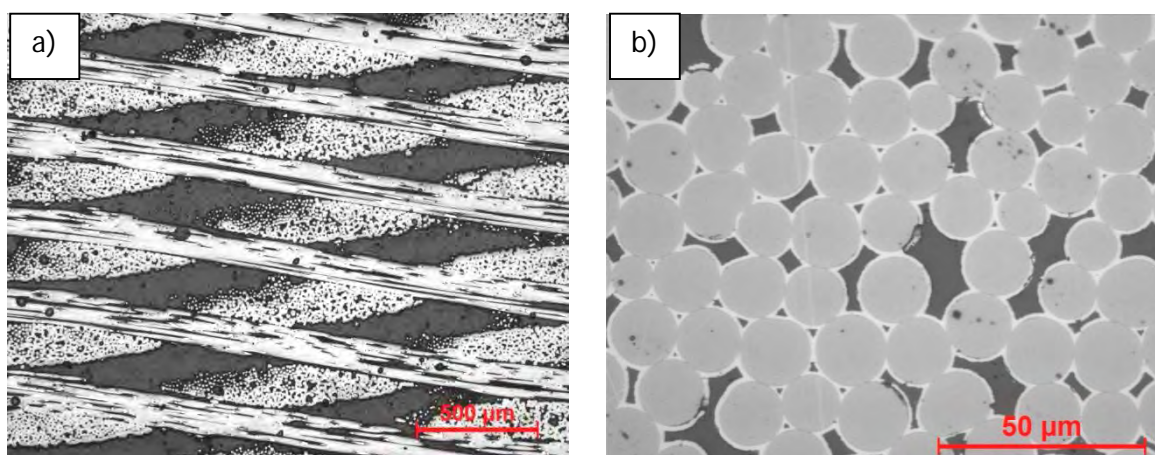


Fig.V.2. Clichés en microscopie optique de textures interlock à base de fibres Nicalon consolidées SiC : a) morphologie des pores inter-fils, b) porosité intra-fil.

La fibre Nicalon, de première génération, est adaptée à la mise au point de l'imprégnation des textures fibreuses, puisque cette étape d'élaboration du matériau se fait à température ambiante. Cette fibre bas coût possède une conductivité thermique inférieure à la fibre Hi-Nicalon S, principalement en raison de sa teneur en oxygène, et une stabilité thermique jusqu'à 1 100°C, mais ces conditions seront acceptées pour la mise au point de l'imprégnation des préformes fibreuses.

I.1.2. Imprégnation par transfert sous vide

a. Rappel de la méthode

L'imprégnation par transfert sous vide est une méthode classique utilisée pour l'imprégnation de composites poreux. Cette technique impose la mise au point de barbotines très concentrées. En effet, après séchage, un phénomène de retrait s'opère laissant apparaître un macro-pore si la barbotine n'est pas suffisamment chargée en poudre (Cf. *Chapitre 2*). Une étape préliminaire de dégazage de la préforme et de la suspension est appliquée pour éviter tout piégeage de bulles d'air dans les porosités de la préforme. La *Figure V.3* rappelle le schéma du montage d'imprégnation par transfert sous vide employé. Les préformes sont surélevées à l'aide d'une calle creuse, de manière à éviter tout contact avec le fond du récipient et garantir un maximum d'accès.

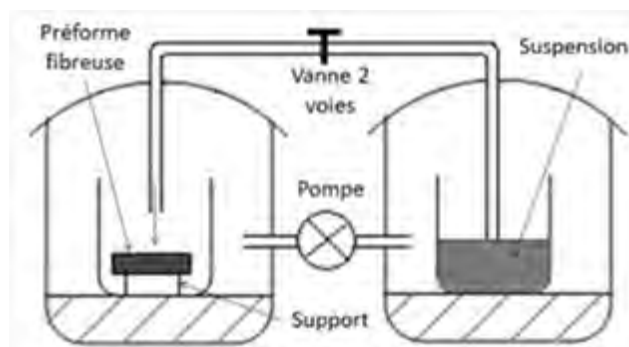


Fig.V.3. Schéma du montage d'imprégnation par transfert sous vide.

Cette méthode d'imprégnation a été optimisée par *Magnant* de le cadre de ses travaux de thèse réalisés au LCTS [**Magnant, 2010**]. Il a notamment montré que pour améliorer le rendement d'imprégnation, une durée totale de 2h était nécessaire, avec rétablissement de la pression atmosphérique toutes les 30 minutes pour évacuer les gaz extirpés de la préforme ou de la suspension. Dans ce cadre-ci, une étape préliminaire de dégazage est également appliquée : la préforme est dégazée sous vide dynamique dans un dessiccateur 1, et la barbotine sous vide statique dans un dessiccateur 2. La suspension est transférée dans le béccher contenant la préforme à l'aide d'un robinet grâce à la différence de pression entre les deux dessiccateurs ($P_1 < P_2$). Un écoulement progressif sera préféré en début de transfert. Dans le cadre des travaux de *Magnant*, les préformes sont constituées de fibres de carbone imprégnées avec une barbotine de Si_3N_4 concentrée à 40%vol. en poudre. Il s'agira donc de vérifier si ce procédé est applicable aux textures à base de fibres SiC à imprégner avec une suspension de carbure de silicium.

b. Imprégnation de préformes fibreuses

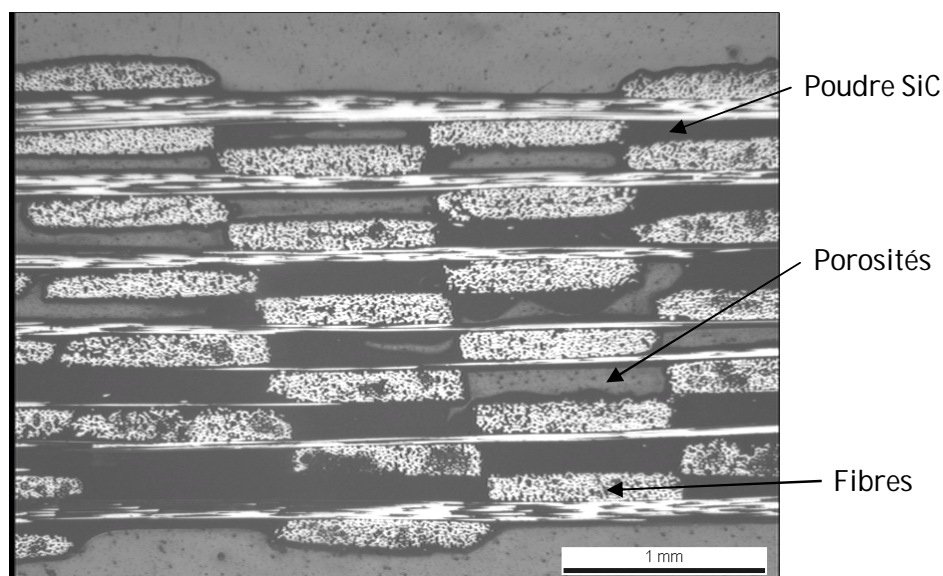
L'imprégnation par transfert sous vide nécessite l'utilisation d'une suspension suffisamment concentrée en poudre pour éviter l'apparition de porosités dues au retrait de la suspension lors du séchage créant l'agglomération des poudres le long des parois des pores. En effet, après imprégnation, les préformes sont séchées en étuve à 70°C pendant une nuit pour éliminer le solvant et le tensioactif contenus dans la barbotine. Des essais à 90°C ont montré l'apparition de fissures dues au retrait trop rapide des poudres. A ce titre, les préformes sont séchées horizontalement (pour limiter l'écoulement de la barbotine vers le bas de l'échantillon avant l'évaporation du liquide suspensif), et surélevées (afin d'éviter tout contact avec le support et de permettre un séchage homogène). Les échantillons imprégnés ont une dimension de 20 x 20mm. L'optimisation du procédé se fait par suivi de la prise de masse et analyses morphologiques.

Les premières préformes ayant été imprégnées possèdent une consolidation SiC de 1 μm , ce qui correspond à une porosité initiale de 60%vol. Comme évoqué dans le *Chapitre 4*, une étude de différentes concentrations en poudres a été menée, avec une charge de départ de 33%vol. et un charge maximale de 44%vol. Le *Tableau V.1* présente les prises de masses et porosités résiduelles pour chaque concentration en poudre. Il apparaît qu'avec des charges en poudre inférieures à 40%vol., le comblement des porosités est insuffisant. En revanche, la barbotine à base de 44%vol. de poudre SiC possède un moins bon rendement en raison de sa viscosité plus élevée (23,2 mPa.s). Pour l'imprégnation par transfert sous vide, une barbotine concentrée à 40%vol. de poudre paraît donc être optimale pour combler davantage du volume poreux de la préforme.

Tab.V.1. Porosités comblée et résiduelle de préformes pré-consolidées SiC (1 μm) imprégnées avec des barbotines SiC avec différentes concentrations en poudre (estimées par prises de masses).

Concentration en poudre SiC (%vol.)	Volume poreux comblé (%vol.)	Porosité résiduelle (%vol.)
33	31 \pm 2	41,4 \pm 1,2
35	34 \pm 1	39,6 \pm 0,6
38	39 \pm 2	36,6 \pm 1,2
40	48 \pm 2	31,2 \pm 1,2
44	42 \pm 3	34,8 \pm 1,8

Malgré un rendement de 48 %vol. obtenu avec l'utilisation d'une barbotine concentrée à 40 %vol., la porosité résiduelle est trop élevée pour permettre un bon remplissage par le silicium liquide. La *Figure V.4* montre un comparatif entre des préformes imprégnées avec des barbotines de différentes concentrations en poudres.



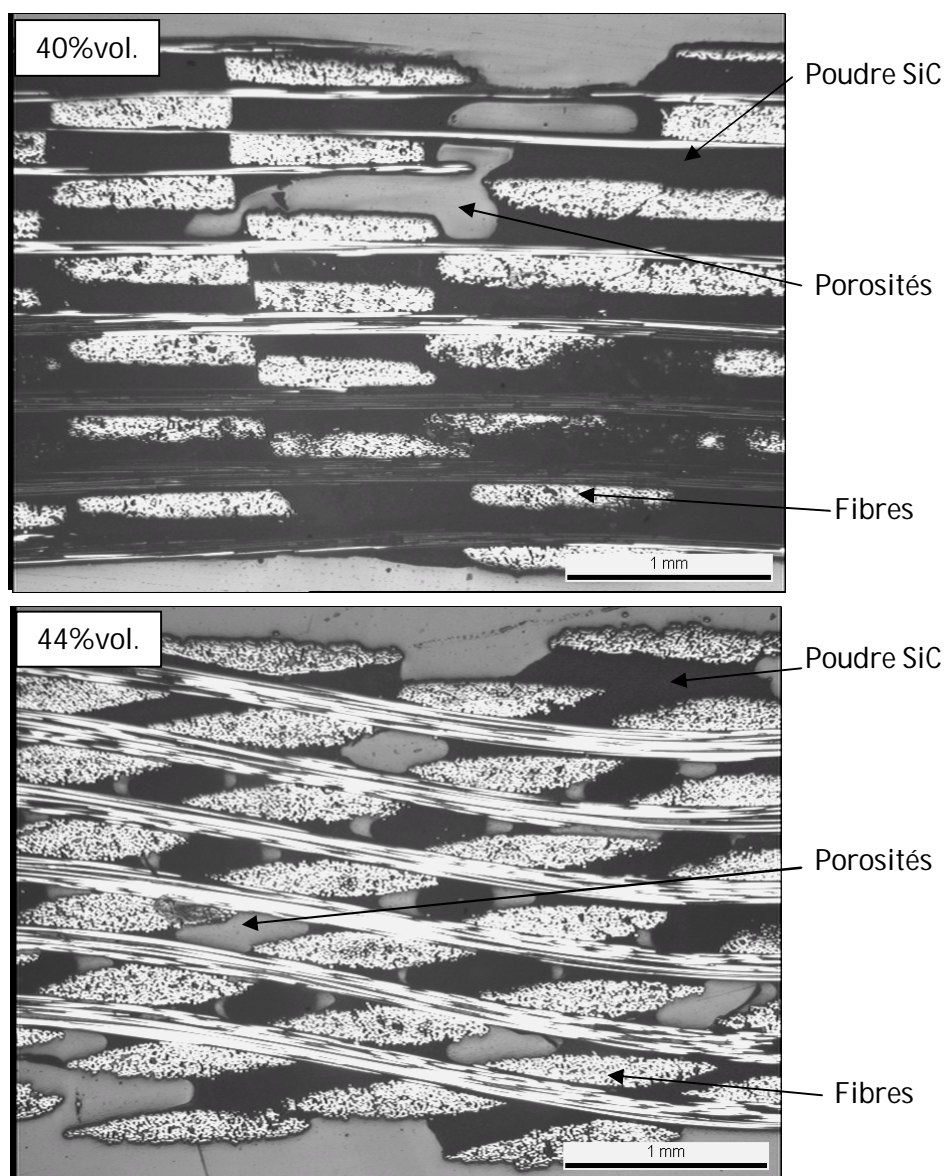


Fig.V.4. Clichés en microscopie optique de préformes à base de fibres Nicalon imprégnées avec différentes concentrations de suspensions SiC.

Une préforme imprégnée avec une barbotine chargée à 33 %vol. en poudre SiC laisse de nombreux pores résiduels (concentration trop faible), de même que pour une charge de 44 %vol. (viscosité trop élevée), d'où l'importance du compromis charge/viscosité pour cette méthode d'imprégnation. Malgré un meilleur rendement avec une suspension concentrée à 40 %vol. (Cf. *Tableau V.1*), des macro-pores résiduels persistent et vont freiner la monter capillaire du silicium lors de l'étape de RMI. Afin d'éviter l'apparition de ces macro-pores après séchage, il a été décidé d'augmenter l'épaisseur de la couche de consolidation par voie gazeuse afin de réduire la porosité initiale de la préforme. Une épaisseur d'environ 3 μm permet d'atteindre un taux de porosité initial d'environ 40%vol. Le rendement obtenu avec une barbotine concentrée à

40%vol. permet cette fois-ci de combler un maximum de porosité, tout en évitant l'apparition de macro-pores après séchage (*Figure V.5*). Les prises de masses indiquent une porosité après imprégnation d'environ 25 %vol. Il est à noter que pour réaliser des clichés en microscopie optique, il est nécessaire de découper les préformes à sec pour éviter le retrait des particules, puis de les enrober et enfin de les polir. Cependant, il est difficile d'obtenir des images correctes avec des préformes imprégnées de poudres. En effet, un phénomène d'arrachement peut survenir durant l'opération, rendant certains clichés inexploitable. Ainsi, dans certains cas, des observations à la loupe binoculaire seront préférées.

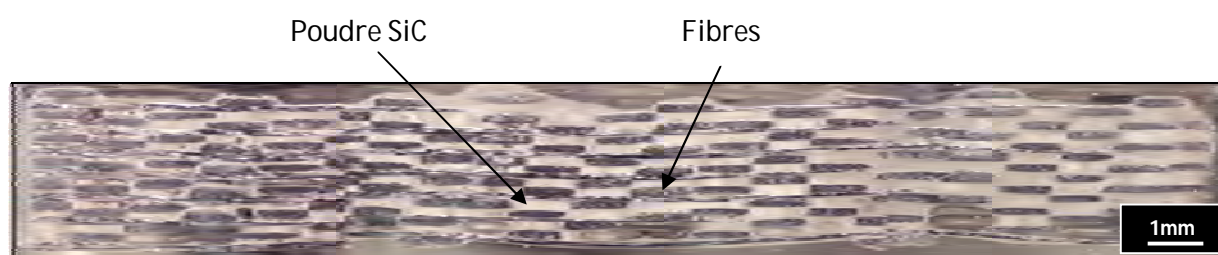


Fig.V.5. Clichés en loupe binoculaire d'une préformé imprégnée par transfert sous vide avec une barbotine concentrée en poudre SiC à 40%vol.

L'utilisation d'une barbotine concentrée à 40 %vol. en poudre SiC, et la diminution de la porosité initiale de la préforme (en augmentant l'épaisseur de la consolidation SiC), ont permis d'obtenir un comblement optimal des pores et d'éviter l'apparition de macro-pores. Cependant, les travaux menés sur la siliciuration (RMI de silicium) ont montré que l'utilisation de poudre calcinée était un frein à une bonne densification en raison de la mauvaise désoxydation du SiC. Les détails de ces résultats seront présentés dans la seconde partie de ce chapitre (Cf. § II). Il s'agit donc d'étudier une seconde méthode d'imprégnation : la voie APS, ou aspiration de poudres submicroniques.

I.1.3. Imprégnation par aspiration de poudres submicroniques (APS)

a. Rappel de la méthode

L'imprégnation par aspiration de poudres submicroniques consiste à appliquer une pression sur la face supérieure de l'échantillon, tout en reliant la zone inférieure à une enceinte sous vide (*Figure V.6*). Par cette méthode, la suspension est forcée de traverser la préforme. Le filtre retient les particules qui s'accumulent dans les porosités du matériau, laissant s'évacuer le liquide suspensif.

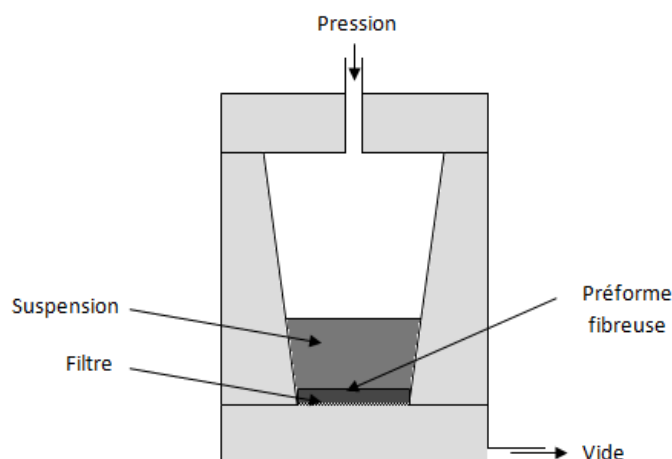


Fig.V.6. Schéma du montage APS permettant d'introduire des poudres au sein des porosités d'une préforme fibreuse.

En comparaison avec le procédé d'imprégnation par transfert, l'APS possède l'avantage de ne pas nécessiter la calcination de la poudre, puisque les suspensions doivent être moins concentrées pour que les particules ne s'accumulent pas en surface de la préforme. En revanche, cette méthode présente l'inconvénient de ne pas pouvoir s'appliquer sur des pièces à géométrie complexe. De plus, les dimensions des échantillons sont imposées par l'usinage du moule en téflon. En effet, le moule a été usiné pour recevoir des préformes de 20 x 20 mm, et pour s'éloigner de ses dimensions (par exemple pour imprégner des éprouvettes destinées à des essais de traction mécanique), il est nécessaire de fabriquer un nouveau moule.

b. Mise au point du procédé

➤ Choix du filtre :

Le choix du filtre est crucial pour le procédé APS, puisqu'il est chargé de retenir les particules en fonction de leur granulométrie moyenne. La poudre SiC employée possède un d_{50} de 0,8 μm et un d_{10} de 0,3 μm . Afin d'assurer la rétention l'ensemble des particules, un filtre 0,2 μm a été testé dans un premier temps. Avant de verser la suspension, la préforme est humidifiée avec un mélange eau/THAM afin de mouiller l'échantillon et faciliter l'imprégnation. Le filtre 0,2 μm est une membrane qui ne permet pas l'écoulement de ce mélange, puisque les particules, trop grossières bouchent les alvéoles, empêchant l'évacuation du liquide suspensif. Un filtre 1 μm (ou plus) est trop grossier et laisse traverser la majorité des particules, même s'il permet de retenir les plus grosses d'entre elles. Le filtre 0,7 μm est le plus adapté à cette suspension SiC, puisqu'il permet de retenir une majorité des particules contenues dans la barbotine, puisque l'indicatif est légèrement inférieur au diamètre moyen des grains (0,8 μm).

➤ Imprégnation des préformes :

L'optimisation du procédé APS a été réalisée sur texture à base de fibres Nicalon avec la barbotine SiC, puis appliqué à la suspension SiC_{20%vol}-C_{5%vol}. Les travaux avec Mo₂C ont été effectués sur textures avec fibres Hi-Nicalon S et seront détaillés dans la suite de ce chapitre (Cf. § 1.2). La charge des suspensions a été fixée à 25%vol. en poudre, puisqu'il a été observé que pour une barbotine chargée à 10%vol. en SiC, le filtre papier 0,7 µm s'imbibes. Pour une charge de 30%vol., un amas de surface est observé. Un système d'imprégnation par goutte à goutte permet un meilleur contrôle de la densification par les poudres et évite tout piégeage de gaz au cours de l'imprégnation, pouvant former des bulles après séchage.

Le *Tableau V.2* présente les résultats comparatifs des prises de masses entre l'imprégnation par transfert (avec une barbotine SiC chargée à 40 %vol. en poudre), et l'APS (avec une suspension SiC concentrée à 25 %vol. en poudre). Il apparaît que les rendements d'imprégnation sont proches, puisque dans les deux cas, environ la moitié du volume poreux a été comblé par la poudre.

Tab.V.2. Comparatif de comblement des porosités de deux échantillons imprégnés par APS pour l'un, et par transfert pour l'autre, avec une barbotine SiC.

	SiC _{25%vol} APS	SiC _{40%vol} transfert
Porosité initiale (%vol.)	40	40
Vp comblé (%vol.)	51 ± 1	48 ± 2
Fraction de poudre dans le matériau (%vol.)	20,4 ± 0,4	19,2 ± 0,8
Porosité résiduelle (%vol.)	19,6 ± 0,4	20,8 ± 0,7

La *Figure V.7* montre un cliché d'une coupe après imprégnation par APS. La poudre est répartie de manière homogène dans l'ensemble de la préforme, avec absence de macro-pores.



Fig.V.7. Cliché réalisé en loupe binoculaire d'une préforme SiC imprégnée par APS avec une barbotine aqueuse de SiC chargée à 25%vol.

La méthode d'imprégnation par APS permet bien d'éviter le piégeage de gaz au sein des pores. C'est un procédé rapide à mettre en œuvre et peu gourmand en poudre, puisque l'échantillon ne « baigne » pas dans la barbotine et évite donc tout gaspillage.

Comparativement au procédé d'imprégnation par transfert, pour lequel les critères de stabilité sont plus sévères (faible viscosité, potentiel zêta très négatif, faible vitesse de sédimentation), le procédé APS nécessite moins d'exigences. La faible vitesse de sédimentation est un paramètre clé pour réussir une bonne imprégnation avec cette méthode. Avec le procédé APS, il est donc envisageable d'introduire d'autres types de poudres en les mélangeant avec la barbotine SiC, en assurant une viscosité et une stabilité raisonnables.

I.2. Reproduction du procédé d'imprégnation sur textures Hi-Nicalon S

En raison de la faible stabilité thermique des fibres Nicalon, des textures à base de fibres de dernière génération sont favorisées pour l'élaboration des matériaux par voie RMI. Ainsi, la mise au point de l'imprégnation de préformes a été réalisée sur textures avec fibres Nicalon, et l'optimisation de la densification par le silicium liquide a été faite avec des préformes à base de fibres Hi-Nicalon S. Il s'agit néanmoins de vérifier si l'imprégnation des préformes est reproductible sur ces nouvelles textures.

I.2.1. Rappels sur la texture à base de fibres Hi-Nicalon S

L'intérêt de l'utilisation de fibres Hi-Nicalon S repose non seulement sur sa stabilité thermique, mais aussi sur sa conductivité thermique et sa tenue en atmosphère oxydante/humide. La *Figure V.8* rappelle la géométrie des pores et la répartition en intra-fils et inter-fils, dont la proportion est estimée, en porosimétrie mercure, respectivement à 45,5% (0,4-30 μm) et 54,5% (30-300 μm). Les pores sont de taille et de répartition homogène.

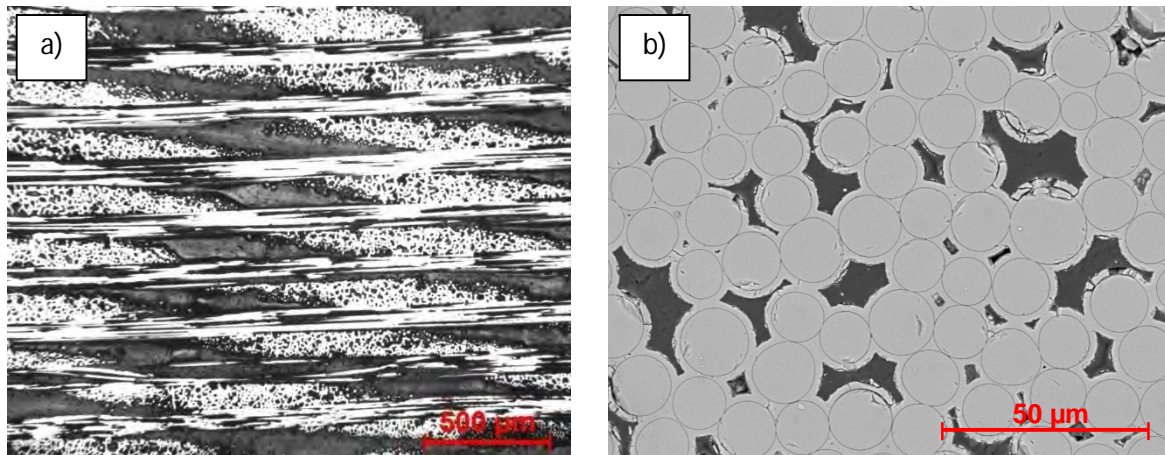


Fig.V.8. Clichés en microscopie optique de textures interlock consolidées SiC à base de fibres Hi-Nicalon S : a) morphologie des pores inter-fils, b) porosité intra-fil (cliché MEB en électrons rétrodiffusés).

Les analyses menées dans le *Chapitre 3* sur le réseau poreux des textures à base de fibres Hi-Nicalon S ont révélé une porosité initiale d'environ 40%vol. Suite aux résultats obtenus précédemment, l'épaisseur de la consolidation SiC pour les textures à base de fibres Hi-Nicalon S a été fixée à 3 µm. Les travaux menés sur préforme tissée avec des fibres Nicalon ont montré que cet ordre de grandeur de consolidation était adapté à une bonne imprégnation des préformes, puisqu'elle permet de réduire la porosité initiale sans créer de porosités fermées pouvant bloquer l'accès aux particules en suspension (une consolidation trop importante en surface peut boucher l'entrée des poudres et empêcher un bon comblement des porosités). Cependant, un gradient en épaisseur de la couche de consolidation SiC en surface et à cœur des matériaux a été observée (*Figure V.9*). Cette différence peut s'expliquer par le fait que la consolidation par voie gazeuse ait été réalisée en deux fois : d'abord une couche de 1 µm, qui a été complétée lors d'un second cycle pour atteindre environ 3 µm. Un dépôt plus épais en surface peut bloquer l'accès des gaz à cœur de la préforme, d'autant plus que le tissage de cette texture est plus serré.

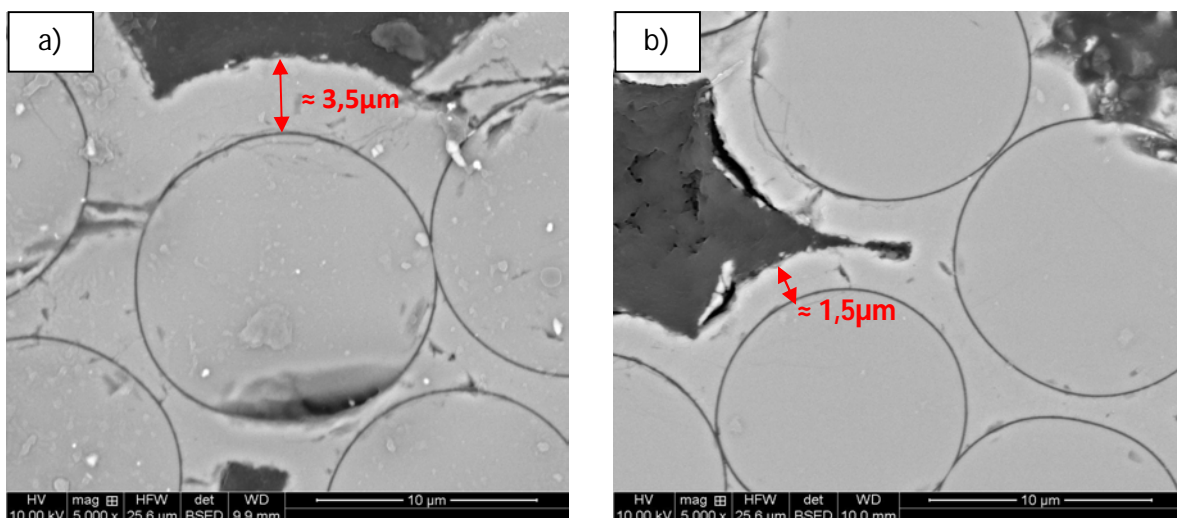


Fig.V.9. Clichés en microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la couche de consolidation voie gazeuse SiC : a) en surface des plaques, b) à cœur des plaques.

Les textures à base de fibres Hi-Nicalon S possèdent le même tissage (interlock) et la même épaisseur d'interphase pyC que celles à base de fibres Nicalon. Cependant, un tissage plus serré et un gradient en épaisseur de la consolidation SiC constituent les différences majeures entre ces deux préformes. Il est donc nécessaire de vérifier la reproductibilité de l'imprégnation sur ces matériaux.

I.2.2. Imprégnation des préformes par APS

L'optimisation du procédé d'imprégnation par APS a été effectuée sur textures tissées avec des fibres Nicalon (Cf. § 1.3). La même méthode est reproduite sur les préformes Hi-Nicalon S avec la barbotine de référence SiC. Un comparatif est réalisé entre l'imprégnation avec cette suspension, et celle composé d'un mélange de SiC et de C.

a. Analyse morphologique

L'observation en coupe des matériaux au MEB fournit des informations sur le comblement des porosités. La *Figure V.10* présente les clichés réalisés au microscope électronique à balayage. Il apparaît pour les deux matériaux, que quelques macro-pores résiduels persistent après imprégnation, mais restent peu nombreux et localisés.

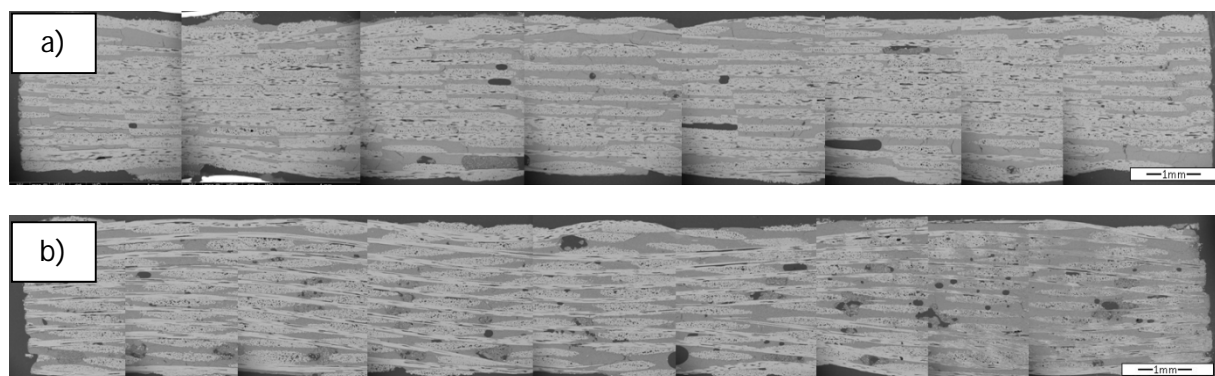


Fig.V.10. Coupe en microscopie électronique à balayage de préformes Hi-Nicalon S imprégnées avec les barbotines stabilisées : a) SiC, b), SiC-C.

De même, dans les deux cas, la porosité intra-fil est peu comblée puisque ce sont des pores fermés pour la plupart, et donc inaccessibles aux poudres, comme le montrent les clichés en *Figure V.11*.

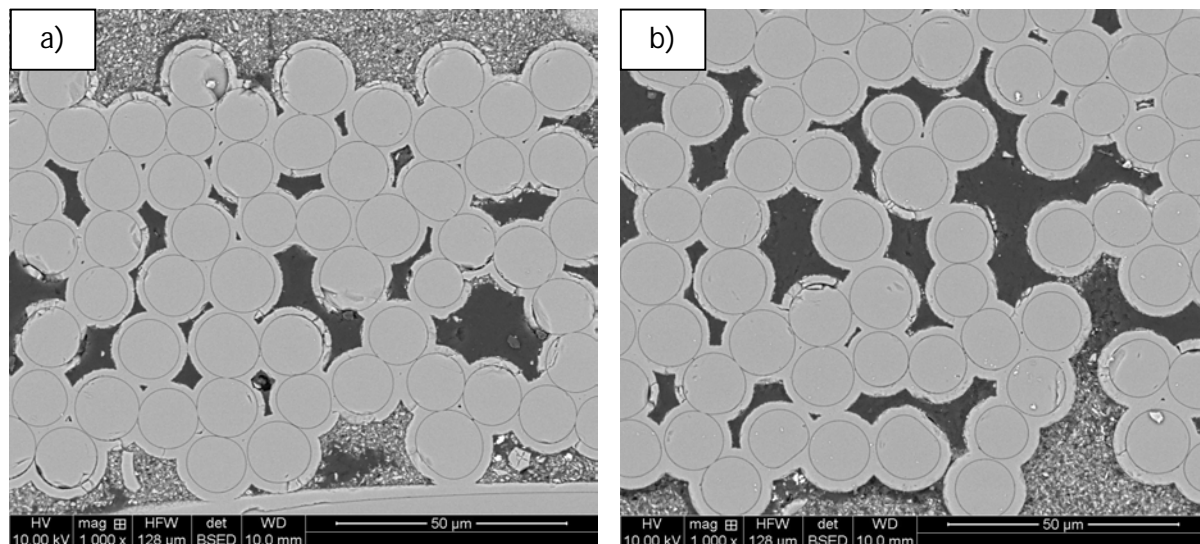


Fig.V.11. Clichés au MEB de la porosité intra-fils après imprégnation de préformes Hi-Nicalon S avec les barbotines stabilisées : a) SiC, b) SiC-C.

Le procédé d'imprégnation mis au point sur la préforme interlock Nicalon a pu être transposé à l'imprégnation de préformes Hi-Nicalon S. Les résultats obtenus après imprégnation avec une barbotine SiC ou SiC-C sont très proches, et conduisent à un remplissage optimal des porosités par imprégnation APS, en adoptant un système de goutte à goutte pour mieux contrôler l'écoulement de la barbotine au sein de la préforme.

b. Etude du réseau poreux

La porosimétrie mercure permet de confirmer la reproductibilité des résultats sur textures à base de fibres Hi-Nicalon S. Les distributions en taille des porosités après imprégnation avec des barbotines SiC_{25%vol} et SiC_{20%vol}-C_{5%vol} ont été obtenues en porosimétrie mercure, et sont présentées à la *Figure V.12* Avec une fraction de pores initiale d'environ 40%vol, l'étude indique une fraction poreuse de 25%vol résiduelle après imprégnation SiC, et de 23%vol. résiduelle après imprégnation SiC-C. Pour ces deux matériaux, les macro-pores compris entre 100 et 1000 µm sont assimilés à la rugosité de surface liée au tissage des fibres et ne sont donc pas représentatifs de la porosité à cœur.

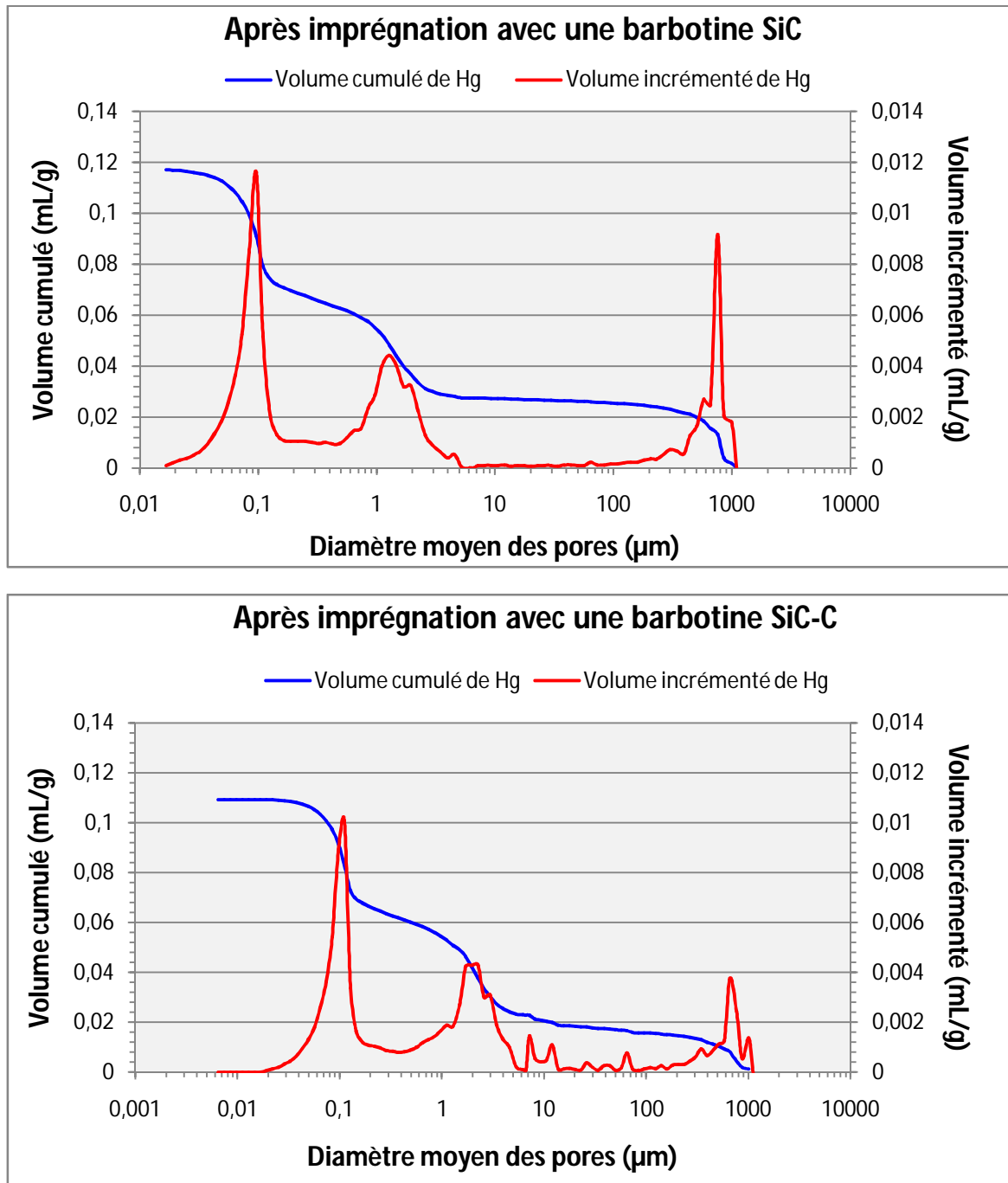


Fig.V.12. Distribution en tailles des pores d'une préforme Hi-Nicalon S après imprégnation avec une barbotine SiC et SiC-C obtenue en porosimétrie mercure.

Le tableau ci-dessous résume l'analyse en porosimétrie mercure pour la préforme Hi-Nicalon S seule, et pour les matériaux après imprégnation :

Tab.V.3. Récapitulatif de l'étude en porosimétrie mercure de divers matériaux.

Pores	Avant imprégnation	Après imprégnation	
	Hi-Nicalon S	SiC	SiC-C
Taille minimale (nm)	200	15	6
Taille maximale (µm)	300	100	100
Populations de pores	1 – 50 µm	15 – 400 nm	6 – 400 nm
Pourcentage (%)	30	78	45
Populations de pores	50 – 120 µm	400 nm – 6 µm	400 nm – 6 µm
Pourcentage (%)	66	18	45
Populations de pores	> 120 µm	6 – 100 µm	6 – 100 µm
Pourcentage (%)	4	4	10
Volume poreux résiduel (%vol)	39,3 ± 0,5	25,3 ± 0,4	23,8 ± 0,5

Il apparaît que la nature de la suspension (SiC ou SiC-C) influe peu sur le volume poreux résiduel. Cependant, la suspension SiC, qui est plus optimisée que le mélange SiC-C, conduit à une proportion de petits pores plus importante qu'après imprégnation SiC-C.

II. Densification de matériaux composites avec du silicium liquide

Les travaux décrits précédemment ont permis d'introduire une matrice pulvérulente à base de poudres SiC, C et Mo₂C, qu'il s'agit désormais de densifier avec un métal fondu, de manière à en diminuer la porosité résiduelle. L'imprégnation par le silicium liquide de ce type de matériau est appelée « siliciuration » ou RMI (*Reactive Melt Infiltration*), voire MI (*Melt Infiltration*) lorsque le mouillage avec le silicium et la poudre est non réactif, comme dans le cas du SiC.

La maîtrise de la reproductibilité du procédé nécessite d'avoir identifié et compris les différents phénomènes régissant l'imprégnation par le silicium liquide. Ce chapitre décrit donc la démarche de travail suivie pour la mise au point d'un procédé reproductible conduisant à une densification totale du matériau.

II.1. Exploitation des données bibliographiques

Les phénomènes d'imprégnation sont complexes et font intervenir différents phénomènes liés au mouillage du silicium sur les parois des pores (capillarité) et à l'évolution de la surface en fonction de la température et du mouillage (désoxydation). Ces phénomènes sont aussi intimement liés à l'écoulement du liquide dans un milieu poreux au sein du matériau (cinétique, débit, ...).

II.1.1. Le piégeage des espèces gazeuses

Une monocouche de silice est présente en surface des pores (SiC). Lors de la montée en température, la désoxydation du SiC génère des espèces gazeuses dans la porosité du matériau [Ricci *et al.*, 1994]. Leur évacuation est nécessaire pour ne pas freiner la progression du front de silicium liquide et aussi pour permettre au silicium d'occuper tout le volume poreux.

Le silicium pénètre au sein du matériau par l'intermédiaire des pores. Les cause du piégeage des espèce gazeuses est principalement due à la géométrie des pores et les propriétés du liquide (tension de surface, viscosité, angle de contact) [Lenormand *et al.*, 1983 ; Li *et al.*, 1996 ; Chatzis *et al.*, 1983 ; Yu *et al.*, 1993 ; Mahale *et al.*, 1993]. En général, les espèces gazeuses sont piégées dans le cœur des pores, alors que l'entrée des pores est toujours complètement envahie. Lors du mouillage du pore, l'ascension capillaire du liquide est plus rapide sur les parois des pores que dans la partie centrale. Si le liquide migre jusqu'à l'autre extrémité du pore avant que les gaz ne se soient évacués, ceux-ci sont emprisonnés par l'invasion de l'entrée du pore suivant.

Le mécanisme de confinement des espèces gazeuses n'a pas pour seule origine la géométrie des pores inter-fils, mais dépend aussi de la température d'imprégnation. La viscosité du silicium, et le rapport entre tension de surface et viscosité, a été mis en évidence [Mahale *et al.*, 1993 ; Dullien *et al.*, 2000] : il existe un rapport critique à partir duquel le piégeage des espèces gazeuses devient possible par la simple augmentation de la vitesse d'imprégnation du liquide. Einset indique que, dans le cas de l'imprégnation de préformes de SiC par le silicium liquide, la vitesse d'imprégnation doit être proportionnelle à ce rapport [Einset, 1996]. Dans le cas du silicium liquide, le rapport σ/η évolue rapidement entre 1 420 et 1 440 °C en raison de la variation plus rapide de la viscosité par rapport à celle de la tension de surface [Eustathopoulos *et al.*, 1999].

Le piégeage des gaz est donc du à une vitesse d'imprégnation des pores trop rapide, et à une migration plus rapide du liquide par les parois que par le centre en raison de la géométrie

particulière des pores. Les gaz présents ou produits sont confinés par l'obstruction prématurée de l'extrémité opposée à celle d'entrée du liquide. La simple diminution en dessous d'une valeur seuil de cette vitesse permet aux gaz de quitter la porosité avant que le liquide n'en colmate les extrémités et conduit ainsi au remplissage de tout le volume poreux. Le mécanisme de piégeage des espèces gazeuses au sein du pore est décrit ci-dessous.

a. Dans le cas d'une vitesse d'imprégnation trop

La Figure V.13 montre la progression du front de silicium liquide dans un pore dans les cas d'une vitesse d'imprégnation trop rapide. Initialement, les espèces gazeuses produites par la désoxydation de la surface du pore occupent le volume poreux, et de l'oxygène est encore présent en surface.

Lors du mouillage capillaire, la réaction entre le silicium et la surface des pores produit des gaz dus à la désoxydation de surface. Du fait de la géométrie du pore et de la présence de ces gaz, il migre plus rapidement par les parois, créant ainsi un ménisque de rayon de courbure important. Les gaz sont confinés dans le cœur du pore par l'obstruction rapide des extrémités.

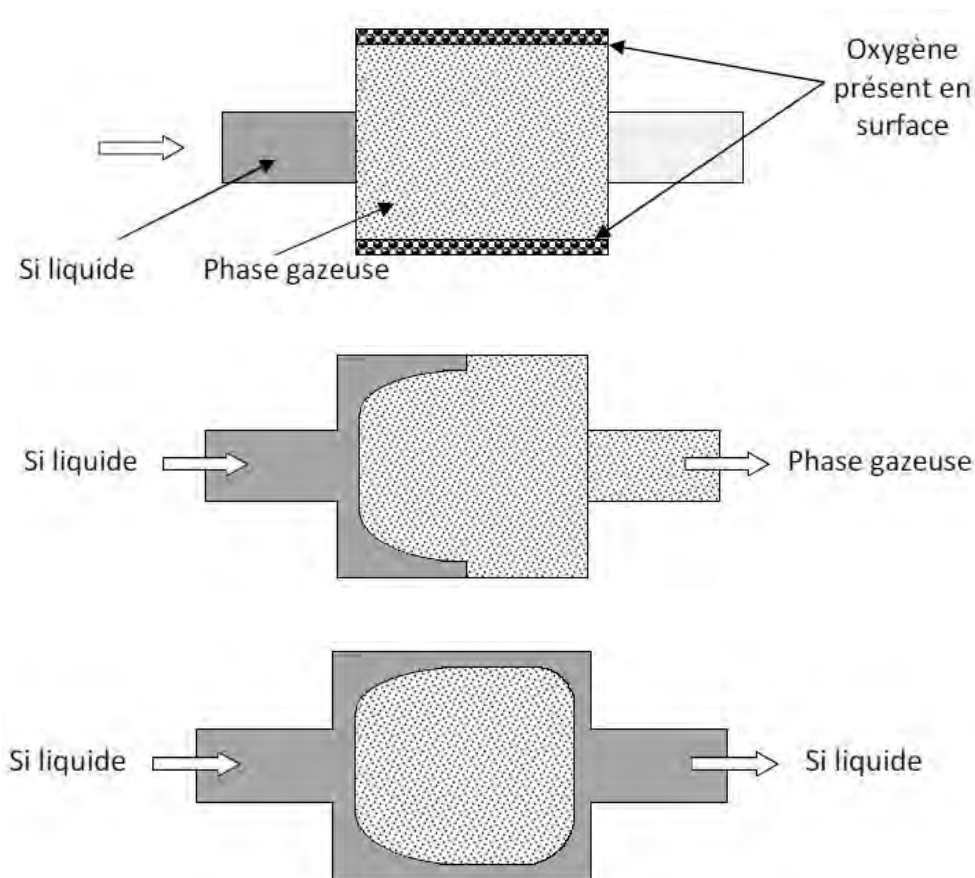


Fig.V.13. Schéma à l'échelle du pore du phénomène de piégeage d'espèces gazeuses dans le cas d'une vitesse d'avancée du front de silicium liquide trop rapide.

b. Dans le cas d'une vitesse d'imprégnation lente

La Figure V.14 illustre le phénomène de piégeage de gaz à l'échelle du pore dans le cas d'une vitesse d'imprégnation par le silicium liquide suffisamment lente pour permettre le comblement de la porosité. Une avancée plus lente du silicium conduit à un ménisque de rayon de courbure plus faible et à l'évacuation des gaz avant que le silicium ne colmate l'entrée et la sortie du pore. La porosité est totalement remplie grâce à l'évacuation de tous les gaz produits.

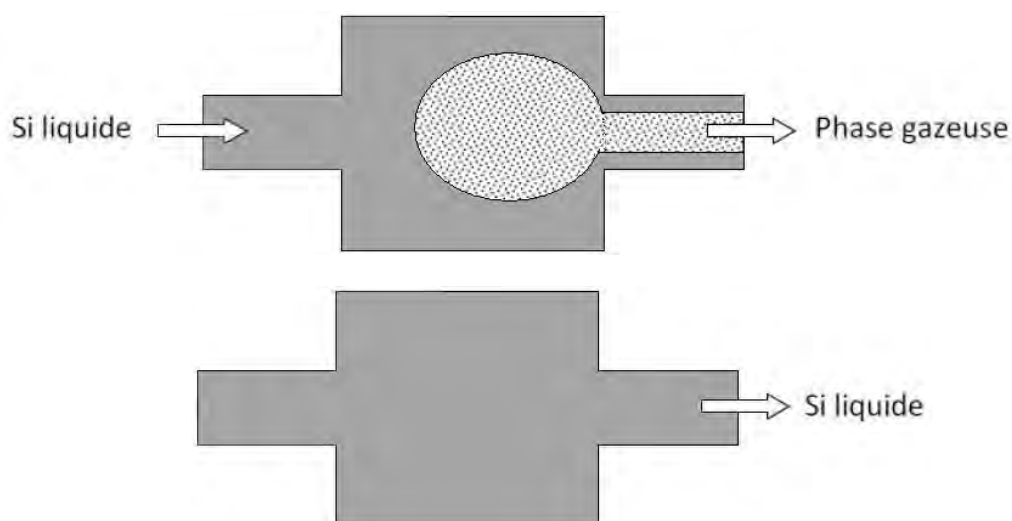


Fig.V.14. Schéma à l'échelle du pore du phénomène de piégeage d'espèces gazeuses dans le cas d'une vitesse d'avancée du front de silicium liquide optimisée.

II.1.2. Optimisation des paramètres expérimentaux

a. Le transport du liquide

Le premier paramètre à considérer pour éviter le piégeage d'espèces gazeuses est le transport du silicium liquide de la source vers le matériau. Comme vu précédemment, plus la vitesse d'arrivée du silicium sera lente, plus les gaz auront le temps de s'échapper des porosités. La vitesse du silicium peut être ralentie avec l'utilisation d'un drain de carbone. La porosité du drain joue un rôle important dans la réussite du procédé. Sa texture et sa nature chimique influent aussi sur l'écoulement du silicium (cinétique, débit, ...).

Afin d'éviter de canaliser l'apport du silicium, le support doit être non réactif et non mouillant vis-à-vis du silicium liquide. Pour éviter la réaction entre le support en graphite et le silicium, et ainsi tout usinage après refroidissement, il est de coutume de déposer une couche de nitrure de bore qui joue le rôle d'anti-mouillant.

b. La désoxydation de la surface des pores

Lors de la mise en température du matériau et sous vide, la désoxydation du substrat SiC peut se produire sous forme d'oxydes gazeux dès 900°C [Rado, 1997]. Un palier en température est nécessaire avant l'imprégnation par le silicium pour permettre une bonne désoxydation et donc une bonne densification du matériau. L'objectif est non seulement de produire des espèces gazeuses, mais aussi d'en faciliter l'évacuation hors de la porosité.

Ichard a montré que la température de palier doit être la plus proche possible de la fusion du silicium pour éviter l'apparition d'une porosité résiduelle [Ichard, 2002]. Cette porosité implique que des espèces gazeuses sont confinées lors de l'ascension capillaire du silicium, malgré le palier en température avant l'imprégnation [Rado, 1997].

c. La source de silicium

Une partie des gaz occupant la porosité lors de l'imprégnation est produite par la désoxydation du SiC constituant les parois des pores, mais aussi par l'élimination de l'oxygène présent au sein du silicium [Ricci et al., 1994]. Afin d'assurer une bonne désoxydation du silicium, le facteur de forme (poudre ou lingot) de la source liquide est à considérer. La principale différence est la quantité d'oxyde présente au sein du volume. En effet, une fois le silicium fondu (puis refroidi), le bloc se recouvre d'une fine couche d'oxyde au contact de l'air. Dans le cas de la poudre, cette couche est présente autour de chaque grain, d'où une quantité de silice par unité de surface nettement plus importante (surface spécifique plus élevée). Ainsi, le dégazage de la poudre se fait plus lentement que pour un bloc de silicium.

De plus, si une partie des grains de silicium ne sont pas totalement désoxydés, de la silice peut être piégée avant l'entrée du silicium fondu dans le réseau poreux du matériau, et la fin de la désoxydation peut aussi se faire intérieurement lors du mouillage des pores. Ainsi, lors de la colonisation des pores, une quantité non négligeable de gaz peut donc être produite et interférer avec la montée capillaire du silicium, conduisant à de la porosité résiduelle, d'où l'intérêt d'utiliser un bloc de silicium fondu et refroidi comme source liquide pour limiter le phénomène de piégeage des gaz au sein des pores.

d. La température d'imprégnation

Le débit et la vitesse d'imprégnation d'un liquide au sein d'un pore dépendent de sa viscosité. La tension de surface du silicium liquide évolue peu entre 1 410 et 1 440 °C, mais la viscosité diminue jusqu'à 50% dans cette gamme de températures [Mahale et al., 1993 ; Dullien, 2000].

Ichard a montré que dans le cas de la densification par voie RMI de composites pré-consolidés et pré-imprégnés, une température de 1 425°C permettait d'obtenir un minimum de porosité résiduelle [**Ichard, 2002**].

Lors du mouillage du silicium sur les parois des pores dans une enceinte sous vide, un dégagement important d'espèces gazeuses est produit, avec une pression partielle de SiO proche de 10^3 Pa [**Dullien, 2000**]. Lorsque la température augmente, la pression partielle de ces gaz augmente, ainsi que leur vitesse de production. Ainsi, une imprégnation à une température $T > 1\,425$ °C conduit à la production de gaz de manière plus rapide, et donc accroît la pression partielle des gaz au sein de la porosité : en effet, à une température supérieure, la pression saturante en SiO est plus élevée. Leur évacuation étant ralentie par la géométrie particulière des pores (rétrécissement à l'entrée), les conditions de piégeage sont réunies lors de l'imprégnation par le silicium liquide.

II.1.3. Sélection des paramètres expérimentaux

Les données précédentes décrivent les principaux paramètres expérimentaux à prendre en compte lors de l'étape de RMI, tant sur le dispositif à mettre en place (drain, anti-mouillant), que sur le cycle de traitement thermique à appliquer (palier de désoxydation). Pour limiter le phénomène de piégeage des gaz issus de la désoxydation du silicium (source) et du SiC (parois des pores) au sein des pores, certains paramètres expérimentaux sont à respecter :

- Un **palier de dégazage** à une température inférieure à la fusion du silicium permet l'évacuation des gaz issus de la désoxydation du SiC constituant les parois des pores. Une température optimale est de 1 380°C [**Ichard, 2002**].
- La mise en place d'un **drain** et l'application d'anti-mouillant sur les faces permettent de limiter la vitesse d'arrivée du silicium et forcent son ascension capillaire dans l'ensemble du matériau. Un drain en C/C (type disque de frein) est adapté à la densification par le silicium liquide.
- L'utilisation d'une source de silicium constituée d'un **bloc fondu et refroidi** permet de limiter l'oxyde pénétrant dans les porosités lors de l'entrée du silicium dans la préforme. Un lit de silicium (dans lequel est plongé le drain) permet de s'affranchir au maximum de la couche d'oxyde en surface.
- La maîtrise de la **température** d'imprégnation confère au silicium une viscosité minimale permettant un bon écoulement au sein des porosités. Une température de 1 425 °C permet d'obtenir une densification maximale [**Ichard, 2002**].

II.2. Elaboration de matériaux composites par RMI du silicium

II.2.1. Limites des fibres Nicalon à haute température

La mise au point de l'imprégnation de préformes fibreuses avec une suspension de poudres a été réalisée avec l'utilisation de textures à base de fibres Nicalon. La particularité de cette fibre est son taux en oxygène (SiC non stœchiométrique), qui lui confère une instabilité thermique à haute température par rapport à la fibre Hi-Nicalon S. En effet, la fibre Nicalon reste stable jusqu'à 1 100°C, température inférieure à celle imposée pour l'élaboration des matériaux par voie RMI. A $T \geq 1\,400\text{ °C}$, la décomposition de la fibre Nicalon crée un dégazage pouvant conduire à une mauvaise densification par le silicium liquide (phénomène de piégeage des gaz). La *Figure V.15* montre la manifestation de la dégradation de la fibre Nicalon en fonction du temps à la température de palier appliqué lors de l'étape de siliciuration ($T \geq 1\,400\text{ °C}$). Il apparaît que malgré la présence d'une couche protectrice de consolidation SiC isolant les fibres de tout échange en phase gazeuse avec l'environnement extérieur, elles sont fortement dégradées à cette température.

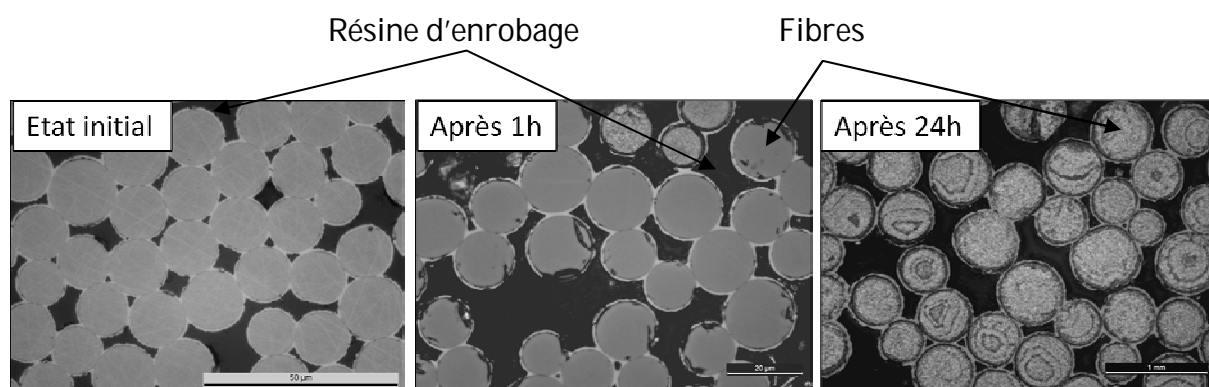


Fig.V.15. Clichés de microscopie optique sur coupes polies de préformes à base de fibres Nicalon ayant subi un traitement thermique à $T > 1\,400\text{ °C}$ avec différentes durées de paliers. Il apparaît que les fibres se dégradent au cours du temps en raison de leur faible stabilité thermique à cette température.

La *Figure V.16* montre les mêmes fibres après le palier de 1h à $T > 1\,400\text{ °C}$ d'imprégnation par le silicium liquide. Il apparaît que les fibres sont attaquées par le silicium : une rupture de la couche protectrice de SiC doit se produire sous la pression des gaz formés lors de la désoxydation. Les fissures ouvrent des accès au silicium vers les fibres. Le processus de décomposition des fibres est entretenu, ainsi que l'augmentation des quantités de gaz produits, ce qui conduit à une mauvaise densification des échantillons.

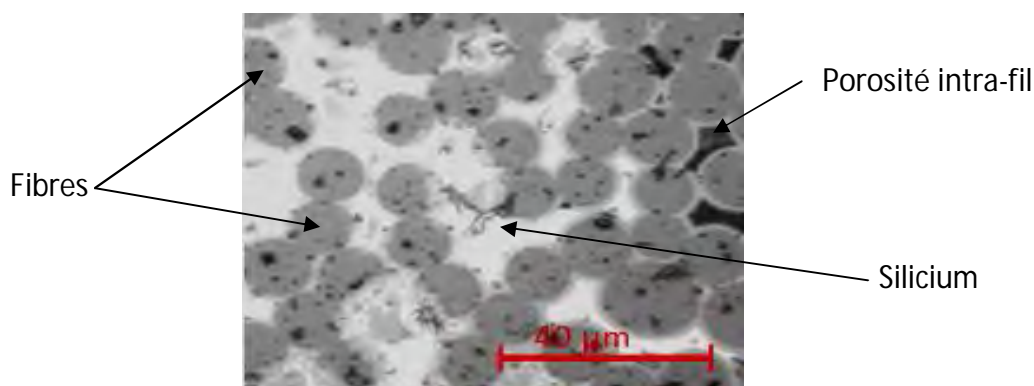


Fig.V.16. Cliché en microscopie optique sur coupes polies de fibres Nicalon après un cycle classique de RMI.

Les fibres Nicalon sont donc inadaptées à l'élaboration de matériaux composites par voie RMI, en raison de la haute température nécessaire à la fusion du silicium ($T > 1\,400^{\circ}\text{C}$). Les fibres Hi-Nicalon S devraient permettre de s'affranchir du problème de dégazage rencontré avec l'utilisation des fibres Nicalon.

II.2.2. Siliciuration des matériaux imprégnés avec les barbotines stabilisées

a. Mise en place des échantillons

Les préformes à base de fibres Hi Nicalon S de dimensions 20x20mm sont imprégnées avec une barbotine SiC selon le protocole APS présenté dans la partie 1.1.3 de ce chapitre. Ces préformes imprégnées de poudres sont disposées dans un creuset rempli de silicium fondu, dans lequel des drains en C/C ont été collés (*Figure V.17*). A l'aide de calles en graphite recouvertes d'une couche d'antimouillant BN, les préforme sont maintenues verticalement. Il est à noter qu'un comparatif a été réalisé entre deux préformes siliciurées, l'une préalablement recouverte d'une couche d'antimouillant, l'autre sans, et aucune différence notable n'a été observée.

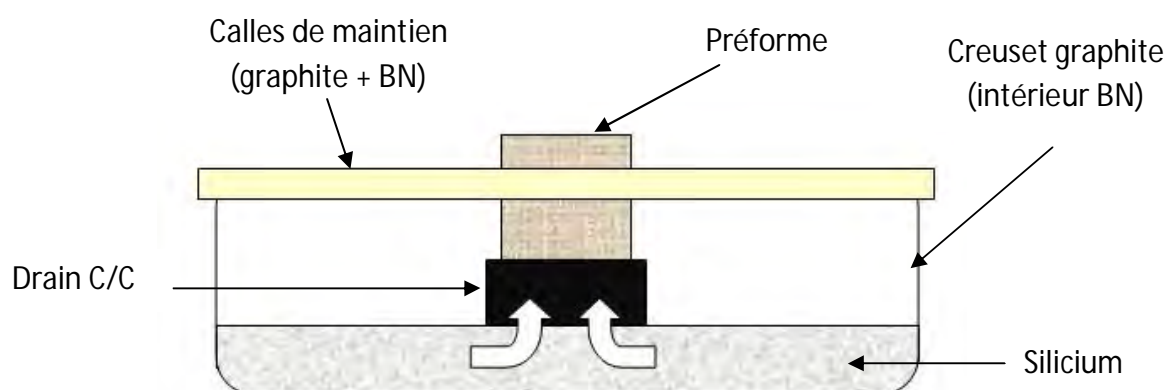


Fig.V.17. Schéma du montage mis au point pour la siliciuration de préformes pré-imprégnées avec des barbotines de poudres stabilisées.

b. Analyses structurales

Les préformes à base de fibres Hi-Nicalon S se comportent mieux à haute température que celles à base de fibres Nicalon puisqu'elles sont plus stables thermiquement. A titre d'exemple, un échantillon constitué de fibres Nicalon et élaboré selon le procédé *slurry cast MI* (avec imprégnation d'une barbotine SiC) est présenté à la *Figure V.18*. Ce cliché de microscopie optique montre bien que le silicium ne diffuse pas dans tout l'échantillon, et de ce fait, le matériau est mal densifié et de nombreuses zones restent sous forme pulvérulente : en effet, toutes les zones noires correspondent à de la poudre SiC préalablement introduite dans les porosités de la préforme fibreuse, et les zones blanches représentent le silicium libre.

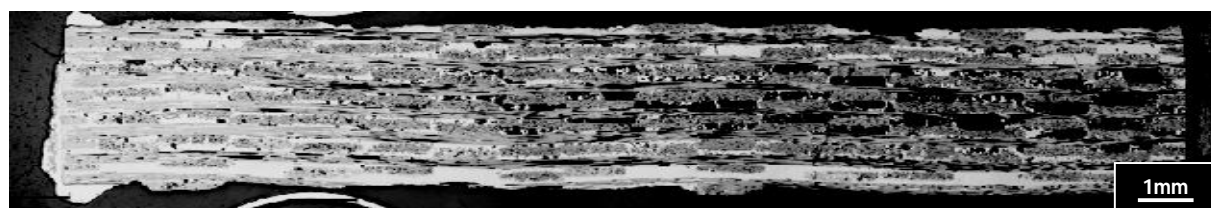


Fig.V.18. Cliché en microscopie optique d'une préforme à base de fibres Nicalon imprégnée avec une barbotine SiC concentrée à 25%vol. puis densifiée avec du silicium liquide à $T > 1\,400^{\circ}\text{C}$.

Ce phénomène n'est pas observé avec l'utilisation de la fibre Hi Nicalon S, comme en témoignent les clichés présentés à la *Figure V.19* pour les différents matériaux. Dans les trois cas, une bonne montée capillaire du silicium est observée, puisque l'ensemble du matériau a été densifié. Cependant, certaines porosités fermées persistent, qui

correspondent à des pores résiduels après imprégnation avec les poudres. Les forces capillaires étant insuffisantes dans ces zones, l'avancée du front de silicium liquide dans le milieu poreux est limitée. Comme évoqué précédemment, le tissage des préformes à base de fibres Hi Nicalon S est plus serré et plus irrégulier qu'avec les fibres Nicalon, ce qui explique le fait que les pores résiduels restent localisés dans les mêmes zones : soit au niveau des faces, soit au centre (principalement lorsqu'il y a un défaut de tissage). Ces pores étant fermés, elles ne sont pas comptabilisées dans l'estimation de la porosité résiduelle des matériaux. La réussite de l'imprégnation avec une suspension de poudres est donc primordiale pour limiter la porosité résiduelle après l'étape de RMI.

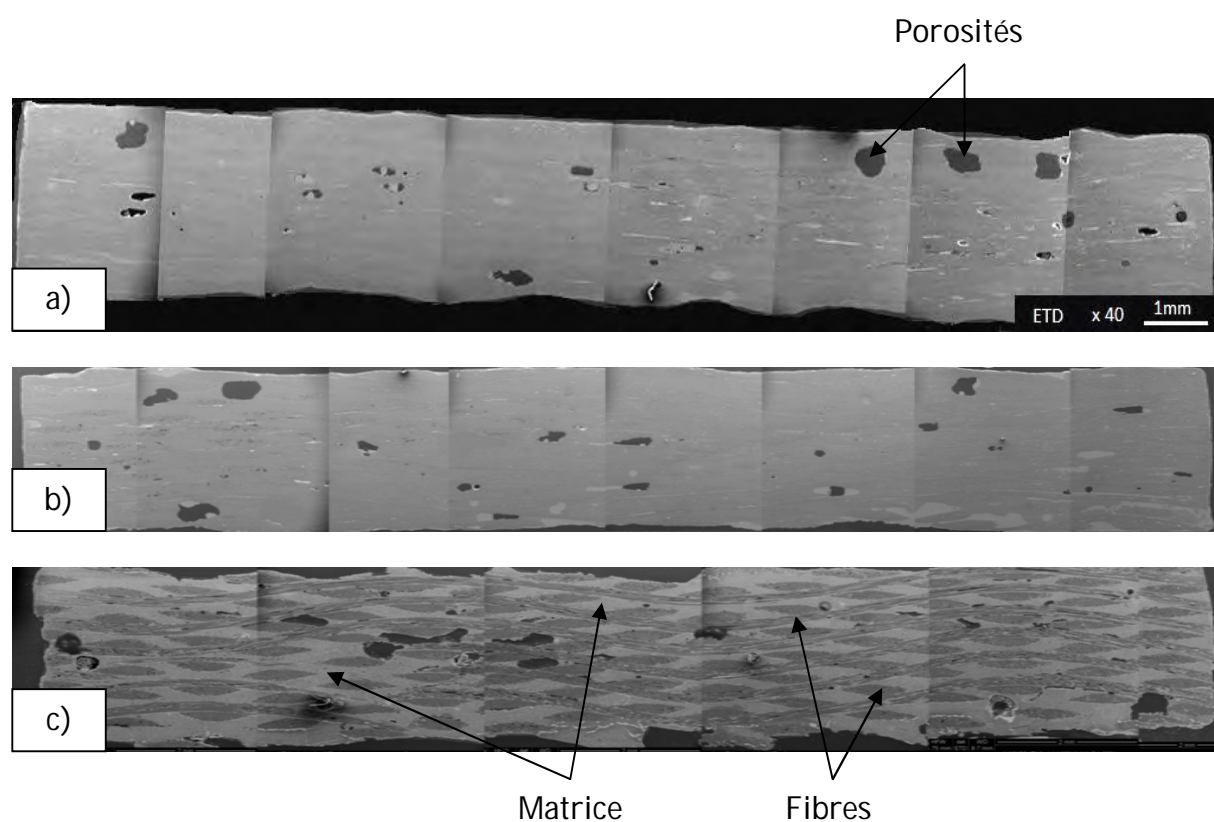


Fig.V.19. Coupe en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires) de préformes à base de fibres Hi Nicalon S siliciurées après imprégnation avec une barbotine a) SiC, b) SiC-C et c) SiC-C-Mo₂C.

Le *Tableau V.4* présente l'ensemble des analyses réalisées sur ces matériaux, à savoir (i) l'estimation de la porosité résiduelle et de la densité vraie en porosimétrie mercure, et (ii) la quantification de la proportion de silicium résiduel estimée par l'analyse des diffractogrammes de rayons X. Grâce à l'utilisation des fibres Hi Nicalon S, dont la stabilité thermique permet de s'affranchir du dégazage continu des fibres, une bonne densification des matériaux peut être obtenue, avec une porosité résiduelle de quelques

% et une densité de l'ordre de 3. Le mouillage réactif entre le silicium et le C/Mo₂C permet de diminuer de 4 fois la proportion de silicium libre résiduel.

Tab.V.4. Analyses structurales des matériaux élaborés par le procédé RMI après imprégnation avec différentes suspensions. Les mesures ont été réalisées en porosimétrie Hg et DRX.

Barbotine d'imprégnation	Porosité après imprégnation (%vol)	Porosité après RMI (%vol)	Densité vraie	Silicium résiduel (%vol)
SiC	25,3 ± 0,4	4,9 ± 0,2	2,93	19,9 ± 1,2
SiC-C	23,8 ± 0,5	6,4 ± 0,3	2,99	11,5 ± 1,1
SiC-C-Mo ₂ C	24,2 ± 0,5	4,7 ± 0,3	3,01	5,3 ± 1,2

La Figure V.20 présente les courbes des volumes incrémentés de mercure des différents matériaux obtenus en porosimétrie mercure. Les porosités dont la taille est supérieure à 100 µm est assimilée à de la rugosité de surface et n'est pas prise en compte dans le calcul de la répartition des populations des pores comprises entre 0,01 et 10 µm. Cette technique d'analyse ne prend en compte que la porosité ouverte accessible.

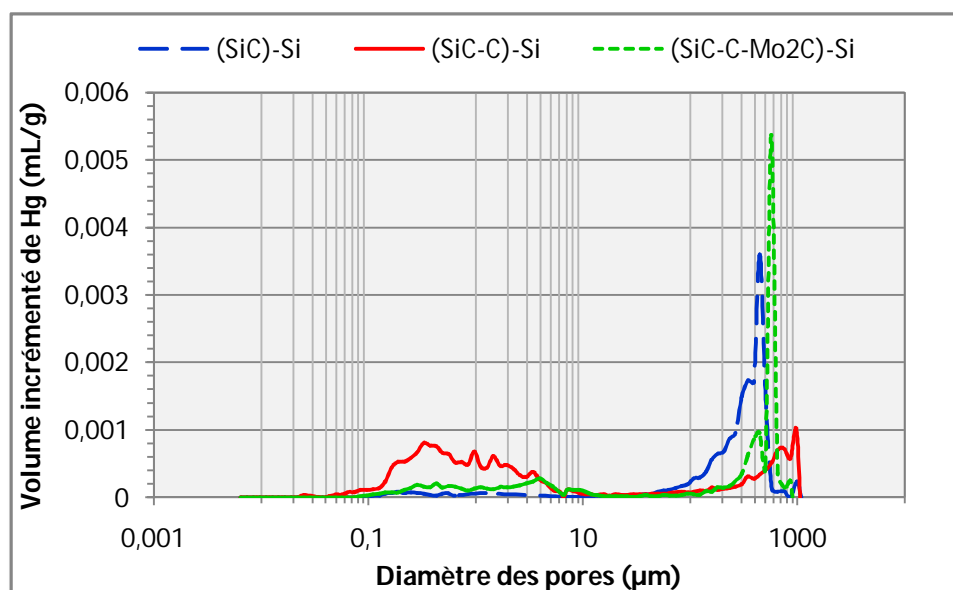


Fig.V.20. Distribution en taille des pores estimée par porosimétrie mercure de préformes à base de fibres Hi Nicalon S imprégnées avec différentes barbotines et densifiées avec du silicium fondu.

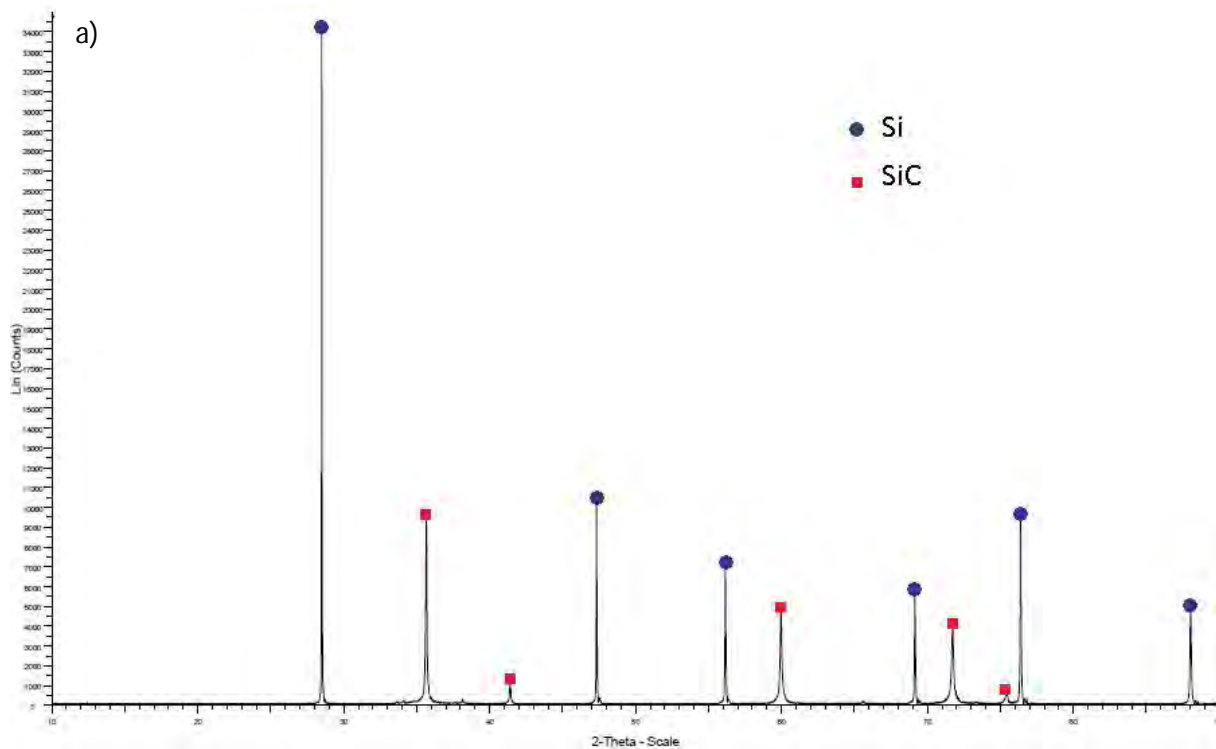
La répartition des populations de pores de chaque matériau est obtenue grâce à l'étude des volumes cumulés, et les résultats sont illustrés dans le Tableau V.5. Les préformes imprégnées avec une barbotine SiC présentent une proportion maximale pour des porosités de petite taille (0,01-1 µm) : la suspension SiC étant très stable, les pores après imprégnation sont réduits

puisque la barbotine s'écoule dans l'ensemble du réseau poreux. Les deux autres matériaux présentent très peu de petites porosités de tailles comprises entre 0,01 et 0,1 μm . La suspension SiC-C étant plus stable que celle contenant Mo_2C , les porosités apparaissant après imprégnation sont plus petites, ce qui explique que près de $\frac{3}{4}$ des pores du matériau (SiC-C- Mo_2C)-Si ont une taille comprise entre 1 et 10 μm , résultat confirmé sur les clichés MEB de la *Figure V.11.c*. Ainsi, la stabilité de la suspension semble influencer directement sur la taille des pores résiduels après l'étape de RMI.

Tab.V.5. Répartition en population des pores estimée par porosimétrie mercure de préformes à base de fibres Hi Nicalon S imprégnées avec diverses barbotines et densifiées avec du silicium fondu.

Population de pores (μm)	Proportion de chaque population de pores (%)		
	(SiC)-Si	(SiC-C)-Si	(SiC-C- Mo_2C)-Si
0,01 – 0,1	40	7	4
0,1 – 1	40	53	37
1 – 10	20	40	58

La *Figure V.21* montre la différence des diffractogrammes obtenus pour chaque matériau, avec notamment les pics principaux de silicium qui diminuent lorsque du carbone et/ou du carbure de molybdène sont préalablement introduits par le biais de barbotines, ou encore l'apparition de pics de MoSi_2 dans ce second cas.



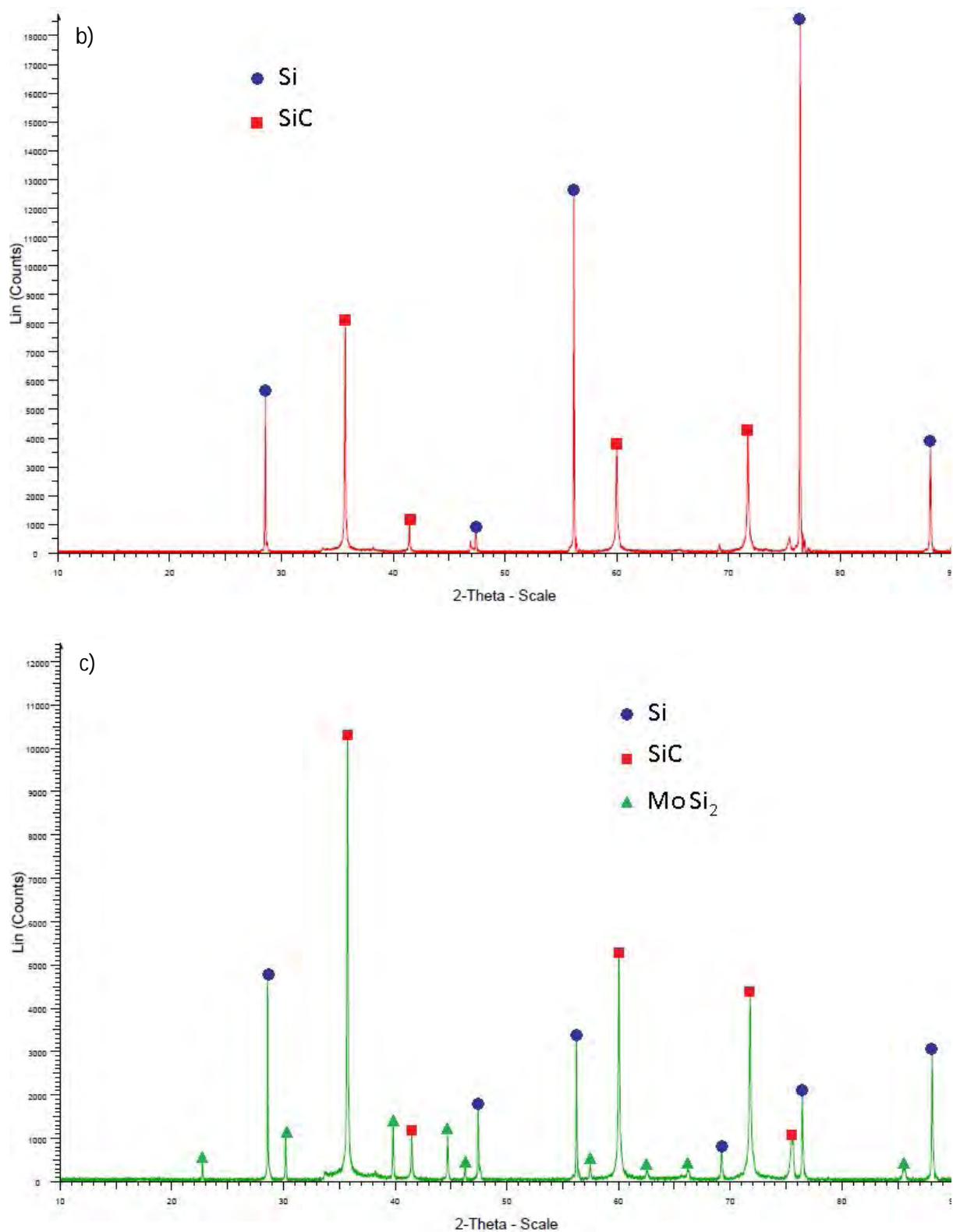


Fig.V.21. Diffractogrammes de matériaux composites élaborés par RMI du silicium et pré-impregnés avec une barbotine de poudres : a) SiC, b) SiC-C, et c) SiC-C-Mo₂C.

III. Conclusion

Le procédé RMI fait intervenir des phénomènes complexes qu'il est nécessaire de maîtriser afin de mettre en place un protocole reproductible conduisant à une densification maximale des matériaux composites. La mise en place des échantillons et le choix du cycle de traitement thermique ont une importance cruciale. Les données bibliographique et expérimentales ont permis de mettre au point un dispositif optimisé pour une bonne densification.

La difficulté majeure dans le procédé RMI concerne la production d'espèces gazeuses due à la désoxydation de la surface des pores (SiC) et du silicium (source liquide). Au cours du processus, ces gaz peuvent rester piégés au sein des pores. Afin d'éviter ce phénomène, l'application d'un palier de désoxydation (à une température inférieure à la fusion du silicium) et l'utilisation d'un drain conduisent à un bon comblement des porosités. Le premier vise à évacuer les gaz issus de la désoxydation de la surface des pores, mais aussi du silicium pour éviter l'introduction d'éléments oxydes dans le matériau après fusion ; le second, quant à lui, permet le ralentissement du front de silicium liquide dans le milieu poreux, évitant sa migration le long des parois des pores.

L'utilisation des fibres de dernière génération (Hi Nicalon S) ont aussi grandement contribué à l'obtention de composites denses : la faible stabilité thermique des fibres Nicalon conduit à leur décomposition continue au cours du procédé, freinant la montée capillaire du silicium liquide.

La qualité de la suspension (stabilité) joue aussi un rôle clé dans l'obtention de composites denses par voie RMI. En effet, plus la barbotine est optimisée, mieux elle s'écoule dans le réseau poreux, conduisant à une diminution de la taille des pores.

L'élaboration de matériaux composites par voie *slurry cast MI* est donc possible avec (i) l'utilisation de fibres de dernière génération, (ii) la mise au point de barbotines stables (qui peuvent être de composition mixte), (iii) l'imprégnation des préformes fibreuses par voie APS (Aspiration de Poudres Submicroniques), et (iv) la siliciuration suivant un dispositif précis (palier de désoxydation, drain...).

L'introduction préalable de carbone dans la matrice joue un rôle double : (i) il contribue à diminuer la proportion de silicium résiduel, et (ii) il aide à la désoxydation par carboréduction de la silice. L'ajout de Mo₂C en complément au carbone permet de

diminuer nettement la proportion de silicium libre résiduel. Cette adaptation de la composition de la matrice a pour objectif d'améliorer les propriétés du composite final en termes de conductivité thermique, de tenue en atmosphère oxydante corrosive et de résistance mécanique. Une autre voie pouvant être envisagée consiste à introduire une phase possédant l'ensemble de ces caractéristiques : la phase MAX Ti_3SiC_2 . Les résultats des travaux sur l'élaboration de composites par formation in-situ de phases MAX sont détaillés en *Annexe 4*.

Chapitre 6 :

Propriétés des matériaux composites élaborés

I. VIEILLISSEMENT SOUS AIR HUMIDE A HAUTE TEMPERATURE	152
I.1. COMPORTEMENT DES CONSTITUANTS MATRICIELS EN ATMOSPHERE OXYDANTE HUMIDE	153
<i>I.1.1. Oxydation de SiC et Si</i>	<i>153</i>
<i>I.1.2. Oxydation de MoSi₂</i>	<i>155</i>
I.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES	156
I.3. ANALYSES MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES	157
II. PROPRIETES THERMIQUES.....	160
II.1. LES PRINCIPALES PROPRIETES THERMIQUES	161
II.2. PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	162
<i>II.2.1. Rappel de la méthode de mesure de la diffusivité thermique.....</i>	<i>162</i>
<i>II.2.2. Caractéristiques des matériaux testés.....</i>	<i>163</i>
II.3. PROPRIETES THERMIQUES DES COMPOSITES ELABORES PAR VOIE RMI	164
II.4. COMPARAISON AVEC LES MATERIAUX ISSUS DE LA LITTERATURE	166
III. PROPRIETES MECANIQUES.....	167
III.1. PRINCIPES GENERAUX.....	167
<i>III.1.1. La machine d'essais.....</i>	<i>167</i>
<i>III.1.2. Exploitation de la courbe de traction.....</i>	<i>168</i>
<i>III.1.3. Propriétés mécaniques.....</i>	<i>169</i>
III.2. ELABORATION DES MATERIAUX	169
III.3. ESSAIS MECANIQUES DE TRACTION	171
III.4. ANALYSE.....	174
<i>III.4.1. Matériau (SiC)-Si</i>	<i>174</i>
<i>III.4.2. Matériau (SiC-C)-Si</i>	<i>175</i>
<i>III.4.3. Matériau (SiC-C-Mo₂C)-Si</i>	<i>179</i>
III.5. CONCLUSION	181

L'évaluation des propriétés des matériaux élaborés vise à déterminer l'influence des différents paramètres liés à l'élaboration, comme (i) les conditions d'élaboration, (ii) la densification de la porosité de la matrice, et (iii) la composition chimique et la structure des matériaux. La démarche et les objectifs de caractérisation des matériaux élaborés par voie RMI sont détaillés à la *Figure VI.1*.

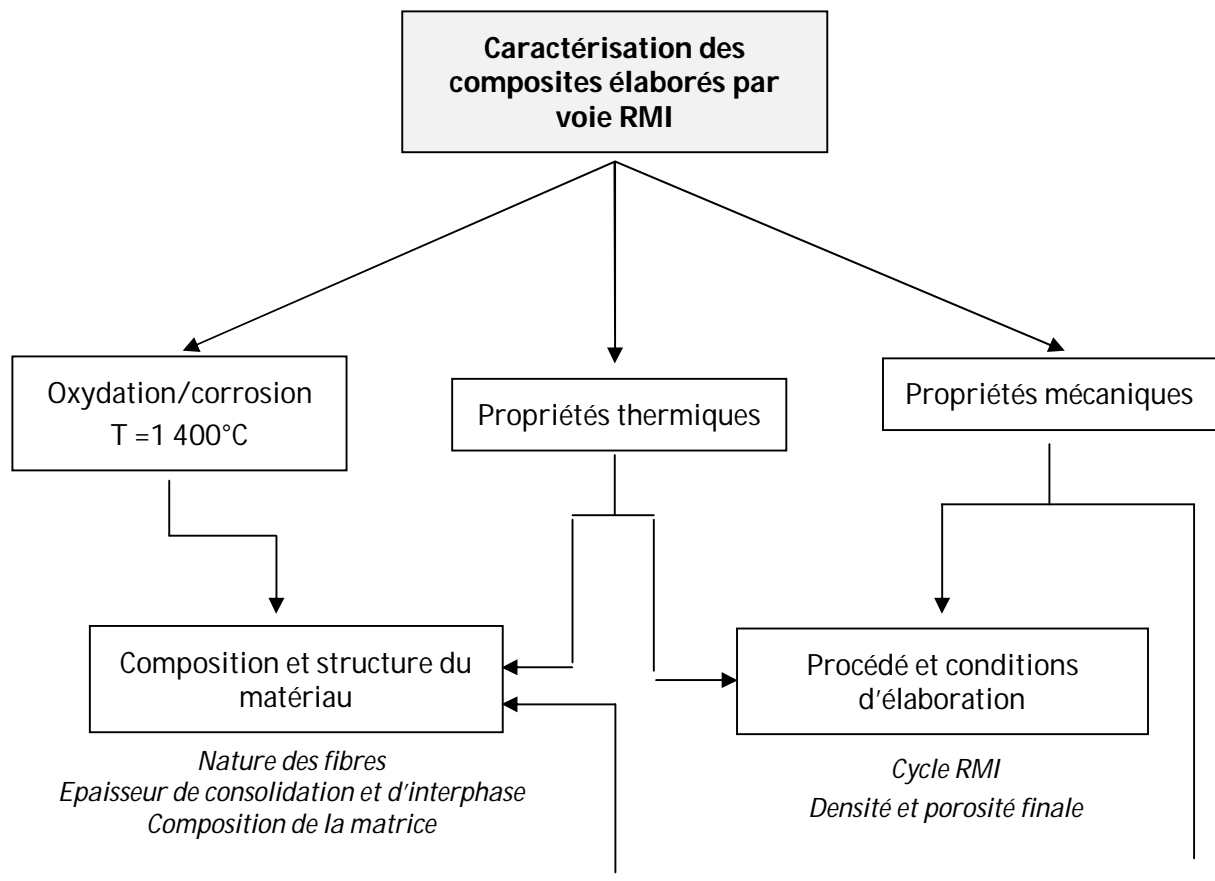


Fig.VI.1. Démarche et objectifs des caractérisations sur les matériaux composites élaborés par voie RMI.

Les chapitres précédents ont détaillé l'élaboration d'un matériau de référence à matrice SiC-Si, et l'adaptation de la composition de la matrice en vue d'en améliorer les propriétés. En particulier, l'introduction de C et de Mo₂C vise à réduire la proportion de silicium résiduel, qui limite l'utilisation de ces matériaux à haute température ($T > 1\,400^{\circ}\text{C}$), et en atmosphère oxydante corrosive. Le premier objectif consistait donc à vérifier la tenue des CMC en atmosphère oxydante corrosive, pour **conclure sur l'intérêt de la composition matricielle choisie**.

Les matériaux composites SiC/SiC français actuels sont densifiés par voie gazeuse CVI (*Chemical Vapor Infiltration*), et présentent certaines limites, comme une conductivité thermique réduite en raison de la porosité élevée (10-15%vol.) et des multicouches liées aux dépôts successifs par voie gazeuse. Le procédé *slurry cast MI* a donc été sélectionné pour la mise au point de composites denses avec un minimum de porosité, de manière à assurer une conductivité thermique la plus élevée possible, compte tenu des éléments du composite (fibres dernière génération, matrice monolithique...). Les données de conductivité thermique (obtenues grâce à la mesure de diffusivité thermique), ont permis de **conclure sur la qualité du procédé d'élaboration**, c'est-à-dire sur la bonne densification des matériaux.

La matrice multicouche obtenue en élaborant les composites par voie gazeuse constitue un avantage pour l'amélioration des propriétés mécaniques : en effet, les fissures matricielles (mode I : perpendiculaires aux fibres) peuvent être déviées le long des nombreuses interfaces entre les couches (mode II : parallèlement aux fibres) (Cf. *Chapitre 1*). L'élaboration des matériaux par voie RMI aboutit à une matrice dense monolithique dans laquelle le seul processus de consommation d'énergie est la propagation des fissures en mode I jusqu'à rencontrer la couche de consolidation SiC (déposée par voie gazeuse en vue de protéger les fibres SiC et l'interphase en pyrocarbone, réactif avec le silicium liquide). Il était donc important d'estimer la capacité de ces matériaux à s'endommager mécaniquement, en évaluant les principales propriétés élastiques et à rupture (contrainte à rupture, limite élastique), en analysant les chemins de fissuration, pour comprendre le rôle des différents constituants (fibres, interphase, consolidation) et les conséquences d'un tel procédé d'élaboration sur les propriétés mécaniques, pour **évaluer les améliorations pouvant être apportées**.

I. Vieillessement sous air humide à haute température

L'introduction préalable de composés réactifs avec Si dans la matrice du matériau SiC/SiC-Si, vise à fixer le silicium libre dans des composés réfractaires (MoSi_2 , SiC). En effet, l'inconvénient majeur du procédé RMI est la présence de Si résiduel. Pour des applications à haute température, aucune utilisation n'est possible au-delà de 1400°C (température de fusion de Si),

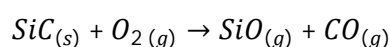
et les propriétés mécaniques (résistance au fluage) diminuent à partir de 1200-1300°C. De plus, en milieu oxydant humide à haute température, la couche protectrice de silice formée par oxydation se dégrade en raison de la formation d'espèces volatiles, comme Si(OH)_x et SiO . Le procédé implique (i) l'oxydation du carbure de silicium (ou Si) pour former la silice en surface, puis (ii) la réaction de la silice avec la vapeur d'eau pour former des espèces volatiles de silicium telles que le Si(OH)_x [Opila, 2003 ; Eaton et al., 2000]. Ainsi, pour envisager une application à température élevée ($T \geq 1400^\circ\text{C}$) en milieu oxydant humide, il est essentiel de stabiliser la silice pour accroître la protection de surface et la durée de vie des matériaux. Afin d'étudier le comportement des matériaux élaborés en atmosphère oxydante humide, des essais de vieillissement sous air humide peuvent être réalisés. Les matériaux sont soumis à un cycle d'étude proche des températures d'utilisation, à savoir à $T \geq 1400^\circ\text{C}$, et à un flux d'air humide.

I.1. Comportement des constituants matriciels en atmosphère oxydante humide

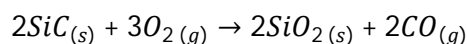
I.1.1. Oxydation de SiC et Si

Le silicium et le carbure de silicium ont un comportement similaire en atmosphère oxydante humide, et se traduit par la formation d'une couche d'oxyde SiO_2 (silice), qui, lorsqu'elle est uniforme, est passivante. Compte tenu des similitudes entre Si et SiC, davantage de détails sont fournis sur SiC dans cette partie. L'oxydation du carbure de silicium présente la particularité d'avoir plusieurs régimes qui dépendent de sa structure et des conditions environnementales (température, pressions partielles et nature des éléments oxydants) [Balat, 1996 ; Schneider, 1995]. Deux types d'oxydation principaux peuvent être distingués :

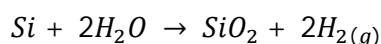
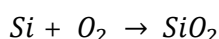
- L'oxydation dite « active » se traduit par la volatilisation du SiC sous forme de SiO et Si(OH)_x . Si l'oxydation du SiC sous air sec peut être considérée comme significative vers 1000°C, à plus haute température, et aux basses pressions partielles de dioxygène ($P_{\text{O}_2} < 100 \text{ Pa}$), l'oxydation devient actif et s'accompagne d'une formation d'oxyde uniquement sous forme gazeuse : cette réaction s'accompagne d'une perte de masse :



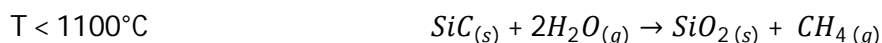
- Pour une pression $P_{O_2} > 100 \text{ Pa}$, le carbure de silicium forme dès les basses températures un oxyde à l'état solide (SiO_2). Le régime d'oxydation est dit « passif » et conduit à la formation d'une couche protectrice de silice qui agit comme une barrière de diffusion pour les espèces oxydantes. Ce phénomène s'accompagne d'un gain de masse.



De la même manière que pour SiC, une fine couche d'oxyde de surface est présente pour le silicium dès l'ambiance, mais sa formation devient significative dès 1 000°C selon les réactions suivantes :



En présence d'eau, la vitesse d'oxydation du SiC augmente d'un facteur 5 à 20 par rapport à celle observée sous air sec [Opila, 1999]. $\text{O}_{2(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ interviennent simultanément comme espèces réactives principales, et les réactions de formation de l'oxyde dépendent de la température :



L'augmentation de la vitesse de formation d'oxyde est attribuée (i) à la plus grande solubilité de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ dans $\text{SiO}_{2(s)}$ par rapport à $\text{O}_{2(g)}$, (ii) la création de liaisons Si-OH par réaction de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ avec SiO_2 qui entraînent une diminution de la viscosité de l'oxyde et de sa densité. Une diffusion plus importante de $\text{O}_{2(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ est alors attendue. L'étape limitante de l'oxydation serait la diffusion des molécules $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ et des ions OH^- à travers la couche d'oxyde [Opila, 1999].

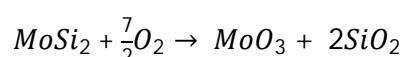
En présence de vapeur d'eau, SiO_2 peut aussi se volatiliser significativement à partir de 1 100°C sous forme d'espèces $\text{H}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, dont principalement $\text{Si}(\text{OH})_4_{(g)}$ [Eaton et al., 2000 ; Opila, 1997a ; Opila, 1997b].

La volatilisation conduit à une consommation de l'oxyde, et augmente de façon significative avec la température, la vitesse des gaz corrosifs et $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Ainsi, entre 1 200 et 1 400 °C, à pression atmosphérique et dans un environnement (air sec/eau : 50/50), des pertes de masses associées

à la volatilisation peuvent être mesurées pour une vitesse des gaz supérieure à 4,4 cm.s⁻¹ [Opila, 1997b ; Smialek, 1999]. Dans le cadre de ces essais de vieillissement sous air humide, les paramètres conduisant à la volatilisation de la silice sont rencontrés.

I.1.2. Oxydation de MoSi₂

De manière générale, l'oxydation de MoSi₂ conduit à la formation d'oxydes MoO₃ (volatil) et SiO₂ (solide/passivant), dont la proportion et la structure dépend de la température [Grabke, Meier, 1995].



Le facteur de forme du MoSi₂ influe sur les phénomènes d'oxydation à basse température (T < 550°C, volatilisation de MoO₃). En effet, pour des matériaux pulvérulents, poreux ou fissurés, l'oxydation se fait préférentiellement au niveau des joints de grains, des pores ou des fissures, puisqu'à ces températures, la couche protectrice de silice ne s'est pas encore formée. Un matériau dense, pressé ou fritté présente une sensibilité plus réduite à l'oxydation aux basses températures [Chou, Nieh, 1992].

Entre 600 et 1 000°C, il se produit une transition entre (i) l'oxydation, qui mène à la dégradation du MoSi₂ à basse température (volatilisation de MoO₃), et (ii) la formation d'une couche protectrice, qui limite toute future oxydation du MoSi₂ à haute température (SiO₂) [Berztiss *et al.*, 1992]. À ces températures intermédiaires, la fine couche de silice formée est souvent fissurée ou discontinue, avec un mélange amorphe et cristallin, et ne parvient pas à palier la volatilisation de MoO₃. Afin de prévenir la dégradation et l'oxydation de MoSi₂, il faut éviter les défauts lors de la fabrication tels que les porosités et les fissures [Jeng, Lavernia, 1994].

À haute température, c'est-à-dire au-delà de 1000°C, le MoSi₂ a tendance à former une couche protectrice de SiO₂ en surface et non aux joints de grains. Le SiO₂ commence à se dévitrifier pour former une phase cristalline (cristobalite) qui peut coexister avec la phase amorphe [Berztiss *et al.*, 1992 ; Jeng, Lavernia, 1994]. La silice alors formée améliore la résistance à l'oxydation du MoSi₂ en formant une couche protectrice adhérente et continue. Cependant, comme évoqué précédemment, si la température est trop importante (T > 1 200°C), et particulièrement sous atmosphère oxydante humide (v_{gaz} > 4,4 cm/s et P_{eau}/P_{air} = 50/50 kPa), la couche de silice peut se volatiliser. La présence de SiC (présent pour les composites à matrice SiC-MoSi₂) permet

d'accroître la source potentielle de formation de cette couche passivante de silice et confère au matériau une meilleure protection contre l'oxydation.

I.2. Conditions expérimentales

La température envisagée pour l'utilisation des composite étant de l'ordre de 1 400°C, le palier d'oxydation est fixé à cette température pour une durée de 100h au total, découpée en plusieurs tronçons. Ces arrêts au cours du vieillissement permettent d'analyser les échantillons à divers stades du procédé (prise de masse, DRX...). Les vitesses d'oxydation étant plus rapides en début de vieillissement, les premiers paliers sont volontairement plus courts. La *Figure VI.2* montre le cycle thermique d'oxydation réalisé.

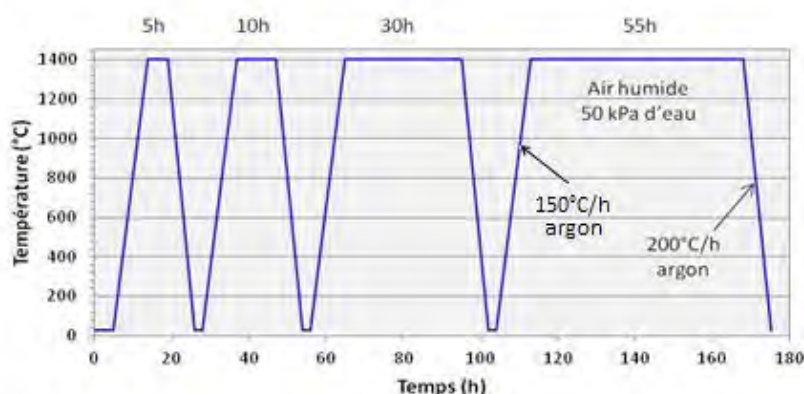


Fig.VI.2. Cycle d'oxydation réalisé pour les essais de vieillissement des composites sous air humide (50kPa d'eau et 50kPa d'air) élaborés par voie RMI.

Ces essais de vieillissement sous air humide sont effectués à pression atmosphérique sur un four de corrosion à haute température type Pyrox ($T_{\max} = 1\ 600^{\circ}\text{C}$) associé à un saturateur en vapeur d'eau (*Figure II.23, Chapitre 2*). Ce dernier est équipé d'un tube en alumine de 34 mm de diamètre interne (pureté : 99,7 %).

Pour oxyder et corroder en même temps durant toute la durée du palier, le tube en alumine du four est balayé par un mélange air/ H_2O à hauteur de 50 kPa d'air et 50 kPa d'eau. Pour fixer la pression partielle d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}}$), l'air doit buller dans de l'eau à 82°C (en accord avec la valeur de la pression de vapeur saturante). Le débit total est fixé afin d'obtenir une vitesse des gaz de 5 cm/s en zone froide du four. Pour cela, il faut un débit d'air de $Q_{\text{air}} = 81,7\ \text{L/h}$, auquel s'ajoute un débit équivalent d'eau $Q_{\text{eau}} = 81,7\ \text{L/h}$ pour



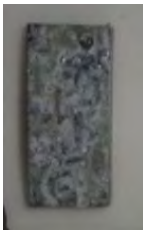












respecter la consigne $P_{H_2O} = 50kPa$ (cf. *Annexe 1*). Enfin, la montée en température se fait à 150°C/min et la descente à 200°C/min sous argon.

Ces essais fournissent plusieurs informations : (i) la première observation de surface indique la dégradation du matériau, (ii) les variations de masse lors du traitement informe sur la formation d'oxydes condensés (gain de masse) et/ou la volatilisation des oxydes formés (perte de masse), et (iii) les analyses chimiques concluent sur la nature des oxydes condensés formés.

I.3. Analyses morphologiques et structurales

L'ensemble des caractérisations après chaque palier en température de vieillissement a permis d'obtenir des observations des préformes oxydées : une analyse de l'état de surface (*Tableau VI.1*), la variation de masse (*Figure VI.3*), et l'état de cristallisation à partir de la diffraction des rayons X (*Annexe 5*).

Tab.VI.1. Photographies de l'état de surface de chaque composition de matériau élaboré par voie RMI à chaque palier d'oxydation sur une durée de 100 h à $T=1400^\circ C$, sous 50kPa d'eau et 50kPa d'air.

Matériau	Initial	5h	15h	45h	100h
(SiC)-Si					
(SiC-C)-Si					
(SiC-C-Mo ₂ C)-Si					

Les photographies du *Tableau VI.1* montrent un état de surface initial brillant pour les trois matériaux, en raison de la migration du silicium liquide le long des faces des préformes. Cet état brillant disparaît dès les 5 premières heures d'oxydation humide, témoignant de la modification de surface des échantillons. Le matériau (SiC)-Si présente une dégradation plus importante et plus rapide que les deux autres matériaux, qui se manifeste sous la forme d'un dépôt blanchâtre qui se décompose au fur et à mesure des paliers. De manière générale, cette dégradation de surface est attribuée à la teneur des composites en silicium résiduel (Cf. *Chapitre 5*) : en effet, plus la proportion de silicium libre est faible, moins le matériau se dégrade. A ce titre, le composite (SiC-C-Mo₂C)-Si, qui ne contient que 5,3%vol. de silicium, contre 19,9%vol pour le matériau (SiC)-Si (Cf. *Chapitre 5*), présente une faible variation de son état de surface au cours des 100h d'oxydation humide. Les analyses en diffraction des rayons X (*Annexe 5*), réalisées à chaque palier, ont permis de révéler la formation de silice cristallisée dès 5h sous atmosphère oxydante humide. Cette couche croît de façon uniforme jusqu'à 15h, puis l'état de surface se dégrade (apparition d'écaillages), comme en témoignent les clichés à 45h d'oxydation humide (principalement pour les matériaux sans molybdène). Comme évoqué précédemment, dans ces conditions, la volatilisation de l'oxyde SiO₂ n'est pas négligeable (50kPa d'eau/50kPa d'air, vitesse des gaz de 5 cm/s, soit en zone chaude quasi 30 cm/s) [Opila, 1997b ; Smialek, 1999]. L'analyse des variations de masse permet de vérifier et de comprendre ces phénomènes.

La variation de masses de tous les systèmes a été analysée après chaque palier (*Figure VI.3*). Le matériau (SiC)-Si présente une perte de masse après 5h d'oxydation, attribuée à la modification de surface observée dans le *Tableau VI.1*. La silice formée par oxydation du silicium pourrait être moins stable que celle formée par oxydation du SiC. Par la suite, le gain de masse est continu jusqu'à 45h, puis le bilan massique devient négatif. Le matériau (SiC-C)-Si ne présente pas de perte de masse au début du cycle d'oxydation, mais un gain jusqu'à 15h, puis une perte continue jusqu'à 100h. Enfin, le composite (SiC-C-Mo₂C)-Si, tout comme le matériau imprégné avec une barbotine SiC, présente une perte de masse en début de cycle, mais par la suite, son gain de masse est continu, et aucune perte n'est observée, contrairement aux deux autres CMC. Le temps pour obtenir une couche de silice uniforme limitant le départ de MoO₃ (oxyde volatil) est plus long, car la contribution à la volatilisation est plus importante (les deux oxydes peuvent potentiellement se volatiliser, MoO₃ et SiO₂). En effet, la couche de silice plus poreuse est moins protectrice, ce qui conduit à une vitesse d'oxydation plus importante. Au bilan, l'égalité oxydation/volatilisation se produit sur des temps beaucoup plus longs.

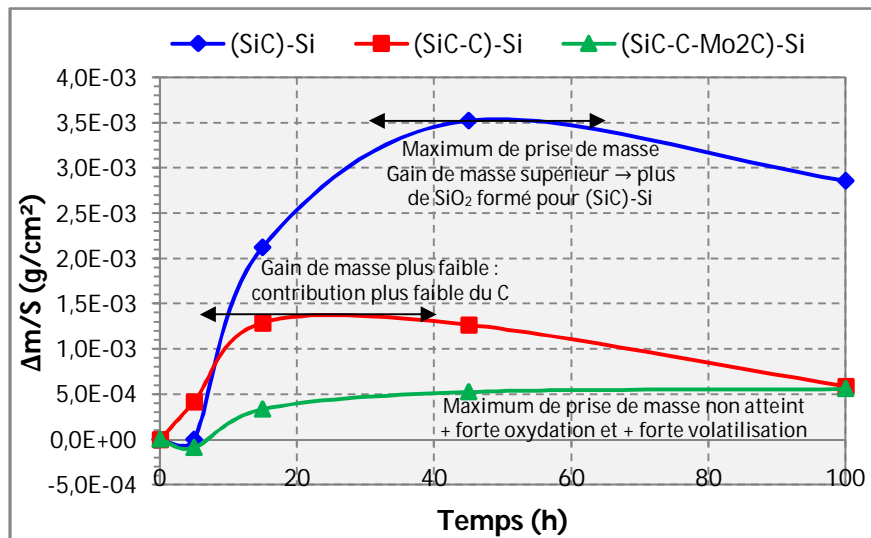


Fig.VI.3. Variation de masses après chaque palier des matériaux élaborés par voie RMI au cours des 100 h d'oxydation humide à 1 400°C sous 50kPa d'eau et 50kPa d'air.

Dans les conditions de pression, de température, de vitesse des gaz et de durée rencontrées au cours de ces essais de vieillissement sous air humide, les phénomènes de formation et de volatilisation de la silice se produisent simultanément [Tedmon, 1966 ; Opila, 1997b]. La volatilisation conduit à une consommation de l'oxyde et limite donc la croissance de la silice. La récession s'amorce lorsque les vitesses d'oxydation et de volatilisation s'égalent. Cette récession peut être traduite en termes de variations de masse correspondant respectivement à un gain de masse par oxydation ($\frac{\Delta m_1}{s_1}$), et une perte de masse par volatilisation ($\frac{\Delta m_2}{s_2}$) (Figure VI.4).

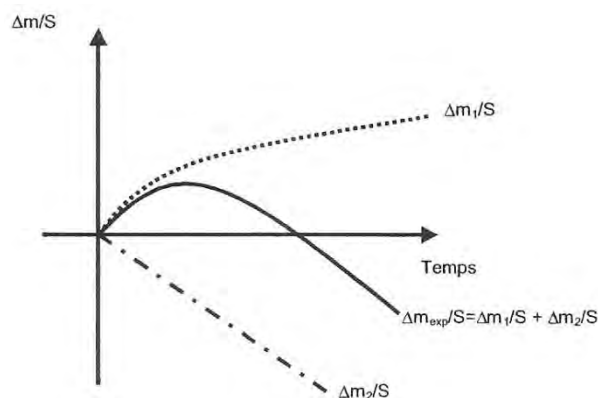


Fig.VI.4. Description schématique de la décomposition de la variation de masse expérimentale (modèle par-linéaire) : m_1 relative au gain de masse par oxydation, et m_2 relative à la perte de masse par volatilisation [Tedmon, 1966].

Ainsi, l'allure des courbes de variation de masses observées pour les matériaux (SiC)-Si et (SiC-C)-Si (bilan massique négatif en fin d'essai), peut être expliquée en trois étapes : (i) la formation continue de la couche de silice passivante compense la perte due à la volatilisation de la silice, (ii) la stabilisation de l'épaisseur de la couche de silice liée à une égalité entre les vitesses d'oxydation et de volatilisation, et (iii) le début d'un état de récession caractérisé par une consommation linéaire du matériau sans accroissement de l'épaisseur de la couche d'oxyde passivante.

La meilleure tenue au vieillissement sous air humide du matériau (SiC-C-Mo₂C)-Si peut être attribuée à une vitesse d'oxydation plus élevée sur la durée d'essai réalisé (100h) : la couche de silice s'épaissit de façon continue et régulière (oxydation cumulée entre SiC et MoSi₂) mais avec un moindre rôle de barrière aux espèces corrosives. En revanche, cette hypothèse ne pourrait être vérifiée qu'en faisant le rapport entre les épaisseurs de matériau consommé et d'oxyde formé. En conclusion, le matériau contenant du MoSi₂ se dégrade plus lentement dans ces conditions de vieillissement que les composites à matrice SiC-Si. En revanche, la couche passivante de silice est plus longue à se former de manière uniforme pour assurer une bonne protection du matériau contre les espèces oxydantes et corrosives.

II. Propriétés thermiques

Ces travaux s'intéressent en particulier à la conductivité thermique, propriété nécessaire pour l'évacuation de la chaleur dans les pièces chaudes des moteurs. L'amélioration des propriétés thermiques des composites SiC/SiC n'est envisageable qu'avec la mise au point des matériaux par voie RMI pour minimiser la porosité. Les différentes contributions intervenant pour l'augmentation de la conductivité thermique sont :

- Les fibres : l'utilisation des fibres de dernière génération Hi Nicalon S, du fait de leur stœchiométrie (et donc de leur faible teneur en oxygène), contribuent à l'amélioration de la conductivité thermique du matériau. A l'inverse, l'utilisation de fibres de 1^e génération (type Nicalon), serait un facteur limitant.
- La consolidation voie gazeuse : les dépôts d'interphase et de consolidation sont nécessaires pour protéger chimiquement et mécaniquement les fibres, respectivement en limitant l'accès à l'oxygène et/ou au silicium liquide, et en déviant les fissures matricielles. Contrairement aux composites élaborés par voie

gazeuse CVI (multicouches qui limitent la conductivité thermique), le nombre de dépôts est réduit à l'interphase et la consolidation SiC pour les matériaux élaborés par voie RMI.

- La matrice : de par sa composition, ou plus particulièrement par sa structure (porosité limitée), la matrice monolithique présente un avantage considérable pour améliorer les propriétés thermiques des matériaux. En effet, en limitant les interfaces entre les couches, la conduction de chaleur s'en retrouve améliorée.

II.1. Les principales propriétés thermiques

La chaleur spécifique, la dilatation et la conductivité thermiques constituent les principales propriétés thermiques d'un matériau [Haussonne *et al.*, 2005]. Le *Tableau VI.2* récapitule les données théoriques pour les constituants majeurs des composites élaborés.

Tab.VI.2. Propriétés thermiques théoriques à 25°C des différents constituants des composites élaborés par voie slurry cast MI.

	Chaleur spécifique (J/kg.K)	Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ /K)	Conductivité thermique (W/m.K)
Hi Nicalon S ¹	700	5,1	18
SiC ²	690	4,4	100-200
Silicium	700	4,7	60-80
MoSi ₂ ³	440	8,7	50-60

¹ [COI Ceramics], ² [Haussonne *et al.*, 2005], ³ [Bose, Hecht, 1992]

La dilatation thermique correspond à l'augmentation du volume spécifique d'un cristal avec la température. Les coefficients de dilatation thermique étant proches pour les éléments constitutifs des composites élaborés, cette propriété ne sera pas détaillée davantage [Haussonne *et al.*, 2005]. La proportion de MoSi₂ étant faible, l'influence de son expansion thermique est réduite par rapport à l'ensemble du matériau.

La chaleur spécifique (ou capacité thermique massique) est la capacité d'un matériau à emmagasiner de la chaleur, et traduit la quantité de chaleur à apporter par échange thermique pour augmenter d'un kelvin la température de l'unité de masse du matériau. La valeur de capacité thermique massique des échantillons peut être mesurée par calorimétrie, et estimée par calcul en tenant compte des proportions, géométries et répartitions des phases présentes.

La chaleur se transmet des zones chaudes vers les zones froides : la conductivité thermique correspond donc à un flux de chaleur par unité de surface dans un gradient de températures. Dans les matériaux polyphasés ou composites, la conductivité thermique dépend du type de phase, de leur fraction volumique et de leur interconnexions. Généralement, pour les phases céramiques ou cristallines, quand la température croît, l'agitation thermique augmente et la conductivité thermique diminue. La porosité du matériau a une influence réduite jusqu'à 5%vol., d'où l'intérêt de l'utilisation du procédé RMI. Au-delà, elle ne peut plus être négligée et peut être un facteur limitant. La conductivité thermique est déduite de la diffusivité, dont la méthode de mesure est plus directe (Cf. § II.2.1).

II.2. Paramètres expérimentaux

II.2.1. Rappel de la méthode de mesure de la diffusivité thermique

La conductivité thermique des composites a été évaluée de manière indirecte à partir des mesures de diffusivité thermique transverses dans l'épaisseur des matériaux. L'appareil utilise la photothermie impulsionnelle grâce à une lampe flash (*Figure VI.5*). Le principe consiste à soumettre une face de l'échantillon à un flux de chaleur et à mesurer l'évolution de la température en fonction du temps sur la face opposée (Cf. *Chapitre 2*). La puissance d'excitation est supérieure à 80% de la puissance totale de la lampe flash (soit > 960 Watt), et la fréquence d'acquisition est de 950 Hz. La mesure se fait à température ambiante, avec une variation de température comprise entre 3 et 8 °C.

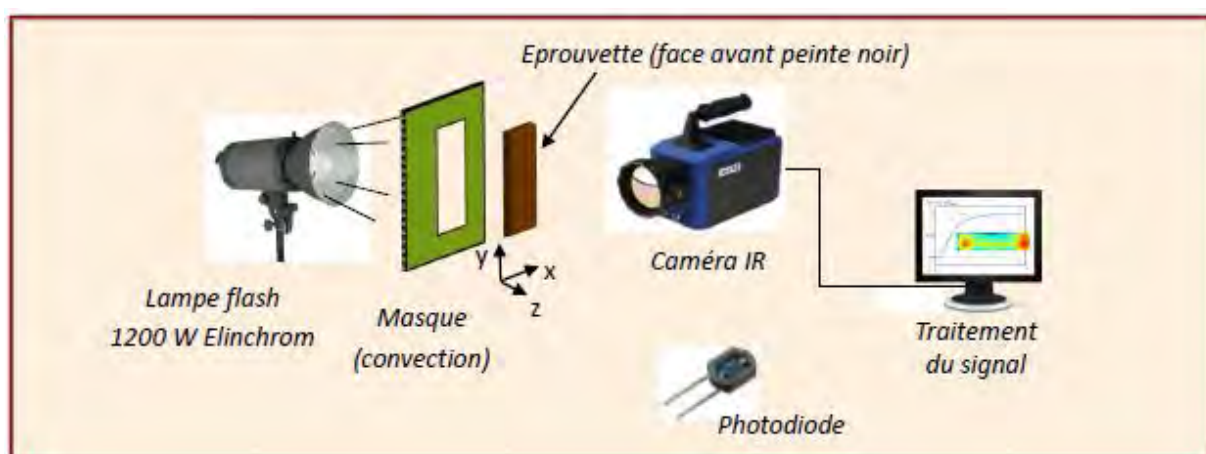


Fig.VI.5. Schéma du dispositif de mesure de la diffusivité thermique de la « méthode flash » [Lorrette, 2012].

L'analyse de tous les points du thermogramme obtenus conduit à la diffusivité thermique du matériau. Des corrections sont apportées afin de tenir compte des pertes de chaleur dues aux rayonnements et aux phénomènes de convection par les différentes faces de l'échantillon. Il existe de nombreuses méthodes d'estimation de la diffusivité thermique. La plus simple consiste à considérer que l'échantillon est adiabatique, c'est-à-dire qu'aucun transfert de chaleur n'intervient entre le matériau et le milieu extérieur, et que les phénomènes de diffusion dans le sens latéral sont négligeables [Parker *et al.*, 1961]. La méthode calculatoire de l'estimation de la diffusivité thermique à partir du thermogramme expérimental est détaillée en *Annexe 6*.

La conductivité thermique, λ , exprimée en W/m.K, est reliée à la diffusivité thermique par la relation suivante (sa détermination nécessite la connaissance de la capacité thermique (C_p) :

$$\lambda = D \cdot \rho \cdot C_p$$

avec D la diffusivité thermique (m^2/s)
 ρ la masse volumique (kg/m^3)
 λ la conductivité thermique (W/m.K)
 C_p la capacité thermique massique (J/kg.K)

II.2.2. Caractéristiques des matériaux testés

Les matériaux ont été élaborés suivant le procédé *slurry cast MI* décrit dans le *Chapitre 5*, à savoir (i) l'imprégnation des préformes fibreuses avec une suspension donnée, et (ii) la densification de l'ensemble par du silicium liquide. Ce procédé d'élaboration permet d'obtenir des matériaux denses avec un minimum de porosités, de manière à viser une conductivité thermique plus élevée.

La capacité calorifique, C_p , est nécessaire pour déterminer la conductivité thermique des composites à partir des mesures de diffusivité thermique et de densité. Une estimation de la valeur de C_p est donnée par une méthode type « loi des mélanges » en tenant compte des proportions des phases en présence. Le *Tableau VI.3* présente l'ensemble des données nécessaires pour le calcul de la conductivité thermique des composites.

Tab.VI.3. Caractéristiques des matériaux élaborés pour les mesures de diffusivité thermique.

Matériau	Porosité (%)	Epaisseur (mm)	Densité vraie	C_p (J/kg.K)
(SiC)-Si	6,1 ± 0,2	2,68	2,88 ± 0,1	705 ± 6
(SiC-C)-Si	4,4 ± 0,5	2,73	2,87 ± 0,1	699 ± 1
(SiC-C-Mo ₂ C)-Si	4,7 ± 0,1	2,74	2,94 ± 0,1	706 ± 11

II.3. Propriétés thermiques des composites élaborés par voie RMI

Les préformes élaborées ont une dimension de 20x20mm. Afin de s'affranchir de l'incertitude liée aux extrémités des échantillons, la surface d'analyse a été réduite à une zone de 10x16mm. Afin de vérifier l'homogénéité des résultats, les mesures sont réalisées sur trois zones, A, B et C (Figure VI...a). La différence relevée sur le thermogramme entre les différentes zones (Figure VI...b) est imputable à l'erreur sur l'épaisseur considérée des échantillons (la dispersion autour de la moyenne est à relier aux variations d'épaisseurs), en raison de l'inhomogénéité de surface liée au tissage

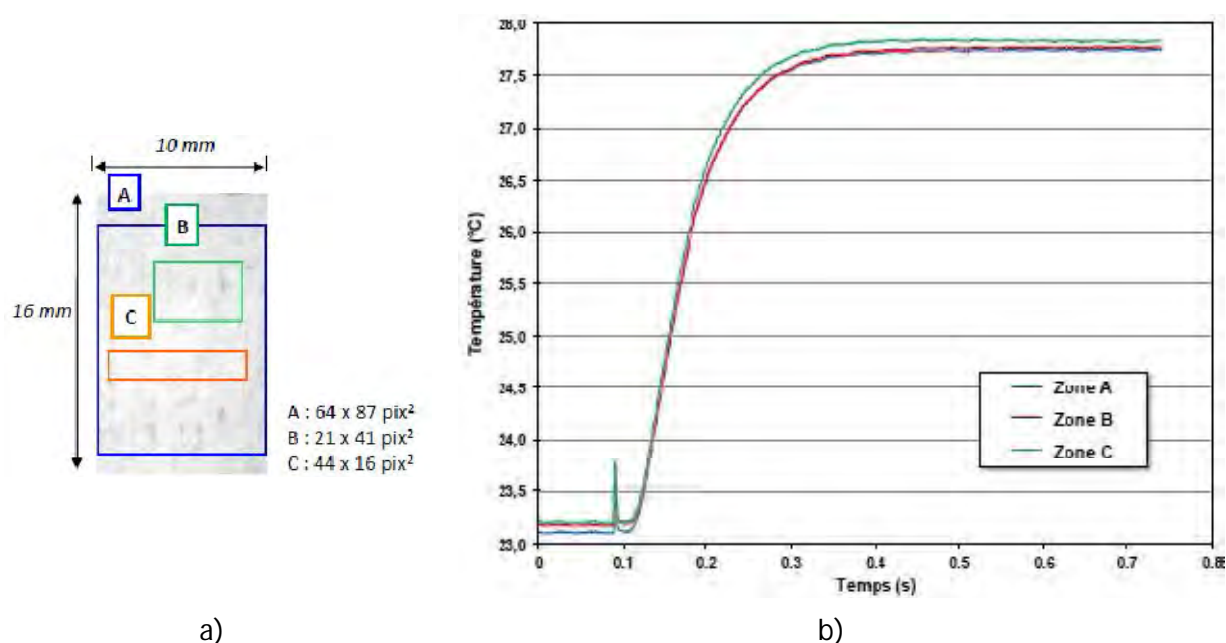


Fig.VI.6. a) Découpage des zones d'analyse sur les préformes élaborées, et b) thermogrammes associés.

En tenant compte des densités et chaleurs spécifiques mesurées et calculées précédemment, les valeurs des conductivités thermiques pour chaque matériau ont pu être déduites (Tableau VI.4). Différentes zones ont été analysées pour chaque matériau (pas systématiquement A, B et C). La colonne « Echantillon » du Tableau VI... représente la moyenne de conductivité thermique calculée pour chaque zone, ce qui donne donc une valeur pour l'échantillon. La colonne « Matériau » donne une moyenne en fonction de la composition matricielle, c'est-à-dire une moyenne de tous les échantillons de même composition.

Tab.VI.4. Conductivité thermique moyenne des matériaux élaborés, estimée en fonction des mesures de diffusivité thermique réalisés avec la méthode de la lampe flash.

Matériau	Zone analysée	Diffusivité thermique (J/kg.K)	Conductivité thermique moyenne (W/m.K)	
			Echantillon	Matériau
(SiC)-Si 3 échantillons	A	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$32,93 \pm 0,2$	$32,11 \pm 0,5$
	A	$1,60 \cdot 10^{-5}$	$32,52 \pm 0,2$	
	A	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$30,89 \pm 0,2$	
(SiC-C)-Si 2 échantillons	A	$1,90 \cdot 10^{-5}$	$38 \pm 0,1$	$38,46 \pm 0,5$
	B	$1,90 \cdot 10^{-5}$		
	A	$1,97 \cdot 10^{-5}$	$39,4 \pm 0,1$	
(SiC-C-Mo ₂ C)-Si 3 échantillons	A	$1,36 \cdot 10^{-5}$		$30,13 \pm 1,2$
	B	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$27,64 \pm 0,3$	
	C	$1,38 \cdot 10^{-5}$		
	A	$1,60 \cdot 10^{-5}$	$32,6 \pm 0,4$	
	A	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$30,15 \pm 0,5$	
	B	$1,44 \cdot 10^{-5}$		

Les propriétés mesurées traduisent l'influence de la **composition** et de l'**élaboration** des matériaux. Une première comparaison peut être faite entre les deux premiers composites, possédant tous deux une matrice SiC-Si, mais dont la proportion de silicium libre résiduel après l'étape de RMI est différente. En effet, l'introduction préalable de carbone a conduit à diminuer le silicium libre de 19,9 à 11,5 %vol., et donc à accroître la proportion de SiC (Cf. *Chapitre 5 § II*). Comme vu dans le *Tableau VI.1* (p 176), la conductivité thermique du SiC est supérieur à celle du silicium, ce qui explique que le composite contenant initialement du carbone (et donc proportionnellement plus de SiC dans la matrice) présente une valeur de conductivité thermique supérieure.

Le troisième matériau, à matrice SiC-MoSi₂-Si, possède une conductivité thermique moindre et une incertitude plus élevée. De la même manière que précédemment, cette différence pourrait s'expliquer par les phases en présence (5,3 %vol. de Si / 1 %vol. de MoSi₂ / 93,7 %vol. de SiC), puisque la conductivité de MoSi₂ ne dépasse pas 60 W/m.K (Cf. *Tableau VI.1*). Mais ces matériaux contiennent davantage de SiC, et au vu de la faible teneur en MoSi₂, leur conductivité thermique devrait être supérieure. A la différence des composites précédents, imprégnés avec une barbotine SiC ou SiC-C avant l'apport de silicium, les pores de ces matériaux sont peu nombreux, mais leur taille est supérieure : en effet, 58% de la porosité ouverte a une taille comprise entre 1 et 10 μm (Cf. *Chapitre 5*). En résumé, de par la composition de la matrice, une conductivité thermique supérieure était attendue, mais au vu de la porosité (taille des pores), il apparaît

nécessaire de travailler sur le procédé d'imprégnation APS, en appliquant une pression supérieure au-dessus des préformes (ce qui n'a pas pu être réalisé pour des raisons matérielles). En forçant davantage la suspension à traverser la préforme, les pores pourraient être mieux comblés et leur taille résiduelle réduite.

II.4. Comparaison avec les matériaux issus de la littérature

La comparaison entre les matériaux élaborés lors de ces travaux, et ceux décrits dans la littérature est intéressante pour compléter son évaluation en terme de propriétés. Pour réaliser cette comparaison, seuls les matériaux se rapprochant au plus des composites élaborés ont été choisis. Cependant, celle-ci peut s'avérer faussée du fait de : (i) la différence de renfort fibreux (peu d'études sont recensées sur composites à base de fibres Hi Nicalon S), (ii) la porosité pouvant varier entre les matériaux issue de la littérature, (iii) la différence d'architecture de la texture, ou encore (iv) la différence de composition matricielle. Le *Tableau VI.5* présente les principales caractéristiques des matériaux retenus pour la comparaison avec les CMC de cette étude (le matériau Safran sert de référence par rapport à un composite élaboré par voie CVI à matrice multicouche).

Tab.VI.5. Comparatif entre les conductivités thermiques à température ambiante des différents matériaux issus de la littérature.

Origine	Interphase	Fibres (%vol)	Texture	Conductivité thermique (W/m.K)	Référence
General Electric	BN	25	2D	30	[Luthra <i>et al.</i> , 2001]
NASA Glenn	BN	-	2D	18	[Bhatt <i>et al.</i> 2000]
Honeywell	BN	40	2D	19	[Brewer, 1999]
Safran	PyC	30	3D	12	[Ichard, 2002]

Parmi les matériaux décrits, celui de General Electric se démarque nettement grâce à la grande homogénéité de ce matériau obtenue par son procédé de fabrication spécifique (voie *preg MI*, Cf. *Chapitre 1*). La faible valeur de conductivité thermique relevée pour le matériau Safran est attribuée aux multicouches de la matrice (multiplication des interfaces). Contrairement aux matériaux de cette étude, ce sont des textures 2D qui sont utilisées pour les CMC de la littérature. De plus, la majorité des

matériaux MI issus de la littérature possèdent une interphase en nitrure de bore, composé connu pour ses propriétés anti-mouillantes vis-à-vis du silicium liquide (alors que le pyrocarbone réagit avec Si). Les matériaux élaborés par voie *slurry cast MI* dans le cadre de cette étude présentent des conductivités thermiques proches du matériau de General Electric, grâce à l'utilisation de la fibre Hi Nicalon S et de la faible porosité résiduelle. Il serait intéressant d'estimer l'évolution de la conductivité thermique de ces matériaux avec la température.

III. Propriétés mécaniques

L'estimation des propriétés mécaniques des composites élaborés par RMI a un but exploratoire d'analyse de leur comportement en traction, en comparaison avec un CMC élaboré par voie gazeuse CVI. La différence majeure entre ces deux matériaux se situe au niveau de la matrice, qui présente des couches de dépôts successifs pour le CMC-CVI (couches de diverses compositions dans le système Si-B-C), alors que la matrice est monolithique pour le CMC-RMI (système Si-C-X). Il s'agit donc d'estimer l'influence de ce type de matrice sur le comportement mécanique des CMC-RMI et de proposer d'éventuelles améliorations du procédé.

III.1. Principes généraux

III.1.1. La machine d'essais

Les essais mécaniques de traction (monotone et cyclée) ont été réalisés sur une machine de traction électromécanique Instron 4505 à mors autoserrants (*Figure VI.7*).



a)



b)

Fig.VI.7. Photographies de la machine de traction Instron 4505 utilisée pour les essais mécaniques : a) vue générale, b) placement de l'éprouvette.

Les éprouvettes ont une forme de barreau de dimensions 70 x 15 x 2,7 mm. Ainsi, des rallonges en aluminium ont été collées à la base de ces barreaux, de manière à pouvoir fixer les éprouvettes dans les mors et dégager suffisamment de place pour instrumenter l'essai. La traction cyclée est réalisée en appliquant de cycles de charge-décharge croissants jusqu'à rupture du matériau, contrairement à la traction monotone, qui vise à soumettre une charge croissante en continu.

III.1.2. Exploitation de la courbe de traction

La courbe de traction donne la contrainte en fonction de la déformation du matériau. Son exploitation permet d'estimer les paramètres élastiques (ϵ_e et σ_e), et à rupture (ϵ_r et σ_r), et le module d'Young à l'origine (E). La *Figure VI.8* présente un exemple de courbe obtenue après essais de traction cyclée sur CMC. Comme décrit dans le *Chapitre 1*, le premier domaine linéaire correspond à la **déformation élastique du matériau**, le domaine non linéaire suivant traduit la **microfissuration de la matrice** jusqu'à saturation, et la dernière zone linéaire correspond à la **reprise de l'effort par les fibres** jusqu'à la rupture du composite.

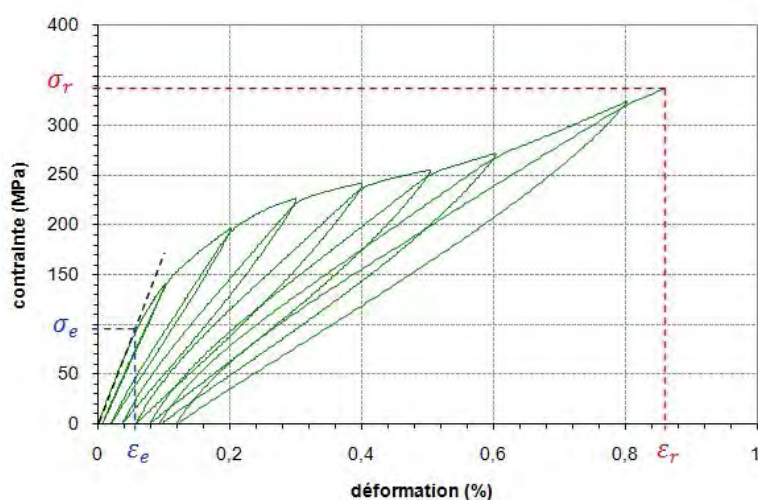


Fig.VI.8. Courbe de traction d'un composite à matrice céramique élaboré par voie gazeuse. Ce matériau présente une contrainte à rupture d'environ 340 MPa, une déformation à rupture de 0,85% et un module d'Young de 190 GPa [Dupin, 2012].

L'ouverture des cycles informe sur les glissements fibres/matrice dans les zones endommagées, sur les contraintes de cisaillement interfacial et les déformations résiduelles : plus les cycles sont ouverts et éloignés du point d'origine, plus l'intensité du frottement de cisaillement interfacial (τ) est faible, et plus la déformation résiduelle est importante. Après essai, des analyses morphologiques et chimiques en microscopie électronique à balayage (faciès de rupture, sections polies) sont nécessaires pour comprendre les mécanismes ayant conduit à la rupture du matériau.

III.1.3. Propriétés mécaniques

Le module de Young (E), ou module d'élasticité, est une constante qui relie la contrainte à la déformation par la relation : $\sigma = E \times \varepsilon$ (loi de Hooke). Cette loi d'élasticité traduit la proportionnalité entre la déformation et la contrainte. Un matériau dont le module d'élasticité est élevé aura une déformation plus faible qu'un matériau dont le module est petit.

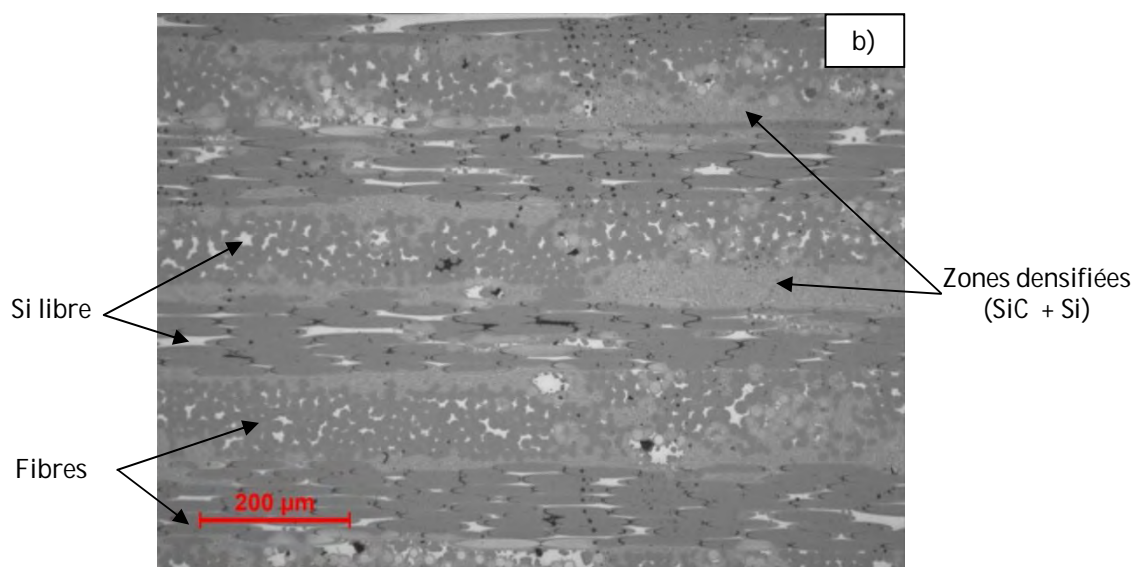
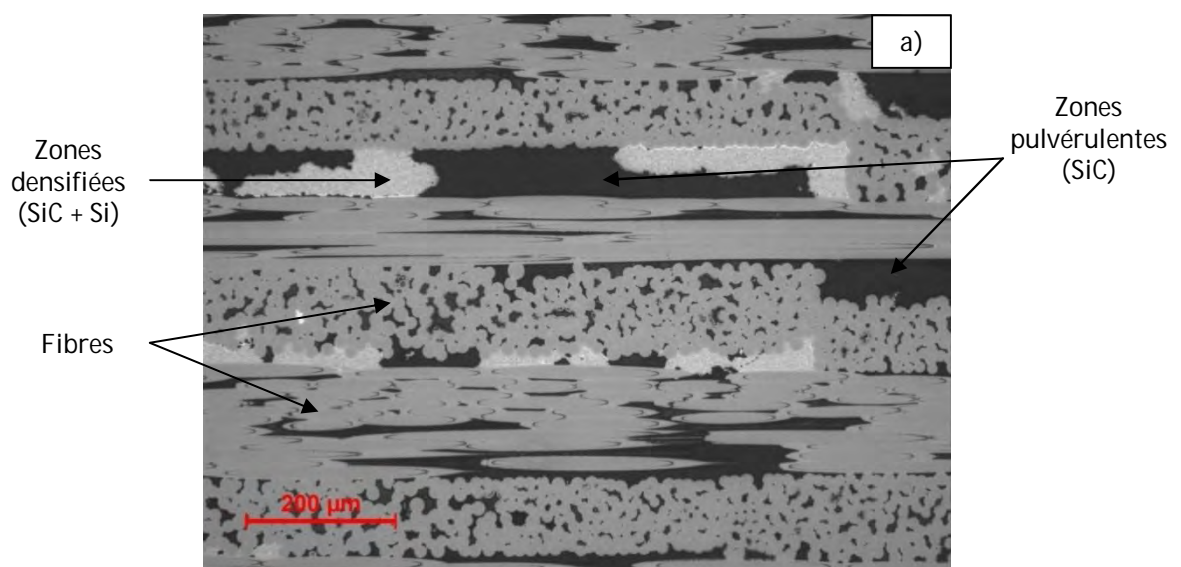
Le domaine élastique constitue la première partie linéaire de la courbe de traction. La limite d'élasticité traduit la limite à laquelle le matériau cesse de se déformer élastiquement (réversible), pour débiter son endommagement, c'est-à-dire une déformation irréversible. Un matériau qui casse dans le domaine élastique est dit « fragile », puisqu'il ne s'endommage pas. Lorsque le matériau rompt, la contrainte relevée est appelée contrainte à rupture (σ_r).

III.2. Elaboration des matériaux

Les éprouvettes de traction ont les dimensions 70 x 15 x 2,7 mm. Or, le moule utilisé pour l'imprégnation par APS ne peut recevoir que des plaques de dimensions fixes de 70 x 30 mm : les matériaux imprégnés et siliciurés, sont ensuite découpés en deux éprouvettes identiques. Pour l'essai de traction, l'éloignement minimal entre les talons étant de 100 mm, des rallonges en aluminium ont été usinées de manière à pouvoir fixer les éprouvettes sur les mors. Pour chaque type de configuration de matrice, deux éprouvettes minimum ont été élaborées, pour assurer un essai de traction monotone, et un essai cyclé. Le *Tableau VI.6* récapitule les éprouvettes élaborées et leurs caractéristiques, et la *Figure VI.9* montre des coupes polies de ces matériaux.

Tab.VI.6. Récapitulatif des caractéristiques expérimentales des matériaux destinés aux essais mécaniques.

N°	Composition	Epaisseur (mm)	Densité vraie	Densité apparente	Porosité résiduelle (%vol)
1-1	(SiC)-Si	2,63 ± 0,01	2,83	2,64	6,53 ± 0,5
1-2	(SiC)-Si	2,63 ± 0,01	2,79	2,64	5,4 ± 0,4
2-1	(SiC-C)-Si	2,73 ± 0,02	2,88	2,82	2,02 ± 0,3
2-2	(SiC-C)-Si	2,73 ± 0,02	2,88	2,79	2,96 ± 0,3
3-1	(SiC-C)-Si	2,7 ± 0,01	2,73	2,62	4,2 ± 0,4
3-2	(SiC-C)-Si	2,7 ± 0,01	2,72	2,75	4,1 ± 0,3
4-1	(SiC-C-Mo ₂ C)-Si	2,75 ± 0,03	2,93	2,79	4,46 ± 0,2
4-2	(SiC-C-Mo ₂ C)-Si	2,75 ± 0,03	2,9	2,76	4,9 ± 0,3



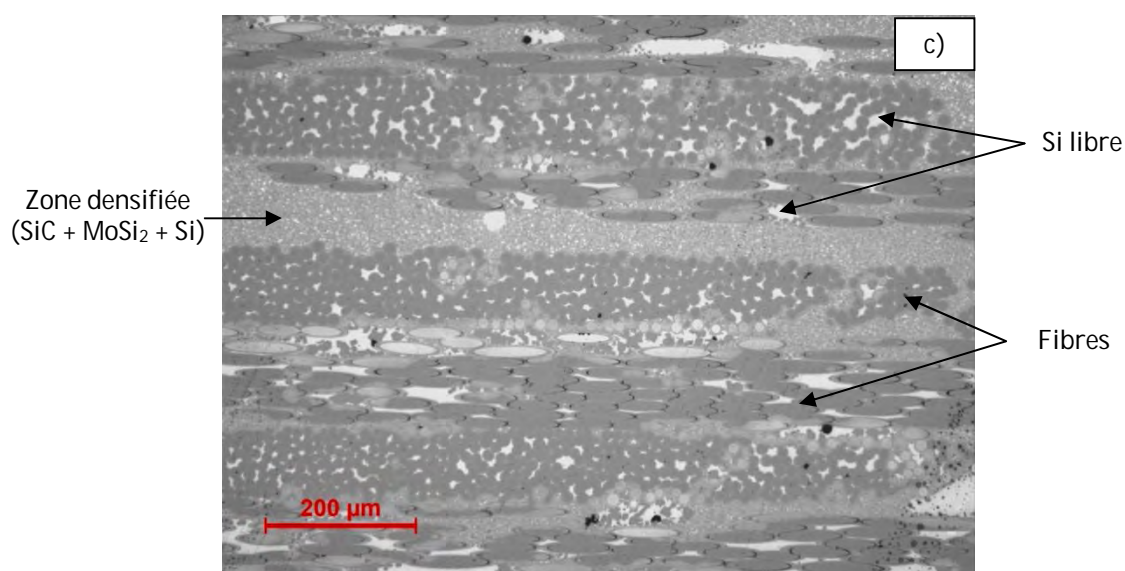


Fig.VI.9. Clichés en microscopie optique des composites présentant différentes compositions de matrice : a) (SiC)-Si, b) (SiC-C)-Si, et c) (SiC-C-Mo₂C)-Si.

D'après les données présentées au *Tableau VI.6*, les densités et porosités sont homogènes en fonction des différentes compositions de matrices. Il apparaît une porosité résiduelle légèrement supérieure pour l'échantillon (SiC)-Si. Le cliché de la *Figure VI.9.a* montre une densification partielle de la poudre SiC introduite par imprégnation APS : en effet, des zones granuleuses persistent, ce qui laisse penser que le procédé d'imprégnation par les poudres et le silicium liquide, tel qu'il est appliqué pour de petits échantillons (20x20mm), n'est plus optimisé sur éprouvettes, dont les dimensions sont supérieures (70x30mm). En revanche, les densités des éprouvettes sont inférieures à celles mesurées sur petits échantillons, dont la densité vraie est d'environ 3 pour les trois types de matériaux (Cf. *Chapitre 5 Tableau V.4*).

De plus, contrairement aux deux autres matériaux présentés à la *Figure VI.9 (b et c)*, la porosité intra-fils n'est pas comblée par le silicium liquide. Cette observation laisse supposer que l'introduction préalable d'espèces réactives (C et Mo₂C), facilite la montée capillaire homogène du silicium par accroissement local de la température et de la réactivité. Compte tenu des différences observées entre les trois configurations de matrices, un comportement mécanique différent entre ces matériaux est attendu.

III.3. Essais mécaniques de traction

Les éprouvettes décrites précédemment sont collées dans les rallonges, puis dans les mors pneumatiques de la machine de traction. L'éprouvette 3-1, de composition (SiC-C)-Si, n'a pas pu

être traitée, en raison d'un défaut de collage dans les rallonges. La *Figure VI.10* montre les résultats de tractions réalisées sur les autres éprouvettes.

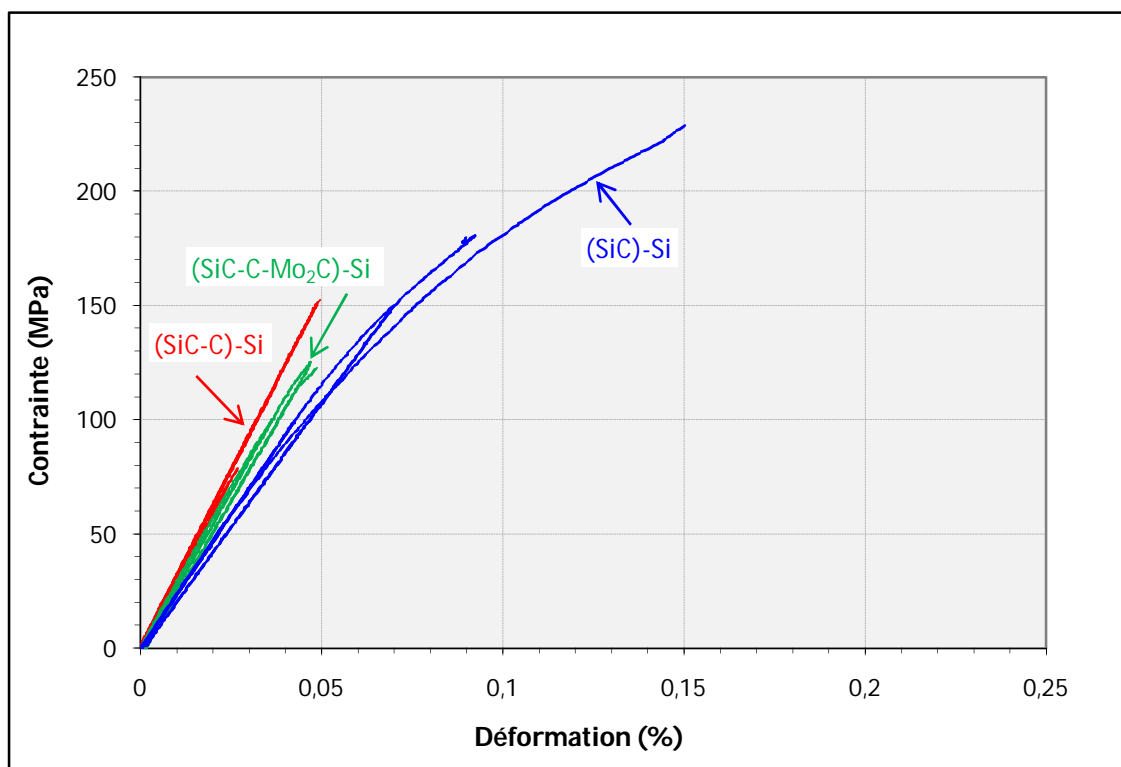


Fig.VI.10. Courbes de traction cyclée obtenues pour les matériaux élaborés par voie RMI. Les consignes appliquées pour les cycles sont de 50, 100 et 150 MPa.

Contrairement à la courbe sur le comportement mécanique d'un CMC élaboré par voie gazeuse (*Figure VI.8*), avec un comportement endommageable (courbe à plateau avec une saturation de la fissuration de la matrice), les matériaux mis au point par RMI ont un comportement qualifié de « fragile » : la rupture intervient dans le domaine élastique (linéaire), et le composite ne s'endommage pas (ou peu selon les matériaux). Seul le matériau (SiC)-Si présente un début d'endommagement notable. En revanche, les composites (SiC-C)-Si et (SiC-C-Mo₂C)-Si, rompent dans le domaine linéaire et ne s'endommagent pas. Le *Tableau VI.7* indique les valeurs du module de Young, et des paramètres à rupture (contrainte et déformation).

Tab.VI.7. Propriétés mécaniques des matériaux composites élaborés par voie RMI et comparatif avec les valeurs d'un CMC voie gazeuse. L'éprouvette 3-1 n'a pas pu être testée en raison d'un défaut de collage dans les talons.

N°	Composition	$E_{0-0,02\%}$ (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
1-1	(SiC)-Si	234 ± 2	230	0,15
1-2	(SiC)-Si	235 ± 3	180	0,09
2-1	(SiC-C)-Si	302 ± 3	71	0,025
2-2	(SiC-C)-Si	309 ± 4	152	0,05
3-1	(SiC-C)-Si	-	-	-
3-2	(SiC-C)-Si	295 ± 2	79	0,027
4-1	(SiC-C-Mo ₂ C)-Si	280 ± 2	133	0,054
4-2	(SiC-C-Mo ₂ C)-Si	286 ± 3	125	0,047
CMC voie Gazeuse		190 ± 2	340	0,85

Le comportement fragile des CMC est typique d'une liaison fibre/matrice trop forte. Dans le cas de cette étude, ce comportement peut être relié à trois causes distinctes provenant de l'étape de siliciuration : (i) la destruction partielle des interphases de pyC/SiC avec transformation du carbone en carbure de silicium, (ii) la diminution des propriétés mécaniques des fibres (celles-ci ne pouvant plus accepter des contraintes très supérieures à celles de la matrice), et (iii) le remplacement des multicouches par une couche matricielle beaucoup plus épaisse capable de libérer une énergie beaucoup plus grande. Dans tous les cas les déviations des fissures matricielles de mode (I) à mode (II) ne peuvent avoir lieu, et ceci conduit à un comportement fragile du matériau : la fissure matricielle atteignant la fibre cause immédiatement la rupture de celle-ci, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de transfert de charge entre la fibre et la matrice. Les faciès de rupture correspondant à un comportement fragile sont lisses (avec des longueurs d'extraction inférieures à quelques μm), et sans miroir, comme le démontrent les clichés de la *Figure VI.11*.

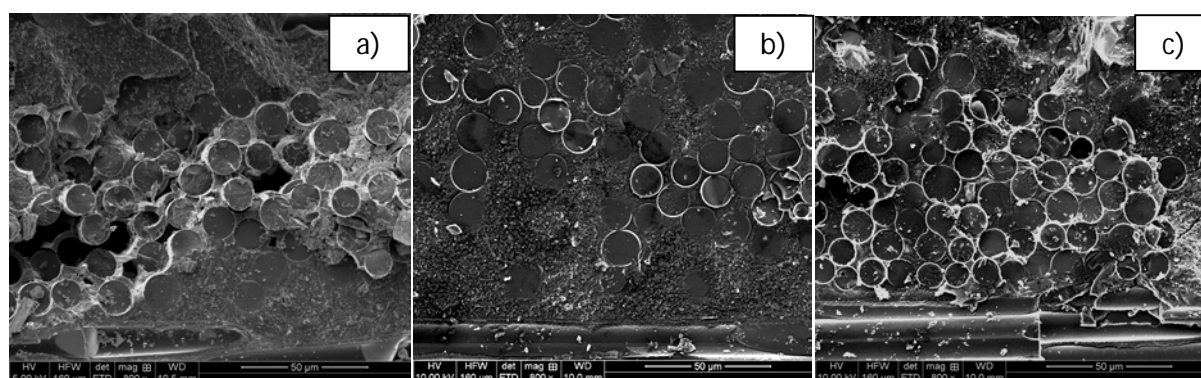


Fig.VI.11. Clichés en microscopie électronique à balayage des faciès de rupture pour les matériaux élaborés par voie RMI : a) (SiC)-Si, b) (SiC-C)-Si, et c) (SiC-C-Mo₂C)-Si.

Pour les matériaux contenant des éléments réactifs (C ou C-Mo₂C), les *Figures VI.11.b et c* montrent un faciès de rupture lisse, c'est-à-dire sans déchaussement des fibres, ce qui témoigne bien que la matrice et les fibres sont restées solidaires, conduisant à une rupture fragile. Pour le composite (SiC)-Si (*Figure VI.11.a*), quelques extractions de fibres sont observés localement, ce qui correspond bien au début d'endommagement observé. Dans tous les cas, les renforts fibreux n'ont pas tenu la charge et l'interphase n'a pas joué son rôle de déviation de fissures.

III.4. Analyse

Le comportement fragile des matériaux décrit précédemment traduit une liaison fibre/matrice trop forte : le composite réagit à la sollicitation mécanique comme si l'interphase et la consolidation SiC n'étaient pas présentes. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène :

- Perméabilité de la consolidation SiC : le silicium serait parvenu à s'infiltrer dans la couche de consolidation SiC pour réagir avec le pyrocarbone de l'interphase, voire avec les fibres.
- Épaisseur de la consolidation SiC : l'énergie accumulée par la fissure dans la matrice monolithique composite serait trop importante pour être déviée.

Le procédé d'élaboration peut donc être remis en cause pour expliquer ce comportement fragile des matériaux. Afin d'identifier et de comprendre les phénomènes intervenus lors de l'élaboration des matériaux par voie RMI, une observation détaillée des zones interphasiales en microscopie électronique à balayage a été réalisée.

III.4.1. Matériau (SiC)-Si

Comme évoqué précédemment, pour le matériau (SiC)-Si, des zones pulvérulentes persistent et témoignent d'une mauvaise densification de la matrice (*Figure VI.9.a*). Le cliché présenté à la *Figure VI.12* montre une coupe polie d'une zone bien densifiée du matériau (SiC)-Si.

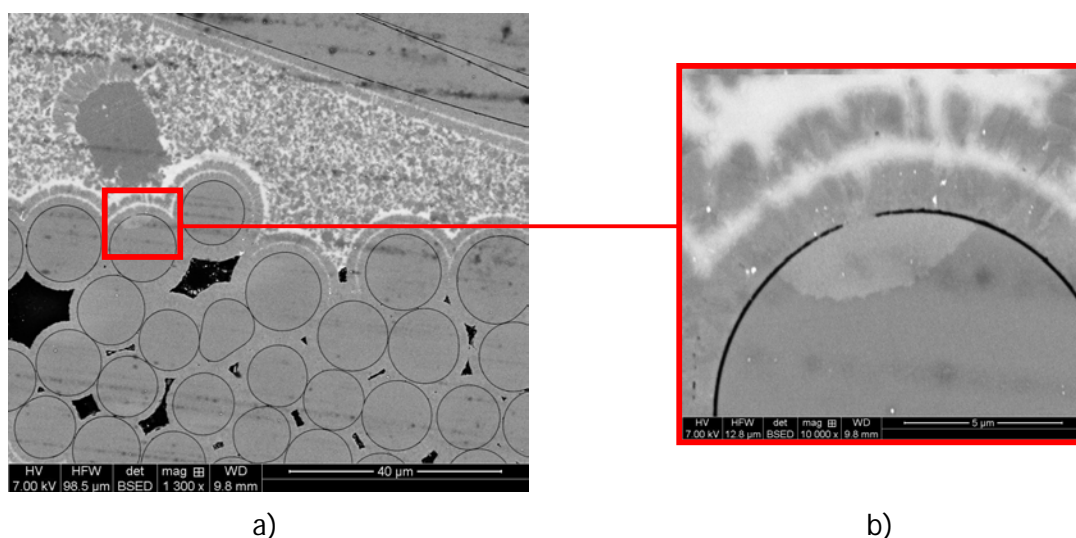


Fig.VI.12. Clichés en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) du matériau (SiC)-Si : a) vue d'ensemble, et b) zoom sur une fibre localement dégradée.

Les clichés montrent que le silicium n'a pas accédé au cœur du fil. Ce défaut de densification peut être la cause d'une désoxydation insuffisante du SiC, qui freine la montée capillaire du silicium. En revanche, peu de fibres sont dégradées.

Le comportement mécanique de ce composite (SiC)-Si est attribué à la densification incomplète par le silicium liquide. (i) Les zones pulvérulentes résiduelles font que la matrice n'est pas monolithique et les fissures présentent donc une énergie inférieure lorsqu'elles atteignent les fils : l'interphase, peu dégradée, assure en partie son rôle de déviation des fissures, comme le traduit le début d'endommagement. (ii) La montée capillaire limitée du silicium conduit à une faible densification des fils : les angles saillants des pores intra-fils constituent un départ privilégié des fissures matricielles. La présence d'espèces réactives peut donc s'avérer nécessaire pour optimiser la densification des CMC par le silicium liquide. Au moment de la rupture des composites, les fibres supportent une très faible charge par rapport à celle qu'elles pourraient supporter seules ($\sigma_{r\text{ composite}} < \sigma_{r\text{ fibres seules}}$), ce qui traduirait un renforcement excessif de la liaison fibre/matrice et/ou une dégradation par le silicium.

III.4.2. Matériau (SiC-C)-Si

La Figure VI.13 présente une coupe polie du composite (SiC-C)-Si. Le cliché a) indique (i) que les fibres localisées en extérieur de fil ont été attaquées par le silicium liquide, et (ii) que

celui-ci est présent dans les porosités intra-fils (ce qui n'était pas le cas pour le matériau (SiC)-Si). En revanche, malgré la présence de silicium entre les fibres, ce phénomène d'attaque est peu observé dans ces zones.

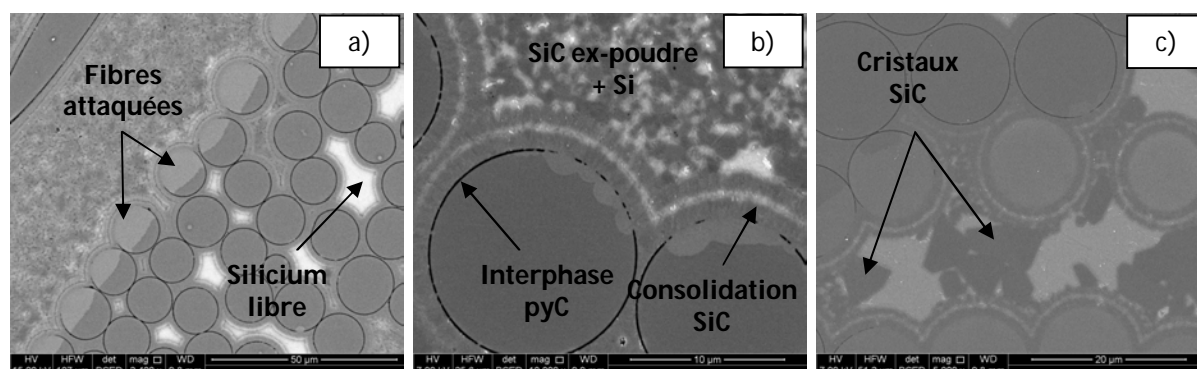


Fig.VI.13. Clichés en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) du matériau (SiC-C)-Si.

Un zoom sur l'extérieur d'un fil (cliché *b*) montre qu'au niveau des zones d'attaques des fibres (zones grisées plus clair), l'interphase a réagi avec le silicium, créant des pontages en SiC entre les fibres et la matrice. Le rôle de la consolidation SiC peut donc être remis en cause, puisqu'elle ne s'est pas avérée étanche face au silicium liquide. De plus, pour des raisons matérielles, la consolidation SiC a été déposée en deux étapes, créant une interface de moindre cohésion et un chemin d'accès supplémentaire au silicium entre les deux couches. Le cliché *c*) présente une zone de porosité intra-fils où les fibres ont été attaquées par le silicium, et leur interphase a intégralement réagi avec celui-ci. Ce phénomène en intra-fils n'est observé qu'en présence de cristaux apparus lors du refroidissement.

Des analyses dispersives en énergie (EDS) ont permis d'apporter des réponses supplémentaires sur ces phénomènes intervenus lors du procédé RMI (*Figure VI.14*). D'abord, ces cartographies ont permis d'identifier la répartition des éléments C et Si, et leurs proportions dans le SiC formé ou initialement présent (données détaillées dans le *Tableau VI.8*). De par leur composition, et comme le confirment les cartographies, les fibres Hi Nicalon S présentent un léger excès de carbone, de même que la couche de consolidation SiC. Lorsque le silicium réagit avec l'interphase, sa progression se poursuit dans les fibres : (i) le carbone excédentaire conduit à un mouillage réactif (négligeable), et (ii) l'augmentation locale de la température (exothermicité de la réaction) conduit le silicium à réagir avec la fibre SiC (réactive de par sa nature nanocristallisée), et lors du refroidissement, la fibre « reconstituée » correspond à l'équilibre local entre la quantité de SiC et Si présent avant réaction. L'analyse EDS a ainsi révélé que les zones fibreuses attaquées sont composées de SiC + silicium, contrairement au reste des fibres « saines », qui sont constituées d'un SiC + carbone.

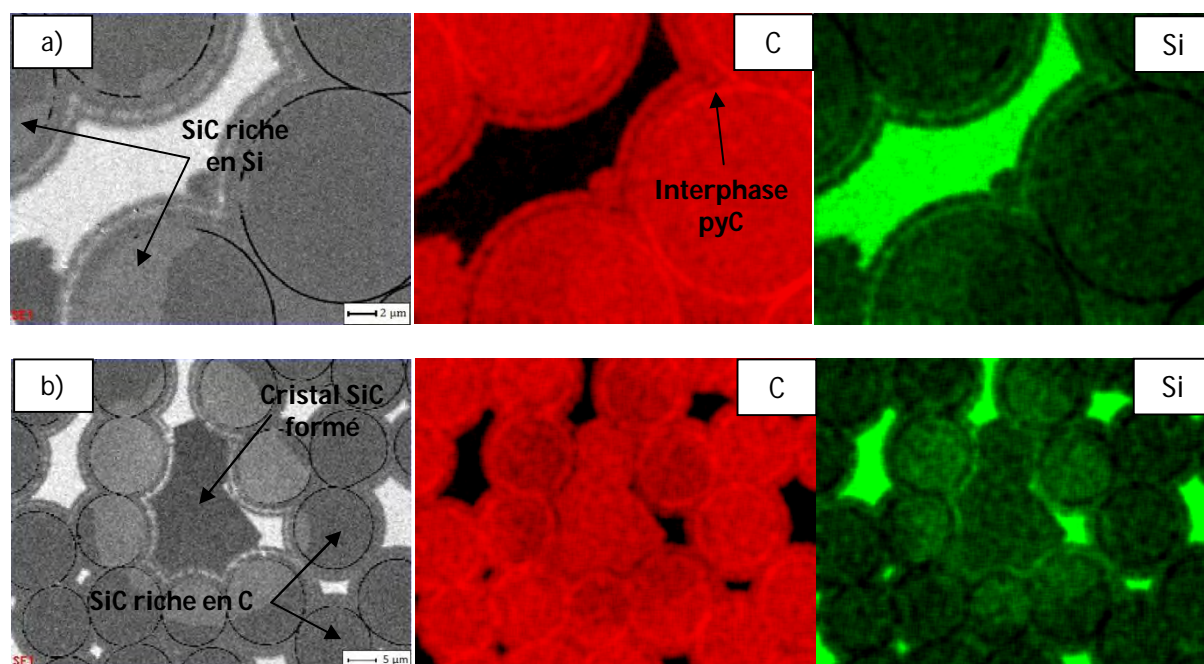


Fig.VI.14. Cartographies EDS réalisées en microscopie électronique à balayage du matériau (SiC-C)-Si, avec identification et répartition des éléments C et Si (en atomique) : a) porosité intra-fil remplie de silicium, b) porosité intra-fil avec croissance de cristaux de SiC dans un lit de silicium.

Tab.VI.8. Proportions des éléments Si, C et O dans différentes zones du composite estimées en microscopie électronique à balayage (EDS) : a) Fibre saine, b) Fibre attaquée, et c) Bloc de SiC recristallisé.

Élément chimique	Proportion (%at)		
	Fibre	Fibre attaquée	Bloc SiC
Silicium	41,82	51,43	46,99
Carbone	56,7	47,47	52,34
Oxygène	1,48	1,1	0,67

Lorsqu'un chemin de diffusion est ouvert en porosité intra-fils, le silicium parvient à traverser la couche de consolidation SiC. Cette couche croît de manière colonnaire et présente un excès en carbone aux joints de grains, d'où un manque d'étanchéité face au silicium liquide, qui accède à l'interphase, puis aux fibres. Aux températures de RMI ($T > 1\ 415^{\circ}\text{C}$), et en présence de l'excès en carbone dans le SiC de la consolidation, le silicium liquide s'enrichit en carbone. Compte tenu de la faible proportion de carbone, et les températures atteintes en raison de l'exothermicité de la réaction, une partie du SiC de la consolidation se dissout dans le silicium, et l'ensemble précipite lors du refroidissement, comme le montre le diagramme de phases à la Figure VI.15.

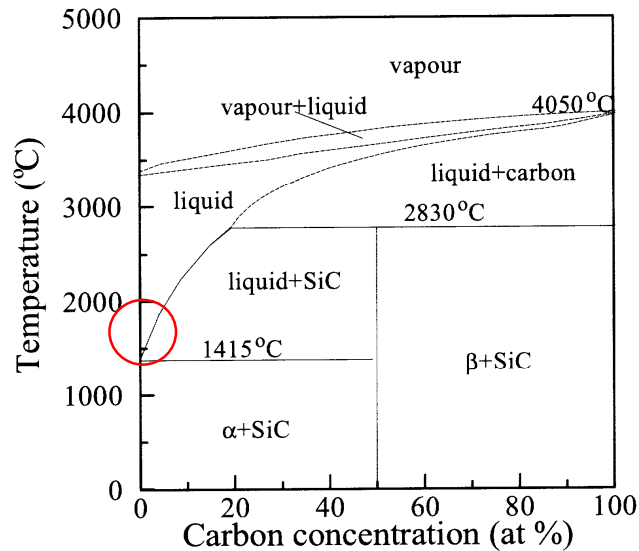


Fig.VI.15. Diagramme de phases du système Si-C (en %at.)

En extérieur de fil, la teneur en carbone est bien supérieure en raison du noir de carbone introduit lors de l'imprégnation des préformes par APS. Le noir de carbone se dissout instantanément dans le silicium liquide pour former des clusters de SiC [Fitzer *et al.*, 1986, Zhou *et al.*, 1995].

La réaction entre le silicium et le carbone est exothermique ($\Delta G_0 = -42 \text{ kJ} < 0$ à 1 400°C), et peut conduire à une augmentation locale de la température de 500 à 700°C [Kubaschewski *et al.*, 1993 ; Sangsuwan *et al.*, 1999]. Avec l'accroissement de la température, la viscosité du silicium diminue, ce qui favorise sa diffusion à l'état liquide aux joints de grains colonnaires, avec une certaine dissolution partielle des grains de la consolidation SiC. L'ensemble de ces processus contribue à la progression du silicium à travers la couche de consolidation SiC-CVI. De plus, d'après le cliché de la Figure VI.14.b, la croissance des micro cristaux de SiC et l'expansion volumique l'accompagnant, conduit à repousser les parois de la consolidation SiC et à sa fissuration.

De plus, de par cette augmentation de la température, les fibres sont soumises à des températures supérieures à leur limite de stabilité thermique (1 600°C). Ainsi, la présence initiale de carbone dans la préforme conduit à une augmentation locale de la température et à la dégradation prématurée des fibres, qui ne sont plus en mesure de supporter la charge mécanique. Ce phénomène exothermique peut donc expliquer la faible tenue mécanique du matériau (SiC-C)-Si.

III.4.3. Matériau (SiC-C-Mo₂C)-Si

La Figure VI.16 montre des clichés de coupe polies du matériau (SiC-C-Mo₂C)-Si. Le cliché a) présente une vue d'ensemble, sur laquelle deux zones se distinguent : (i) la partie supérieure concerne une zone initialement comblée par la poudre, dans laquelle les composés SiC et MoSi₂ sont répartis de manière homogène ; (ii) la partie inférieure de l'image est plus inhomogène, avec des cristaux de MoSi₂ et SiC répartis dans du silicium. Ces zones concernent des porosités laissées après imprégnation et dans lesquelles peu de poudres sont présentes avant la siliciuration. En effet, comme évoqué dans le *Chapitres 5*, la taille des porosités résiduelles après imprégnation par la barbotine SiC-C-Mo₂C est supérieure qu'avec les suspensions (SiC) et (SiC-C), en raison d'une moins bonne optimisation du mélange.

Le cliché b) montre un agrandissement de la zone supérieure dans laquelle MoSi₂ est réparti de manière homogène. Il apparaît que dans ce cas, les fibres en extérieur de fil ne sont pas attaquées par le silicium liquide, et que l'interphase est toujours présente. En revanche, sur le cliché c), qui présente une zone peu comblée par les poudres avant l'étape de RMI, les fibres sont attaquées, et l'interphase consommée par le silicium. De la même manière que pour le matériau (SiC-C)-Si, l'expansion volumique liée à la croissance de ces cristaux de MoSi₂ repousse les parois de la consolidation SiC et contribue à sa fissuration.

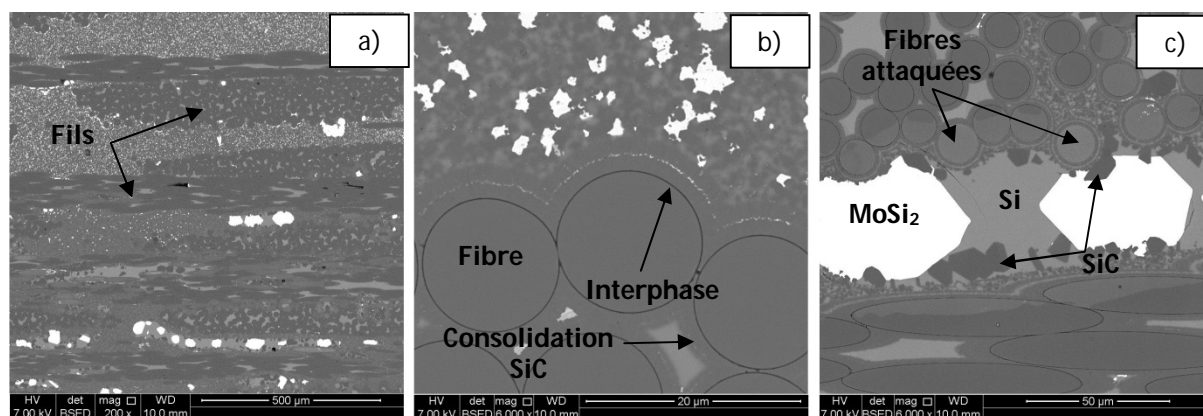


Fig.VI.16. Clichés en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) du matériau (SiC-C-MoSi₂)-Si.

Afin de comprendre les phénomènes intervenus lors de la RMI, il convient de s'intéresser aux réactions entre le silicium et les éléments initialement présents dans les porosités, c'est-à-dire C et Mo₂C. Le *Tableau VI.9* indique les réactions de formations des composés MoSi₂ et SiC, ainsi que la variation d'énergie de Gibbs associée.

Tab.VI.9. Variation d'énergie de Gibbs à 1 400°C pour les deux réactions intervenant lors de la siliciuration pour la formation de MoSi₂ et SiC.

Réaction chimique	Variation d'énergie de Gibbs
$Mo_2C + 5Si \rightarrow 2MoSi_2 + SiC$	$\Delta G_0 = -255 \text{ kJ}^{(1)}$
$Si + C \rightarrow SiC$	$\Delta G_0 = -42 \text{ kJ}^{(2)}$

⁽¹⁾ D'après le logiciel de calcul thermodynamique Gemini 2⁽²⁾ [Kubaschewski *et al.*, 1993]

Ces valeurs négatives de ces énergies de Gibbs indiquent d'abord que les réactions tendent à se produire spontanément à cette température et qu'elles s'accompagnent d'un dégagement de chaleur (réactions exothermiques). Ensuite, la réaction nécessitant le moins d'énergie se produit en premier : ainsi, le silicium réagit spontanément avec Mo₂C avant de réagir avec le noir de carbone issu de la barbotine. Ainsi, dans les zones contenant de la poudre, la formation préférentielle de MoSi₂ limite la réactivité du silicium vis-à-vis de la couche de SiC (légèrement excédentaire en carbone), d'où une consolidation et une interphase moins attaquées que dans le cas du matériau (SiC-C)-Si.

Concernant les porosités résiduelles après imprégnation des préformes par APS, la présence des cristaux de SiC se justifie de la même manière que pour le matériau (SiC-C)-Si, c'est-à-dire que la morphologie colonnaire de la consolidation SiC et son excès en carbone créent un chemin d'accès au silicium liquide vers l'interphase et les fibres : le silicium s'enrichit en carbone, qui recristallise en SiC lors du refroidissement.

La présence de MoSi₂ peut s'expliquer par le fait que le front liquide de silicium s'est enrichi en molybdène, véhiculant ainsi ce dernier jusqu'aux porosités résiduelles laissées après imprégnation des préformes par APS. En effet, les réactions de formation de MoSi₂ et de SiC sont exothermiques, ce qui conduit à une augmentation locale de la température de plusieurs centaines de degrés. Le diagramme de phase du système Mo-Si présenté à la *Figure VI.17* montre qu'à des températures pouvant être atteintes localement supérieures à 2 000°C, MoSi₂ serait liquide, et pourrait donc effectivement avoir été véhiculé par le silicium au cours du procédé RMI.

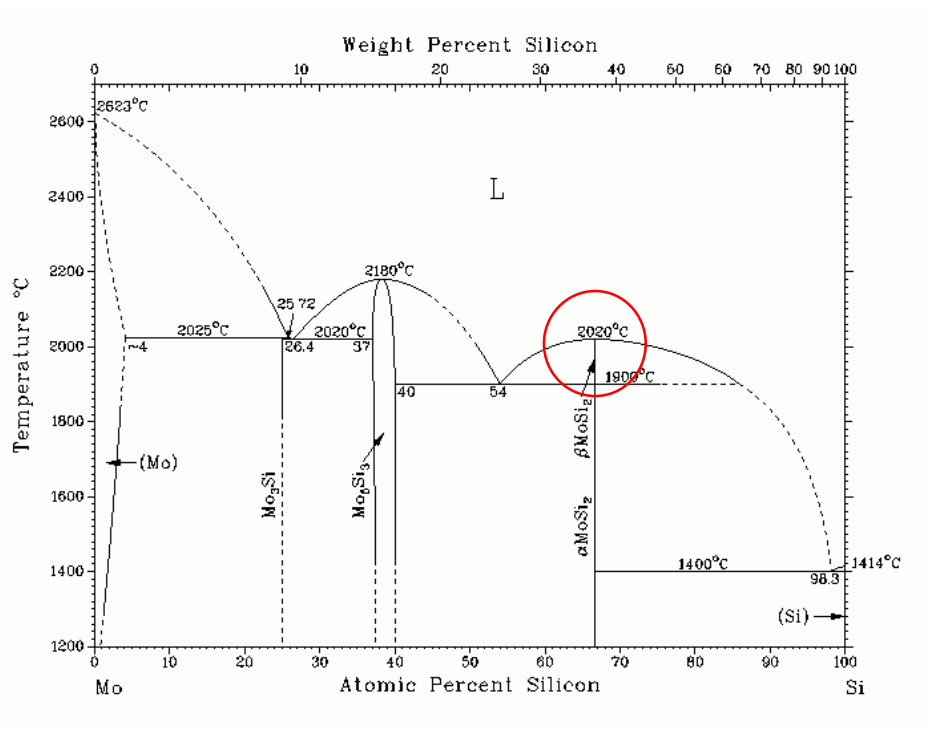


Fig.VI.17. Diagramme de phases du système Mo-Si (en %at).

III.5. Conclusion

Trois types de CMC, avec trois compositions différentes de matrices, ont été élaborés par RMI (imprégnation de préformes avec une suspension colloïdale, puis densification avec du silicium liquide à $T > 1415^{\circ}\text{C}$) :

- (SiC)-Si
- (SiC-C)-Si
- (SiC-C-Mo₂C)-Si

Pour réaliser les essais mécaniques, des échantillons de 70 x 30 x 2,7mm ont été élaborés. Le procédé *slurry cast* MI mis au point et optimisé sur petits échantillons (20 x 20 mm) s'est avéré moins reproductible sur des préformes de taille supérieure. En effet, des zones pulvérulentes persistent après siliciuration pour le matériau (SiC)-Si, et des macro-porosités sont présentes après imprégnation avec une barbotine (SiC-C-Mo₂C).

Les essais mécaniques en traction ont révélé un comportement fragile de ces matériaux, c'est-à-dire peu ou pas d'endommagement. Ce résultat est d'abord attribué au procédé d'élaboration, et principalement à la consolidation SiC qui n'est pas étanche au silicium liquide : ce dernier diffuse dans la couche SiC-CVI jusqu'à atteindre l'interphase, puis les fibres. L'interphase étant

consommée, elle ne peut plus assurer son rôle de déviation de fissures et protection des fibres. Ce résultat est amplifié en présence d'espèces réactives. Les réactions entre le silicium liquide et C et Mo₂C sont exothermiques, et conduisent à un échauffement local du matériau jusqu'à des températures supérieures à la stabilité thermique des fibres : les fibres étant fragilisées, elles ne supportent plus l'effort mécanique. L'augmentation de la température, due à la réaction exothermique entre le silicium et les espèces réactives, a aussi pour conséquence de fluidifier le silicium : (i) sa montée capillaire est ainsi favorisée dans les porosités intra-fils, entre les charges et aux joints de grains de la consolidation SiC, (ii) le taux d'espèces dissoutes augmente, et (iii) la croissance de micro cristaux s'accompagnent d'un accroissement volumique et donc d'une fissuration.

En l'absence d'espèces réactives, pour le matériau (SiC)-Si, ces phénomènes ne sont pas observés. D'une part, ce matériau présente l'avantage d'une faible dégradation des fibres, mais d'autre part, la montée capillaire du silicium n'est pas favorisée et s'avère même limitée (zones pulvérulentes résiduelles et absence de silicium dans la porosité intra-fils).

Ainsi, les espèces réactives favorisent la densification des matériaux, mais leur proportion doit être contrôlée pour limiter la dégradation des fibres et éviter leur rupture prématurée lors d'une sollicitation mécanique.

Une autre amélioration consisterait à agir sur la couche de consolidation SiC elle-même, principalement en termes d'épaisseur, ou encore d'intégrer une couche externe sacrificielle de pyrocarbone. Cette couche sacrificielle, si elle est suffisamment épaisse, pourrait favoriser le phénomène de *choking off*, et créer une barrière de diffusion au silicium liquide, protégeant ainsi la consolidation, l'interphase et les fibres.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse consistait à **proposer une architecture de matériau présentant l'ensemble des propriétés demandées par le cahier des charges, d'élaborer ce composite et de le caractériser**. Les principales caractéristiques visées étaient : (i) une bonne tenue en atmosphère oxydante corrosive à haute température ($T \geq 1400^\circ\text{C}$), (ii) une conductivité thermique élevée, et (iii) de bonnes propriétés mécaniques.

Cette étude proposait d'utiliser le procédé d'imprégnation par le silicium liquide (RMI) afin d'accroître la conductivité thermique des composites à matrice céramique (CMC). Ce procédé fait intervenir deux étapes successives : d'abord, les préformes fibreuses sont imprégnées par une suspension colloïdale, puis les matériaux sont densifiés avec le silicium liquide. La mise au point de l'imprégnation a été réalisée avec des préformes à bases de fibres bas coût (Nicalon), mais en raison de leur faible stabilité thermique, ce sont des fibres de dernière génération qui ont été sélectionnées pour l'imprégnation par le silicium fondu (Hi Nicalon S). Dans les deux cas, les fibres sont préalablement tissées, puis protégées à l'aide d'une interphase en pyrocarbone, et d'une consolidation en SiC, toutes deux déposées par voie gazeuse.

Une première étape a consisté à sélectionner les phases matricielles, en fonction de leurs propriétés, mais aussi de leur compatibilité avec le procédé RMI. Dans ce cadre, ce sont trois matériaux qui ont été sélectionnés : (i) un premier composite (SiC)-Si, c'est-à-dire que les préformes ont été imprégnées par une barbotine SiC, puis densifiées par le silicium liquide, (ii) un second composite (SiC-C)-Si, visant à réduire le silicium résiduel après RMI par introduction préalable de carbone dans la barbotine SiC, et (iii) un dernier matériau (SiC-C-Mo₂C), étudié pour limiter le silicium résiduel (en le fixant dans des composés réfractaires MoSi₂ et SiC), mais aussi améliorer la tenue des composites en atmosphère oxydante humide à $T = 1400^\circ\text{C}$. Un matériau à base de Ti₃SiC₂ a été mis au point en parallèle : la phase MAX a pu être synthétisée par frittage flash sous forme de pastille, mais n'a pas pu être synthétisée *in-situ* dans la préforme. En revanche, une méthode d'introduction a été déterminée (*Annexe 4*), mais une optimisation des paramètres d'élaboration est nécessaire pour parvenir à former Ti₃SiC₂ au sein de la matrice.

Après la sélection des phases matricielles, s'en est suivi un travail sur la mise en suspension des particules sélectionnées : SiC, C et Mo₂C. Divers paramètres ont influencé cette stabilisation, comme la concentration en poudre, la viscosité et le potentiel zêta. Une première barbotine (SiC) de référence a été optimisée (faible viscosité, haut potentiel zêta), et a servi de base pour la réalisation des autres barbotines : ainsi, ce sont deux autres suspensions (SiC-C) et (SiC-C-Mo₂C) qui ont été stabilisées. Un travail complémentaire pourrait être réalisé sur cette dernière, afin d'en accroître davantage le potentiel zêta.

Ces barbotines ont permis d'optimiser le procédé d'élaboration. L'objectif visé est un taux de porosité le plus faible possible ($> 5\%$ vol.). Deux méthodes d'introduction des charges ont été comparées : (i) l'imprégnation par transfert sous vide, nécessitant l'utilisation d'une barbotine concentrée (stabilisation d'une suspension SiC chargée à 40% vol. en poudre), et (ii) l'imprégnation par aspiration de poudres submicroniques, ou APS, (optimisée avec l'utilisation d'une barbotine concentrée à 25% vol. en poudre). Ces deux méthodes ont permis d'atteindre un remplissage du volume poreux d'environ 50% vol. En revanche, pour la densification avec le silicium liquide, la première méthode a dû être écartée, en raison de la calcination de la poudre SiC, nécessaire pour la mise au point de barbotines concentrées (P_{atm} , 600°C , 6h). En effet, une étape clé du procédé RMI est la désoxydation de la surface (SiC et Si), de manière à favoriser la montée capillaire du silicium et éviter tout piégeage de gaz au sein des pores. Si la poudre est calcinée, c'est-à-dire oxydée, la montée capillaire du silicium se fait mal : de ce fait, le procédé APS a été privilégié, puisqu'il présente l'avantage de ne pas nécessiter la calcination de la poudre (concentrations plus faibles en suspension). Ce sont donc les trois suspensions (SiC), (SiC-C) et (SiC-C-Mo₂C), concentrées à 25% vol., qui ont été mises au point pour l'imprégnation des préformes fibreuses par APS.

La densification des préformes avec le silicium liquide ne donne de bons résultats qu'avec l'utilisation de fibres Hi Nicalon S : leur stabilité thermique permet d'endurer les températures rencontrées au cours du cycle de traitement ($T > 1415^{\circ}\text{C}$). Une bonne montée capillaire du silicium a été observée pour les trois matériaux, avec un taux de porosités résiduelles limité.

A chaque étape de l'élaboration, des analyses morphologiques et structurales des matériaux a permis de vérifier leur bonne densification, et de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'imprégnation avec les poudres et avec le silicium liquide.

L'évaluation des propriétés thermiques et mécaniques des composites a été réalisée, de même que l'estimation de leur tenue en atmosphère oxydante humide. Il s'avère que l'introduction préalable de Mo₂C (qui conduit à la formation de MoSi₂ lors de la siliciuration), permet d'améliorer la tenue des matériaux en atmosphère oxydante corrosive. Les propriétés thermiques de ces trois composites ont été estimées : la conductivité thermique a été calculée d'après des mesures de diffusivités réalisées selon la méthode de la lampe flash. Les valeurs obtenues pour les trois matériaux se sont avérées très proches (de l'ordre de 30 W/m.K). Une incertitude persiste sur les valeurs de la chaleur spécifique, estimée par la loi des mélanges de phases, mais pour laquelle une mesure directe par DSC serait plus précise.

Les propriétés mécaniques, en revanche, n'ont pas répondu au cahier des charges, puisque ces matériaux ont présenté un comportement fragile. En effet, une première difficulté a été rencontrée pour le procédé d'élaboration, qui a été optimisé sur de petits échantillons

(20x20mm). D'abord, l'imprégnation des éprouvettes de traction (70x30mm), a laissé apparaître de plus grosses porosités que sur de petits échantillons, puis la montée capillaire du silicium n'a pas permis de combler ces macro pores laissés après imprégnation. Ce sont donc des matériaux partiellement densifiés qui ont été analysés. A ce titre, après siliciuration du composite (SiC)-Si, certaines zones sont restées sous forme pulvérulente, traduisant une mauvaise désoxydation du SiC sur échantillons de plus grande taille. Cette expérience a malgré tout permis de mettre en évidence l'intérêt de l'introduction préalable d'espèces réactives pour favoriser une bonne montée capillaire du silicium dans l'ensemble du matériau.

Pour les CMC présentant des espèces réactives, c'est-à-dire (SiC-C)-Si et (SiC-C-Mo₂C)-Si, l'étape de RMI a contribué à fragiliser les fibres. En effet, celles-ci sont recouvertes de deux dépôts successifs (voie gazeuse CVI), une interphase en pyC, et une consolidation en SiC. Cette dernière n'a pas été étanche au silicium, qui a diffusé à travers la couche pour réagir avec l'interphase et attaquer les fibres. La fragilisation des fibres est aussi attribuée à l'exothermicité des réactions entre le silicium liquide et C ou Mo₂C : les températures locales peuvent être accrues de plusieurs centaines de degrés, dépassant ainsi la limite de stabilité des fibres (1 600°C). Cet accroissement local de la température justifie aussi qu'une partie de la consolidation SiC ait pu être dissoute dans le silicium liquide, la rendant perméable.

Afin de résoudre les problèmes liés à l'élaboration des matériaux, et par extension pour accroître la tenue mécanique de ces composites, une solution consisterait à intégrer une couche sacrificielle de pyrocarbone en extérieur de la consolidation, de manière à former une barrière de SiC bloquant la diffusion du silicium liquide dans la consolidation. Les durées des paliers d'imprégnation avec le silicium liquide pourraient aussi être optimisées, pour ne pas soumettre les fibres à de hautes températures trop longtemps (principalement en raison de l'exothermicité des réactions se produisant au cours de la siliciuration). Enfin, une dernière solution consisterait à mieux contrôler les espèces réactives, c'est-à-dire à trouver un compromis entre la proportion introduite préalablement et la fraction de silicium résiduelle.

En conclusion, cette thèse a permis de mettre au point un procédé d'élaboration de matériaux composites par voie *slurry cast MI*, qui doit cependant être amélioré pour permettre une densification optimale sur des matériaux de plus grande taille, en vue de leur industrialisation. Les propriétés thermiques et la tenue de ces matériaux en atmosphère oxydante corrosive se sont avérées satisfaisantes. Des améliorations du procédé doivent cependant être apportées en vue d'accroître les propriétés mécaniques de ces composites.

Références

-B-

[Bakin, 2006] A.S. Bakin

SiC materials and devices, vol.1, chap. "SiC homoepitaxy and heteroepitaxy", Ed. by M.Shur, S. Romyantsev, M. Levinshstein, World Scientific, (2006), pages 43-76.

[Ballat, 1996] M.J.H. Ballat

Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave excited air, Journal of the European Society, 16, (1), (1996), pages 55-62.

[Barsoum, 2000] M.W. Barsoum

The Mn+1AXn-phases : a new class of solids thermodynamically stable nanolaminates, Prog. Solid. St. Chem., 28, (2000), pages 201-281.

[Barsoum et al., 2001] M.W. Barsoum, T. El-Raghy

The MAX-phases: unique new carbide and nitride materials, American Scientist, 89, (2001), pages 334-343.

[Battezzati et al., 1989] L. Battezzati, A.L. Greer

The viscosity of liquid metals and alloys, Acta Metallurgica, 37, 7, (1989), pages 1791-1802.

[Berteau, 2007] A. Berteau

Précurseurs céramiques pour l'élaboration de composites thermostructuraux, rapport de stage LCTS, (2007).

[Berztiss et al., 1992] D.A. Berztiss, R.R. Cerchiara, E.A. Gulbransen, F.S. Pettit, G.H. Meier

Oxidation of MoSi₂ and comparison with other silicide materials, Materials Science and Engineering A, 155, (1-2), (1992), pages 165-181.

[Bhatnagar, Baliga, 1993] M. Bhatnagar, B.J. Baliga

Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC and Si for power devices, IEEE Transactions on Electron Devices, 40, (3), (1993), pages 645-655.

[Bhatt et al., 2000] R.T. Bhatt, J. Lang, A. Ducaphe, H. Dukes, J. Sankar, D. Pai, S. Yarmolenko

Effect of temperature on fatigue properties of melt infiltrated ceramic composites, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 21, (3), (2000), pages 347-354.

[Bhatt, Hebsur, 2000] R.T. Bhatt, M.G. Hebsur

Processing and properties of SiC/MoSi₂-SiC composites fabricated by melt infiltration, Advanced Ceramic Materials and Structures, 24th annual Conference on Composites, sponsored by the American Ceramic Society, (2000).

[Brewer, 1999] D. Brewer

HSR/EPM comsutor materials development program, Materials Science and Engineering A, 261, (1999), pages 284-291.

[Bose, Hecht, 1992] S. Bose, R.J. Hecht

Thermal properties of MoSi₂ and SiC whiskers reinforced MoSi₂, Journal of Materials Science, 27, (10), (1992), pages 2742-2749.

[BYK] BYK Additives & Instruments

Disperbyk 181 – Disperbyk 187, Additifs mouillants et dispersants pour systèmes aqueux, notice fournisseur.

-C-

[Cabouro et al., 2007] C. Cabouro, N. Reinfried, E. Gaffet, Y. Grin, S. Chevalier, F. Bernard

Spark plasma sintering à partir de poudres mécaniquement actives : compréhension des transitions de phase au cours d'un frittage réactif, Matériaux & Techniques, 95, (2007), pages 269-280.

[Cavalier, 2007] J-C. Cavalier

Synthèse des programmes américains IHPTET, VAATE, UEET sur les CMC, Note interne, Snecma Propulsion Solide, Réf. 0772245A, pages 17-47.

[Chatzis et al., 1983] I. Chatzis, F.A.L. Dullien

Dynamic immiscible displacement mechanisms in pore doublets: theory versus experiment, Journal of Colloid and Interface Science, 91, (1), (1983), pages 199-222.

[Chiang et al., 1988] Y-M. Chiang, R.P. Messner

Processing of reaction bonded silicon carbide without residual silicon phase, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 9 (7-8), (1988), pages 1052-1060.

[Chiang et al., 1996] Y-M. Chiang, L. Hozer

Reactive infiltration processing of SiC metal and SiC intermetallic composites, Journal of Materials Research, 11 (9), (1996), pages 2346-2357.

[Chou, Nieh, 1992] T.C. Chou, T.G. Nieh

New observation of MoSi₂ pest at 500°C, Scripta Metallurgica and Materialia, 26, (1992), pages 1637-1642.

[COI Ceramics] COI Ceramics, Inc.

Hi Nicalon™ Type S Ceramic Fiber, Fiche fabricant.

[Corman et al., 1999] G.S. Corman, M.K. Brun, K.L. Luthra

SiC fiber reinforced SiC-Si matrix composites prepared by melt infiltration (MI) for gas turbine engine applications, International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition, Indianapolis, (1999).

[Corman, Luthra, 2005] G.S. Corman, K.L. Luthra

Silicon melt infiltrated ceramic composites (HiPerComp™), Handbook of ceramic composites, Part II, Chap.5, Ed. Narottam P. Bansal, (2005), pages 99-115).

[Crimp et al., 1986] M.J. Crimp, R.E. Johnson Jr., J.W. Halloan, D.L. Feke

Colloidal behavior of silicon carbide and silicon nitride, Science of Ceramic Chemical Processing, L.L. Hench et D.R. Ulrich, Wiley, New York, (1986), pages 539-549.

-D-

[Dekeyrel, 2010] A. Dekeyrel

Mise au point d'un procédé rapide de composites carbone/carbone haute densité, Mémoire de thèse, Université Bordeaux 1, (2010).

[Dobedoe et al., 2003] R.S. Dobedoe, G.D. West, M.H. Lewis

Spark Plasma Sintering of Ceramic, Bulletin of Ecers, 1, (19), (2003).

[Du et al., 2000] Y. Du, J.C. Schuster, H. Seifert, F. Aldinger

Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system, Journal of American Ceramic Society, 83, (2000), pages 197-203.

[Dullien et al., 2000] F.A.L. Dullien

Capillary and viscous effects in porous media, Handbook of Porous Media, Ed. K. Vafai, M. Dekker, New York, (2000), pages 53-111.

[Dupin, 2012] C. Dupin

Etude du comportement mécanique de matériaux composites de faible épaisseur, Thèse à venir, Université Bordeaux 1, (2012).

-E-

[Eaton et al., 2000] H.Eaton, W.Allen, N.Jacobson, K.N.Lee, E.Opila, J.L.Smialek, H.Wang, P.J.Meschter, K.Luthra

Substrat à base de silicium avec une couche barrière environnementale/thermique contenant de l'yttrium silicate et procédé de préparation d'un article à partir dudit substrat, brevet n°EP 1044944, 2000.

[Eberling-Fux, 2006] N. Eberling-Fux

Matériaux composites à matrice nanostructurée dans les systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N, Mémoire de thèse, n°3235, Université Bordeaux 1, (2006).

[Einset, 1996] E.O. Einset

Capillary infiltration rates into porous media with applications to Silcomp processing, Journal of the American Ceramic Society, 79, (2), (1996), pages 333-338.

[Eklund et al., 2009] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman

The Mn+1AXn phases : Materials science and thin-film processing, Thin Solid Films, (2009).

[El-Raghy et al., 1999] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, A. Zavaliangos, S.R. Kalidindi

Processing and mechanical properties of Ti₃SiC₂ – Part II : Effect of grain size and deformation temperature, Journal of American Ceramic Society, 82 (10), (1999), pages 2855-2860.

[Estournès et al., 2011] C. Estournès, B. Daffos, G. Chevallier, P. Simon

Spark plasma sintered carbon electrodes for electrical double layer capacitor applications, Journal of Power Sources, 196 (3), (2011), pages 1620-1625.

[Eustathopoulos et al., 1999] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet
Wettability at high temperatures, Pergamon Materials Series 3, Ed. by R.W. Cahn, Elsevier Science, (1999).

-F-

[Fitzer et al., 1983] E. Fitzer, R. Gadow
Investigations of the reactivity of different carbons with liquid silicon, Proceedings of International Symposium on Ceramic Components for Engine, (1983), pages 561-572.

[Fitzer et al., 1986] E. Fitzer, R. Gadow
Fiber-reinforced silicon carbide, American Ceramic Society Bulletin, 2, (1986), pages 326-335.

-G-

[Gasse, 1996] A. Gasse
Rôle des interfaces dans le brasage non réactif du SiC par les siliciures Co et Cu, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, (1996).

[Geffroy et al., 2011] P.M. Geffroy, T. Chartier, F. Rossignol, G. Fantozzi, S. Le Gallet, J-C. Nièpce
Science & Technologies céramiques – De la poudre aux céramiques, Chapitre II, Editions EDP Sciences, Publication du GFC, (2011), pages 113-140.

[Grabke, Meier, 1995] H.J. Grabke, G.H. Meier
Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and pesting of intermetallic compounds, Oxidation of Metals, 44, n°1/2, (1995), pages 147-176.

-H-

[Hackly et al., 1997] V.A. Hackly, U. Paik, B.H. Kim, S.G. Malghan
Aqueous processing of sintered reaction-bonded silicon carbide : 1, dispersion of silicon powder, Journal of American Ceramic Society, 80, (8), (1997), pages 1781-1788.

[Haussonne et al., 2005] J.M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton
Céramiques et Verres – Traité des matériaux, Vol. 16. (2005).

[Hillig, Singh, 1992] W.B. Hillig, R.N. Singh
Infiltration forming composites of silicon carbide and molybdenum silicide free of silicon, Brevet EP 0 517 499 A2, (1992).

[Houivet et al., 2011] D. Houivet, G. Fantozzi, S. Le Gallet, J-C. Nièpce
Science & Technologies céramiques – De la poudre aux céramiques, Chapitre I, Editions EDP Sciences, Publication du GFC, (2011), pages 55-112.

[Huang et al., 2002] Q. Huang, P. Chen, M. Gu, Y. Jin, K. Sun
Effect of surface modification on the rheological behavior of concentrated aqueous SiC suspensions, Materials Letters, 56, (2002), pages 546-553.

[Hunter, 1989] R.J. Hunter
Foundations of colloid Science, vol. 1 & 2, Oxford Science Publications, (1989).

[Hunter, 2001] R.J. Hunter
Foundations of Colloid Science, Second edition, Oxford University Press, (2001).

-I-

[ICBA, 2004] International Carbon Black Association
Carbon black user's guide – Safety, health & environmental information, (2004).

[Ichard, 2002] J.C. Ichard
Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée, Mémoire de thèse, Université Bordeaux 1, n°2625, (2002).

[Ichikawa, 2000] H. Ichikawa
Recent advances in Nicalon ceramic fibers including Hi Nicalon type S, Annales de Chimie Science des Matériaux, 25, (2000), pages 523-528.

-J-

[Jeitschko et al., 1964] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky
Die H-Phasen Ti₂TiC, Ti₂PbC, Nb₂InC, Nb₂SnC und Ta₂GaC, Monatsh. Chem., 95, (1964), page 1004.

[Jeng, Lavernia, 1994] Y.L. Jeng, J. Lavernia
Review processing of molybdenum disilicide, Journal of Materials Science, 29, (10), (1994), pages 2557-2571.

-K-

[Kalogeropoulou et al., 1995] J-S. Kalogeropoulou, S. Baud, N. Eustathopoulos
Relationship between wettability and reactivity in Fe/SiC system, Acta Metallurgica et Materiala, 43, (1995), pages 907-913.

[Krell et al., 2004] A. Krell, M.P.B. Van Bruggen
Spark plasma sintering of ceramics, Bulletin of Ecers, 2, (35), (2004).

[Kubaschewski et al., 1993] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer
Materials thermochemistry, 6th Edition, Pergamon Press, Oxford, (1993).

-L-

[Lau et al., 1998] S.K. Lau, S.J. Calandra, R.W. Ohnsorg
Process for making silicon carbide reinforced silicon carbide composites, US patent n°5.840.221, (1998).

- [Lenormand et al., 1983]** R. Lenormand, C. Zarcone, A. Sarr
Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts, Journal of Fluids and Mechanics, 135, (1983), pages 337-353.
- [Li et al., 1996]** J-G. Li, H. Hausner
Reactive wetting in the liquid silicon/solid carbon system, Journal of the American Ceramic Society, 79 (4), (1996), pages 873-880.
- [Li et al., 2004]** W.Li, P. Chen, M. Gu, Y. Jin
Effect of TMAH on rheological behavior of SiC aqueous suspension, Journal of the European Ceramic Society, 24, (2004), pages 3679-3684.
- [Lorrette, 2012]** C. Lorrette
Mesure de diffusivité thermique sur composites SiC/SiC, Note interne LCTS/CEA, (2012).
- [Luthra et al., 1993]** K.L. Luthra, R.N. Singh, M.K. Brun
Toughened Silcomp composites – Process and preliminary properties, American Ceramic Society Bulletin, 72 (7), (1993), pages 79-85.
- [Luthra et al., 2001]** K.L. Luthra, G.S. Corman
Melt infiltration SiC/SiC composites for gaz turbine applications, High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-IV), Ed. by W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider, Wiley-VCH, Germany, (2001), pages 744-753.
- [Luthra, 1997]** K.L. Luthra
Oxidation resistant fiber coatings for non oxide ceramic composites, Journal of the American Ceramic Society, 12, (1997), pages 3253-3257.
- M-**
- [Magnant, 2010]** J. Magnant
Composites fibreux denses à matrice céramique autocicatrisante élaborés par des procédés hybrides, Mémoire de thèse, Université Bordeaux 1, (2010).
- [Mahale et al., 1993]** A.D. Mahale, R.K. Prud'homme, L. Rebenfeld
Characterization of voids formed during liquid impregnation of non woven multifilament glass network as related to composite processing, Composites Manufacturing, 4, (4), (1993), pages 199-207.
- [Mohammadi et al., 1979]** F. Mohammadi, K.C. Saraswat, J.D. Meindl
Kinetics of the thermal oxidation of WSi₂, Applied Physics Letters, 35, (7), (1979), pages 529-531.
- [Mühlratzer, 1999]** A.K. Mühlratzer
Production, properties and applications of ceramic matrix composites, Ceramic Forum International, 76, (1999), pages 30-35.
- [Munir et al., 1993]** Z.A. Munir, H. Schmalzried
The effect of external fields on mass-transport and defect related phenomena, Journal of Material Synthesis & Processing, 1, (3), (1993).

-N-

[Naslain, 1985] R. Naslain

Introduction aux matériaux composites, 2-matrices métalliques et céramiques, Ed. CNRS-IMC Bordeaux, (1985).

[Naslain, 1998] R. Naslain

Composites, Part A, Applied Science and Manufacturing, vol. 29, (1998), pages 1145-1155.

[Ness et al., 1986] J.N. Ness, T.F. Page

Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide, Journal of Material Science, 21, (1986), pages 1377-1397.

[Nygren, Shen, 2003] M. Nygren, Z. Shen

On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering, Solid State Science, 5, (125), (2003).

-O-

[Okamura et al., 1989] K. Okamura, M. Sato, T. Segushi, S. Kawanishi

High temperature strength improvement of Si-C-O fiber by the reduction of oxygen content, Proceedings of the 1st Japanese International SAMPE Symposium, (1989), pages 929-934.

[Omori, 2000] M. Omori

Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), Materials Science and Engineering, A287, (183), (2000).

[Opila, 1999] E.J. Opila

Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water vapor pressure, Journal of American Ceramic Society, 82, (3), (1999), pages 625-636.

[Opila, 2003] E.J. Opila

Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor, Journal of American Ceramic Society, 86, 8, (2003), pages 1238-1248.

-P-

[Page et al., 1978] T.F. Page, G.R. Sawyer

Microstructural characterization of REFEL (reaction-boded) silicon carbide, Journal of Material Science, 13, (1978), pages 885-904.

[Pampuch et al., 1986] R. Pampuch, E. Walasek, J. Bialoskorski

Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperatures, Ceramics International, 12, (1986), pages 99-106.

[Parfitt, 1981] G.D. Parfitt

Dispersion of powders in liquids, Applied Science Publishers, 3rd Edition, (1981).

[Parker et al., 1961] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott

Method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity, Journal of Applied Physics, 32, (9), (1961).

[Pathe, Sadagopan, 1963] E. Pathe, V. Sadagopan

The structure of dimolybdenum carbide by neutron diffraction technique, Acta Crystallographica, 16, (1963), pages 202-205.

-R-

[Rado, 1997] C. Rado

Contribution à l'étude du mouillage et de l'adhésion thermodynamique des métaux et alliages liquides sur le carbure de silicium, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, (1997).

[Rado et al., 1999] C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos

Wetting and bonding of Ni-Si alloys on silicon carbide, Acta Materiala, 47 (2), (1999), pages 461-473.

[Ricci et al., 1994] E. Ricci, A. Passerone, P. Castello, P. Costa

Oxygen mass transfert at liquid-metal vapour interfaces under a low total pressure, Journal of Materials Science, 29, (1994), pages 6104-6114.

[Rollin, 2007] M. Rollin

Composites C/C à interface modulée: Elaboration et relation microstructure-comportement, Mémoire de thèse, n°3345, Université Bordeaux 1, (2007).

[Roncari et al., 2004] E. Roncari, P. Pinasco, M. Nagliati, D. Sciti

Tape casting of AlN-SiC-MoSi₂ composites, Journal of the European Ceramic Society, 24 (8), (2004), pages 2303-2311.

-S-

[Sangsuwan et al., 1999] P. Sangsuwan, S.N. Tewari, J.E. Gatica, M. Singh, R. Dickerson

Reactive infiltration of silicon melt through microporous amorphous carbon preforms, Metallurgical and Materials Transactions B, 30B, (1999), pages 933-944.

[Sasaki et al., 1995] H. Sasaki, E. Tokizaki, X.M. Huang, K. Terashima, S. Kimura

Temperature dependence of the viscosity of molten silicon measured by the oscillating cup method, Japanese Journal of Applied Physics, 34, (1995), pages 3432-3436.

[Schieber, 2011] R. Schieber

Amélioration de la conductivité thermique et résistance à l'oxydation à haute température de composites à matrice céramique par introduction de phases M_{n+1}AX_n, rapport de stage, LCTS, (2011).

[Singh et al., 1994a] M. Singh, D.R. Behrendt

Effect of carbon perform pore volume and infiltrants on the composition of reaction formed silicon carbide materials, Journal of Materials Synthesis and Processing, 2 (2), (1994), pages 117-123.

[Singh et al., 1994b] M. Singh, D.R. Behrendt

Reactive melt infiltration of silicon-niobium alloys in microporous carbons, Journal of Materials Research, 9 (7), (1994), pages 1701-1708.

[Singh et al., 1995] M. Singh, D.R. Behrendt
Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon performs, Materials Science and Engineering A, 194, (1995), pages 193-200.

[Smialek et al., 1999] J.L. Smialek, R.C. Robinson, E.J. Opila, D.S. Fox, N.J. Jacobson
SiC and Si₃N₄ recession due to SiO₂ scale volatility under combustor conditions, Advanced Composite Materials, 8, (1999), pages 683-685.

[St. Clair et al., 1999] T.P. St. Clair, S.T. Oyama, D.F. Cox, S. Otani, Y. Ishizawa, R.L. Lo, K.I. Fukui, Y. Iwasawa
Surface characterization of α -Mo₂C (0001), Surface Science, 426, (1999), pages 187-198.

[Sun et al., 2006] Z.M. Sun, H. Hashimoto, Z.F. Zhang
Synthesis and characterization of a metallic ceramic material: Ti₃SiC₂, Materials Transactions, vol. 47, n°1, (2006), pages 170-174.

[Sun, Gao, 2001] J. Sun, L. Gao
Dispersing SiC powder and improving its rheological behavior, Journal of the European Ceramic Society, 21, (2001), pages 2447-2451.

-T-

[Takeda et al., 1995] M. Takeda, J. Sakamoto, Y. Imai, H. Ichikawa
High performance silicon carbide fiber Hi-Nicalon for ceramic matrix composites, Ceramic Engineering & Science Proceedings, 16 (4), (1995), pages 37-44.

[Takeda et al., 1999] M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, N. Kasai, T. Segushi, K. Okamura
Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation curing process, Composites Sciences and Technology, 59, (1999), pages 793-799.

[Tedmon, 1966] C.S. Tedmon Jr.
The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloys, Journal of the Electrochemical Society, 13, (8), (2005), pages 766-768.

[Truong, 2011] K.O. Truong
Elaboration de nouvelles matrices pour composites à matrice céramique, Rapport de stage LCTS, (2011).

-V-

[Van Rossum et al., 1995] M. Van Rossum, K. Maex
Properties of metal silicides, Ed. by K. Maex and M. Van Rossum, Emis Datareviews Series, vol. 14, INSPEC publications, (1995).

-W-

[Wahlen et al., 1975] T.J. Wahlen, A.T. Anderson
Wetting of SiC, Si₃N₄ and carbon by si and binary Si alloys, Journal of the American Ceramic Society, 58, (1975), pages 396-399.

-Y-

[Yajima et al., 1976] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura
Development of a SiC fiber with high tensile strength, Nature, 261 (1976), pages 683-685.

[Yamada et al., 1999] R. Yamada, T. Tagushi, J. Nakano, N. Igawa
Thermal conductivity of CVI and PIP SiC/SiC composites, Ceramic Engineering & Proceedings, 20 (3), (1999), pages 273-280.

[Yu et al., 1993] M-C. Yu, S. Middleman
Air entrapment during liquid infiltration of porous media, Chemical Engineering Community, 123, (1993), pages 61-69.

-Z-

[Zhou et al., 1995] H. Zhou, R.N. Singh
Kinetics model for the growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon, Journal of the American Ceramic Society, 78 (9), (1995), pages 2456-2462.

[Zhu et al., 2001] Q. Zhu, K. Shobu
High temperature mechanical properties of SiC-Mo₅(Si, Al)₃C composites, Journal of the American Ceramic Society, 84 (2), (2001), pages 413-419.

Table des annexes

<u>Annexe 1:</u>	Calcul des paramètres des essais de vieillissement sous air humide.....	I
<u>Annexe 2:</u>	Cycle de frittage flash pour la synthèse des phases MAX sous forme de pastilles.....	II
<u>Annexe 3:</u>	Identification par DRX des phases de pastilles élaborées par frittage flash.....	IV
<u>Annexe 4:</u>	Etude de l'élaboration d'une matrice à base de Ti_3SiC_2	VI
<u>Annexe 5:</u>	Diffractogrammes des matériaux élaborés par RMI avant et après oxydation.....	XVII
<u>Annexe 6:</u>	Estimation de la diffusivité thermique par méthode flash.....	XIX

Annexe 1 : Calcul des paramètres des essais de vieillissement sous air humide

Calcul des Débits et pressions partielles

La vitesse des gaz est donnée en zone froide du four à 22°C : $v = \frac{Q(\frac{cm^3}{s})}{s(cm^2)}$

Avec $s = \pi \cdot r^2$ et $r = 1,7$ cm.

Par exemple pour différentes vitesses de gaz sur le four pyrox 1600 :

$$\varnothing \text{ tube} = 34 \text{ mm soit } r_{\text{tube}} = 1,7 \text{ cm}$$

$$V_{\text{gaz}} = 10 \text{ cm/sec}$$

Soit Q_{10} , le débit total pour avoir une vitesse de 10 cm/sec

$$Q_{10} = v \times s = 10 \times 1,7^2 \times \pi = 90,79 \text{ cm}^3/\text{sec}$$

$$Q_{10} = 0,09079 \text{ L/ sec} = 326,8 \text{ L/h}$$

Pour $v = 5$ cm/sec, $Q_5 = 163,4$ L/h

Soit Q_T le débit total tel que : $Q_T = Q_{\text{air}} + Q_{\text{eau}}$

Soit P_T la pression totale telle que $P_T = P_{\text{air}} + P_{\text{eau}}$

Et
$$\frac{P_{\text{air}}}{P_T} = \frac{Q_{\text{air}}}{Q_T}$$

Ex : on veut 50 kPa d'eau, pour $v = 5$ cm/sec (soit $Q_T = 163,4$ L/h)

$$P_T = P_{\text{air}} + P_{\text{eau}} = 100 \text{ kPa (1atm.)}$$

$$P_{\text{air}} = 100 - 50 = 50 \text{ kPa}$$

Et
$$\frac{P_{\text{air}}}{P_T} = \frac{50}{100} = \frac{Q_{\text{air}}}{Q_T}$$

D'où $Q_{\text{air}} = Q_T \times 5/10 = 81,7$ L/h

Le débit d'air est à adapter en fonction du % d'eau c'est-à-dire : $Q_{\text{air}} = (1 - \% \text{ d'eau}) \cdot Q_T$

Choix de la température de la colonne de bullage

Tableau de correspondance température et pression de vapeur d'eau saturante en mmHg :

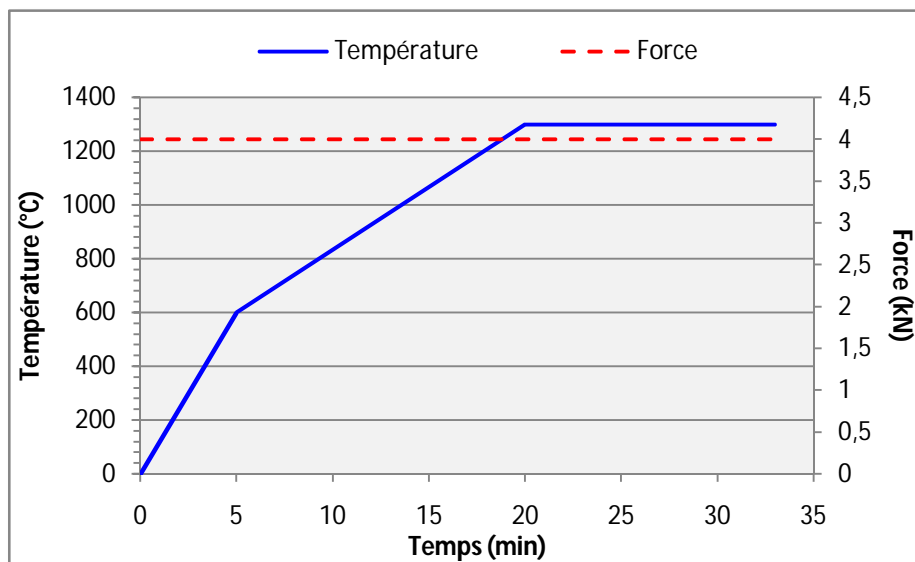
A la pression atmosphérique de 100 kPa, l'eau bout à 100°C (100% de la pression de travail). La lecture de l'abaque donne la température permettant d'avoir la pression saturante en eau voulue à la pression atmosphérique : $1,013 \cdot 10^5 = 760$ mmHg.

Exemples :

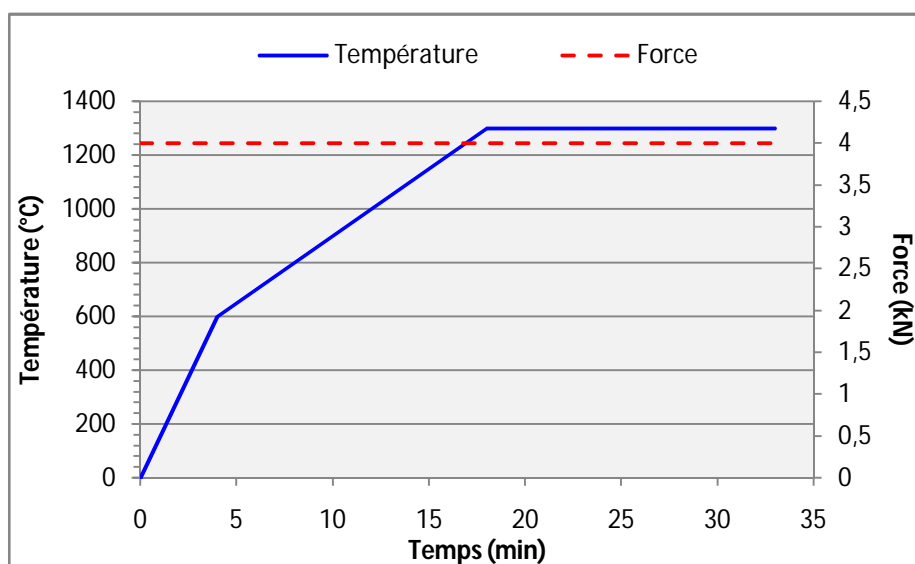
- 50 KPa d'eau = 50% d'humidité => 380 mmHg => ~85°C
- 10 KPa d'eau = 10 % d'humidité => 76 mmHg => ~46°C

Annexe 2 : Cycles de frittage flash utilisés pour la synthèse des phases MAX sous forme de pastilles

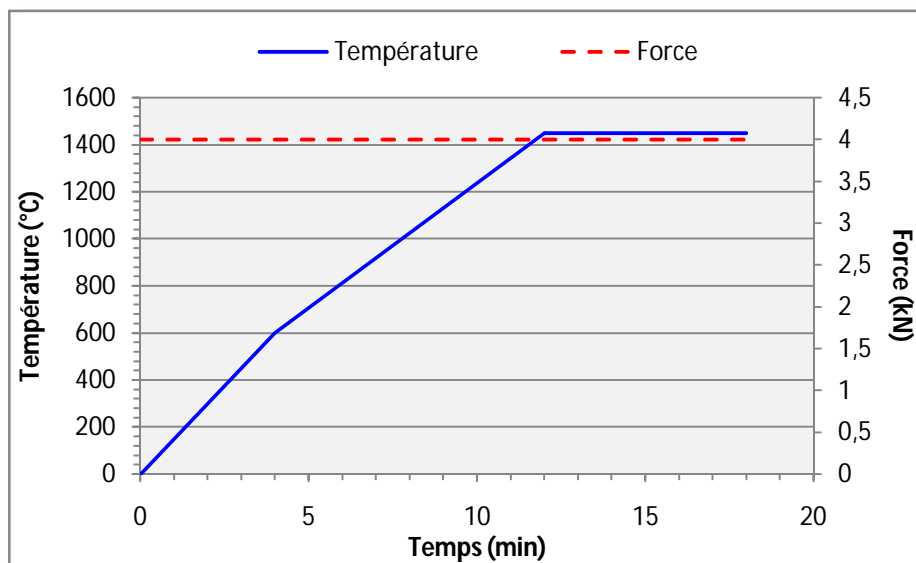
Ti₃SiC₂ :



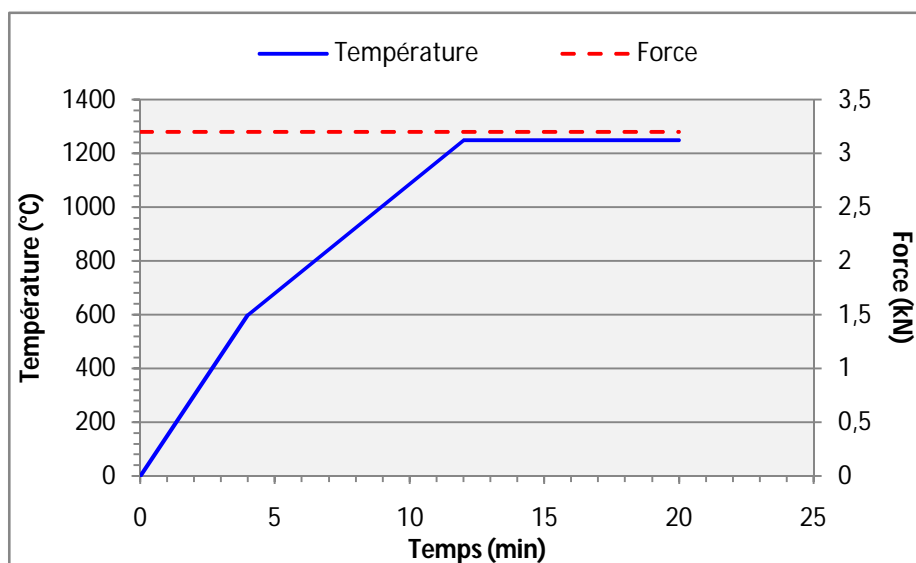
Ti₃GeC₂ :



Ti₂AlN :

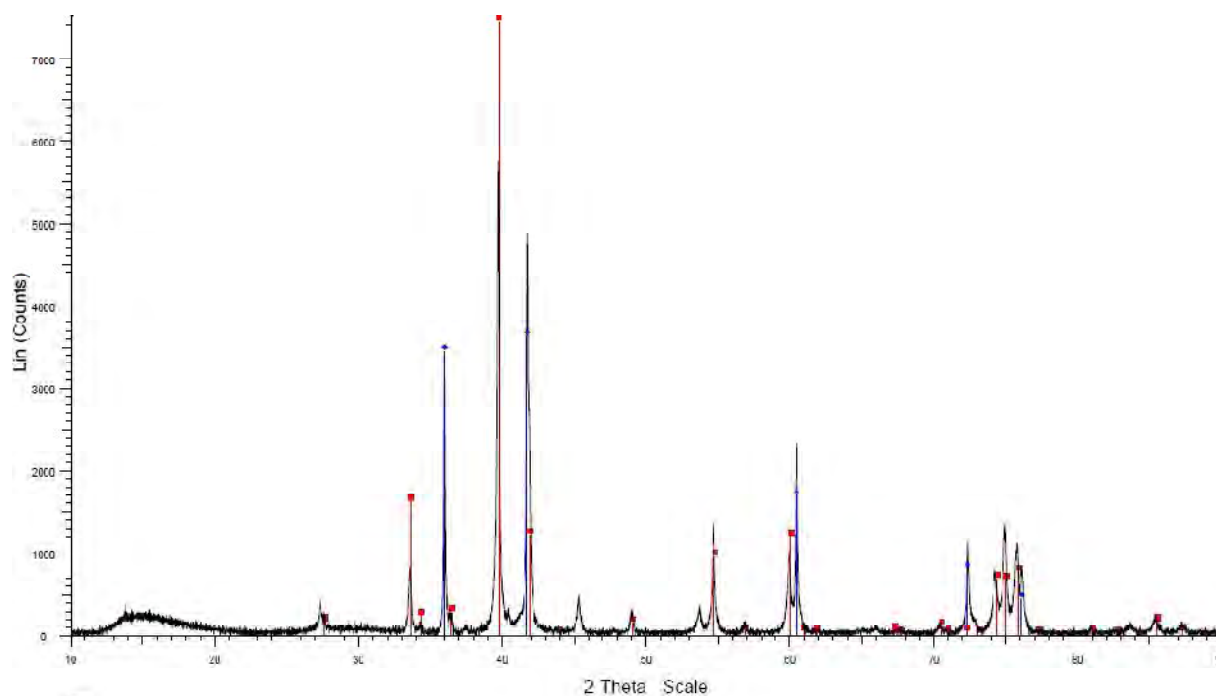


Ti₃SiC₂ / Ti₃AlC₂ :

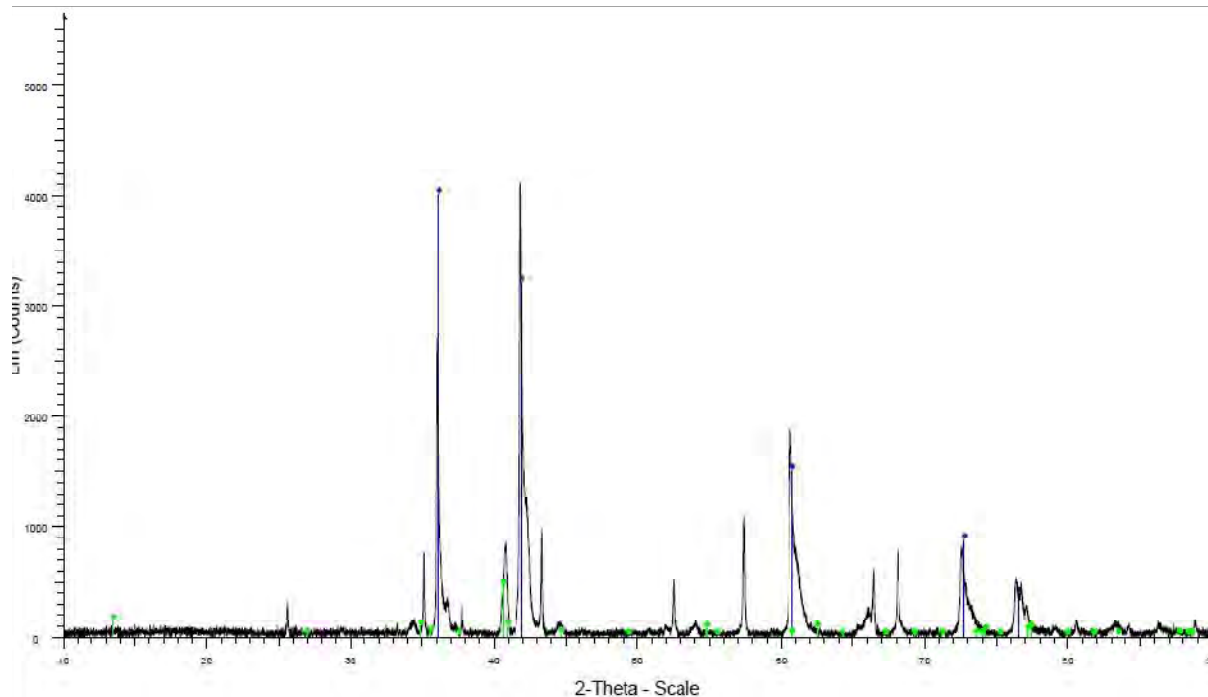


Annexe 3 : Identification des phases par DRX des différentes compositions de phases MAX élaborées par frittage flash (matériaux monolithiques sous forme de pastilles)

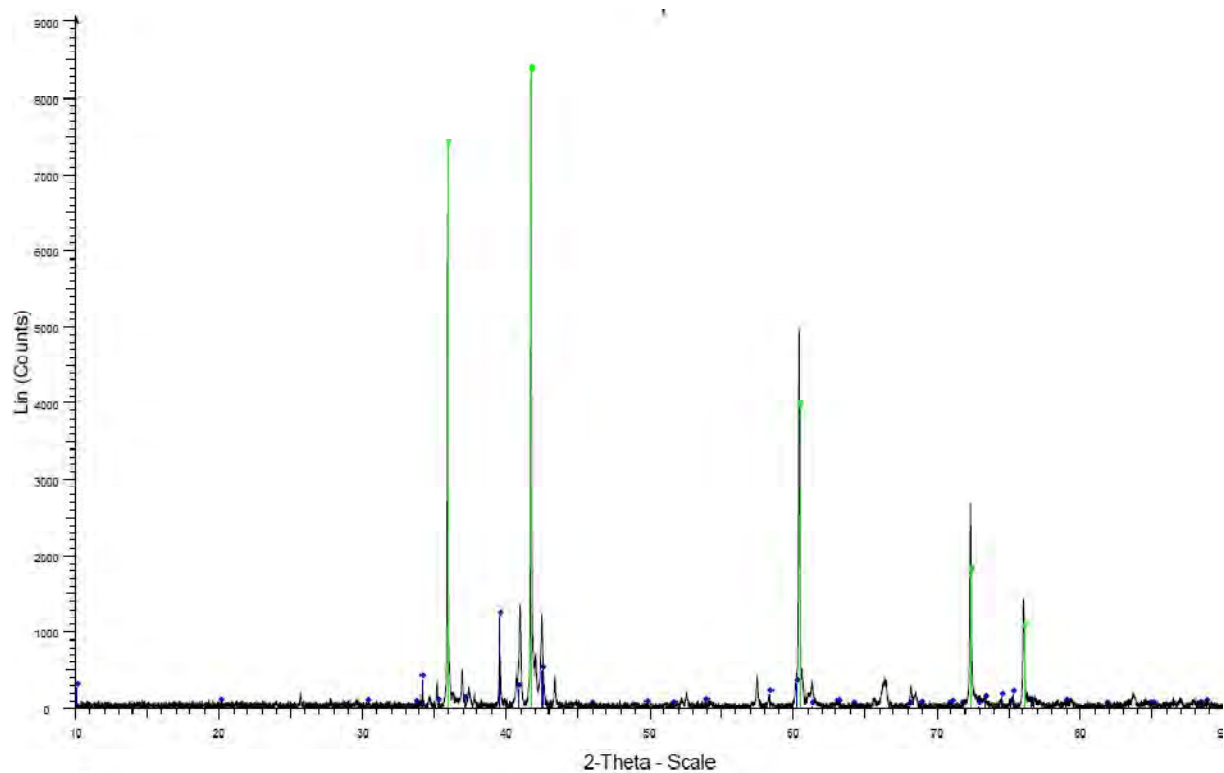
Ti₃GeC₂



Ti₂AlN



Ti₃SiC₂/Ti₃AlC₂



Annexe 4 : Etude de l'élaboration d'une matrice à base de Ti_3SiC_2

L'introduction de Ti_3SiC_2 permettrait d'augmenter la conductivité thermique de la matrice (caractère métallique), mais également la protection contre l'oxydation/corrosion à haute température. Cette phase MAX a été sélectionnée suite à la mise en forme de pastilles de diverses compositions par frittage flash et frittage réactif, puis à leur caractérisation (composition chimique, oxydation). L'objectif est d'introduire, ou de former in-situ, cette phase Ti_3SiC_2 dans une structure composite. Le procédé *slurry cast MI* est adapté pour la formation de Ti_3SiC_2 in-situ, puisque le silicium est apporté dans un second temps. Deux voies d'élaboration peuvent être envisagées.

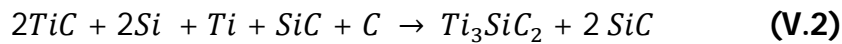
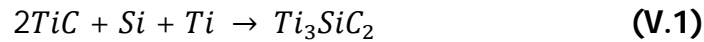
(i) Une première méthode, dite voie « alliage », consiste à former Ti_3SiC_2 au cours du procédé RMI en introduisant un alliage Ti-Si (au lieu du silicium seul). Les poudres SiC et C seraient initialement présentes dans la matrice grâce à l'imprégnation des préformes sous vide avec les barbotines stabilisées décrites dans le *Chapitre 4*.

(ii) La seconde voie est appelée voie « poudres », puisque les poudres contenant du titane sont introduites avant l'étape de RMI. Trois types de mélanges réactionnels peuvent être envisagés dans cette voie « poudres ». Une première méthode consiste donc à introduire directement un mélange réactionnel à base des poudres précurseurs TiC et Ti pour former une matrice entièrement constituée de Ti_3SiC_2 . Cette option nécessite la mise en suspension de ces poudres, qui n'est pas maîtrisée. Une seconde voie vise à se servir des suspensions stabilisées SiC ou SiC-C, en y introduisant une proportion déterminée du mélange réactionnel, de manière à former une matrice SiC- Ti_3SiC_2 . Enfin, une dernière méthode consiste à procéder à une étude parallèle de TiC sous stœchiométrie ($TiC_{0,66}$), en accord avec les travaux de *Hwang et al.* sur la formation de Ti_3SiC_2 par voie RMI [**Hwang et al., 2011**].

1. Rappels sur les travaux précédents

Les travaux présentés dans le *Chapitre 3* ont fait état de la possibilité de synthèse de la phase MAX Ti_3SiC_2 sous forme de matériau monolithique (pastille) par mélange des

poudres TiC et Ti. Le mélange initial pour former Ti_3SiC_2 a été réalisé en proportions stœchiométriques **(V.1)**. Un autre mélange tient compte des composés présents dans la barbotine ou apportés par RMI, comme SiC, C ou Si **(V.2)** :



En suivant ces proportions, les analyses en diffraction des rayons X n'ont révélé que la présence de TiC pur, qui montre que la réaction n'a pas eu lieu avec le silicium : l'absence de Si après le frittage est le résultat de la volatilisation de celui-ci à partir de 1200°C. Pour compenser cette volatilisation :

- La part de Si dans le mélange réactionnel a été augmentée : les proportions ne sont donc plus stœchiométriques.
- Un lit de Si a été mis en place pour charger l'atmosphère du four en Si et ainsi diminuer la volatilisation du Si des échantillons.

En multipliant par 8 la proportion de silicium initiale, les analyses DRX ont révélé une phase Ti_3SiC_2 quasi-pure ($\approx 99\%$ mass). Il a donc été montré qu'un fort excès de silicium permettait de palier la volatilisation du silicium et conduisait à une proportion plus importante de phase MAX formée. De plus, l'étude en atmosphère oxydante/corrosive de pastilles à base de Ti_3SiC_2 a montré un réel intérêt de ce matériau pour l'application visée. Il s'agit donc de vérifier la formation de Ti_3SiC_2 in situ en élaborant un composite par voie *slurry cast MI*.

2. Formation *in-situ* de Ti_3SiC_2

Deux voies ont été envisagées pour introduire Ti_3SiC_2 dans le composite :

- Une première voie, appelée **voie « alliage »** consiste à imprégner les préformes avec une barbotine SiC ou SiC-C, puis à introduire un alliage Ti-Si lors du cycle de RMI.
- L'autre voie, dite **voie « poudres »** vise à imprégner les préformes avec une suspension contenant un mélange de poudres (à base de TiC et SiC), puis d'introduire le silicium liquide.

2.1. La voie « alliage »

La voie « alliage » permet de s'affranchir d'un travail supplémentaire sur la stabilisation de suspensions à base de TiC. De plus, l'étape de RMI peut être réalisée à des températures légèrement inférieures à celle utilisée pour le silicium grâce à un mélange eutectique entre Ti et Si ($T_f \leq 1\ 400^\circ\text{C}$). Le diagramme de phase Ti-Si présente deux eutectiques :

- Mélange n°1 : 87%at. de Ti et 13%at. de Si
- Mélange n°2 : 17%at. de Ti et 83%at. de Si

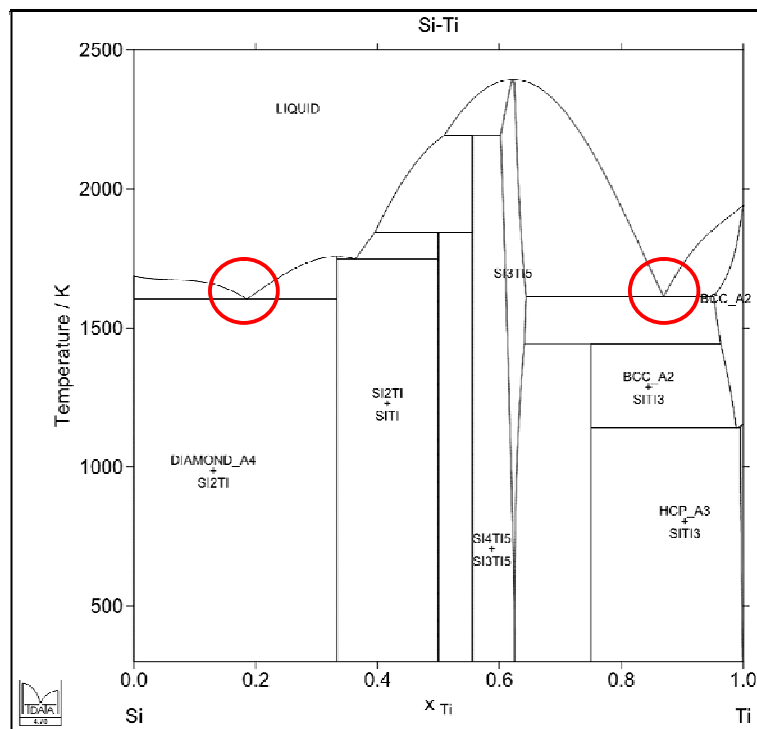
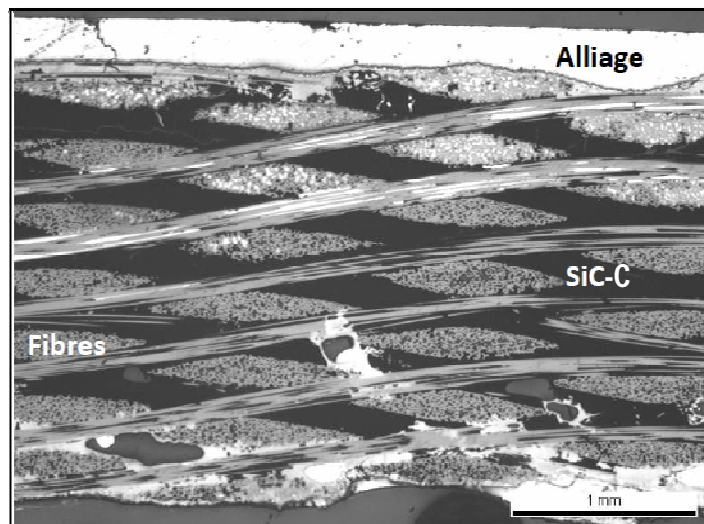


Diagramme de phase du système Si-Ti.

Les poudres Si et Ti sont mélangées dans un mélangeur à billes. Aucun alliage n'est donc initialement présent dans le mélange. A la température appliquée au cours de l'étape de RMI ($T \geq 1\,410^\circ\text{C}$), le silicium fond, mais pas le titane ($T_f(\text{Ti}) \approx 1\,600^\circ\text{C}$). Le mélange n°1, excédentaire en titane ne fond pas à cette température là. En revanche, le mélange n°2, excédentaire en silicium fond : la fusion du silicium permet la formation de $TiSi_2$, qui à cette température et dans les proportions eutectiques, est à l'état liquide, ce qui lui permet de s'infiltrer dans les porosités de la préforme fibreuse, initialement imprégnée avec une barbotine SiC-C.

L'utilisation de l'antimouillant à base de nitrure de bore s'est avérée essentielle, puisque l'alliage a tendance à migrer le long des faces de l'échantillon. Afin de forcer la montée capillaire de l'alliage à cœur du matériau, de l'antimouillant est appliqué sur les faces, mais pas sur les tranches, de manière à permettre l'évacuation des gaz issus de la désoxydation du SiC (Cf. § II.1.1). Etant donnée la forte affinité du titane avec l'azote, l'alliage a migré le long des faces contenant le BN et ne s'est pas introduit à cœur de l'échantillon, conduisant à la formation de TiN.



Cliché en microscopie optique d'une préforme imprégnée avec une suspension SiC-C et siliciurée avec un alliage Ti-Si

Les travaux détaillés dans la seconde partie de ce chapitre indiquent que l'utilisation de l'antimouillant n'est pas nécessaire avec les fibres Hi Nicalon S. Cependant, même sans l'application d'une couche de BN, l'alliage tend malgré tout à migrer le long des

faces. Il apparaît donc difficile de former Ti_3SiC_2 *in-situ* par voie RMI en utilisant la voie de l'alliage Ti-Si. De plus, la synthèse de Ti_3SiC_2 nécessite une bonne maîtrise du cycle thermique et des proportions de chaque élément introduites dans la matrice. Or, ce procédé limite la quantité de titane pouvant être apportée à quelques %at. en raison de la température de fusion de l'alliage. La voie « poudres » devrait permettre une meilleure maîtrise de ces composantes et fait appel à des techniques mieux maîtrisées, comme l'imprégnation des préformes avec une barbotine mixte.

2.2. La voie « poudres »

Afin de former Ti_3SiC_2 , deux mélanges réactionnels peuvent être envisagés avant l'apport du silicium liquide : (i) un mélange TiC-Ti pour former la phase pure, ou (ii) un mélange TiC-Ti-SiC-C, pour faciliter la mise en suspension en s'appuyant sur des barbotines connues permettant d'obtenir des suspensions suffisamment concentrées.

L'objectif de ces travaux est de vérifier la faisabilité de la synthèse de Ti_3SiC_2 *in-situ* en utilisant le procédé d'élaboration *slurry cast MI*. La voie « poudres » met en jeu différentes suspensions, mais dans un souci de gain de temps, aucune étude de stabilité détaillée n'a été menée. La qualité de l'imprégnation des préformes par les barbotines et par le silicium s'en retrouve altérée, mais ces conditions sont acceptées, dans la mesure où ces travaux ne s'inscrivent pas dans un but d'optimisation, mais d'étude de faisabilité.

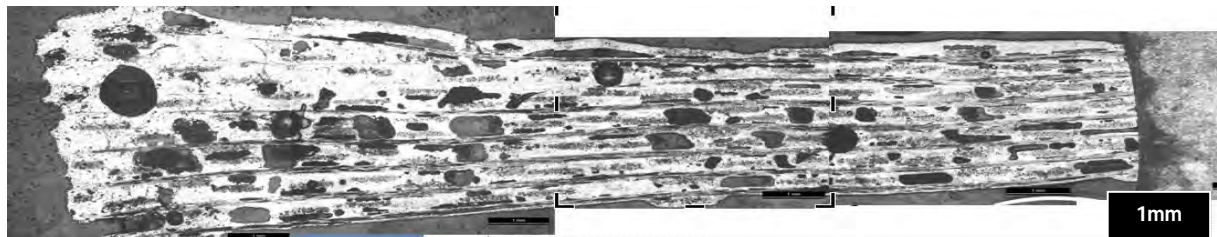
a. Mélange réactionnel (TiC-Ti)

Eberling-Fux et *Rollin* ont mis au point des barbotines à base de TiC nanométrique et ont montré la difficulté d'obtenir des suspensions concentrées en poudre [**Eberling-Fux, 2006 ; Rollin, 2007**]. Le TiC nanométrique est habituellement mis en suspension dans de l'éthanol et dispersé à l'aide du PEI (polyéthylène imine). Or, les barbotines mises au point dans le cadre de cette thèse font intervenir un solvant aqueux et les dispersants TMAH (pour le SiC) et BYK-181 (pour le C). De plus, au vu de la densité du titane (4,5) et du TiC (4,9), il paraît difficile d'obtenir une suspension contenant un mélange de ces deux poudres et qui ne décante pas.

Les tentatives de mises au point de suspensions concentrées (minimum 25-30%vol.) ont conduit à un mélange devenu rapidement très visqueux. Une charge d'environ 10%vol. en poudre avec un ration TiC : Ti de 2 : 1 permet de disposer d'une suspension suffisamment fluide, mais qui décante rapidement : l'étape d'imprégnation se fait donc en laissant la suspension sous agitation.

Le procédé d'imprégnation par APS nécessite l'utilisation de filtres papier qui s'imbibent rapidement lorsque la suspension est trop fluide. Ainsi, les travaux détaillés dans le § 1.1.3.b ont montré le même résultat : le filtre ne joue plus son rôle lorsque la barbotine est trop peu concentrée en poudres. Le volume comblé après imprégnation ne dépasse pas quelques %vol.

La figure ci-dessous montre une coupe polie de la préforme imprégnée avec cette barbotine TiC-Ti et siliciurée. Il apparaît que malgré la faible proportion de poudre introduit, le silicium a pénétré dans l'ensemble de la préforme. En revanche, une déformation de la structure est observée sur la partie haute de l'échantillon, laissant penser à une exothermicité forte de la réaction. De plus, les analyses des pics de diffraction des rayons X n'ont pas révélé la présence de Ti_3SiC_2 , mais de TiC, $TiSi_2$ et d'une forte proportion de silicium libre. Cette voie ne sera donc pas retenue pour l'étude de faisabilité d'une matrice à base de Ti_3SiC_2 .

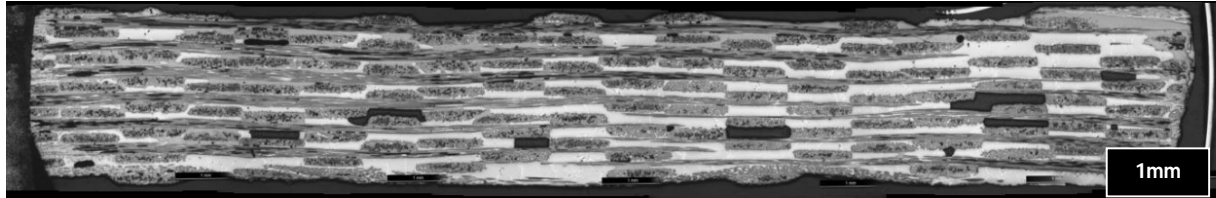


Cliché en microscopie optique d'une préforme imprégnée avec une suspension TiC-Ti et siliciurée.

b. Mélange réactionnel (TiC-Ti-SiC-C)

La suspension SiC-C mise au point et stabilisée (Cf. *Chapitre 4*) est principalement utilisée pour combler la porosité de la préforme fibreuse, et sert ainsi de vecteur pour l'introduction des poudres TiC-Ti. Le mouillage du silicium sur le SiC étant non réactif, la présence de SiC ne devrait pas perturber la réaction de formation de Ti_3SiC_2 . Grâce à cette méthode, environ 35%vol. de la porosité a pu être comblée après imprégnation.

L'introduction dans la barbotine SiC-C (préparée au préalable) de TiC et Ti conduit inévitablement à une augmentation modérée de sa viscosité, d'où l'apparition d'une porosité résiduelle non comblée lors de l'étape de RMI, comme le montre la figure ci-dessous.



Cliché en microscopie optique d'une préforme imprégnée avec une suspension TiC-Ti-(SiC-C) et siliciurée.

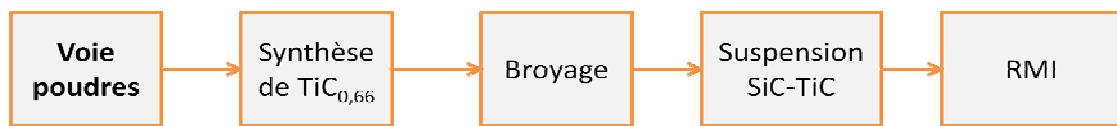
Le silicium semble s'être bien infiltré dans l'ensemble de la préforme. Les porosités résiduelles laissées après imprégnation ne sont pas comblées par le silicium en raison des forces capillaires trop faibles dans ces volumes poreux. Cette méthode conduit donc à une densification correcte du matériau, avec une porosité résiduelle d'environ 12%vol. Cette voie pourrait donc être retenue pour l'élaboration des matériaux. L'analyse de cet échantillon en diffraction des rayons X ne montre pas de formation de Ti_3SiC_2 , mais uniquement de $TiSi_2$.

Cette méthode d'introduction semble convenir pour obtenir une densification convenable des matériaux, mais des perspectives sont ouvertes pour synthétiser davantage de phase MAX. En particulier, un travail pourrait être réalisé sur le cycle thermique appliqué au cours de la RMI, dont les paramètres ont été fixés jusqu'ici pour les matériaux décrits précédemment. A ce titre, *Krenkel* a montré qu'un palier en température à 1 300°C avant l'arrivée du silicium liquide permettrait d'accroître d'avantage la proportion de phase MAX formée [**Krenkel, 2011**]. Une autre voie pouvant être envisagée est celle du TiC sous-stœchiométrique, suivant les travaux de *Hwang et al.* [**Hwang et al., 2011**].

c. Etude du TiC sous-stœchiométrique ($TiC_{0,66}$)

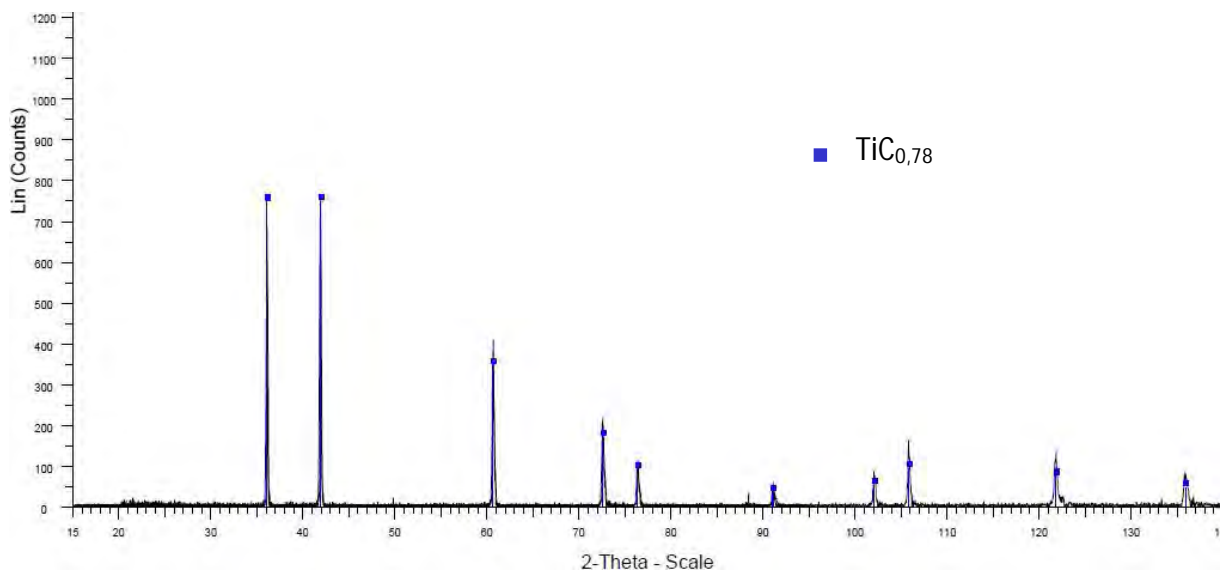
Les travaux sur le TiC sous-stœchiométrique ont été menés par *Hwang et al.*, sur des matériaux modèles sous forme de pastilles [**Hwang et al., 2011**]. La démarche de travail

est détaillée à la figure ci-dessous. Le $TiC_{0,66}$ est synthétisé par mélange des poudres de titane et de carbone en proportions sous-stœchiométriques. La poudre est compactée de manière à former des pastilles qui subissent un traitement thermique de 3h à 1 550°C. Les pastilles sont ensuite broyées de manière à obtenir une granulométrie moyenne des particules dans la gamme submicronique ($d_{50} \leq 1 \mu m$). Le TiC ainsi obtenu est mis en suspension avec le SiC (barbotine de référence décrite dans le *Chapitre 4*) qui sert de vecteur. Après imprégnation des préformes, le composite est densifié avec le silicium fondu.



Démarche de travail utilisée pour la synthèse in-situ de Ti_3SiC_2 au sein d'une préforme fibreuse imprégnée avec une suspension à base de TiC sous-stœchiométrique et densifiée avec du silicium liquide.

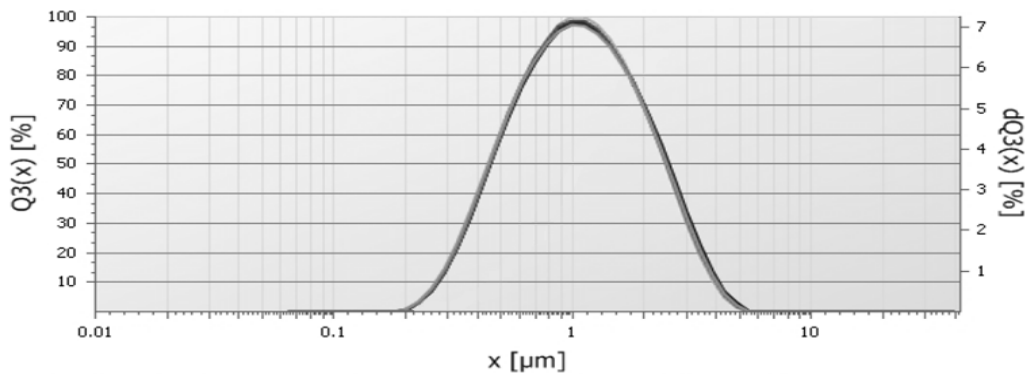
Le diffractogramme présenté ci-dessous montre les pics de TiC après traitement thermique. L'analyse des pics a bien permis d'identifier du TiC sous-stœchiométrique.



Diffractogramme après traitement thermique de 3h à 1 550°C de poudre TiC sous-stœchiométrique.

Afin de récupérer la poudre sous forme voire submicronique $d_{50} \leq 1 \mu m$ (taille nécessaire à une bonne imprégnation des préformes sous vide), les pastilles sont

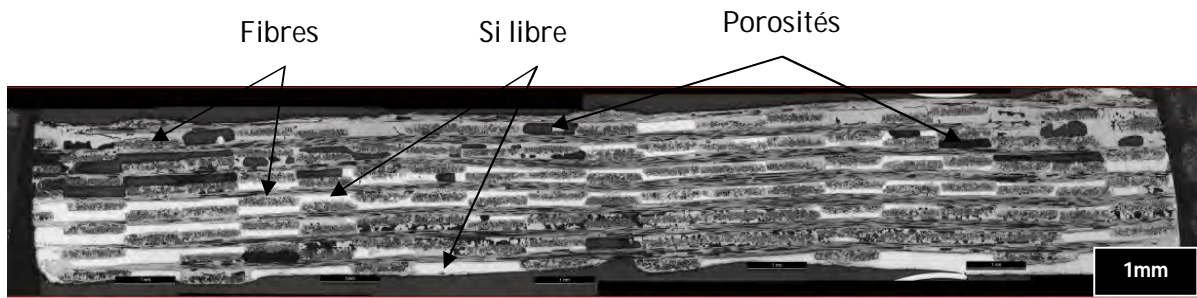
broyées dans un broyeur planétaire. Un cycle de 1h à 450 rpm conduit aux diamètres de particules suivants : $d_{10} = 0,5 \mu m$; $d_{50} = 1 \mu m$; $d_{90} = 2,4 \mu m$



Distribution en taille des particules de TiC sous-stœchiométrique centrée autour de 1 μm .

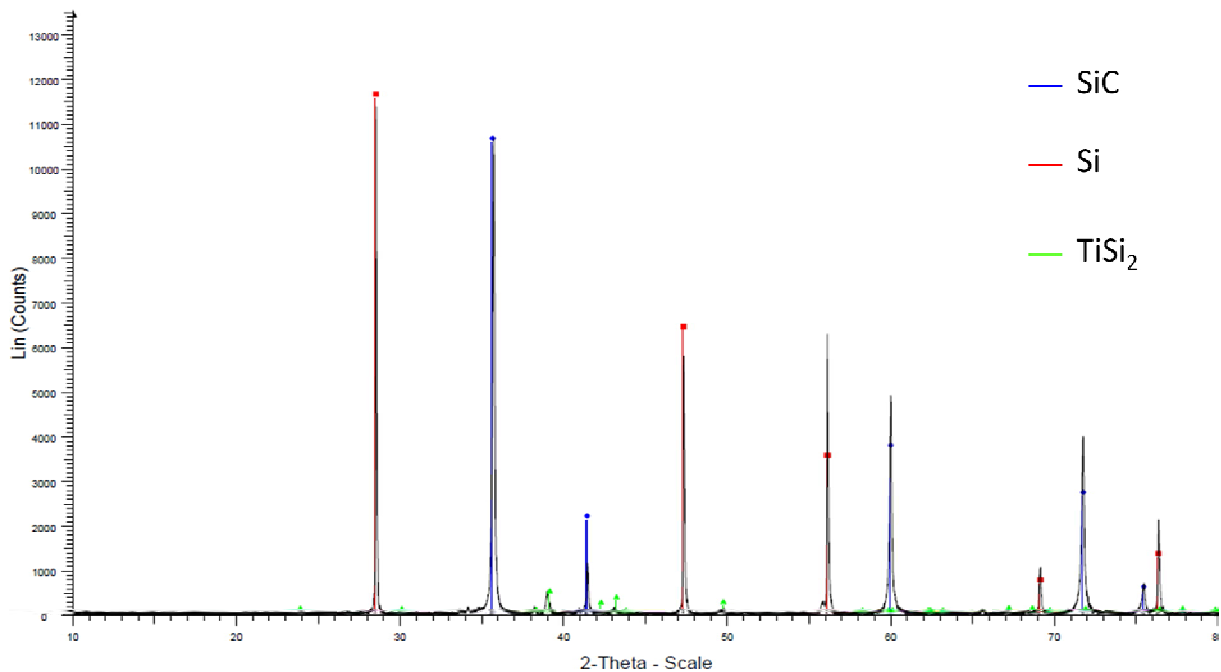
La mise en suspension du $TiC_{0,66}$ seul présente les mêmes difficultés rencontrées précédemment pour le mélange des poudres TiC-Ti (Cf. § III.2.2.a). Le SiC est donc choisi comme vecteur (mouillage non réactif avec le silicium) pour l'introduction du TiC sous-stœchiométrique dans les porosités de la préforme fibreuse.

Comme vu dans la première partie de ce chapitre, une suspension SiC concentrée à 25%vol. en poudre permet un bon comblement des porosités lors de l'imprégnation des préformes fibreuses par APS. La proportion de silicium introduite lors de l'étape de RMI ne peut être contrôlée, puisque le drain est plongé directement dans un lit de silicium fondu puis refroidi. Afin de former un maximum de phase MAX *in-situ*, et par analogie avec la barbotine $SiC_{80\%vol}-C_{20\%vol}$, une proportion initiale de SiC : $TiC_{0,66}$ de 80 : 20%vol. a été sélectionnée. Cependant, la barbotine SiC- $TiC_{0,66}$ est trop visqueuse dans ces conditions, avec une viscosité supérieure à 80 mPa.s. Il en est de même avec une proportion SiC : $TiC_{0,66}$ de 85 : 15%vol., avec une viscosité mesurée supérieure à 70 mPa.s. Une diminution à $SiC_{90\%vol}-TiC_{10\%vol}$ permet d'obtenir une viscosité permettant la manipulation de la suspension, mais non optimale, avec une valeur mesurée d'environ 45 mPa.s. Le volume poreux comblé après imprégnation par APS des préformes fibreuses est d'environ 32%vol. La figure ci-dessous présente une coupe polie après l'étape de RMI du composite ainsi élaboré. Il apparaît que le silicium a bien diffusé dans l'ensemble du matériau. Les porosités résiduelles s'expliquent par la mauvaise qualité de l'imprégnation.



Cliché en microscopie optique d'une préforme imprégnée avec une suspension $SiC_{90\%vol}-TiC_{10\%vol}$ et siliciurée.

L'analyse en diffraction des rayons X, une fois de plus, ne montre pas de pics caractéristiques de Ti_3SiC_2 , mais de $TiSi_2$, qui se forme préférentiellement à la phase MAX.



Diffractogramme d'une préforme imprégnée avec une suspension $SiC_{90\%vol}-TiC_{10\%vol}$ et siliciurée

3. Conclusion sur la synthèse de phase MAX

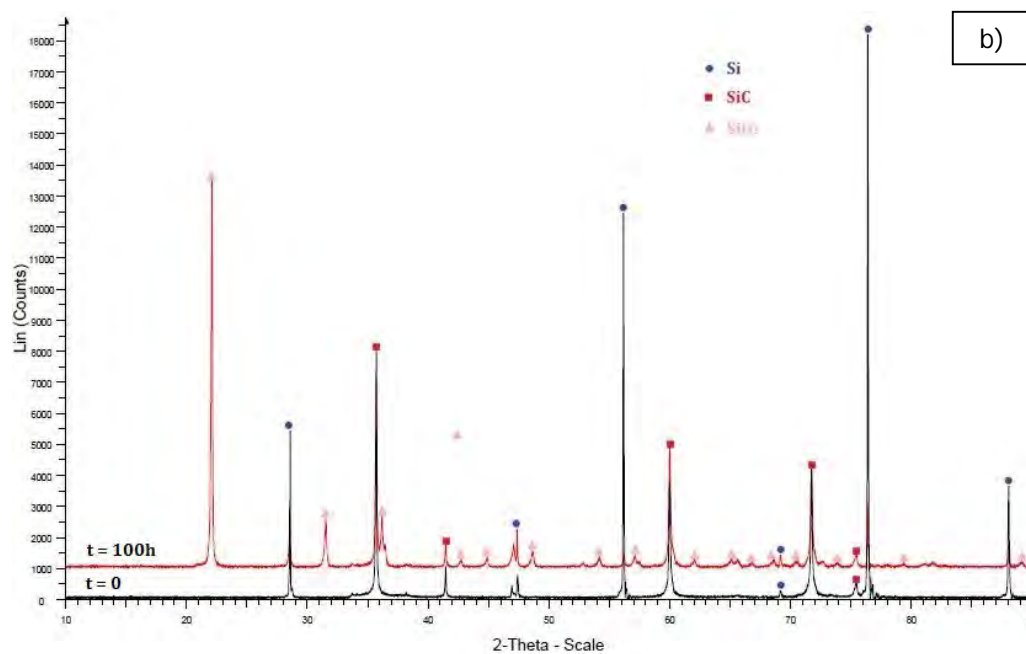
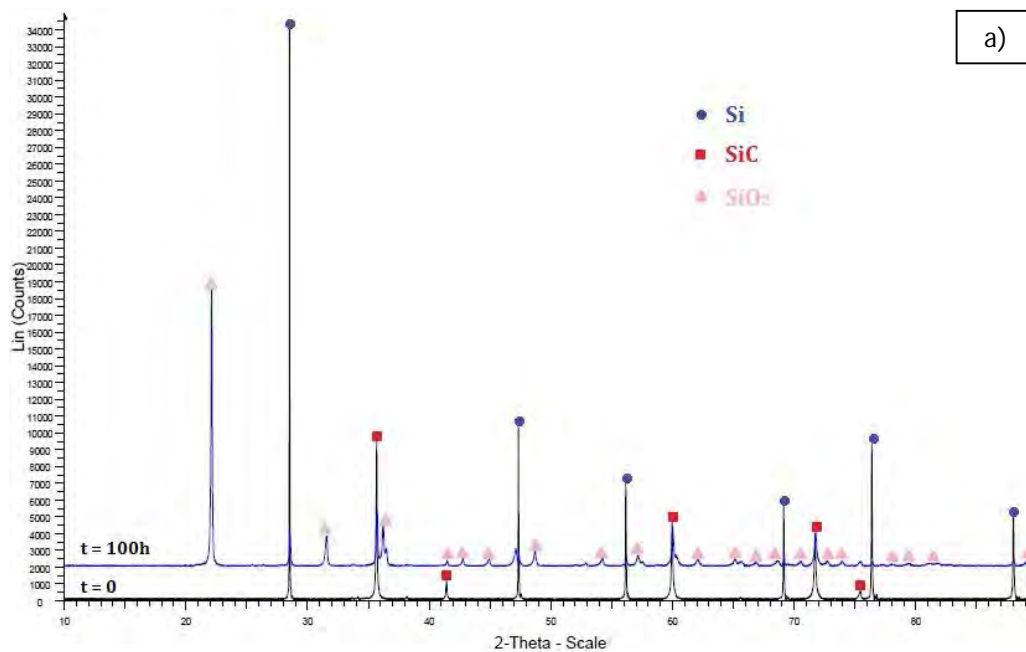
Cette étude de faisabilité montre bien que les précurseurs à la formation de Ti_3SiC_2 peuvent être introduits, mais la synthèse de cette phase MAX est difficile et nécessite une compréhension plus détaillée et une maîtrise des phénomènes mis en jeu.

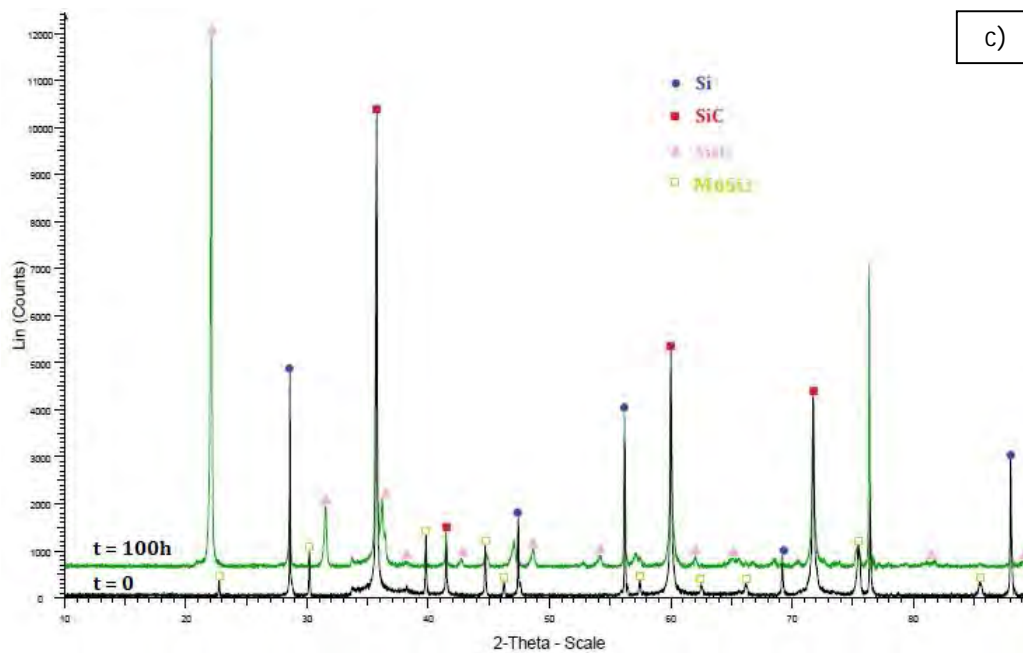
La formation de Ti_3SiC_2 par voie alliage Ti-Si au cours du procédé RMI s'avère difficile en raison de la migration de l'alliage le long des faces de l'échantillon. La formation par voie poudres permet d'envisager davantage de perspectives, même si une matrice constituée entièrement de phase MAX est difficile à envisager.

La méthode d'introduction pouvant être utilisée pour l'optimisation du procédé devra faire intervenir une barbotine SiC, servant de vecteur aux précurseurs de Ti_3SiC_2 . Les conditions du traitement thermique de RMI pourraient être optimisées en termes de durées des paliers et de température.

Annexe 5 : Diffractogrammes des matériaux élaborés par RMI avant et après oxydation

Diffractogrammes des rayons X avant et après 100h d'oxydation à 1 400°C sous air humide (50kPa d'eau/50kPa d'air) pour les matériaux élaborés par voie RMI : a) (SiC)-Si, b) (SiC-C)-Si, et c) (SiC-C-Mo₂C)-Si.





Annexe 6 : Estimation de la diffusivité thermique par méthode flash

Méthode flash classique

La méthode flash a été mise au point par Parker en 1961 [1]. Cette méthode qui permet d'estimer la diffusivité thermique d'un matériau consiste à imposer une impulsion de chaleur de type flash (Dirac) sur toute la face supérieure de l'échantillon. La température est alors mesurée en face arrière ($z=e$) à l'aide d'un thermocouple semi-conducteur de type Bi_2Te_3 à contact séparé.

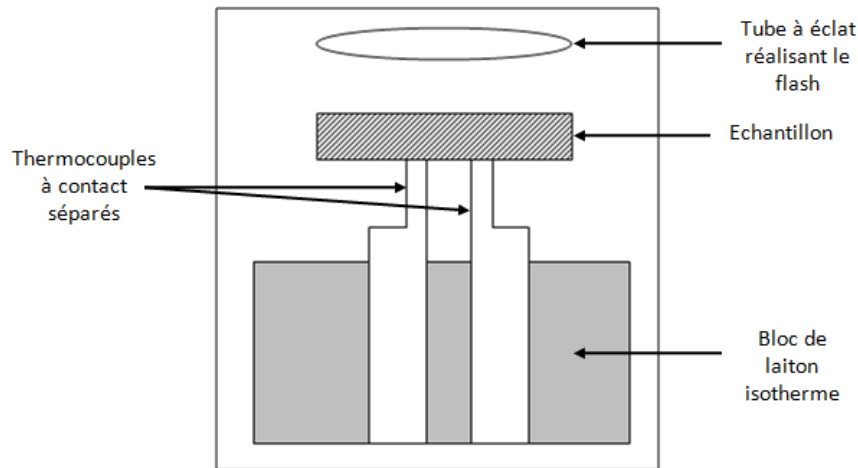


Schéma de l'appareil de diffusivimétrie flash sur petits échantillons par mesure de température ponctuelle.

Méthode d'estimation de la diffusivité thermique à partir de thermogrammes expérimentaux issus de la méthode flash

En négligeant les phénomènes de diffusion dans le sens latéral (x,y), l'équation générale régissant le champ des températures est la suivante [1][2].

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

Avec les conditions limites :

$$\text{En } z = 0, \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial z} = h(T - T_\infty)$$

$$\text{En } z = e, \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = h(T - T_\infty)$$

Avec la condition initiale $t = 0$

$$\text{Pour } 0 < z < \varepsilon, \quad T(z) - T_\infty = \frac{Q}{\rho c \varepsilon}$$

$$\text{Pour } \varepsilon < z < 0, \quad T(z) - T_\infty = 0$$

L'impulsion est considérée longue devant infiniment courte, ou négligeable devant le temps caractéristique t_c de l'échantillon ($t_c = e^2/a$). Ce temps correspond au temps où toute l'énergie a traversé l'échantillon.

La solution de ce système dans le cas où l'échantillon est supposé adiabatique ($h = 0$) est :

$$T(z, t) - T_\infty = \frac{Q}{\rho c e} \left(1 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi z}{e}\right) \cdot \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{e}\right)^2 a t\right) \right)$$

L'analyse de la réponse en température en face arrière $T(e, t)$ permet de déduire la diffusivité thermique du matériau a , soit le rapport $\lambda/\rho c$ [1][2].

La méthode des quadripôles permet d'obtenir une réponse analytique dans l'espace de Laplace avec les pertes convectives de la réponse en température en face arrière [5][6]. L'expression ci-dessous est utilisée pour la minimisation dans le rapport d'essais :

$$\theta(e, p) = \frac{\frac{eQ}{\lambda}}{\sqrt{p^*} \cdot \sinh(\sqrt{p^*}) + 2H \cdot \cosh(\sqrt{p^*}) + H^2 \cdot \frac{\sinh(\sqrt{p^*})}{\sqrt{p^*}}}$$

Avec $H = \frac{he}{\lambda}$, le nombre de Biot

$$p^* = \frac{pe^2}{a}$$

Il existe de nombreuses méthodes d'estimation de ce paramètre. La plus simple, celle de Parker, consiste à considérer que l'échantillon reste adiabatique ($h = 0$) [1]. Le temps de demi-montée $t_{1/2}$ du thermogramme obéit alors à la relation suivante $at_{1/2}/e^2 = 0,139$. D'autres méthodes consistent à analyser 4 points du thermogramme [2]. D'autres encore consistent à minimiser l'écart entre tous les points du thermogramme et une courbe théorique calculée à partir des paramètres optimaux a et h [3].

La méthode des moments temporels partiels [4] prend en compte l'influence des pertes thermiques. Elle présente l'avantage de permettre le traitement d'une grande quantité d'informations par le calcul de sommes pondérées. La méthode consiste à déterminer les moments d'ordre 0 et 1 par :

$$M_0 = \int_{t_{0,1}}^{t_{0,8}} \frac{T(t)}{T_{max}} dt \quad \text{et} \quad M_{-1} = \int_{t_{0,1}}^{t_{0,8}} \frac{1}{t} \frac{T(t)}{T_{max}} dt$$

La diffusivité thermique est alors estimée par : $a = e^2 \frac{F(M_{-1})}{M_0}$

Avec : Pour $M_{-1} > 0,27$: $F(M_{-1}) = 0,08548 - 0,314(0,5486 - M_{-1}) + 0,500(0,5486 - M_{-1})^2,63$

Pour $M_{-1} > 0,44$: $F(M_{-1}) = 0,08519 - 0,305(M_{-1})$

La comparaison théorie/expérience est effectuée uniquement sur deux termes (les moments), mais qui comportent peu de bruit de mesure puisqu'ils sont issus d'un processus de moyenne.

Méthode flash avec laser 200 W et pyromètre HgCdTe

Dans le cas d'un matériau fin et conducteur, le flash utilisé dans la méthode classique ne respecte plus la condition d'excitation de durée infiniment courte. En effet, les essais durent environ 40 ms, alors que la durée du flash est de l'ordre de 4 ms. Pour la méthode décrite précédemment, l'essai dure environ 10 s.

Pour garantir un essai correct, l'excitation laser est plus adaptée pour les échantillons fins. L'essai est piloté informatiquement et permet de réaliser une excitation crête propre. L'acquisition rapide permet de mesurer la réponse en température de la face arrière mesurée avec un pyromètre HgCdTe. Celui-ci a un temps de réponse très rapide (inférieur à la ms), contrairement au thermocouple de la méthode classique présentée précédemment (quelques ms).

Le système d'acquisition mesure la réponse au flash, mais aussi la durée de l'impulsion du laser, qui est prise en compte dans le modèle mathématique pour l'estimation de la minimisation. En effet, il suffit de convoluer la réponse au flash de la durée de l'impulsion pour obtenir la réponse à une excitation crête. La puissance du laser est typiquement de 200 W pour une excitation du même diamètre que l'échantillon.

Nomenclature

ε	Profondeur de pénétration du flash à l'instant initial
c	Chaleur spécifique
h	Coefficient d'échange convectif
λ	Conductivité thermique
Q	Energie du flash
ρ	Masse volumique
t	Temps
T	Température
x, y, z	Coordonnées de l'espace

Références

- [1] W.J. Parker, W. Jenkins, J. Abott, *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity*, J.Appl. Phys, vol 32, n°9, (1961), pages 1679-1684.
- [2] A. Degiovanni, *Diffusivité et méthode flash*, Rev. Gen. De Therm., n°185, (1977), pages 417-442.
- [3] J. Gounot, J.L. Battaglia, *Thermal diffusivity identification and measurement nois10 – High temperature*, High pressure, vol 26, (1994), pages 177-182.
- [4] A. Degiovanni, M. Laurent, *Une nouvelle technique d'identification de la diffusivité thermique pour la méthode « flash »*, Rev. Phys. Appl., vol 21, (1986), pages 229-237.
- [5] D. Maillat, S. André, J.C. Batsale, A. Degiovanni, C. Moyne, *Thermal quadrupoles – Solving the heat equation through integral transforms*, Wiley, (2000).
- [6] B. Hay, J.R. Filtz, J.C. Batsale, *Mesure de la diffusivité thermique pour la méthode flash*, Technique de l'ingénieur, doc R 2955, (2004), pages 1-