HAL open science

Matrices nanostructurées obtenues par voies liquides : application aux composites à matrice céramique

Simon Le Ber

▶ **To cite this version:**

Simon Le Ber. Matrices nanostructurées obtenues par voies liquides : application aux composites à matrice céramique. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2011. Français. NNT : . tel-03616915

HAL Id: tel-03616915

https://hal.science/tel-03616915v1

Submitted on 23 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 : 4323

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'Université de Bordeaux I

École Doctorale de Sciences Chimiques

Par **Simon LE BER**

Ingénieur INSA Rennes

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Matrices nanostructurées élaborées par voie liquide Application aux composites à matrice céramique

---

Soutenue le 19/10/2011

Devant la commission d'examen formée de :

M. Francis Teyssandier	Directeur de recherche, LCTS - CNRS	Président
M. Frédéric Bernard	Professeur, Université de Bourgogne	Rapporteur
M. François Ganachaud	Chargé de recherche, ENSC Montpellier	Rapporteur
M. Thierry Chartier	Directeur de recherche, ENSI Limoges	Examinateur
M. Jérôme Chevalier	Professeur, INSA de Lyon	Examinateur
M. René Pailler	Ingénieur de recherche, LCTS - CNRS	Directeur de thèse
Mme Laurence Maillé	Maître de conférence, Université de Bordeaux 1	Co-directrice de thèse
Mme Marie-Anne Dourges	Ingénieur de recherche, LCTS - CNRS	Invitée
M. Michel Bourgeon	Ingénieur, Snecma Propulsion Solide - Safran	Invité

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux à Pessac. Je tiens tout d'abord à remercier Alain Guette et Francis Teyssandier, directeurs successifs du LCTS lors de ma thèse. M. Teyssandier m'a en outre été d'une grande assistance en thermodynamique et a accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Frédéric Bernard et François Ganachaud qui ont jugé ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie chaleureusement la petite équipe qui a encadré mes travaux. J'ai beaucoup profité des connaissances et des précieux conseils de René Pailler, mon directeur de thèse. Je suis profondément reconnaissant à Laurence Maillé et Marie-Anne Dourges pour leur investissement, leur dynamisme et leur disponibilité tout au long de ces quelques années.

J'ai eu la chance de pouvoir compter sur la contribution de mes stagiaires : Antoine Marion et Mathieu Sicre ; leur efficacité et leur motivation ont permis de réaliser un grand nombre de manips dans une ambiance toujours sympathique.

Je souhaite également associer au succès de cette thèse toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu collaborer. En particulier, Patrick Weisbecker m'a permis d'illustrer ce mémoire avec des micrographies de grande qualité et Francis Rebillat m'a été d'une aide précieuse pour la partie oxydation. J'exprime aussi ma gratitude envers Jacques Thébault et Jean-Luc Leluan, qui ont suivi mon travail du côté Snecma Propulsion Solide.

D'un point de vue plus personnel, j'adresse un clin d'œil à tous ceux que j'ai eu le plaisir de rencontrer et de côtoyer depuis mon arrivée à Bordeaux, de l'Abc jusqu'au Z, en passant par le Man, Vince, Matt', Mitch de la Sud, Romano, Anne-So, Élo, Mazette, Ivanhoé... Merci à vous tous avec qui j'ai passé des moments inoubliables à partager un dîner plus que parfait, faire un jorky déchaîné, taper le carton ou trinquer à la terrasse du Chabi.

Enfin, je souhaite remercier toute ma famille pour son soutien, et Aurélie qui a dû faire quelques dizaines de milliers de kilomètres en train pour venir me voir à Bordeaux !

Liste des notations

ATG analyse thermogravimétrique

BET méthode BET (Brunauer, Emett et Teller)

CMC composite à matrice céramique

DRX diffraction de rayons X

EDS analyse dispersive en énergie

MEB microscopie électronique à balayage

MET microscopie électronique en transmission

NaCoMat nano composite materials

PEI polyéthylène imine

PIP imprégnation de polymère et pyrolyse

PCS polycarbosilane

SPS Snecma Propulsion Solide

XPS spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

σ_{Rf} contrainte à rupture en flexion

%m pourcentage massique

%V pourcentage volumique

Table des matières

Remerciements **v**

Liste des notations **vii**

Table des matières **viii**

Introduction générale **1**

1 Synthèse bibliographique et problématique du sujet **5**

1.1 Les composites à matrice céramique : généralités 7

1.1.1 Définition et applications 7

1.1.2 Constituants d'un CMC 9

1.2 Les voies d'élaboration des CMC 16

1.2.1 La voie gazeuse 17

1.2.2 La voie liquide 20

1.2.3 La voie céramique 26

1.3 Intérêt d'un procédé mixte d'élaboration 29

1.3.1 Les charges réactives 29

1.3.2 Application à l'élaboration de CMC 32

1.4 Propriétés des CMC 33

1.4.1 Résistance à l'oxydation 33

1.4.2 Propriétés mécaniques 37

Conclusion 47

2 Sélection des charges réactives **49**

2.1 Critères de sélection 51

2.2 Évaluation de la réactivité d'une charge 53

2.3 Nitruration du diborure d'aluminium 55

2.3.1 Prise de volume théorique 55

2.3.2 Étude de la nitruration d'une poudre de AlB_2 57

2.4 Nitruration du disiliciure de titane 60

2.4.1 Prise de volume théorique 60

2.4.2 Aspect thermodynamique . . . 63
2.4.3 Étude de la nitruration d'une poudre de $TiSi_2$ . . . 66
2.5 Broyage des poudres commerciales . . . 83
2.6 Nitruration des poudres broyées . . . 94
Conclusion . . . 99

3 Élaboration : des matrices monolithiques aux CMC **101**
3.1 Mise en suspension des poudres . . . 103
3.1.1 Choix du solvant . . . 103
3.1.2 Ajout d'un dispersant . . . 104
3.1.3 Autres suspensions . . . 105
3.2 Imprégnation des poudres . . . 106
3.2.1 Préformes fibreuses utilisées . . . 106
3.2.2 Imprégnation sous vide . . . 108
3.2.3 Imprégnation par électrophorèse . . . 110
3.3 Étude de la nitruration . . . 110
3.3.1 Étude de la nitruration du $TiSi_2$ . . . 111
3.3.2 Étude de la nitruration de l'AlB_2 . . . 114
3.4 Densification par PIP ou LMI . . . 115
3.4.1 Densification par PIP . . . 115
3.4.2 Autres techniques de densification . . . 133
Conclusion . . . 135

4 Caractérisation des matériaux obtenus **137**
4.1 Comportement en oxydation . . . 139
4.1.1 Oxydation du système AlN/AlB_{12} . . . 139
4.1.2 Oxydation du système TiN/Si . . . 143
4.1.3 Oxydation du système TiN/Si/B . . . 144
4.2 Propriétés mécaniques : flexion 3 points . . . 150
4.2.1 Conditions des essais . . . 150
4.2.2 Essais sur CMC élaborés avec la charge réactive $TiSi_2$ . . . 152
4.2.3 Comparaison avec la charge réactive AlB_2 . . . 156
4.2.4 Influence de la nature du précurseur . . . 156
4.2.5 Intérêt de l'utilisation de la charge réactive $TiSi_2$ . . . 159
4.2.6 Influence de la température de nitruration du $TiSi_2$ . . . 161
4.2.7 Comparaison entre les matrices TiN/Si et TiN/Si_3N_4 . . . 162
4.2.8 Comparaison entre la nitruration et l'oxydation de la charge réactive . . . 165
4.2.9 Influence de l'ajout de charges fonctionnelles . . . 166
4.2.10 Essais après vieillissement . . . 168

Conclusion 171

Conclusion générale **173**

Bibliographie **177**

A Annexes **189**

B Articles et proceedings **199**

Introduction générale

Conjuguant une faible densité à des performances mécaniques remarquables, les matériaux composites sont destinés à remplacer les métaux dans nombre d'applications industrielles. Dans un contexte d'économie de l'énergie et de lutte contre la pollution, leurs caractéristiques les rendent particulièrement attrayants pour les domaines de l'aéronautique et du spatial. Leur légèreté permet en effet d'économiser du carburant ou d'augmenter la charge utile, alors que le marché est confronté à une hausse continue du prix du pétrole.

Cet enjeu économique explique que malgré des coûts de fabrication élevés, les matériaux composites aient pu bénéficier d'un développement important depuis quelques dizaines d'années. L'avion de ligne A380 construit par Airbus contient ainsi 25% en masse de matériaux composites ; cette proportion devrait dépasser 50% pour le futur A350 [Airbus 11].

Outre une faible densité et un comportement mécanique non fragile, les composites à matrice céramique présentent une réfractarité permettant leur utilisation dans des conditions environnementales sévères. La fabrication par voie gazeuse de ces matériaux à base de carbone ou de carbure de silicium est cependant très onéreuse ; c'est pourquoi leur application est restée principalement limitée au domaine militaire où le besoin de performance prévaut sur le coût.

L'ouverture au secteur de l'aéronautique civile impose une baisse importante des coûts de production de ces matériaux. L'objectif de cette thèse a donc été de définir une voie d'élaboration de CMC innovante et répondant à cette problématique. Un procédé mixte par voie liquide a donc été expérimenté pour remplacer la voie gazeuse ; en outre, dans le cadre du programme NaCoMat, l'introduction de constituants nanométriques dans la matrice a également été étudiée.

Ces travaux de thèse ont en effet été réalisés dans le cadre du programme NaCoMat (Nano Composite Materials). Il s'agit d'un programme de recherche et technologie proposé par un consortium de 29 partenaires industriels et universitaires du secteur aéronautique. Ce projet était doté d'un budget de 13M€ pour une durée de 4 ans à partir du 1er décembre 2006.

Le programme NaCoMat avait pour but de développer une nouvelle génération de

matériaux thermostructuraux pour les applications freinage, aéronautique et nucléaire. L'élaboration de ces matériaux devait intégrer une conception à l'échelle nanométrique, afin d'aboutir à une rupture technologique par rapport aux procédés de l'époque. Cette démarche résultait du constat que les matériaux avaient atteint un plateau de performances techniques et économiques, qui ne permettait plus de répondre aux exigences de progrès dictées par des contraintes de coût, de performance ou d'environnement.

Une des applications du programme NaCoMat concernait les volets d'arrière-corps de moteurs d'avions ; ces ensembles sont placés à la sortie des tuyères pour diminuer le bruit des moteurs et contenir la flamme post-combustion (fig.1). Ces pièces fonctionnent en atmosphère oxydante dans une plage de température de 450 à 700°C. L'objectif était de réduire les coûts de fabrication du matériau CMC qui constitue ces pièces, en développant une nouvelle technologie de densification selon un procédé bas coût de type voie liquide. Le matériau obtenu doit à terme remplacer celui actuellement obtenu par voie gazeuse avec des performances comparables.

Figure 1 – *Arrière-corps équipant le Dassault Rafale.*

Cette thèse s'est inscrite dans le lot matrice (lot 3-1) du programme NaCoMat, dont l'objectif était donc de remplacer, à moindre coût, la matrice autocicatrisante Si-B-C actuellement produite par voie gazeuse par Snecma Propulsion Solide, qui est satisfaisante sur le plan technique mais qui conduit à un composite au coût trop élevé.

Le premier chapitre de ce mémoire est une étude bibliographique décrivant succinctement les composites à matrice céramique. Leurs différents constituants et leurs principaux procédés d'élaboration sont décrits. Une attention particulière est portée aux composites élaborés par voie liquide ou avec des charges réactives. Les propriétés usuelles des CMC sont également rappelées.

Le deuxième chapitre décrit le choix des charges réactives destinées à l'élaboration de nouveaux CMC. La définition de critères adéquats et des analyses thermogravi-

métriques ont permis de sélectionner deux charges particulièrement intéressantes. Le broyage de ces charges a également été étudié dans le but d'approcher l'échelle nanométrique.

Le troisième chapitre présente la mise en œuvre de ces charges réactives dans le cadre d'un nouveau procédé d'élaboration par voie liquide. Les différentes étapes de ce procédé sont détaillées et la microstructure des matériaux est exposée.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation des matériaux élaborés. L'oxydation des nouvelles matrices obtenues est étudiée dans des conditions correspondant à l'application visée. Les propriétés mécaniques des différents composites élaborés sont évaluées par des essais de flexion.

Cette thèse a fait l'objet de communications réalisées dans le cadre de conférences internationales ; les articles rédigés à ces occasions sont regroupés dans le chapitre B.

1

Synthèse bibliographique et problématique du sujet

Sommaire

1.1 Les composites à matrice céramique : généralités . . . 7
1.1.1 Définition et applications . . . 7
1.1.2 Constituants d'un CMC . . . 9
1.2 Les voies d'élaboration des CMC . . . 16
1.2.1 La voie gazeuse . . . 17
1.2.2 La voie liquide . . . 20
1.2.3 La voie céramique . . . 26
1.3 Intérêt d'un procédé mixte d'élaboration . . . 29
1.3.1 Les charges réactives . . . 29
1.3.2 Application à l'élaboration de CMC . . . 32
1.4 Propriétés des CMC . . . 33
1.4.1 Résistance à l'oxydation . . . 33
1.4.2 Propriétés mécaniques . . . 37
Conclusion . . . 47

Ce chapitre bibliographique présente succinctement les composites à matrice céramique (CMC) et le contexte de ces travaux. Les différents constituants d'un composite à matrice céramique sont décrits, ainsi que les principaux modes d'élaboration. La problématique de cette thèse est exposée en présentant l'utilisation de charges

réactives dans le cadre d'un procédé d'élaboration bas coût par voie liquide. Le comportement vis-à-vis de l'oxydation et les propriétés mécaniques des CMC sont également décrits.

1.1 Les composites à matrice céramique : généralités

1.1.1 Définition et applications

Un matériau composite est défini comme l'assemblage d'au moins deux matériaux distincts, réalisé dans le but de constituer un nouveau matériau possédant des propriétés différentes de celles de ses constituants pris séparément. Il est généralement composé d'une ossature : le renfort ; et d'une protection : la matrice, qui assure la cohésion et la transmission des efforts mécaniques vers le renfort. Il existe un grand nombre de matériaux composites, qui sont souvent classés en trois familles selon la nature de la matrice [Donaldson 01, Rosso 06] :

- les composites à matrice organique (CMO), qui constituent aujourd'hui les volumes les plus importants à l'échelle industrielle ;
- les composites à matrice métallique (CMM) ;
- les composites à matrice céramique (CMC).

Le renfort peut être constitué de fibres courtes ou longues, ou de particules (fig.1.1) [Rosso 06]. Son choix dépend des propriétés recherchées pour l'application visée.

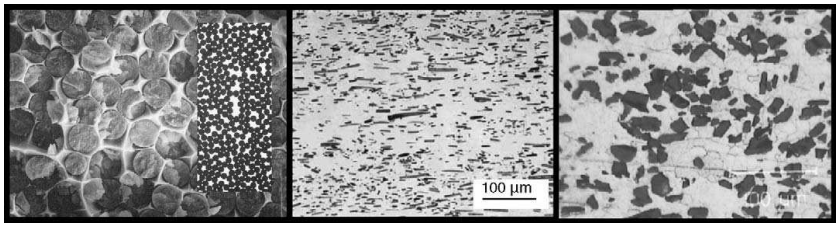

Figure 1.1 – *Micrographies de CMM renforcés par des fibres longues, des fibres courtes ou des particules [Rosso 06].*

Les CMC à renfort fibreux sont des matériaux thermostructuraux généralement destinés aux applications de très haute technicité et à haute température, comme l'aéronautique et le nucléaire [Christin 02, Krenkel 02, Naslain 04a, Christin 05]. Les premiers furent des composites carbone/carbone, conçus dans les années 60 afin de dépasser les limites des alliages métalliques et des céramiques monolithiques. Le développement des matériaux composites thermostructuraux a ainsi commencé en 1969 à SEP (Société Européenne de Propulsion, actuellement Snecma Propulsion Solide, filiale du groupe Safran) pour remplacer le tungstène, trop lourd, et le graphite, trop fragile.

Des alliages métalliques à haute performance étaient en effet utilisés avant le développement des CMC. Le remplacement de ces superalliages dans les moteurs aéronautiques a été principalement motivé par deux raisons. Tout d'abord, l'utilisation de composites beaucoup plus légers que les superalliages à base de cobalt et de nickel (d≃8) permet de faire d'importantes économies en poids [Naslain 03, Ohnabe 99, Schmidt 04].

L'utilisation de pièces en CMC permet donc de diminuer la consommation en carburant d'un avion ou encore d'augmenter la charge utile d'une fusée lanceur de satellite. De plus, les superalliages fondent vers 1300°C, ce qui limite la température des gaz de combustion. Avec des températures de fonctionnement plus élevées, le rendement du moteur est meilleur et les émissions polluantes de NO_x et de CO diminuent [Naslain 04a]. En outre, il n'est pas nécessaire de refroidir les CMC contrairement aux alliages. Les céramiques monolithiques permettent de répondre à ces considérations de densité et de température de fonctionnement ; mais leur ténacité et leur tolérance aux dommages sont trop faibles pour ce type d'applications.

Les composites thermostructuraux présentent des propriétés mécaniques intéressantes, une conductivité thermique élevée et une bonne résistance à l'oxydation. Ces propriétés exceptionnelles conjuguées à leur faible densité en font des matériaux parfaitement adéquats pour la conception de diverses pièces pour navettes spatiales, moteurs d'avions ou encore freins à haute performances (fig.1.2) [Christin 02].

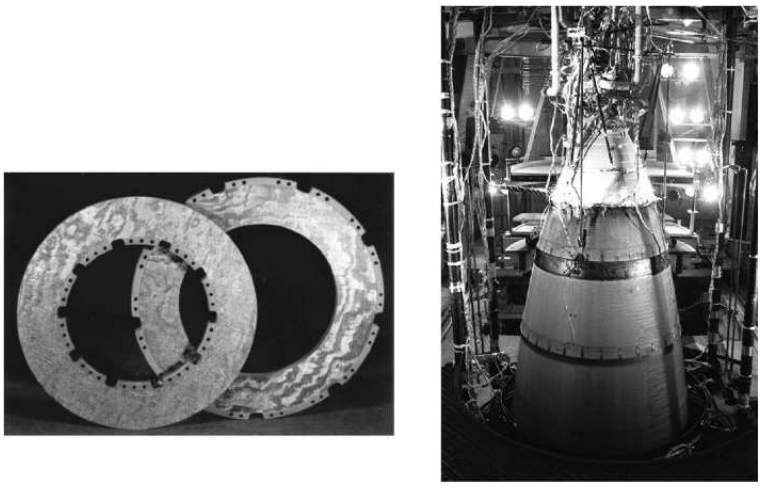

FIGURE 1.2 – *Exemples d'applications des CMC : disques de frein en C/C pour l'aéronautique civile et tuyère en C/C du moteur-fusée RL10 B2 [Christin 02].*

Les CMC sont préférés au CMM pour les applications aéronautiques, car ces derniers mettent en œuvre des métaux légers peu réfractaires et excessivement réactifs à haute température. Les composites à matrice céramique oxyde ou non-oxyde se sont donc développés car ils répondent le mieux aux exigences des motoristes. Dans le cadre aéronautique, les applications des CMC sont toutefois encore essentiellement militaires en raison du coût de fabrication élevé de ces matériaux. L'ouverture au secteur aéronautique civil impose donc une diminution de ce coût et une augmentation de la durée de vie des CMC.

1.1.2 Constituants d'un CMC

Un CMC est constitué d'un renfort fibreux et d'une matrice céramique, séparés par une interphase. Ces différents éléments sont présentés dans ce paragraphe.

La matrice céramique

La matrice céramique assure la cohésion du matériau. Elle protège le renfort fibreux du milieu extérieur et transmet les efforts mécaniques. Les premiers CMC étaient composés de fibres et d'une matrice en carbone [Christin 02, Christin 05]. Les composites C/C ont pour avantages leur légèreté et leurs excellentes propriétés thermomécaniques [Fitzer 87, Sheehan 94, Windhorst 97], ainsi qu'une bonne résistance à l'ablation [Schmidt 99] et un fort coefficient de friction à haute température [Blanco 97, Krenkel 99]. Enfin, leur bio-compatibilité leur a valu d'être utilisés dans un domaine d'application très différent : celui des biomatériaux [Hench 98, Kokubo 03].

L'oxydation du carbone est toutefois rapide dès 450°C, ce qui limite l'utilisation prolongée des composites C/C aux atmosphères neutres et réductrices. Le caractère sensible à l'oxydation du carbone a donc favorisé l'émergence de matrices moins réactives vis-à-vis de l'oxygène, notamment celles à base de carbure de silicium (§1.4.1). D'autres carbures (TiC, ZrC... [Rambo 05, Wang 08, Zou 10]) ou des nitrures (BN, Si_3N_4... [Veltri 90, Kim 95, Drissi-Habti 97]) peuvent également être employés pour constituer tout ou partie d'une matrice non oxyde. Ces matériaux présentent d'autres intérêts, mais ceux à matrice SiC restent plus courants en raison de leur meilleure résistance à l'oxydation et de leur plus faible densité (3,21 contre 4,93 pour le TiC et 6,73 pour le ZrC). Il existe enfin des matrices verres ou vitrocéramiques, à base d'oxydes comme SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, MgO ou Li_2O. Ces matrices ont un faible coût d'élaboration mais sont limitées en température (<1000°C).

La matrice doit en outre avoir un coefficient de dilatation thermique voisin de celui du renfort, afin de limiter au maximum les contraintes résiduelles créées lors du refroidissement après élaboration du composite [Naslain 98]. Par exemple, le coefficient de dilatation thermique du SiC est de l'ordre de 5.10^{-6}/K ; celui du pyrocarbone déposé par CVI est de l'ordre de 2.10^{-6}/K [Weast 83, Bertrand 99]. Les contraintes engendrées par la différence des coefficients de dilatation thermique des fibres et de la matrice sont susceptibles de conduire à une multifissuration matricielle, qui peut affecter le début d'endommagement du matériau et constituer un chemin d'accès pour les espèces oxydantes [Naslain 04a].

Suivant les applications, la matrice est donc généralement composée de carbone ou de carbure de silicium. Pour des applications de longue durée (plusieurs milliers

d'heures) à moyenne ou haute température (600 - 1400°C) sous atmosphère oxydante, les CMC à matrice SiC sont privilégiés en raison de la sensibilité à l'oxydation du carbone dès 400°C. L'amélioration de la matrice par ajout de charges fonctionnelles est évoquée au paragraphe 1.4.

L'architecture fibreuse

Le rôle du renfort fibreux est d'assurer la rigidité et la résistance à rupture du matériau composite, ainsi que de supporter l'essentiel de l'effort mécanique. Plusieurs critères peuvent être mis en avant pour définir un renfort fibreux intéressant :

- légèreté ;
- rigidité et contrainte à rupture élevées ;
- tenue à la fatigue ;
- stabilité thermique et chimique à moyenne ou haute température et sous environnement plus ou moins sévère (oxydation, corrosion) ;
- facilité de mise en forme ;
- prix attractif.

Les matériaux de prédilection pour jouer ce rôle sont notamment les solides covalents ou ionocovalents constitués d'atomes à faible numéro atomique, tels que le carbone, le carbure de silicium, l'alumine, la mullite, la zircone... Comme pour la matrice, deux types de fibres sont principalement utilisés pour l'élaboration de CMC : les fibres en carbone et les fibres en carbure de silicium [Naslain 04a]. D'autres types de fibres existent : Si_3N_4, BN, SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, YAG... [Bunsell 00, Papakonstantinou 01]. Ces dernières présentent généralement une meilleure résistance à l'oxydation vers 1000°C, mais des propriétés mécaniques médiocres et une densité assez élevée. Les fibres oxydes sont intrinsèquement stables vis-à-vis de l'oxydation mais sont sujettes à la croissance de grains et au fluage à des températures supérieures à 1100°C. L'intérêt de ces fibres se situe donc plus au niveau de leur inertie chimique que de leurs caractéristiques mécaniques spécifiques.

Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont obtenues par une succession de traitements thermiques effectués sur un des précurseurs organiques suivants [Buckley 88, Edie 98, Chand 00] :

- la rayonne, fibre synthétique obtenue par traitement chimique de la cellulose ;
- les brais de houille et de pétrole, mélanges d'hydrocarbures aromatiques ;
- le polyacrilonotrile (PAN) : $(CH_2 - CH - CN)_n$.

Quatre étapes sont nécessaires à l'obtention de fibres de carbone à partir de ces précurseurs :

1. étirage par filage à l'état polymère ;
2. réticulation éventuelle (100-250°C sous air ou oxygène) ;
3. carbonisation (1000-1500°C sous atmosphère neutre ou réductrice) ;
4. graphitisation éventuelle (2500-3000°C sous atmosphère neutre ou réductrice).

Les caractéristiques des fibres de carbone dépendent de la nature du précurseur utilisé et des traitements thermiques et mécaniques qu'elles subissent pendant l'élaboration. Ainsi, l'augmentation de la température lors de la graphitisation permet d'accroître le module de Young mais entraîne une diminution de la résistance mécanique ; une fibre dite « haut module » est alors obtenue au lieu d'une fibre « haute résistance » [Edie 98]. De manière générale, les excellentes propriétés mécaniques des fibres de carbone résultent de la forte orientation préférentielle des cristallites parallèlement à l'axe de la fibre. Le coût des fibres de carbone HR est de l'ordre de 10€/kg ; celui des fibres HM est de l'ordre de 50€/kg.

Fibres de SiC

Une des premières fibres céramiques de faible diamètre à base de carbure de silicium a été développée dans les années 70 par Yajima *et al.*. Il s'agit de la fibre Nicalon™, commercialisée par Nippon Carbon [Yajima 76a, Yajima 76b]. Elle est obtenue par réticulation puis pyrolyse (≃1200°C sous N_2) d'un précurseur organique : le polycarbosilane (PCS), préalablement mis sous forme fibreuse (fig.1.3).

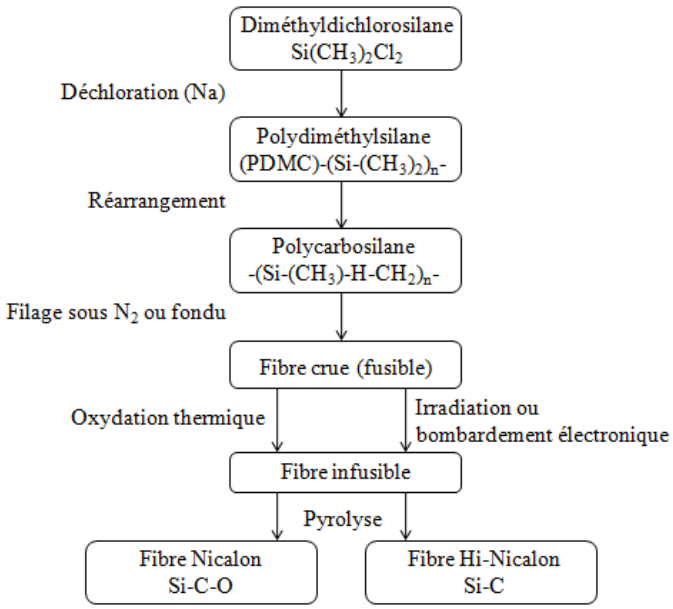

FIGURE 1.3 – *Procédé d'élaboration des fibres Nicalon et Hi-Nicalon [Yajima 76b].*

L'étape de réticulation sous air à 200°C rend la fibre infusible, mais a l'inconvénient d'introduire de l'oxygène. La fibre Nicalon présente ainsi un fort taux d'oxygène résiduel après pyrolyse (≃ 12% en masse), ce qui la rend instable chimiquement et mécaniquement dès 1100°C (§1.4.2). De plus, des groupes méthyles ($-CH_3$) sont liés à la chaîne principale $-(Si-C)_n-$ du PCS. L'hydrogène de ces groupes est éliminé lors de la pyrolyse, ce qui laisse un résidu de carbone libre. La fibre Nicalon n'est donc pas composée que de SiC : elle contient également des impuretés telles que du carbone libre et une phase amorphe SiC_xO_y qui enveloppe des nanocristaux de SiC [Ishikawa 94].

Le faible diamètre de la fibre Nicalon (14µm) la rend tissable ; elle est aujourd'hui largement répandue pour la fabrication des CMC. En raison de son faible coût : 800€/kg, c'est d'ailleurs celle qui a été choisie pour ces travaux de thèse.

Pour améliorer la stabilité des fibres à base de SiC, les fabricants se sont efforcés de diminuer leur taux d'oxygène. Les fibres commercialisées sous le nom de Hi-Nicalon et Tyranno Lox ZE (Ube Industrie) présentent ainsi un taux d'oxygène résiduel de 0,5% et 1,7% respectivement ; elles restent stables après des traitements thermiques jusqu'à 1400°C [Naslain 03]. Il existe également la fibre Hi-Nicalon S, fortement cristallisée et dont la stœchiométrie approche celle du SiC avec un rapport atomique $\frac{C}{Si}$ égal à 1,05. Sa teneur en carbone libre plus faible la rend plus résistante à l'oxydation que la fibre Hi-Nicalon. Une autre approche consiste à ajouter des atomes étrangers, comme pour les fibres Si-C-N-O (HPZ de Dow Corning), Si-C-Ti-O (Tyranno Lox M) ou Si-Al-C-O (Tyranno SA) ; cette dernière reste ainsi stable thermiquement jusqu'à 1600°C.

Le tableau 1.1 présente les caractéristiques de quelques fibres céramiques courantes [Papakonstantinou 01, Naslain 04a, Mileiko 97]. L'avantage remarquable de la fibre Nicalon est son coût, cinq fois moindre que celui de la fibre Hi-Nicalon par exemple.

Tableau 1.1 – *Caractéristiques de quelques fibres céramiques [Mileiko 97, Papakonstantinou 01, Naslain 04a].*

	Si-C-O Nicalon	SiC Hi-Nicalon	SiC Hi-Nicalon S	Si-Al-C-O Tyranno SA	Al_2O_3 Saphikon	Si-C-N-O HPZ	carbone Amoco T300	carbone IM-600
Module en traction (GPa)	200	270	400	400	470	180	231	410
Limite élastique en traction (GPa)	2,75	2,8	2,6	2,9	3,5	2,8	3,65	4,65
Déformation à la rupture (%)	1,4	0,9	0,6	0,7	-	-	1,4	1,13
Densité	2,55	2,7	3,10	3,05	4,0	2,4	1,76	-
Température d'utilisation (°C)	<1100	<1400	<1500	<1600	>1400	-	-	-
Coût (€/kg)	800	4000	8000	6500	4500	-	15	-

Le tableau 1.2 décrit les avantages et inconvénients des fibres les plus utilisées pour l'élaboration de CMC. Pour la plupart des applications structurales, les fibres de

carbone ou de carbure de silicium sont choisies malgré les problèmes de durée de vie en atmosphère oxydante que leur utilisation peut poser. Les fibres de carbone présentent les avantages de leur coût modéré et de leur excellente stabilité thermique, tandis que les fibres SiC sont plus rigides et bien plus résistantes à l'oxydation.

Tableau 1.2 – *Avantages et inconvénients de diverses fibres céramiques [Naslain 03, Naslain 05].*

Fibres	Avantages	Inconvénients
Oxydes (alumine, mullite, zircone)	• inertie en atmosphère oxydante	• chute des propriétés mécaniques à haute température • croissance de grains et fluage au-delà de 1000°C • caractère thermiquement isolant • densité supérieures aux fibres C ou SiC
Carbone	• excellentes propriétés thermiques et mécaniques • bonne conductivité thermique et électrique • 2 grands groupes : fibres haut module ou haute résistance • faible coût pour les fibres moyen module • faible densité (1,7 - 2,0) • tissage aisé pour les fibres moyen module	• sensibilité à l'oxydation dès 400°C
Carbure de silicium	• très bonnes propriétés mécaniques à hautes températures • faible densité (2,5 - 3,2) • oxydation passive entre 800 et 1500°C • 3 types : - fibres Si-C-O (Nicalon, Tyranno Lox M ou ZMI) - fibres nanocristallines sans oxygène C-SiC (Hi-Nicalon) - fibres de SiC stœchiométriques hautement cristallines (Hi-Nicalon S, Tyranno SA3 ou Sylramic)	• tissage d'autant plus difficile que la fibre est rigide • prix très élevé par rapport aux fibres de carbone • stabilité thermique inférieure à celle des fibres de carbone • faible conductivité électrique • élaboration limitée en température pour les fibres non pures

Préformes fibreuses

Afin de pouvoir les manipuler pour l'élaboration de composites, les fabricants regroupent les fibres en « fils » comprenant plusieurs centaines de fibres (fig.1.4). Les fibres Nicalon sont par exemple regroupées par le fabricant en fils de 500 fibres environ.

FIGURE 1.4 – *Bobines de fils de 800 fibres SiC Tyranno SA.*

Ces fils peuvent ensuite être tissés pour former différents types d'arrangements géométriques appelés « préformes » (fig.1.5) [Mei 06] ; leur volume fibreux est généralement de l'ordre de 40-45% [Papakonstantinou 01]. Ces préformes, de forme géomé-

trique proche de la pièce finale désirée, servent de texture de base pour l'élaboration d'un CMC [Christin 02].

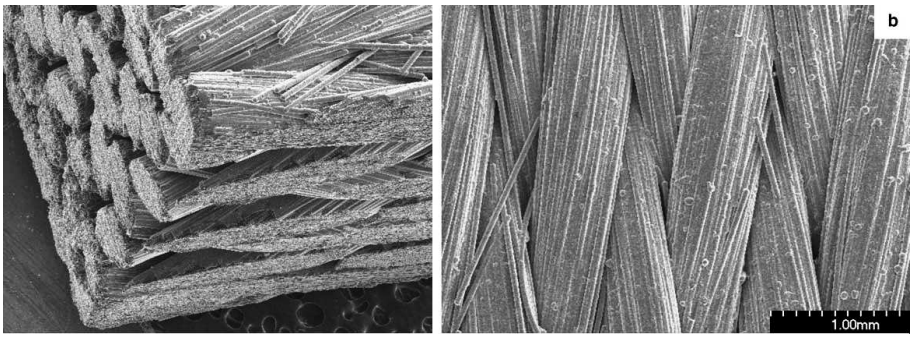

FIGURE 1.5 – *Préforme 3D en fibre de carbone Toray T-300 ; volume fibreux ≃ 40% [Mei 06].*

Trois types de composites 1D peuvent être distingués :

- le microcomposite est la structure la plus simple, constituée d'une seule fibre entourée d'une couche d'interphase et de matrice ;
- le minicomposite est réalisé à partir d'un fil ;
- lorsque tous les fils sont orientés dans la même direction, il s'agit d'un composite unidirectionnel.

De nombreuses architectures multidirectionnelles existent [Ko 89, Christin 02]. Les structures 2D sont obtenues soit par tissage, soit par empilement de couches unidirectionnelles selon des orientations différentes. Les composites tissés sont plus équilibrés dans le plan que les composites stratifiés, mais sont plus sensibles au délaminage. La tenue au délaminage peut cependant être améliorée avec les structures 3D : par aiguilletage des fibres dans la direction orthogonale au plan du tissu (procédé Aiguilletex Snecma Propulsion Solide), ou encore par ajout d'un fil pour relier les strates (procédé interlock Aérospatiale). Dans les structures 3D ou nD, le renfort est continu dans une direction autre que celle des strates et assure un pontage entre les couches (1.6). Ceci élimine les tendances au délaminage et favorise un comportement isotrope de la structure lorsque n augmente.

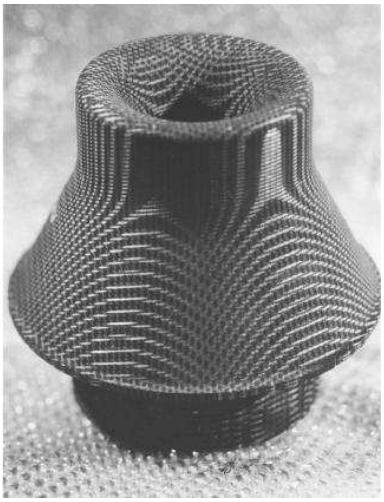

FIGURE 1.6 – *Composite C/C 4D [Christin 05].*

L'interphase

Les fibres sont séparées de la matrice par une zone de faible épaisseur : l'interphase, dont les principales fonctions sont les suivantes [Naslain 98] :

- assurer le transfert de charge entre fibres et matrice ;
- arrêter ou dévier les fissures matricielles afin de protéger les fibres d'une rupture catastrophique ;
- limiter les contraintes résiduelles dues à l'élaboration et encaisser les écarts de dilatation thermiques entre fibres et matrice ;
- servir de barrière de diffusion dans le cadre de certains procédés d'élaboration, comme par exemple l'imprégnation par un métal fondu (§1.2.2).

Les matériaux céramiques monolithiques sont relativement durs et cassants. Le principal avantage des CMC par rapport aux céramiques monolithiques réside dans le fait que leur comportement n'est pas fragile, bien que leurs constituants le soient intrinsèquement (§1.4.2). Cette propriété paradoxale est atteinte grâce à l'interphase, qui assure la liaison entre fibres et matrice. D'une épaisseur de 0,1 à 1µm en général, elle joue un rôle crucial dans la propagation des fissures au sein du composite : en déviant les fissures, elle permet en effet d'éviter la rupture catastrophique des fibres et de la matrice dont le comportement est fragile [Naslain 98].

L'interphase peut être soit déposée à la surface des fibres préalablement à la densification, soit formée *in situ* par la réaction chimique de constituants élémentaires du composite lors de l'élaboration. Les matériaux à structure cristalline feuilletée sont les plus adaptés pour jouer le rôle d'interphase ; le pyrocarbone (PyC) et le nitrure de bore (BN) sont largement utilisés [Naslain 98]. Ces matériaux sont caractérisés par des liaisons fortes dans les plans de graphène ou de BN, et des liaisons faibles de type Van der Waals

entre les plans. Les plans à liaisons fortes sont disposés parallèlement aux fibres de manière à promouvoir la déviation des fissures. Ces interphases étant sensibles à l'oxydation, il est possible de réaliser des interphases nanoséquencées de type $[(PyC - SiC)_n]$ ou $[(BN - SiC)_n]$ (fig.1.7) [Dupel 93, Heurtevent 96, Rebillat 98, Pasquier 98, Bertrand 99].

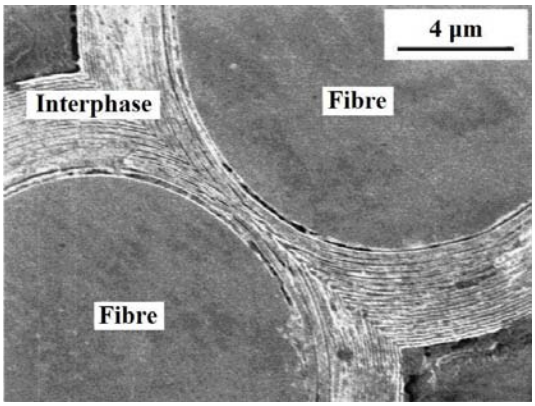

FIGURE 1.7 – *Micrographie électronique de la section transverse d'un minicomposite SiC/SiC à interphase nanoséquencée* $(PyC - SiC)_n$ *préparée par CVI pulsée sur un fil de fibres Hi-Nicalon [Bertrand 99].*

Les phases ternaires MAX (M : métal de transition ; A : élément du groupe A (III A et IV A) ; X : carbone ou azote) peuvent encore être utilisées. Ces phases MAX, comme le Ti_3SiC_2, présentent une structure lamellaire et une bonne résistance à l'oxydation [Barsoum 00]. D'autres matériaux comme les micas, les phosphates de terres rares ou l'alumine β ont également été étudiés [Naslain 98]. Enfin, il est également possible de réaliser des interphases poreuses.

Enfin, un dernier constituant peut être ajouté à un CMC : un revêtement externe ou « sealcoat ». Ce revêtement, monolithique ou multiséquencé, permet de protéger la surface du composite. L'usinage après densifications met à nu certaines parties des pièces ; le revêtement permet alors d'éviter qu'elles deviennent un chemin d'accès pour l'oxygène.

1.2 Les voies d'élaboration des CMC

L'élaboration d'un matériau composite constitué d'un renfort fibreux et d'une matrice s'effectue en deux étapes :

1. réalisation et rigidification d'une préforme fibreuse d'une structure géométrique proche de la pièce finale désirée (§1.1.2) ;
2. densification, c'est-à-dire remplissage de la porosité par apport de matrice.

Trois grandes familles de procédés de densification existent [Mühlratzer 99, Naslain 04a] :

- la voie gazeuse ;
- la voie liquide ;
- la voie céramique.

Des procédés mixtes peuvent être envisagés, mais les procédés d'élaboration par voie gazeuse sont généralement privilégiés pour obtenir des matériaux à hautes performances et les procédés par voie liquide ou céramique pour obtenir des matériaux moins onéreux.

1.2.1 La voie gazeuse

Le procédé d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) est une méthode de densification par voie gazeuse qui fait intervenir la décomposition ou la réaction d'espèces gazeuses pour faire croître un dépôt solide sur une préforme fibreuse [Christin 79, Choy 03]. Celle-ci est maintenue à l'aide d'un outillage en graphite et chauffée à des températures de réaction modérées (900 - 1100°C). Au contact de cette surface chaude, un gaz (ou un mélange de gaz) réagit pour former une phase solide thermodynamiquement stable. Les fibres servent ainsi de substrat pour déposer successivement l'interphase puis la matrice. La principale difficulté de cette technique est de conserver l'accessibilité des espèces gazeuses à la porosité au coeur du matériau tout au long de la densification.

Le matériau déposé est d'une grande pureté, et sa microstructure peut être contrôlée en jouant sur les paramètres expérimentaux : composition de la phase gazeuse, température, pression, débit des gaz et géométrie de la préforme. Les alcanes permettent ainsi de déposer du carbone ; le méthane se décompose par exemple dès 550°C [Naslain 04a] :

$$CH_{4(g)} \longrightarrow C_{(s)} + 2\ H_{2(g)}$$

Beaucoup moins stables que le méthane, le propane et le polypropylène sont même plus faciles à mettre en œuvre. Des températures plus élevées sont toutefois nécessaires pour générer des vitesses de dépôt non négligeables. Le carbure de silicium est obtenu à partir du précurseur gazeux méthyltrichlorosilane (MTS), en présence d'azote et à une température de l'ordre de 1000°C [Christin 79] :

$$CH_3SiCl_{3(g)}\ /\ H_{2(g)} \longrightarrow SiC + HCl_{(g)}$$

Le dihydrogène est utilisé en tant que gaz vecteur et réducteur. Des mélanges gazeux plus complexes permettent de former d'autres matrices de type carbure, nitrure ou oxyde [Hannache 83, Tago 99, Liu 05, Kim 07b] :

$$SiCl_{4(g)} \ / \ NH_{3(g)} \ / \ H_{2(g)} \longrightarrow Si_3N_{4(s)} + HCl_{(g)}$$
$$BCl_{3(g)} \ / \ NH_{3(g)} \ / \ H_{2(g)} \longrightarrow BN_{(s)} + HCl_{(g)}$$
$$BCl_{3(g)} \ / \ CCl_{4(g)} \ / \ H_{2(g)} \longrightarrow B_4C_{(s)} + HCl_{(g)}$$
$$TiCl_{4(g)} \ / \ BCl_{3(g)} \ / \ H_{2(g)} \longrightarrow TiB_{2(s)} + HCl_{(g)}$$
$$AlCl_{3(g)} \ / \ CO_{2(g)} \ / \ H_{2(g)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)} + HCl_{(g)}$$

Les préformes fibreuses ont une porosité initiale souvent importante, qui dépend de la forme et de l'arrangement des fibres. Pour que la porosité résiduelle finale du composite soit la plus faible possible, il est nécessaire d'avoir une vitesse de dépôt suffisamment lente par rapport à la vitesse de diffusion des gaz, afin d'éviter de boucher les pores avant de les combler. La CVI est donc généralement effectuée à des températures modérées et à basse pression ou avec un gaz inerte diluant (He, Ar, N_2) afin d'améliorer la diffusion des molécules de gaz. En évitant ainsi une obturation trop rapide des pores d'entrée, les matériaux obtenus présentent une porosité ouverte finale de l'ordre de 15%.

La figure 1.8 présente l'exemple d'un composite élaboré à partir d'une préforme 3D de type Guipex en fibres Nicalon, et dont l'interphase en pyrocarbone et la matrice autocicatrisante ont été déposées par CVI [Herb 10]. Outre une porosité intra-fil non négligeable, de très grands macropores sont présents entre les fils.

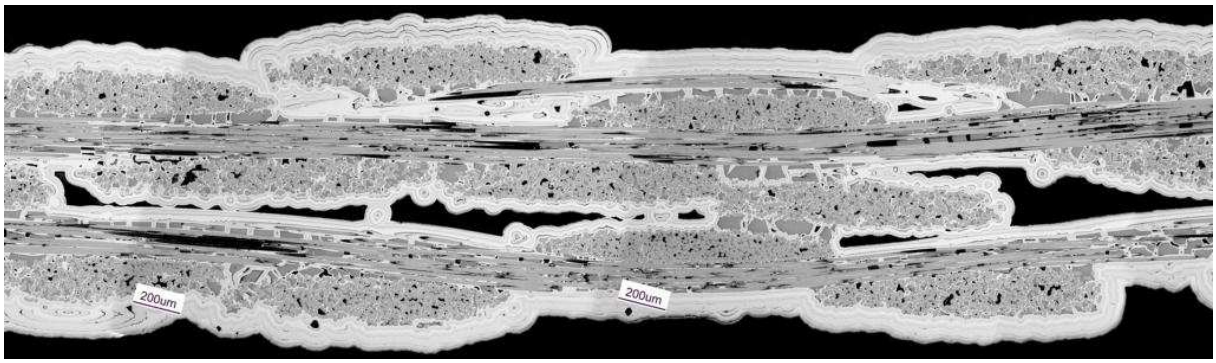

FIGURE 1.8 – *Micrographie optique de la section transverse d'un composite Si-O-C/PyC/Si-B-C élaboré par CVI par Snecma Propulsion Solide [Herb 10].*

La version la plus commune et la plus simple de la CVI est la technique isotherme / isobare ou I-CVI (fig.1.9) [Langlais 85, Choy 03]. Adaptée à une grande variété de préformes, elle permet la consolidation d'un grand nombre de matériaux simultanément. Cette technique conventionnelle est cependant extrêmement lente en raison des vitesses de dépôt très faibles utilisées pour éviter une obturation trop rapide des pores d'entrée.

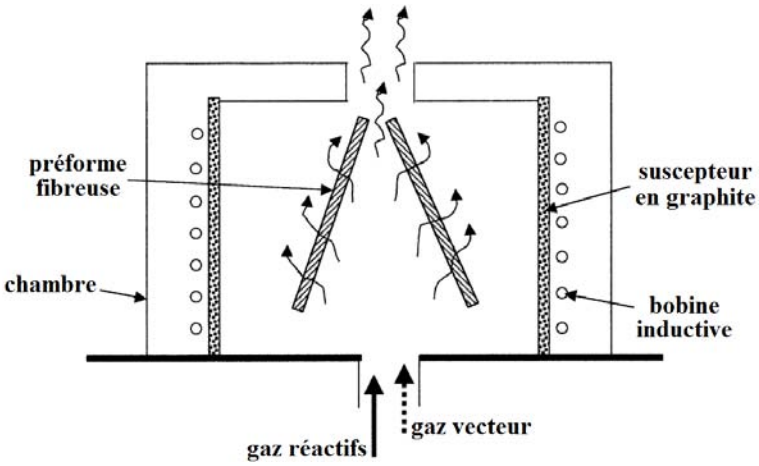

FIGURE 1.9 – *Diagramme schématique du procédé I-CVI isotherme [Choy 03].*

Plusieurs améliorations ont été proposées, qui se font néanmoins aux dépens de la flexibilité du procédé [Bertrand 98]. La CVI à flux forcé oblige par exemple les gaz réactifs à traverser la préforme. La CVI dite pulsée permet de diminuer les problèmes liés à la diffusion des gaz ; ce procédé consiste à répéter des cycles où dans un premier temps les gaz réactifs sont introduits sous pression atmosphérique, puis les gaz produits par la réaction sont évacués en réalisant un vide primaire [Bertrand 99, Naslain 01]. La CVI pulsée permet notamment de former des dépôts de seulement quelques nanomètres d'épaisseur. Enfin, des techniques mettant en œuvre des gradients de température ou de pression permettent de maintenir les pores d'entrée ouverts plus longtemps que la CVI conventionnelle.

Le multiséquençage consiste à déposer par CVI une succession de couches qui peuvent être de structure ou de composition chimique différentes. Des couches jouant par exemple un rôle protecteur contre l'oxydation (§1.4.1) peuvent ainsi être introduites, comme pour la matrice multiséquencée présentée à la figure 1.10 [Lamouroux 99].

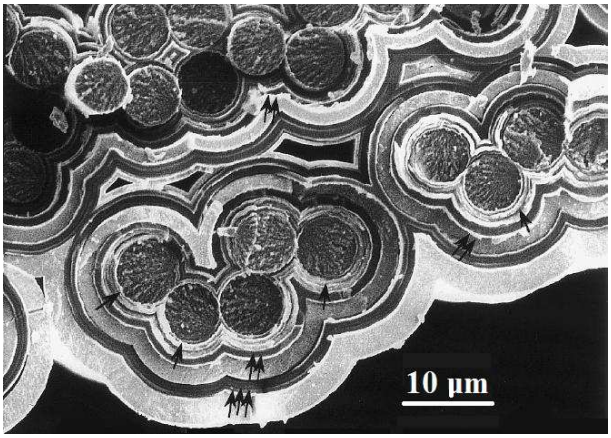

FIGURE 1.10 – *Micrographie électronique de la section transverse d'un composite unidirectionnel à matrice multiséquencée [Lamouroux 99].*

La CVI pulsée permet également de créer des interphases nanoséquencées comme celle présentée à la figure 1.11 ; la multiplication des interfaces facilite notamment la déviation de fissures (§1.4.2).

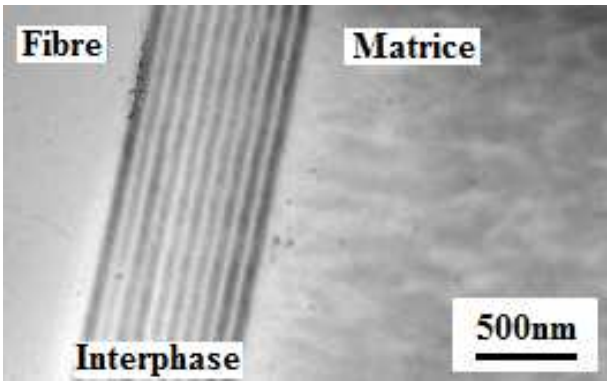

FIGURE 1.11 – *Micrographie électronique d'une interphase multiséquencée* $[PyC_{20nm} - SiC_{50nm}]_{10}$ *[Bertrand 99].*

La CVI est donc un procédé mature qui permet de former des dépôts de grande qualité, pour constituer l'interphase, la matrice ou même le revêtement extérieur d'un composite. Elle est utilisée à l'échelle industrielle pour l'élaboration de composites C/C, C/SiC et SiC/SiC. Le principal inconvénient de la CVI est donc la lenteur du dépôt, qui induit un coût de fabrication très élevé : les durées de traitement de plusieurs centaines d'heures impliquent des temps de fabrication de plusieurs semaines. De plus, un usinage périodique est souvent indispensable pour maintenir les pores d'entrée ouverts au cours de la densification, ce qui entraîne un surcoût conséquent. Il faut également noter que ce procédé conduit à des composites présentant une porosité résiduelle non négligeable, ce qui est un point faible pour les applications demandant une bonne imperméabilité ou une conductivité thermique élevée.

Le procédé CVI isotherme est actuellement utilisé par Snecma Propulsion Solide pour l'élaboration de CMC à l'échelle industrielle, car il permet d'obtenir des composites possédant d'excellentes propriétés mécaniques. La CVI à gradient de température est utilisée pour les pièces les plus épaisses, afin d'éviter l'usinage et de limiter le gradient de densité entre le cœur et la surface des pièces. Ce procédé nécessite toutefois un investissement conséquent car des moyens techniques coûteux sont nécessaires (four d'élaboration et outillage en graphite).

1.2.2 La voie liquide

La densification par voie liquide désigne principalement deux procédés : l'imprégnation par un métal en fusion, sans réaction (LMI) ou avec réaction (RMI) ; et l'imprégnation par un polymère suivie d'une pyrolyse (PIP).

Imprégnation et pyrolyse d'un précurseur polymère

La technique de densification par imprégnation et pyrolyse d'un polymère (PIP : polymer infiltration and pyrolysis) consiste à faire pénétrer un précurseur polymère liquide ou en solution dans une préforme fibreuse, puis à le transformer en céramique par pyrolyse [Kotani 99, Dong 02]. Elle se décompose en trois étapes :

1. imprégnation du précurseur dans la préforme ;
2. réticulation *in situ* du précurseur ;
3. pyrolyse conduisant à la matrice céramique.

Ces opérations peuvent être répétées jusqu'à obtention de la densification désirée. En effet, en raison d'un retrait volumique considérable durant la pyrolyse du précurseur, de nombreux cycles imprégnation / pyrolyse sont indispensables pour aboutir à une porosité résiduelle comparable à celle des matériaux obtenus par CVI [Ziegler 99, Jones 99]. Entre 6 et 10 cycles PIP sont typiquement nécessaires avant d'atteindre une densité et donc des propriétés acceptables (fig.1.12).

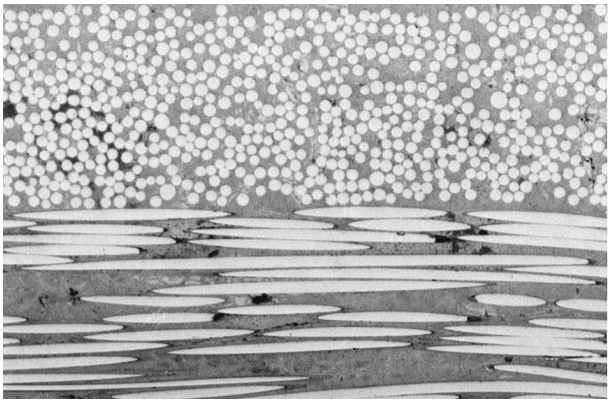

FIGURE 1.12 – *Micrographie optique d'un CMC obtenu par 14 cycles PIP effectués avec un polysilazane sur une préforme en fibres Nicalon [Jones 99].*

Différentes techniques peuvent être employées pour faire pénétrer la résine céramique dans la préforme. Les plus employées sont l'imprégnation sous pression réduite, qui consiste à réaliser un vide primaire dans une enceinte contenant l'échantillon immergé dans la résine ; et le procédé RTM (resin transfer molding) où la résine est injectée sous pression dans une préforme placée dans un moule [Naslain 04a]. Un bon mouillage de la préforme par la résine est indispensable pour faire pénétrer un maximum de matière et rendre cette étape efficace.

Le rendement et la composition du matériau céramique final dépendent d'abord de la composition du précurseur, mais aussi largement des conditions de réticulation et de pyrolyse.

Les précurseurs précéramiques sont synthétisés par polymérisation des monomères adéquats ; leur nombre est pratiquement illimité. Ceux présentés à la figure 1.13 à base de silicium sont particulièrement intéressants pour l'élaboration de CMC [Greil 00], mais certains peuvent également contenir du bore, de l'aluminium ou du titane [Mutin 01].

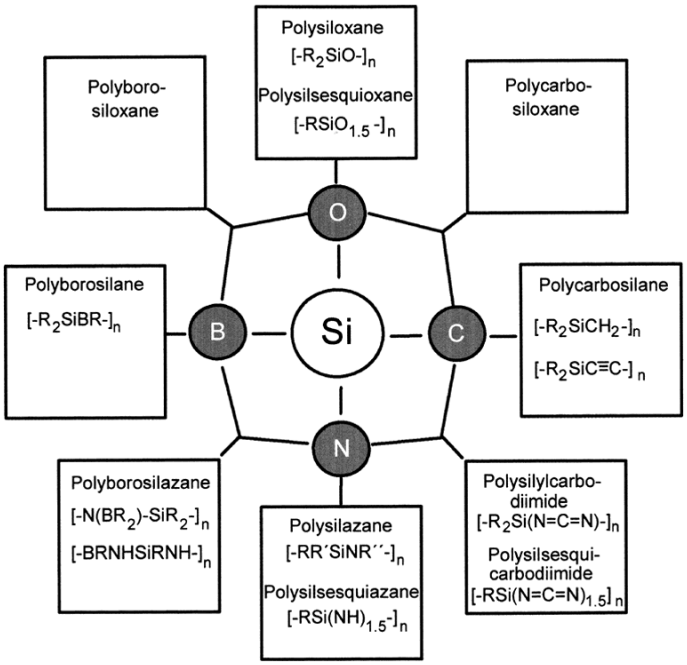

FIGURE 1.13 – *Polymères précéramiques dans le système Si-O-C-N-B [Greil 00].*

Quelques exemples sont donnés au tableau 1.3. Plusieurs paramètres importants doivent être pris en considération pour choisir un précurseur :

- composition ;
- viscosité ;
- conditions de réticulation ;
- rendement céramique ;
- retrait volumique lors de la pyrolyse ;
- microstructure de la matrice obtenue ;
- stabilité (température, air et humidité).

Tableau 1.3 – *Quelques polymères précéramiques et le produit de leur pyrolyse [Greil 00].*

Polymère		Température (°C) / atmosphère	Produit	Rendement céramique
[-Si-Si-]	méthylsilane	950 / Ar	SiC	0,85
	méthylvinylsilane	1000 / Ar	SiC	0,83
[-Si-O-]	méthylsiloxane	1000 / He	SiO_xC_y	0,85
	méthylborosiloxane	1000 / NH_3	$SiBO_{1,3}N_{14}$	0,62
[-Si-C-]	silaéthylène	1200 / N_2	SiC	0,87
	titanocarbosilane	1300 / N_2	$SiC_xO_yTi_z$	0,75
[-Si-N-]	hydridosilazane	1200 / N_2	Si_3N_4	0,74
	hydridométhylsilazane	1000 / Ar	$Si_{1,7}CN_{1,5}$	0,72
	méthylsilazane	800 / NH_3	Si_3N_4	0,85
	vinylsilazane	1200 / N_2	SiC_xN_y / C	0,85
	vinylsilazane	1000 / N_2	Si_3N_4	0,85
	cyclométhylsilazane	1000 / Ar	Si_3N_4 / SiC	0,88
[-Si-N-B-]	borosilazane	1000 / Ar	BN / Si_3N_4	0,90
	borosilazane	1650 / Ar	$SiBN_3C$	0,70
	borosiliciumimide	1250 / N_2	$Si_3B_3N_7$	0,72

L'étape de réticulation (ou : « cross-linking ») va conditionner le déroulement de la pyrolyse. Elle permet en effet de former des liaisons entre les chaînes polymères afin que seuls des groupes méthyles et des hétéroatomes soient évacués lors de la pyrolyse. Ces hétéroatomes sont principalement constitués d'hydrogène ; l'oxygène et l'azote ne sont éliminés qu'à haute température. Limiter la décomposition du polymère en éléments volatils permet ainsi d'augmenter le rendement céramique, c'est-à-dire la quantité de résidu obtenu à l'issue de la pyrolyse. Sans ce traitement, les chaînes polymères seraient dégradées lors de la pyrolyse en petites molécules gazeuses qui ne laisseraient pas ou peu d'atomes lourds. La réticulation peut être effectuée thermiquement, par oxydation sous air, par des additifs chimiques, ou encore par irradiation selon le polymère utilisé.

L'étape de pyrolyse permet de transformer le réseau obtenu par réticulation en un produit céramique. Elle est généralement effectuée par chauffage conventionnel, mais il existe également des pyrolyses laser, par irradiation, ou encore par micro-ondes. La composition et la cristallinité du résidu céramique dépendent de la température de pyrolyse, de la vitesse de montée en température, mais aussi de l'atmosphère de pyrolyse. Par exemple, la pyrolyse d'un polycarbosilane pourra donner une matrice de SiC et de carbone libre sous argon, mais seulement du SiC sous hydrogène [Yajima 76a] :

$$\left[\left(CH_3\right)SiH - CH_2\right]_{n\ (s)} \ / \ Ar_{(g)} \longrightarrow \ n\ SiC_{(s)} + n\ C_{(s)} + 3n\ H_{2\ (g)}^{\uparrow}$$

$$\left[\left(CH_3\right)SiH - CH_2\right]_{n\ (s)} / H_{2\ (g)} \longrightarrow n\ SiC_{(s)} + n\ CH_{4\ (g)}^{\uparrow} + H_{2\ (g)}^{\uparrow}$$

Une atmosphère d'ammoniac peut également modifier la composition du résidu céramique en introduisant des liaisons Si-N.

De manière générale, une pyrolyse sous atmosphère inerte se déroule selon les étapes suivantes, illustrées par la figure 1.14 [Mutin 01] :

1. dégradation, perte de composés organiques (300-600°C) ;
2. minéralisation, perte des hydrocarbures et de dihydrogène (400-1000°C) ;
3. décomposition, perte de CO, SiO, N_2.

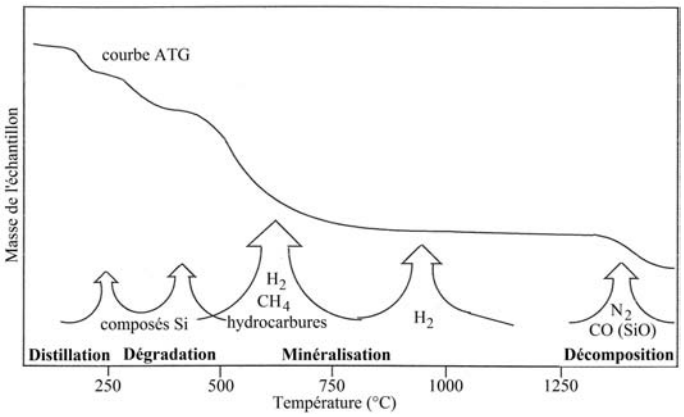

FIGURE 1.14 – *Analyse thermogravimétrique typique et dégagements gazeux durant la pyrolyse d'un précurseur organosilicé sous atmosphère inerte [Mutin 01].*

Comme pour le procédé CVI, la technique PIP permet donc de contrôler la composition de la matrice, notamment grâce à la grande diversité des précurseurs organométalliques envisageables. Elle utilise en outre des moyens d'imprégnation relativement simples à mettre en œuvre. Le principal inconvénient est le retrait volumique important observé lors de la pyrolyse. La répétition des cycles PIP rend le procédé long et coûteux, d'autant plus que les précurseurs polymères sont relativement chers. C'est pourquoi cette technique de densification est encore peu répandue industriellement, bien que les basses températures utilisées minimisent l'altération du renfort fibreux. Une amélioration possible consiste à charger le précurseur avec des poudres céramiques comme le SiC ou le Si_3N_4 [Kotani 03, Zhu 08b, Lee 09]. Néanmoins, l'addition de ces charges augmente considérablement la viscosité du matériau au détriment de l'imprégnation à cœur de la préforme.

Imprégnation par un métal liquide

Le procédé d'imprégnation par un métal liquide consiste à faire pénétrer directement un métal ou un alliage en fusion dans la porosité de l'échantillon à densifier. La viscosité

du métal fondu doit être suffisamment faible ; de plus, le mouillage doit être convenable car le métal s'infiltre par capillarité. Lorsque l'imprégnation se fait sans réaction, il s'agit d'une LMI (liquid melt infiltration) ; lorsqu'une réaction intervient, il s'agit d'une RMI (reactive melt infiltration).

Le silicium (T_f = 1410°C) est très largement utilisé pour l'élaboration de CMC par cette méthode [Ichard 02, Naslain 05, Eberling-Fux 06] . Il s'agit alors d'une RMI : l'objectif est de former *in situ* du SiC suivant la réaction exothermique suivante, vers 1450°C :

$$Si_{(l)} + C_{(s)} \longrightarrow SiC_{(s)}$$

Le carbone est apporté dans la préforme au préalable, soit par un dépôt par CVI, soit par une barbotine de carbone, soit par PIP à partir d'un précurseur de carbone liquide (par exemple une résine phénolique). Le titane (T_f = 1668°C) et le zirconium (T_f = 1852°C) peuvent également être utilisés pour former leur carbure [Quet 97, Zou 10].

La RMI du silicium est un procédé simple et rapide, qui conduit à un composite présentant une porosité finale très faible. Ainsi, la figure 1.15 présente un composite C/C/SiC typiquement obtenu par ce procédé pour une application freinage [Zhang 10]. Dans un premier temps, du pyrocarbone a été déposé par CVI dans une texture 3D en fibres de carbone ex-PAN ; l'infiltration réactive de silicium liquide à 1550°C sous vide a ensuite permis d'obtenir un composite présentant une densité finale inférieure à 3%.

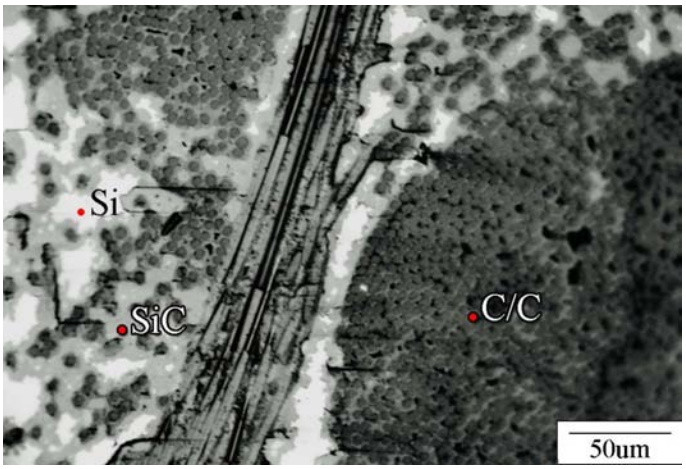

FIGURE 1.15 – *Micrographie optique d'un composite C/SiC obtenu par RMI [Zhang 10].*

Comme pour la CVI, les pores d'entrée doivent rester ouverts jusqu'à la fin de la densification, ce qui demande une bonne gestion du flux de silicium. La présence de silicium libre au sein de la matrice induit une baisse de la réfractarité et de la résistance au fluage par rapport aux CMC élaborés par CVI ou PIP. Des alliages de silicium peuvent être employés pour limiter cet inconvénient.

L'application de températures très élevées implique l'utilisation de fibres stables

thermiquement, comme les fibres de carbone ou les fibres de SiC pur. La RMI est de plus limitée par l'endommagement des fibres qui interagissent chimiquement avec le métal en fusion, ce qui rend nécessaire le dépôt par CVI d'une interphase servant de barrière de diffusion ou de barrière sacrificielle.

Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel peut également être utilisé pour la densification de CMC, notamment pour déposer une matrice oxyde. Il s'agit d'un procédé de synthèse de verres et de céramiques, à partir d'un « sol » : une dispersion colloïdale stable de particules au sein d'un liquide. Ce sol est tout d'abord séché pour évoluer progressivement vers un réseau solide tri-dimensionné interconnecté : le « gel », par polymérisation du précurseur moléculaire en solution [Pierre 92]. Un traitement thermique de densification permet ensuite d'aboutir à un matériau céramique, typiquement un réseau d'oxyde métallique. Une étape finale de frittage peut ensuite être réalisée.

L'usage du procédé sol-gel est relativement peu répandu dans le domaine des CMC. Il peut toutefois permettre de réaliser le renfort et/ou la matrice d'un CMC [Brinker 90]. Des matrices mullite ou alumine peuvent ainsi être obtenues par imprégnation d'une préforme dans un sol de faible viscosité, traitement thermique et frittage. Le retrait du sol-gel reste toutefois un inconvénient majeur de ce procédé.

1.2.3 La voie céramique

Imprégnation de poudres céramiques

La matrice peut être apportée dans la préforme sous forme de poudre céramique. Le choix de cette poudre détermine la nature de la matrice ; des poudres de SiC, de nitrures ou d'oxydes sont typiquement utilisées [Drissi-Habti 97, Kohyama 02]. Mais il est également possible de modifier la matrice en ajoutant des charges fonctionnelles (poudres de B_4C, BN, Ti_3SiC_2 : §1.4).

Une première étape cruciale de l'imprégnation de poudres céramiques est la mise en suspension de ces poudres dans un liquide. Elle doit être optimisée de manière à obtenir une suspension homogène, stable et avec une proportion élevée de poudre [Eberling-Fux 06]. La poudre doit être de granulométrie suffisamment fine pour ne pas sédimenter immédiatement. Le choix du liquide, qui peut être un solvant, et l'ajout éventuel d'un dispersant sont déterminants pour la stabilité de la suspension. Il est également possible de jouer sur le pH.

La stabilité de la suspension est régie par les interactions entre particules : les forces de Van der Waals exercent une attraction entre les grains de poudre en suspension ; les

interactions purement électrostatiques exercent une répulsion si les grains portent le même type de charge en surface. Enfin, les interactions stériques exercent une répulsion entre les grains, sur laquelle il est possible de jouer en ajoutant des molécules organiques adsorbées à la surface des grains. Ceci peut permettre de compenser l'attraction due au forces de Van der Waals, et ainsi d'éviter l'agrégation [Lewis 00].

Plusieurs techniques sont alors envisageables pour faire pénétrer la poudre en suspension dans une préforme fibreuse. La plus simple est l'imprégnation sous pression réduite. De manière analogue à l'imprégnation d'un polymère pour le procédé PIP, le vide est effectué dans une enceinte contenant une barbotine où la préforme à densifier est immergée dans la suspension. L'air contenu dans la porosité de la préforme est progressivement évacué et remplacé par le mélange de poudre et de solvant. L'échantillon est ensuite retiré de la barbotine et séché pour éliminer le solvant et ne conserver que la poudre imprégnée. Ces opérations peuvent être répétées pour introduire un maximum de poudre. L'imprégnation est d'autant plus efficace que la suspension est chargée en poudre, à condition que sa viscosité reste acceptable.

L'imprégnation du renfort peut également être effectuée par électrophorèse (ou EPI : electrophoretic impregnation) [Boccaccini 01, Boccaccini 02, Eberling-Fux 06]. Cette technique a été développée pour combler au maximum la porosité des préformes, jusqu'à l'intérieur des fils, en utilisant la charge électrostatique des particules céramiques en suspension. En appliquant un champ électrique, ces particules migrent vers une électrode et s'y déposent. Si l'électrode de dépôt est remplacée par une préforme en fibres conductrices, les particules en suspension s'y déposent et elle est ainsi infiltrée de manière efficace en quelques minutes (fig.1.16).

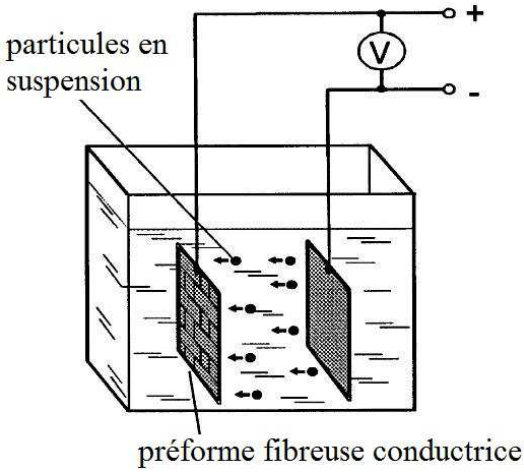

FIGURE 1.16 – *Schéma d'une cellule d'électrophorèse pour déposer une matrice céramique sur une préforme en fibres conductrices, d'après [Boccaccini 01].*

Le mouvement des particules dépend de nombreux paramètres : charge des particules, force du champ électrique, pH, viscosité, potentiel ζ et mobilité des particules...

Les mécanismes de base de l'électrophorèse sont décrits par la théorie Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [Besra 07]. L'imprégnation par électrophorèse est un procédé rapide, efficace et peu coûteux. La figure 1.17 montre que des porosités résiduelles faibles peuvent être atteintes par cette technique.

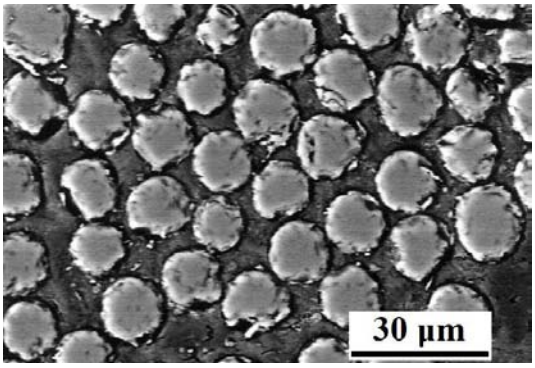

FIGURE 1.17 – *Micrographie électronique d'une préforme en fibres Nicalon imprégnée par électrophorèse à partir d'une suspension colloïdale de mullite [Boccaccini 02].*

Une autre technique consiste à utiliser un filtre laissant passer le solvant mais pas les grains de poudre. En apposant la préforme sur un tel filtre et en imposant une surpression pour forcer le solvant à traverser la préforme et le filtre, les grains sont peu à peu retenus dans la préforme et comblent ainsi sa porosité.

Le frittage

Quelle que soit la technique d'imprégnation utilisée pour imprégner une préforme avec de la poudre, il est ensuite possible de poursuivre la densification par une étape de frittage afin de consolider la matrice (fig.1.18), comme par exemple pour le procédé de densification SI-HPS (slurry impregnation and high pressure sintering) [Kohyama 02, Naslain 04a].

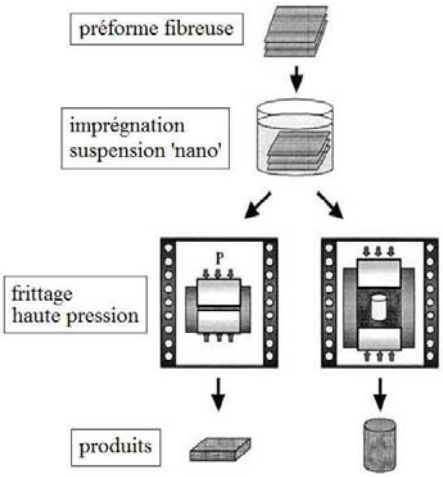

FIGURE 1.18 – *Schéma du procédé NITE pour l'élaboration de composites à matrice SiC à partir d'une suspension de particules nanométriques de SiC et d'agents de frittage [Naslain 04a].*

Le frittage est un traitement à haute température et sous haute pression au cours duquel les grains de poudre sont chauffés sans atteindre la fusion ; sous l'effet de la chaleur, les grains croîssent selon le mécanisme de mûrissement d'Ostwald et se soudent entre eux [Lifshitz 61]. Des températures très élevées sont nécessaires pour le frittage du SiC, ce qui requiert l'utilisation de fibres extrêmement stables thermiquement. L'ajout d'agents de frittage comme Al_2O_3 ou Y_2O_3 permet cependant d'abaisser la température de frittage à 1800°C, pour une pression appliquée de 15 à 20MPa. Des porosités résiduelles inférieures à 5% peuvent être atteintes grâce à ce procédé, avec de bonnes propriétés thermiques et mécaniques. La figure 1.19 présente ainsi des composites élaborés par imprégnation d'une préforme 1D de fibres SiC Tyranno SA3 par un mélange de nanopoudre de SiC, de Al_2O_3 et de Y_2O_3, puis frittage vers 1750°C [Katoh 02].

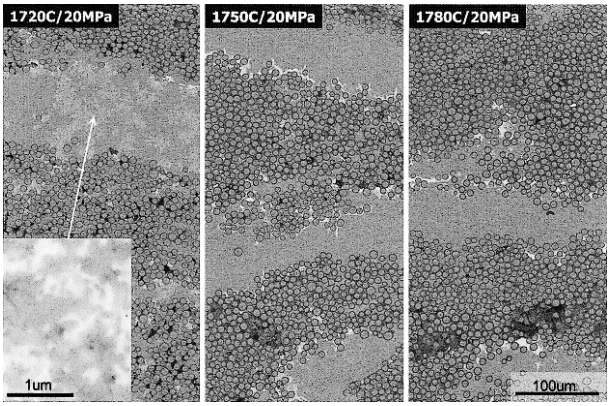

Figure 1.19 – *Micrographies électroniques de la section transverse de composites SiC/SiC densifiés par imprégnation de nanopoudre de SiC et frittage [Katoh 02].*

1.3 Intérêt d'un procédé mixte d'élaboration

1.3.1 Les charges réactives

Le procédé de densification par voie liquide PIP a été présenté au paragraphe 1.2.2. Son principal inconvénient est le retrait volumique du précurseur lors de la pyrolyse, qui laisse une porosité importante et parfois des fissures. La figure 1.20 illustre bien ce problème avec l'exemple d'un polysilazane [Ziegler 99].

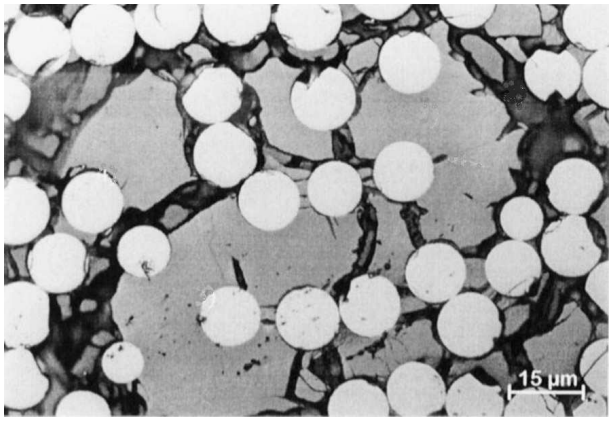

FIGURE 1.20 – *Micrographie électronique de la section transverse d'un composite SiC/SiCN obtenu après 5 cycles PIP effectués avec un polysilazane sur une préforme en fibres Hi-Nicalon [Ziegler 99].*

La solution consistant à charger le précurseur avec des charges inertes comme le SiC ou le Si_3N_4 n'est pas satisfaisante : l'augmentation de la viscosité du mélange réduit considérablement l'efficacité de l'imprégnation.

Dans le cadre de travaux sur l'élaboration de céramiques monolithiques, Peter Greil a proposé une nouvelle idée en 1992 : l'introduction de « charges réactives » dans le matériau [Greil 92]. Mélangées au précurseur, ces charges réactives sont destinées à réagir pendant la pyrolyse pour former de nouvelles phases avec un accroissement de volume, afin de compenser le retrait volumique du précurseur lors de cette pyrolyse (fig.1.21) [Greil 98]. Cette réaction peut avoir lieu entre les charges réactives et l'atmosphère de pyrolyse, mais peut également faire intervenir les produits de décomposition gazeux ou solides du précurseur.

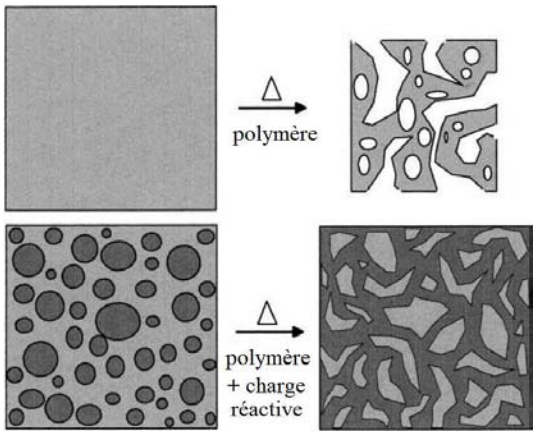

FIGURE 1.21 – *Principe de la conversion polymère-céramique lors de la pyrolyse contrôlée par des charges réactives [Greil 98].*

De nombreuses charges réactives potentielles ont été proposées ; le tableau 1.4 en recense quelques-unes avec les prises de volume associées à la réaction de ces charges sous différentes atmosphères. Les prises de volume peuvent atteindre des valeurs très

importantes, comme par exemple 142% pour la nitruration du bore. Les prises de volume sont généralement plus élevées pour l'oxydation que pour la nitruration ou la carburation d'une charge. Il est important de noter que les valeurs sont indiquées pour une transformation totale de la charge réactive ; les auteurs utilisent en effet systématiquement des températures élevées pour s'assurer que la réaction soit totale.

Tableau 1.4 – *Exemples de charges réactives et prises de volume associées aux différentes réactions envisageables, d'après [Greil 95, Greil 98].*

Charge réactive	$C_{(s)}$		$C_{(g)}$		$N_{2(g)}$		$O_{2(g)}$	
Ti	TiC	-24%	TiC	+14%	TiN	+8%	TiO_2	+78%
V	VC	-21%	VC	+28%	VN	+27%		
Cr	Cr_3C_2	-17%	Cr_3C_2	+25%	CrN	+50%		
Zr	ZrC	-21%	ZrC	+9%	ZrN	+3%	ZrO_2	+40%
Nb	NbC	-15%	NbC	+27%	NbN	+35%		
Ta	TaC	-14%	TaC	+27%	TaN	+25%		
Mo	Mo_2C	-5%	Mo_2C	+22%				
W	WC	-16%	WC	+32%				
Al	Al_4C_3	+9%	Al_4C_3	+53%	AlN	+26%	Al_2O_3	+28%
B	B_4C	-7%	B_4C	+20%	BN	+142%		
Si	SiC	-30%	SiC	+7%	Si_3N_4	+13%	SiO_2	+88%
$MoSi_2$	Mo_2C / SiC	-4%	Mo_2C / SiC	+48%				
$CrSi_2$	Cr_3C_2 / SiC	-7%	Cr_3C_2 / SiC	+54%	CrN / Si_3N_4	+23%	Cr_2O_3 / SiO_2	+69%
$TiSi_2$	TiC / SiC	-10%	TiC / SiC	+47%	TiN / Si_3N_4	+53%	TiO_2 / SiO_2	+171%

Greil *et al.* ont ainsi pu élaborer des céramiques monolithiques en minimisant la porosité finale du matériau [Greil 92, Greil 95, Greil 98, Greil 99, Greil 00, Erny 93, Seibold 93]. Cette technique est toujours utilisée avec différents types de charges et pour compenser le retrait de précurseurs variés [Michalet 02, Acchar 05, Ma 05a, Xie 06, Akkas 06, Kim 07a] (fig.1.22).

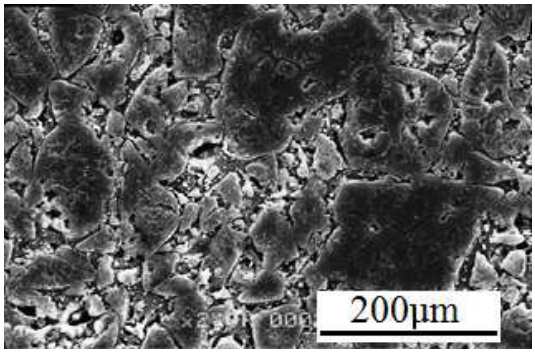

FIGURE 1.22 – *Micrographie électronique d'une céramique monolithique obtenue par pyrolyse à 1400°C sous N_2 d'un mélange 60%V TiH_2 / 40%V polymethylsiloxane [Kim 07a].*

1.3.2 Application à l'élaboration de CMC

L'utilisation de charges réactives dans le cadre d'un procédé d'élaboration de CMC est attrayante. En effet, si cette technique peut permettre de contribuer significativement à la diminution de la porosité lors de la densification d'une préforme fibreuse, il est envisageable de mettre en place un procédé d'élaboration plus rapide et plus économique que les procédés CVI ou PIP classiques.

En dehors du cadre de la RMI, la bibliographie concernant l'utilisation de charges réactives pour la densification de CMC est particulièrement restreinte : seulement trois auteurs ont publié des résultats sur ce sujet. Le tableau 1.5 détaille les conditions d'élaboration de leurs matériaux et les propriétés obtenues.

Tableau 1.5 – *CMC élaborés avec des charges réactives : exemples relevés dans la littérature.*

Référence	Charge réactive	Précurseur	Préforme	Élaboration	Porosité finale	σ_R flexion
[Stantschev 05]	aucune	polysilazane	fibres carbone (HTA, Tenax)	5 cycles PIP pyrolyse à 1000°C sous N_2	-	114MPa
	Ti (10µm)		fibres carbone (HTA, Tenax)		-	164Mpa
	Ti (10µm)		fibres SiC (Tyranno SA, Ube)		-	277MPa
[Zhu 08a]	Al (4µm)	polycarbosilane	texture 2D fibres carbone (Xinka)	interphases CVI : 200nm PyC + 200nm SiC 7 cycles PIP pyrolyse à 1200°C sous N_2	27%	188MPa
[Zhu 08c]	Al (4µm)	polycarbosilane	texture 3D fibres SiC KD-I	interphases CVI : 200nm PyC + 200nm SiC 7 cycles PIP pyrolyse à 1200°C sous N_2	21%	141MPa
[Wang 10]	B	polycarbosilane	texture 2D fibres carbone (Mitsubishi Rayon)	interphase CVI : 100nm PyC 4 cycles PIP + traitement 1h à 1800°C sous N_2	8,4%	86MPa

Les procédés d'élaboration décrits dans ce tableau comprennent entre 4 et 7 cycles par voie liquide. Tous font intervenir une nitruration sous azote, à une température adaptée à la charge réactive utilisée. La figure 1.23 illustre la microstructure d'un composite obtenu par un tel procédé [Wang 10].

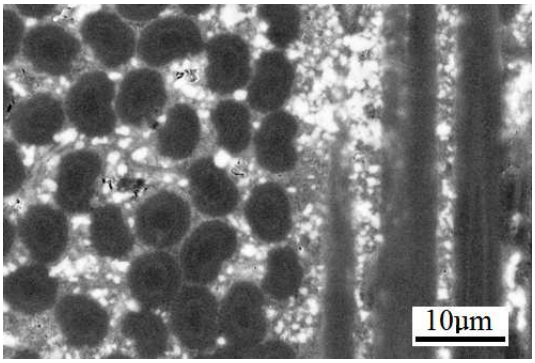

Figure 1.23 – *Micrographie électronique de la section polie d'un CMC dont le procédé d'élaboration fait intervenir la nitruration du bore [Wang 10].*

Dans le but de définir un procédé bas coût, un renfort en fibres Nicalon a été choisi pour ces travaux. Ces fibres étant dégradées au-delà de 1100°C, le procédé d'élaboration ne doit pas faire intervenir de traitement thermique à une température plus élevée (§1.1.2).

D'autre part, la lecture du tableau 1.4 permet de constater que pour une charge réactive donnée, la prise de volume envisageable est presque toujours plus élevée pour son oxydation que pour sa carburation ou sa nitruration. Cependant, les oxydes céramiques ayant généralement de faibles propriétés mécaniques, il a été décidé de s'intéresser à la nitruration des charges réactives plutôt qu'à leur oxydation. L'atmosphère gazeuse choisie a été l'azote, non toxique et facile à utiliser en laboratoire. Les charges réactives intéressantes pour cette application sont donc celles dont la nitruration sous azote se produit à une température inférieure ou égale à 1100°C. Leur sélection est décrite au chapitre 2.

La première étape du procédé d'élaboration est l'introduction dans la préforme des poudres sélectionnées, qui sont mises en suspension puis imprégnées. Un traitement thermique doit ensuite permettre la nitruration de la charge réactive à une température inférieure ou égale à 1100°C. Enfin, une étape de densification par un précurseur polymère peut être envisagée pour apporter plus de cohésion à la matrice et réduire sa porosité. Ces différentes étapes sont détaillées au chapitre 3.

1.4 Propriétés des CMC

Les propriétés recherchées pour les CMC sont, d'une part, un bon comportement mécanique en charge statique ou cyclique, particulièrement à haute température ; et d'autre part la résistance à l'oxydation et la durée de vie sous charge dans un environnement corrosif.

1.4.1 Résistance à l'oxydation

La résistance à l'oxydation est une propriété cruciale des composites à matrice céramique qui sont conçus pour être soumis à des températures élevées dans un environnement souvent oxydant et parfois humide. La porosité d'un matériau est un critère important pour son comportement en oxydation, car elle peut permettre à l'oxygène de diffuser jusqu'au cœur du matériau. De plus, les composites deviennent particulièrement sensibles à l'oxydation dès l'apparition des premières fissures matricielles, qui sont autant de chemins d'accès supplémentaires pour l'oxygène. L'oxydation de l'inter-

phase ou des fibres étant catastrophique pour les propriétés mécaniques du composite, il est nécessaire de la retarder le plus longtemps possible.

Oxydation de la fibre Nicalon

Naslain *et al.* ont étudié l'oxydation de différentes fibres céramiques couramment utilisées pour l'élaboration de CMC, dont la fibre Nicalon Si-C-O qui a été utilisée pour ces travaux de thèse [Naslain 04c]. Son oxydation fait intervenir d'une part l'oxydation passive du SiC pour former de la silice et des oxydes de carbone ; et d'autre part l'oxydation active du carbone libre contenu dans la fibre. L'oxydation est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche de silice protectrice qui est formée à la surface de la fibre. Une cinétique d'oxydation de type parabolique peut donc être observée ; sa constante suit une loi d'Arrhénius jusqu'à la décomposition de la phase amorphe SiC_xO_y (fig.1.24) [Naslain 04c].

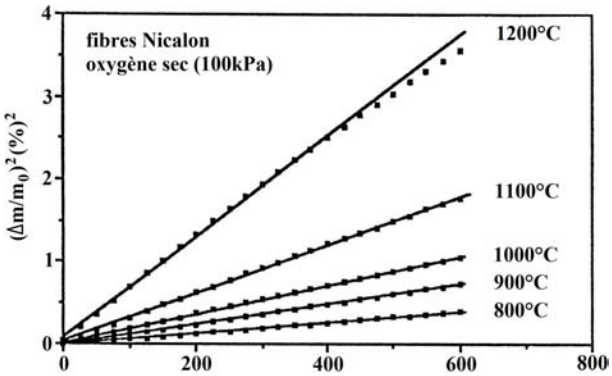

FIGURE 1.24 – *Cinétique de l'oxydation de la fibre Nicalon à différentes températures et sous air sec [Naslain 04c].*

Oxydation de la matrice SiC

De manière analogue, l'oxydation sous air sec d'une matrice monolithique de SiC déposée par CVI donne lieu à la formation d'une couche de silice protectrice selon une loi parabolique (fig.1.25) [Naslain 04c].

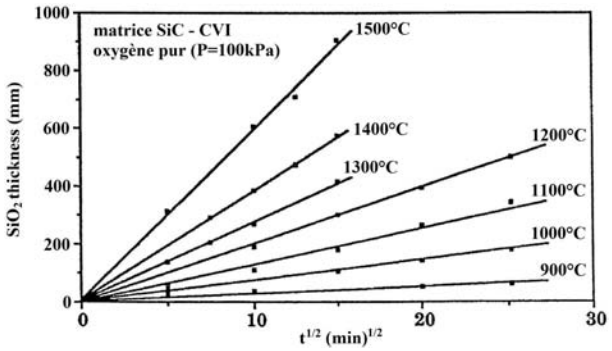

FIGURE 1.25 – *Cinétique de l'oxydation de la matrice SiC-CVI à différentes températures et sous air sec [Naslain 04c].*

La formation de cette couche de silice protectrice requiert toutefois une température suffisante ; elle n'apparaît pas en quantité significative en-dessous de 1000°C.

Oxydation d'un composite SiC/SiC « standard »

Dans ce mémoire, le terme de composite « standard » désigne un composite élaboré conventionnellement à partir d'une préforme en fibres de SiC et densifié par CVI pour obtenir une matrice SiC. La figure 1.26 présente l'oxydation sous air sec d'un tel composite, élaboré à partir de fibres Nicalon revêtues d'une interphase PyC et densifié par CVI [Naslain 04c]. Ces analyses thermogravimétriques permettent de distinguer plusieurs domaines. La perte de masse initiale peut être attribuée à l'oxydation active du carbone de l'interphase. Après un domaine de transition, une reprise de masse traduit l'oxydation passive du SiC matriciel pour les températures les plus élevées.

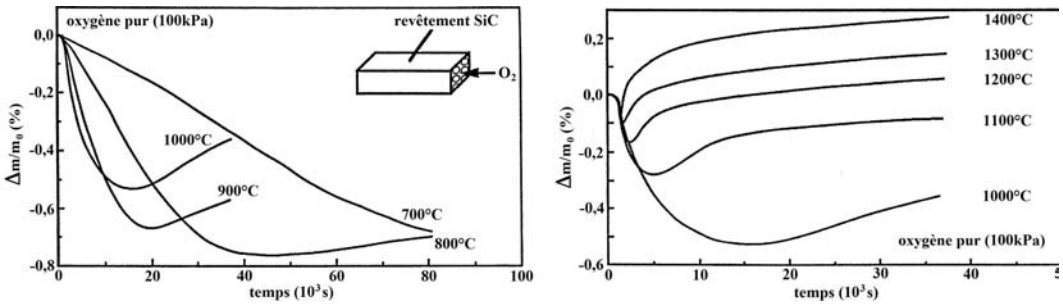

FIGURE 1.26 – *Oxydation sous air sec d'un composite Nicalon/PyC/SiC entre 700 et 1400° C [Naslain 04c].*

Les expériences d'oxydation présentées ci-dessus ont été menées dans des conditions favorables à la formation d'une couche de silice protectrice : sous air sec et avec une pression partielle d'oxygène suffisamment élevée. Plusieurs paramètres peuvent cependant modifier le comportement du matériau en oxydation : la présence d'humidité, une pression partielle d'oxygène inférieure à 100kPa, ou encore la multifissuration de la matrice sous contrainte.

Dans le cas d'un composite SiC/SiC standard élaboré par CVI, le SiC matriciel subit ainsi différents régimes d'oxydation selon la température et la pression partielle d'oxygène. Pour un domaine de température compris entre 1000 et 1500°C et une pression partielle en oxygène supérieure à 100kPa, la matrice de SiC développe une couche de silice $SiO_{2(s)}$ protectrice. Dans ce régime d'oxydation passive, la vitesse d'oxydation du SiC est suffisante pour que les fissures puissent être comblées par la silice ; les fibres et l'interphase sont ainsi protégées. Toutefois, lorsque la pression partielle d'oxygène est faible, l'oxydation devient active et les produits des réactions sont volatils ($SiO_{2(g)}$ et $CO_{(g)}$). De plus, à des températures inférieures à 1000°C, la faible vitesse de l'oxydation du SiC lui confère une bonne résistance à l'oxydation sous air et

sous oxygène sec ; mais aucune cicatrisation n'est alors possible en cas de fissuration de la matrice.

La matrice autocicatrisante

En raison de la multifissuration matricielle sous contrainte mécanique, une amélioration de la matrice est donc nécessaire pour ralentir la diffusion de l'oxygène dans le composite.

Une solution consiste à introduire dans la matrice des éléments tels que le bore, susceptibles de former des phases oxydes fluides pouvant colmater les fissures et remplir les pores [Martin 03, Naslain 04b]. L'oxydation de ces charges fonctionnelles empêche ainsi l'oxygène de pénétrer plus loin dans le matériau, et la matrice est dite « autocicatrisante ».

La formation du verre B_2O_3 permet une autocicatrisation à des températures relativement faibles, de 500 à 1000°C [Quemard 07a, Quemard 07b]. Au-delà de 1000°C, ce système est relayé par la formation d'une couche de borosilicate relevant du système B_2O_3-SiO_2 (fig.1.27). Les phases riches en silice sont plus appropriées pour l'autocicatrisation entre 1000 et 1500°C ; la complémentarité des températures de formation de ces oxydes permet ainsi de couvrir une large gamme de température.

$$B_4C_{(s)} + 4\ O_{2(g)} \longrightarrow 2\ B_2O_{3(s,l)} + CO^{\uparrow}_{2(g)}$$

$$SiC_{(s)} + 2\ O_{2(g)} \longrightarrow SiO_{2(s,l)} + CO^{\uparrow}_{2(g)}$$

Il faut cependant noter que sous atmosphère humide, les oxydes formés se volatilisent très rapidement après leur formation, ce qui limite les phénomènes de cicatrisation.

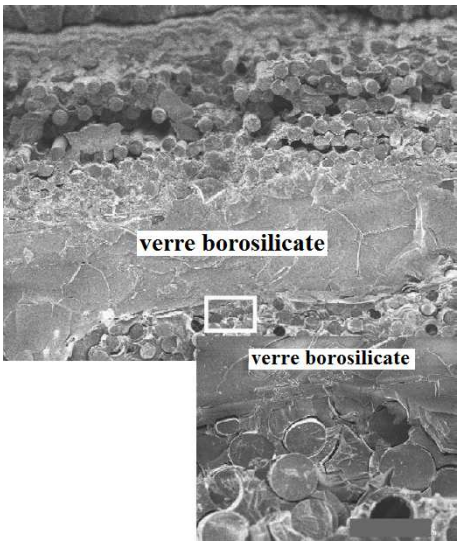

FIGURE 1.27 – *Fractographie électronique d'un composite SiC/Si-B-C oxydé pendant 600h à 1200°C sous air humide [Quemard 07b]. Les fibres Hi-Nicalon sont enveloppées dans un verre borosilicate.*

Le composé boré utilisé est le plus souvent du B_4C. Il peut être apporté par imprégnation d'une poudre, comme présenté au paragraphe 1.2.3 [Tong 08]. Il peut encore être introduit par CVI ; dans ce cas, il est même possible de former une matrice multiséquencée en déposant autour des fibres des couches concentriques alternant des couches de SiC et des couches borées (fig.1.10). L'influence de la présence de bore sur les propriétés mécaniques est présentée au paragraphe 1.4.2.

1.4.2 Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique d'un CMC à renfort fibreux dépend d'un grand nombre de paramètres qui interviennent à des échelles très diverses. Les caractéristiques et les propriétés des fibres et de l'interphase sont particulièrement déterminantes, ainsi que la liaison entre fibres et matrice, la densité finale du composite et la fraction volumique de fibres. Ce paragraphe présente tout d'abord les propriétés thermomécaniques de ces constituants, en particulier des fibres. Les propriétés d'un CMC « standard » sont ensuite décrites, ainsi que les mécanismes d'endommagement. L'influence de la présence de bore sur les propriétés mécaniques est également abordée.

Propriétés mécaniques des constituants

La stabilité thermique des différents constituants dépend particulièrement de trois facteurs : la température, l'atmosphère et la durée de l'exposition à ces conditions.

Fibres sous atmosphère neutre

Le tableau 1.1 présenté au paragraphe 1.1.2 indique le module et la contrainte à rupture en traction à température ambiante de fibres couramment utilisées pour l'élaboration de CMC. La figure 1.28 présente l'évolution de la contrainte à rupture des fibres Nicalon, Hi-Nicalon et Hi-Nicalon S après différents traitements thermiques sous argon [Urano 98]. La contrainte à rupture de la fibre Nicalon diminue fortement, tandis que les deux fibres Hi-Nicalon conservent une bonne résistance mécanique.

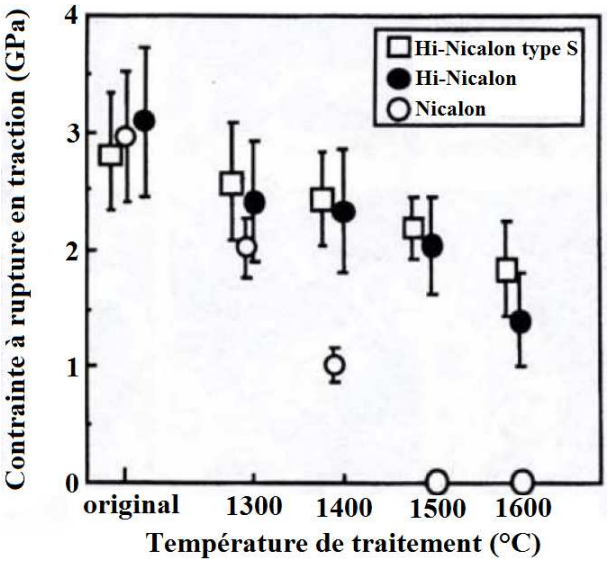

FIGURE 1.28 – *Contraintes à rupture de fibres SiC, après 10h de traitement sous argon à différentes températures [Urano 98].*

Fibres sous atmosphère oxydante

La contrainte à rupture de ces fibres après différents traitements thermiques sous air humide est indiquée à la figure 1.29 [Takeda 98]. Leur comportement après traitement thermique à 1400°C sous air sec ou humide est également rapporté à la figure 1.30.

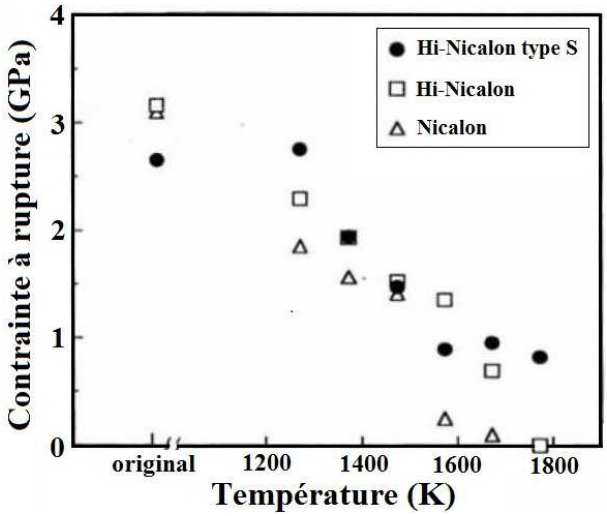

FIGURE 1.29 – *Contraintes à rupture en traction de fibres SiC après 10h de traitement à hautes températures sous air humide (2% H_2O) [Takeda 98].*

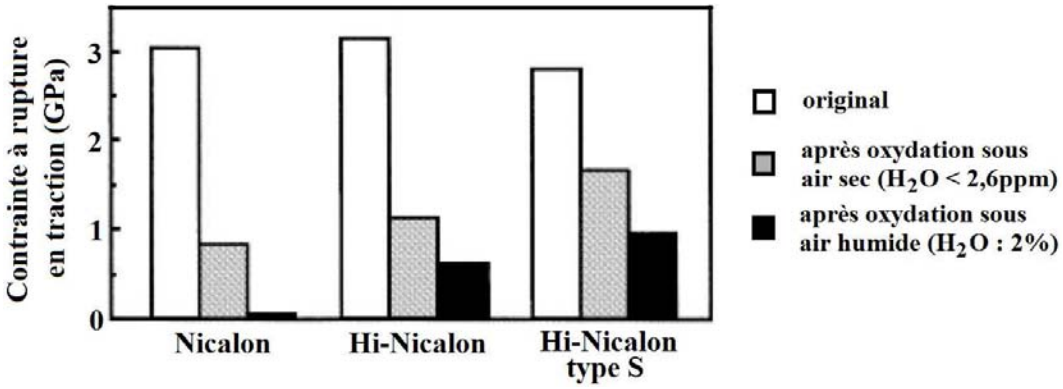

FIGURE 1.30 – *Contraintes à rupture en traction de fibres SiC après traitement de 10h à 1400°C sous air sec (<2,6ppm) ou humide (2% H_2O) [Takeda 98].*

La rupture des fibres peut être reliée à la présence plus ou moins importante de pores dans les fibres : en effet, la fibre Nicalon présente de nombreux pores résultant des bulles de $CO_{(g)}$ produites lors de la dégradation de la phase oxycarbure. En revanche, la fibre Hi-Nicalon type S ne présente aucun pore et présente une bien meilleure résistance à l'oxydation jusqu'à des températures supérieures à 1400°C pour des durées de traitement de 10h. Par ailleurs, l'oxydation des ces fibres est nettement accélérée par la présence d'humidité [Takeda 98].

De manière générale, les propriétés de la fibre Nicalon, telles que la contrainte à rupture et le module de Young, sont stables jusqu'à 800°C ; elles diminuent fortement au-delà de cette température à cause des changements de microstructure et de la dégradation de la phase oxycarbure. La fibre Hi-Nicalon conserve ses propriétés jusqu'à 1100°C, tandis que la fibre Hi-Nicalon type S les conserve jusqu'à 1200°C [Urano 98].

Matrice

Les matrices céramiques ont un comportement fragile et linéaire élastique ; leur module dépend de leur composition [Papakonstantinou 01]. Sous atmosphère neutre, le SiC matriciel CVI est beaucoup plus stable que les fibres en raison de sa structure cristalline et de sa composition chimique proche du SiC pur. Son comportement sous atmosphère oxydante a été décrit au paragraphe 1.4.1.

Propriétés mécaniques d'un CMC « standard »

Les propriétés mécaniques statiques étudiées pour connaître un matériau sont le comportement en traction, en flexion, en compression et en cisaillement [Mallick 88]. Dans le cas des CMC, leur comportement en traction et en flexion sont plus particulièrement intéressants ; l'évolution de ces propriétés après vieillissement est également décrite.

Comportement en traction monotone

De manière générale, le comportement mécanique d'un CMC est non linéaire, en raison de la formation de fissures matricielles et de la rupture des fibres. Il est dit « inverse » par rapport aux autres classes de composites : la rupture de leur matrice se produit avant celle des fibres.

La figure 1.31 compare l'allure des courbes contrainte-déplacement typiques de CMC et de céramiques monolithiques [Rosso 06]. L'aire sous chaque courbe correspond à l'énergie de rupture de l'échantillon. Le renforcement par des fibres continues ou des particules conduit à une augmentation de la contrainte à rupture. De plus, contrairement aux céramiques monolithiques et aux composites renforcés par des particules, dont la rupture est catastrophique, les composites renforcés par des fibres conservent une capacité à supporter une charge non négligeable après le début de l'endommagement.

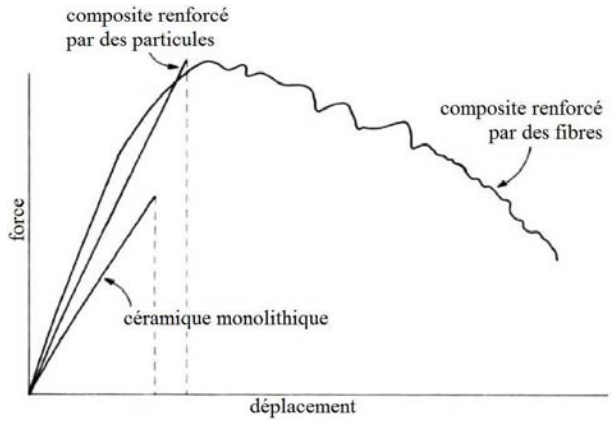

FIGURE 1.31 – *Courbes force-déplacement caractéristiques d'un essai de flexion pour une céramique monolithique et pour des CMC, illustrant la plus grande tenacité des CMC à fibres longues [Rosso 06].*

L'amélioration considérable de la tolérance aux dommages et de la ténacité des composites à fibres longues par rapport aux céramiques monolithiques résulte de la présence du renfort associé à l'interphase. Sous contrainte mécanique, la matrice subit une multifissuration ; la présence de l'interphase va permettre de dévier ces fissures à l'interface fibres/matrice, et d'éviter ainsi la rupture catastrophique du matériau. A terme, la charge est supportée exclusivement par les fibres jusqu'à leur rupture.

La courbe contrainte-déformation typique d'un composite unidirectionnel sollicité en traction monotone dans le sens des fibres est détaillée plus précisément à la figure 1.32 [Olivier 98]. Les fils parallèles à l'axe de sollicitation sont appelés fils longitudinaux, et les fils perpendiculaires : fils transversaux.

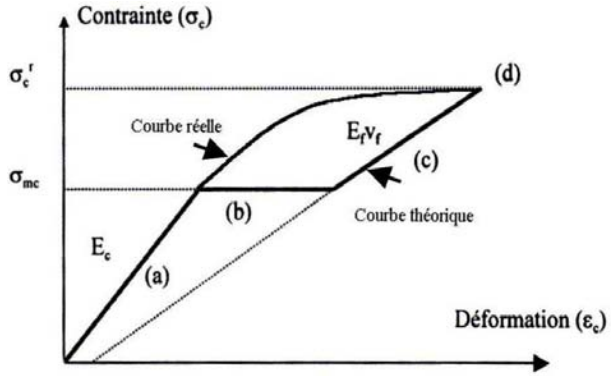

FIGURE 1.32 – *Comportement théorique d'un composite 1D en traction [Olivier 98].*

Cette courbe se décompose en quatre domaines distincts. Dans la première région (a), le comportement est purement linéaire élastique ; le matériau ne présente pas d'endommagement et les déformations de la matrice et des fibres sont élastiques. La région (b) correspond au développement de la fissuration matricielle, amorcée au niveau des macroporosités. Après saturation de cette fissuration matricielle, la région (c) correspond ensuite au chargement élastique des fibres, qui supportent alors entièrement la

charge appliquée au matériau. Les décohésions à l'interface fibre-matrice apparaissent. Enfin, la rupture du matériau survient au point (d) lorsque la charge supportée par les fibres atteint leur contrainte à rupture. Ce phénomène est progressif car les contraintes à rupture individuelles des fibres sont distribuées statistiquement.

En raison de la distribution des défauts dans la matrice et les fibres, décrite par la statistique de Weibull, la multifissuration de la matrice et les ruptures individuelles des fibres ne se produisent pas à une contrainte constante. C'est pourquoi la courbe contrainte-déformation réelle présente une non-linéarité à partir de la contrainte seuil de fissuration matricielle.

Flexion 3 points

La flexion trois point est un autre essai mécanique classique. Il a été choisi pour évaluer les propriétés mécaniques des matériaux élaborés au cours de cette thèse (§4.2). Il est d'ailleurs largement répandu dans l'industrie des matériaux composites, car la préparation de l'éprouvette et le test sont simples.

Le tableau A.1, présenté à l'annexe A.1, recense des valeurs de contraintes à rupture en flexion relevées dans la littérature pour différents types de CMC.

Compression

Le comportement des CMC en compression est de type linéaire élastique fragile [Camus 96] ; ils sont toutefois rarement utilisés dans ce mode de sollicitation.

Vieillissement

Sous atmosphère neutre Labrugère *et al.* ont étudié le vieillissement sous atmosphère neutre de composites SiC/SiC élaborés à partir de textures 2D Nicalon densifiées par CVI [Labrugère 97]. Leur comportement en traction est peu sensible à la température jusqu'à 1100°C. Au-delà, la décomposition de la phase SiC_xO_y est révélée par une perte de masse plus ou moins importante qui traduit la sévérité des conditions. Elle entraîne une évolution du comportement mécanique : un affaiblissement de la liaison fibre/matrice est tout d'abord observé, avec une diminution de la limite élastique et de la contrainte à rupture. Des cristaux de SiC de grandes dimensions sont ensuite formés à la surface des fibres. Enfin, pour des conditions très sévères, les fibres présentent un processus de décomposition/cristallisation prononcé ; le composite devient alors fragile avec une très faible tenue à la rupture.

Sous atmosphère oxydante Le vieillissement en température de composites 2D SiC/SiC a été étudié sous air [Frety 92, Filipuzzi 91]. L'interphase de pyrocarbone disparaît dès 600°C sous atmosphère oxydante, ce qui entraîne aussitôt une dégradation des propriétés mécaniques. En effet, la consommation de l'interphase par l'oxygène limite le transfert de charges de la matrice vers les fibres et accélère donc la propagation des fissures. De plus, à haute température la formation de silice permet le colmatage des fissures mais fragilise le matériau.

Influence des matrices fonctionnelles sur les propriétés mécaniques

Déviation de fissures

L'interphase présentée au paragraphe 1.1.2 joue le rôle crucial de fusible mécanique : elle permet l'arrêt ou la déviation des microfissures matricielles qui apparaissent sous contrainte. Pour accentuer cette propriété de déviation de fissures, il est possible de multiplier les interfaces en formant des interphases multiséquencées [Bertrand 00, Naslain 01]. Les propriétés mécaniques des composites sont alors améliorées de manière significative [Droillard 93, Rebillat 98].

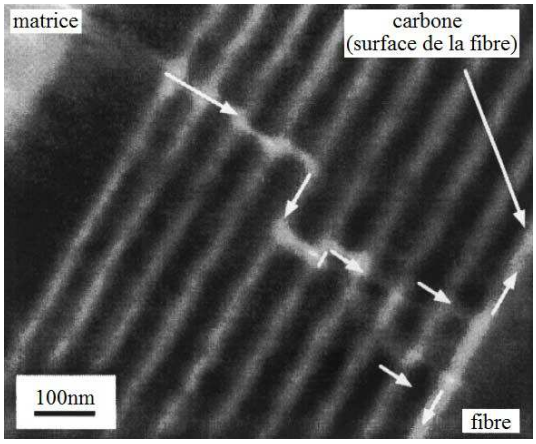

FIGURE 1.33 – *Micrographie électronique en transmission de la déviation de fissure dans un minicomposite SiC / $(PyC - SiC)_{10}$ / SiC préparé par CVI pulsée [Bertrand 00].*

Une autre technique consiste à introduire dans la matrice des charges fonctionnelles lamellaires comme le BN ou le Ti_3SiC_2. Reznik *et al.* ont également pu augmenter la ténacité d'un composite C/C avec une matrice multiséquencée en pyrocarbone de différentes textures [Reznik 02].

La présence de phases déviatrices de fissures permet en outre de limiter l'interconnexion des fissures et de rallonger le chemin d'accès de l'oxygène vers les fibres, dont l'oxydation est ainsi ralentie (fig.1.34) [Lamouroux 99].

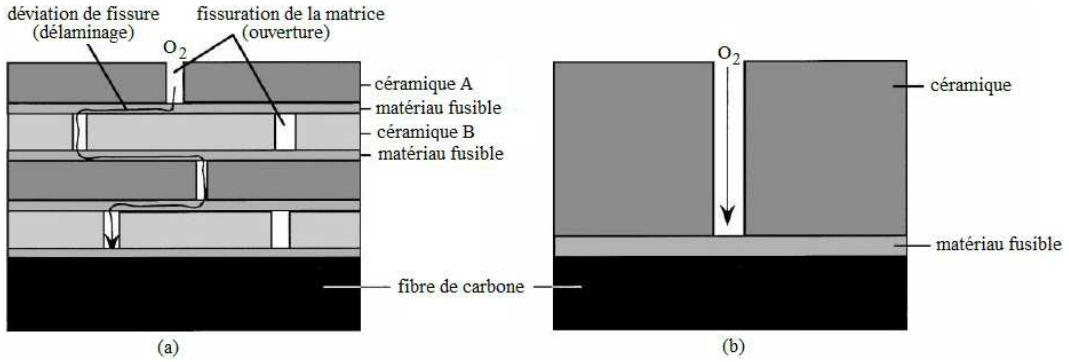

FIGURE 1.34 – *Représentation schématique de la propagation d'une fissure et du chemin de diffusion de l'oxygène (a) dans un composite à matrice multicouches et (b) dans un composite à matrice monolithe [Lamouroux 99].*

Autocicatrisation

De nombreux auteurs ont montré l'amélioration des propriétés mécaniques et de la durée de vie à chaud apportée par la matrice autocicatrisante.

Zhu *et al.* ont ainsi effectué différents essais mécaniques, d'une part sur des composites SiC/SiC « standard » élaborés par CVI avec un renfort en fibres Nicalon, et d'autre part sur des composites à matrice chargée en bore [Zhu 98, Mizuno 98]. La figure 1.35 montre notamment une nette amélioration de la durée de vie à 1300°C sous air ; les résultats sont également meilleurs en fatigue (fig1.36).

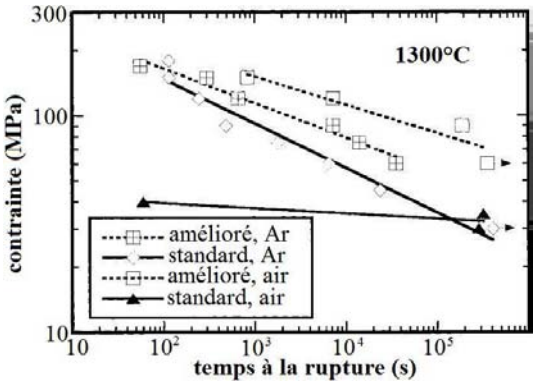

FIGURE 1.35 – *Durées de vie à 1300°C sous air et sous argon de composites SiC/SiC standard ou à matrice chargée en bore [Zhu 98].*

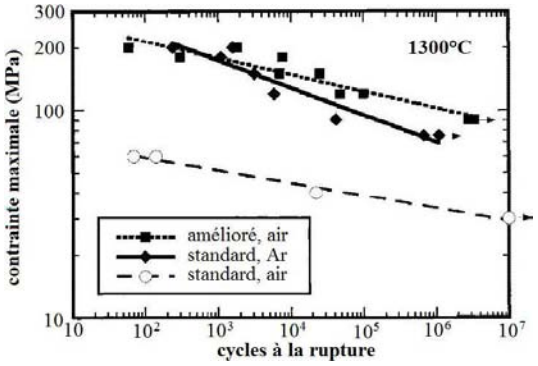

FIGURE 1.36 – *Fatigue cyclique à 1300°C sous air et sous argon sur composites SiC/SiC standard ou à matrice chargée en bore [Zhu 98].*

Les essais de traction à chaud indiquent une diminution du module et une augmentation de la ductilité, mais la contrainte à rupture est inchangée (fig.1.37).

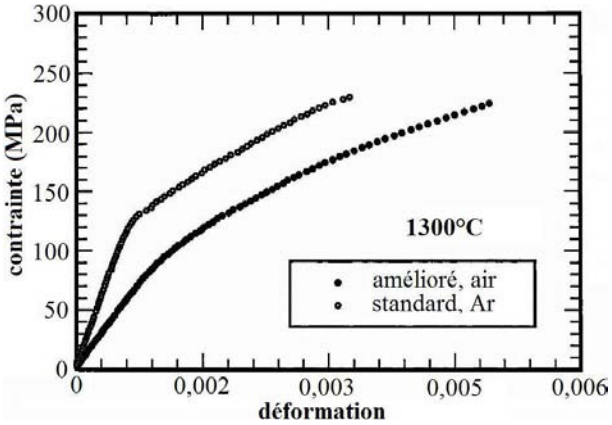

FIGURE 1.37 – *Essais de traction à 1300°C, sous argon pour le composite SiC/SiC standard et sous air pour le composite chargé en bore [Zhu 98].*

Enfin, l'utilisation d'une matrice multiséquencée contenant des phases borées permet de conjuguer les propriétés de déviation de fissures et d'autocicatrisation (fig.1.38). Plusieurs études ont montré l'efficacité de ce type de protection, qui rend le matériau à la fois plus tenace et plus résistant vis-à-vis de l'oxydation.

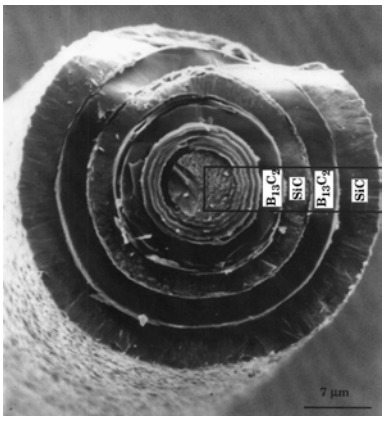

FIGURE 1.38 – *Micrographie électronique d'une matrice multiséquencée déposée sur une fibre de carbone [Lamouroux 99].*

Les durées de vie à chaud sous air des composites à matrice multiséquencée Si-B-C sont nettement augmentées par rapport à celles des composites SiC/SiC standard [Carrere 96, Forio 00, Dambrine 00].

Autres types de CMC

Le tableau 1.6 indique les propriétés mécaniques courantes de CMC autres que les SiC/SiC obtenus par CVI, notamment ceux obtenus par PIP ou RMI [Mühlratzer 99]. Les propriétés mécaniques des CMC obtenus par voie liquide sont nettement inférieures à celles des CMC obtenus par voie gazeuse.

Tableau 1.6 – *Caractéristiques physiques de quelques composites 2D à matrice SiC [Mühlratzer 99].*

Voie d'élaboration		CVI	CVI	PIP	RMI
Composite obtenu		SiC/SiC	C/SiC	C/SiC	C-C/SiC
Proportion de fibres	% vol.	42 - 47	42 - 47	42 - 47	55 - 65
Densité		2,3 - 2,5	2,1 - 2,2	1,7 - 1,8	1,8 - 1,95
Porosité	%	10 - 15	10 - 15	15 - 20	2 - 5
Contrainte à rupture en traction	MPa	280 - 340	300 - 320	240 - 270	120 - 190
Déformation ductile	%	0,5 - 0,7	0,6 - 0,9	0,8 - 1,1	0,2 - 0,35
Module élastique	GPa	190 - 210	90 - 100	60 - 80	50 - 70
Contrainte à rupture en flexion	MPa	450 - 550	450 - 500	330 - 370	200 - 290
Contrainte à rupture en compression	MPa	600 - 650	450 - 500	430 - 450	210 - 320

Conclusion du chapitre

Les CMC possèdent une faible densité, des propriétés mécaniques intéressantes sur une large gamme de température, et peuvent résister à l'oxydation. Ces propriétés remarquables en font des matériaux de choix pour remplacer les superalliages lourds et à bas point de fusion dans les moteurs aéronautiques.

Les CMC présentent un comportement non fragile et une certaine tolérance aux dommages. Ces propriétés exceptionnelles pour un matériau céramique sont atteintes notamment grâce à l'interphase, qui permet la déviation des fissures matricielles. Les fibres SiC comme les fibres de carbone étant sensibles à l'oxydation à partir d'une certaine température, une protection est nécessaire au sein de la matrice. Elle peut être apportée par l'introduction de charges à base de bore, susceptibles de former un verre pour limiter la pénétration de l'oxygène dans le composite. L'utilisation de telles charges fonctionnelles permet de rendre la matrice autocicatrisante et d'améliorer les propriétés mécaniques du composite en température et sous atmosphère oxydante.

Les CMC peuvent être produits par différents procédés d'élaboration ; le choix du procédé dépend de la nature des constituants, des propriétés recherchées, mais également du rapport qualité/prix selon l'application visée. Les techniques d'élaboration les plus répandues sont la voie gazeuse et la voie liquide. Le procédé CVI est bien maîtrisé pour les matrices carbone et SiC, mais il est lent et onéreux. Le procédé par voie liquide type PIP offre une plus grande souplesse au niveau de la composition de la matrice et des conditions opératoires, mais il conduit à une matrice de moindre qualité ; de plus, il nécessite un grand nombre d'opérations.

L'objectif de ces travaux est la mise en place d'un procédé d'élaboration par voie liquide innovant. L'utilisation de charges réactives doit permettre de réduire le temps d'élaboration pour aboutir à un composite bas coût. Dans le cadre du programme NaCoMat, l'influence de l'affinement de la microstructure de la matrice sur les propriétés a également été étudiée.

Dans le but de définir un procédé bas coût, un renfort en fibres Nicalon a été choisi pour ces travaux. L'utilisation de ces fibres relativement peu onéreuses impose une contrainte importante : le procédé d'élaboration ne doit pas faire intervenir de traitement thermique à une température supérieure à 1100°C. Les fibres Nicalon sont en effet dégradées au-delà de cette température.

La suite de ce mémoire est divisée en trois grands axes. La sélection de charges réactives adaptées à la problématique est présentée au chapitre 2. Les prises de volume engendrées par l'oxydation des charges réactives sont souvent élevées, mais les oxydes céramiques ont généralement de faibles propriétés mécaniques. C'est pourquoi il a été

décidé de s'intéresser à la nitruration des charges réactives plutôt qu'à leur oxydation. Il a donc fallu identifier des charges réactives dont la nitruration sous azote se produit à une température inférieure ou égale à 1100°C.

L'élaboration de matrices monolithiques et de composites est développée au chapitre 3. La première étape du procédé d'élaboration de composites est l'introduction dans la préforme des poudres sélectionnées, qui sont mises en suspension avant d'être imprégnées. Un traitement thermique doit ensuite permettre la nitruration de la charge réactive à une température inférieure ou égale à 1100°C. Enfin, une étape de densification par un précurseur polymère peut être envisagée pour apporter plus de cohésion à la matrice et réduire sa porosité.

La matrice peut donc être constituée d'une phase réfractaire issue de la nitruration des charges réactives ; du résidu céramique de la pyrolyse d'un précurseur polymère ; et enfin d'une phase borée destinée à assurer l'autocicatrisation. Les matériaux obtenus sont ainsi complexes en raison du nombre de phases coexistantes. L'oxydation et le comportement mécanique de ces matériaux sont décrits au chapitre 4.

2

Sélection des charges réactives

Sommaire

2.1 Critères de sélection 51
2.2 Évaluation de la réactivité d'une charge 53
2.3 Nitruration du diborure d'aluminium 55
2.3.1 Prise de volume théorique 55
2.3.2 Étude de la nitruration d'une poudre de AlB_2 57
2.4 Nitruration du disiliciure de titane 60
2.4.1 Prise de volume théorique 60
2.4.2 Aspect thermodynamique 63
2.4.3 Étude de la nitruration d'une poudre de $TiSi_2$ 66
2.5 Broyage des poudres commerciales 83
2.6 Nitruration des poudres broyées 94
Conclusion 99

Ce chapitre présente la sélection des charges réactives utilisées dans le cadre de ces travaux. Différents critères ont permis d'identifier des charges répondant au mieux aux contraintes imposées par l'application visée. La nitruration de ces charges a été étudiée par des analyses thermogravimétriques associées à des observations microscopiques et des diffractions de rayons X. L'aspect thermodynamique de cette nitruration est également abordé. Enfin, le broyage de ces charges a permis d'obtenir des poudres submicroniques et de mettre en évidence un effet de taille sur leur réactivité.

2.1 Critères de sélection

Les charges réactives destinées à l'élaboration de CMC doivent être choisies avec soin. Plusieurs critères sont à prendre en compte pour évaluer l'intérêt d'une charge réactive :

- l'atmosphère gazeuse envisagée ;
- la température de réactivité de la charge sous cette atmosphère ;
- la nature des nouvelles phases formées par la réaction ;
- la prise de volume engendrée par la formation de ces nouvelles phases ;
- le prix commercial de la charge réactive.

Pour les raisons décrites au paragraphe 1.3.2, la réaction choisie pour les charges réactives est leur nitruration sous azote. Quand un précurseur précéramique est présent lors de la nitruration d'une charge réactive, il faut également envisager la possibilité d'une réactivité de cette charge avec le résidu solide ou les gaz de pyrolyse du précurseur.

Le choix d'utiliser pour ce programme un renfort en fibres Nicalon limite considérablement la température maximale de nitruration. Ces fibres ne peuvent en effet pas supporter de traitement thermique à une température supérieure à 1100°C (§1.1.2 et §1.4.2), ce qui impose une élaboration à des températures modérées. La nitruration des charges réactives doit donc avoir lieu au maximum à 1100°C, en cherchant de plus à minimiser la durée d'exposition des préformes à cette température.

La valeur de la prise de volume engendrée par la nitruration d'une charge réactive est également un critère déterminant, puisque c'est sur cette prise de volume que repose tout l'intérêt de l'utilisation de charges réactives. Elle peut être calculée en mesurant les volumes des échantillons par pycnométrie hélium avant et après nitruration, ou plus simplement déduite de la prise de masse mesurée. En effet, une fois la réaction de nitruration identifiée, il est possible de déterminer les prises de masse et de volume maximales théoriques à partir des coefficients stœchiométriques de la réaction et des densités des différentes espèces mises en jeu. En outre, il est également possible de déterminer un avancement de la réaction en rapportant la prise de masse mesurée expérimentalement à la prise de masse maximale théorique calculée pour la réaction considérée.

L'exemple théorique simple de la nitruration totale d'un élément A en son nitrure AN_x peut s'écrire ainsi :

$$A_{(s)} + \frac{x}{2} N_{2\,(g)} \longrightarrow AN_{x\,(s)}$$

Les prises de masse et de volume maximale théorique associées à cette nitruration sont données par les formules suivantes :

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{max. th.}} = x \cdot \frac{M_N}{M_A}$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max. th.}} = \frac{d_A}{d_{AN_x}} \cdot \left(1 + x \cdot \frac{M_N}{M_A}\right) - 1$$

avec :
- $M_N = 14,01 g/mol$: masse molaire de l'azote,
- M_A : masse molaire de l'élément A,
- d_A : densité de l'élément A,
- d_{AN_x} : densité du nitrure AN_x.

La prise de volume maximale théorique est donc d'autant plus importante que les rapports $\frac{d_A}{d_{AN_x}}$ et $\frac{M_{AN_x}}{M_A} = 1 + x \cdot \frac{M_N}{M_A}$ sont élevés. En d'autres termes, les caractéristiques d'une charge réactive intéressante sont une densité élevée et une masse molaire faible, avec une nitruration aboutissant à un nitrure riche en azote et de densité faible.

Ces équations deviennent plus complexes quand la charge réactive est un composé, car la nitruration entraîne alors la formation de plusieurs produits ; mais ces remarques restent valables de manière générale.

Greil *et al.* ont inventorié de nombreuses charges réactives dont les prises de volume atteignent des valeurs très intéressantes (tab.1.4) [Greil 95, Greil 98]. Ces auteurs n'ont toutefois pas eu à tenir compte d'une limite de température, et les températures de nitruration des charges qu'ils présentent sont presque toujours très supérieures à 1100°C. Ainsi, la nitruration totale du bore s'accompagne d'une prise de volume de 138% ; mais elle nécessite une température très largement supérieure à 1100°C. Wang *et al.* ont par exemple utilisé le bore comme charge réactive en le nitrurant sous azote à 1800°C [Wang 10].

$$B_{(s)} + \frac{1}{2} N_{2\,(g)} \longrightarrow BN_{(s)} \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max. th.}} = 137,7\%$$

De plus, pour une charge réactive donnée, la prise de volume est généralement plus élevée pour son oxydation que pour sa nitruration. Par exemple, l'oxydation totale du silicium donne une prise de volume de 97%, mais sa nitruration seulement 22% :

$$Si_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2\,(g)} \longrightarrow SiO_{2\,(s)} \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max. th.}} = 96,7\%$$

$$3\ Si_{(s)} + 2\ N_{2\ (g)} \longrightarrow Si_3N_{4\ (s)} \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{max.\ th.} = 21,6\%$$

Or les oxydes sont généralement des matériaux fragiles et ne correspondent donc pas à l'application visée pour ces travaux. Les charges réactives adaptées à cette application sont donc celles dont la nitruration a lieu à une température inférieure ou égale à 1100°C, avec une prise de volume intéressante.

2.2 Évaluation de la réactivité d'une charge

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est un moyen particulièrement adapté pour évaluer la réactivité d'une charge réactive potentielle. Elle permet en effet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon sous différentes atmosphères (N_2, Ar, O_2, air, vide), en fonction de la température ou en fonction du temps à une température donnée. En chauffant une charge réactive sous atmosphère d'azote, la nitruration est révélée par une augmentation de la masse due à la fixation d'atomes d'azote. L'avancement de la nitruration peut ainsi être suivi en fonction du temps ou de la température.

Un traitement thermique « standard » a été défini pour la nitruration des charges réactives en ATG, afin de pouvoir comparer de manière rigoureuse la nitruration des différentes poudres présentées dans cette étude. Environ 50mg de poudre sont déposés dans un creuset en alumine, qui est ensuite introduit dans un analyseur thermogravimétrique (Setaram TAG24). Après avoir obtenu progressivement un vide secondaire, un premier traitement thermique à 500°C sous balayage d'argon permet d'effectuer une désorption de la poudre et d'éviter ainsi de mesurer une perte de masse parasite au début du traitement sous azote. En effet, des molécules peuvent être adsorbées en quantité non négligeable à la surface des grains, notamment dans le cas des poudres broyées avec un solvant. Pour l'étape de nitruration proprement dite, l'argon est évacué et remplacé par de l'azote. L'échantillon est ensuite chauffé depuis la température ambiante jusqu'à 1100°C à une vitesse de chauffe constante : 5°C/min. Il est alors maintenu à 1100°C pendant 5 heures, puis refroidi à une vitesse de 10°C/min jusqu'à la température ambiante.

La diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier les phases cristallisées dans un échantillon. C'est donc un moyen de caractérisation intéressant pour déterminer les produits de la nitruration d'une charge réactive. De plus, les prises de volume théoriques indiquées dans ce mémoire sont calculées en prenant en compte les densités indiquées par les fiches JCPDS correspondant aux phases identifiées par DRX. Les analyses par DRX ont été effectuées avec un diffractomètre Siemens D5000 dans le montage de Bragg-Brentano, en utilisant la radiation Kα du cuivre. La plupart des

diffractogrammes ont été enregistrés pour un angle de déviation 2θ de 10° à 90°, avec un pas de 0,04° et un temps de comptage de 4s par pas.

Des essais de nitruration ont été effectués dans un premier temps avec le titane, charge réactive fréquemment mentionnée dans la littérature et disponible au laboratoire. Le diagramme de phase Ti-N indique en outre qu'il est possible de former à 1100°C son nitrure le plus riche en azote : TiN (fig.2.1) [Massalski 90].

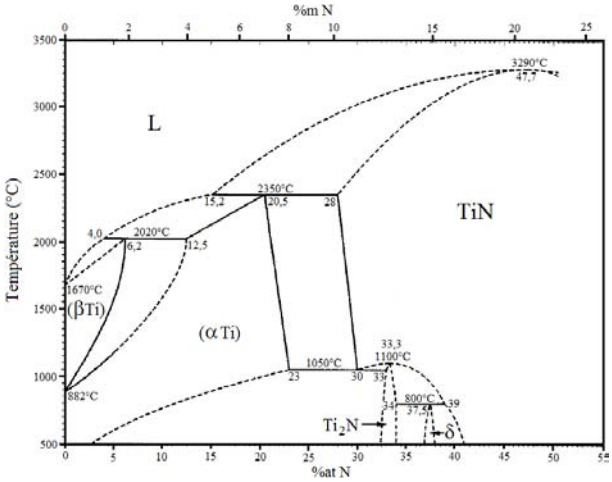

FIGURE 2.1 – *Diagramme de phase titane - azote [Massalski 90].*

Une poudre micronique de titane α (Koch-Light, pureté > 99,5%) a ainsi été utilisée pour effectuer l'ATG sous azote présentée à la figure 2.2.

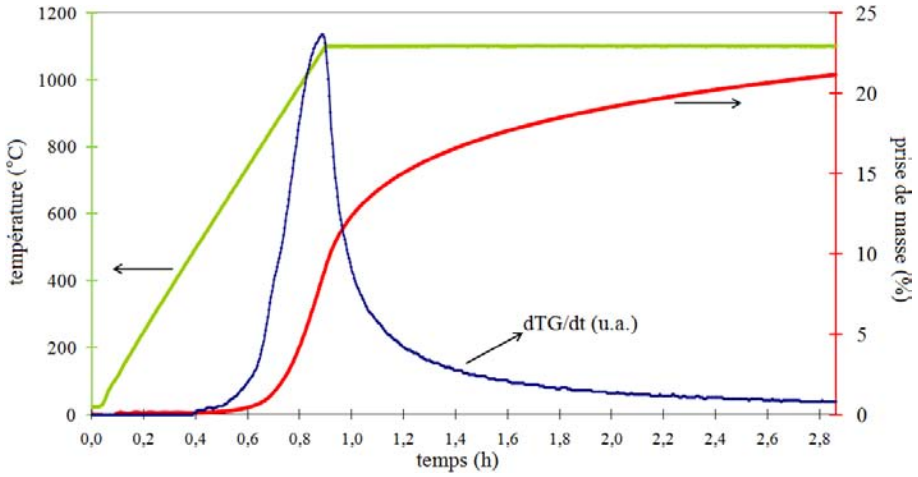

FIGURE 2.2 – *ATG sous atmosphère d'azote effectuée sur une poudre de titane micronique.*

Le titane présente bien une réactivité sous azote dans cette gamme de température : la prise de masse commence dès 600°C, et atteint 21,0% après 2h de palier à 1100°C. Les prises de masse et de volume théoriques pour la nitruration totale du titane sont

données par les équations suivantes :

$$Ti_{(s)} + \frac{1}{2} N_{2\ (g)} \longrightarrow TiN_{(s)}$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{max.\ th.} = 29,3\% \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{max.\ th.} = \mathbf{8,1}\%$$

Le rapport de la prise de masse mesurée expérimentalement à la valeur maximale théorique permet de calculer que 70% de cette poudre de titane sont nitrurés après 2h à 1100°C sous N_2. Malheureusement, même en cas de nitruration totale la prise de volume potentielle de cette charge réactive n'est que de 8,1%. Le titane ne présente donc qu'un intérêt très limité en tant que charge réactive. La recherche bibliographique et le calcul des prises de volumes maximales théoriques des charges réactives envisagées ont permis de relever deux autres charges potentiellement intéressantes : le disiliciure de titane ($TiSi_2$) et le diborure d'aluminium (AlB_2).

2.3 Nitruration du diborure d'aluminium

2.3.1 Prise de volume théorique

Le diborure d'aluminium (AlB_2) est un composé défini à fusion non congruente. Un seul groupe de recherche a publié des résultats sur sa nitruration [Zhang 02a, Zhang 02b, Zhang 02c].

Le diagramme binaire aluminium - bore indique qu'à 972°C, AlB_2 se décompose en aluminium liquide et en un composé riche en bore : AlB_{12} (fig.2.3) [Okamoto 06]. Cette fusion s'accompagne d'une première prise de volume :

$$AlB_{2\ (s)} \longrightarrow \frac{5}{6} Al_{(l)} + \frac{1}{6} AlB_{12\ (s)} \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{max.\ th.} = 21,4\%$$

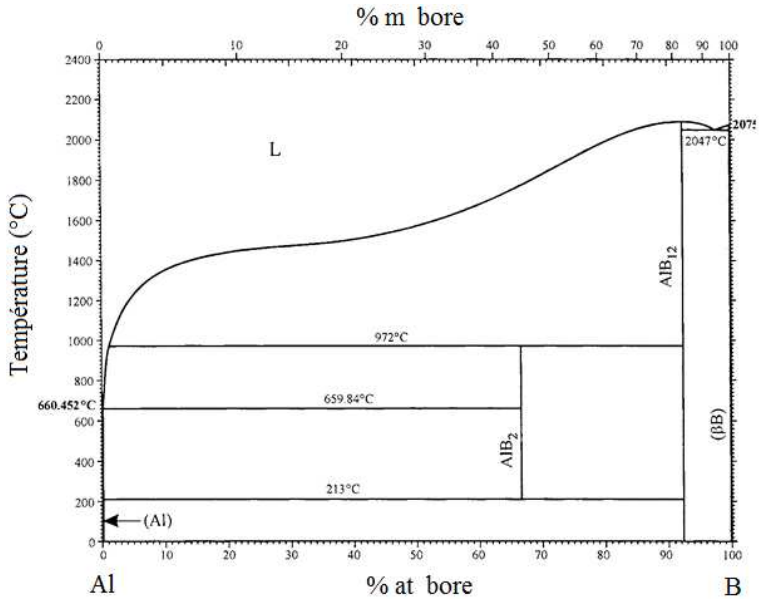

FIGURE 2.3 – *Diagramme de phase aluminium - bore [Okamoto 06].*

La nitruration de l'aluminium liquide est totale dans la gamme de température utilisée [Zheng 04], et donne lieu à une seconde prise de volume. Les prises de masse et de volume théoriques qui accompagnent la nitruration totale de l'aluminium sont les suivantes :

$$Al_{(l)} + \frac{1}{2}\,N_{2\,(g)} \longrightarrow AlN_{(s)} \qquad \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{max.\ th.} = 51,9\% \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{max.\ th.} = 25,7\%$$

L'aluminium seul est d'ailleurs utilisé comme charge réactive par certains auteurs, qui effectuent également la nitruration sous azote et à des températures modérées [Xie 06, Zhu 08a]. L'aluminium est toutefois extrêmement sensible à la présence d'oxygène ; même les traces d'impuretés contenues dans l'azote commercial sont susceptibles d'affecter la nitruration.

Le bilan global de la nitruration de AlB_2 en AlN et AlB_{12} peut donc être exprimé ainsi :

$$AlB_{2\,(s)} + \frac{5}{12}\,N_{2\,(g)} \longrightarrow \frac{5}{6}\,AlN_{(s)} + \frac{1}{6}\,AlB_{12\,(s)}$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{max.\ th.} = \frac{5\,M_{AlN} + M_{AlB_{12}}}{6\,M_{AlB_2}} - 1 = 24,0\%$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{max.\ th.} = \frac{d_{AlB_2}}{6\,M_{AlB_2}} \cdot \left(\frac{5\,M_{AlN}}{d_{AlN}} + \frac{M_{AlB_{12}}}{d_{AlB_{12}}}\right) - 1 = \mathbf{35,4}\%$$

La prise de volume potentielle est intéressante : elle est de 35,4%. La formation des deux nitrures AlN et BN donnerait une prise de volume beaucoup plus importante :

125,3%. Mais Zhang *et al.* indiquent que des températures de l'ordre de 1600°C sont nécessaires pour nitrurer totalement AlB_2 [Zhang 02b, Zhang 02c].

Par ailleurs, la présence dans la matrice de la phase borée AlB_{12} est potentiellement intéressante pour l'autocicatrisation (§1.4.1). Cet aspect sera étudié au paragraphe 4.1.

2.3.2 Étude de la nitruration d'une poudre de AlB_2

Une poudre de AlB_2 a été approvisionnée chez Cerac. L'observation microscopique (microscope électronique à balayage Quanta 400 FEG, FEI) de cette poudre révèle des grains dont la taille peut atteindre quelques dizaine de microns (fig.2.4).

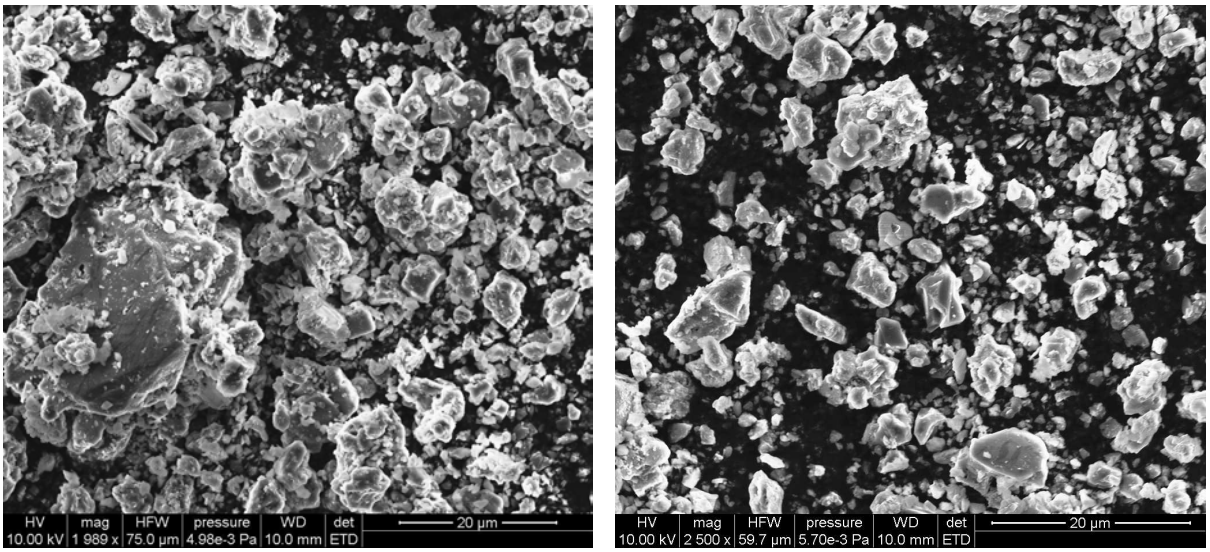

Figure 2.4 – *Micrographies électroniques de la poudre commerciale de AlB_2.*

Les surfaces spécifiques des différentes poudres utilisées dans ces travaux ont été déterminées par adsorption d'azote à 77K (méthode BET : Brunauer, Emett et Teller), avec un analyseur ASAP 2010 (Micromeritics). Les échantillons ont été dégazés pendant 4h à 220°C sous vide immmédiatement avant les mesures. Une surface spécifique de 2,5 m^2/g a ainsi été mesurée pour la poudre commerciale de AlB_2. L'incertitude sur les mesures de surface spécifique est de 10%.

Cette poudre a également été analysée par DRX (fig.2.5). Outre la phase AlB_2 cristallisée, la présence d'aluminium libre est signalée par des pics d'intensité non négligeable. Des traces d'alumine Al_2O_3 α sont également détectées.

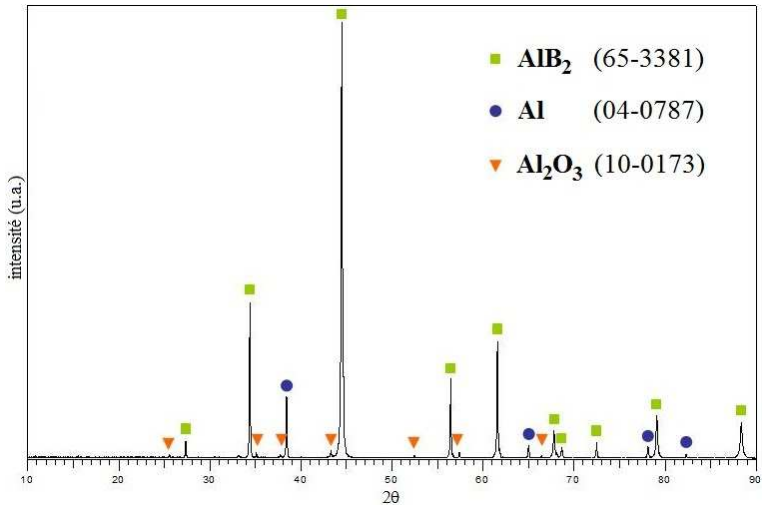

FIGURE 2.5 – *Diffractogramme de rayons X de la poudre commerciale de AlB_2.*

Un traitement thermique sous argon a été effectué sur cette poudre afin de valider la décomposition de AlB_2 en Al et AlB_{12}. Zhang *et al.* évoquent en effet une phase riche en bore de stœchiométrie légèrement différente : $Al_{1,67}B_{22}$ [Zhang 02b]. Une analyse par DRX a été réalisée après avoir exposé la poudre à 1100°C pendant 30min sous balayage d'argon (fig.2.6). Les pics correspondant à la phase AlB_2 ont bien disparu, et sont remplacés par les pics des phases Al et AlB_{12} β. La phase alumine est toujours présente. Les pics de la phase AlB_{12} sont de faible intensité et positionnés aux mêmes angles de diffraction que ceux donnés par les fiches JCPDS des phases $Al_{1,67}B_{22}$ (39-0426) et bore (31-0206). Une analyse par DRX effectuée avec un comptage élevé (diffractomètre Bruker D8 Advance, temps de comptage de 106s/pas et pas de 0,005°) a permis de comparer les intensités relatives des pics pour affirmer avec certitude qu'il s'agit bien de la phase AlB_{12}.

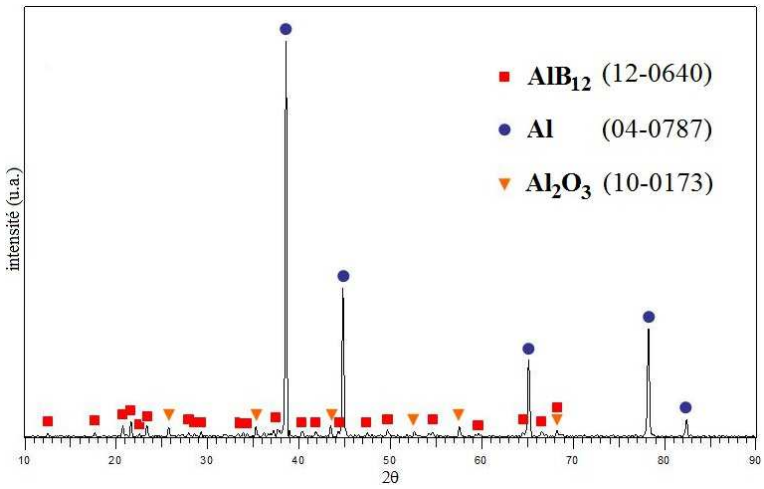

FIGURE 2.6 – *Diffractogramme de rayons X de la poudre commerciale de AlB_2 après traitement thermique à 1100°C sous argon.*

La nitruration de la poudre commerciale de AlB_2 a été suivie au cours d'une ATG standard (fig.2.7). La figure 2.8 montre l'évolution entre 600 et 1100°C de la prise de masse et de sa dérivée en fonction de la température. La prise de masse est tout d'abord très faible avant que la température de décomposition de AlB_2 soit atteinte. Deux pics de la vitesse de prise de masse sont ensuite observés : à 1020°C et 1050°C. La prise de masse augmente alors très rapidement, puis évolue peu lors du palier à 1100°C. Elle est de 21,7% après 5h à 1100°C, ce qui est une valeur relativement proche de la valeur théorique de 24,0% calculée pour la nitruration de AlB_2 pur en AlN et AlB_{12}. Une nitruration très longue à 1100°C permet d'ailleurs de dépasser légèrement cette valeur de 24,0%, en raison de la présence d'aluminimum libre dans la poudre commerciale (annexe A.2).

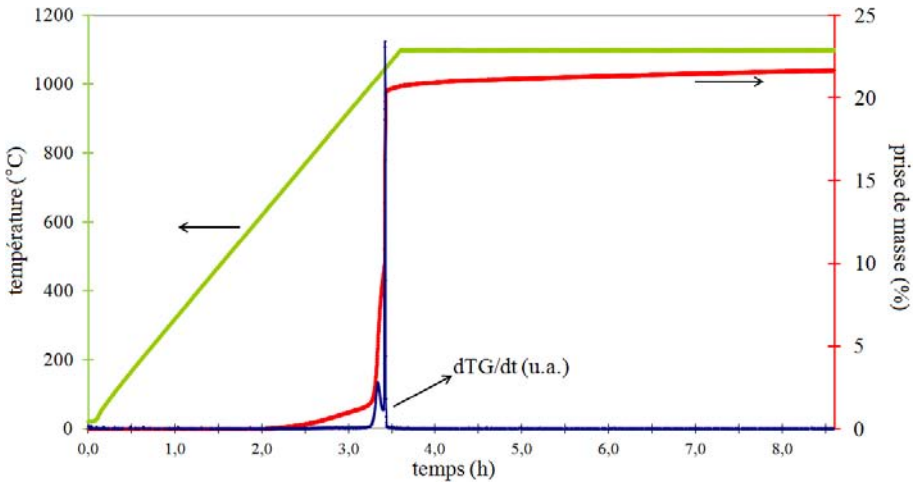

FIGURE 2.7 – *ATG sous azote de la poudre commerciale de AlB_2.*

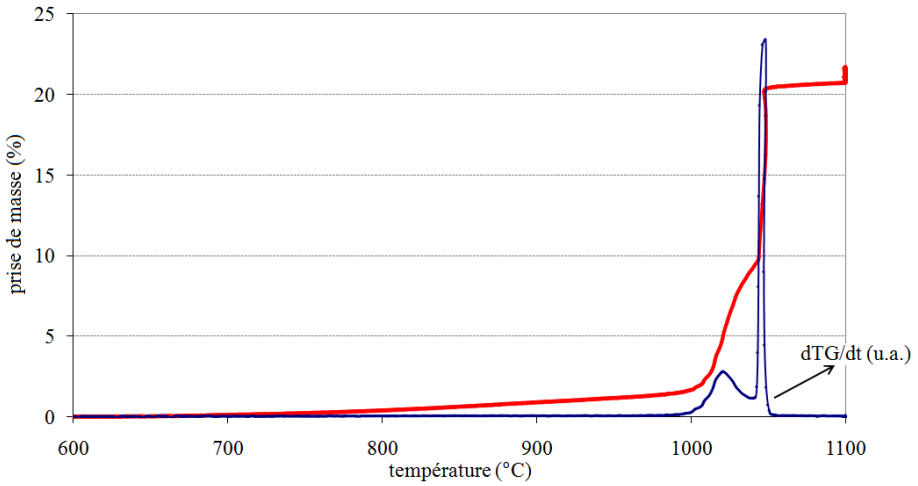

FIGURE 2.8 – *ATG sous azote de la poudre commerciale de AlB_2.*

Une analyse par DRX a été effectuée à l'issue de cette ATG (fig.2.9). Les pics correspondant aux phases AlN et AlB_{12} sont bien visibles ; ceux de la phase AlB_2 n'apparaissent plus.

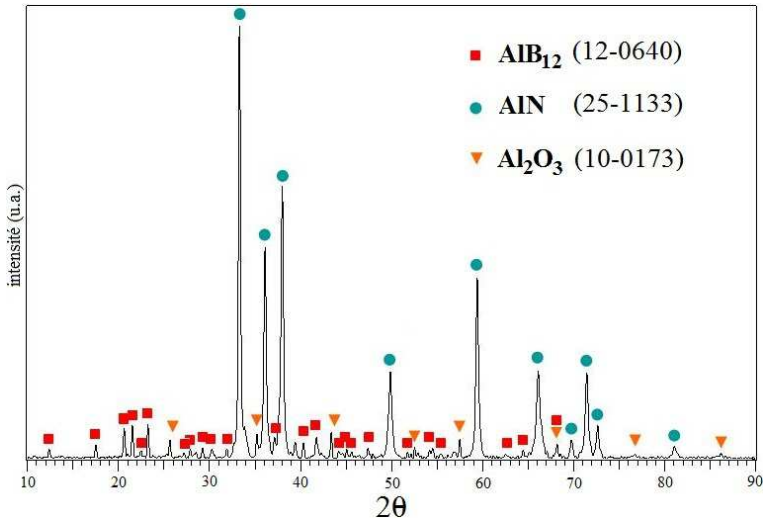

FIGURE 2.9 – *Diffractogramme de rayons X après nitruration de la poudre commerciale de AlB_2 à 1100°C sous N_2.*

En outre, une ATG à 1100°C sous azote a été effectuée sur une poudre commerciale de AlB_{12} (annexe A.3). La très faible prise de masse observée confirme l'impossibilité d'obtenir le nitrure BN à cette température.

Enfin, une ATG de la poudre de AlB_2 a été effectuée avec un palier de nitruration à 1300°C (annexe A.4). La prise de masse est comparable à celle obtenue avec un palier à 1100°C, une température encore plus élevée est donc bien nécessaire pour former du BN.

2.4 Nitruration du disiliciure de titane

2.4.1 Prise de volume théorique

Le disiliciure de titane ($TiSi_2$) fait partie des charges réactives proposées par Greil pour l'élaboration de céramiques monolithiques [Greil 95, Greil 98]. C'est un composé défini à fusion congruente, stable jusqu'à 1540°C (fig.2.10) [Hansen 58].

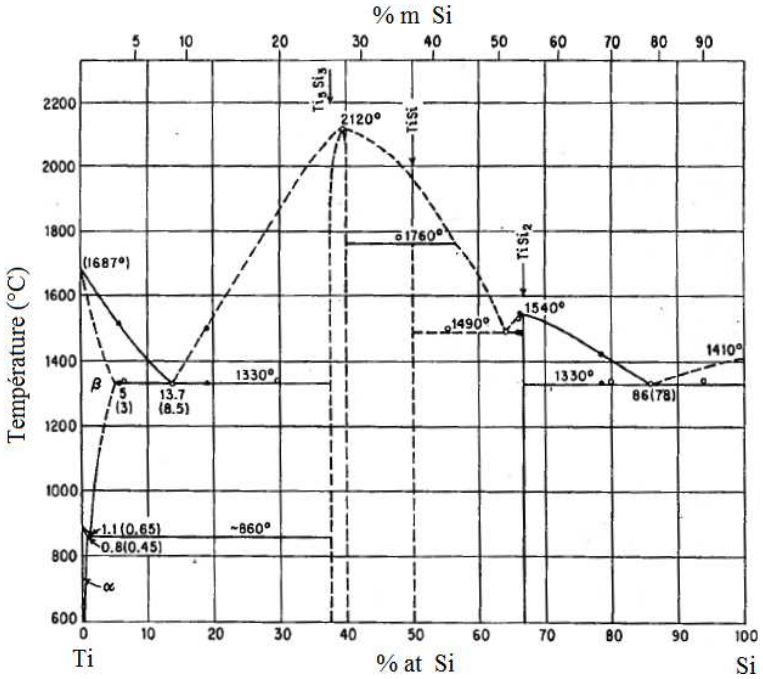

FIGURE 2.10 – *Diagramme de phase silicium - titane [Hansen 58].*

La nitruration totale du $TiSi_2$ en TiN et Si_3N_4 entraîne une prise de masse maximale théorique de presque 60% :

$$TiSi_{2\ (s)} + \frac{11}{6}\,N_{2\ (g)} \longrightarrow TiN_{(s)} + \frac{2}{3}\,Si_3N_{4\ (s)}$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{max. th.}} = \frac{3\,M_{TiN} + 2\,M_{Si_3N_4}}{3\,M_{TiSi_2}} - 1 = 49,4\%$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max. th.}} = \frac{d_{TiSi_2}}{M_{TiSi_2}} \cdot \left(\frac{M_{TiN}}{d_{TiN}} + \frac{2}{3}\frac{M_{Si_3N_4}}{d_{Si_3N_4}}\right) - 1 = \mathbf{59,8}\%$$

Toutefois, les auteurs ayant travaillé sur la nitruration du $TiSi_2$ indiquent que seule une nitruration partielle en TiN et Si peut être atteinte à 1100°C [Ade 03, Córdoba 08]. La prise de volume maximale théorique associée à cette nitruration partielle est de 39,4%.

$$TiSi_{2\ (s)} + \frac{1}{2}\,N_{2\ (g)} \longrightarrow TiN_{(s)} + 2\,Si_{(s)}$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{max. th.}} = \frac{M_{TiN} + 2\,M_{Si}}{M_{TiSi_2}} - 1 = 13,5\%$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max. th.}} = \frac{d_{TiSi_2}}{M_{TiSi_2}} \cdot \left(\frac{M_{TiN}}{d_{TiN}} + \frac{2\,M_{Si}}{d_{Si}}\right) - 1 = \mathbf{39,4}\%$$

Ade *et al.* ont aussi mesuré l'évolution de la prise de masse sous azote d'une poudre de $TiSi_2$ en fonction de la température (fig.2.11) [Ade 03]. La première augmentation de masse correspond à la formation de TiN et la seconde à la formation de Si_3N_4.

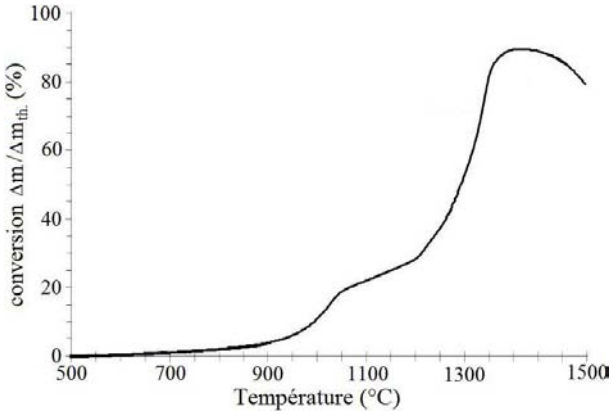

FIGURE 2.11 – *ATG sous azote d'une poudre de $TiSi_2$ ($d_{50} < 2\mu m$) [Ade 03].*

Cordoba *et al.* ont également constaté une nitruration du $TiSi_2$ en deux étapes, avec une prise de masse importante vers 1300°C [Córdoba 08]. De manière analogue, Han *et al.* ont nitruré du $TiSi_2$ sous azote et formé du TiN et du Si dans un premier temps ; ce silicium a ensuite permis de former du Si_3N_4 à plus haute température [Han 00].

Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec la nitruration du silicium seul. La littérature indique en effet que la nitruration d'une poudre de silicium micronique requiert des températures supérieures à 1100°C (fig.2.12 et 2.13) [MacKenzie 99, Chang 00, Zhu 05].

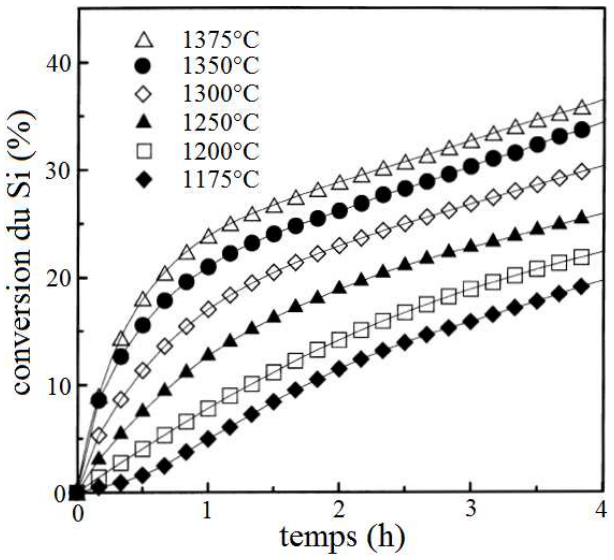

FIGURE 2.12 – *ATG sous azote à différentes températures effectuées avec une poudre micronique de silicium [Chang 00].*

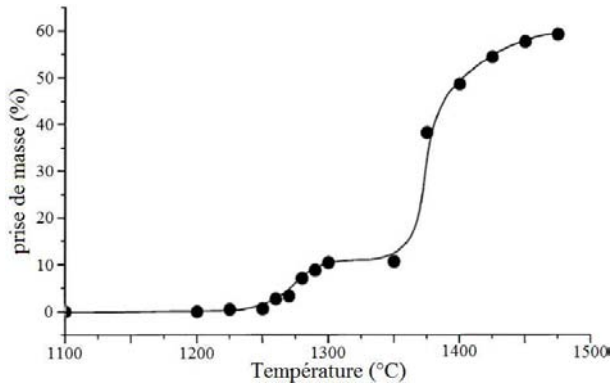

FIGURE 2.13 – *Variation de masse d'une poudre micronique de silicium chauffée sous balayage d'azote purifié [MacKenzie 99].*

Par ailleurs, la nitruration de couches minces de $TiSi_2$ a été étudiée dans le domaine de la microélectronique. La littérature décrit une migration des atomes de silicium créant des lacunes susceptibles d'être comblées par des atomes d'azote ; ce mécanisme entraîne la croissance d'une couche de TiN sur une couche de silicium [Wittmer 88, Kamgar 89, Pérez-Rigueiro 96].

2.4.2 Aspect thermodynamique

Indépendamment de l'aspect cinétique des réactions, l'évolution de la phase $TiSi_2$ en présence d'azote peut être prédite par la thermodynamique. Différents auteurs ont étudié le système ternaire Ti-Si-N dans une gamme de température proche de 1100°C ; les diagrammes ternaires qu'ils ont proposés sont rapportés dans ce paragraphe. Un des points de désaccord entre les auteurs concerne l'équilibre entre $TiSi_2$ et Si_3N_4.

Certains auteurs indiquent en effet une nitruration du $TiSi_2$ en TiN et Si vers 1100°C, avec un équilibre entre ces deux dernières phases. Ceci semble en accord avec les expériences de nitruration de $TiSi_2$ rapportées dans la littérature [Ade 03, Córdoba 08].

Ainsi, Beyers et Sinclair ont calculé le diagramme Ti-Si-N à 1000°C (fig.2.14) [Beyers 84]. L'existence de la conode TiN-Si a été confirmée par les expériences de Ting, toutefois à 900°C seulement [Ting 82]. En formant un mélange de TiN et de $TiSi_2$ en faisant réagir un mélange de poudres de Ti et de Si_3N_4, Borisov *et al.* ont également mis en évidence l'existence de conodes entre TiN et les siliciures de titane dont $TiSi_2$ [Borisov 78].

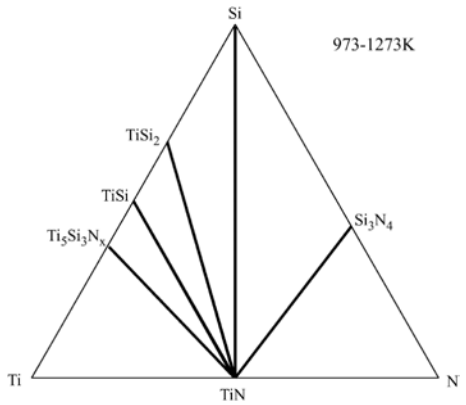

FIGURE 2.14 – *Diagramme de phases Ti-Si-N entre 700°C et 1000°C d'après Beyers et Sinclair [Beyers 84].*

Ce diagramme a été révisé par Sambasivan et Petuskey, qui ont proposé un diagramme à 1000°C différent mais comportant toujours les conodes $TiSi_2$-TiN et TiN-Si (fig.2.15) [Sambasivan 94].

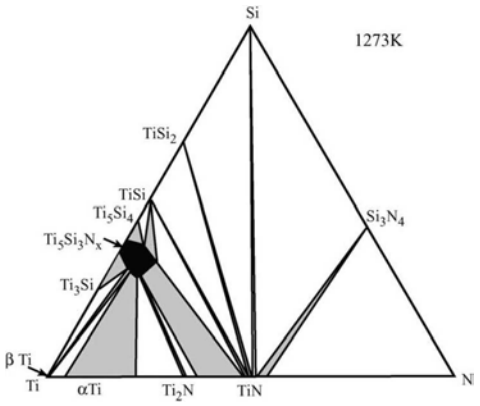

FIGURE 2.15 – *Diagramme de phases Ti-Si-N à 1000°C d'après Sambasivan et Petuskey [Sambasivan 94].*

À partir d'expériences sur différents couples de diffusion, Wakelkamp a tracé un diagramme à 1100°C ; les conodes $TiSi_2$-TiN et TiN-Si sont toujours présentes (fig.2.16) [Wakelkamp 91]. En particulier, le couple TiN-Si ne présentait pas de réaction après 100h de traitement sous vide à 1100°C.

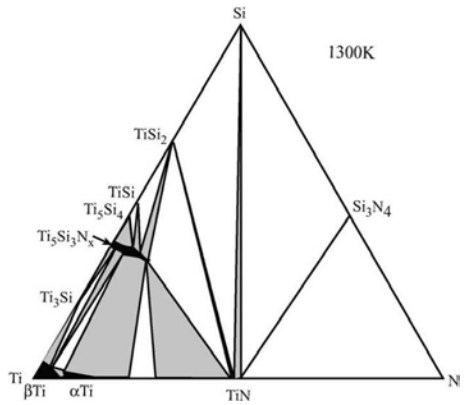

FIGURE 2.16 – *Diagramme de phases Ti-Si-N à 1100°C d'après Wakelkamp [Wakelkamp 91].*

D'autres auteurs ont cependant proposé des diagrammes prévoyant un comportement très différent pour la nitruration du $TiSi_2$. Ainsi, le diagramme Ti-Si-N à 1000°C tracé par Rogl et Schuster présente des conodes entre le $TiSi_2$ et les nitrures TiN et Si_3N_4 (fig.2.18) [Rogl 92]. D'après un tel diagramme, la nitruration du $TiSi_2$ donnerait donc directement et simultanément les nitrures TiN et Si_3N_4, sans formation de silicium libre.

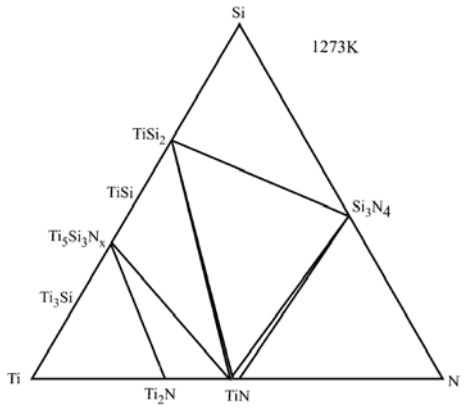

FIGURE 2.17 – *Diagramme de phases Ti-Si-N à 1000°C d'après Rogl et Schuster [Rogl 92].*

Paulasto *et al.* ont mené des expériences sur différents couples de diffusion, qui les ont conduits à un diagramme présentant également les conodes $TiSi_2$-TiN et $TiSi_2$-Si_3N_4 à 1100°C (fig.2.18) [Paulasto 95]. La formation de $TiSi_2$ a même été observée après 80h de traitement thermique à 1050°C sous vide pour le couple TiN-Si ; la couche de $TiSi_2$ qui est alors formée au-dessus du TiN_x peut retenir l'azote et du Si_3N_4 est formé si la pression partielle de $Si_{(g)}$ est suffisante.

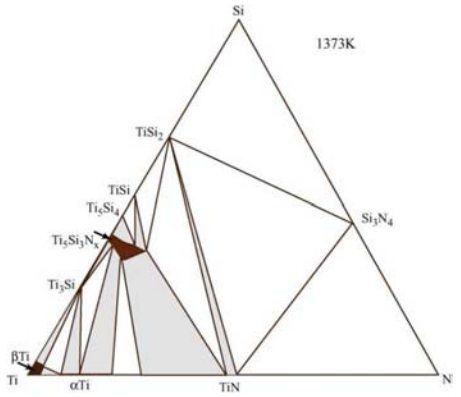

FIGURE 2.18 – *Diagramme de phases Ti-Si-N à 1100°C d'après Paulasto* et al. *[Paulasto 95].*

Enfin, d'après les calculs de Ma *et al.*, ces conodes existent même dès 800°C (fig.2.19) [Ma 05b].

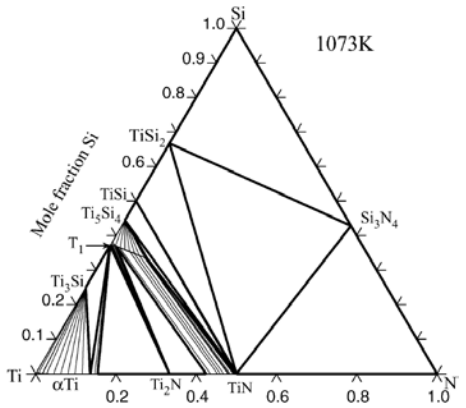

FIGURE 2.19 – *Diagramme de phases Ti-Si-N à 800°C d'après Ma* et al. *[Ma 05b].*

Les auteurs sont donc divisés sur l'existence des conodes TiN-Si et $TiSi_2$-Si_3N_4, qui ne peuvent pas coexister et qui déterminent le mécanisme de nitruration du $TiSi_2$. Afin de déterminer s'il est possible ou non de former les deux nitrures TiN et Si_3N_4 à 1100°C, la nitruration d'une poudre de $TiSi_2$ a été étudiée expérimentalement. Cette étude est décrite au paragraphe 2.4.3.

2.4.3 Étude de la nitruration d'une poudre de $TiSi_2$

Une poudre de $TiSi_2$ a été approvisionnée chez Neyco. Son observation microscopique permet de constater qu'elle est très grossière : la taille de certains grains atteint une centaine de microns (fig.2.20). Une surface spécifique très faible a été mesurée par la méthode BET : 0,33 m^2/g.

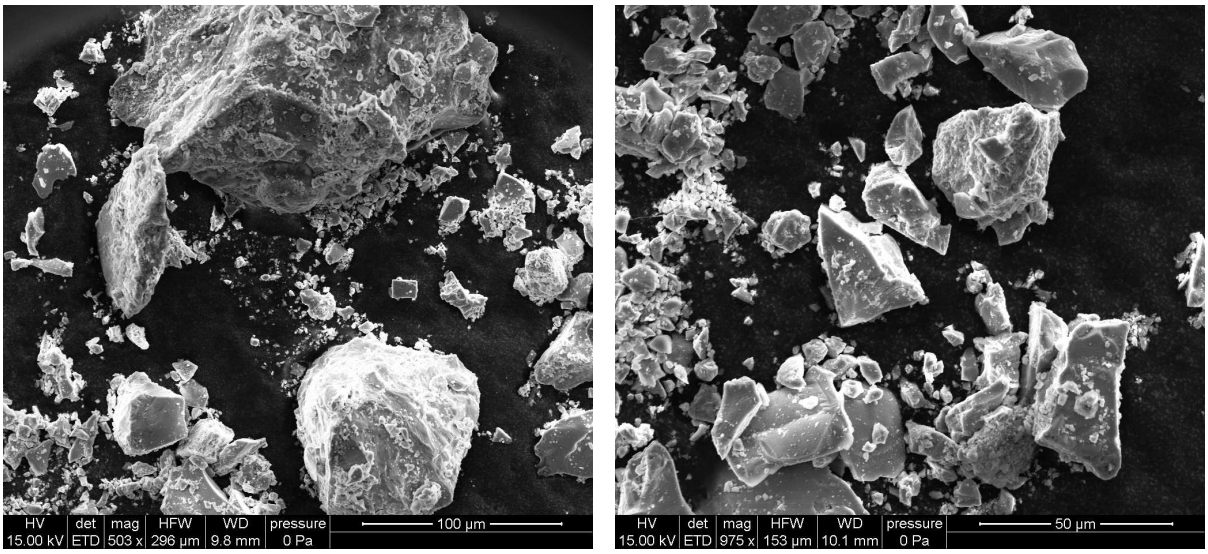

FIGURE 2.20 – *Micrographies électroniques de la poudre commerciale de $TiSi_2$.*

Le $TiSi_2$ existe sous deux formes cristallisées : une phase métastable C-49 et une phase stable C-54 [Beyers 85, Mattheiss 89]. Une analyse par DRX effectuée sur la

poudre commerciale a permis de constater qu'elle contient la phase C-54. Une phase de silicium libre est également détectée, ainsi que des traces de titane, de TiSi et de SiO_2 (fig.2.21).

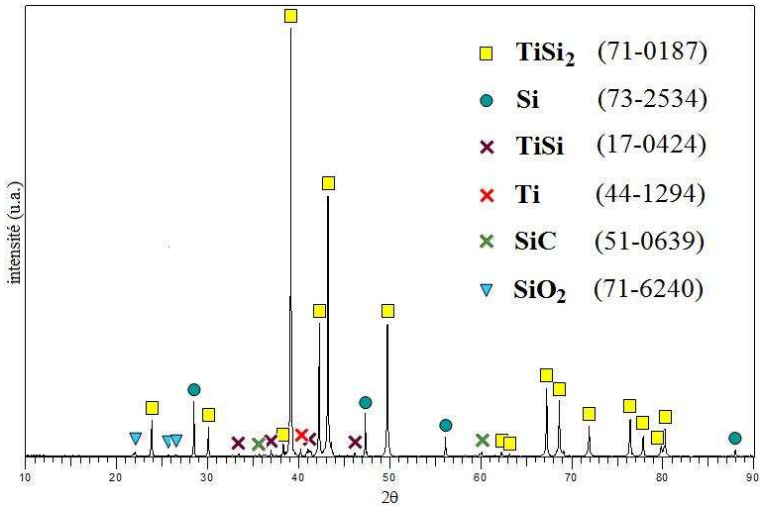

FIGURE 2.21 – *Diffractogramme de rayons X de la poudre commerciale de $TiSi_2$.*

L'application de la méthode RIR (relative intensity ratio) à ce diffractogramme a permis le calcul de la proportion relative de $TiSi_2$ et de silicium libre : cette poudre commerciale contient 91%m de $TiSi_2$ pour 9%m de silicium libre.

La prise de masse maximale théorique associée à la nitruration du $TiSi_2$ en TiN et Si est de 13,5%. En tenant compte du silicium libre contenu dans la poudre commerciale, la valeur à considérer est en fait de 12,4%. La prise de volume maximale est également plus faible que pour du $TiSi_2$ pur : 33,9%.

Les prises de masse et de volume maximales sont également modifiées dans le cas de la nitruration totale de cette poudre commerciale : elles sont respectivement de 50,9% et 54,4%.

La figure 2.22 présente la section de grains de cette poudre, préparés par polissage ionique (cross section polisher JEOL SM-09010). L'analyse dispersive en énergie (EDS) permet de cartographier la composition chimique d'un échantillon. Les phases identifiées par DRX ont ainsi pu être repérées, comme la silice ou le silicium libre qui sont situés dans des domaines bien distincts du $TiSi_2$; les interfaces nettes indiquent notamment l'absence de diffusion entre les domaines de $TiSi_2$ et de silicium libre, qui sont monophasés.

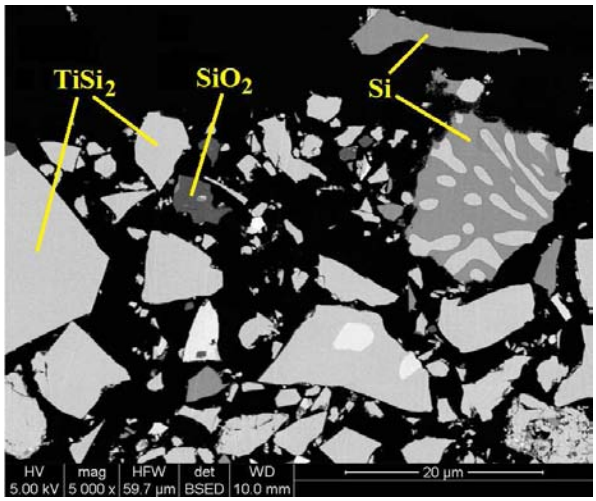

FIGURE 2.22 – *Micrographie électronique de la section polie de grains de poudre commerciale de $TiSi_2$.*

Une première ATG sous azote a été effectuée en chauffant cette poudre jusqu'à 1300°C avec une faible vitesse de montée en température : 2°C/min, afin de déterminer précisément les températures de réaction (fig.2.23).

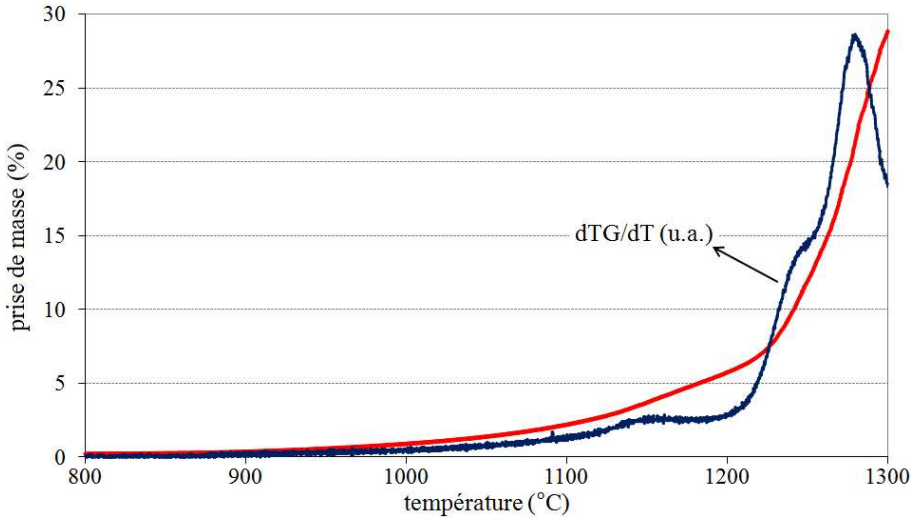

FIGURE 2.23 – *ATG sous azote de la poudre commerciale de $TiSi_2$.*

La courbe donnant la vitesse de prise de masse en fonction de la température affiche deux pics : à 1150°C et à 1280°C. Ces deux pics correspondent respectivement à la vitesse de formation maximale des nitrures TiN et Si_3N_4.

Une ATG standard à 1100°C sous azote a été effectuée avec cette poudre commerciale (fig.2.24). La prise de masse commence lentement vers 800°C, et accélère jusqu'au début du palier, quand la température atteint 1100°C. Elle est de 5,8% après 5h de palier à 1100°C ; un peu moins de la moitié de la nitruration en TiN et Si est alors effectuée.

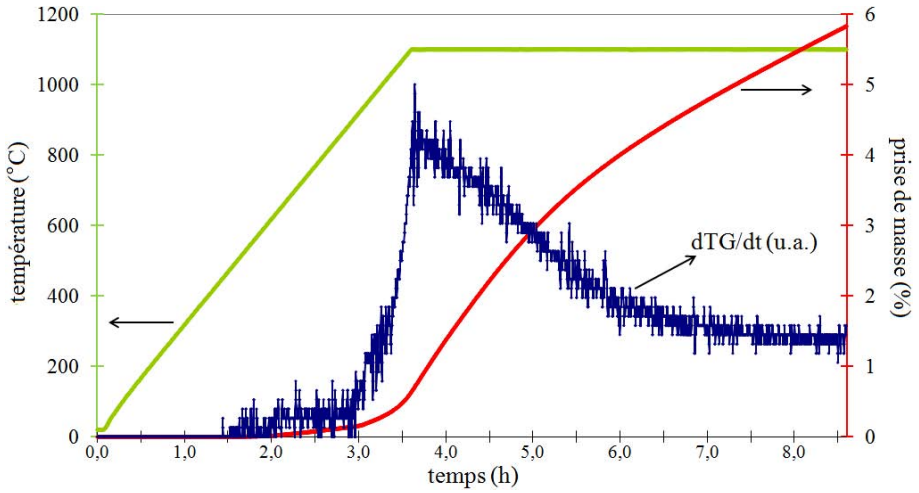

FIGURE 2.24 – *ATG sous azote de la poudre commerciale de $TiSi_2$.*

La figure 2.25 présente l'analyse par DRX effectuée à l'issue de cette nitruration. Les pics correspondant à la phase $TiSi_2$ sont toujours présents, bien que de plus faible intensité ; il reste donc bien du $TiSi_2$ n'ayant pas réagi. Les pics de la phase Si sont au contraire plus intenses, et des pics correspondant à la phase TiN apparaissent. Aucune trace de Si_3N_4 n'est visible.

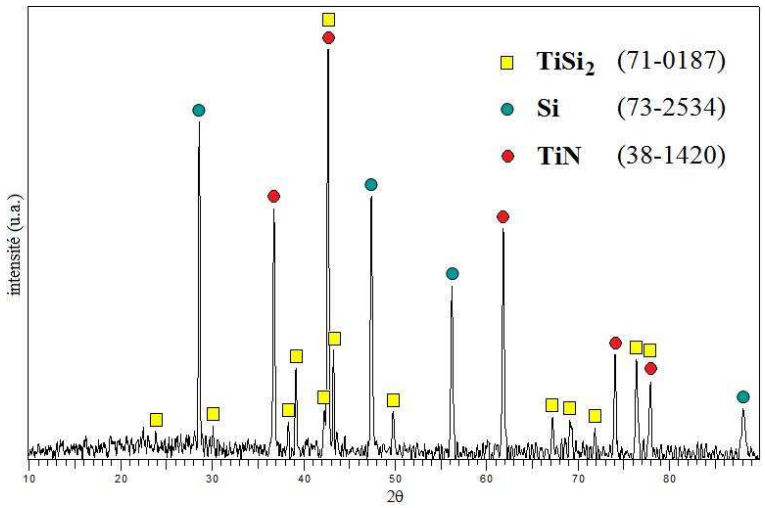

FIGURE 2.25 – *Diffractogramme de rayons X de la poudre commerciale de $TiSi_2$ après 5h de nitruration à 1100°C.*

20h de palier à 1100°C sont nécessaires pour dépasser une prise de masse de 12,4% (annexe A.5). Du Si_3N_4 est alors formé, mais du $TiSi_2$ est encore détecté par analyse par DRX après 40h de nitruration à 1100°C (annexe A.6).

L'effet de la température sur la nitruration a également été évalué par des ATG standard à différentes températures de palier entre 1000 et 1300°C, présentées à la figure 2.26. La prise de masse est très faible à 1000°C, et nettement plus élevée à 1200°C qu'à 1100°C. Elle n'atteint toutefois que 10% après 5h de palier à 1200°C. Elle

augmente considérablement dans le cas du palier à 1300°C : la formation du Si_3N_4 se traduit alors par des valeurs qui tendent vers le seuil maximal calculé de 50,9%. Le tableau 2.1 récapitule les prises de masse mesurées après différents temps de palier à ces températures.

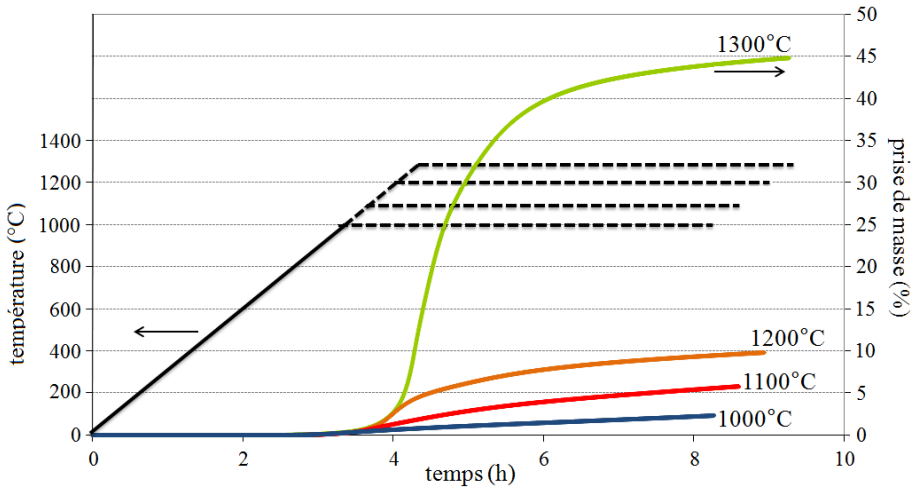

FIGURE 2.26 – *ATG sous azote de la poudre commerciale de $TiSi_2$, avec différentes températures de palier.*

Tableau 2.1 – *Prises de masse mesurées sur la poudre commerciale de $TiSi_2$ lors d'ATG à différentes températures.*

temps de palier	1h	5h	10h	40h
1000°C	0,8%	2,3%		
1100°C	2,3%	5,7%	10,7%	15,1%
1200°C	6,1%	9,8%		
1300°C	34,2%	44,8%		

Des analyses par DRX ont été effectuées sur les échantillons obtenus après chacune de ces ATG (fig.2.27). Entre 1000°C et 1200°C, l'intensité des pics du $TiSi_2$ diminue jusqu'à disparaître, tandis que l'intensité des pics des phases TiN et Si augmente. Enfin, la phase Si_3N_4 β apparaît dans l'échantillon nitruré à 1300°C.

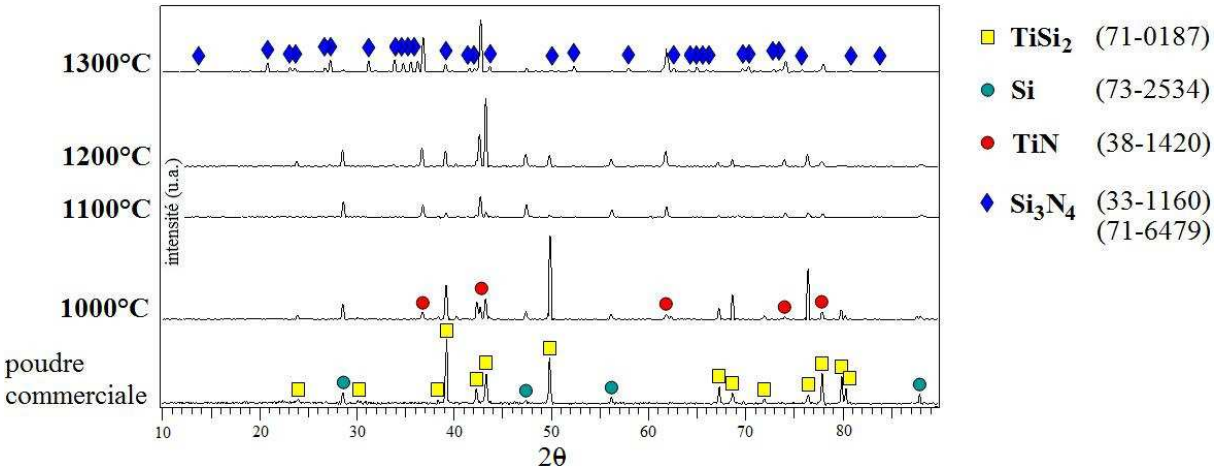

FIGURE 2.27 – *Diffractogrammes de rayons X de la poudre commerciale de $TiSi_2$ avant et après 5h de nitruration à différentes températures.*

La figure 2.28 présente des micrographies de la section polie de grains nitrurés 5h à 1100°C. Une cartographie EDS d'un de ces grains est présentée à la figure 2.29.

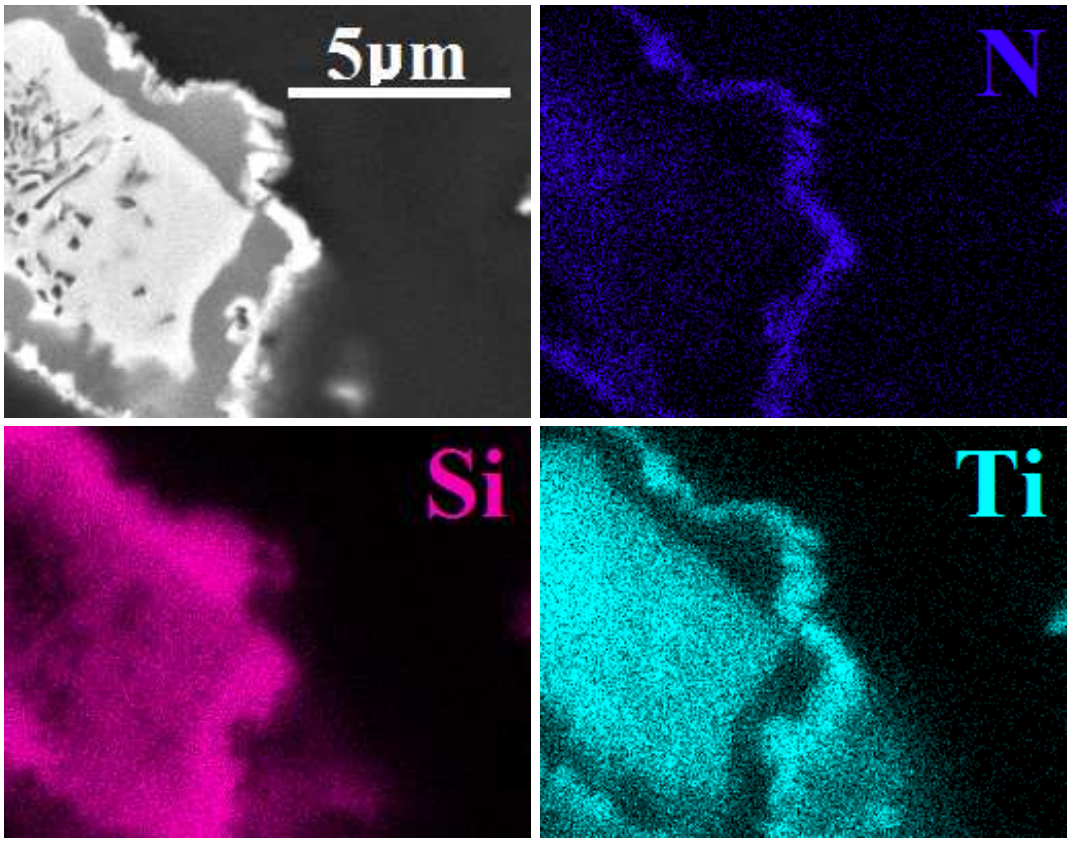

FIGURE 2.29 – *Cartographie EDS de la section d'un grain de poudre commerciale de $TiSi_2$ après 5h de nitruration à 1100°C.*

Les grains nitrurés possèdent une structure bien particulière. De manière générale, la phase $TiSi_2$ est située au cœur des grains. Ce noyau est entouré d'une enveloppe de silicium. Enfin, le nitrure de titane est localisé à l'extrême surface des grains, sous forme

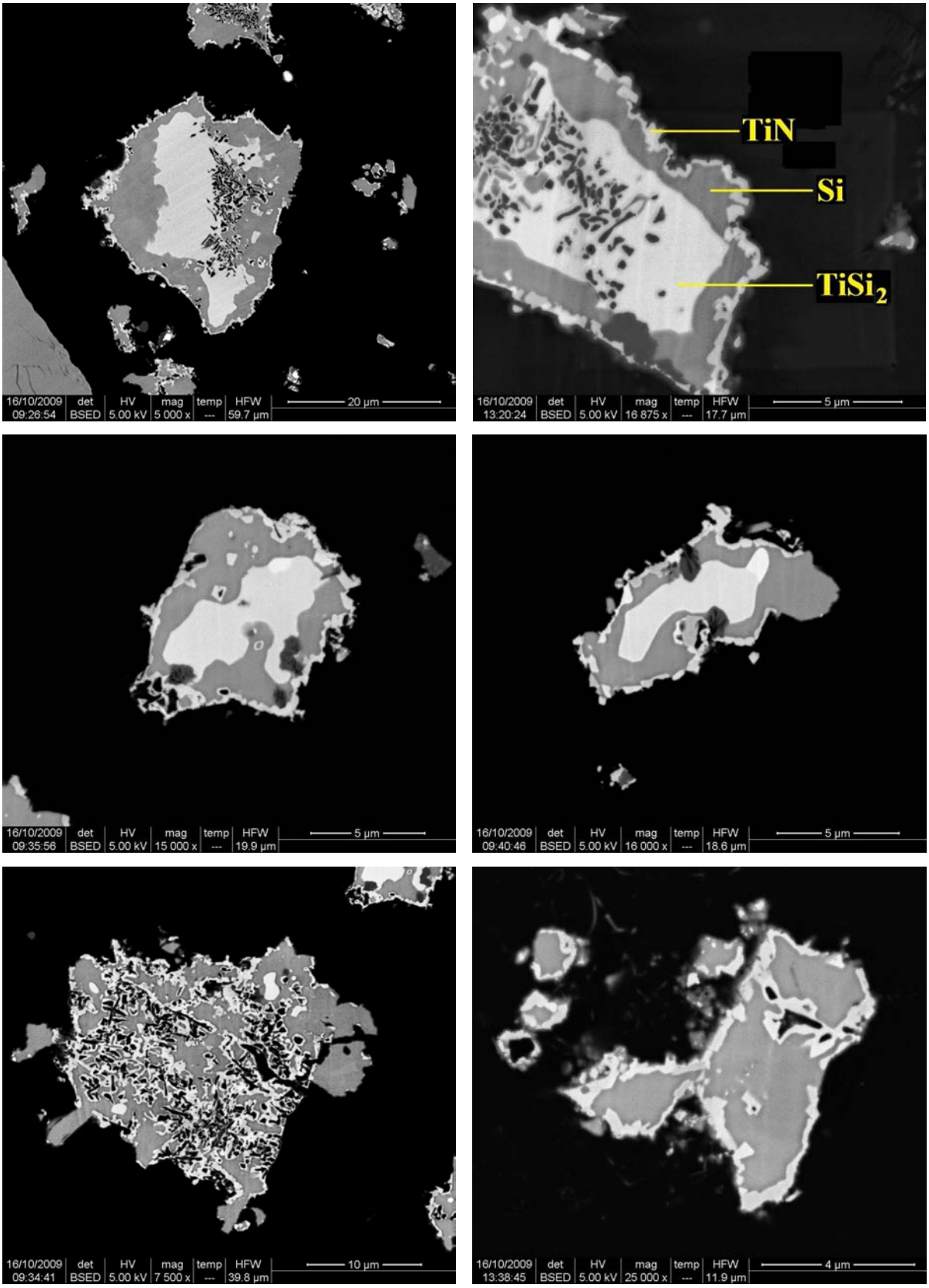

FIGURE 2.28 – *Micrographies électroniques de la section de grains de poudre commerciale de $TiSi_2$ après 5h de nitruration à 1100°C.*

de domaines de quelques centaines de nanomètres souvent contigus. Les grains de plus petite taille ne contiennent plus de $TiSi_2$. Sur les grains plus gros, la couche de silicium a une épaisseur de plusieurs microns et aucun gradient de titane n'y est détecté. De plus, les grains présentent une piqûration plus ou moins importante, qui n'apparaît pas avant la nitruration. Cette porosité est principalement localisée au niveau de la phase $TiSi_2$.

Afin d'observer la microstructure des grains à différents stades de la nitruration, des traitements thermiques ont été effectués avec des temps de paliers plus ou moins longs. La figure 2.30 montre ainsi des grains nitrurés pendant seulement 45min à 1000°C ; la nitruration a commencé mais le TiN et le silicium libre ne sont produits qu'en faible quantité. De manière analogue, les domaines de silicium libre sont plus grands mais encore disjoints après 45min de nitruration à 1100°C (fig.2.31). La piqûration est également moins prononcée qu'après 5h de nitruration à 1100°C.

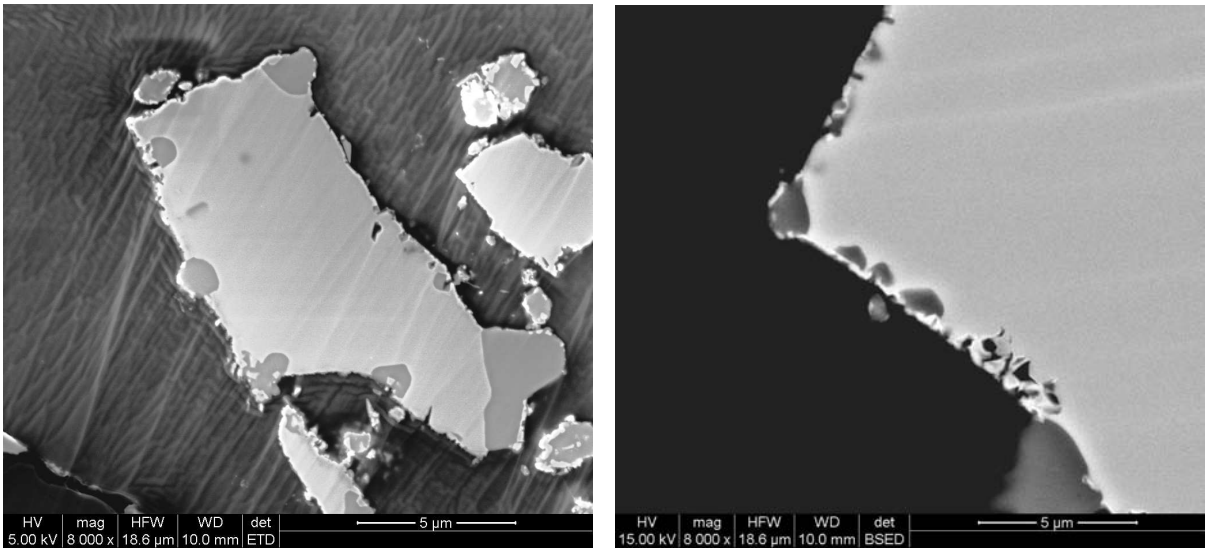

FIGURE 2.30 – *Micrographies électroniques de la section de grains de poudre commerciale de $TiSi_2$ après 45min de nitruration à 1000°C.*

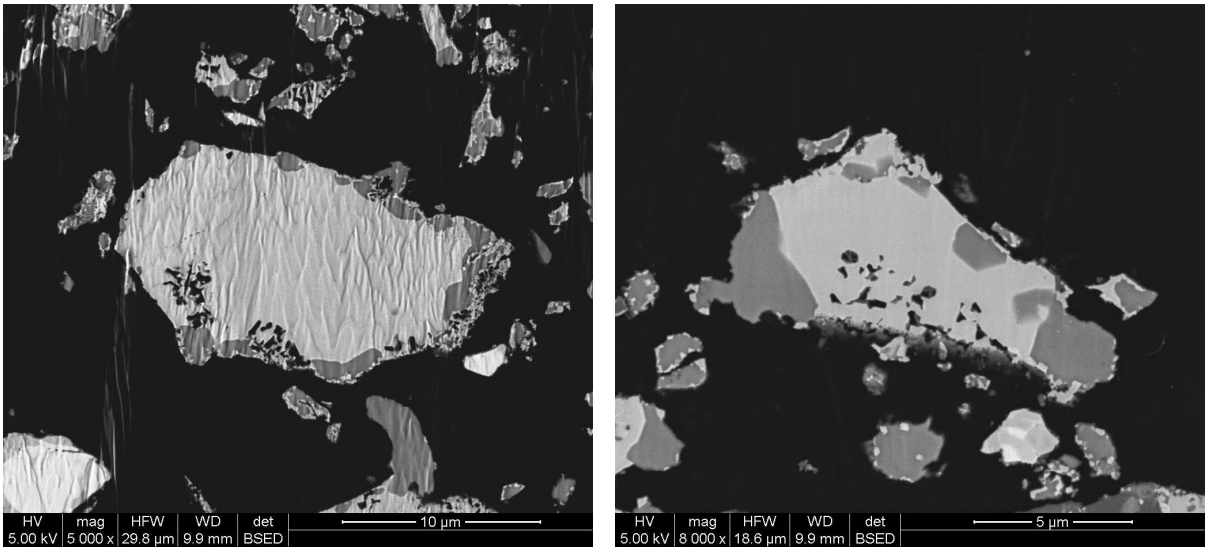

FIGURE 2.31 – *Micrographies électroniques de la section de grains de poudre commerciale de $TiSi_2$ après 45min de nitruration à 1100°C.*

À partir de 5h de nitruration à 1000°C, une structure comparable à celle obtenue à 1100°C peut être observée (fig.2.32 et 2.33).

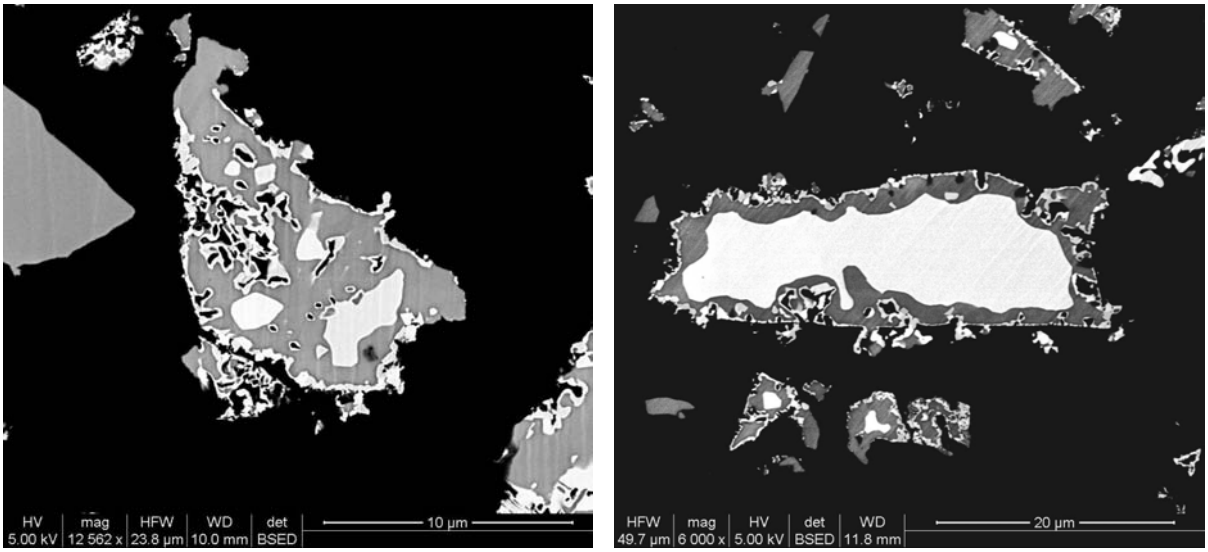

FIGURE 2.32 – *Micrographies électroniques de la section de grains de poudre commerciale de $TiSi_2$ nitrurés à 1000°C pendant 5h (à g.) et 10h (à d.).*

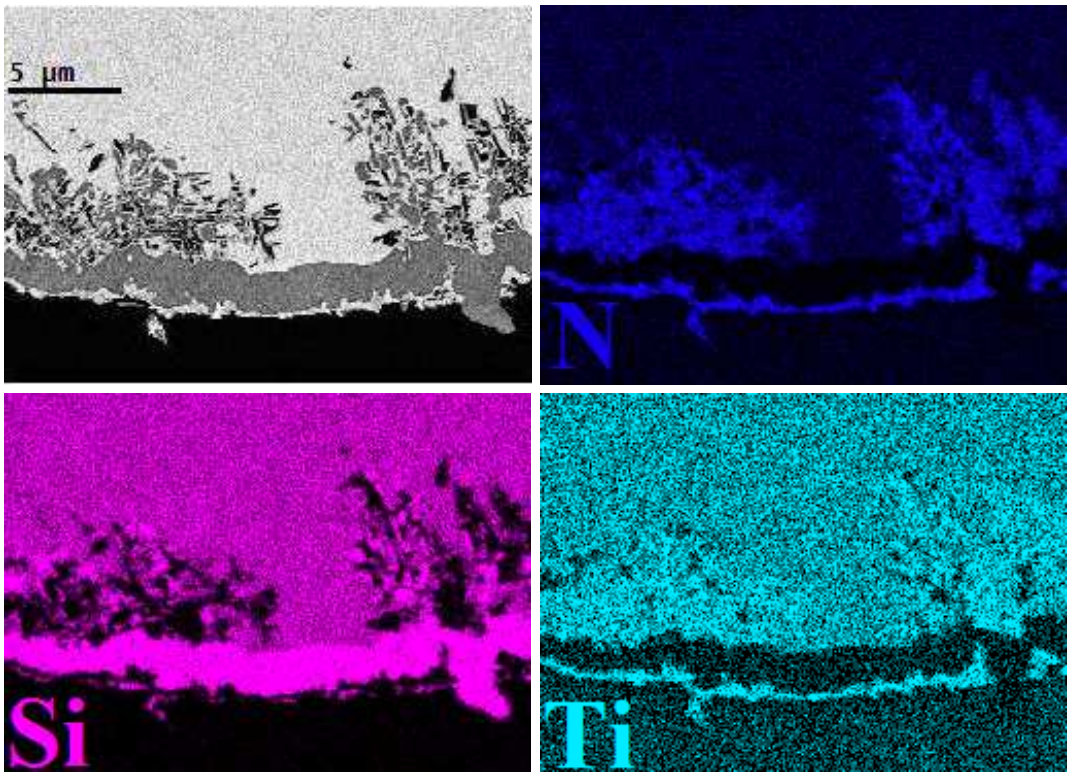

FIGURE 2.33 – *Cartographie EDS de la section d'un grain de poudre commerciale de $TiSi_2$ après 5h de nitruration à 1000°C.*

Certains échantillons ont également été observés en microscopie électronique en transmission (MET). Ils ont été préparés par amincissement ionique (ion slicer JEOL EM-09100IS) et observés avec un microscope Philips CM30ST (cathode LaB6, 300kV).

La figure 2.34 met ainsi en parallèle une image MET en fond clair contrasté et une image MEB en électrons rétrodiffusés de la section polie d'un grain nitruré 10h à 1100°C. Le cœur du grain est constitué de $TiSi_2$ n'ayant pas réagi ; il est entouré d'une couche de silicium libre d'épaisseur supérieure à 1µm, elle-même recouverte d'une couche de TiN d'environ 200nm d'épaisseur.

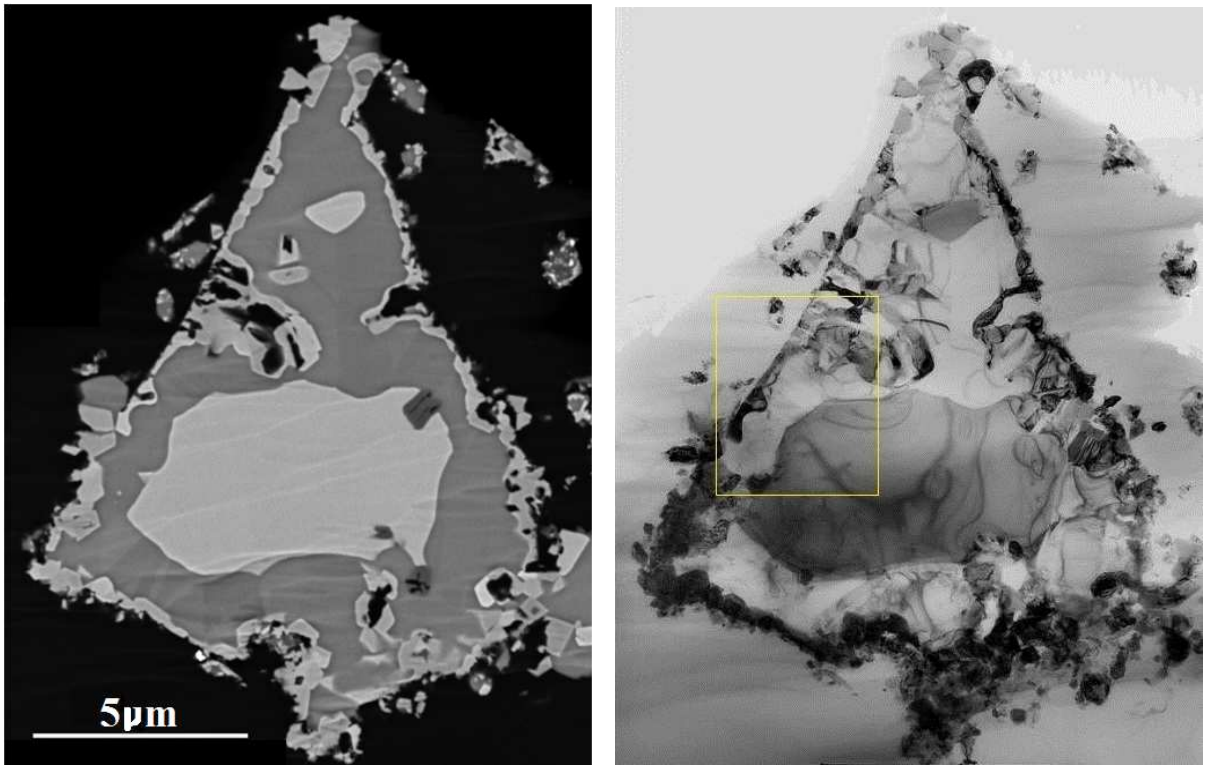

FIGURE 2.34 – *Micrographies électroniques à balayage (à g.) et en transmission (à d.) de la section polie d'un grain de poudre commerciale de $TiSi_2$ nitruré 10h à 1100°C.*

Un agrandissement de l'image MET précédente est visible à la figure 2.35.

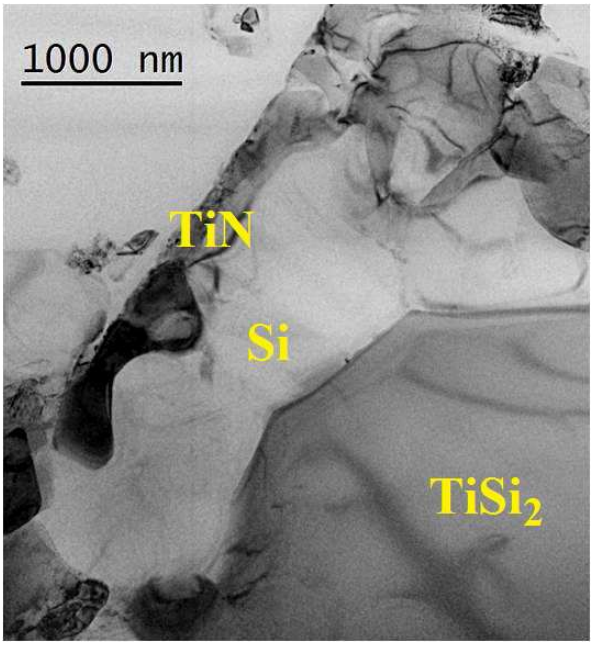

FIGURE 2.35 – *Micrographie électronique en transmission de la section polie d'un grain de poudre commerciale de $TiSi_2$ nitruré 10h à 1100°C.*

La figure 2.36 présente d'autres images MET de grains nitrurés 10h à 1100°C. Sur le grain de plus petite taille, la phase $TiSi_2$ a complètement disparu ; le silicium libre est

constitué de cristaux mesurant quelques microns. La couche de TiN est épaisse de 200 à 250nm ; elle est constituée de cristaux de même épaisseur et larges d'environ 100nm.

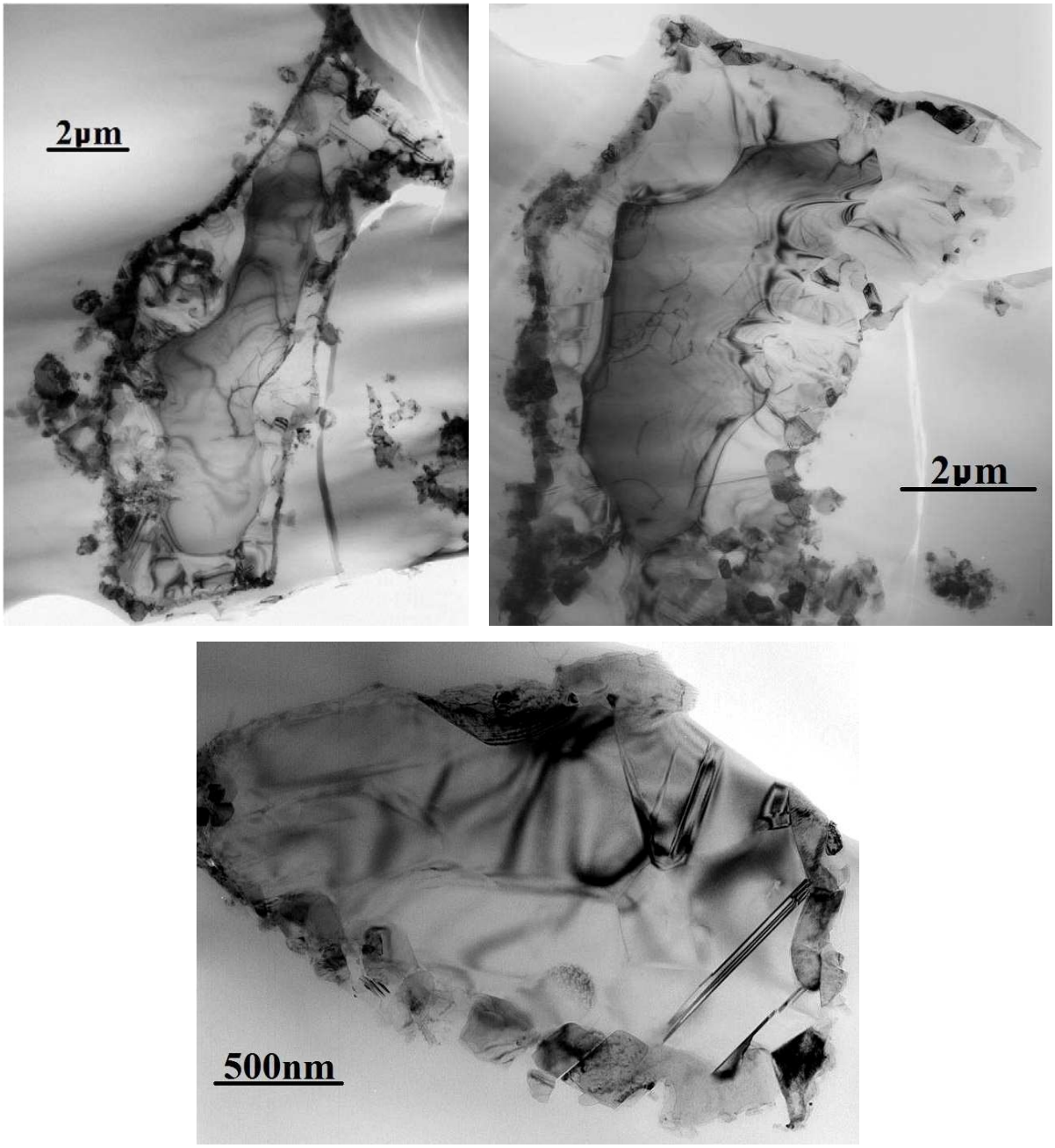

FIGURE 2.36 – *Micrographies électroniques en transmission de la section polie des grains de poudre commerciale de $TiSi_2$ nitrurés 10h à 1100°C.*

La figure 2.37 montre des images TEM en mode haute résolution (HRTEM) de l'interface TiN/Si dans des grains nitrurés 10h à 1100°C. Cette interface est nette et aucune autre phase n'y est visible.

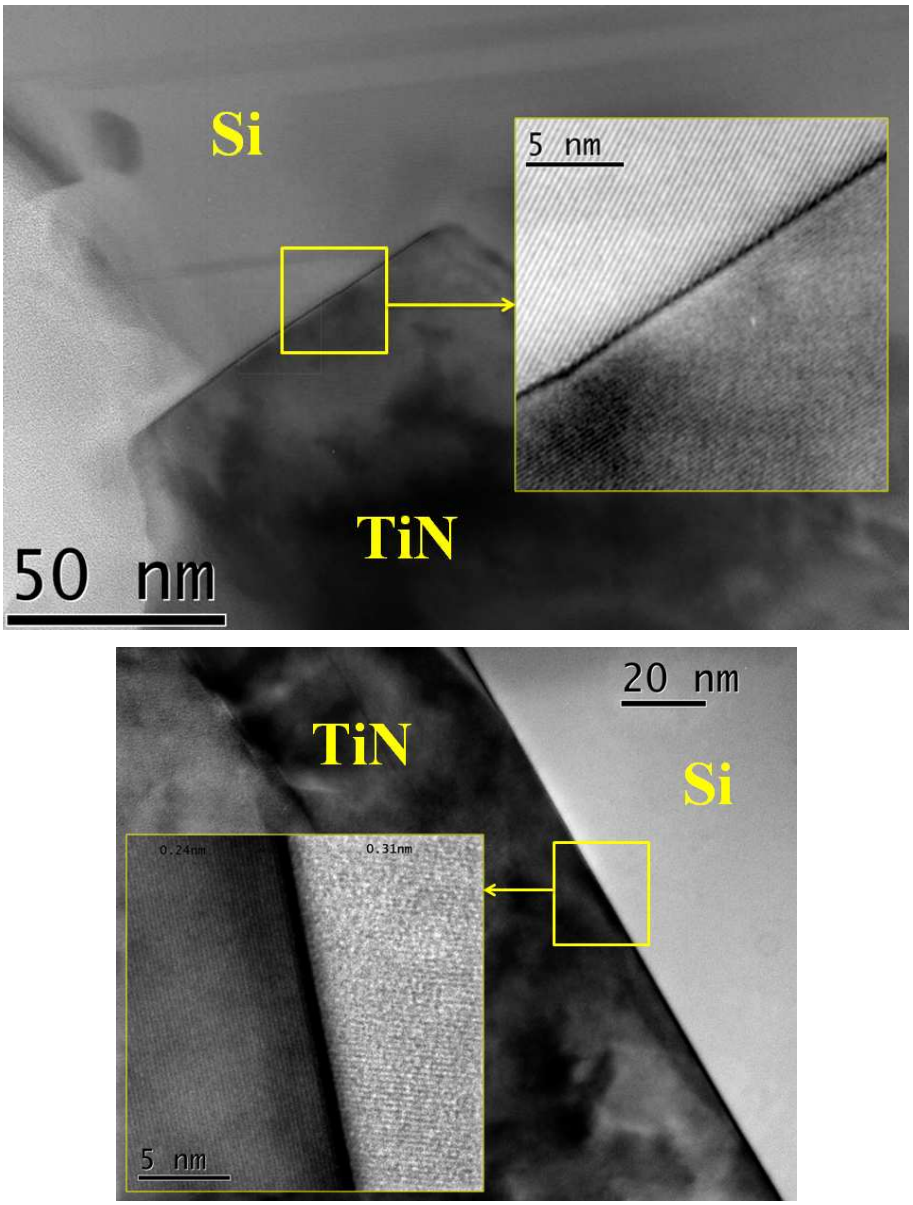

FIGURE 2.37 – *Micrographies électroniques en transmission en mode haute résolution de l'interface TiN/Si dans des grains de poudre commerciale de $TiSi_2$ nitrurés 10h à 1100°C.*

Enfin, une longue nitruration de 50h à 1100°C a été effectuée sur la poudre commerciale de $TiSi_2$. Les micrographies électroniques présentées à la figure 2.38 montrent qu'il reste toujours du $TiSi_2$ en quantité non négligeable au cœur des grains. Une couche de silicium libre de 2 à 6µm d'épaisseur est recouverte par une couche de TiN de 200 à 700nm d'épaisseur. Une évolution importante peut être constatée par rapport à une nitruration de 5h : certains grains contiennent le nitrure Si_3N_4, visible en gris foncé sur les micrographies. Cette phase Si_3N_4 apparaît dans des zones mesurant de quelques centaines de nanomètres à quelques microns. Ces domaines de Si_3N_4 ne sont pas toujours situés au contact de la couche de silicium libre initialement formée, mais souvent

en contact direct avec le $TiSi_2$ et au niveau de la piqûration. La cartographie EDS d'un grain est présentée à la figure 2.39.

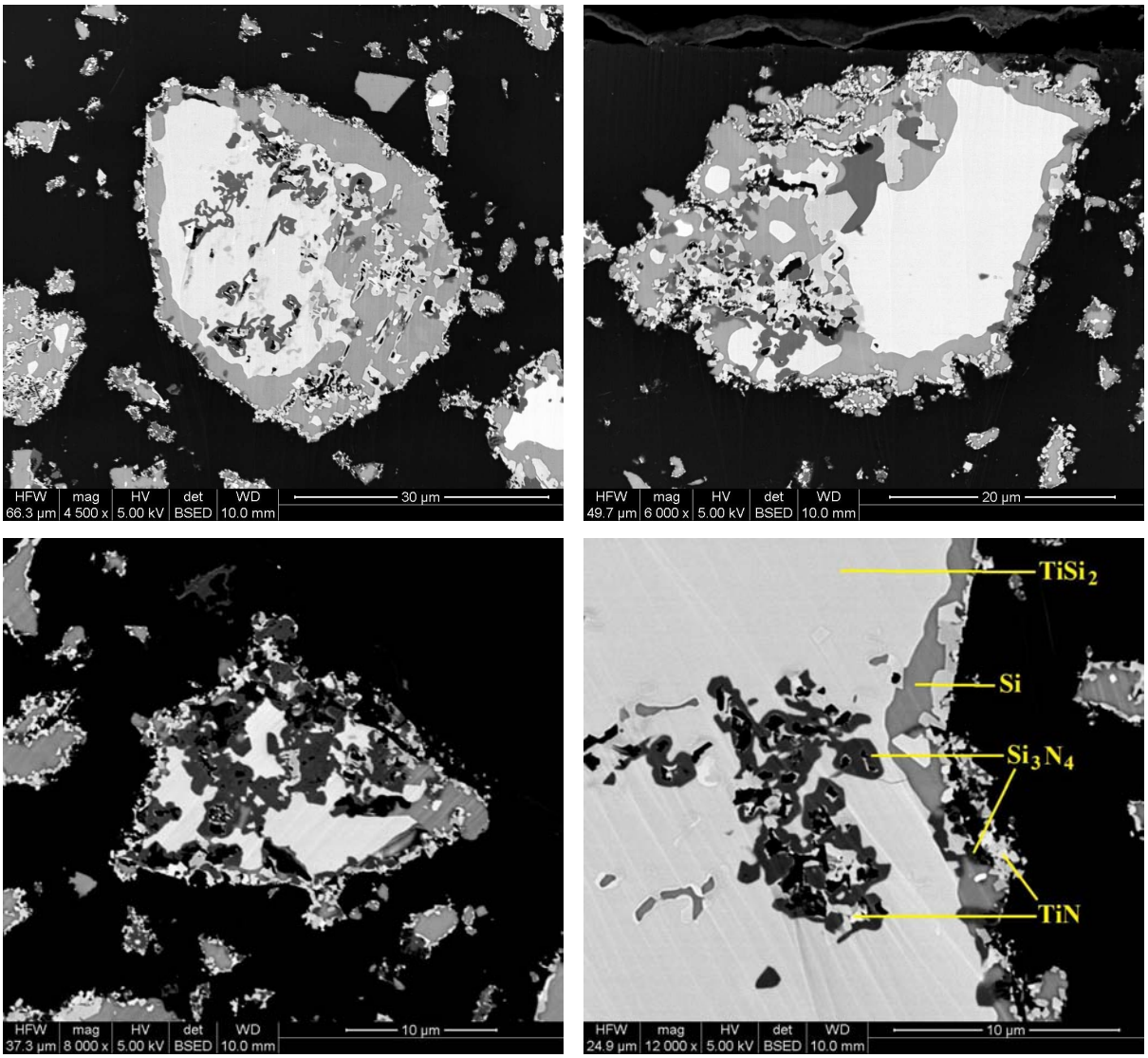

FIGURE 2.38 – *Micrographies électroniques de la section de grains de poudre commerciale de $TiSi_2$ après 50h de nitruration à 1100°C.*

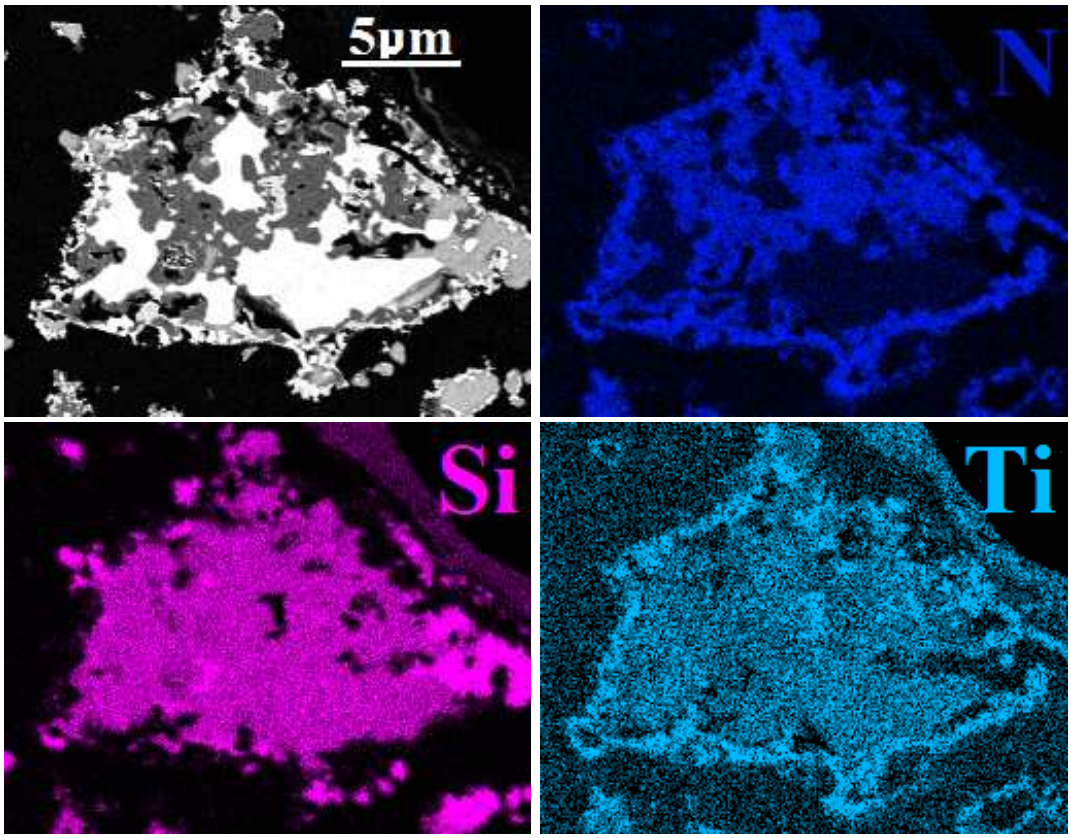

FIGURE 2.39 – *Cartographie EDS de la section d'un grain de poudre commerciale de $TiSi_2$ après 50h de nitruration à 1100°C.*

La figure 2.40 met en parallèle une image MET en fond clair contrasté et une image MEB en électrons rétrodiffusés de la section polie d'un grain nitruré 50h à 1100°C.

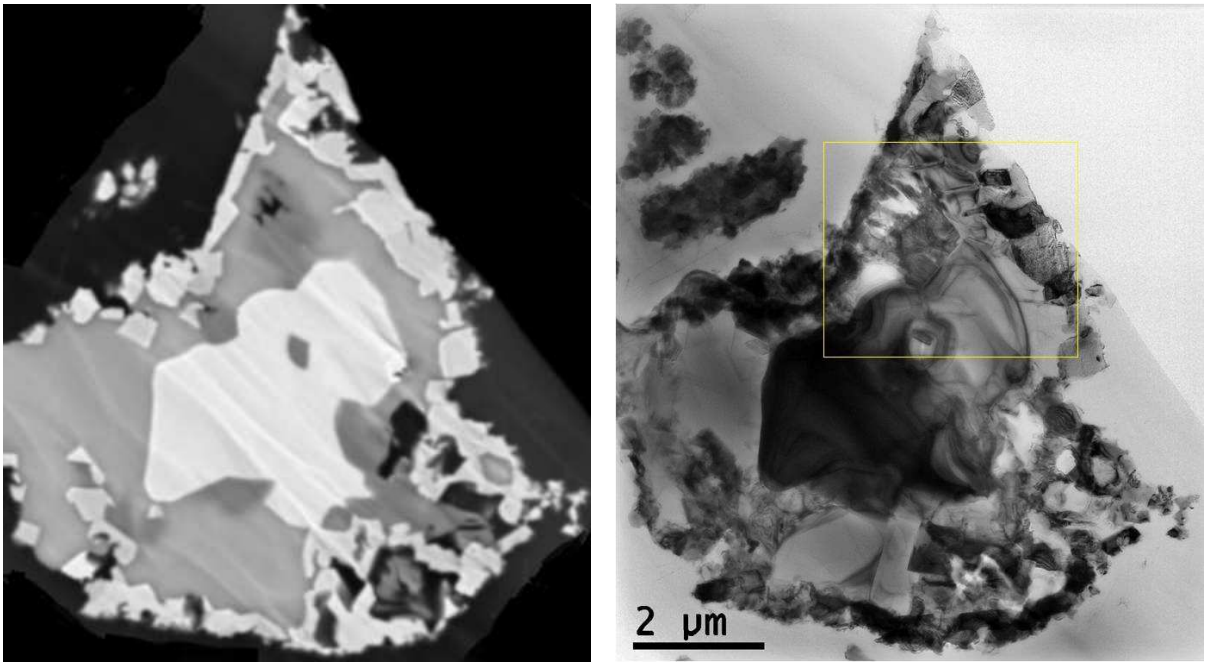

FIGURE 2.40 – *Micrographies électroniques à balayage (à g.) et en transmission (à d.) de la section polie d'un grain de poudre commerciale de $TiSi_2$ nitruré 50h à 1100°C.*

Un agrandissement de l'image MET précédente est visible à la figure 2.41. La diffraction électronique a permis de confirmer, outre la présence de TiN et de silicium libre, celle de la phase Si_3N_4 β.

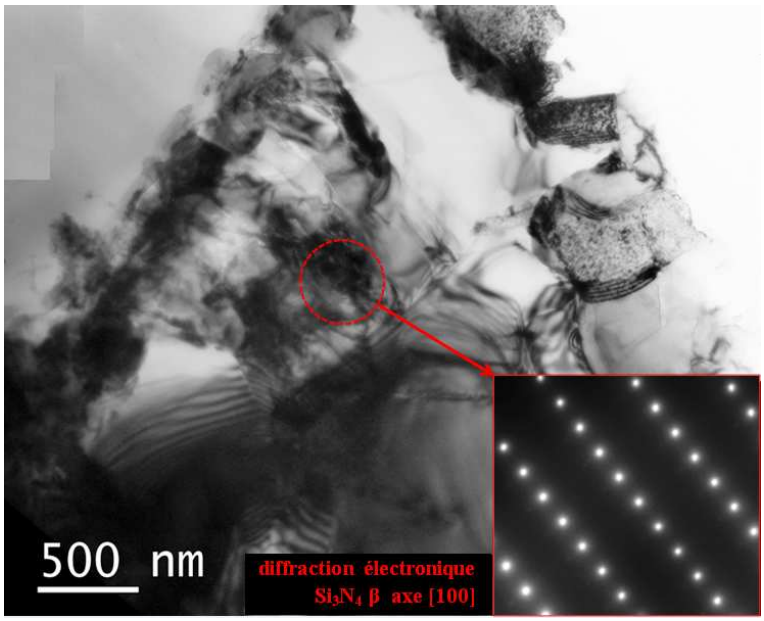

FIGURE 2.41 – *Micrographie électronique en transmission de la section polie d'un grain de poudre commerciale de $TiSi_2$ nitruré 50h à 1100°C.*

La figure 2.42 montre un autre domaine de Si_3N_4, directement inclus dans la phase $TiSi_2$. L'interface $TiSi_2/Si_3N_4$ apparaît nette et aucune autre phase n'y est visible.

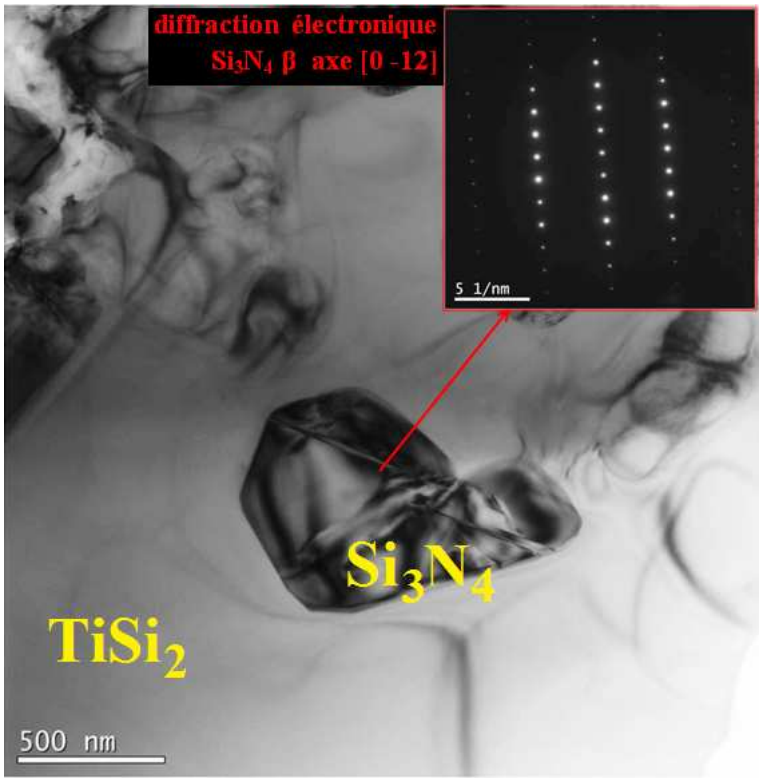

FIGURE 2.42 – *Micrographie électronique en transmission de la section polie d'un grain de poudre commerciale de $TiSi_2$ nitruré 50h à 1100°C.*

Ces observations microscopiques permettent de comprendre les mécanismes de nitruration de cette poudre micronique de $TiSi_2$. La formation du nitrure TiN est régie non pas par la diffusion d'atomes d'azote dans le grain, mais par la migration d'atomes de titane vers la surface du grain. Ce déplacement des atomes de titane a pour conséquence de laisser une porosité et du silicium libre à l'intérieur du grain. Une piqûration peut ainsi être observée, et une couche de silicium libre est progressivement formée. Les atomes de titane contenus dans la phase $TiSi_2$ doivent alors diffuser à travers cette enveloppe de silicium pour réagir avec l'azote à la surface du grain. La limitation de la nitruration par cette diffusion explique l'allure des courbes d'analyse thermogravimétrique. La piqûration est susceptible de fournir un nouveau chemin d'accès pour l'azote, et peut ainsi permettre la formation de nitrures autour de cette porosité.

Par ailleurs, la formation du nitrure Si_3N_4 est constatée à 1100°C, mais requiert des temps de nitruration très longs. En raison de cette cinétique extrêmement lente, le Si_3N_4 n'est pas détecté après 5h de nitruration à 1100°C car l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. En outre, l'observation microscopique des grains nitrurés 50h à 1100°C semble indiquer que le Si_3N_4 qui est alors formé n'est pas nécessairement issu de la nitruration du silicium libre, mais qu'il pourrait provenir directement de la nitruration totale du $TiSi_2$.

En conclusion, le diagramme Ti-Si-N tracé par Ma *et al.*, qui est le plus récent proposé

dans la littérature et qui propose les conodes $TiSi_2$ - TiN et $TiSi_2$ - Si_3N_4, semble donc être correct (fig.2.19, p.66) [Ma 05a]. À l'échelle micronique, la cinétique de la réaction est toutefois prédominante sur l'aspect thermodynamique en raison des phénomènes de diffusion mis en jeu.

2.5 Broyage des poudres commerciales

Les poudres de $TiSi_2$ et de AlB_2 approvisionnées sont les plus fines disponibles commercialement, mais restent néanmoins très grossières : la dimension des grains atteint souvent plusieurs dizaines de microns.

Or l'imprégnation de préformes fibreuses requiert des poudres beaucoup plus fines. De plus, la nitruration du $TiSi_2$ est limitée par la diffusion des atomes de titane à travers une couche de silicium. Par conséquent, des temps assez longs sont nécessaires pour nitrurer même partiellement la poudre commerciale : il faut par exemple 5h de palier à 1100°C pour que 44% du titane soit nitruré (fig.2.24). La diminution de la taille des grains entraînant une diminution de la longueur des chemins de diffusion, le broyage est donc susceptible de permettre une nitruration plus rapide. Les micrographies des grains de $TiSi_2$ nitrurés confirment d'ailleurs cette hypothèse ; en effet, seuls les grains de plus petite taille ne contiennent plus de $TiSi_2$ après 5h de nitruration à 1100°C (fig.2.28).

Le broyage des charges réactives est donc nécessaire pour permettre leur imprégnation au sein des préformes ; dans le cas du $TiSi_2$, l'intérêt du broyage est double puisque les grains sont nitrurés d'autant plus rapidement qu'ils sont de petite taille.

Des essais préliminaires de broyage ont été effectués avec un vibro-broyeur à billes Retsch MM200. Ce broyeur agite des bols en leur faisant décrire des arcs de cercle à la fréquence désirée. Ces premiers essais ont été effectués avec un bol de 5mL en acier inoxydable. 3g de poudre commerciale y ont été introduits avec deux billes en acier inoxydable de 7mm de diamètre, pour réaliser un broyage de 3h à une fréquence d'agitation de 30Hz.

Les résultats obtenus ont été médiocres avec AlB_2, mais encourageants avec $TiSi_2$: les micrographies présentées à la figure 2.43 permettent en effet d'apprécier la diminution de la tailles des grains apportée par ce broyage. Les grains ont une morphologie plus arrondie que ceux de la poudre commerciale, et leur taille est très dispersée. Des grains de très grande taille subsistent toutefois. La surface spécifique de cette poudre de $TiSi_2$ broyée est de 2,0 m^2/g.

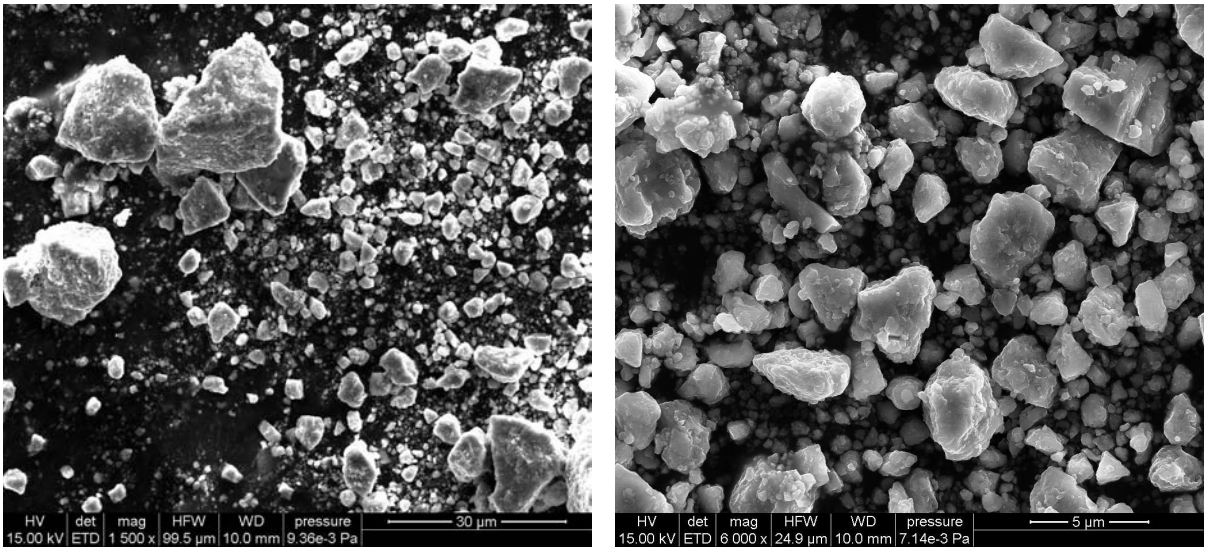

FIGURE 2.43 – *Micrographies électroniques de la poudre de $TiSi_2$ broyée avec le vibro-broyeur à billes Retsch MM200.*

Des broyages plus poussés ont ensuite été effectués avec des broyeurs planétaires à billes, utilisés pour la mécanosynthèse ou le broyage ultrafin de matériaux très divers. Un broyeur planétaire est constitué d'un bol de broyage disposé excentriquement sur une roue dite « solaire ». Cette roue solaire tourne dans le sens contraire à celui des bols de broyage, et ce dans un rapport fixé (typiquement 1 :-2, comme sur l'exemple présenté à la figure 2.44). À l'intérieur du bol de broyage, les billes sont soumises à des forces centrifuges et de Coriolis extrêmement importantes, résultant de la superposition des mouvements circulaires. Sous l'effet de ces forces, les billes de broyage sont mises en mouvement, s'entrechoquent et heurtent la paroi interne du bol et la matière à broyer. Le broyage est ainsi effectué par pression et par frottement.

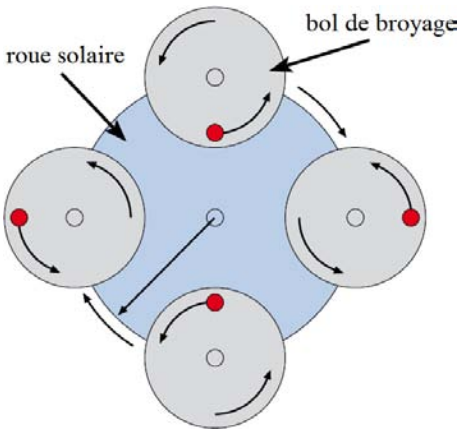

FIGURE 2.44 – *Schéma de la rotation d'un bol avec un rapport 1 :-2 par rapport à la roue solaire.*

Les paramètres influant sur le résultat final d'un broyage planétaire sont multiples [Suryanarayana 01] :

– vitesse de rotation de la roue solaire ;

- diamètre de la roue solaire ;
- vitesse de rotation du bol ;
- volume et matériau du bol ;
- temps de broyage ;
- diamètre, quantité et matériau des billes de broyage ;
- nature et quantité de la matière à broyer ;
- nature et quantité du solvant éventuellement ajouté.

De nombreux essais de broyages planétaires de $TiSi_2$ ont pu être effectués avec différents broyeurs et dans différentes conditions opératoires, d'une part grâce à plusieurs sociétés spécialisées dans le broyage : Retsch, Fritsch et Netzsch ; et d'autre part avec un broyeur du laboratoire LTMEx au CEA Saclay. Enfin, ces différents essais ont conduit à l'implantation de deux broyeurs planétaires au LCTS : les modèles PM100 de Retsch et pulverisette 7 premium line de Fritsch.

Les essais de broyages menés sur ces différents broyeurs ont permis d'étudier l'influence de différents paramètres, afin de déterminer les conditions optimales du broyage du $TiSi_2$. Le tableau 2.2 présente ainsi quelques exemples de conditions de broyage caractéristiques. Pour plus de commodité, les broyages sont identifiés dans la suite de ce mémoire par « VB » pour le broyage avec le vibro-broyeur et « BP1 », « BP2 » et « BP3 » pour les broyages planétaires décrits au tableau 2.2. La poudre de $TiSi_2$ obtenues par le broyage planétaire BP1, par exemple, est notée « poudre de $TiSi_2$ BP1 ». La poudre commerciale est noté « poudre C ».

Tableau 2.2 – *Conditions de broyage de $TiSi_2$.*

broyage	VB	BP1	BP2	BP3
broyeur	Retsch MM200	Retsch PM200	Retsch PM200	Fritsch pulverisette 7
fréquence de vibration / vitesse de rotation du bol	30Hz	960rpm	960rpm	1100rpm
bol	acier inox. 5mL	ZrO_2 50mL	WC 50mL	ZrO_2 45mL
billes	acier inox. Ø=7mm 2 billes (4g)	ZrO_2 Ø=2mm 30mL (110g)	WC Ø=3mm 30mL (305g)	ZrO_2 Ø=3mm 20mL (70g)
solvant	-	éthanol 15mL	isopropanol 15mL	isopropanol 10mL
masse de $TiSi_2$	3g	18g	18g	20g
temps de broyage	3h	3h	3h	2h

Les surfaces spécifiques des poudres présentées dans ce tableau ont été mesurées par la méthode BET (annexe A.7). Elles sont données au tableau 2.3, ainsi que les granulométries mesurées par les sociétés Retsch et Fritsch. Ces résultats permettent de constater l'efficacité du broyage planétaire, en particulier lorsque le solvant utilisé est l'isopropanol : les poudres BP2 et BP3 sont en effet submicroniques. Une surface spécifique de 41m^2/g est notamment atteinte en utilisant des accessoires en carbure de tungstène.

Tableau 2.3 – *Granulométrie et surface spécifique des poudres de $TiSi_2$ avant et après différents broyages.*

poudre	C	VB	BP1	BP2	BP3
S (m^2/g)	0,3	2,0	7,3	41	36
d_{50}	20µm	4µm	1,7µm	550nm	380nm
d_{90}	-	-	-	1,1µm	1,4µm

Des micrographies des poudres BP1, BP2 et BP3 sont respectivement présentées sur les figures 2.45, 2.46 et 2.47 ; elles confirment les données granulométriques du tableau 2.3. Les poudres PM2 et PM3 contiennent notamment une majorité de grains de taille nettement inférieure au micron.

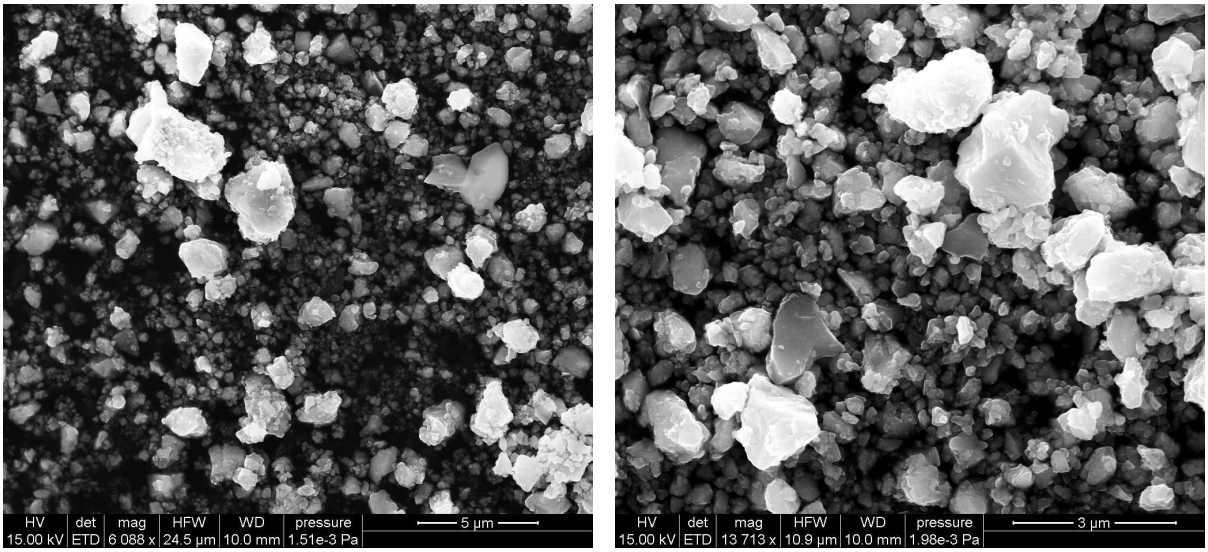

FIGURE 2.45 – *Micrographies électroniques de la poudre de $TiSi_2$ BP1.*

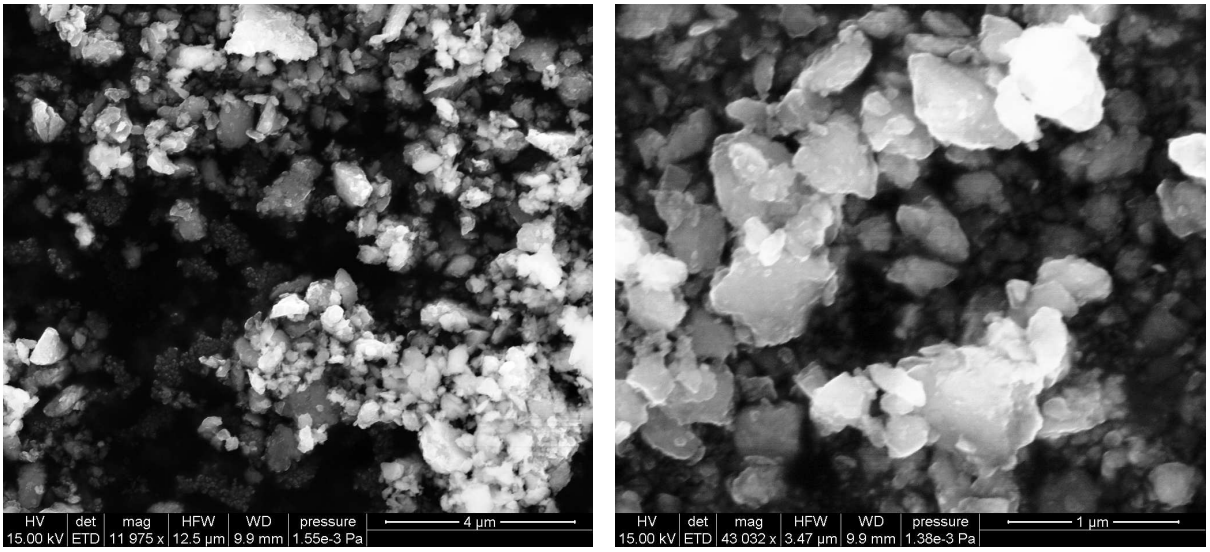

FIGURE 2.46 – *Micrographies électroniques de la poudre de $TiSi_2$ BP2.*

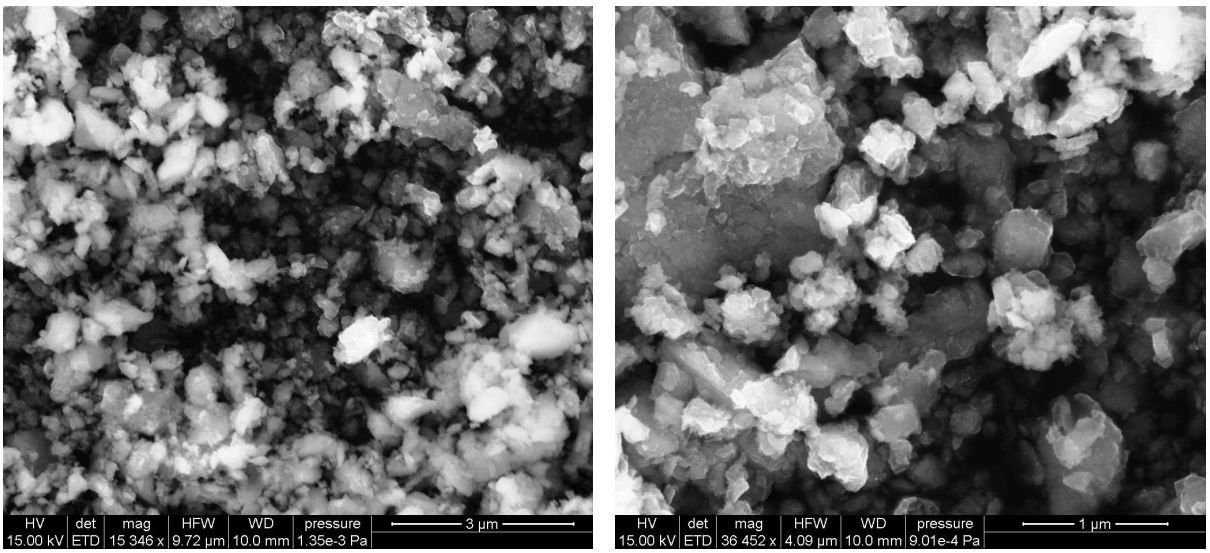

FIGURE 2.47 – *Micrographies électroniques de la poudre de $TiSi_2$ BP3.*

Les poudres broyées ont été analysées par DRX (fig.2.48). Aucune contamination par l'oxygène, le fer ou le carbone n'est observée : les pics de diffraction sont les mêmes que ceux de la poudre commerciale. Une tendance générale peut en outre être observée : une décroissance de la hauteur des pics avec la taille moyenne des grains, accompagnée d'une augmentation de leur largeur à mi-hauteur. Ceci est dû à la diminution de la taille des cristallites dans les particules et à la présence de défauts et de contraintes internes.

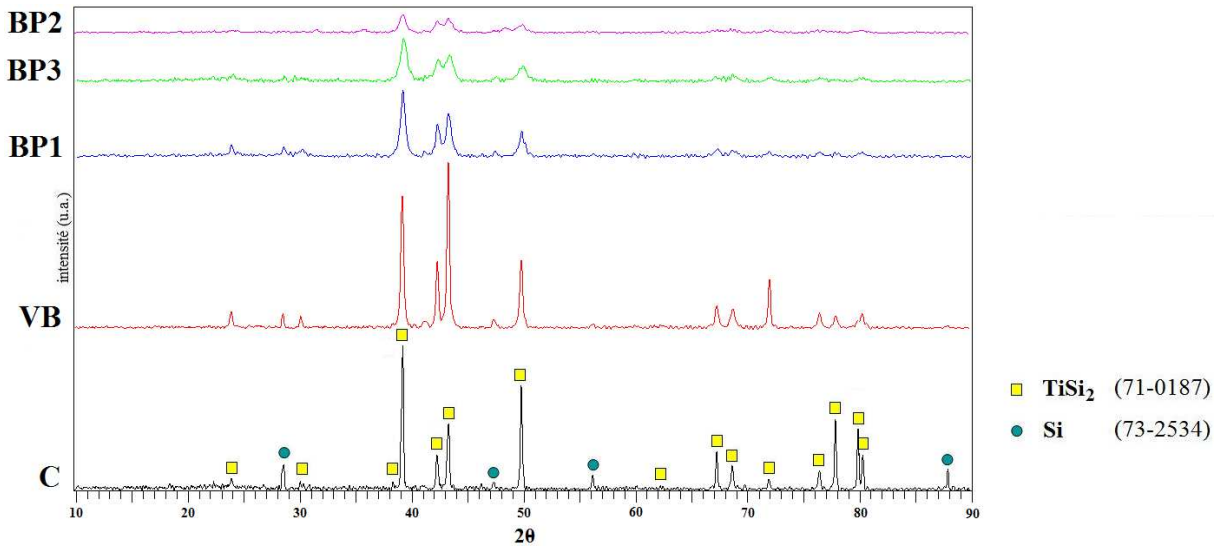

FIGURE 2.48 – *Diffractogramme de rayons X de poudres de $TiSi_2$ avant et après différents broyages.*

La taille des cristallites a été estimée par la formule de Scherrer, qui la relie à la largeur des pics de diffraction. En notant t la taille apparente des cristallites, λ la longueur d'onde de l'onde incidente, ε la largeur intégrale d'un pic et θ la moitié de la déviation de l'onde, cette formule s'écrit :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos\theta}$$

L'ordre de grandeur de la taille des cristallites calculé pour différentes poudres de $TiSi_2$ est indiqué au tableau 2.4. Le diamètre médian des poudres y est également rappelé. De manière générale, la taille des cristallites diminue avec la granulométrie. De plus, le rapport $\frac{t}{d_{50}}$ est le plus élevé pour les poudres BP2 et BP3, broyées avec le solvant isopropanol.

Tableau 2.4 – *Diamètre médian des grains et taille des cristallites dans les grains de poudres de $TiSi_2$, déterminée par la formule de Scherrer.*

poudre	C	VB	BP1	BP2	BP3
t (nm)	90	50	20	13	13
d_{50} (µm)	20	4	1,7	0,55	0,38

Ces poudres ont également été analysées par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMa, Pessac), afin de détecter d'éventuelles impuretés de surface. Les éléments Ti, Si, C, O et N ont été détectés ; l'analyse XPS a reposé sur l'étude des pics C1s, O1s, Ti2p et Si2p. Le tableau 2.5 donne leur quantification en pourcentage atomique à la surface des grains, avec une incertitude relative de 10%. Ces données révèlent une importante proportion d'atomes

de carbone et surtout d'oxygène à la surface des grains. Ces proportions sont assez proches d'une poudre à l'autre et les écarts sont souvent inférieurs à l'incertitude relative de la mesure. Les broyages augmentent légèrement la proportion de carbone en surface des grains, mais ce n'est pas le cas pour l'oxygène qui est présent en aussi forte proportion à la surface des grains de poudre commerciale.

Tableau 2.5 – *Quantification de surface par XPS des poudres de $TiSi_2$ avant et après différents broyages, en pourcentage atomique.*

poudre	C	VB	BP1	BP2	BP3
C	15	17	22	19	19
O	56	53	48	55	54
Ti	5,6	7,4	5,9	5,4	5,6
Si	23	22	23	21	21
N	-	2,5	1,1	-	-

Des décapages ioniques ont été effectués pour suivre l'évolution de la concentration des différentes espèces à l'intérieur des grains (annexe A.8). Les mêmes tendances générales peuvent être observées pour toutes les poudres broyées : le pourcentage atomique d'oxygène diminue progressivement, tandis que les pourcentages de silicium et de titane augmentent. Le pourcentage d'oxygène demeure toutefois supérieur à 35%at après un décapage de 100nm. Le pourcentage de carbone décroît au-dessous de 10%at dans les 10 premiers nanomètres, puis tend à se stabiliser. Le rapport atomique $\frac{Si}{Ti}$ est proche de 4 en surface, mais se rapproche du rapport stœchiométrique 2 au fur et à mesure du décapage.

Les broyages présentés ci-dessus sont des exemples typiques pris parmi de nombreux essais, souvent infructueux, qui ont permis d'étudier l'influence de différents paramètres. De manière générale, le broyage est ainsi plus efficace en ajoutant un solvant à la matière à broyer ; le choix de ce solvant s'est avéré être un critère déterminant. Plusieurs solvants ont été utilisés pour comparer leur efficacité, dont notamment l'éthanol, l'eau et l'isopropanol ($(CH_3)_2$ CHOH). Ce dernier a donné les meilleurs résultats pour la granulométrie de la poudre comme pour sa réactivité (§2.6).

L'utilisation d'un solvant implique le respect de certaines règles de sécurité. En effet, dans le cas de broyages à haute énergie, les forces de frottement à l'intérieur du bol sont telles qu'elles sont susceptibles d'entraîner une élévation de la température et de la pression suffisante pour faire céder le système de fermeture du bol. Il est donc impératif d'entrecouper le broyage par des temps de repos suffisamment longs, et si possible d'utiliser des bols munis de capteurs de pression et de température permettant d'arrêter automatiquement le broyage si elles deviennent trop importantes.

Des alarmes à 60°C pour la température et 12bars pour la pression peuvent par exemple être programmées ; selon la vitesse de rotation et la quantité de solvant utilisée, ces limites peuvent être atteintes en seulement quelques minutes de broyage.

Afin de limiter l'évaporation du solvant et donc l'augmentation de la pression dans le bol ($T_{éb\ (CH_3)_2CHOH} = 82,5°C$ et $T_{éb\ C_2H_5OH} = 78,4°C$ à P_{atm}), un essai de broyage a été effectué avec du pentadécane ($C_{15}H_{32}$). Il s'agit en effet de l'alcane présentant la température d'ébullition la plus élevée ($T_{éb\ C_{15}H_{32}} = 270,7°C$) tout en restant liquide à température ambiante ($T_{f\ C_{15}H_{32}} = 9,9°C$). Un broyage planétaire de $TiSi_2$ a donc été effectué dans des conditions proches du broyage BP3, en remplaçant l'isopropanol par du pentadécane, mais n'a pas donné une granulométrie satisfaisante (annexe A.9).

L'importance du matériau constituant les accessoires (bol et billes de broyage) a également été mise en évidence. Les broyages planétaires sont typiquement effectués avec des accessoires en acier ou en zircone (ZrO_2) ; des accessoires en carbure de tungstène (WC) ont également été utilisés pour ces travaux. La densité du carbure de tungstène ($d_{WC} = 15,6$) est en effet très supérieure à celle de la zircone ($d_{ZrO_2} = 4,7$). À vitesse égale, les billes du broyage BP2 ont donc une énergie d'autant plus supérieure à celles du broyage BP3. Ce broyage a notamment permis d'obtenir une poudre dont la surface spécifique est la plus élevée : $41m^2/g$.

L'influence du temps de broyage sur la granulométrie de la poudre obtenue a également été étudiée. De manière générale, la granulométrie de la poudre diminue au cours des premières heures d'un broyage à haute énergie ; une tendance à la réagglomération peut ensuite être observée.

Un diamètre médian de 380nm a ainsi été mesuré à l'issue du broyage BP3, qui a duré 2h. Après seulement 1h de broyage dans les mêmes conditions, ce diamètre médian est de 690nm (annexe A.10). La figure 2.49 présente l'évolution de la granulométrie au cours d'un autre broyage de $TiSi_2$ à haute énergie (broyeur à billes Netzsch MicroCer, accessoires en zircone, solvant isopropanol). Les valeurs de d_{50} et d_{90} diminuent significativement pendant les trois premières heures de broyage, puis atteignent un plateau. Une légère réagglomération se produit même après 5h de broyage.

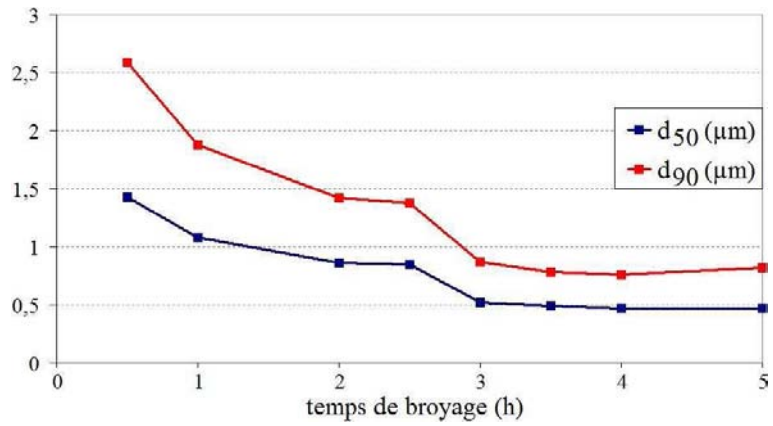

FIGURE 2.49 – *Évolution de la granulométrie au cours d'un broyage de $TiSi_2$ (broyeur Netzsch MicroCer, accessoires ZrO_2, solvant isopropanol).*

Ces résultats montrent qu'il est inutile de broyer la poudre très longuement : la granulométrie la plus fine est atteinte après quelques heures de broyage. L'observation microscopique d'une poudre obtenue par un broyage planétaire de 15h à confirmé que les grains ne sont pas plus fins qu'après 3h de broyage.

Enfin, des broyages ont été effectués avec différentes vitesses de rotation du bol jusqu'à la vitesse maximale pour le broyeur Retsch PM100 : 1300rpm. L'augmentation de la vitesse de rotation entraîne une diminution de la granulométrie qui peut être appréciée sur les figures 2.50 et 2.51 : le broyage à 800rpm est assez efficace, mais une vitesse de rotation plus élevée est nécessaire pour obtenir une poudre submicronique.

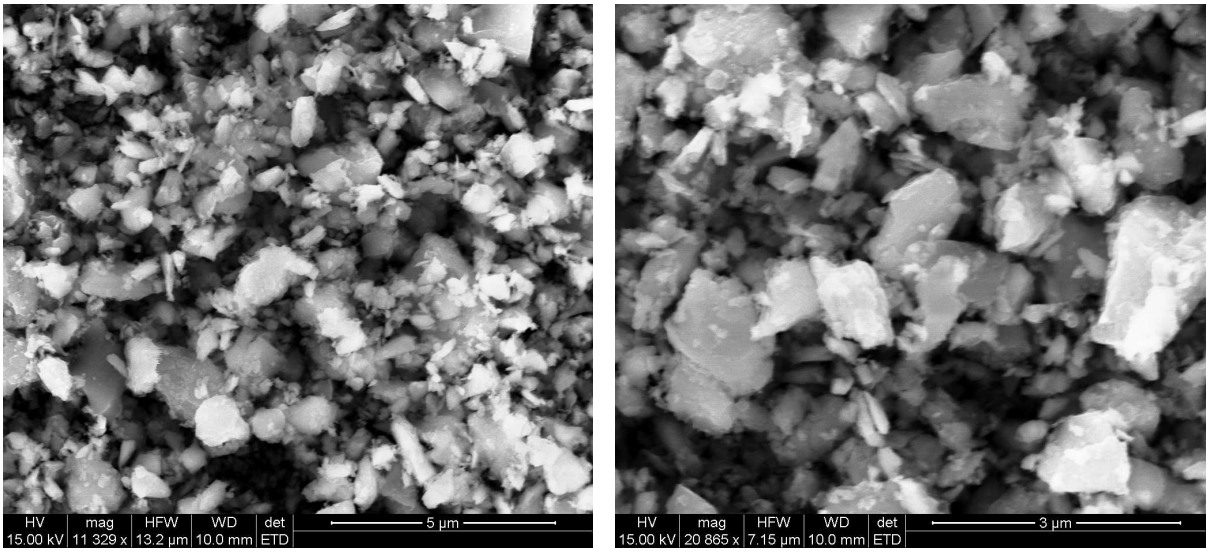

FIGURE 2.50 – *Micrographies électroniques de la poudre de $TiSi_2$ après 3h de broyage planétaire à 800rpm (broyeur Retsch PM100, accessoires WC, solvant isopropanol).*

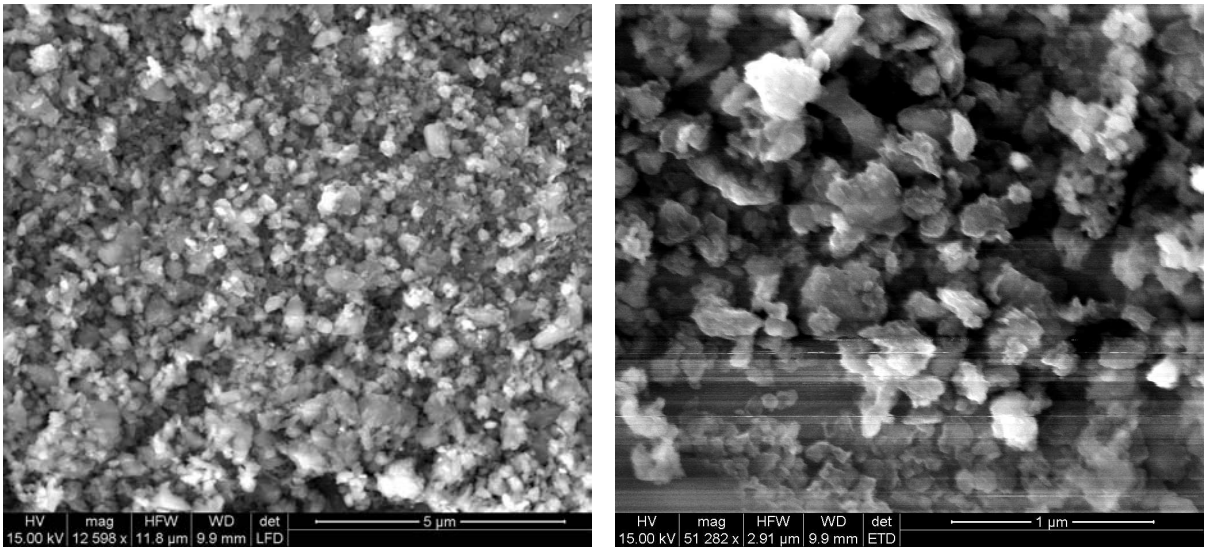

FIGURE 2.51 – *Micrographies électroniques de la poudre de $TiSi_2$ après 3h de broyage planétaire à 1300rpm (broyeur Retsch PM100, accessoires WC, solvant isopropanol).*

Cette étude a ainsi permis de dégager des conditions de broyage optimales du $TiSi_2$. Avec le broyeur planétaire Retsch PM100, ces conditions sont les suivantes :

- bol : WC, 125mL ;
- billes : WC, Ø=3mm, 30mL (305g) ;
- solvant : isopropanol, 20mL ;
- poudre : $TiSi_2$, 20g ;
- vitesse de rotation du bol : 1300rpm ;
- temps de broyage : 3h (18 cycles de 10min de broyage / 20min de refroidissement).

En broyant dans ces conditions, proches de celles du broyage BP2, la poudre obtenue présente une surface spécifique encore plus élevée : $68m^2/g$.

Ces résultats ont été utilisés pour effectuer des broyages de la poudre commerciale de AlB_2. La figure 2.52 présente ainsi une poudre de AlB_2 après 30min de broyage à 1100rpm, en utilisant des accessoires en zircone. Une nette diminution de la taille des grains peut être constatée par rapport à la poudre commerciale ; cette poudre présente une surface spécifique de $8{,}4m^2/g$.

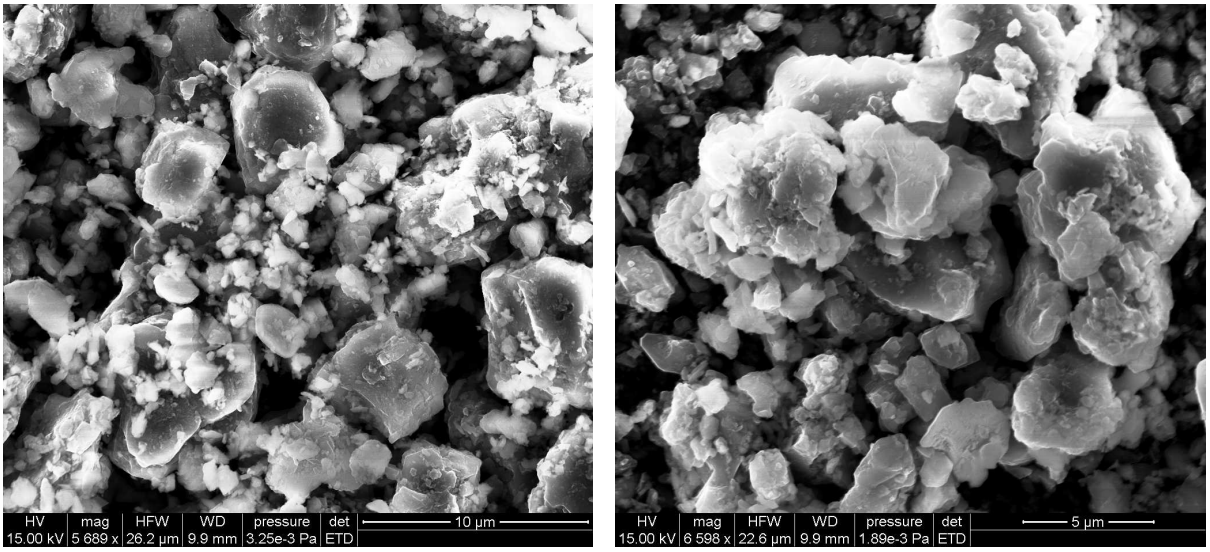

FIGURE 2.52 – *Micrographies électroniques de la poudre de AlB_2 après 30min de broyage planétaire à 1100rpm (broyeur Retsch PM100, accessoires ZrO_2, solvant isopropanol).*

En reprenant les conditions ayant donné la surface maximale pour le $TiSi_2$, c'est-à-dire 3h de broyage à 1300rpm avec le solvant isopropanol et des accessoires en WC, une poudre nettement submicronique peut être obtenue (fig.2.53). Une surface spécifique de 129m^2/g a été mesurée à l'issue de ce broyage.

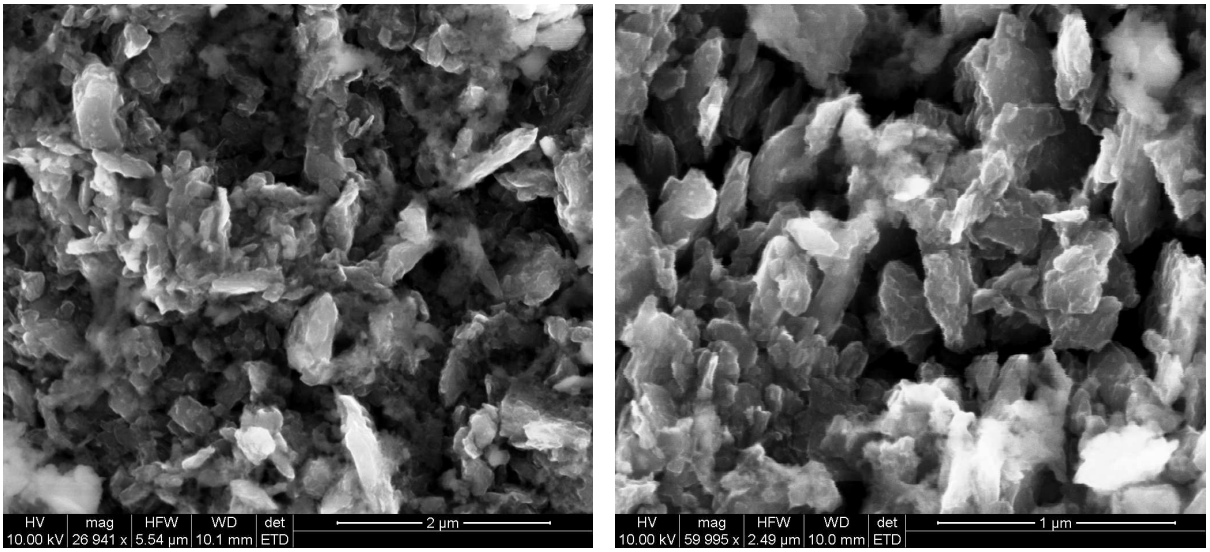

FIGURE 2.53 – *Micrographies électroniques de la poudre de AlB_2 après 3h de broyage planétaire à 1300rpm (broyeur Retsch PM100, accessoires WC, solvant isopropanol).*

La nitruration de ces différentes poudres broyées est présentée au paragraphe 2.6.

2.6 Nitruration des poudres broyées

Nitruration après broyage de AlB_2

La nitruration d'une poudre de AlB_2 broyée à l'aide d'un broyeur planétaire a été évaluée par une ATG standard à 1100°C, présentée à la figure 2.54. Le comportement de cette poudre, broyée avec le solvant isopropanol et des accessoires en zircone, est très proche de celui de la poudre commerciale (fig.2.7) : la prise de masse est très rapide entre 1000 et 1050°C, puis évolue peu durant le palier. Ce type de broyage planétaire affecte donc peu la nitruration, dont le mécanisme reste le même.

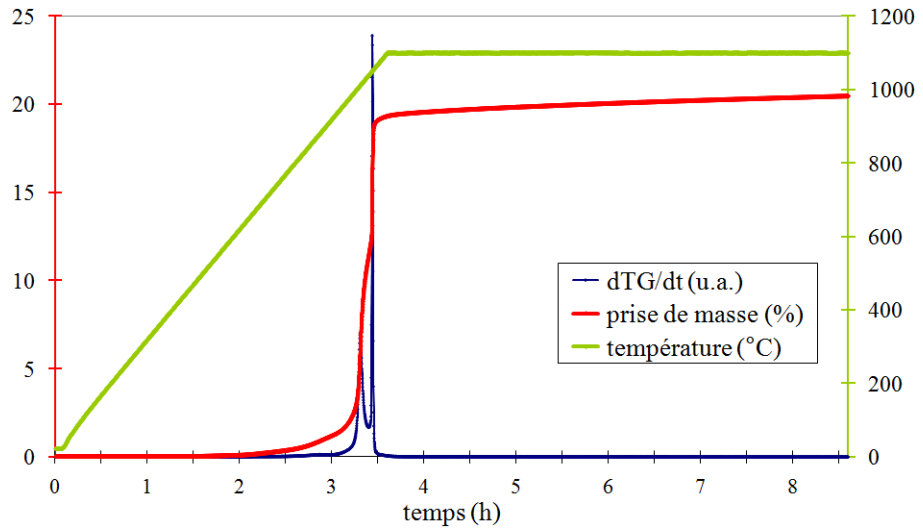

Figure 2.54 – *ATG sous azote de la poudre de AlB_2 broyée.*

Nitruration après broyage de $TiSi_2$

La nitruration à 1100°C de la poudre commerciale de $TiSi_2$ a été notamment évaluée par l'ATG standard présentée au paragraphe 2.4.3 (fig.2.24). La figure 2.55 présente une ATG effectuée dans les mêmes conditions avec la poudre VB, obtenue par broyage avec un vibro-broyeur à billes. La prise de masse mesurée tout au long de ce traitement thermique est nettement plus élevée pour cette poudre VB que pour la poudre commerciale, ce qui traduit un meilleur avancement de la nitruration. Après 5h de palier à 1100°C, la prise de masse de 9,7% indique que 78% du titane est nitruré.

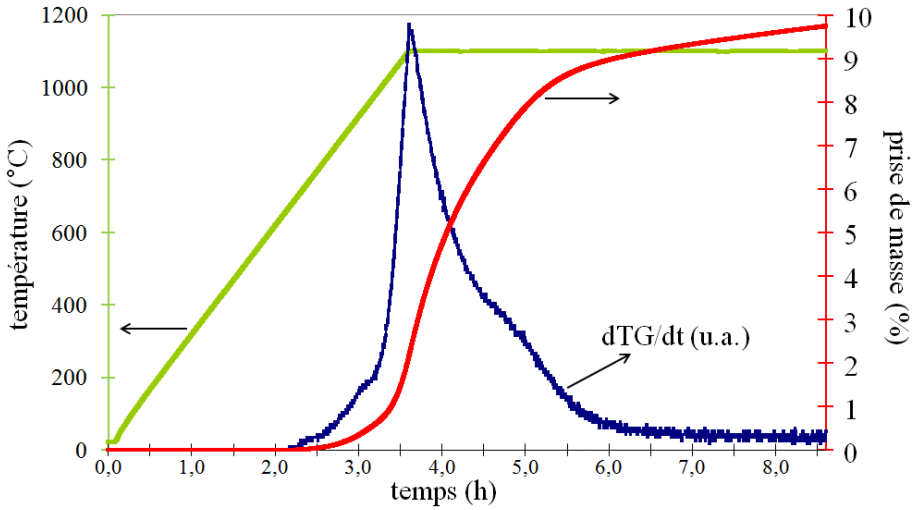

FIGURE 2.55 – *ATG sous azote de la poudre de $TiSi_2$ VB.*

La figure 2.56 présente les courbes d'ATG obtenues lors de la nitruration à 1100°C de la poudre BP3. L'évolution de la prise de masse lors de ce traitement thermique est nettement différente de celle des poudres C ou VB ; elle est caractéristique des poudres obtenues par broyage planétaire avec le solvant isopropanol et des accessoires en zircone. Alors que la prise de masse commence vers 900°C pour la poudre commerciale, la température de début de nitruration est abaissée à 650°C pour cette poudre. La prise de masse augmente très rapidement lors de la montée en température ; elle atteint une valeur proche de 12,4% dès le début du palier à 1100°C, ce qui indique que tout le titane est alors nitruré. La prise de masse ralentit ensuite nettement lors du palier ; sa valeur finale : 14,3% après 5h à 1100°C, indique qu'une faible quantité de Si_3N_4 a été produite.

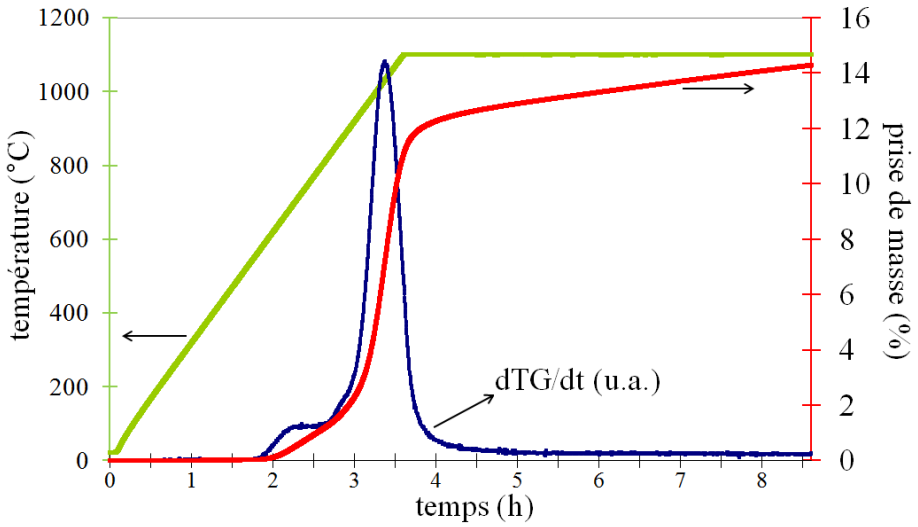

FIGURE 2.56 – *ATG sous azote de la poudre de $TiSi_2$ BP3.*

La figure 2.57 présente une nitruration de cette même poudre BP3 à une température plus élevée : 1300°C. En raison de la formation rapide du TiN lors de la montée en

température, deux pics bien distincts peuvent être observés pour la vitesse de prise de masse, qui correspondent à la formation des deux nitrures. Le deuxième pic intervient après 7 minutes de palier à 1300°C et non pas au tout début ; la formation du Si_3N_4 intervient donc après un temps d'activation.

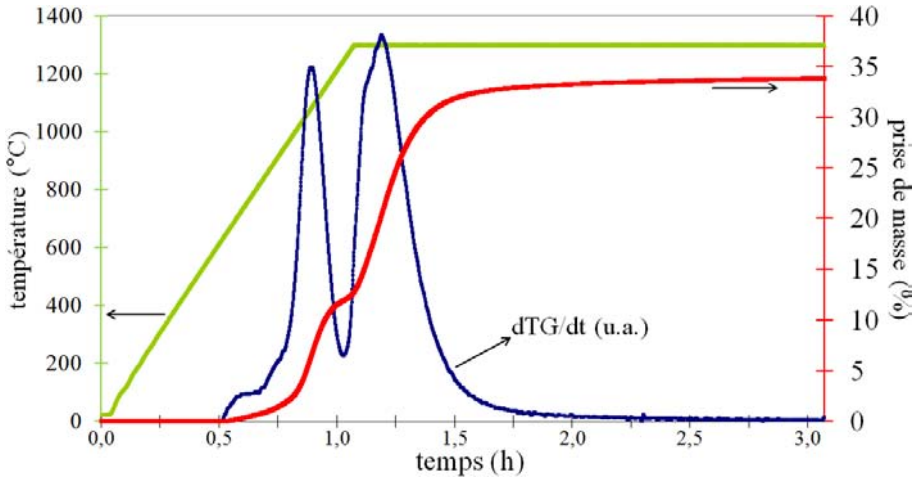

FIGURE 2.57 – *ATG sous azote de la poudre de $TiSi_2$ BP3.*

La figure 2.58 présente l'ATG standard effectuée avec la poudre BP2, obtenue par broyage planétaire avec le solvant isopropanol et des accessoires en WC. Le comportement de cette poudre est similaire à celui de la poudre BP3 lors de la montée en température. La prise de masse continue cependant d'augmenter significativement après le début du palier ; un deuxième pic de la vitesse de la prise de masse a lieu après 1h de palier à 1100°C. La prise de masse est de 29,4% après 5h de palier à 1100°C. En considérant que tout le titane est nitruré, il est possible d'estimer que 44% du silicium est alors nitruré.

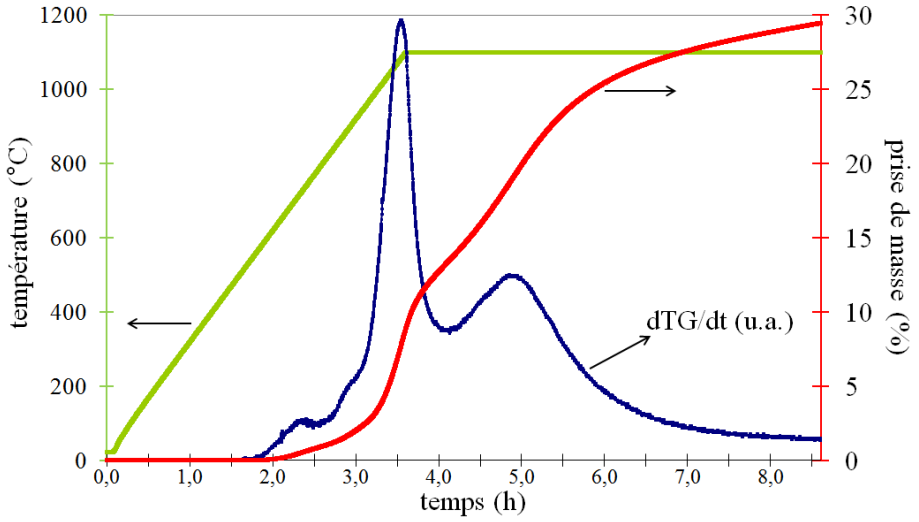

FIGURE 2.58 – *ATG sous azote de la poudre de $TiSi_2$ BP2.*

Ces ATG standard à 1100°C sont comparées à la figure 2.59. Des analyses par DRX ont été effectuées à l'issue de chacune de ces nitrurations (fig.2.60).

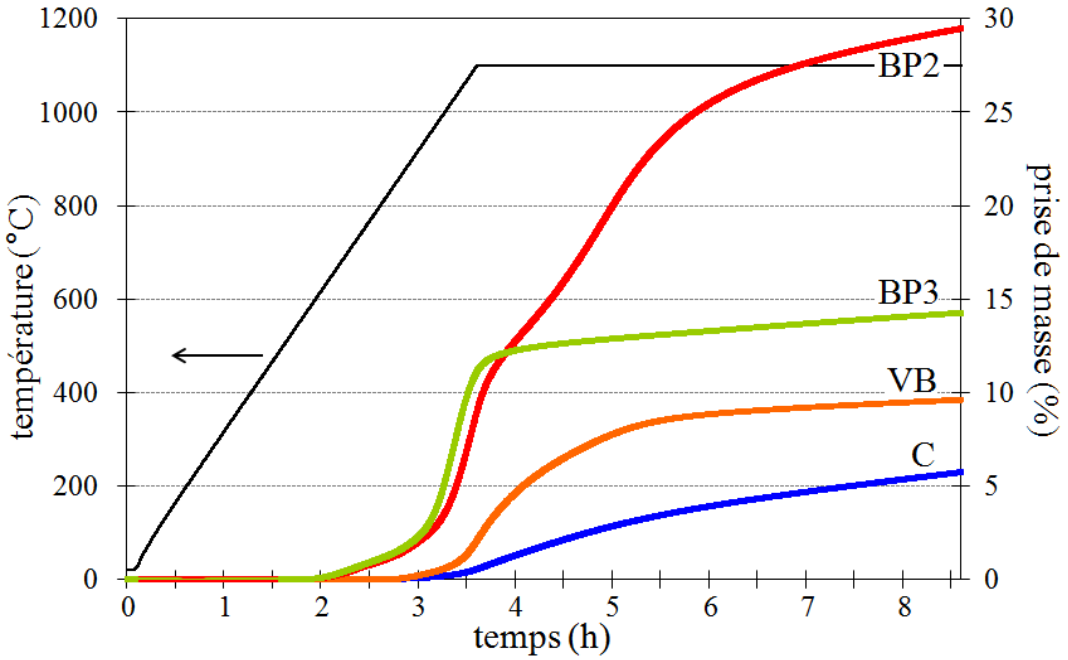

FIGURE 2.59 – *ATG sous azote de différentes poudres de $TiSi_2$ broyées.*

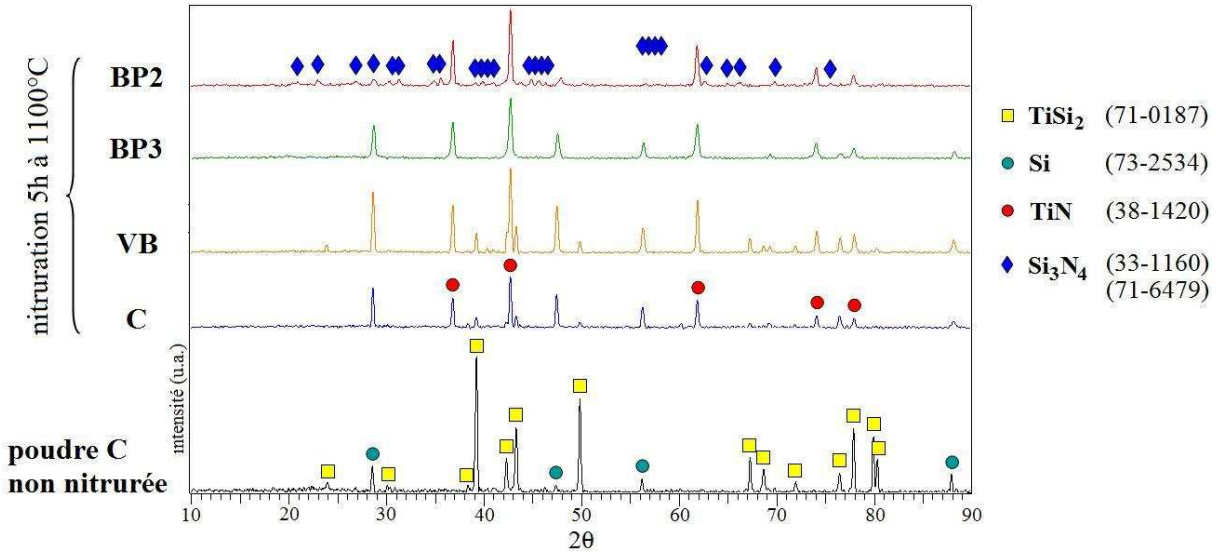

FIGURE 2.60 – *Diffractogrammes de RX obtenus après nitruration à 1100°C de différentes poudres de $TiSi_2$ broyées.*

Les diffractogrammes après nitruration des poudres C et VB montrent les pics correspondant aux phases cristallisées $TiSi_2$, TiN et Si. Le $TiSi_2$ n'apparaît plus pour les poudres BP2 et BP3 nitrurées. Enfin, des pics de faible intensité correspondant à la phase Si_3N_4 β apparaissent pour la poudre BP2 nitrurée.

Le broyage planétaire permet donc d'obtenir des poudres submicroniques en utilisant le solvant isopropanol. À 1100°C, leur nitruration en TiN et Si est extrêmement

rapide : la prise de masse atteint la valeur de 12,4% presque immédiatement après le début du palier. L'utilisation d'un bol et de billes en carbure de tungstène permet d'obtenir les poudres de surface spécifique la plus élevée, et dont la nitruration à 1100°C produit les deux nitrures TiN et Si_3N_4.

Vieillissement

La figure 2.61 compare des ATG effectuées sur la poudre de $TiSi_2$ BP2 immédiatemment après son broyage et 6 mois plus tard. Ces courbes mettent en évidence un phénomène de vieillissement de la poudre : sa surface spécifique très élevée la rend sensible à l'oxydation dès la température ambiante ; la formation d'une couche d'oxyde à la surface des grains diminue leur réactivité vis-à-vis de l'azote. En outre, l'oxydation du $TiSi_2$ est favorisée par l'augmentation de la température due à l'exothermicité de la réaction. Un fort dégagement de chaleur a en effet été constaté expérimentalement en laissant de la poudre de $TiSi_2$ BP2 à l'air libre. Pour minimiser l'oxydation des poudres après le broyage, il est donc nécessaire de les stocker sous vide ou sous atmosphère neutre en attendant de les utiliser.

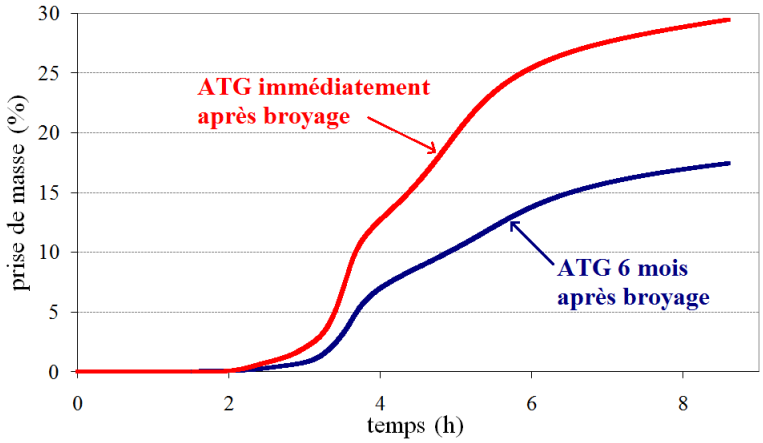

FIGURE 2.61 – *ATG standard à 1100°C sous azote de la poudre de $TiSi_2$ BP2, effectuées immédiatement après le broyage et 6 mois plus tard.*

Conclusion du chapitre

Deux charges réactives intéressantes ont été identifiées : AlB_2 et $TiSi_2$, qui sont susceptibles de réagir à 1100°C sous azote. La nitruration de ces charges a été étudiée par des analyses thermogravimétriques sous azote effectuées avec des poudres commerciales microniques.

À 1100°C, la nitruration de AlB_2 aboutit rapidement à un système AlN / AlB_{12} avec une prise de volume maximale théorique de 35,4%.

La nitruration d'une poudre micronique de $TiSi_2$ produit lentement un système TiN / Si avec une prise de volume maximale théorique de 39,4%. Sa nitruration totale en TiN et Si_3N_4 permet une prise de volume plus élevée : 59,8%, mais requiert une température de l'ordre de 1300°C. Le tableau 2.6 récapitule les phases formées pour les différentes nitrurations envisagées, ainsi que les prises de volume potentielles associées.

Tableau 2.6 – *Prises de volume maximales théoriques des charges sélectionnées.*

charge réactive	phases obtenues	prise de volume maximale théorique
AlB_2	AlN / AlB_{12}	35,4%
$TiSi_2$	TiN / Si	39,4%
	TiN / Si_3N_4	59,8%

Le broyage planétaire de ces poudres a été étudié ; l'utilisation du solvant isopropanol permet d'obtenir des poudres de surface spécifique élevée et dont la granulométrie approche l'échelle nanométrique, qui sont donc adaptées à l'imprégnation de préformes.

Un effet de taille a pu être observé sur la réactivité du $TiSi_2$ broyé vis-à-vis de l'azote : sa nitruration partielle en TiN et Si est très rapide à 1100°C, et en utilisant un bol et des billes de broyage en carbure de tungstène, il est même possible de former du Si_3N_4 à seulement 1100°C. Ce résultat confirme la pertinence du diagramme Ti-Si-N présenté à la figure 2.19.

La mise en œuvre de ces charges réactives au sein de matrices monolithiques et de composites est présentée au chapitre 3.

3

Élaboration : des matrices monolithiques aux CMC

Sommaire

3.1 Mise en suspension des poudres . . . 103
3.1.1 Choix du solvant . . . 103
3.1.2 Ajout d'un dispersant . . . 104
3.1.3 Autres suspensions . . . 105
3.2 Imprégnation des poudres . . . 106
3.2.1 Préformes fibreuses utilisées . . . 106
3.2.2 Imprégnation sous vide . . . 108
3.2.3 Imprégnation par électrophorèse . . . 110
3.3 Étude de la nitruration . . . 110
3.3.1 Étude de la nitruration du $TiSi_2$ . . . 111
3.3.2 Étude de la nitruration de l'AlB_2 . . . 114
3.4 Densification par PIP ou LMI . . . 115
3.4.1 Densification par PIP . . . 115
3.4.2 Autres techniques de densification . . . 133
Conclusion . . . 135

Les charges réactives sélectionnées au chapitre précédent sont utilisées pour l'élaboration de matrices monolithiques et de composites. Un nouveau procédé d'élaboration de CMC est décrit. Les poudres broyées sont mises en suspension afin d'être

introduites dans une préforme fibreuse. Cette imprégnation est suivie d'un traitement de nitruration des charges, puis d'une densification par voie liquide. Les matériaux sont caractérisés au cours des différentes étapes du procédé d'élaboration.

3.1 Mise en suspension des poudres

La première étape de ce procédé d'élaboration de composites est la mise en suspension des poudres destinées à former la matrice. Cette suspension doit rester stable et homogène pendant au moins la durée d'une imprégnation. En outre, quand la technique d'imprégnation utilisée est l'imprégnation sous vide, celle-ci est d'autant plus efficace que la suspension contient une proportion volumique élevée de poudre.

3.1.1 Choix du solvant

La granulométrie des charges réactives broyées par broyage planétaire est suffisamment fine pour permettre de réaliser une suspension colloïdale. Plusieurs solvants « classiques » ont été testés pour la mise en suspension de ces poudres : l'eau, l'éthanol et l'acétone. Pour comparer la stabilité de différentes suspensions, les poudres sont mélangées mécaniquement au solvant à l'aide d'un agitateur magnétique ; les mélanges sont soumis aux ultrasons pendant 30s puis laissés au repos dans des tubes à essai afin d'observer leur comportement en sédimentation.

Des essais de sédimentation ont ainsi été menés avec des poudres de $TiSi_2$ et de AlB_2 broyées dans des conditions du type BP3 (tab.2.2 : accessoires en zircone, solvant isopropanol). Elles ont été mélangées aux différents solvants envisagés dans des proportions permettant d'obtenir une suspension contenant 5%vol de poudre. Ces essais ont permis de constater que l'éthanol est un solvant plus efficace que l'acétone pour ces poudres ; avec cette concentration en poudre, il permet en effet d'obtenir des suspensions qui restent stables pendant 2h. La sédimentation est plus rapide avec l'acétone. L'eau est un solvant convenable pour AlB_2, mais la suspension de $TiSi_2$ dans l'eau est impossible : la décantation se produit presque immédiatement. En outre, l'électrolyse de l'eau peut poser problème pour l'imprégnation de préformes par électrophorèse.

À l'issue d'un broyage planétaire, les poudres sont mélangées à l'isopropanol utilisé pour le broyage ; celui-ci doit alors être éliminé par étuvage pour récupérer de la poudre sèche. L'isopropanol a également été testé comme solvant pour la mise en suspension des poudres, car l'étape d'élimination du solvant de broyage deviendrait alors inutile ; mais il s'est avéré nettement moins efficace que l'éthanol pour la mise en suspension des poudres. C'est donc l'éthanol qui a été retenu comme solvant pour la mise en suspension des charges réactives broyées.

3.1.2 Ajout d'un dispersant

L'éthanol a été associé à un additif couramment utilisé pour la mise en suspension de poudres métalliques ou céramiques : le polyéthylène imine (PEI : $H(NHCH_2)_nNH_2$) [Sun 01, Fukada 04, Müller 04]. L'éthanol de faible pureté utilisé contient de l'eau qui permet la dissociation des chaînes de PEI ; celles-ci sont adsorbées à la surface des particules de poudre. Le PEI joue alors le rôle de stabilisant électrostatique et stérique.

Des essais de suspensions dans l'éthanol ont été menés pour déterminer la meilleure concentration en PEI (Sigma, M_w = 25000) à utiliser. En effet, une concentration de PEI trop élevée entraîne une diminution de l'impact des répulsions électrostatiques [Hunter 89] ; il existe donc un taux de PEI permettant une stabilité optimale. Les chaînes de PEI étant adsorbées à la surface des grains de poudre, la concentration en PEI est exprimée par rapport à la surface de poudre utilisée.

Ces essais ont été réalisés en introduisant progressivement de la poudre au mélange éthanol-PEI jusqu'à obtention d'un mélange contenant 5%V de poudre. La poudre a été ajoutée tout en agitant la suspension mécaniquement. Une sonification de la suspension a également été effectuée pendant 30s pour promouvoir la dissociation des chaînes de PEI. L'observation du comportement en sédimentation de suspensions réalisées avec différentes concentrations en PEI a permis de montrer qu'une suspension de $TiSi_2$ dans l'éthanol a une stabilité optimale pour une concentration de PEI de 2mg/m^2 de poudre. À titre de comparaison, Eberling-Fux a utilisé une concentration en PEI de 1mg/m^2 pour suspendre une poudre de SiC nanométrique dans l'éthanol [Eberling-Fux 06].

Lorsque la technique d'imprégnation sous vide est utilisée pour faire pénétrer une poudre dans une préforme, l'objectif est de remplir son volume poreux par la suspension, puis d'évacuer le solvant pour ne laisser que de la poudre dans la porosité de la préforme. L'imprégnation est donc d'autant plus efficace que la suspension est chargée en poudre, puisqu'un plus grand volume de poudre est alors laissé dans cette porosité. Il est donc intéressant de chercher à réaliser des suspensions fortement chargées en poudre, à condition toutefois que ces suspensions restent suffisamment fluides pour pénétrer dans la préforme.

Des essais ont donc été réalisés pour déterminer quelle concentration maximale peut être atteinte en utilisant le système éthanol-PEI pour suspendre les poudres de $TiSi_2$ ou de AlB_2 broyées dans les conditions de type BP3. Avec une concentration en PEI de 2mg/m^2, il est possible d'obtenir une suspension stable pendant 1h contenant une proportion maximale de 20%vol de $TiSi_2$; pour AlB_2 cette concentration maximale atteint 30%vol.

3.1.3 Autres suspensions

D'autres suspensions ont été réalisées avec des poudres de granulométrie plus fine, obtenues dans des conditions de broyage de type BP2 (tab.2.2 : accessoires en WC, solvant isopropanol). Bien que les grains soient de plus petite dimension, il n'est pas possible de réaliser des suspensions plus chargées avec ces poudres, ni même aussi chargées que dans les proportions indiquées au paragraphe précédent. En raison de la surface spécifique particulièrement élevée de ces poudres, une grande quantité de solvant est adsorbée à leur surface et le mélange forme une pâte extrêmement visqueuse impropre à l'imprégnation. Il est alors nécessaire de rajouter du solvant pour obtenir une suspension suffisamment fluide.

Le pH étant un paramètre susceptible de jouer sur la stabilité des suspensions [Eberling-Fux 06], des essais ont été effectués pour rendre la suspension plus acide ou plus basique. La modification du pH s'est toutefois révélée catastrophique pour la stabilité de suspensions de $TiSi_2$ et cette piste a donc été écartée.

Enfin, des charges fonctionnelles peuvent éventuellement être introduites dans la matrice pour améliorer ses propriétés (§1.4). Afin d'évaluer la possibilité d'imprégner de telles charges simultanément aux charges réactives, des essais de sédimentation ont été menés avec des mélanges de poudres contenant 75%vol de poudre de $TiSi_2$ BP3 et 25%vol de poudre de B_4C (ABCR, fig.3.1) ou de BN (Aldrich, fig.3.2).

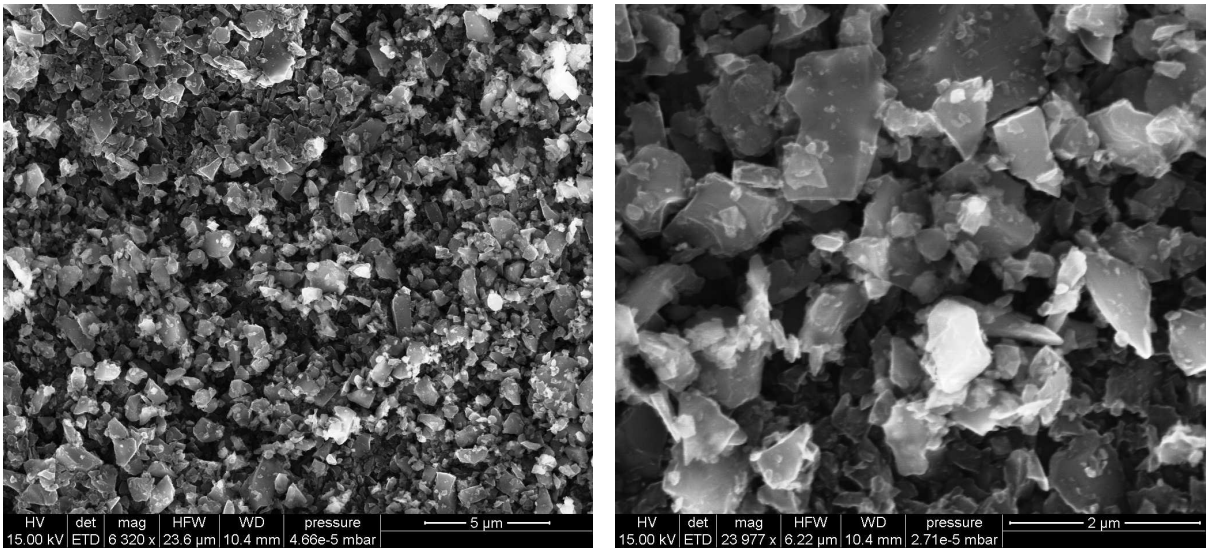

Figure 3.1 – *Micrographies électroniques de la poudre commerciale de B_4C.*

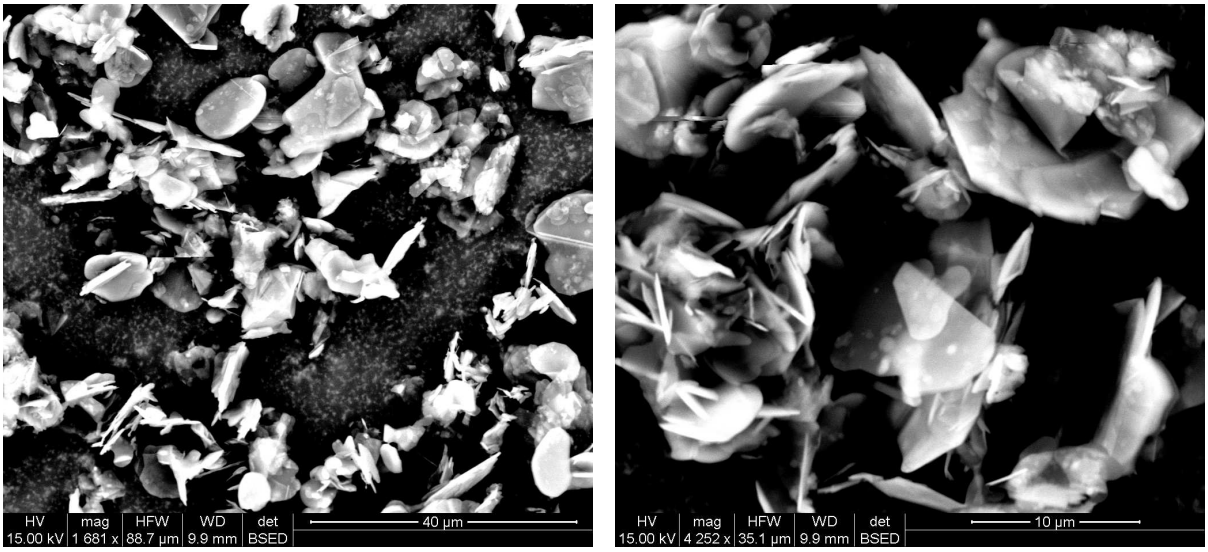

FIGURE 3.2 – *Micrographies électroniques de la poudre commerciale de BN.*

Ces essais ont montré que l'introduction des charges fonctionnelles ne perturbe pas la stabilité de la suspension, malgré la taille des feuilles de BN qui peut atteindre une dizaine de microns. En outre, les essais d'imprégnation effectués avec ces suspensions n'ont pas révélé d'effets négatifs sur le taux ni la qualité de l'imprégnation des préformes (§3.2).

Un système éthanol-PEI a donc été retenu pour la mise en suspension des charges réactives. Avec une concentration optimale de PEI, il est possible de réaliser des suspensions contenant jusqu'à 20%vol de $TiSi_2$ ou 30%vol de AlB_2. L'ajout de charges fonctionnelles à une suspension de $TiSi_2$ ne modifie pas sa stabilité. Ces différents types de suspensions sont utilisés pour réaliser des imprégnations de préformes qui sont présentées au paragraphe 3.2.

3.2 Imprégnation des poudres

3.2.1 Préformes fibreuses utilisées

Les renforts fibreux utilisés dans cette étude sont des préformes 2D et Guipex (3D) dont l'épaisseur mesure environ 1,5mm (fig.3.3). Ces préformes sont fournies par Snecma Propulsion Solide. Elles sont tissées avec des fils contenant environ 500 fibres Nicalon, à la surface desquelles une interphase en pyrocarbone de très faible épaisseur a été déposée par CVI.

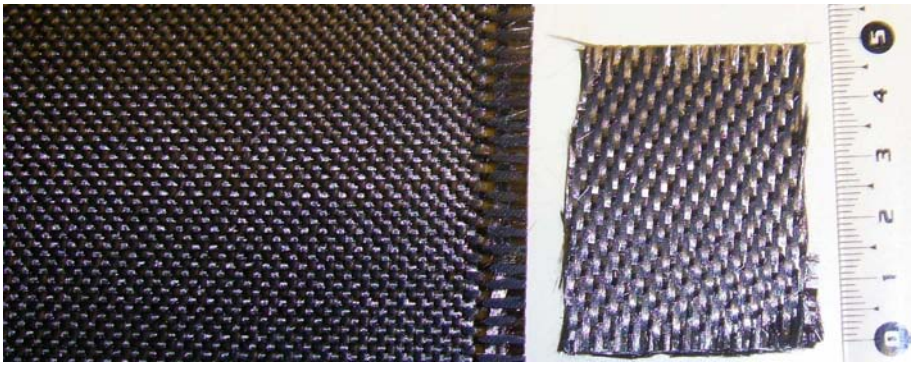

FIGURE 3.3 – *Photographie de préformes 2D (à g.) et Guipex (à d.) en fibres Nicalon.*

Ces préformes ont subi une consolidation par voie liquide avec une résine précéramique, visible sur la figure 3.4. Cette étape n'a pas pour but de densifier les préformes, mais simplement de les rendre plus faciles à manipuler. La résine utilisée pour cette consolidation est décrite au paragraphe 3.4.1.

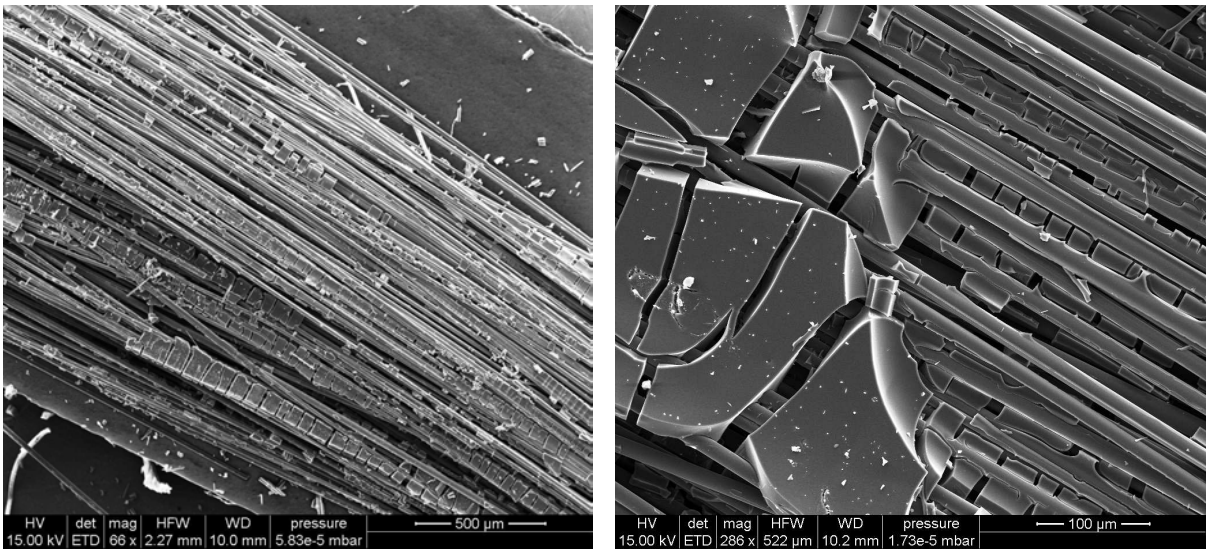

FIGURE 3.4 – *Micrographies électroniques d'un fil extrait d'une préforme Guipex consolidée par voie liquide.*

La porosité ouverte de la préforme Guipex a été mesurée par pycnométrie à l'hélium et par porosimétrie au mercure : elle est de 57%. Sa distribution est bimodale avec des maximums locaux autour de 200µm et 15µm, correspondant respectivement aux porosités inter-fils et intra-fil (fig.3.5). Aucune porosité n'est détectée en-deçà de 2µm.

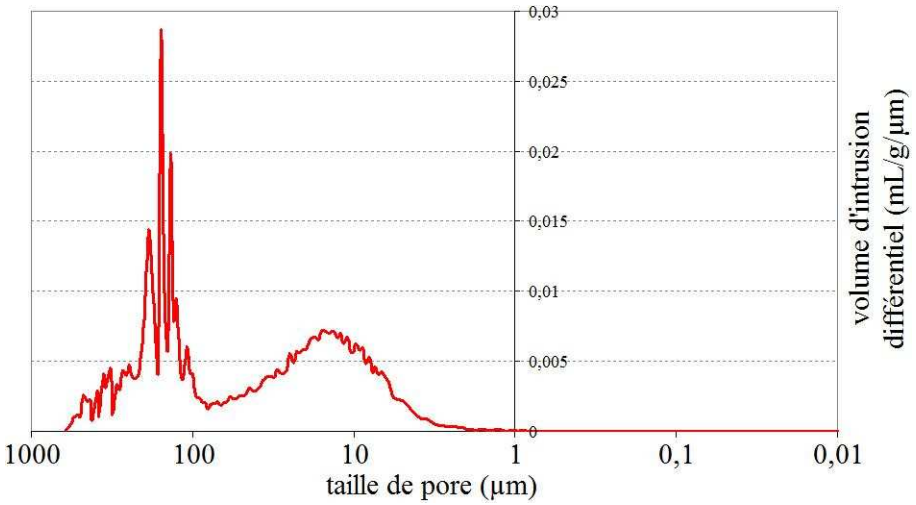

FIGURE 3.5 – *Distribution de la porosité d'une préforme Guipex consolidée par voie liquide, mesurée par porosimétrie au mercure.*

Une porosité légèrement plus faible a été mesurée pour la préforme 2D utilisée : 50%. La distribution de sa porosité est similaire à celle de la préforme Guipex, avec une porosité intra-fil située autour de 8µm (fig.3.6).

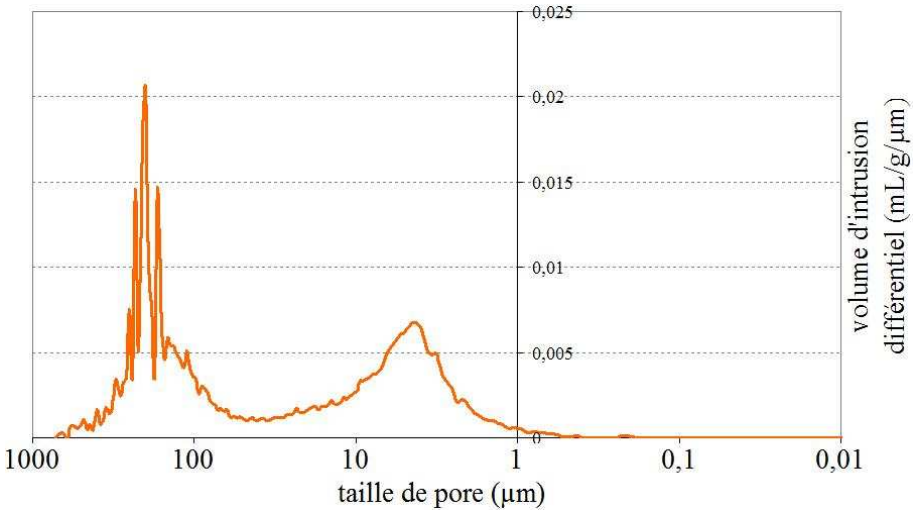

FIGURE 3.6 – *Distribution de la porosité d'une préforme 2D consolidée par voie liquide, mesurée par porosimétrie au mercure.*

3.2.2 IMPRÉGNATION SOUS VIDE

L'imprégnation sous vide est le moyen le plus simple de faire pénétrer les charges réactives dans les préformes. Les suspensions décrites au paragraphe 3.1 sont utilisées pour imprégner des préformes mesurant environ $20 \times 20 \times 1,5\text{mm}^3$. L'imprégnation sous vide d'un échantillon commence par son immersion dans un bécher contenant la suspension. Ce bécher est ensuite placé dans une enceinte où un vide primaire est effectué. Des bulles s'échappent alors de l'échantillon pendant environ une heure,

durée au bout de laquelle le vide est cassé et l'échantillon retiré. Il est alors étuvé afin d'évacuer le solvant. Cet étuvage est également effectué sous vide pour minimiser l'oxydation des poudres broyées (§2.6).

Ces opérations peuvent éventuellement être répétées pour effectuer plusieurs imprégnations successives avec le même échantillon, afin d'y faire pénétrer un maximum de poudre.

L'évolution de la masse d'un échantillon est un bon indicateur de l'efficacité de l'imprégnation. Le tableau 3.1 présente les conditions d'imprégnation et les prises de masse moyennes mesurées au cours de différentes imprégnations de préforme Guipex.

Tableau 3.1 – *Imprégnations sous vide de préforme Guipex.*

suspension	nombre d'imprégnations	$\frac{\Delta m}{m_0}$ (%)
5%vol $TiSi_2$ BP3	1	8,8
15%vol $TiSi_2$ BP3	1	21,5
20%vol $TiSi_2$ BP3	1	26,0
20%vol $TiSi_2$ BP1	1	12,8
	2	19,4
	3	27,3
	4	29,8
	5	32,5
20%vol AlB_2 BP3	1	19,9
	2	29,2

Les prises de masse indiquées dans ce tableaux sont des valeurs moyennes. La reproductibilité des imprégnations n'est pas parfaite, mais les prises de masse deviennent plus homogènes après trois imprégnations.

Les résultats présentés dans ce tableau permettent de faire plusieurs remarques. Tout d'abord, les prises de masse mesurées témoignent de la bonne imprégnation des poudres de $TiSi_2$ et de AlB_2 au sein des préformes. Elles traduisent la quantité de poudre imprégnée, mais il n'est toutefois pas possible de calculer la porosité comblée par l'apport de matière : un léger gonflement des préformes se produit en effet lors de l'imprégnation.

L'imprégnation est d'autant plus efficace que la suspension est chargée ; ce résultat est logique dans la mesure où même les suspensions chargées à 20%V restent fluides.

Plusieurs imprégnations successives ont été effectuées sur un même échantillon avec

de la poudre de $TiSi_2$ BP1. La prise de masse cumulée augmente lors de trois premières imprégnations, puis évolue peu ; les imprégnations supplémentaires apparaissent donc superflues. La répétition de trois cycles d'imprégnation et d'étuvage a donc été retenue pour l'élaboration des composites.

Les micrographies de composites présentées au paragraphe 3.4.1 montrent que ce protocole d'imprégnation permet d'imprégner la poudre dans la porosité inter-fils des préformes, mais également dans leur porosité intra-fil (fig.3.20, p.128).

3.2.3 Imprégnation par électrophorèse

D'autres techniques d'imprégnation de poudres existent (§1.2.3). Parmi celles-ci, l'imprégnation par électrophorèse a notamment été utilisée avec succès pour l'imprégnation de poudres de SiC nanométriques dans une préforme Guipex en fibres de carbone [Eberling-Fux 06].

Des essais d'imprégnation ont donc été menés en utilisant une suspension contenant 15%vol de poudre de $TiSi_2$ de type BP3. Une plaque de préforme Guipex en fibres Nicalon a été immergée dans une cuve en polytétrafluoréthylène (PTFE) remplie de cette suspension. Cette préforme étant destinée à jouer le rôle de cathode, des contre-électrodes en graphite ont été immergées de part et d'autre de cette préforme pour jouer le rôle d'anodes. Un générateur de tension continue a alors été utilisé pour créer un champ électrique entre les électrodes.

Après 5 minutes d'application du champ électrique, la préforme a été retirée pour être séchée puis pesée. Eberling-Fux a déterminé une intensité optimale de 40V/cm pour l'imprégnation du SiC ; un champ électrique de 80V/cm s'est avéré plus efficace pour la suspension de $TiSi_2$ utilisée. Les prises de masse moyennes mesurées après une imprégnation dans ces conditions sont de l'ordre de 5% ; elles indiquent une certaine pénétration de la poudre dans les préformes, mais restent nettement inférieures à celles mesurées pour des imprégnations sous vide.

Bien que l'imprégnation par électrophorèse soit une technique plus rapide, c'est donc l'imprégnation sous vide qui a été retenue dans le cadre de ces travaux : elle est plus facile à mettre en œuvre et surtout plus efficace.

3.3 Étude de la nitruration

Deux méthodes d'élaboration peuvent être envisagées après l'imprégnation des charges réactives. Une première possibilité consiste à nitrurer ces charges dans un premier temps, pour effectuer ensuite l'imprégnation et la pyrolyse d'un précurseur pré-

céramique. Une alternative est l'imprégnation du précurseur aussitôt après la poudre, suivie d'un traitement thermique sous azote destiné à nitrurer les charges et pyrolyser le précurseur simultanément. Dans ce deuxième cas, la prise de volume des charges réactives compense alors directement le retrait du précurseur. Ce paragraphe présente la nitruration des charges immédiatement après leur imprégnation. Leur réactivité en présence d'un précurseur précéramique est étudiée dans le paragraphe 3.4.1.

3.3.1 Étude de la nitruration du $TiSi_2$

L'avancement de la nitruration des charges réactives imprégnées au sein de préformes peut être évalué en mesurant la prise de masse des échantillons au cours du traitement de nitruration. Cette prise de masse peut en effet être rapportée à la masse de poudre imprégnée dans la préforme, et ce rapport comparé aux prises de masse calculées ou mesurées au chapitre 2. Le tableau 3.2 rappelle les prises de masse et de volume calculées pour la nitruration de la poudre de $TiSi_2$ utilisée, en tenant compte de la proportion de silicium libre qu'elle contient.

Tableau 3.2 – *Prises de masse et de volume calculées pour la nitruration de la poudre de $TiSi_2$ utilisée.*

système obtenu	$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{calc.}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{calc.}$
TiN / Si	12,4%	33,9%
TiN / Si_3N_4	50,9%	54,4%

Le comportement des charges réactives a également été étudié au sein de matrices monolithiques, afin d'étudier plus simplement la structure de la matrice après nitruration. Des matrices monolithiques cylindriques (⊘ = 12mm, e = 5mm) ont ainsi été réalisées en compactant à froid de la poudre de $TiSi_2$ (P = 5bars).

Le tableau 3.3 présente ainsi les prises de masse moyennes mesurées sur des composites et des matrices monolithiques lors de différents traitements thermiques sous azote ; à des fins de comparaison, les prises de masse mesurées sur les poudres non compactées sont également rappelées. Les traitements de nitruration ont été effectués dans des fours résistifs, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min jusqu'à la température de palier et un refroidissement libre à la fin du palier.

Tableau 3.3 – *Nitruration d'échantillons contenant la charge réactive $TiSi_2$.*

type d'échantillon	type de poudre	traitement thermique	$\frac{\Delta m}{m_0}$ poudre
poudre non compactée	$TiSi_2$ commerciale	3h à 1100°C sous N_2	4,4%
	$TiSi_2$ commerciale	1h à 1300°C sous N_2	34,2%
	$TiSi_2$ BP3	3h à 1100°C sous N_2	13,5%
	$TiSi_2$ BP2	3h à 1100°C sous N_2	26,9%
	$TiSi_2$ BP2	1h à 1300°C sous N_2	33,3%
matrices monolithiques	$TiSi_2$ commerciale	3h à 1100°C sous N_2	2,7%
	$TiSi_2$ commerciale	1h à 1300°C sous N_2	34,6%
	$TiSi_2$ BP3	3h à 1100°C sous N_2	9,7%
	$TiSi_2$ BP2	3h à 1100°C sous N_2	16,1%
	$TiSi_2$ BP2	1h à 1300°C sous N_2	36,0%
composites	$TiSi_2$ BP2	1h à 1100°C sous N_2	8,0%

La lecture de ce tableau permet de constater à nouveau une nette différence entre la nitruration à 1100°C de la poudre commerciale et celle des poudres broyées. En outre, la nitruration à 1100°C des poudres de $TiSi_2$ est nettement moins efficace au sein d'une préforme ou d'une matrice monolithique que lorsqu'il s'agit de poudres seules et non compactées. À durée de traitement égale, les prises de masse indiquées dans ce tableau sont en effet nettement moins élevées que celles mesurées lors des ATG à 1100°C présentées au paragraphe 2.6. En particulier, la prise de masse mesurée pour une matrice monolithique de poudre de $TiSi_2$ BP2 n'est que de 16% après 3h à 1100°C, indiquant que peu de Si_3N_4 a été produit. Une analyse par DRX effectuée sur cette matrice monolithique en a apporté la confirmation : seules les phases Si et TiN sont détectées (annexe A.11).

Han *et al.* estiment que lors de la nitruration du $TiSi_2$, la formation du Si_3N_4 provient d'une réaction lente entre l'azote et du silicium en phase gazeuse, également décrite par Zhang [Zhang 97, Han 00]. Le degré de conversion dépend alors de la disponibilité locale de l'azote, et la nitruration est favorisée par une pression d'azote élevée et un plus grand nombre de pores. La limitation de l'accès à l'azote pourrait donc empêcher la nitruration totale de la poudre de $TiSi_2$ compactée ou imprégnée dans une préforme.

La figure 3.7 présente des micrographies de la section polie du cœur de la matrice monolithique de $TiSi_2$ BP3 nitrurée 3h à 1100°C. Les grains nitrurés présentent la microstructure décrite au paragraphe 2.4, avec un noyau de silicium libre enveloppé de domaines nanométriques de TiN. Ils ne contiennent plus de $TiSi_2$. Ces grains nitru-

rés semblent rester distincts les uns des autres. Les matrices monolithiques présentent cependant une bonne cohésion alors qu'elles sont friables avant le traitement de nitruration.

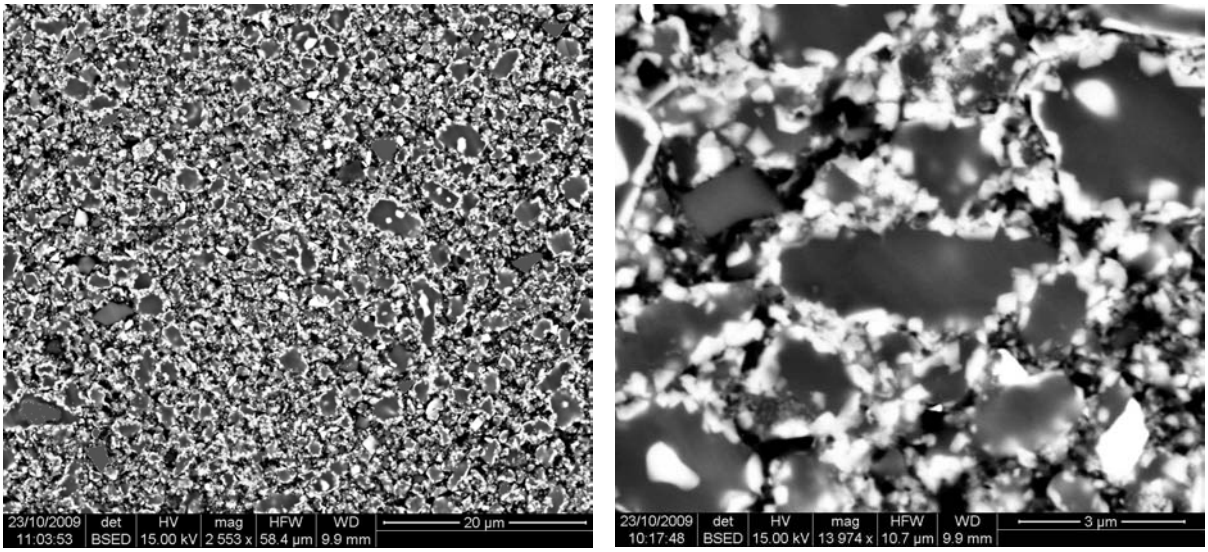

FIGURE 3.7 – *Micrographies électroniques de la section polie du cœur d'une matrice monolithique de poudre de $TiSi_2$ BP3 nitrurée 3h à 1100°C sous N_2.*

Les micrographies électroniques présentées à la figure 3.8 montrent la section polie du cœur d'une matrice monolithique de la même poudre traitée à plus haute température : 1300°C, afin de former les deux nitrures TiN et Si_3N_4. La formation de ce deuxième nitrure est confirmée par la prise de masse plus élevée mesurée sur cette matrice monolithique : 36%, et par analyse par DRX (annexe A.12). La phase Si_3N_4 apparaît en gris clair sur les micrographies. Le TiN est présent dans la même conformation qu'après une nitruration à 1100°C : des domaines nanométriques disjoints. Mais la formation de la phase Si_3N_4 a donné lieu à une jonction entre les grains, qui semblent moins individualisés.

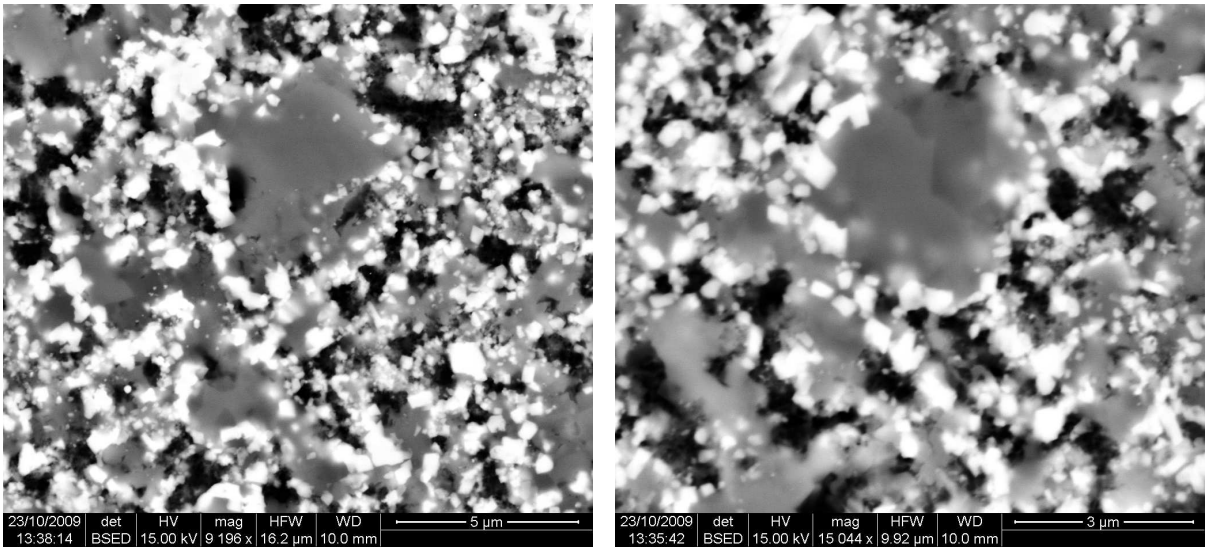

FIGURE 3.8 – *Micrographies électroniques de la section polie du cœur d'une matrice monolithique de poudre de $TiSi_2$ BP3 nitrurée 1h à 1300°C sous N_2.*

La nitruration totale du $TiSi_2$ apparaît donc intéressante pour plusieurs raisons : outre le gain de volume supplémentaire, la cohésion de la matrice pourrait être améliorée par la formation d'un réseau de Si_3N_4.

3.3.2 Étude de la nitruration de l'AlB_2

De manière analogue, le tableau 3.4 recense les prises de masse moyennes mesurées lors de la nitruration d'échantillons contenant la charge réactive AlB_2. Comme pour le $TiSi_2$, ces prises de masse sont inférieures à celles mesurées lors des ATG présentées au paragraphe 2.3.2. La nitruration de cette charge est donc également moins efficace au sein de matrices monolithiques ou de préformes.

Tableau 3.4 – *Nitruration d'échantillons contenant la charge réactive AlB_2.*

type d'échantillon	type de poudre	traitement thermique	$\frac{\Delta m}{m_0}$ poudre
matrices monolithiques	AlB_2 commerciale	1h à 1100°C sous N_2	12,8%
	AlB_2 BP3	1h à 1100°C sous N_2	13,2%
composites	AlB_2 BP3	1h à 1100°C sous N_2	13,0%

La figure 3.9 présente des micrographies de la section polie du cœur d'une matrice monolithique de poudre commerciale de AlB_2 après une nitruration de 1h à 1100°C sous N_2. La phase AlB_{12} apparaît en gris foncé et la phase AlN en gris clair.

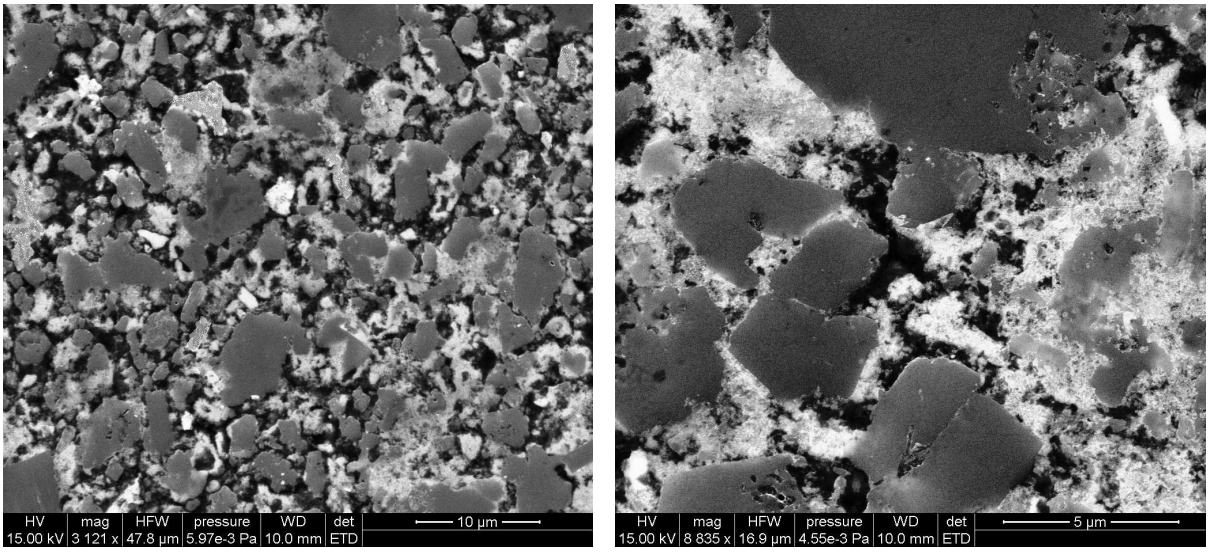

FIGURE 3.9 – *Micrographies électroniques de la section polie du cœur d'une matrice monolithique de poudre commerciale de AlB_2 nitrurée 1h à 1100°C sous N_2.*

La microstructure des matrices monolithiques nitrurées a été présentée dans ce paragraphe. Pour ne pas multiplier des micrographies similaires, celle des composites est décrite au paragraphe 3.4.1 après qu'ils aient subi une étape de densification finale destinée à combler une partie de la porosité résiduelle.

3.4 Densification par PIP ou LMI

À ce stade de l'élaboration, la matrice est constituée de grains nitrurés ; une étape finale de densification par voie liquide a été envisagée pour combler la porosité restante et augmenter la cohésion de la matrice. Cette densification par voie liquide peut être réalisée par imprégnation et pyrolyse d'un précurseur polymère (PIP : §1.2.2) ou par infiltration d'un métal en fusion (LMI : §1.2.2).

3.4.1 Densification par PIP

Étude d'un polysiloxane

Une résine très courante a tout d'abord été utilisée pour densifier les matériaux après nitruration. Elle est commercialisée par la société Wacker sous la référence SilRes H62C. Il s'agit d'un polysiloxane $(-Si-O-)_n$ contenant des groupes méthyles, phényles et vinyles.

Cette résine est liquide à température ambiante ; elle offre donc l'avantage de ne pas nécessiter de solvant pour être imprégnée. Sa viscosité est élevée (η = 900mPa.s à 23°C), mais il est possible de la diminuer en chauffant à 60°C. Au-delà de cette température,

la réticulation commence et gêne l'imprégnation. La réticulation est catalysée par du platine déjà mélangé à cette résine. Un traitement thermique de 2h à 200°C sous air conduit ainsi à un matériau solide, transparent et cassant.

La pyrolyse de ce précurseur a été analysée par ATG (fig.3.10). Un échantillon de résine réticulée a été chauffé sous balayage d'azote jusqu'à 1100°C. Une perte de masse est observée à partir de 250°C ; la vitesse de la perte de masse présente trois pics à 450°C, 530°C et 720°C. Une perte de masse totale de 26,9% est mesurée au bout de 1h à 1100°C, soit un rendement céramique de 73,1% à cette température. Une ATG menée sous argon avec le même traitement thermique a donné les mêmes résultats. Différents gaz (H_2O, CO_2, H_2, C_6H_6 et CH_4) sont éliminés lors de la pyrolyse [Erny 93, Greil 98, Cordelair 00, Akkas 06]. Un verre noir amorphe est obtenu à l'issue d'une telle pyrolyse à 1100°C (annexe A.13).

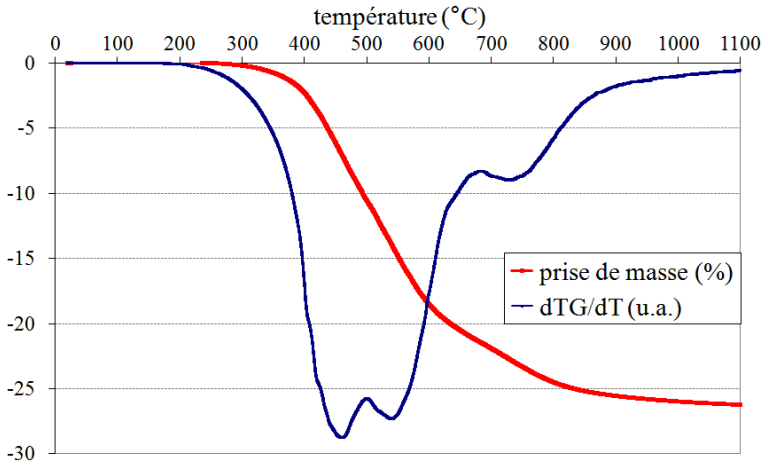

FIGURE 3.10 – *Pyrolyse sous azote de la résine H62C réticulée.*

Le volume de cet échantillon a été mesuré par pycnométrie à l'hélium avant et après pyrolyse. Un retrait volumique important a ainsi pu être mesuré : 55%.

Le taux de carbone libre du résidu céramique obtenu après pyrolyse est un paramètre important : ce carbone rend en effet la matrice vulnérable à l'oxydation. Afin d'estimer la valeur de ce taux de carbone libre, un échantillon de résine H62C réticulée puis pyrolysée a été broyé puis oxydé 100h à 500°C sous air. Le broyage était destiné à faciliter l'accès de l'oxygène au carbone libre. En considérant qu'à cette température la perte de masse est uniquement due à l'oxydation du carbone libre éliminé sous forme de $CO_{2(g)}$, un taux de carbone libre de 13%m a ainsi été évalué.

La surface spécifique de l'échantillon a été mesurée avant et après ce traitement d'oxydation : elle passe de 1,5 m^2/g après broyage à 150m^2/g après oxydation. Cordelair et Greil ont également travaillé sur la résine H62C [Cordelair 00]. Après pyrolyse à une température plus élevée : 1400°C, ils ont mesuré par analyse chimique un taux de

carbone libre de 33,1%m et observé par microscopie électronique en transmission un réseau nanométrique continu de carbone (fig.3.11). Leur modèle de redistribution du carbone lors de la pyrolyse de la H62C propose la formation d'un réseau nanométrique de carbone turbostratique à partir de 800°C. L'oxydation du carbone de ce réseau peut donc expliquer la valeur élevée de la surface spécifique mesurée après oxydation.

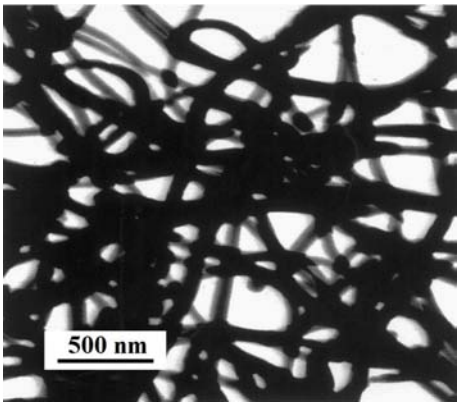

FIGURE 3.11 – *Micrographie électronique en transmission du réseau de carbone turbostratique après pyrolyse de la résine H62C à 1400°C [Cordelair 00].*

Afin de fixer ce carbone libre, sa réactivité vis-à-vis de deux charges a été étudiée : SiO et Ti_3Al, dans l'objectif de former les carbures de silicium ou de titane. Des poudres de granulométrie inférieure à 50µm ont été approvisionnées chez Alfa Aesar et mélangées à de la résine H62C dans des proportions permettant de fixer tout le carbone libre selon les réactions envisagées. Ces mélanges ont ensuite été réticulés puis pyrolysés 1h à 1100°C sous argon.

Dans le cas du mélange contenant du SiO, la réaction suivante était envisagée :

$$C_{(s)} + SiO_{(s)} \longrightarrow SiC_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$

Une analyse par DRX effectuée après la pyrolyse n'a montré aucune trace de SiC cristallisé (annexe A.14). De plus, un broyage suivi d'une oxydation de 100h à 500°C sous air ont été effectués afin de déterminer le taux de carbone libre présent dans l'échantillon après la pyrolyse. La perte de masse mesurée pour cette oxydation a indiqué que le SiO n'a quasiment pas fixé de carbone. Ces manipulations ont été répétées avec une pyrolyse à 1200°C, mais l'augmentation de la température n'a pas amélioré la réactivité du SiO. L'utilisation de cette charge pour fixer le carbone a donc été abandonnée.

La figure 3.12 présente le diffractogramme de rayons X obtenu après la pyrolyse à 1100°C du mélange Ti_3Al/H62C. La présence de pics correspondant à la phase Ti_3Al indique que celle-ci n'a pas entièrement réagi. Plusieurs phases contenant du carbone

sont toutefois détectées : le carbure $TiC_{0,62}$ et trois phases MAX : Ti_2AlC, Ti_3AlC et enfin Ti_3SiC_2. Ces derniers composés peuvent être utilisés comme déviateurs de fissures.

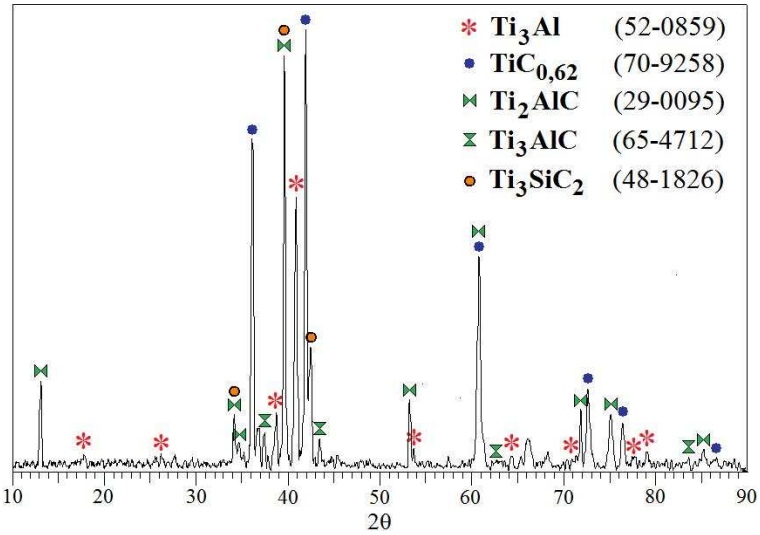

FIGURE 3.12 – *Diffractogramme de RX du mélange Ti_3Al/H62C pyrolysé sous argon à 1100°C.*

Le Ti_3Al réagit donc de manière complexe avec le carbone mais aussi avec le silicium issus de la pyrolyse de la résine. Il n'est pas possible de quantifier le carbone libre restant par une simple oxydation, car plusieurs des espèces présentes sont oxydées dès 500°C.

Imprégnation et pyrolyse de la résine H62C

Comme l'imprégnation des poudres en suspension, celle du précurseur est réalisée sous vide. Les échantillons sont immergés dans un bécher de résine H62C. Ce bécher est placé dans une enceinte où un vide primaire est réalisé. Cette enceinte est elle-même située dans une étuve, ce qui permet d'augmenter la température à 60°C pour fluidifier la résine. Les échantillons sont retirés au bout d'une heure d'imprégnation pour être réticulés puis pyrolysés à 900°C sous argon.

Le tableau 3.5 indique les prises de masse moyennes mesurées en effectuant un tel cycle PIP sur différents types d'échantillons.

Tableau 3.5 – *Prises de masse mesurées pour l'imprégnation et la pyrolyse de la résine H62C avec différents types d'échantillons.*

échantillon imprégné		$\frac{\Delta m}{m_0}$ PIP
matrices monolithiques	poudre $TiSi_2$ BP3 nitruration 3h à 1100°C	9,2%
	poudre AlB_2 BP3 nitruration 1h à 1100°C	5,7%
composites	préforme Guipex - $TiSi_2$ BP3 nitruration 3h à 1100°C	25,3%
	préforme Guipex - AlB_2 BP2 nitruration 3h à 1100°C	32,9%

Les prises de masse mesurées pour ces cycles PIP attestent de la présence d'un résidu céramique au sein des échantillons. La prise de masse est plus élevée pour les matrices monolithiques de $TiSi_2$ nitruré que pour celles de AlB_2 nitruré, mais cet écart peut provenir d'une simple différence de compacité initiale. Les prises de masse sont plus élevées pour les composites, ceux-ci présentant après la nitruration une porosité nettement plus importante que les matrices monolithiques.

La figure 3.13 présente la microstructure d'une matrice monolithique de poudre de $TiSi_2$ BP3 nitrurée 3h à 1100°C sous N_2, puis soumise à un cycle PIP avec la résine H62C. Le résidu céramique de cette résine apparaît en blanc éclatant sur les micrographies, en raison du platine auquel elle est mélangée. Le mouillage des grains de $TiSi_2$ nitrurés par cette résine est médiocre : en effet, son résidu n'enrobe absolument pas les grains nitrurés et ne comble qu'une faible partie de la porosité restante.

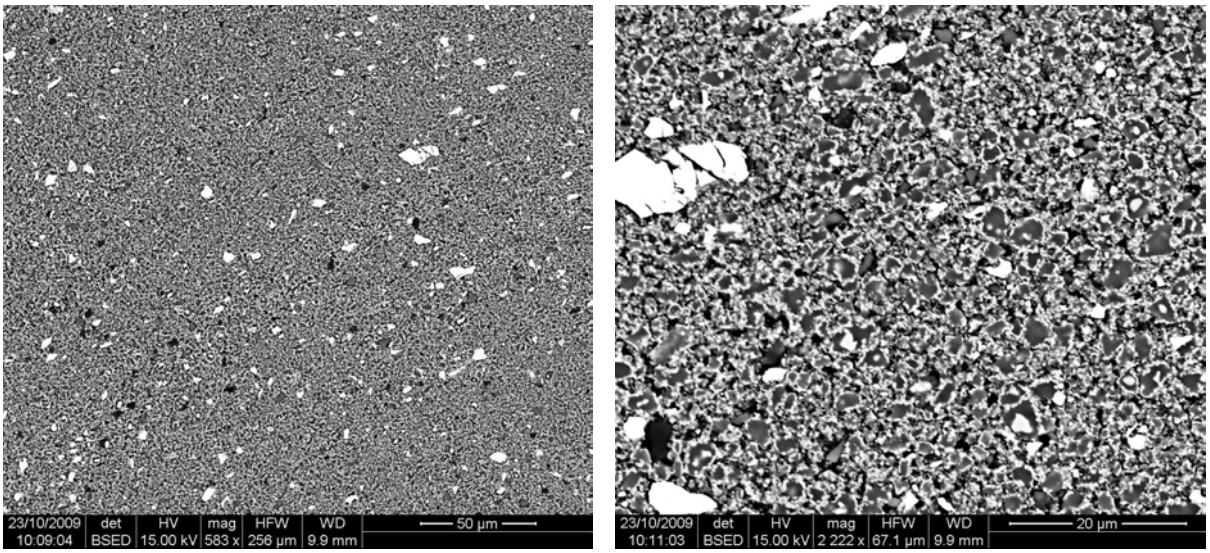

FIGURE 3.13 – *Micrographies électroniques de la section polie du cœur d'une matrice monolithique de poudre de $TiSi_2$ BP3 nitrurée 3h à 1100°C sous N_2, puis soumise à un cycle PIP avec la résine H62C.*

L'imprégnation de matrices monolithiques de poudre de AlB_2 nitrurées avec cette résine est également insatisfaisante : les micrographies présentées à la figure 3.14 montrent que le résidu céramique ne remplit qu'une faible partie de la porosité entre les grains nitrurés.

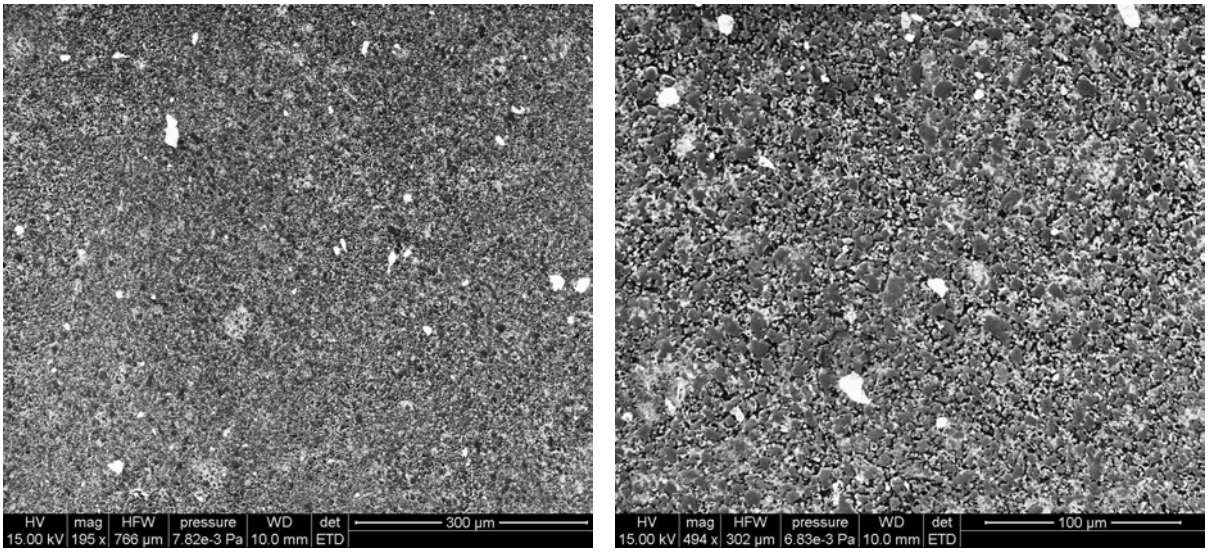

FIGURE 3.14 – *Micrographies électroniques de la section polie du cœur d'une matrice monolithique de poudre de AlB_2 BP3 nitrurée 1h à 1100°C sous N_2, puis soumise à un cycle PIP avec la résine H62C.*

Réactivité du $TiSi_2$ en présence de polysiloxane

Une méthode d'élaboration légèrement différente a également été étudiée : elle consiste à imprégner successivement la poudre puis la résine, pour effectuer ensuite la nitruration des charges et la pyrolyse de la résine simultanément lors d'un traitement thermique sous azote. La nitruration des charges compense alors directement le retrait du précurseur. L'intérêt de cette méthode est d'une part de ne faire qu'un seul traitement thermique ; et d'autre part d'imprégner éventuellement plus de résine, la porosité du matériau étant plus importante avant la nitruration des charges.

Afin d'évaluer si la présence de la résine H62C affecte la nitruration du $TiSi_2$, cette résine a été mélangée à de la poudre de $TiSi_2$ commerciale ou broyée. Ces mélanges ont été réticulés puis pyrolysés pendant 1h à 1100°C sous azote ou argon. Le volume des échantillons a été mesuré par pycnométrie hélium avant et après la pyrolyse. Les pertes de masse et de volume moyennes mesurées sont rapportées au tableau 3.6.

Tableau 3.6 – *Variations de masse et de volume mesurées pour des pyrolyses de 1h à 1100°C.*

	composition	atmosphère	$\frac{\Delta m}{m_0}$ (%)	$\frac{\Delta V}{V_0}$ (%)
1	100%vol H62C	N_2	-27,1	-55
2	50%vol H62C + 50%vol $TiSi_2$ commerciale	N_2	-3,9	-23
3	50%vol H62C + 50%vol $TiSi_2$ BP3	N_2	-0,2	-17
4	50%vol H62C + 50%vol $TiSi_2$ BP3	Ar	-6,0	-27

Les pertes de masse et de volume les plus importantes sont logiquement obtenues pour l'échantillon 4, pyrolysé sous argon et pour lequel le $TiSi_2$ n'a donc pas été nitruré. La réactivité de la poudre broyée demeure plus élevée que celle de la poudre commerciale : les pertes de masse et de volume sont nettement plus faibles pour l'échantillon 3 que pour l'échantillon 2. Même avec cette poudre broyée, une proportion de poudre plus élevée apparaît nécessaire pour obtenir un retrait volumique nul. De plus, il faut à nouveau noter que le $TiSi_2$ n'est pas aussi bien nitruré au sein des échantillons que sous forme de poudre non compactée. Une loi des mélanges permet en effet de calculer les variations de masse et de volume qu'aurait eues l'échantillon 3 si la poudre de $TiSi_2$ BP3 et la résine s'étaient comportées comme lorsqu'elles sont prises séparément. Après 1h à 1100°C sous N_2, elles auraient alors eu pour valeurs : $\frac{\Delta m}{m_0}$ = 4,0% et $\frac{\Delta V}{V_0}$ = -10%. Ces valeurs ne sont pas atteintes expérimentalement, ce qui peut s'expliquer par la limitation de l'accès de l'azote au $TiSi_2$ par la résine.

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons 3 et 4 après pyrolyse sont présentés à la figure 3.15. Celui de l'échantillon 4, pyrolysé sous argon, indique la présence de la phase $TiSi_2$ mais révèle également la formation des carbures TiC et SiC. Le diffractogramme de l'échantillon 3 présente les mêmes pics, ainsi que ceux correspondant aux phases TiN et Si. Il témoigne aussi de l'avancement limité de la nitruration de la poudre de $TiSi_2$ BP3 au sein de l'échantillon 3 : après le même traitement thermique sous azote sur cette poudre seule, les pics correspondant à la phase $TiSi_2$ n'apparaissent plus.

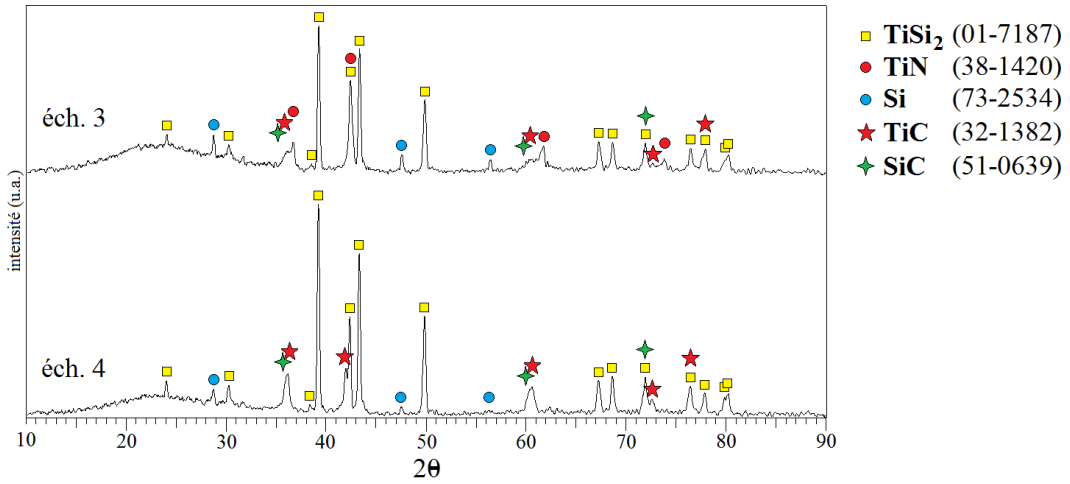

FIGURE 3.15 – *Diffractogrammes de rayons X après pyrolyse des échantillons 3 et 4.*

Afin de déterminer si les carbures TiC et SiC sont formés par la réaction du $TiSi_2$ avec le carbone issu des produits de décomposition solides ou gazeux du précurseur, des pyrolyses à différentes températures ont été effectuées sur des mélanges identiques de $TiSi_2$ et de résine H62C. Ces pyrolyses ont été réalisées sous balayage d'argon, avec une montée en température de 5°C/min suivie d'un palier de 2h à la température désirée. Des paliers à 550°C et à 750°C ont été choisis pour ces pyrolyses, ces températures correspondant respectivement à l'élimination du benzène et du méthane [Akkas 06]. Des analyses par DRX ont été effectuées après ces pyrolyses (fig.3.16).

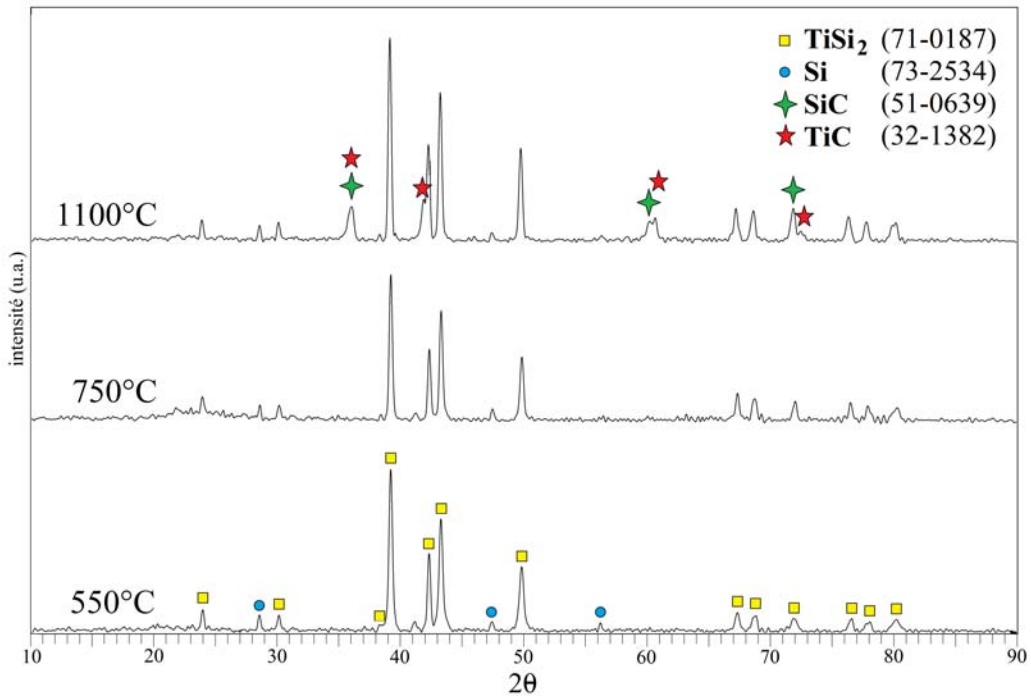

FIGURE 3.16 – *Diffractogrammes de rayons X après pyrolyse sous argon et à différentes températures du mélange $TiSi_2$ / résine H62C.*

Les diffractogrammes des échantillons pyrolysés à 550°C et 750°C présentent uniquement les mêmes pics que celui de la poudre commerciale de $TiSi_2$. Les pics des carbures n'apparaissent que pour l'échantillon pyrolysé à 1100°C. Ces carbures sont donc formés avec le carbone issu de la phase solide Si-O-C, et non avec celui issu des gaz de décomposition du précurseur. Cette légère carburation du $TiSi_2$ permet de fixer du carbone libre, mais a l'inconvénient de rendre ce $TiSi_2$ indisponible pour la nitruration. De plus, le TiC s'oxyde à des températures plus basses que le TiN.

Amélioration du cycle PIP - Utilisation d'autres précurseurs précéramiques

Le mouillage des grains nitrurés par la résine H62C est médiocre : le cycle PIP utilisé (imprégnation sous vide à 60°C, réticulation à 200°C et pyrolyse à 900°C sous Ar) permet d'introduire environ 25%m de résidu céramique dans les composites, mais cette résine pénètre peu entre les grains nitrurés et ne les enrobe pas. Or, ce cycle PIP est destiné d'une part à combler la porosité restante après la nitruration et d'autre part à apporter de la cohésion à la matrice qui est alors constituée de grains nitrurés.

Le mouillage par un polymère liquide est un phénomène complexe en raison de l'enchevêtrement des chaînes polymères. Il dépend particulièrement de la viscosité du polymère et de la surface du solide mouillé [de Gennes 85].

Différentes techniques ont été employées pour tenter d'améliorer ce mouillage. La surface des grains nitrurés a ainsi été oxydée pour la rendre plus mouillable par la résine H62C. Des matrices monolithiques ont été réalisées en nitrurant à 1100°C de la poudre de $TiSi_2$ compactée. Elles ont ensuite été oxydées sous air à 500°C pendant des durées allant de 1min à 1h, puis ont subi un cycle PIP avec la résine H62C. Les prises de masse ont été comparées à celles mesurées habituellement lors d'un cycle PIP sur des matrices monolithiques non oxydées. Les valeurs ne sont que très légèrement supérieures : le cycle PIP effectué après 1h d'oxydation à 500°C donne par exemple une prise de masse moyenne de 10,1%, contre 9,2% sans oxydation préalable. Cette oxydation ne permet donc pas d'améliorer suffisamment l'efficacité du cycle PIP.

De nombreux auteurs dissolvent le précurseur précéramique dans un solvant afin d'imprégner un mélange de faible viscosité [Cordelair 00, Lu 00, Mutin 01, Scheffler 05, Stantschev 05, Torrey 06]. Des imprégnations ont donc été effectuées en mélangeant la résine H62C à de l'éthanol ou encore à de l'heptane, mais le rendement du cycle PIP a nettement diminué contrairement au résultat espéré. La meilleure fluidité du mélange n'a en fait pas compensé la diminution de la quantité de résine introduite due à la présence du solvant.

Le mouillage des grains de $TiSi_2$ nitrurés par la résine H62C restant imparfait,

l'imprégnation par de nouveaux précurseurs a été étudiée. Ces précurseurs ont été choisis parmi les produits disponibles au LCTS et suite à une recherche bibliographique de résines présentant une faible viscosité. Afin d'évaluer l'efficacité de ces différentes résines pour densifier une matrice de $TiSi_2$ nitruré, des essais d'imprégnation ont été menés sur des composites et surtout sur des matrices monolithiques nitrurées 5h à 1100°C. Les échantillons sont imprégnés sous vide, puis réticulés et enfin pyrolysés sous argon pendant 1h à 900°C. Le tableau 3.7 récapitule les caractéristiques des différents précurseurs expérimentés.

Tableau 3.7 – *Différents précurseurs précéramiques utilisés.*

résine	type de précurseur	solvant	viscosité (mPa.s)
H62C (Wacker)	polysiloxane	-	900
NCP200 (Chisso)	polysilazane	-	
PCS (SPS)	polycarbosilane	toluène	
PMSQ (ABCR)	polyméthylsilsesquioxane	toluène	
PPMSQ (ABCR)	polyphénylméthylsilsesquioxane	toluène	
SilRes KX (Wacker)	méthyle silicone	xylène	6-12 avec 50%m xylène
SilRes MK (Wacker)	méthyle silicone	MEC	
Ceraset Ultra (Kion)	polysilazane	acétate d'éthyle	
SilRes MSE100 (Wacker)	méthylpolysiloxane	-	23-30

Des essais ont ainsi été menés avec un polysilazane $(-Si-N-)_n$: la résine NCP200 commercialisée par Chisso. Des matrices monolithiques et des composites contenant du $TiSi_2$ et nitrurés à 1100°C ont subi un cycle PIP avec cette résine. Celle-ci étant solide à température ambiante, les échantillons ont été imprégnés sous vide pendant 1h à 300°C. Ils ont ensuite subi une réticulation de 2h à 400°C sous vide et une pyrolyse de 1h à 900°C sous argon. Une prise de masse de 27% a été mesurée sur les composites lors de ce cycle PIP. L'observation au MEB a permis de constater que cette résine NCP200 a pénétré dans les plus grandes porosités, mais que comme la résine H62C elle n'a pas enrobé les grains nitrurés (fig.3.17).

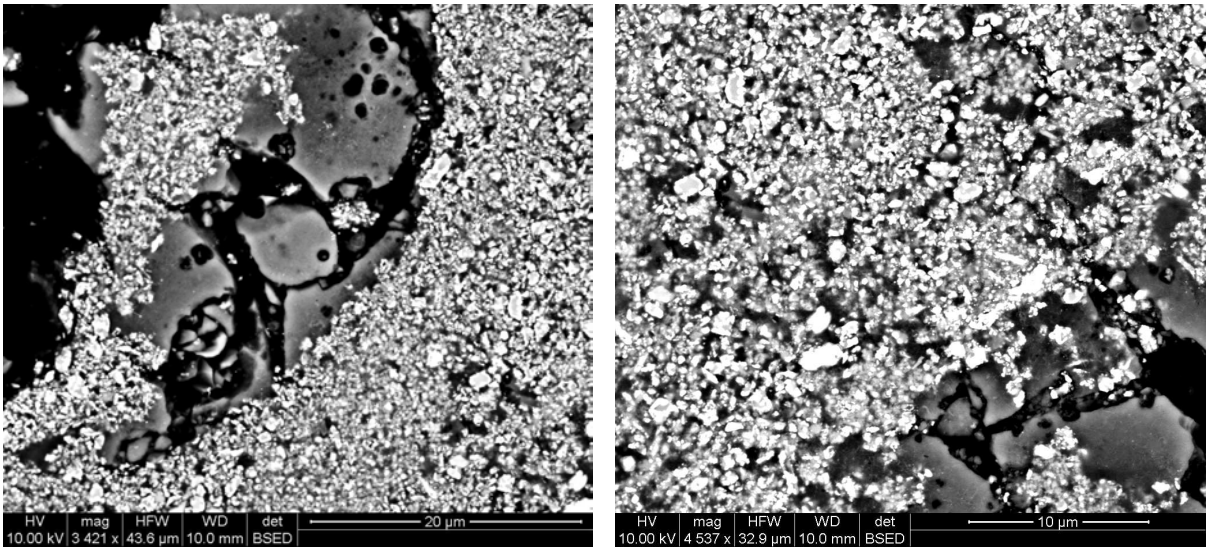

FIGURE 3.17 – *Micrographies électroniques de la section polie du cœur d'un composite élaboré par imprégnation de poudre de $TiSi_2$ BP3, nitruration à 1100°C et cycle PIP avec la résine NCP200.*

Le polycarbosilane (PCS, Nippon Carbon) nécessite l'utilisation d'un solvant : le toluène. Dans tous ces essais, lorsqu'un précurseur a été mélangé à un solvant, l'objectif a été d'introduire un maximum de précurseur dans un volume fixé de solvant, sans tenir compte de la viscosité. Le précurseur a été ajouté progressivement en maintenant une agitation mécanique. Un mélange PCS/toluène contenant 40%m de PCS a ainsi été obtenu. L'imprégnation de matrices monolithiques avec ce mélange a donné une prise de masse de 11% après évaporation du toluène. Un rendement céramique de 80%m a été mesuré lors de la pyrolyse à 900°C sous Ar.

De manière analogue, un mélange PMSQ/toluène contenant 25%m de PMSQ a permis d'imprégner des matrices monolithiques avec une prise de masse moyenne de 5% après élimination du solvant. Le rendement céramique mesuré lors de la pyrolyse est de 59%m.

Un mélange PPMSQ/toluène contenant 30%m de PPMSQ a donné une imprégnation plus efficace : la prise de masse moyenne a été de 16%. Le rendement céramique est également meilleur : 80%m, ce qui en fait donc un précurseur *a priori* intéressant bien qu'il nécessite l'utilisation du toluène.

La résine SilRes KX a été associée à 50%m de xylène pour donner en moyenne une prise de masse de 22% lors de l'imprégnation. Son rendement céramique est de 65%m.

La résine SilRes MK a été mélangée à du méthyléthylcétone (MEC) dans les proportions 30%m-70%m. L'imprégnation de matrices monolithiques a donné une prise de masse moyenne de 16% et la pyrolyse un rendement céramique de 87%.

La résine polysilazane Ultra de Ceraset a été mélangé à de l'acétate d'éthyle. Même en faible proportion (10%m), ce mélange reste très visqueux et l'imprégnation des

matrices monolithiques a donné des prises de masse de l'ordre de 5%, trop faibles pour être intéressantes.

Enfin, la résine SilRes MSE100 s'est révélée potentiellement très intéressante : elle ne nécessite pas de solvant et elle est cependant très fluide (viscosité de 25-30mPa.s). L'imprégnation sous vide à 60°C pendant 1h a donné une prise de masse élevée : 35%. Un rendement de 65%m a été mesuré lors de la pyrolyse.

Le tableau 3.8 récapitule les résultats d'imprégnations de ces différents précurseurs. Les plus intéressants sont obtenus avec les résines SilRes de la société Wacker, qui conjuguent une imprégnation et un rendement céramique satisfaisants.

Tableau 3.8 – *Cycles PIP sur matrices monolithiques avec différents précurseurs.*

résine	solvant	proportion résine	$\frac{\Delta m}{m_0}$ imprégnation	rendement céramique à 900°C sous Ar	porosité finale
H62C	-	100%m	27%	73%	8,4%
PCS	toluène	40%m	11%	80%	-
PMSQ	toluène	25%m	5%	59%	38%
PPMSQ	toluène	30%m	16%	80%	-
SilRes KX	xylène	50%m	22%	65%	20%
SilRes MK	MEC	30%m	16%	87%	28%
Ceraset Ultra	acétate d'éthyle	10%m	5%	-	-
SilRes MSE100	-	100%m	35%	65%	7,8%

Afin de compléter ces mesures de prises de masse et de déterminer de manière quantitative la structure poreuse des échantillons, la porosité ouverte des matrices monolithiques a été mesurée par porosimétrie au mercure avant et après différents cycles PIP (fig.3.18).

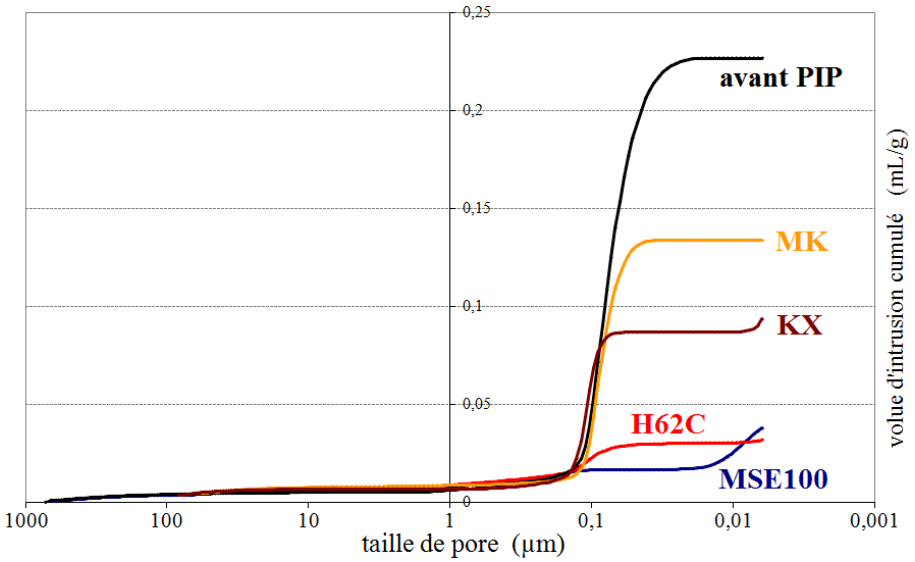

FIGURE 3.18 – *Courbes d'intrusion de mercure obtenues pour différentes matrices monolithiques.*

Après le traitement de nitruration à 1100°C du $TiSi_2$, une porosité de 38% a ainsi été mesurée sur une matrice monolithique n'ayant subi aucun cycle PIP. Une valeur proche est obtenue après un cycle PIP effectué avec la résine PMSQ, ce qui confirme son inefficacité pour cette densification. Les résines MK et KX permettent d'obtenir des porosités plus faibles, mais encore assez élevées : respectivement 28% et 20%. Enfin, les résines H62C et MSE100 permettent d'atteindre les porosités les plus faibles, avec respectivement des valeurs de 8,4% et 7,8%.

La figure 3.19 compare la distribution de la taille des pores pour ces derniers échantillons. Presque aucune porosité ne subsiste au-delà de 1µm après la nitruration ; la porosité est alors distribuée autour d'un pic à 80nm. Les cycles PIP effectués avec les H62C et MSE100 donnent des valeurs de porosités proches, mais leur distribution est différente. Celle d'une matrice monolithique imprégnée avec de la résine H62C reste en effet concentrée dans des pores dont les dimensions sont de l'ordre de 100nm ; mais pour une matrice monolithique imprégnée avec de la résine MSE100, un deuxième pic important apparaît autour de 10nm. Ces deux matrices présentent donc une structure poreuse différente.

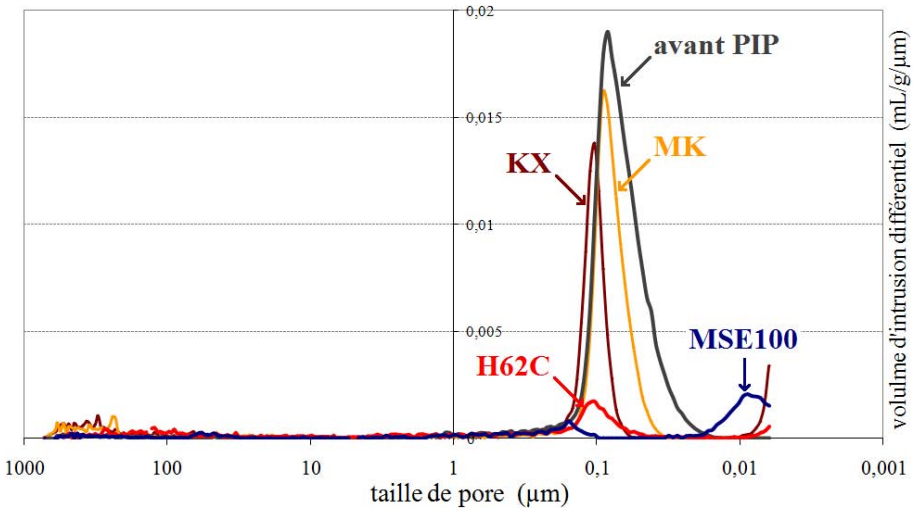

FIGURE 3.19 – *Distributions mesurées par porosimétrie au mercure de la taille des pores de différentes matrices monolithiques.*

Cycles PIP sur composites

Le cycle PIP effectué à la fin de l'élaboration a été tout d'abord effectué avec de la résine H62C, couramment utilisée pour ce type d'application. La figure 3.20 présente ainsi des micrographies de la section polie du cœur d'un composite élaboré par imprégnation sous vide d'une préforme Guipex en fibres Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP3, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C.

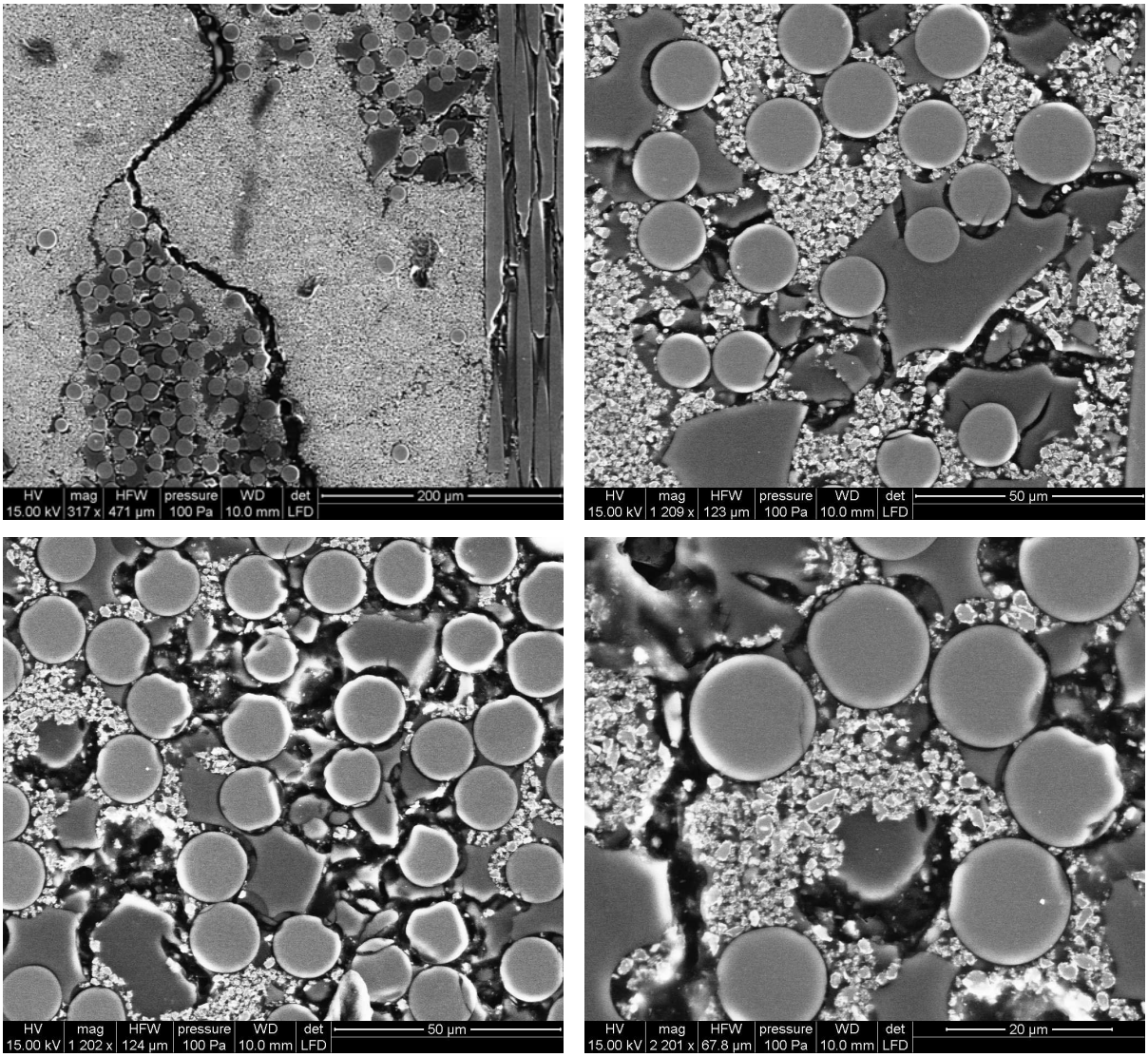

FIGURE 3.20 – *Micrographies électroniques de la section polie d'un composite élaboré par imprégnation d'une préforme Guipex Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP3, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C.*

Ces micrographies montrent que la poudre de $TiSi_2$ a été imprégnée dans la porosité inter-fils de la préforme ; dans une moindre mesure, cette poudre a également comblé une partie de la porosité intra-fil. La microstructure caractéristique des grains nitrurés en TiN et Si peut être observée. Les préformes utilisées ayant été consolidées avec de la résine H62C, il n'est pas toujours possible de déterminer si le résidu céramique observé provient de cette consolidation par voie liquide ou du cycle PIP final. Les remarques déjà formulées pour l'imprégnation des matrices monolithiques restent toutefois valables : le mouillage des grains nitrurés par la résine H62C apparaît toujours médiocre, le résidu céramique n'adhérant pas à ces grains.

Les essais sur matrices monolithiques ayant donné de meilleurs résultats avec la résine MSE100, des composites ont été élaborés en l'utilisant pour le cycle PIP final. La

figure 3.21 présente des micrographies électroniques de la section polie d'un composite élaboré par imprégnation sous vide d'une préforme 2D Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, traitement de nitruration de 5h à 1100°C, puis un cycle PIP avec la résine MSE100. La figure 3.22 présente également une cartographie EDS associée à une de ces micrographies.

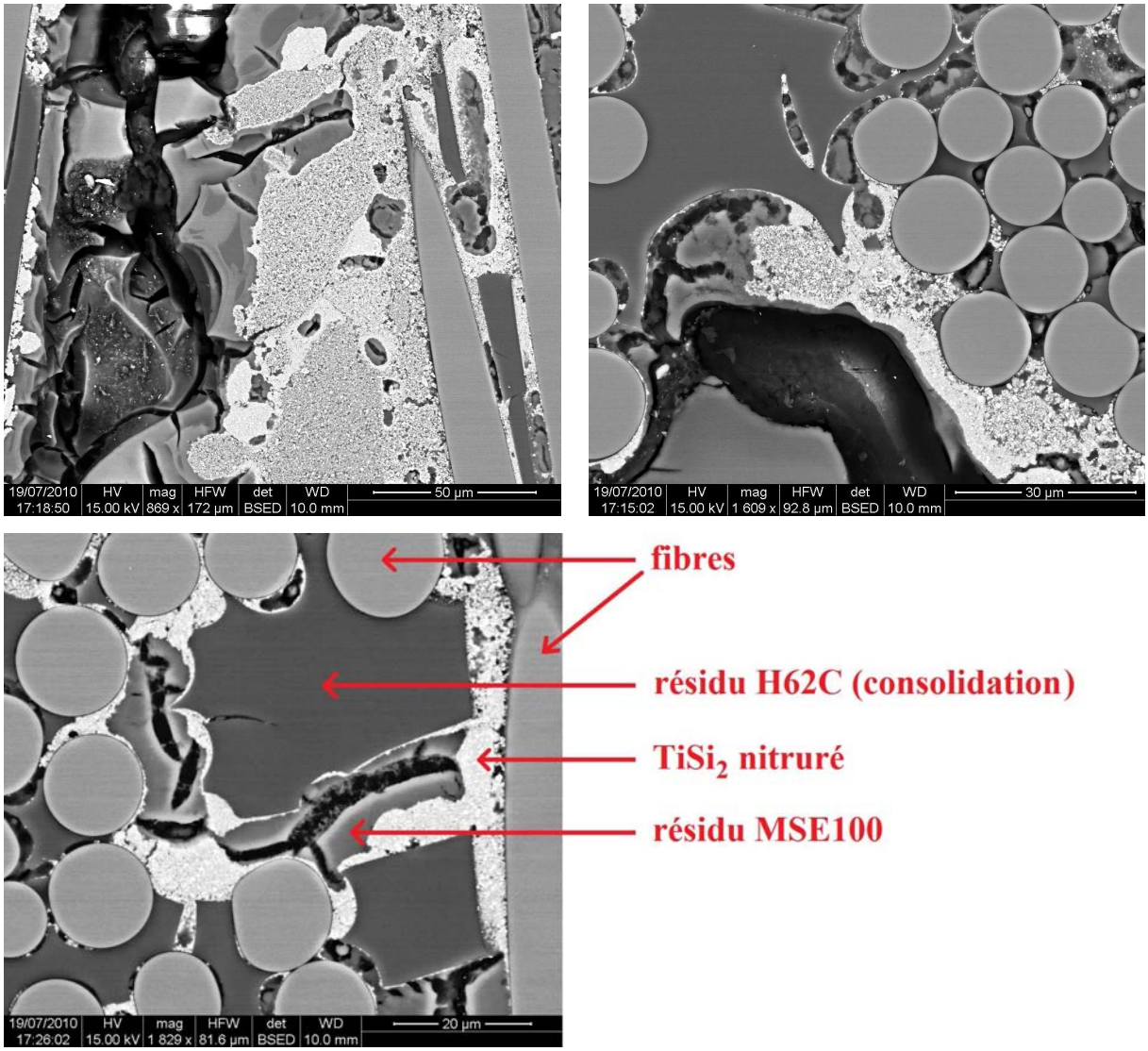

FIGURE 3.21 – *Micrographies électroniques de la section polie d'un composite élaboré par imprégnation d'une préforme 2D Nicalon par de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine MSE100.*

Ces images permettent d'apprécier la différence de comportement entre les résines MSE100 et H62C. En effet, lorsque de la résine H62C occupe une porosité suite à son imprégnation dans un des matériaux étudiés, le retrait de cette résine lors de la pyrolyse se fait vers le centre du volume occupé (fig.3.20 et 3.21). Le résidu céramique adhère alors peu aux fibres et à la matrice pré-existante. Au contraire, le retrait de la résine MSE100 se fait vers les parois de la porosité qu'elle occupe. À l'issue de la pyrolyse,

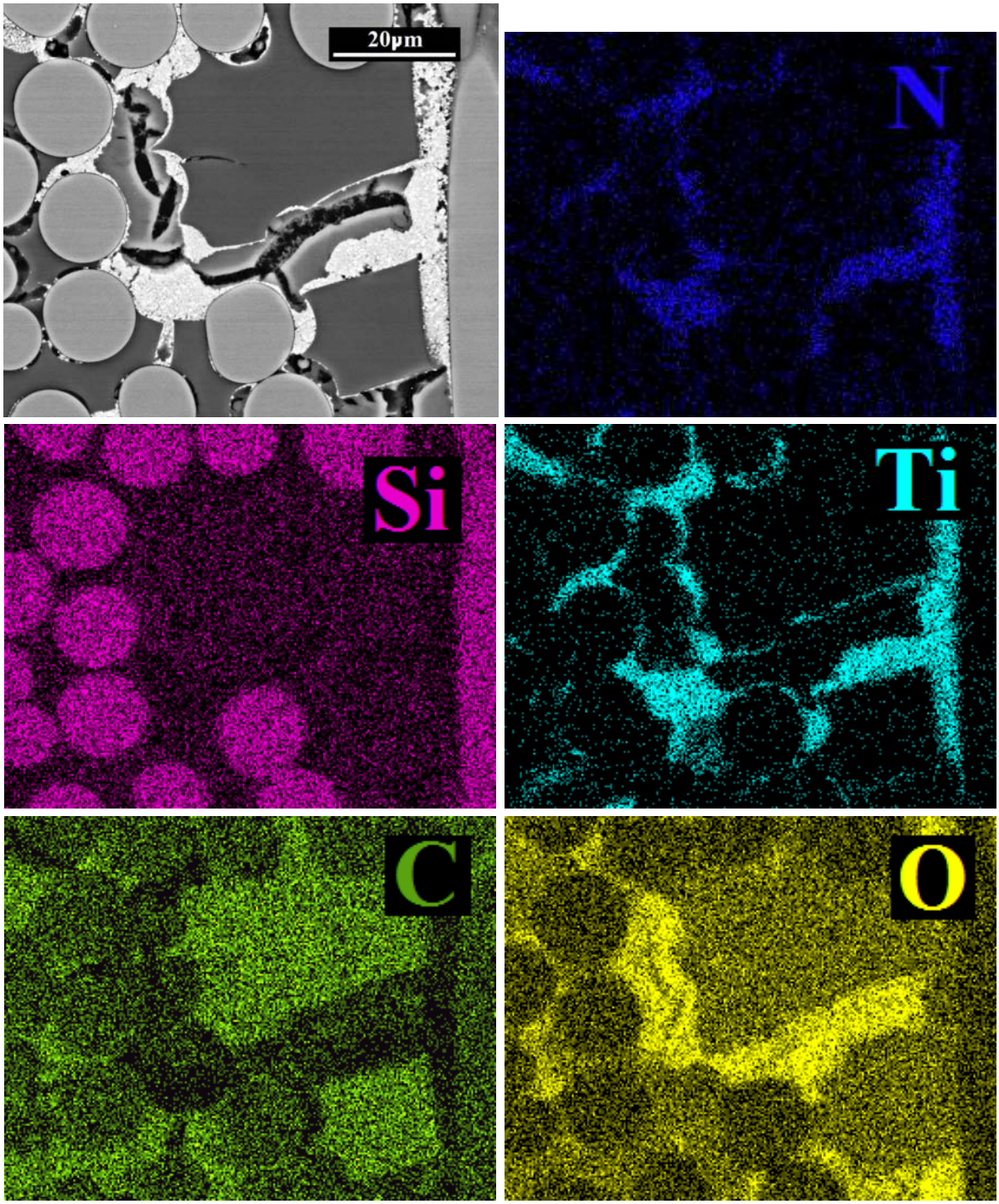

FIGURE 3.22 – *Cartographie EDS de la section polie d'un composite élaboré par imprégnation d'une préforme 2D Nicalon par de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine MSE100.*

le résidu céramique de la résine MSE100 se retrouve ainsi au contact des fibres et des domaines de $TiSi_2$ nitruré. Les micrographies présentées à la figure 3.21 illustrent bien cette différence : la consolidation par voie liquide de la préforme par de la résine H62C permet d'observer le résidu céramique de la H62C, plus sombre et plus riche en carbone. En se rétractant lors de la pyrolyse, la résine H62C s'est détachée des fibres qu'elle enveloppait. Au contraire, le résidu céramique apporté par le cycle PIP effectué à la fin de l'élaboration avec la résine MSE100, plus clair et plus riche en oxygène, est bien solidaire des fibres et surtout des grains de $TiSi_2$ nitrurés. Il se trouve ainsi dans une configuration *a priori* plus favorable à la cohésion du matériau.

Un composite a été préparé en effectuant trois cycles PIP successifs avec la résine MSE100 à la fin de l'élaboration. L'observation micrographique de cet échantillon montre comment la porosité résiduelle est alors progressivement comblée (fig.3.23). Lors du deuxième cycle PIP, le résidu céramique est déposé sur le résidu issu du premier cycle ; et il en est de même lors du troisième cycle PIP avec le résidu du deuxième cycle.

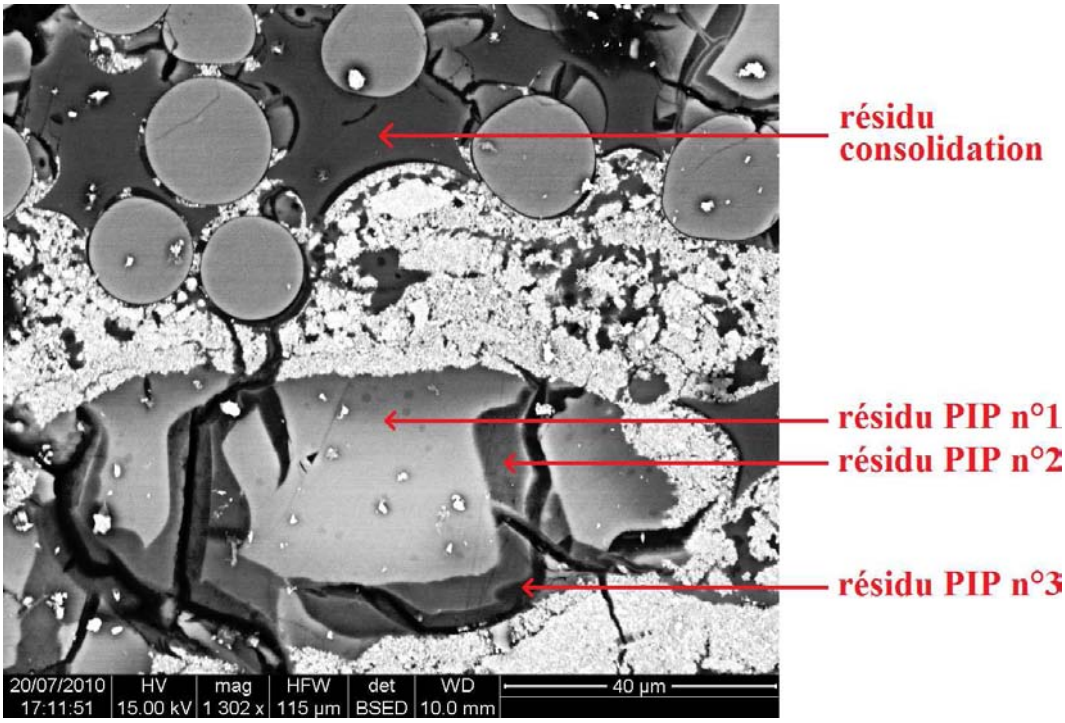

FIGURE 3.23 – *Micrographie électronique de la section polie d'un composite élaboré par imprégnation d'une préforme 2D Nicalon par de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et 3 cycles PIP successifs avec la résine MSE100.*

Des mesures de porosité au mercure ont été effectuées sur les composites ayant subi un ou trois cycles PIP avec la résine MSE100 après le traitement de nitruration (fig.3.24). Une porosité ouverte de 15,5% a ainsi été mesurée pour le composite ayant subi un cycle PIP ; cette valeur est comparable à celles de composites élaborés par CVI (§1.2.1).

Après deux cycles PIP supplémentaires avec la résine MSE100, la porosité résiduelle chute à 7,3%.

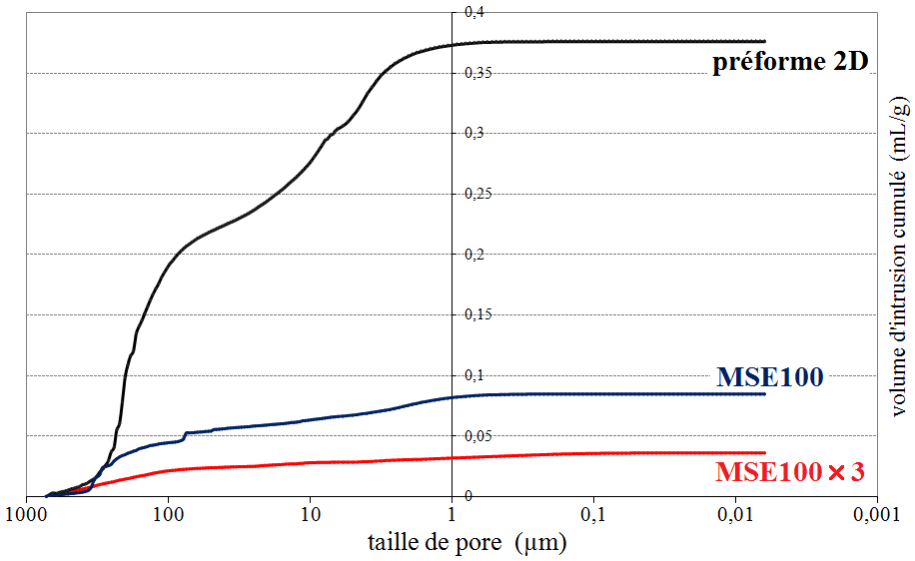

FIGURE 3.24 – *Courbes d'intrusion de mercure obtenues pour une préforme 2D Nicalon consolidée par voie liquide ; et pour des composites élaborés par imprégnation d'une telle préforme par de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et 1 ou 3 cycles PIP avec la résine MSE100.*

La figure 3.25 présente la distribution de la porosité de ces échantillons. Leur porosité résiduelle est principalement inter-fils ; la porosité intra-fil a même disparu après 3 cycles PIP, ce qui confirme la capacité de la résine MSE100 à s'infiltrer entre les grains de $TiSi_2$ nitrurés.

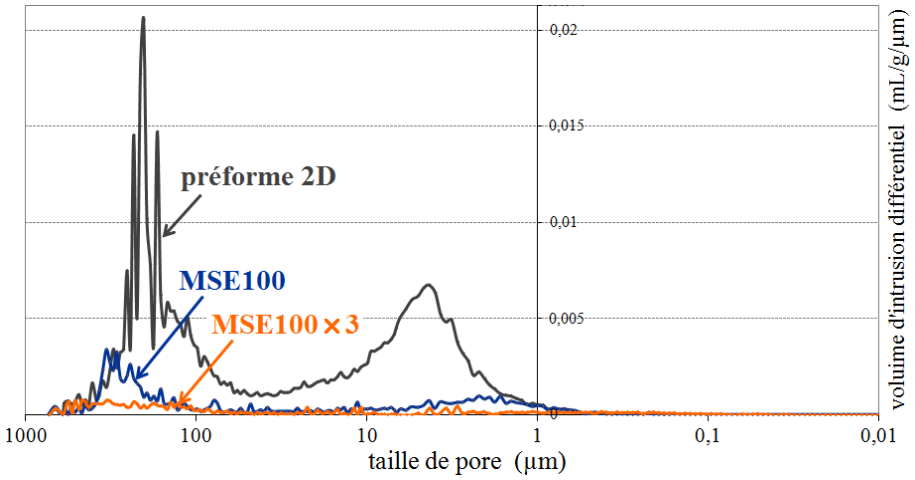

FIGURE 3.25 – *Distributions mesurées par porosimétrie au mercure de la taille des pores d'une préforme 2D Nicalon consolidée par voie liquide ; et de composites élaborés par imprégnation d'une telle préforme par de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et 1 ou 3 cycles PIP avec la résine MSE100.*

Par ailleurs, une tentative d'imprégnation de résine chargée a été effectuée sur une préforme Guipex. La résine MSE100 étant particulièrement fluide, elle a été choisie pour être mélangée à de la poudre de $TiSi_2$ BP3. Il n'a pourtant été possible d'incorporer

qu'une très faible quantité de poudre à la résine. En effet, l'ajout de la poudre même en faible quantité augmente nettement la viscosité du mélange au point de rendre impossible l'imprégnation. Cette voie a donc été écartée.

3.4.2 Autres techniques de densification

Densification par LMI

La LMI (liquid melt infiltration) consiste à densifier un matériau par un métal en fusion (§1.2.2). Elle a été envisagée comme une piste alternative à l'imprégnation par un polymère pour apporter plus de cohésion au matériau après la nitruration des charges réactives. Comme pour le traitement thermique de nitruration, l'utilisation de fibres Nicalon impose la contrainte de ne pas dépasser la température de 1100°C. Il est donc impossible de recourir au silicium (T_f = 1414°C) qui est classiquement employé pour la RMI. En outre, le métal infiltré doit rester stable jusqu'à la température maximale d'utilisation du matériau, soit 700°C.

Peu de métaux répondent à ces deux critères, mais le germanium (T_f = 937°C) est apparu comme un candidat intéressant. L'aluminium (T_f = 660°C) a également été testé, dans l'optique de le nitrurer après son infiltration car son nitrure est plus stable. Une ATG a permis de montrer que la nitruration du germanium est par contre impossible à moins de 1100°C : il ne présente aucune réactivité vis-à-vis de l'azote à cette température (annexe A.15).

Les essais ont été effectués dans un four résistif, sous vide dynamique. Les échantillons (matrices monolithiques et préformes imprégnées de poudre de $TiSi_2$, nitrurées à 1100°C) ont été placés dans une nacelle en alumine couverte de graphite. Des copeaux d'aluminium ou de la poudre de germanium (ChemPur) ont été disposés sur et sous les échantillons.

Lors de l'essai d'infiltration avec l'aluminium, la température a été augmentée à une vitesse de 10°C/min jusqu'à 1000°C, puis maintenue à cette valeur pendant 1h. Après refroidissement, la préforme a été récupérée dans une flaque d'aluminium solidifiée qui ne mouillait pas l'échantillon ; la mesure de la masse avant et après l'essai a confirmé que l'aluminium n'avait absolument pas infiltré la préforme.

Le germanium n'a pas donné de meilleurs résultats : lors d'un essai effectué à 1050°C, la poudre de germanium a formé des gouttes qui n'ont absolument pas mouillé la préforme.

Le diagramme binaire Ge-Si indique qu'il est possible de former à 1100°C une phase liquide contenant jusqu'à 7%m de silicium [Hansen 58]. Un essai d'infiltration à 1100°C

a donc été mené en mélangeant des poudres de germanium et de silicium dans cette proportion ; mais le mouillage par cette nouvelle phase s'est avéré tout aussi inefficace.

Utilisation de la technique sol-gel

Le procédé sol-gel peut également être utilisé pour la densification de composites (§1.2.2). Dans le but de déposer une couche d'oxyde susceptible de servir d'« accroche » au précurseur lors de son imprégnation, cette technique a été testée sur une matrice monolithique de poudre de $TiSi_2$ BP2 nitrurée 3h à 1100°C. Un mélange de butoxyde de titane, de butanol, d'acide dilué (HCl à 0,02M) et de pentanedione a été réalisé avec les proportions molaires respectives 1/3/2/1. Cette composition a été utilisée par Fontaine pour déposer du TiO_2 dans la porosité de composites C/C [Fontaine 11]. La matrice monolithique a été imprégnée sous vide primaire pendant 1h avec un tel mélange. La gélification a été effectuée dans une étuve à 70°C pendant 24h, avant une pyrolyse de 4h à 900°C sous argon. La prise de masse mesurée sur la matrice monolithique à l'issue de ces différentes opérations est de 2,1%.

Un cycle PIP a ensuite été effectué sur cette matrice monolithique avec de la résine H62C ; la prise de masse mesurée après pyrolyse est la même que pour une matrice monolithique nitrurée et directement imprégnée de résine. La présence du TiO_2 n'a donc pas permis d'améliorer la densification par la résine H62C.

Conclusion du chapitre

Les conditions de broyage planétaire décrites au chapitre 2 permettent d'obtenir des poudres de $TiSi_2$ ou de AlB_2 submicroniques ; ces poudres ont été mises en suspension pour être imprégnées sous vide au sein de préformes en fibres Nicalon. Les échantillons subissent ensuite un traitement de nitruration à 1100°C. Malgré les résultats encourageants obtenus lors des ATG sur poudres seules, la nitruration totale du $TiSi_2$ en TiN et Si_3N_4 à 1100°C n'a pas pu être atteinte au sein de composites.

Afin de diminuer la porosité résiduelle et d'apporter plus de cohésion à la matrice, un cycle PIP est réalisé après le traitement de nitruration. Le choix d'une méthode d'élaboration où les charges sont imprégnées et nitrurées avant le cycle PIP permet d'éviter que la pyrolyse du précurseur n'interfère avec la nitruration des charges réactives. Le précurseur polymère choisi dans un premier temps pour ce cycle PIP était la résine polysiloxane H62C de Wacker. Elle présente les inconvénients d'avoir une viscosité élevée et de mal mouiller les grains nitrurés constituant la matrice. C'est pourquoi de nombreuses voies ont été explorées pour tenter d'améliorer la densification du composite après l'étape de nitruration, en utilisant de nouveaux précurseurs ou en testant d'autres techniques. L'efficacité de ces différentes densifications a été évaluée sur des matrices monolithiques dans un premier temps. Les résultats les plus prometteurs ont ensuite conduit à l'élaboration de composites. La nitruration de la charge réactive $TiSi_2$, combinée à l'utilisation de la résine MSE100, a abouti à un composite présentant une porosité résiduelle de 15%. Les différentes étapes réalisées pour la fabrication de ce composite ainsi les suivantes :

- obtention de poudre submicronique de $TiSi_2$ par broyage planétaire ;
- mise en suspension de la poudre dans un système éthanol-PEI ;
- imprégnation sous vide des poudres dans une préforme en fibres Nicalon ;
- traitement de nitruration de 5h à 1100°C sous N_2 ;
- cycle PIP avec la résine MSE100.

Le procédé d'élaboration ainsi défini dans ce chapitre est schématisé à la figure 3.26.

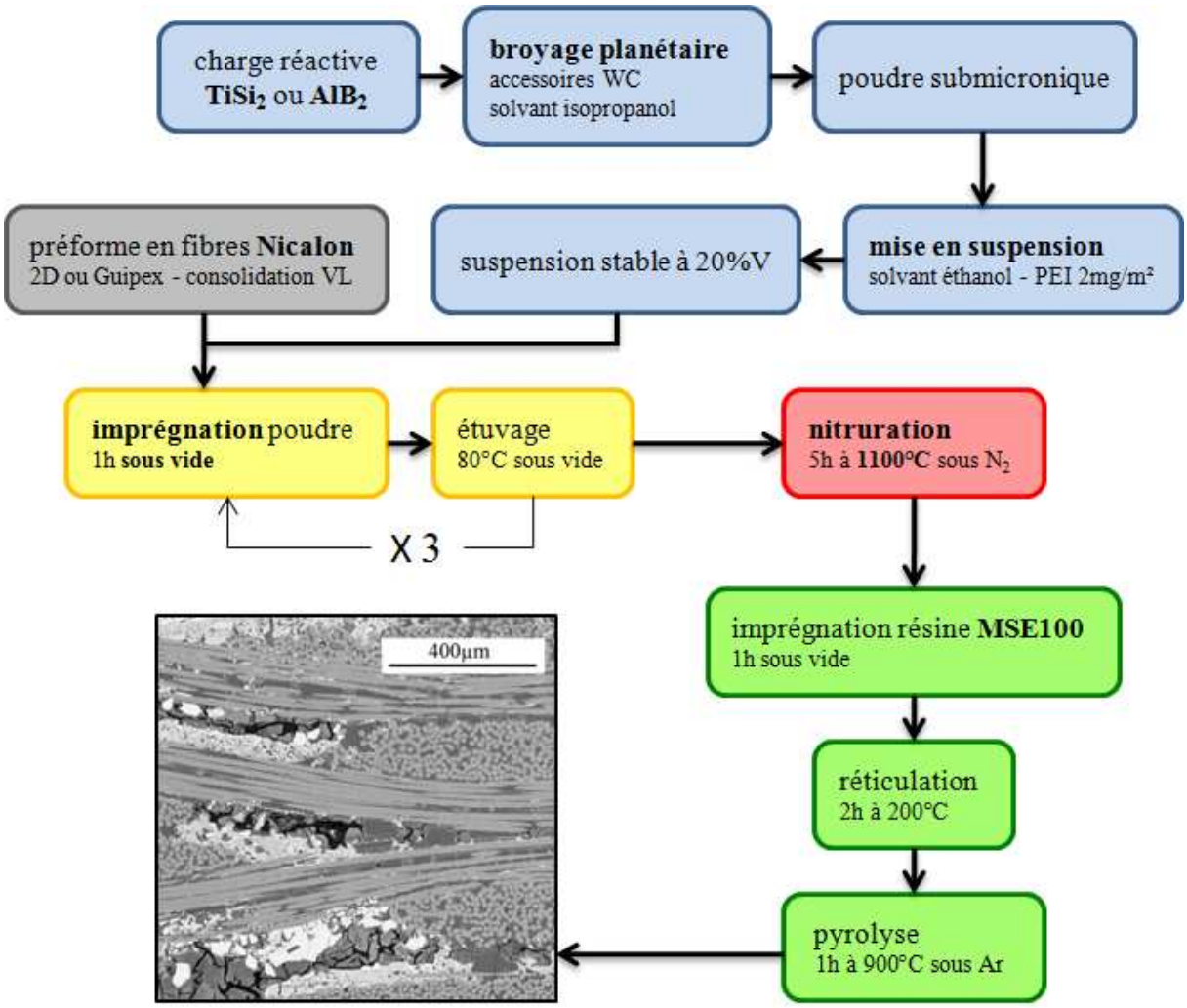

FIGURE 3.26 – *Schéma d'ensemble du procédé d'élaboration.*

La caractérisation des matériaux obtenus est présentée au chapitre 4. Les composites obtenus à l'issue de ce procédé d'élaboration ont été testés en oxydation ; des éprouvettes ont également été réalisées pour effectuer des essais mécaniques.

4

Caractérisation des matériaux obtenus

Sommaire

4.1 Comportement en oxydation . . . 139
4.1.1 Oxydation du système AlN/AlB_{12} . . . 139
4.1.2 Oxydation du système TiN/Si . . . 143
4.1.3 Oxydation du système TiN/Si/B . . . 144
4.2 Propriétés mécaniques : flexion 3 points . . . 150
4.2.1 Conditions des essais . . . 150
4.2.2 Essais sur CMC élaborés avec la charge réactive $TiSi_2$ . . . 152
4.2.3 Comparaison avec la charge réactive AlB_2 . . . 156
4.2.4 Influence de la nature du précurseur . . . 156
4.2.5 Intérêt de l'utilisation de la charge réactive $TiSi_2$ . . . 159
4.2.6 Influence de la température de nitruration du $TiSi_2$ . . . 161
4.2.7 Comparaison entre les matrices TiN/Si et TiN/Si_3N_4 . . . 162
4.2.8 Comparaison entre la nitruration et l'oxydation de la charge réactive . . . 165
4.2.9 Influence de l'ajout de charges fonctionnelles . . . 166
4.2.10 Essais après vieillissement . . . 168
Conclusion . . . 171

Ce chapitre décrit la caractérisation des propriétés des différents types de matériaux élaborés. L'oxydation des matrices obtenues après nitruration des charges réactives est étudiée dans des conditions correspondant à l'application aéronautique visée. Les propriétés mécaniques des composites élaborés sont évaluées par des essais de flexion 3 points.

4.1 Comportement en oxydation

L'oxydation des différents matériaux élaborés a été étudiée dans des conditions adaptées au type de composite étudié et à l'application visée. Les arrière-corps des moteurs d'avions civils étant soumis à des températures d'utilisation comprises entre 400 et 700°C, les échantillons ont été testés entre 600 et 700°C sous air sec ou humide. Ces essais ont été menés sur des matrices monolithiques et sur des composites dont la matrice était basée sur la nitruration de AlB_2 ou de $TiSi_2$.

4.1.1 Oxydation du système AlN/AlB$_{12}$

L'oxydation du système AlN/AlB_{12} résultant de la nitruration de AlB_2 a été étudiée sur des matrices monolithiques identiques à celles dont l'élaboration est présentée au chapitre 3. Ce système AlN/AlB_{12} présente l'avantage de contenir du bore, potentiellement utilisable pour l'autocicatrisation.

Les expériences d'oxydation ont été effectuées dans un four d'oxydation résistif. Afin d'éviter toute contamination par les espèces volatiles, seuls des échantillons identiques ont été oxydés lors d'un même essai. Une matrice monolithique de poudre commerciale de AlB_2 nitrurée 1h à 1100°C sous N_2 a ainsi été oxydée à 600°C sous air humide. Une pression partielle d'eau standard pour ce type d'essai a été choisie : 10kPa, ce qui correspond à un taux d'humidité de 10% par rapport à la pression de travail. Cette matrice monolithique a été régulièrement retirée du four pour être pesée ; la figure 4.1 présente l'évolution de sa masse en fonction du temps d'oxydation.

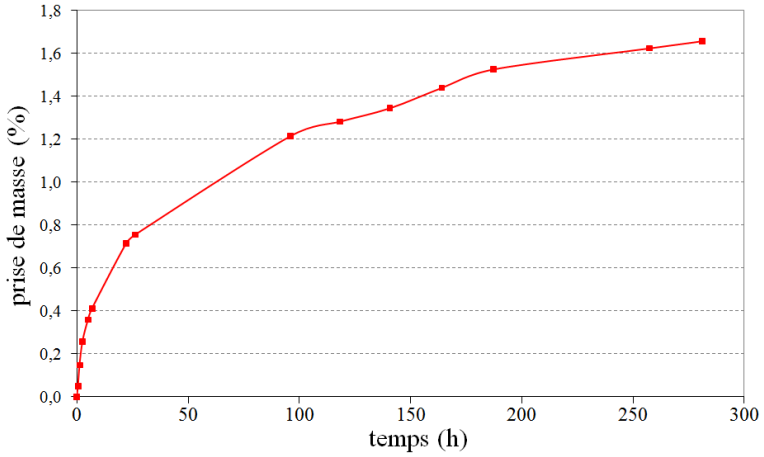

Figure 4.1 – *Oxydation à 600°C sous air humide (eau 10kPa) d'une matrice monolithique de poudre commerciale de AlB_2 nitrurée 1h à 1100°C.*

La prise de masse de cet échantillon ralentit nettement après les premières heures d'oxydation et sa valeur reste faible : elle n'est que de 1,6% après 250h d'oxydation, bien

que le test ait eu lieu sous atmosphère humide. Elle suit un comportement parabolique durant les 150 premières heures d'oxydation. Une analyse par DRX a été effectuée à la surface de cette matrice monolithique suite à cette oxydation (fig.4.2). Elle révèle la présence des phases AlN et AlB_{12}, mais aussi Al_2O_3 et un composé défini : $2Al_2O_3$,B_2O_3, également noté $Al_4B_2O_9$. Ce composé défini est issu de la réaction entre AlN et B_2O_3 ou entre Al_2O_3 et B_2O_3 [Schneider 96, Grente 03, Grente 04, Bertrand 04]. Il présente l'intérêt de stabiliser thermochimiquement B_2O_3 en le liant chimiquement à Al_2O_3. La volatilisation du B_2O_3 par réaction avec l'eau est ainsi fortement limitée, ce qui diminue la porosité due au départ du B_2O_3.

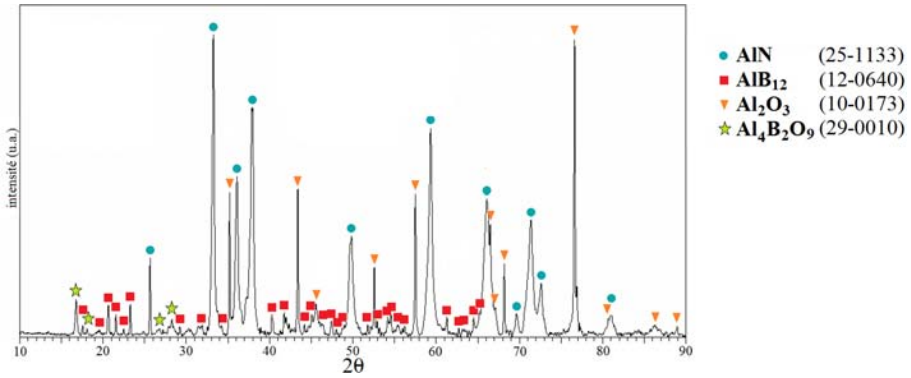

FIGURE 4.2 – *Diffractogramme de rayons X de la surface d'une matrice monolithique de poudre commerciale de AlB_2 nitrurée 1h à 1100°C puis oxydée 250h à 600°C sous air humide.*

La figure 4.3 présente une fractographie de cette matrice monolithique oxydée. De nombreux nanofilaments d'alumine peuvent être observés à la surface des grains ; ils mesurent quelques micromètres de long pour un diamètre inférieur à 50nm.

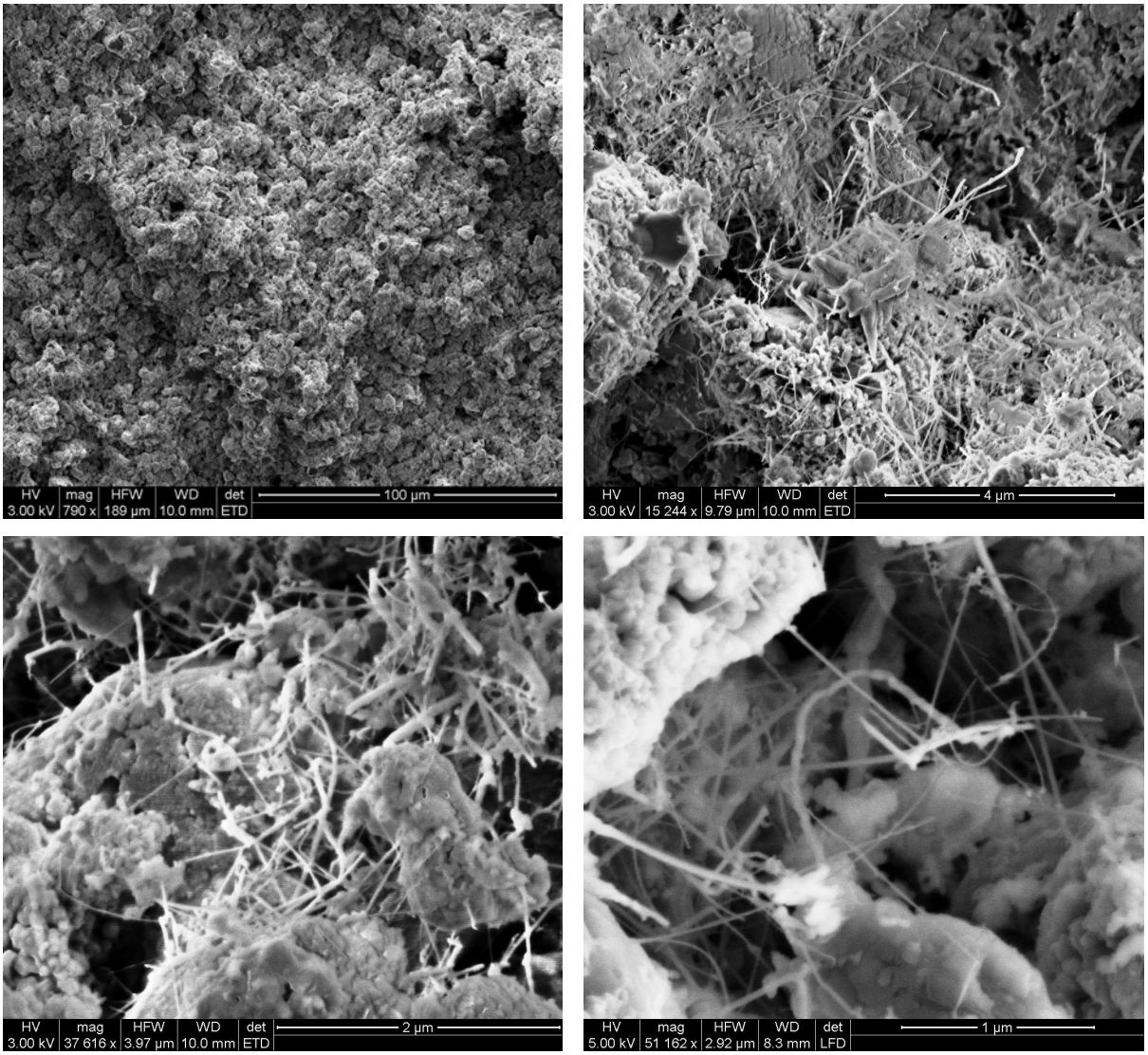

FIGURE 4.3 – *Micrographies électroniques du cœur d'une matrice monolithique de poudre commerciale de AlB_2 nitrurée 1h à 1100°C puis oxydée 250h à 600°C sous air humide.*

Une microstructure particulière peut également être observée à la surface de la matrice monolithique (fig.4.4). Des bâtonnets caractéristiques confirment la présence du composé $Al_4B_2O_9$ détecté par analyse par DRX [Schneider 96, Liu 03, Grente 04].

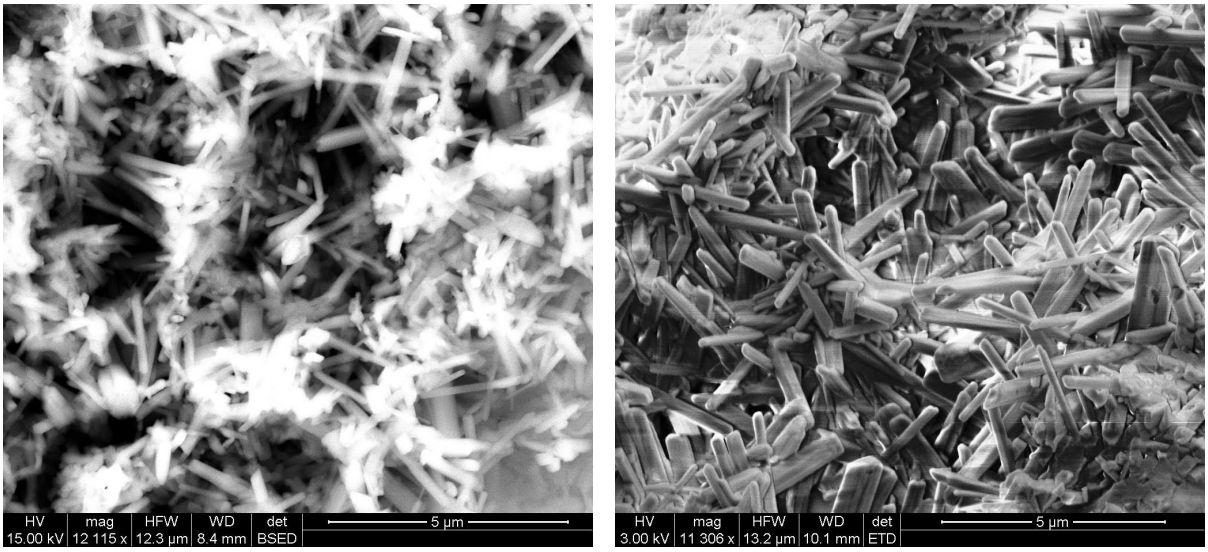

FIGURE 4.4 – *Micrographies électroniques de la surface d'une matrice monolithique de poudre commerciale de AlB_2 nitrurée 1h à 1100°C puis oxydée 250h à 600°C sous air humide.*

Les figures 4.5 et 4.6 présentent des micrographies et une cartographie EDS de la section de la surface de la matrice monolithique. Elles permettent de constater que sous les cristaux de $Al_4B_2O_9$, la matrice monolithique est enveloppée par une couche d'alumine non poreuse épaisse de 20 à 30µm.

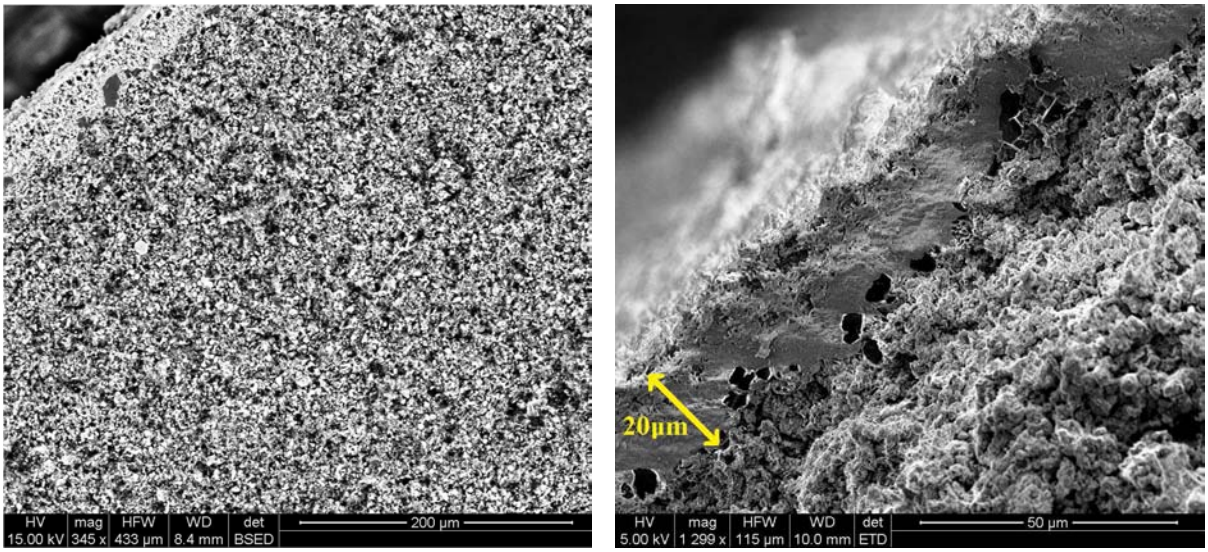

FIGURE 4.5 – *Micrographies électroniques de la section de la surface d'une matrice monolithique de poudre commerciale de AlB_2 nitrurée 1h à 1100°C puis oxydée 250h à 600°C sous air humide.*

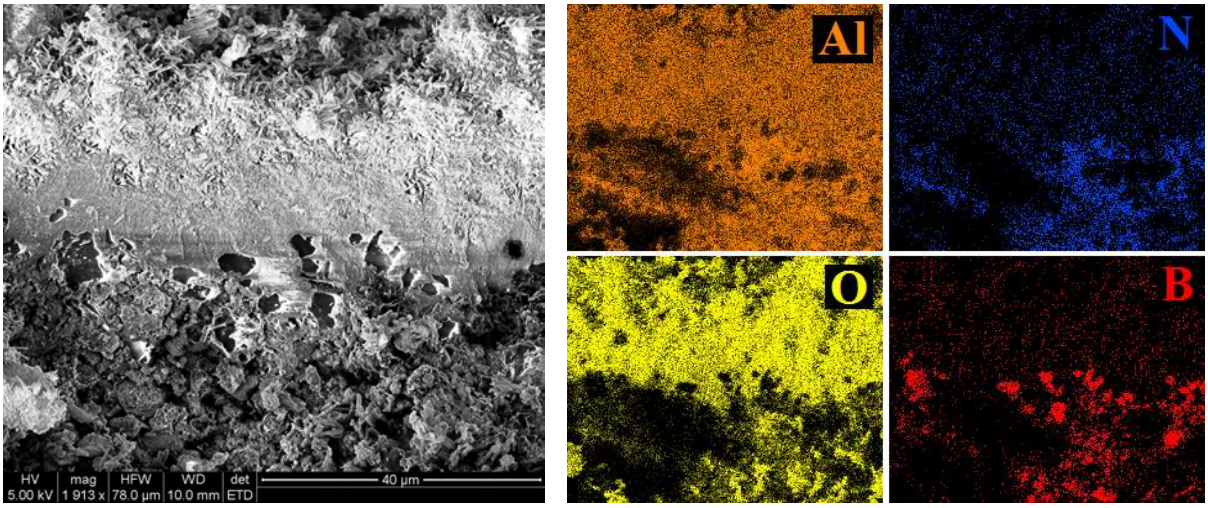

FIGURE 4.6 – *Cartographie EDS de la section de la surface d'une matrice monolithique de poudre commerciale de AlB_2 nitrurée 1h à 1100°C puis oxydée 250h à 600°C sous air humide.*

L'évolution parabolique de la prise de masse s'explique par la présence de cette couche d'oxyde d'épaisseur assez homogène, qui limite l'accès de l'oxygène au cœur de la matrice et ralentit ainsi son oxydation.

4.1.2 Oxydation du système TiN/Si

L'oxydation du système TiN/Si obtenu après nitruration du $TiSi_2$ à 1100°C a été observée *in situ* dans un MEB environnemental. Des grains de poudre commerciale de $TiSi_2$ préalablement nitrurés 50h à 1100°C ont ainsi été oxydés à 900°C sous une faible pression d'oxygène (P_{O_2} = 140Pa, avec un débit Q_{O_2} = 10cm^3/min). La figure 4.7 présente des micrographies d'un grain nitruré avant et après 10min d'oxydation dans ces conditions.

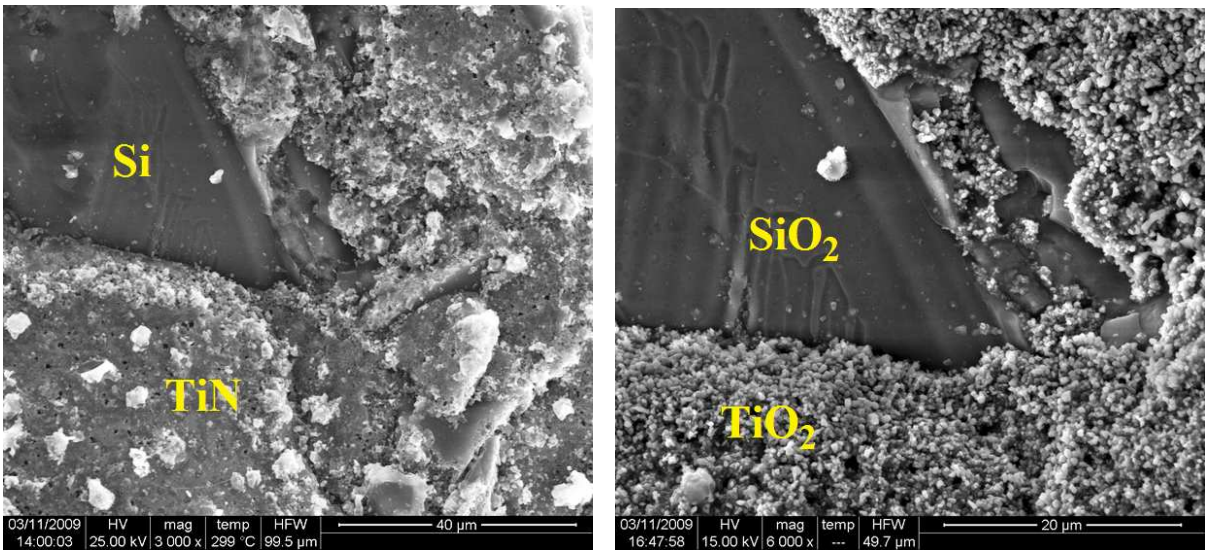

FIGURE 4.7 – *Micrographies électroniques d'un grain de poudre commerciale de $TiSi_2$ nitruré 50h à 1100°C sous N_2, avant (à g.) et après (à d.) 10min d'oxydation à 900°C sous P_{O_2} = 140Pa.*

Au cours de cette oxydation, le silicium libre s'est oxydé en silice amorphe SiO_2. Le TiN s'est oxydé en rutile TiO_2 ; cette phase cristalline est présente sous forme de nanograins de 500nm de diamètre (fig.4.8). Cette microstructure provient de la configuration du TiN à l'issue de la nitruration : il existe alors sous forme de nanograins de quelques centaines de nanomètres de diamètre (fig.2.38). L'oxydation du TiN en TiO_2 s'accompagne d'une expansion volumique de 63% ; ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur des dimensions des nanograins de TiO_2 observés.

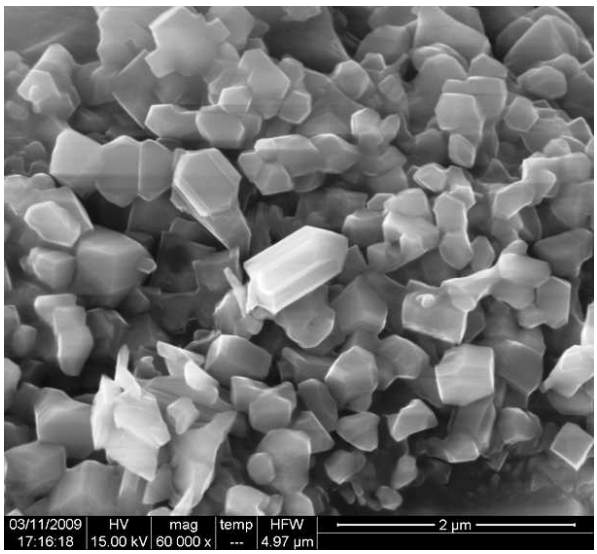

FIGURE 4.8 – *Micrographie électronique de la phase rutile présente dans un grain de poudre commerciale de $TiSi_2$ nitruré 50h à 1100°C sous N_2, puis oxydé 10min à 900°C sous P_{O_2} = 140Pa.*

4.1.3 Oxydation du système TiN/Si/B

Des charges autocicatrisantes peuvent être ajoutées à la matrice pour améliorer sa résistance à l'oxydation (§1.4.1). Compte tenu de la gamme de température visée, des charges borées ont été choisies pour assurer cette autocicatrisation.

Des matrices monolithiques ont ainsi été réalisées en mélangeant de la poudre de $TiSi_2$ BP3 à de la poudre micronique de B_4C (ABCR) (fig.3.1) ou à de la poudre nanométrique de Si-B-C (CEA Saclay). Cette dernière poudre est constituée de grains de 50nm de diamètre environ et présente une surface spécifique de $124m^2/g$ (fig.4.9). Les grains contiennent en fait un mélange des phases SiC et B_4C, pour une proportion totale d'environ 15%m de bore.

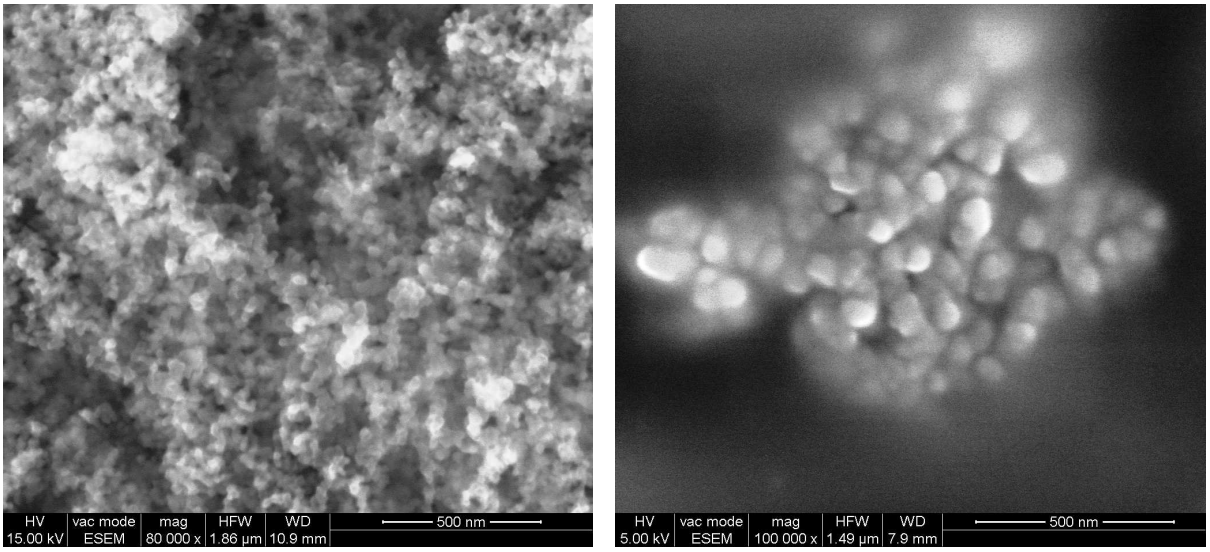

FIGURE 4.9 – *Micrographies électroniques de la poudre nanométrique de SiBC fournie par le CEA Saclay.*

Les différentes poudres ont été mélangées en utilisant le vibro-broyeur Retsch MM200. La proportion fixée pour ces mélanges est de 75%V de poudre de $TiSi_2$ BP3 pour 25%V de charge fonctionnelle. Ces mélanges ont été mis en forme puis soumis à un traitement de nitruration de 5h à 1100°C sous N_2 pour obtenir des matrices monolithiques. Les prises de masse mesurées lors de la nitruration montrent que la présence des charges autocicatrisantes ne gêne pas la nitruration du $TiSi_2$. De plus, une ATG a permis de vérifier que le B_4C reste stable sous N_2 à cette température (annexe A.16).

Les matrices monolithiques ont ensuite été placées dans un four d'oxydation à 600°C sous air humide (P_{H_2O} = 10kPa). Elles ont été régulièrement retirées du four pour être pesées. La figure 4.10 présente ainsi l'évolution de la masse d'une matrice monolithique chargée initialement avec 25%V de poudre micronique de B_4C.

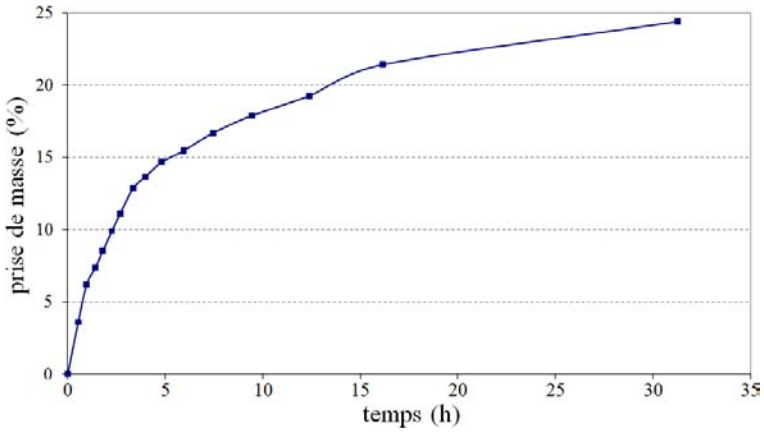

FIGURE 4.10 – *Oxydation à 600°C sous air humide (eau 10kPa) d'une matrice monolithique de poudres $TiSi_2/B_4C$ nitrurée 5h à 1100°C.*

Le B_4C s'oxyde en un verre B_2O_3 liquide à partir de 450°C, selon la réaction suivante [Naslain 04b] :

$$B_4C_{(s)} + 4\,O_{2\,(g)} \longrightarrow 2\,B_2O_{3\,(l)} + CO_{2\,(g)}$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{max.\ th.} = 152\% \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{max.\ th.} = 149\%$$

D'autre part, l'oxydation totale en TiO_2 et SiO_2 du système TiN/Si obtenu suite à la nitruration totale du $TiSi_2$ s'accompagne d'une prise de masse de 69%. À partir des proportions initiales de $TiSi_2$ et de B_4C de la matrice monolithique, il est donc possible de calculer que le système TiN/Si/B_4C s'oxyderait :

– en TiN/Si/B_2O_3 avec une prise de masse de 24% ;
– en TiO_2/SiO_2/B_2O_3 avec une prise de masse de 82%.

Après 30h d'oxydation, la prise de masse mesurée sur cette matrice monolithique est légèrement supérieure à 24%. Le système TiN/Si apparaît donc stable dans ces conditions, si la volatilisation du B_2O_3 est négligée. De plus, la prise de masse est nettement ralentie après 30h d'oxydation.

Une analyse par DRX a été effectuée à la surface de cet échantillon oxydé (fig.4.11). Outre les phases TiN et Si issues de la nitruration du $TiSi_2$, la phase rutile TiO_2 est détectée ; deux pics très larges situés à $2\theta = 20°$ et $43°$ indiquent de plus la présence d'un constituant amorphe, probablement de type oxyde. Les phases TiN et Si ont donc été partiellement oxydées en surface.

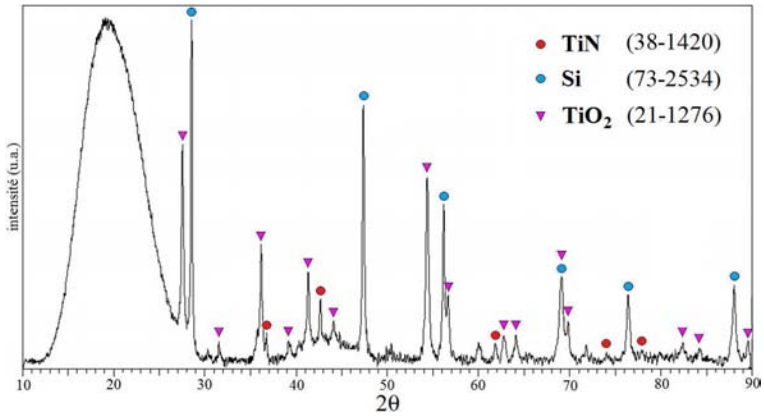

FIGURE 4.11 – *Diffractogramme de rayons X de la surface d'une matrice monolithique de poudres $TiSi_2$/B_4C nitrurée 5h à 1100°C puis oxydée 31h à 600°C sous air humide.*

La figure 4.12 présente des micrographies de la section polie du cœur de cette matrice monolithique oxydée. Les grains de $TiSi_2$ nitrurés ont conservé leur microstructure caractéristique.

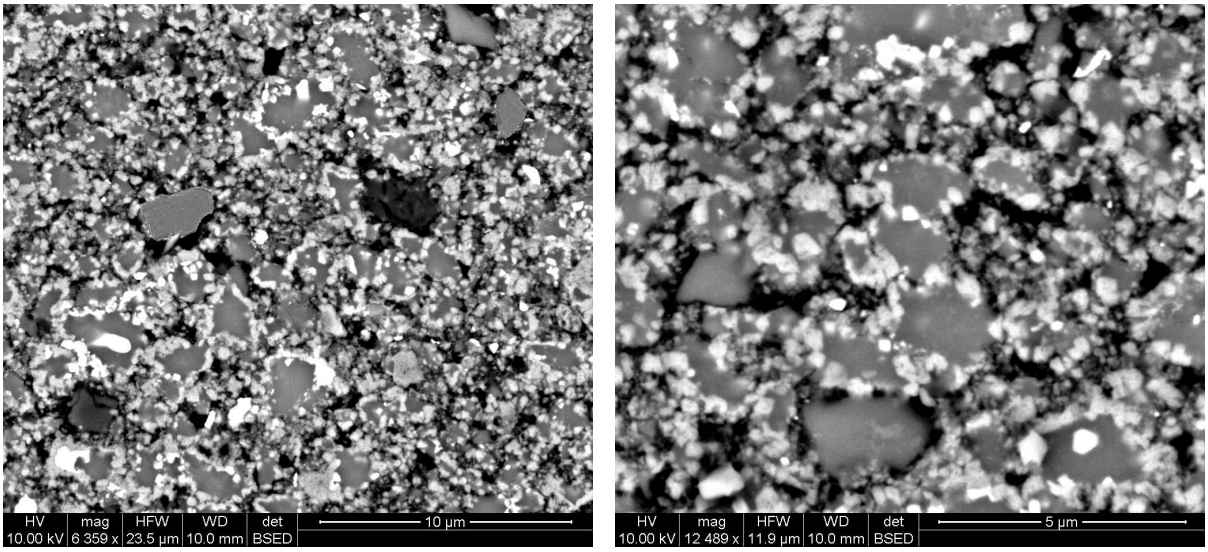

FIGURE 4.12 – *Micrographies électroniques de la section polie du cœur d'une matrice monolithique de poudres $TiSi_2/B_4C$ nitrurée 5h à 1100°C puis oxydée 31h à 600°C sous air humide.*

L'oxyde B_2O_3 étant soluble dans l'eau, il n'est pas possible de l'observer après un tel polissage en milieu non anhydre. Il est toutefois visible sur les fractographies présentées à la figure 4.13, sous forme de lamelles atteignant plusieurs dizaines de microns et qui n'apparaissaient pas sur l'échantillon poli. L'analyse EDS révèle en outre que ces domaines contiennent également du titane (fig.4.14).

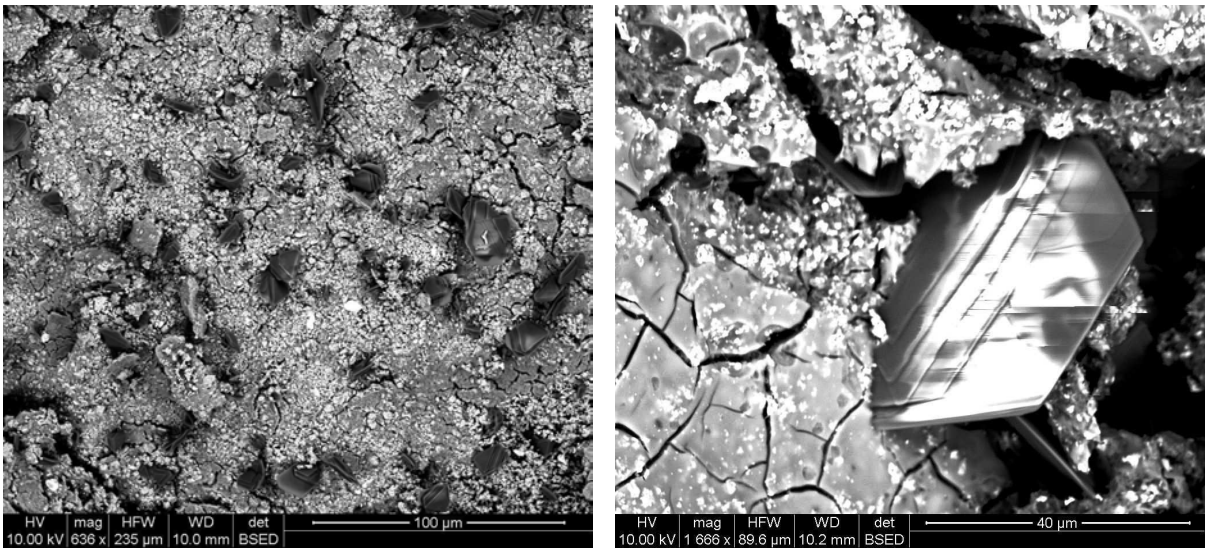

FIGURE 4.13 – *Micrographies électroniques du cœur d'une matrice monolithique de poudres $TiSi_2/B_4C$ nitrurée 5h à 1100°C puis oxydée 31h à 600°C sous air humide.*

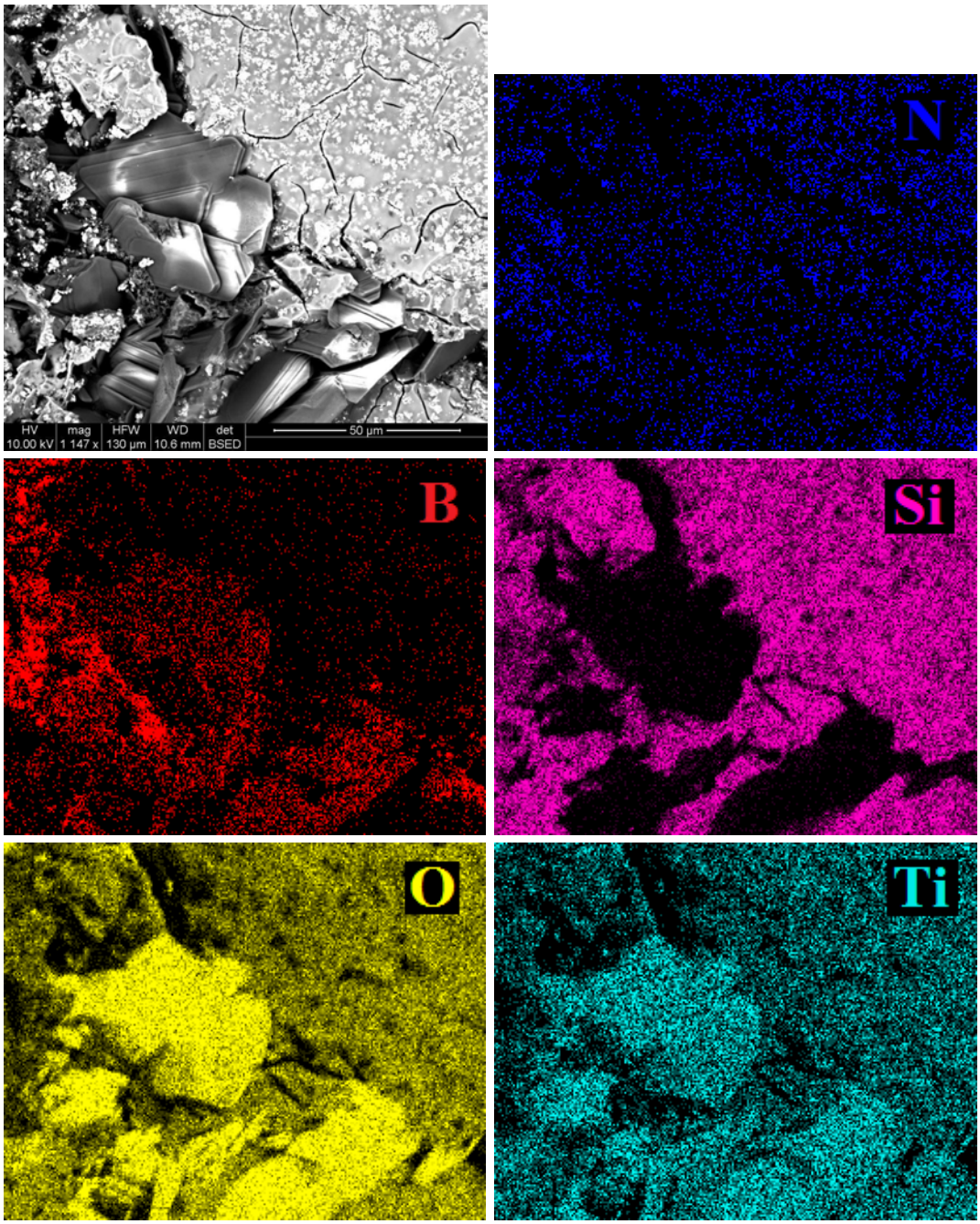

FIGURE 4.14 – *Cartographie EDS du cœur d'une matrice monolithique de poudres $TiSi_2/B_4C$ nitrurée 5h à 1100°C puis oxydée 31h à 600°C sous air humide.*

Une autre matrice monolithique contenant initialement 75%V de poudre de $TiSi_2$ BP3 et 25%V de poudre nanométrique de SiBC a été nitrurée puis oxydée dans les mêmes conditions. L'évolution de sa prise de masse est présentée sur la figure 4.15.

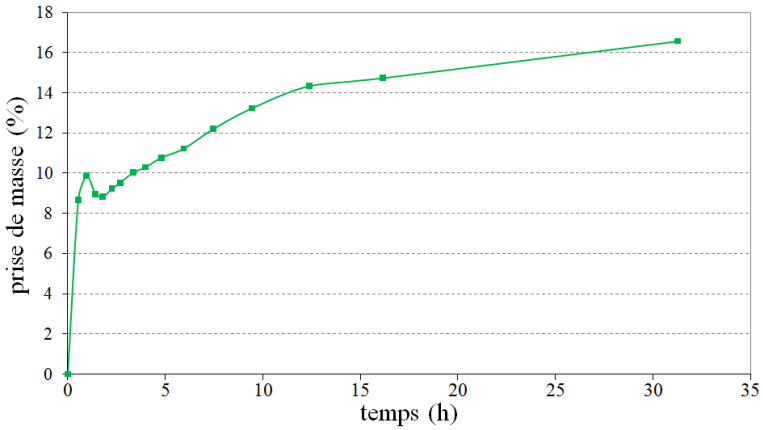

FIGURE 4.15 – *Oxydation à 600°C sous air humide (eau 10kPa) d'une matrice monolithique de poudres $TiSi_2$/SiBC nitrurée 5h à 1100°C.*

Le comportement de cette matrice est différent de celle contenant de la poudre micronique de B_4C. L'oxydation de cette charge est en effet beaucoup plus rapide pendant la première heure. La volatilisation du B_2O_3 est ensuite prédominante pendant un court régime ; enfin, la prise de masse ralentit progressivement et peut être attribuée principalement à l'oxydation du $TiSi_2$ nitruré. La nature nanométrique de la poudre de SiBC modifie donc sa réactivité ; la stabilisation du B_2O_3 au sein du borosilicate apparaît limitée.

L'analyse par DRX de cette matrice monolithique donne un diffractogramme similaire à celui présenté sur la figure 4.11 (annexe A.17). La figure 4.16 présente des micrographies du cœur de cette matrice monolithique après oxydation. Sa microstructure est similaire à celle de la matrice chargée en B_4C malgré l'échelle nanométrique des grains de SiBC ; ceux-ci ont toutefois tendance à s'agglomérer en « chapelets » (fig.4.9).

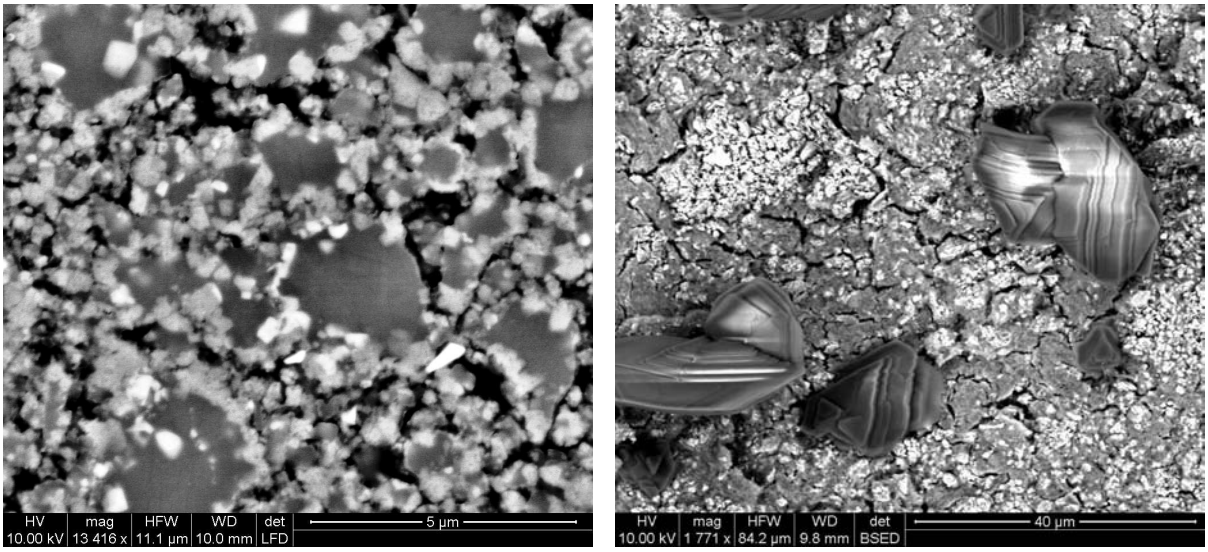

FIGURE 4.16 – *Micrographies électroniques de la section polie (à g.) ou non (à d.) du cœur d'une matrice monolithique de poudres $TiSi_2$/SiBC nitrurée 5h à 1100°C puis oxydée 31h à 600°C sous air humide.*

Le comportement de différentes matrices a donc été étudié dans des conditions d'oxydation correspondant à l'application visée. L'oxydation du système AlN/AlB_{12} entraîne la formation des phases oxydes Al_2O_3 et $Al_4B_2O_9$. Le système TiN/Si est stable mais les oxydes TiO_2 et SiO_2 se forment progressivement. Des charges autocicatrisantes peuvent être ajoutées ; la poudre nanométrique de SiBC s'oxyde rapidement au sein d'une matrice monolithique.

Enfin, des composites ont été élaborés puis oxydés dans des conditions similaires. Ils ont ensuite été soumis à des essais de flexion afin de connaître l'évolution de leur propriétés mécaniques après oxydation. Ces résultats sont présentés au paragraphe 4.2.

4.2 Propriétés mécaniques : flexion 3 points

Le test mécanique classique de traction monotone sollicite principalement les fibres d'un matériau composite. Il n'est donc pas le mieux adapté pour caractériser les matériaux présentés dans ces travaux, car c'est leur matrice qui est innovante. C'est pourquoi un test de flexion a été préféré pour évaluer les propriétés mécaniques de ces composites dont la matrice est obtenue par l'imprégnation et la nitruration des charges réactives $TiSi_2$ et AlB_2.

4.2.1 Conditions des essais

Des essais de flexion 3 points ont ainsi été effectués sur ces composites afin d'évaluer leurs propriétés mécaniques. Le montage du test de flexion 3 points utilisé est schématisé à la figure 4.17.

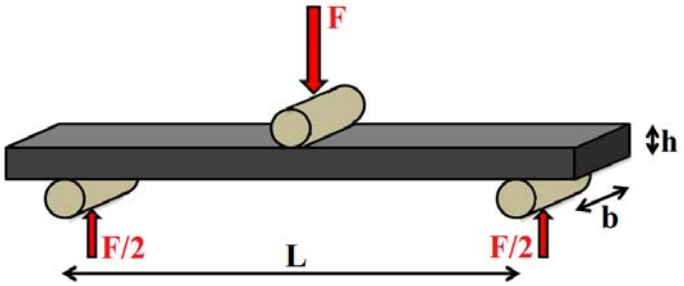

Figure 4.17 – *Schéma du test de flexion 3 points sur une éprouvette parallélépipédique.*

Dans l'hypothèse d'une éprouvette homogène et de section rectangulaire, ce test permet d'accéder à une caractéristique intrinsèque du matériau : sa contrainte maximale à rupture en flexion σ_{Rf}, donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{Rf} = \frac{3\,F\,L}{2\,b\,h^2}$$

avec :

- F : force maximale mesurée lors du test ;
- L : distance entre appuis ;
- b : largeur de l'éprouvette ;
- h : épaisseur de l'éprouvette.

Le module de flexion est également accessible par la formule suivante :

$$E_f = \frac{m\,L^3}{4\,b\,h^3}$$

Dans cette expression, m désigne la pente de la partie linéaire de la courbe contrainte-déplacement (domaine élastique). Les approximations utilisées pour aboutir à ces formules sont d'autant plus vraies que le rapport $\frac{L}{h}$ est élevé.

Des éprouvettes de dimension $\sim 50 \times 10 \times 2\text{mm}^3$ ont été réalisés à partir de préformes 2D et Guipex (3D) en fibres Nicalon, fournies par Snecma Propulsion Solide et consolidées par voie liquide. Dans le cas de l'utilisation de la préforme Guipex, les éprouvettes ont été caractérisées dans le sens chaîne où les propriétés sont plus élevées que dans le sens trame. Les sens trame et chaîne sont indistincts pour la préforme 2D. Les éprouvettes sont élaborées dans les conditions décrites au chapitre 3.

Les essais de flexion 3 points ont été réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, qui dispose d'une machine d'essai Instron 5860. Des conditions standard pour ce type d'essai ont été choisies : une distance entre appuis de 30mm et une vitesse de descente de 0,5mm/min (fig.4.18). Les cylindres servant d'appuis ont un rayon de 5mm.

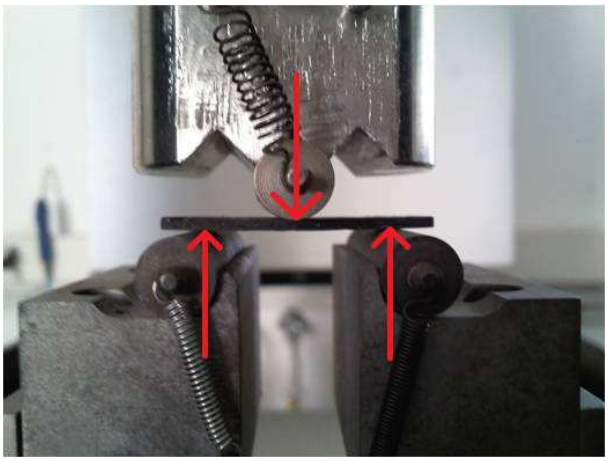

FIGURE 4.18 – *Dispositif d'essai de flexion 3 points.*

De nombreux composites ont été élaborés puis testés en flexion afin de mettre différents phénomènes en évidence. Le tableau 4.1 décrit les conditions d'élaboration

de ces composites ; les contraintes à rupture mesurées sont récapitulées au tableau 4.2 à la fin de ce chapitre.

Tableau 4.1 – *Composites testés en flexion 3 points.*

	préforme	poudre(s)	traitement thermique	résine PIP	
1	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP3	5h à 1100°C sous N_2	H62C	→ *influence de la poudre utilisée*
2	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	H62C	
3	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	H62C	→ *influence de la préforme*
4	Guipex Nicalon	AlB_2 BP2	3h à 1100°C sous N_2	H62C	→ *influence de la nature de la charge réactive*
5	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	NCP200	→ *influence de la nature du précurseur*
6	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	KX	
7	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	PPMSQ	
8	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	MSE100	
9	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	MSE100	
10	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	MSE100 (×3)	
11	2D Nicalon	SiC	-	H62C	→ *intérêt des charges réactives*
12	Guipex Nicalon	-	-	H62C	
13	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	-	MSE100	
14	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP2	3h à 1200°C sous N_2	H62C	→ *influence de la température de nitruration*
15	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP2	3h à 1300°C sous N_2	H62C	
16	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	15h à 1100°C sous N_2	MSE100	→ *influence du temps de nitruration*
17	Guipex carbone	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	MSE100	→ *influence de la matrice $TiSi_2/Si_3N_4$*
18	Guipex carbone	$TiSi_2$ BP2	5h à 1300°C sous N_2	MSE100	
19	Guipex carbone	$TiSi_2$ BP2	5h à 1300°C sous N_2	-	
20	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 700°C sous air	MSE100	→ *comparaison oxydation / nitruration*
21	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2 puis 5h à 700°C sous air	MSE100	
22	Guipex Nicalon	75%V $TiSi_2$ BP2 + 25%V B_4C	5h à 1100°C sous N_2	H62C	→ *influence de l'ajout de charges fonctionnelles*
23	Guipex Nicalon	75%V $TiSi_2$ BP2 + 25%V SiBC	5h à 1100°C sous N_2	H62C	
24	2D Nicalon	75%V $TiSi_2$ BP2 + 25%V BN	5h à 1100°C sous N_2	MSE100	
25	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2 puis 10h à 650°C sous air	MSE100	→ *influence du vieillissement*
26	2D Nicalon	75%V $TiSi_2$ BP2 + 25%V B_4C	5h à 1100°C sous N_2 puis 10h à 650°C sous air	MSE100	

4.2.2 Essais sur CMC élaborés avec la charge réactive $TiSi_2$

Les premières éprouvettes testées ont été élaborées par imprégnation d'une préforme Guipex Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP3, traitement thermique de nitruration de 5h à 1100°C sous azote, puis un cycle PIP avec la résine H62C. Le composite ainsi obtenu est noté « composite 1 » dans ce mémoire.

Lors d'un essai de flexion, un logiciel d'acquisition permet d'enregistrer l'évolution de la charge appliquée au milieu de l'éprouvette en fonction du déplacement vertical

du cylindre appliquant cette charge. Cette charge étant proportionnelle à la contrainte en flexion, il est possible de tracer une courbe contrainte-déplacement. La figure 4.19 présente ainsi des courbes enregistrées lors d'essais de flexion sur des éprouvettes de composite 1.

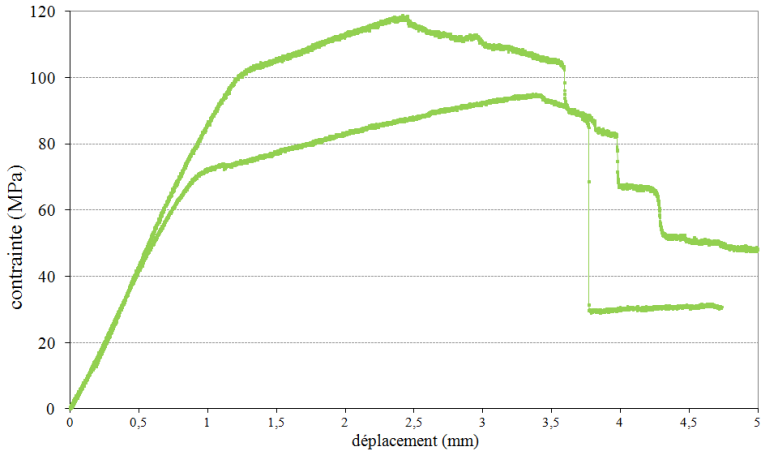

FIGURE 4.19 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme Guipex Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP3, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C.*

Ces courbes sont caractéristiques d'un matériau composite soumis à un essai de flexion. La première partie rectiligne correspond au domaine élastique ; il est suivi d'un domaine de fissuration où le composite est endommagé jusqu'à sa rupture.

La contrainte à rupture en flexion moyenne obtenue pour les éprouvettes élaborées dans ces conditions est de 118MPa. Cette valeur est à comparer avec celle de matériaux de référence cités dans la littérature. Eberling-Fux en a notamment répertorié plusieurs élaborés à partir d'une texture Guipex en fibres de carbone (fig.4.20) [Eberling-Fux 06]. La valeur de σ_{Rf} obtenue pour le composite 1 est du même ordre de grandeur que celle d'un composite C_f/SiC-B_4C élaborés par électrophorèse et frittage flash ; elle est trois fois plus faible que celle d'un composite C_f/SiC élaboré par CVI par Snecma Propulsion Solide.

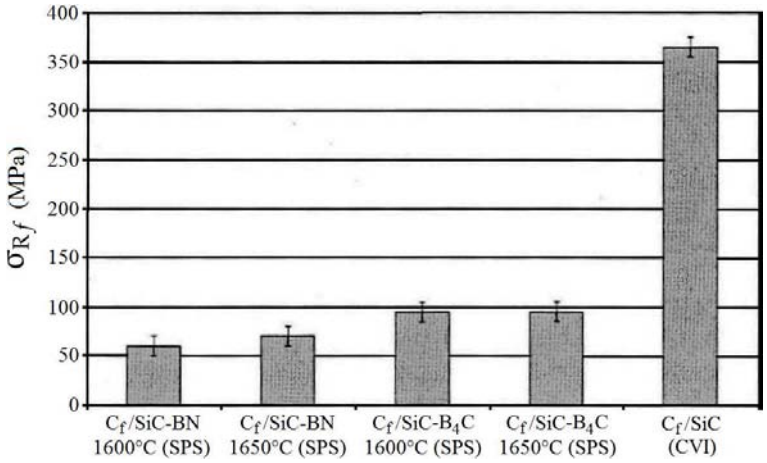

FIGURE 4.20 – *Comparaison des contraintes à rupture en flexion de différents types de composites [Eberling-Fux 06].*

Le tableau A.1 présenté à l'annexe A.1 donne d'autres exemples de contraintes à rupture relevées dans la littérature pour différents types de CMC obtenus par différents procédés d'élaboration. De manière générale, les composites densifiés par CVI présentent des contraintes à rupture supérieures ou égales à 300MPa. Les procédés mettant en œuvre un précurseur polymère nécessitent un grand nombre d'imprégnations successives pour obtenir des contraintes à rupture couramment comprises entre 100 et 200MPa. Le composite 1 se situe donc dans cette gamme de performances, après seulement un traitement de nitruration et un seul cycle PIP.

La figure 4.21 présente un faciès de rupture d'une éprouvette de composite 1 après un essai de flexion 3 points. Des fissures se propagent sur plusieurs millimètres, amenant à une décohésion fil-matrice ; les fissures intra-fils ou entre les grains nitrurés sont rares.

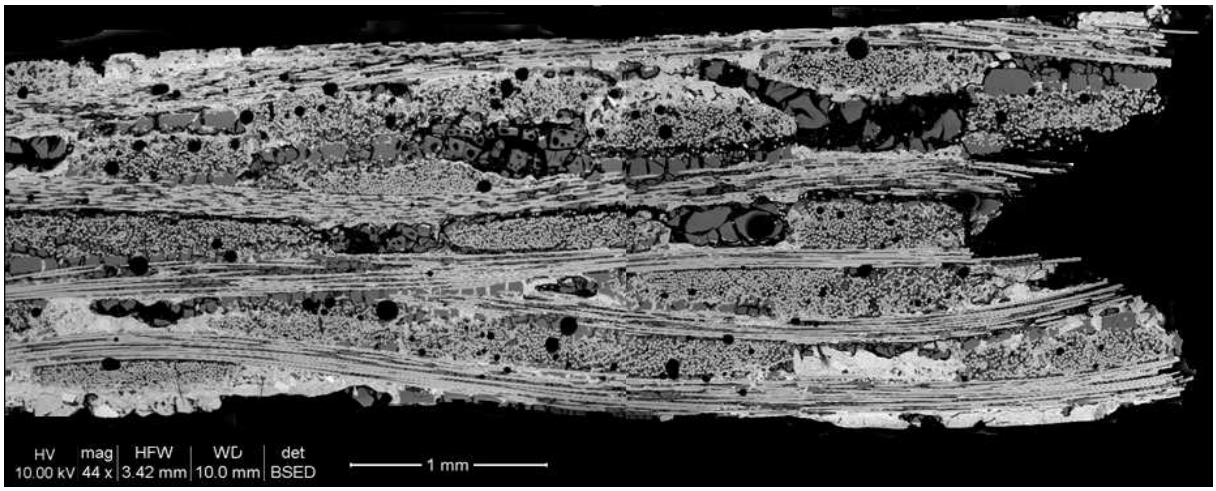

FIGURE 4.21 – *Micrographies électroniques du faciès de rupture d'une éprouvette après un essai de flexion 3 points.*

Les résultats présentés au paragraphe 3.3.1 indiquent qu'au sein d'une préforme, la

nitruration à 1100°C de la poudre de $TiSi_2$ BP2 est similaire à celle de la poudre de $TiSi_2$ BP3 : contrairement à la nitruration sur poudre seule et non compactée, le nitrure Si_3N_4 n'est pas formé en quantité significative et c'est un système TiN/Si qui est obtenu. Les essais de flexion sur des éprouvettes de composite 2 élaborées avec cette poudre de $TiSi_2$ BP2 ont ainsi logiquement donné des résultats analogues à ceux du composite 1 : leur module de flexion est légèrement plus élevé mais leur contrainte à rupture reste très proche (fig.4.22).

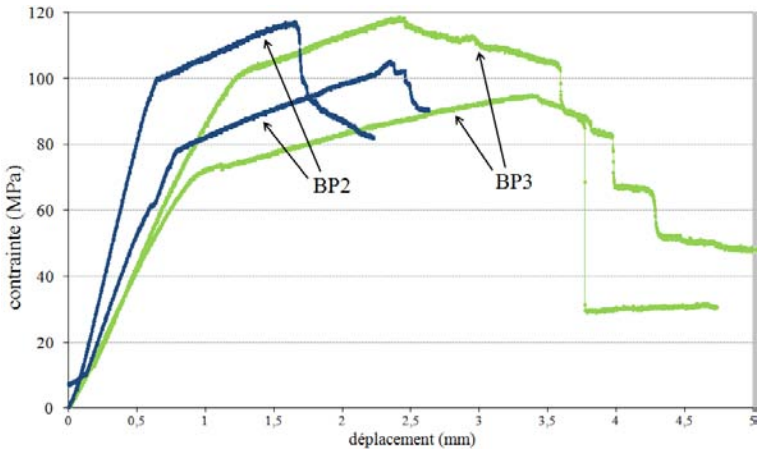

FIGURE 4.22 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme Guipex Nicalon avec des poudres de $TiSi_2$ BP2 ou BP3, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C.*

Le changement de préforme pour une texture 2D en fibres Nicalon affecte peu l'allure des courbes de flexion (fig.4.23). La contrainte à rupture moyenne : 114MPa, est légèrement plus faible pour le composite 3 que pour le composite 2 élaboré dans les mêmes conditions avec une préforme Guipex.

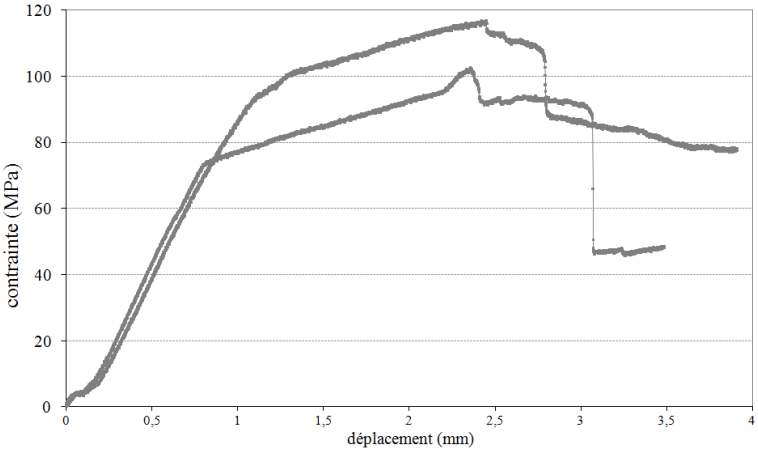

FIGURE 4.23 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C.*

4.2.3 Comparaison avec la charge réactive AlB_2

L'élaboration du composite 4 met en œuvre la nitruration de la deuxième charge réactive sélectionnée : AlB_2. Des éprouvettes ont été élaborées par imprégnation de préforme Guipex en fibres Nicalon avec de la poudre de AlB_2 BP3, traitement thermique de nitruration de 3h à 1100°C et enfin un cycle PIP avec la résine H62C. Les essais de flexion sur ces éprouvettes ont donné des résultats médiocres : une contrainte à rupture moyenne de 85MPa a été mesurée (fig.4.24). Cette valeur est nettement inférieure à celle obtenue pour le composite 1, élaboré avec la charge réactive $TiSi_2$; celle-ci a donc été privilégiée pour la suite des recherches.

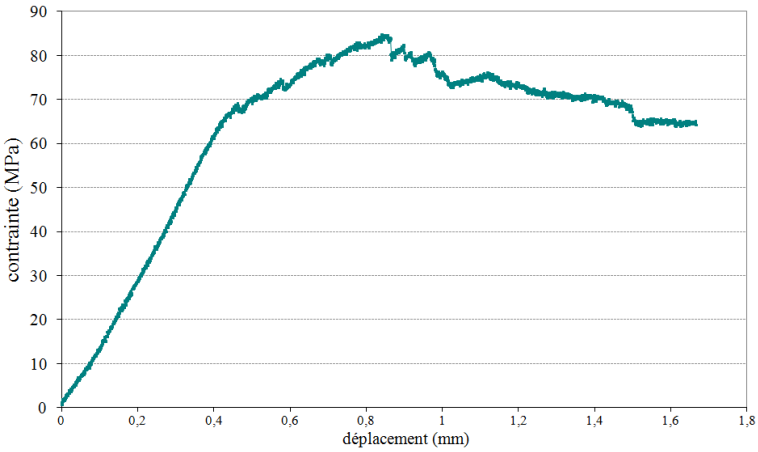

Figure 4.24 – *Essai de flexion 3 points sur une éprouvette élaborée par imprégnation de préforme Guipex Nicalon avec de la poudre de AlB_2 BP2, nitruration de 3h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C.*

4.2.4 Influence de la nature du précurseur

Il a été montré au chapitre précédent que l'imprégnation des composites par la résine H62C est imparfaite. Des essais de flexion ont donc été réalisés sur des composites élaborés en utilisant d'autres résines, sélectionnées à partir des résultats présentés au paragraphe 3.4.1.

La figure 4.25 présente ainsi un essai de flexion sur un composite 5, élaboré dans les mêmes conditions que le composite 2 mais en remplaçant la résine H62C par la résine NCP200 pour le cycle PIP final. La contrainte à rupture obtenue est plus faible qu'avec la H62C : elle est de 76MPa. Aucune amélioration significative n'était toutefois particulièrement attendue avec cette résine NCP200, dont l'imprégnation sur matrice monolithiques n'était pas plus efficace que celle de la H62C (§3.4.1).

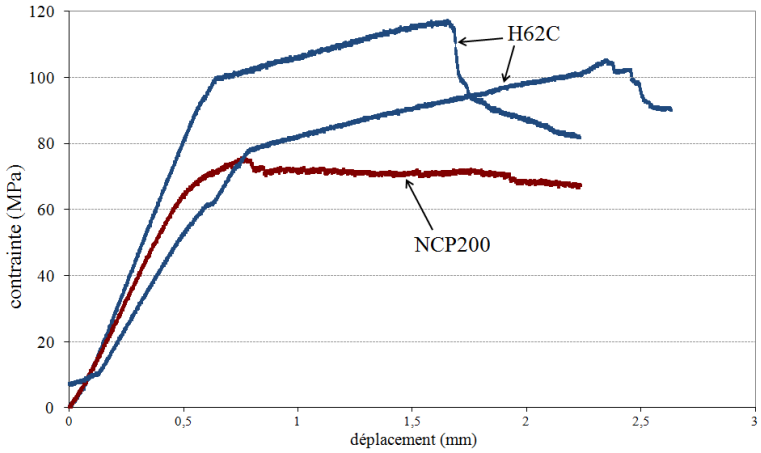

FIGURE 4.25 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme Guipex Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C ou NCP200.*

De manière analogue, le composite 6 a été élaboré en remplaçant la résine H62C par la résine KX lors du PIP final. La contrainte à rupture moyenne reste moins élevée : elle est de 99MPa pour ce composite 6 (fig.4.26).

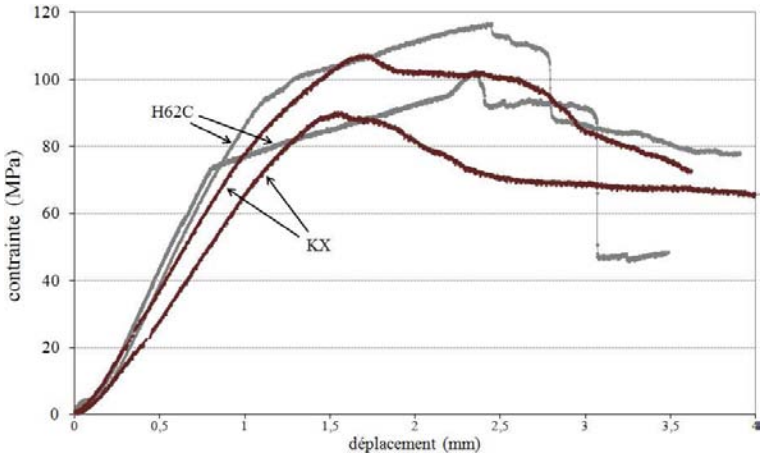

FIGURE 4.26 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C ou KX.*

La résine PPMSQ donne un résultat encore moins bon : une contrainte à rupture moyenne de seulement 41MPa a été mesurée pour le composite 7 élaboré en utilisant ce précurseur pour le cycle PIP final.

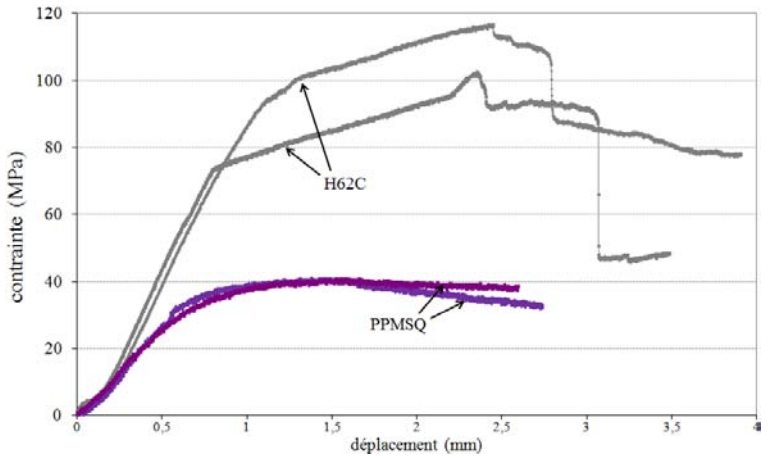

FIGURE 4.27 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C ou PPMSQ.*

Une amélioration est au contraire obtenue en utilisant la résine SilRes MSE100, qui avait donné des résultats prometteurs sur matrice monolithiques. La figure 4.28 présente des essais de flexion sur le composite 8 élaboré en remplaçant la résine H62C par la résine MSE100. La contrainte à rupture moyenne est de 126MPa, soit une amélioration de 10% par rapport au composite 2. Le domaine d'élasticité de la courbe contrainte-déplacement est notamment plus étendu.

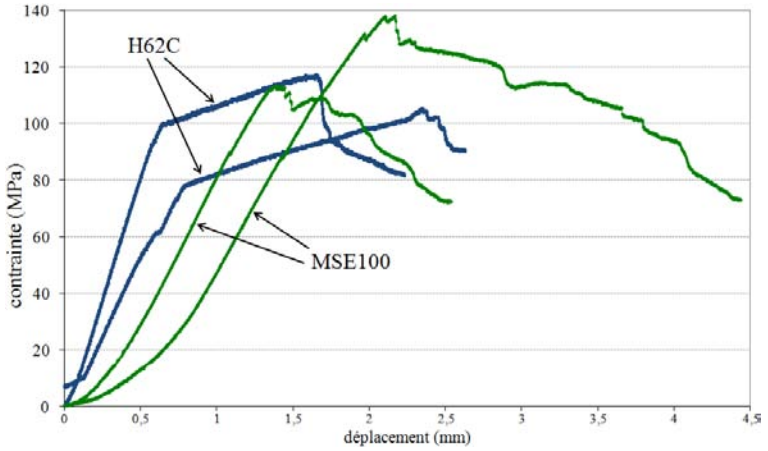

FIGURE 4.28 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme Guipex Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C ou MSE100.*

Cette amélioration est beaucoup plus nette dans le cas du composite 9, élaboré à partir d'une texture 2D. Sa contrainte à rupture moyenne est en effet de 163MPa, soit une augmentation de 50% par rapport au composite 3 (fig.4.29). En effectuant 3 cycles PIP successifs avec la résine MSE100, la contrainte à rupture atteint même une valeur moyenne de 214MPa. Cette répétition de cycles PIP n'est toutefois pas compatible avec une application industrielle en raison du surcoût de fabrication qu'elle entraîne.

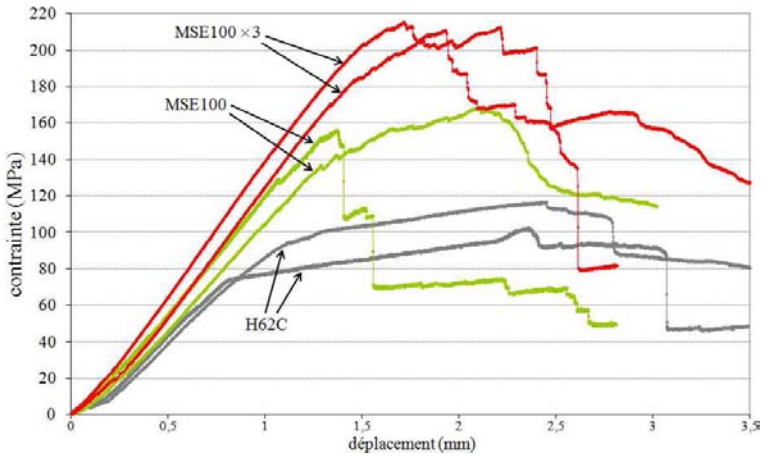

FIGURE 4.29 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C ou un ou trois cycles PIP avec la résine MSE100.*

4.2.5 Intérêt de l'utilisation de la charge réactive $TiSi_2$

Afin de valider l'intérêt de l'utilisation d'une charge réactive par rapport aux procédés « classiques », le composite 11 a été fabriqué avec une charge neutre pendant l'élaboration. Des éprouvettes ont ainsi été réalisées en imprégnant une texture 2D par une poudre de SiC de granulométrie similaire à celle de la poudre de $TiSi_2$ BP2 ($d_{50} = 0,8\mu m$) ; elles ont ensuite subi un cycle PIP avec la résine H62C. Une contrainte à rupture moyenne de 78MPa a été mesuré lors des essais de flexion effectués sur ces éprouvettes (fig.4.30). L'utilisation et la nitruration à 1100°C de la poudre de $TiSi_2$ BP2 permet donc d'obtenir une valeur supérieure de 45% avec le composite 3, dont la contrainte à rupture est de 110MPa. L'amélioration est nettement moins importante pour le composite 4, élaboré en nitrurant à 1100°C la charge AlB_2 (σ_{Rf} = 85MPa avec une préforme Guipex).

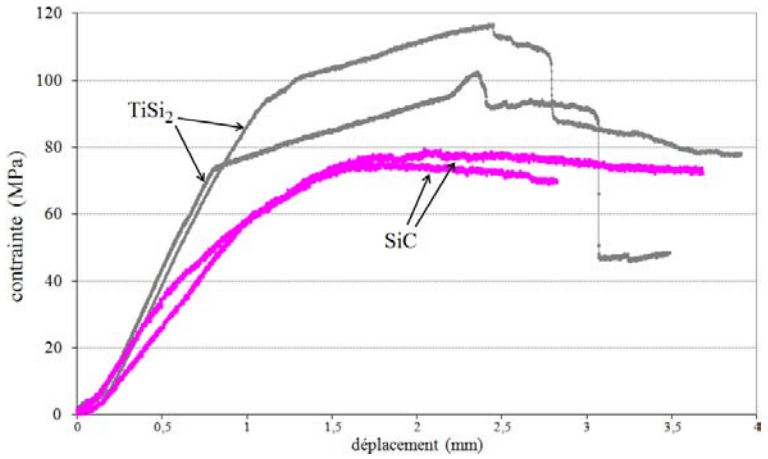

FIGURE 4.30 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C ; ou : par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudre de SiC et un cycle PIP avec la résine H62C.*

Par ailleurs, le composite 12 a été préparé en effectuant un cycle PIP avec de la résine H62C directement sur une préforme Guipex, sans passer par une étape d'imprégnation de poudres. Ce cycle PIP a donné une prise de masse moyenne de 44%, logiquement supérieure aux valeurs mesurées pour les composites contenant de la poudre au moment de l'imprégnation. Les essais de flexion ont indiqué une contrainte à rupture particulièrement faible, comme cela était attendu : 58MPa. Les auteurs utilisant ce type de procédé répètent ainsi jusqu'à une dizaine de fois le cycle PIP pour obtenir des propriétés mécaniques acceptables (annexe A.1).

Enfin, le composite 13 a été élaboré dans les mêmes conditions que le composite 9, mais sans le traitement de nitruration : de la poudre de $TiSi_2$ BP2 a été imprégnée dans une préforme 2D Nicalon ; les éprouvettes ont ensuite directement subi un cycle PIP sous argon avec la résine MSE100. L'objectif de ces manipulations n'était évidemment pas d'obtenir un matériau performant, mais de mettre en évidence l'importance de la nitruration de la charge réactive. Les essais de flexion réalisés sur ces éprouvettes ont permis de mesurer une contrainte à rupture en flexion moyenne de seulement 36MPa (fig.4.31). Cette valeur particulièrement faible est à comparer avec la contrainte à rupture du composite 9 : 163MPa. La nitruration du $TiSi_2$ est donc bien une étape cruciale pour la cohésion de la matrice.

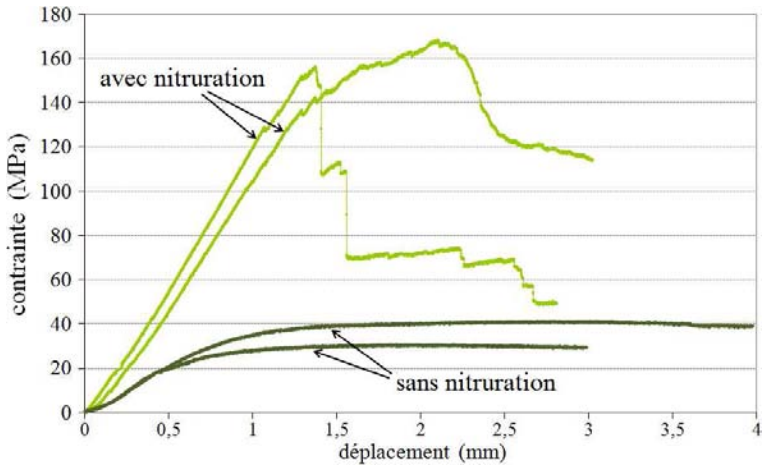

FIGURE 4.31 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration ou non de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine MSE100.*

4.2.6 Influence de la température de nitruration du $TiSi_2$

L'utilisation de textures en fibres Nicalon limite la température de fabrication des composites à 1100°C, qui est une température critique pour la nitruration du $TiSi_2$ en TiN et Si_3N_4. Des préformes Guipex imprégnées de $TiSi_2$ BP2 ont néanmoins subi un traitement de nitruration à plus haute température afin de former du Si_3N_4. Les composites 14 et 15 ont ainsi été élaborés avec une nitruration de 3h à 1200°C ou 1300°C, puis un cycle PIP avec de la résine H62C. Mais les matrices obtenues ainsi ne compensent pas l'endommagement des fibres : les essais de flexion sur ces composites ont respectivement donné des contraintes à rupture moyennes de 84MPa et 70MPa, très nettement inférieures à celle obtenue pour le composite 2 nitruré à 1100°C (fig.4.32).

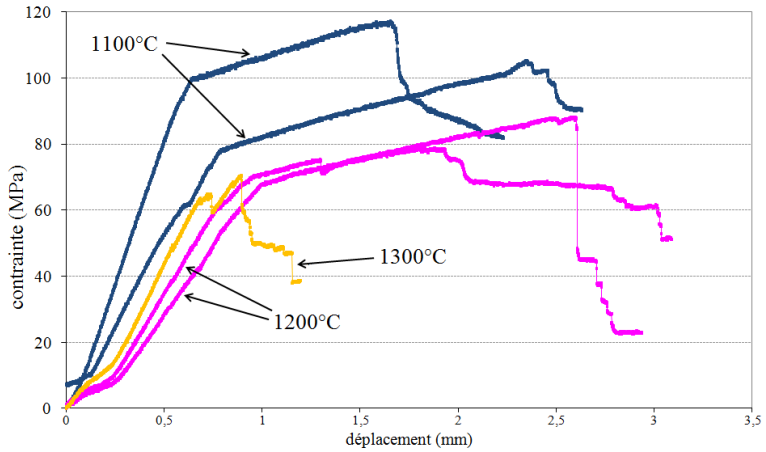

FIGURE 4.32 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme Guipex Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C ou 3h à 1200°C ou 1300°C et un cycle PIP avec la résine H62C.*

Les fibres Nicalon sont en fait endommagées dès 1100°C. La figure 4.33 compare en

effet des essais de flexion effectués sur des éprouvettes de composite 9 et de composite 16, ce dernier ayant subi un traitement de nitruration plus long : 15h à 1100°C. La contrainte à rupture moyenne mesurée pour ce composite 16 est de 26MPa, contre 163MPa pour le composite 9. Son module est également nettement diminué. Cette chute considérable des propriétés mécaniques traduit l'endommagement des fibres Nicalon à 1100°C ; il faut donc utiliser un traitement thermique optimal pour nitrurer la charge réactive tout en limitant cet endommagement.

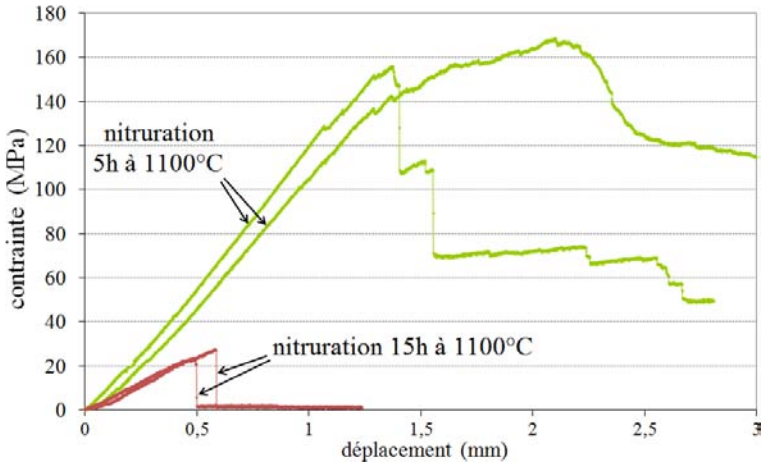

FIGURE 4.33 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h ou 15h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine MSE100.*

4.2.7 Comparaison entre les matrices TiN/Si et TiN/Si_3N_4

Afin d'évaluer une éventuelle amélioration des propriétés mécaniques par la formation de Si_3N_4 au sein de la matrice, des composites ont été préparés en utilisant une préforme Guipex en fibres de carbone. Les fibres de carbone ont une faible résistance à l'oxydation, mais restent stables sous azote jusqu'à 1500°C. Les composites renforcés par des fibres de carbone peuvent donc subir des traitements thermiques de nitruration à des températures supérieures à 1100°C sans dommage pour les fibres.

Une préforme Guipex en fibres de carbone a été fournie par Snecma Propulsion Solide. Les fibres de carbone ($\oslash \simeq 6\mu m$) sont couvertes d'une interphase de pyrocarbone ($e_{PyC} \simeq 800nm$) et de SiC ($e_{SiC} \simeq 800nm$) déposée par CVI. La préforme a été consolidée par voie liquide. Des éprouvettes ont été préparées en imprégnant cette préforme avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, puis en nitrurant à 1100°C ou 1300°C avant d'effectuer un éventuel cycle PIP. La figure B.19 présente ainsi des micrographies d'un tel composite ayant subi un traitement de nitruration à 1300°C.

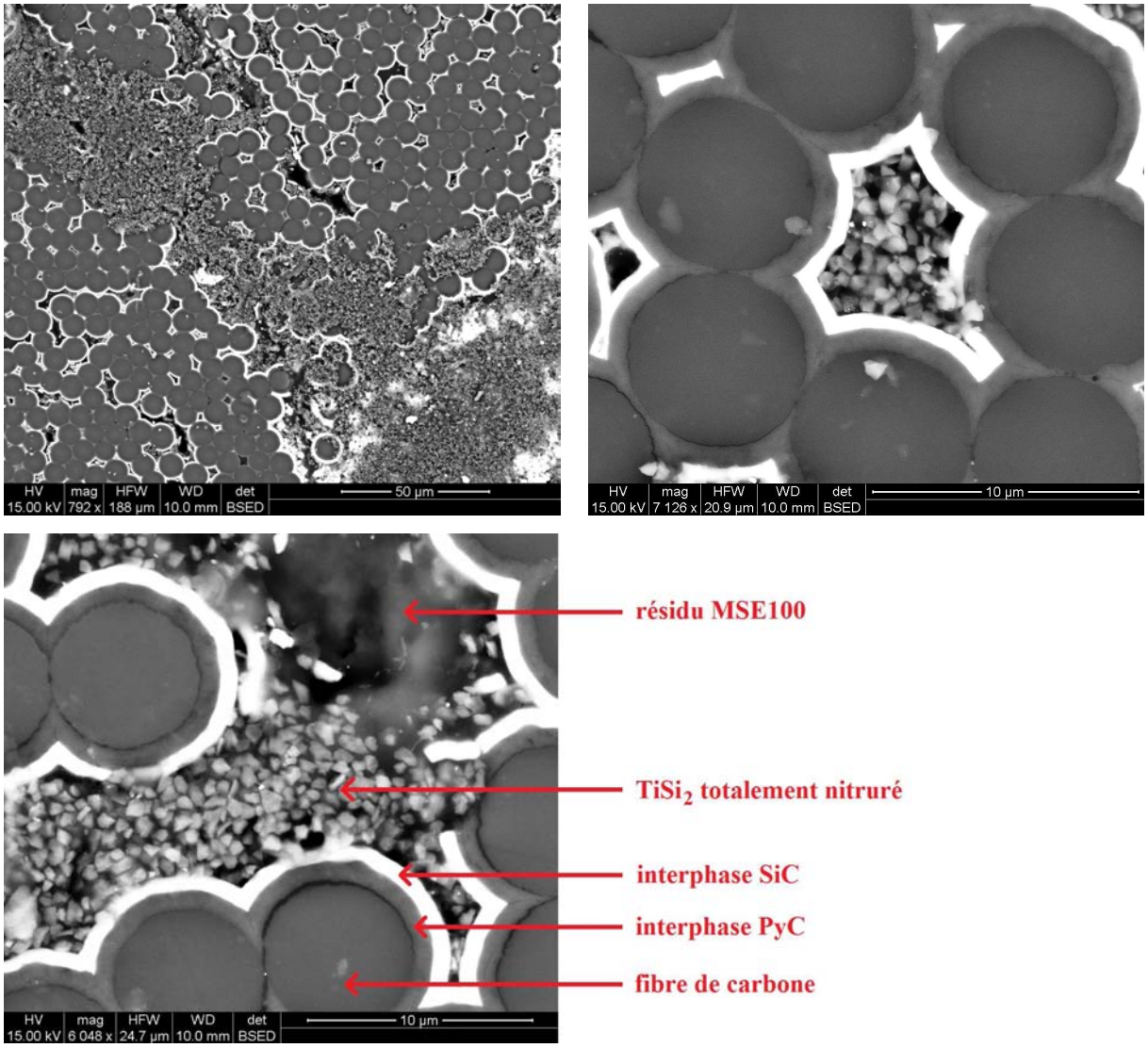

FIGURE 4.34 – *Micrographies électroniques de la section polie d'un composite élaboré par imprégnation d'une préforme Guipex en fibres de carbone par de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1300°C et un cycle PIP avec la résine MSE100.*

Le composite 17 a été élaboré avec une nitruration de 5h à 1100°C suivie d'un cycle PIP avec la résine MSE100 ; ce sont les mêmes conditions d'élaboration que celle du composite 8 élaboré à partir d'une préforme Guipex en fibres Nicalon. Les essais de flexion 3 points effectués sur ces composites ont révélé un comportement bien différent selon le type de préforme utilisé (fig.4.35). La limite élastique moyenne correspond en effet à une contrainte d'environ 40MPa pour le composite 17 élaboré à partir de la texture en fibres de carbone, contre 120MPa pour le composite 8 élaboré à partir de la texture en fibres Nicalon. Mais lors de l'endommagement, la contrainte du composite 17 continue d'augmenter avec le déplacement, contrairement au composite 8 qui rompt peu après sa limite élastique. Le composite 17 présente donc une certaine ductilité, et peut subir un déplacement important avant de rompre. L'outillage utilisé n'a d'ailleurs pas permis d'atteindre la rupture des éprouvettes, ce qui a été le cas de pour tous les

composites élaborés à partir de cette préforme en fibres de carbone. Les contraintes mesurées à la fin des essais menés sur les éprouvettes de composite 17 sont du même ordre de grandeur que les contraintes à rupture du composite 8.

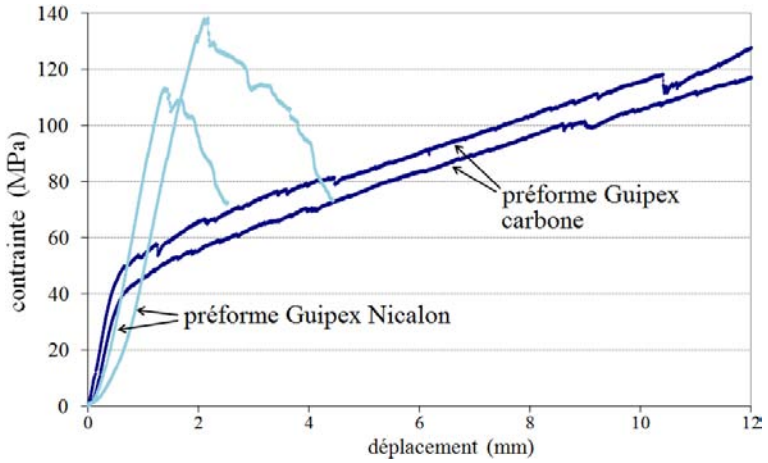

FIGURE 4.35 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme Guipex Nicalon ou carbone avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine MSE100.*

Le composite 18 a été fabriqué dans les mêmes conditions que le composite 17, à l'exception de la nitruration qui a été effectuée à une température plus élevée : 1300°C, afin de transformer totalement le $TiSi_2$ en TiN et Si_3N_4. Le composite 19 a également subi un traitement de nitruration à 1300°C, mais pas de cycle PIP. Des éprouvettes de ces composites ont été testées en flexion 3 points (fig.4.36).

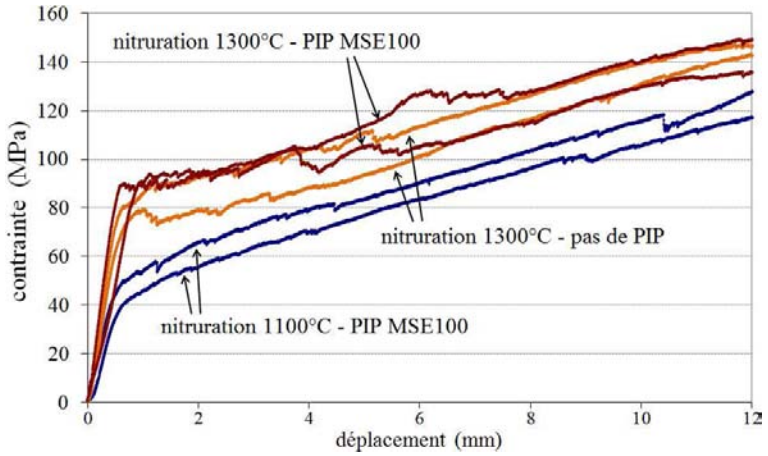

FIGURE 4.36 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme Guipex en fibres de carbone avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C ou à 1300°C et éventuellement un cycle PIP avec la résine MSE100.*

Les composites 18 et 19 présentent un module légèrement plus élevé que le composite 17, mais surtout une limite élastique nettement plus haute : environ 90MPa pour le composite 18 et 70MPa pour le composite 19. De manière analogue au composite

17, ils présentent ensuite un domaine d'endommagement important au cours duquel la contrainte augmente jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de 150MPa à la fin des essais. La rupture des échantillons n'est alors pas encore atteinte mais leur contrainte n'augmente plus de manière importante.

La formation de Si_3N_4 au sein de la matrice permet donc une nette augmentation des propriétés mécaniques de ces composites élaborés à partir d'une préforme en fibres de carbone ; l'amélioration apportée par le cycle PIP est moins importante que dans le cas des composites renforcés par la texture Guipex en fibres Nicalon.

4.2.8 Comparaison entre la nitruration et l'oxydation de la charge réactive

L'oxydation du $TiSi_2$ donne une prise de volume bien plus élevée que sa nitruration, et donc une densification de composite potentiellement plus efficace (tab.1.4). Afin de vérifier que la matrice oxyde est rédhibitoire pour les propriétés mécaniques des composites, le composite 20 a été élaboré en remplaçant le traitement de nitruration du $TiSi_2$ à 1100°C par un traitement d'oxydation de 5h à 700°C sous air sec. La figure 4.37 présente les essais de flexion effectués sur des éprouvettes élaborées dans ces conditions. Ce traitement d'oxydation s'avère catastrophique pour les propriétés mécaniques de ce composite : il est fragilisé et présente une très faible contrainte à rupture : 25MPa.

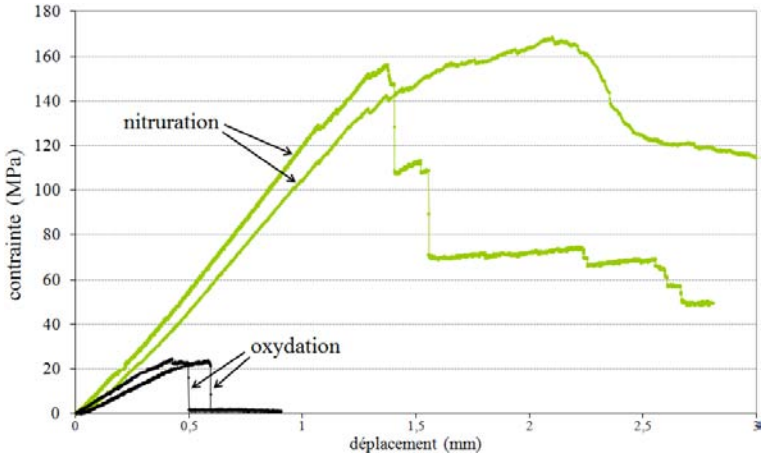

Figure 4.37 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C ou oxydation de 5h à 700°C, puis un cycle PIP avec la résine MSE100.*

Le composite 21 a été élaboré en effectuant dans un premier temps une nitruration à 1100°C, puis une oxydation de 5h à 700°C sous air sec dans le but d'oxyder le silicium libre issu de la nitruration du $TiSi_2$ à 1100°C. Les essais de flexion montrent que ce

composite est également très fragile : il présente une contrainte à rupture moyenne de 29MPa, à peine supérieure à celle du composite 20 (fig.4.38).

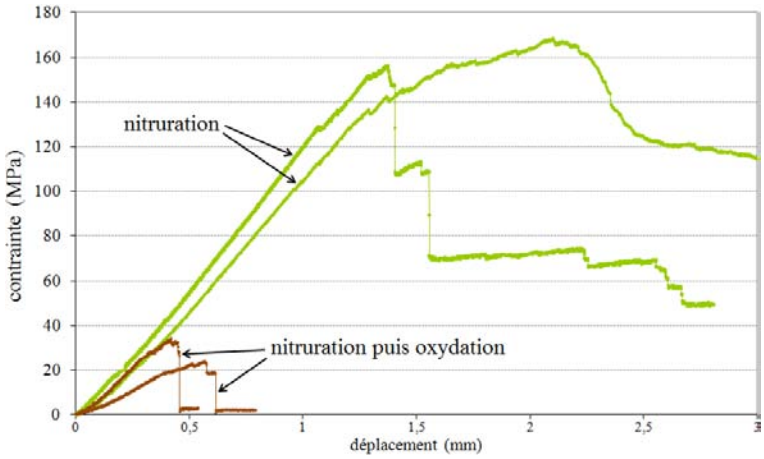

FIGURE 4.38 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2, nitruration de 5h à 1100°C et éventuelle oxydation de 5h à 700°C, puis un cycle PIP avec la résine MSE100.*

Les faibles propriétés mécaniques des composites 20 et 21 s'expliquent, d'une part, par la présence de phases oxydes dans la matrice qui les fragilisent ; et d'autre part par la consommation de l'interphase en pyrocarbone lors du traitement d'oxydation. Cette interphase assure en effet des fonctions cruciales comme le transfert de charge et la déviation de fissures (§1.1.2). La nitruration apparaît donc bien comme le meilleur moyen d'exploiter les charges réactives dans le cadre de l'élaboration de composites.

4.2.9 Influence de l'ajout de charges fonctionnelles

Des composites ont été élaborés en imprégnant des mélanges contenant 75%V de poudre de $TiSi_2$ BP2 et 25%V de charges fonctionnelles borées. Après un traitement de nitruration à 1100°C, les échantillons ont subi un cycle PIP puis des éprouvettes ont été testées en flexion.

La figure 4.39 présente ainsi les essais de flexion effectués sur les composites 22 et 23, contenant respectivement les charges autocicatrisantes B_4C et SiBC. La contrainte à rupture du composite 22 est de 115MPa ; une valeur presque identique a été mesurée pour le composite 2, élaboré dans les mêmes conditions mais avec uniquement du $TiSi_2$ BP2. Le composite 23, dont la matrice contient de la poudre de SiBC nanométrique, présente une contrainte à rupture nettement plus faible : 82MPa.

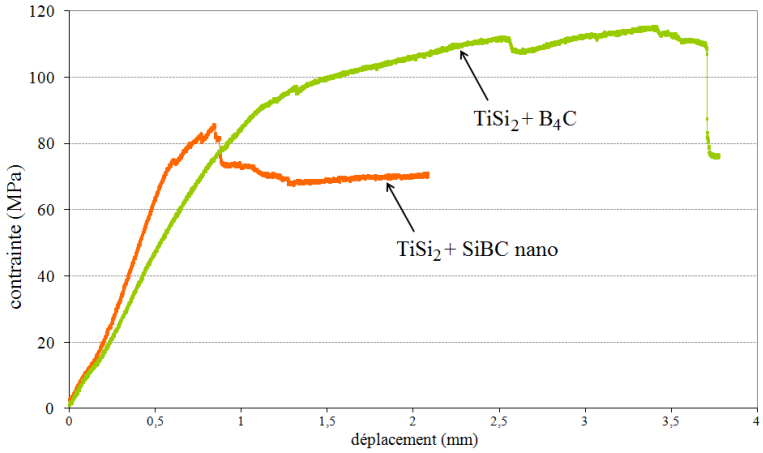

FIGURE 4.39 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme Guipex Nicalon avec des mélanges de poudres de $TiSi_2$ BP2 et de charges autocicatrisantes, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine H62C.*

La figure 4.40 présente les essais de flexion effectués sur le composite 24, dont la matrice contient la charge déviatrice de fissures BN. L'ajout de cette charge s'avère catastrophique pour les propriétés mécaniques, contrairement à l'effet espéré : la contrainte à rupture moyenne de ce composite 24 est de 58MPa, contre 163MPa pour le composite 9 élaboré dans les mêmes conditions mais sans poudre de BN.

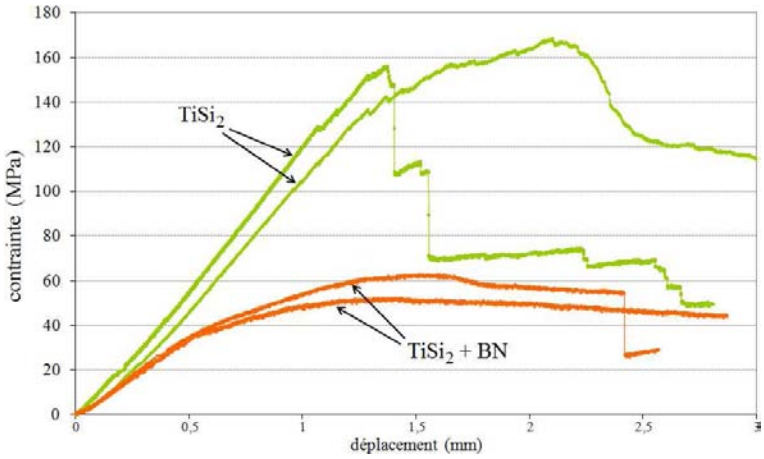

FIGURE 4.40 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudres de $TiSi_2$ BP2 mélangée ou non à de la poudre de BN, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine MSE100.*

La diminution de la contrainte à rupture des composites contenant des charges fonctionnelles peut s'expliquer par le fait que la présence de ces charges dans la préforme diminue le volume disponible pour le $TiSi_2$ lors de l'imprégnation ; or il a été montré que la cohésion de la matrice vient de la nitruration de ce $TiSi_2$ (§4.2.5).

4.2.10 Essais après vieillissement

Afin d'évaluer la dégradation des propriétés mécaniques des composites lors de leur oxydation, des éprouvettes ont été élaborées puis soumises à un traitement de vieillissement ; elles ont ensuite été testées en flexion 3 points.

Le composite 25 a ainsi été élaboré dans les mêmes conditions que le composite 9, en utilisant la nitruration à 1100°C du $TiSi_2$ BP2 suivie d'un cycle PIP avec la résine MSE100. Il a ensuite subi un traitement de vieillissement de 10h dans des condition correspondant à l'application visée : 650°C sous air.

La charge fonctionnelle B_4C ayant donné un meilleur résultat que le SiBC, le composite 26 a été élaboré en imprégnant un mélange de 75%V de $TiSi_2C$ et de 25%V de B_4C. Après un traitement de nitruration à 1100°C et un cycle PIP avec la résine MSE100, il a subi le même vieillissement à 650°C. La figure 4.41 compare les essais de flexion effectués sur ces éprouvettes à ceux du composite 9.

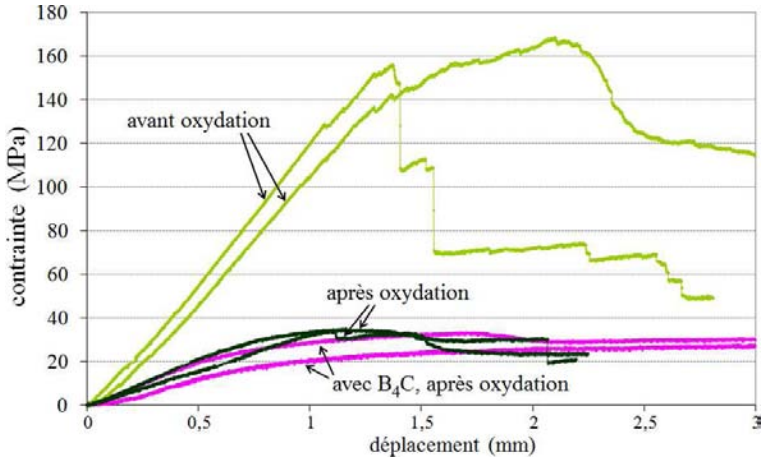

Figure 4.41 – *Essais de flexion 3 points sur des éprouvettes élaborées par imprégnation de préforme 2D Nicalon avec de la poudre de $TiSi_2$ BP2 éventuellement mélangée à de la poudre de B_4C, nitruration de 5h à 1100°C et un cycle PIP avec la résine MSE100 ; puis éventuellement vieillies 10h à 650°C sous air.*

La contrainte à rupture moyenne mesurée sur les éprouvettes de composite 25 est de 32MPa ; c'est une diminution considérable par rapport à la valeur de 163MPa mesurée avant vieillissement sur le composite 9. Une baisse du module peut également être observée. Le composite 9 est donc sévèrement endommagé dans ces conditions de vieillissement. Le composite 26 présente une contrainte à rupture moyenne à peine plus élevée : 35MPa. Bien que la température de 650°C corresponde bien au domaine d'oxydation du B_4C, sa proportion dans la matrice est probablement insuffisante pour permettre une autocicatrisation efficace.

À titre de comparaison, la figure 4.42 présente les contraintes à rupture en flexion avant et après vieillissement de composites élaborés en utilisant un polysilazane et la

nitruration de la charge réactive titane [Stantschev 05]. Après 4h de vieillissement sous air à 1000°C, la contrainte à rupture de ces composites a diminué de moitié.

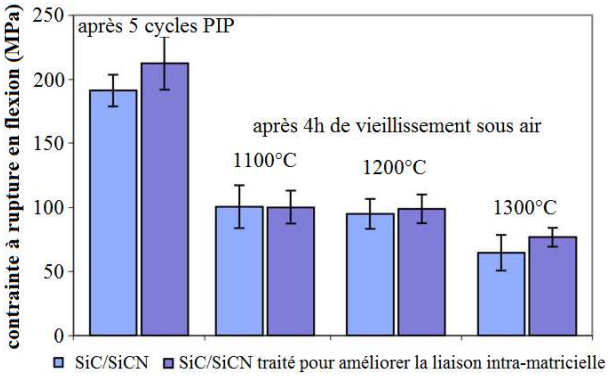

FIGURE 4.42 – *Résultats de flexion 3 points avant et après oxydation de CMC élaborés avec la charge réactive titane [Stantschev 05].*

Les différents composites évoqués dans ce paragraphe sont récapitulés au tableau 4.2, avec leurs conditions d'élaboration et leur contrainte à rupture.

Tableau 4.2 – *Conditions d'élaboration des composites testés en flexion 3 points - Contraintes à rupture mesurées.*

	préforme	poudre(s)	traitement thermique	résine cycle PIP	σ_{Rf}
1	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP3	5h à 1100°C sous N_2	H62C	118MPa
2	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	H62C	114MPa
3	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	H62C	110MPa
4	Guipex Nicalon	AlB_2 BP2	3h à 1100°C sous N_2	H62C	85MPa
5	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	NCP200	76MPa
6	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	KX	99MPa
7	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	PPMSQ	41MPa
8	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	MSE100	126MPa
9	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	MSE100	163MPa
10	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	MSE100 (×3)	214MPa
11	2D Nicalon	SiC ($\sim 0,8\mu m$)	-	H62C	78MPa
12	Guipex Nicalon	-	-	H62C	58MPa
13	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	-	MSE100	36MPa
14	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP2	3h à 1200°C sous N_2	H62C	84MPa
15	Guipex Nicalon	$TiSi_2$ BP2	3h à 1300°C sous N_2	H62C	70MPa
16	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	15h à 1100°C sous N_2	MSE100	26MPa
17	Guipex carbone	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2	MSE100	-
18	Guipex carbone	$TiSi_2$ BP2	5h à 1300°C sous N_2	MSE100	-
19	Guipex carbone	$TiSi_2$ BP2	5h à 1300°C sous N_2	-	-
20	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 700°C sous air	MSE100	25MPa
21	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2 puis 5h à 700°C sous air	MSE100	29MPa
22	Guipex Nicalon	75%V $TiSi_2$ BP2 + 25%V B_4C	5h à 1100°C sous N_2	H62C	115MPa
23	Guipex Nicalon	75%V $TiSi_2$ BP2 + 25%V SiBC	5h à 1100°C sous N_2	H62C	82MPa
24	2D Nicalon	75%V $TiSi_2$ BP2 + 25%V BN	5h à 1100°C sous N_2	MSE100	58MPa
25	2D Nicalon	$TiSi_2$ BP2	5h à 1100°C sous N_2 vieillissement 10h à 650°C sous air	MSE100	32MPa
26	2D Nicalon	75%V $TiSi_2$ BP2 + 25%V B_4C	5h à 1100°C sous N_2 vieillissement 10h à 650°C sous air	MSE100	35MPa

Conclusion du chapitre

L'oxydation des systèmes obtenus après nitruration à 1100°C des charges réactives $TiSi_2$ et AlB_2 a été étudiée dans les conditions correspondant à l'application aéronautique visée. Les différentes phases formées ont été identifiées et leur microstructure a été décrite.

Les propriétés mécaniques des composites élaborés ont été évaluées par des essais de flexion 3 points. La littérature indique des contraintes à rupture en flexion comprises entre 100 et 200MPa pour les composites obtenus par voie liquide en répétant de nombreux cycles PIP.

Les essais de flexion ont révélé que la charge réactive $TiSi_2$ permet d'obtenir de meilleurs résultats que AlB_2. L'étape de nitruration à 1100°C est cruciale pour la cohésion de la matrice ; la comparaison de composites nitrurés ou non a permis de montrer tout l'intérêt de l'utilisation d'une charge réactive par rapport à une charge neutre.

Plusieurs précurseurs polymères ont été évalués pour le cycle PIP final sur des éprouvettes testées ensuite en flexion. Conformément aux attentes suscitées par les expériences sur matrices monolithiques, la résine SilRes MSE100 s'est avérée la plus performante. Un composite élaboré à partir d'une préforme 2D en fibres Nicalon, ayant subi seulement une imprégnation de poudre de $TiSi_2$ broyée, un traitement de nitruration à 1100°C et un cycle PIP avec cette résine présente ainsi une contrainte à rupture en flexion de 163MPa. Cette valeur reste nettement inférieure à celles des composites élaborés par voie gazeuse, mais elle est remarquable pour un composite élaboré par voie liquide en raison du faible nombre d'étapes nécessaires à son élaboration.

Le vieillissement d'éprouvettes sous air à 650°C a révélé une chute importante des propriétés mécaniques ; une proportion importante de B_4C dans la matrice semble nécessaire pour assurer l'autocicatrisation. L'ajout de charges fonctionnelles entraîne toutefois une diminution de la quantité de $TiSi_2$ imprégné ; or c'est sa nitruration qui rend la matrice cohésive.

Enfin, l'utilisation d'une préforme en fibres de carbone a permis de nitrurer totalement le $TiSi_2$ à 1300°C pour obtenir une matrice TiN/Si_3N_4. Le composite ainsi obtenu ayant donné des résultats prometteurs en flexion, il paraît intéressant de chercher à abaisser cette température de nitruration totale à 1100°C au sein d'une préforme en fibres Nicalon.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de développer un nouveau procédé d'élaboration de CMC par voie liquide, en vue de remplacer à moindre coût la voie gazeuse actuellement utilisée industriellement par Snecma Propulsion Solide. La fibre SiO_xC_y Nicalon a été choisie pour renforcer ces nouveaux CMC. Cette fibre est relativement peu onéreuse mais sa stabilité thermique est faible : elle est en effet dégradée au-delà de 1100°C. Cette contrainte a donc imposé une température d'élaboration modérée.

L'utilisation de charges réactives a été retenue afin de réduire le temps d'élaboration et d'obtenir un composite à bas coût. Les charges réactives sont en effet imprégnées au sein de la préforme pour ensuite réagir et former de nouvelles phases avec un accroissement de volume. Ceci permet de limiter la répétition des cycles d'imprégnation, qui est le principal défaut des différentes techniques d'élaboration par voie liquide.

Les prises de volume engendrées par l'oxydation des charges réactives sont souvent élevées, mais les oxydes céramiques ont généralement de faibles propriétés mécaniques. C'est pourquoi il a été décidé de s'intéresser à la nitruration des charges réactives plutôt qu'à leur oxydation. Il a donc fallu identifier des charges réactives dont la nitruration se produit à une température inférieure ou égale à 1100°C. Deux charges réactives répondant à ces critères ont été identifiées : AlB_2 et $TiSi_2$.

La nitruration de ces charges a tout d'abord été étudiée sur des poudres submicroniques. À 1100°C sous azote, la nitruration de la charge AlB_2 aboutit rapidement à un système AlN / AlB_{12} avec une prise de volume maximale théorique de 35,4%. La nitruration d'une poudre micronique de $TiSi_2$ produit lentement un système TiN / Si avec une prise de volume maximale théorique de 39,4%. Sa nitruration totale en TiN et Si_3N_4 permet une prise de volume plus élevée : 59,8%, mais requiert une température de l'ordre de 1300°C.

Le broyage planétaire de ces poudres a été étudié pour dégager des conditions optimales de broyage. L'utilisation du solvant isopropanol a permis d'obtenir des poudres de surface spécifique élevée et dont la granulométrie approche l'échelle nanométrique, qui sont donc adaptées à l'imprégnation de préformes. Un effet de taille a pu être mis en évidence sur la réactivité du $TiSi_2$ broyé vis-à-vis de l'azote : sa nitruration partielle

en TiN et Si est très rapide à 1100°C ; en utilisant un bol et des billes de broyage en carbure de tungstène, il est même possible de former du Si_3N_4 à seulement 1100°C.

Ces charges réactives ont été mises en œuvre au sein de matrices monolithiques et de composites. Les poudres broyées ont été mises en suspension dans un système éthanol-PEI pour être imprégnées sous vide au sein de préformes en fibres Nicalon. Les échantillons ont ensuite subi un traitement thermique de nitruration à 1100°C sous azote.

Afin de diminuer la porosité résiduelle et d'apporter plus de cohésion à la matrice, un cycle PIP a été réalisé après l'étape de nitruration. La résine SilRes MSE100 s'est avérée être un précurseur particulièrement intéressant : ce polysiloxane présente un rendement élevé, une viscosité très faible et un bon mouillage des grains nitrurés. La nitruration de la charge réactive $TiSi_2$, combinée à l'utilisation de cette résine, a abouti à un composite présentant une porosité ouverte de 15%.

L'oxydation des systèmes obtenus après nitruration à 1100°C des charges réactives $TiSi_2$ et AlB_2 a été étudiée dans des conditions correspondant à l'application aéronautique visée : à 600°C sous air humide. Les propriétés mécaniques des composites élaborés ont été évaluées par des essais de flexion 3 points. Ces essais de flexion ont montré que la charge réactive $TiSi_2$ permet d'obtenir de meilleurs résultats que AlB_2. L'étape de nitruration à 1100°C est cruciale pour la cohésion de la matrice ; la comparaison de composites nitrurés ou non a permis de souligner tout l'intérêt de l'utilisation d'une charge réactive par rapport à une charge neutre.

La combinaison de l'utilisation de la charge réactive $TiSi_2$ et de la résine MSE100 a permis d'obtenir le composite le plus performant en flexion. Un composite élaboré à partir d'une préforme 2D en fibres Nicalon, ayant subi seulement une imprégnation de poudre de $TiSi_2$ broyée, un traitement de nitruration à 1100°C et un cycle PIP avec la résine MSE100 présente ainsi une contrainte à rupture en flexion de 163MPa. Cette valeur reste nettement inférieure à celles des composites élaborés par voie gazeuse, mais elle est remarquable pour un composite élaboré par voie liquide en raison du faible nombre d'étapes nécessaires à son élaboration. La littérature indique en effet des contraintes à rupture en flexion comprises entre 100 et 200MPa pour les composites obtenus par voie liquide en répétant de nombreux cycles PIP.

Perspectives

Dans la continuité directe de ce travail de thèse, plusieurs points pourront être approfondis :

- Le broyage planétaire a permis d'obtenir des poudres de granulométrie submicronique ; la production de $TiSi_2$ par pyrolyse laser pourrait permettre d'obtenir une poudre nanométrique.
- Malgré les résultats encourageants obtenus lors des ATG sur poudres seules, la nitruration totale du $TiSi_2$ en TiN et Si_3N_4 à 1100°C n'a pas pu être atteinte au sein de la préforme. Or les composites élaborés à partir d'une préforme en fibres de carbone et ayant subi un traitement de nitruration à 1300°C ont donné des résultats encourageants en flexion. La matrice TiN / Si_3N_4 semble avoir des propriétés mécaniques supérieures à la matrice TiN / Si ; il paraît donc intéressant de chercher à abaisser la température de nitruration totale du $TiSi_2$ à 1100°C au sein d'une préforme en fibres Nicalon.
- Le vieillissement d'éprouvettes à 650°C sous air a révélé une chute importante des propriétés mécaniques ; la proportion de B_4C permettant d'assurer efficacement l'autocicatrisation reste à déterminer.

Bibliographie

[Acchar 05] W. Acchar & D.M.B. Wolff. *Ceramic composites derived from poly(phenylsilsesquioxane)/Al_2O_3/Nb*. Materials Science and Engineering : A, vol. 396, no. 1-2, pages 251–54, 2005. (cité page 31)

[Ade 03] M. Ade & J. Haußelt. *Electroconductive ceramic composites with low-to-zero shrinkage during sintering*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, no. 11, pages 1979–86, 2003. (cité pages 61, 62 et 63)

[Airbus 11] Airbus. *Composites manufacturing & assembly*. http ://www.airbus.com, avril 2011. (cité page 1)

[Akkas 06] H.D. Akkas, M.L. Öveçoglu & M. Tanoglu. *Silicon oxycarbide-based composites produced from pyrolysis of polysiloxanes with active Ti filler*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, no. 15, pages 3441–49, 2006. (cité pages 31, 116 et 122)

[Araki 02] H. Araki, T. Noda, W. Yang & A. Kohyama. *Homogeneity and flexural properties of SiC/SiC composites prepared by CVI method*. Journal of Nuclear Materials Part B, vol. 307-311, pages 1210–14, 2002. (cité page 190)

[Barsoum 00] M.W. Barsoum. *The $M_{N+1}AX_N$ phases : a new class of solids ; thermodynamically stable nanolaminates*. Progress in Solid State Chemistry, vol. 28, no. 1-4, pages 201–81, 2000. (cité page 16)

[Bertrand 98] S. Bertrand, J.F. Lavaud, R. El Hadi, G. Vignolles & R. Pailler. *The thermal gradient-pulse flow CVI process : A new chemical vapor infiltration technique for the densification of fibre preforms*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 18, no. 7, pages 857–70, 1998. (cité page 19)

[Bertrand 99] S. Bertrand, P. Forio, R. Pailler & J. Lamon. *Hi-Nicalon/SiC minicomposites with $(pyrocarbone/SiC)_n$ nanoscale multilayered interphases*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 82, no. 9, pages 2465–73, 1999. (cité pages 9, 16, 19 et 20)

[Bertrand 00] S. Bertrand, C. Droillard, R. Pailler, X. Bourrat & R. Naslain. *TEM structure of $(PyC/SiC)_n$ multilayered interphases in SiC/SiC composites*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, no. 1, pages 1–13, 2000. (cité page 43)

[Bertrand 04] S. Bertrand, K. Grente, F. Rebillat, F. Langlais & F. Lamouroux. *Réalisation de matériaux composites à matrice céramique ayant une tenue améliorée à haute température sous atmosphère corrosive*. Brevet France n° 04 11262, 22 octobre 2004. (cité page 140)

[Besra 07] L. Besra & M. Liu. *A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)*. Progress in Materials Science, vol. 52, no. 1, pages 1–61, 2007. (cité page 28)

[Beyers 84] R. Beyers, R. Sinclair & M.E. Thomas. *Phase equilibria in thin-film metallizations*. Journal of Vacuum Science and Technology B, vol. 2, no. 4, pages 781–84, 1984. (cité pages 63 et 64)

[Beyers 85] R. Beyers & R. Sinclair. *Metastable phase formation in titanium-silicon thin films*. Journal of Applied Physics, vol. 57, no. 12, pages 5240–45, 1985. (cité page 66)

[Blanco 97] C. Blanco, J. Bermejo, H. Marsh & R. Menendez. *Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance*. Wear, vol. 213, no. 1-2, pages 1–12, 1997. (cité page 9)

[Boccaccini 01] A.R. Boccaccini, C. Kaya & K.K. Chawla. *Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites : a review*. Composites - Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 32, no. 8, pages 997–1006, 2001. (cité page 27)

[Boccaccini 02] A.R. Boccaccini & I. Zhitomirsky. *Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 6, no. 3, pages 251–60, 2002. (cité pages 27 et 28)

[Borisov 78] S. Borisov, A.L. Borisova, Y.A. Kocherzhinskii & E.A. Shishkin. *Reactions in the Ti-Si_3N_4 system under ordinary and plasma heating conditions*. Poroshkovaya Metallurgiya, vol. 3, pages 63–69, 1978. (cité page 63)

[Brinker 90] C. J. Brinker & G. W. Scherer. The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press Inc., 1990. (cité page 26)

[Buckley 88] J.D. Buckley. *Carbon-carbon, an overview*. American Ceramic Society Bulletin, vol. 67, no. 2, pages 364–68, 1988. (cité page 10)

[Bunsell 00] A. R. Bunsell & M.-H. Berger. *Fine diameter ceramic fibres*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, no. 13, pages 2249–60, 2000. (cité page 10)

[Camus 96] G. Camus, L. Guillaumat & S. Baste. *Development of damage in a 2D woven C/SiC composite under mechanical loading : I. Mechanical characterization*. Composites Science and Technology, vol. 56, no. 12, pages 1363–72, 1996. (cité page 42)

[Carrere 96] P. Carrere. *Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 1996. (cité page 46)

[Chand 00] S. Chand. *Carbon fibers for composites*. Journal of Materials Science, vol. 35, no. 6, pages 1303–13, 2000. (cité page 10)

[Chang 00] F.-W. Chang, T.-H. Liou & F.-M. Tsai. *The nitridation kinetics of silicon powder compacts*. Thermochimica Acta, vol. 354, no. 1-2, pages 71–80, 2000. (cité page 62)

[Choy 03] K.L. Choy. *Chemical vapour deposition of coatings*. Progress in Materials Science, vol. 48, no. 2, pages 57–170, 2003. (cité pages 17, 18 et 19)

[Christin 79] F. Christin. *Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 1979. (cité page 17)

[Christin 02] F. Christin. *Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites*. Advanced Engineering Materials, vol. 4, no. 12, pages 903–12, 2002. (cité pages 7, 8, 9 et 14)

[Christin 05] F. Christin. *A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices : from research to production*. International Journal of Applied Ceramic Technology, vol. 2, no. 2, pages 97–104, 2005. (cité pages 7, 9 et 15)

[Cordelair 00] J. Cordelair & P. Greil. *Electrical conductivity measurements as a microprobe for structure transitions in polysiloxane derived Si-O-C ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, no. 12, pages 1947–57, 2000. (cité pages 116, 117 et 123)

[Córdoba 08] J.M. Córdoba, M.D. Alcalá, M.J. Sayagués, M.A. Avilés, C. Real & F.J. Gotor. *Nitriding study of titanium silicide intermetallics obtained by mechanical alloying*. Intermetallics, vol. 16, no. 8, pages 948–54, 2008. (cité pages 61, 62 et 63)

[Dambrine 00] B. Dambrine, E. Bouillon, E. Pestourie, F. Abbe, G. Habarou & S. Goujard. *Mechanical and thermal properties of a self-sealing matrix composite and determination of the life time duration.* Ceramic Science Engineering Proceedings, vol. 21, no. 3, pages 459–67, 2000. (cité page 46)

[de Gennes 85] P.G. de Gennes. *Wetting : statics and dynamics*. Reviews of Modern Physics, vol. 57, no. 3, pages 827–63, 1985. (cité page 123)

[Donaldson 01] S.L. Donaldson & D.B. Miracle. *ASM Handbook Volume 21 : Composites*. ASM International, 2001. (cité page 7)

[Dong 02] S. M. Dong, Y. Katoh, A. Kohyama, S. T. Schwab & L. L. Snead. *Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis (PIMP) process*. Ceramics International, vol. 28, no. 8, pages 899–905, 2002. (cité pages 21 et 190)

[Drissi-Habti 97] M. Drissi-Habti & K. Nakano. *Microstructure and mechanical properties of Hi-Nicalon / BN / α silicon nitride ceramic matrix composites*. Composites Science and Technology, vol. 57, no. 11, pages 1483–89, 1997. (cité pages 9 et 26)

[Droillard 93] C. Droillard. *Élaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencée C/SiC*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 1993. (cité page 43)

[Dupel 93] P. Dupel. *CVD/CVI pulsée du pyrocarbone - Application aux matériaux composites thermostructuraux*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 1993. (cité page 16)

[Eberling-Fux 06] N. Eberling-Fux. *Matériaux composites à matrice nanostructurée dans les systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2006. (cité pages 25, 26, 27, 104, 105, 110, 153 et 154)

[Edie 98] D.D. Edie. *The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers*. Carbon, vol. 36, no. 4, pages 345–62, 1998. (cité pages 10 et 11)

[Erny 93] T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow & P. Greil. *Microstructure development of oxycarbide composites during active-filler-controlled polymer pyrolysis*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 76, no. 1, pages 207–13, 1993. (cité pages 31 et 116)

[Filipuzzi 91] L. Filipuzzi. *Oxydation des composites SiC/SiC et de leur constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 1991. (cité page 43)

[Fitzer 87] E. Fitzer. *The future of carbon-carbon composites*. Carbon, vol. 25, no. 2, pages 163–90, 1987. (cité page 9)

[Fontaine 11] F. Fontaine. *Composites à matrice carbone-oxyde et carbone-nitrure. Thermodynamique de l'élaboration et son impact sur les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des composites*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2011. (cité page 134)

[Forio 00] P. Forio. *Comportement thermomécanique et durée de vie d'un composite SiC/SiC à matrice séquencée et autocicatrisante*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2000. (cité page 46)

[Frety 92] N. Frety, R. Molins & M. Boussuge. *Oxidizing ageing effects on SiC/SiC composites*. Journal of Materials Science, vol. 27, no. 18, pages 5084–90, 1992. (cité page 43)

[Fukada 04] Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H.-S. Kim & P.S. Nicholson. *Electrophoretic deposition - Mechanisms, myths and materials*. Journal of Materials Science, vol. 39, no. 3, pages 787–801, 2004. (cité page 104)

[Greil 92] P. Greil & M. Seibold. *Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication*. Journal of Materials Science, vol. 27, no. 4, pages 1053–60, 1992. (cité pages 30 et 31)

[Greil 95] P. Greil. *Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 78, no. 4, pages 835–48, 1995. (cité pages 31, 52 et 60)

[Greil 98] P. Greil. *Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 18, no. 13, pages 1905–14, 1998. (cité pages 30, 31, 52, 60 et 116)

[Greil 99] P. Greil. *Near net shape manufacturing of ceramics*. Materials Chemistry and Physics, vol. 61, no. 1, pages 64–68, 1999. (cité page 31)

[Greil 00] P. Greil. *Polymer derived engineering ceramics*. Advanced Engineering Materials, vol. 2, no. 6, pages 339–48, 2000. (cité pages 22, 23 et 31)

[Grente 03] K. Grente, F. Rebillat & F. Langlais. *Synthesis, characterization and high temperature corrosion of glass-ceramics in the B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3 system*. In E. Opila, editeur, High temperature corrosion and materials chemistry IV : proceedings of the international symposium, volume 2003-16, pages 545–56. The Electrochemical Society, 2003. (cité page 140)

[Grente 04] K. Grente. *Amélioration de la résistance à la corrosion à haute température de composites à matrice céramique élaborés par voie gazeuse*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2004. (cité pages 140 et 141)

[Han 00] J.-C. Han, G.-Q. Chen, S.-Y. Du & J.V. Wood. *Synthesis of Si_3N_4-TiN-SiC composites by combustion reaction under high nitrogen pressures*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, no. 7, pages 927–32, 2000. (cité pages 62 et 112)

[Hannache 83] H. Hannache, R. Naslain & C. Bernard. *Boron nitride chemical vapour infiltration of fibrous materials from $BCl_3/NH_3/H_2$ or BF_3/NH_3 mixtures : A thermodynamic and experimental approach*. Journal of The Less-Common Metals, vol. 95, no. 2, pages 221–46, 1983. (cité page 17)

[Hansen 58] M. Hansen & K. Anderko. Constitution of binary alloys. McGraw-Hill Book Company, 1958. (cité pages 60, 61 et 133)

[Hench 98] L.L. Hench. *Bioceramics*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 81, no. 7, pages 1705–27, 1998. (cité page 9)

[Herb 10] V. Herb, G. Couégnat & É. Martin. *Damage assessment of thin SiC/SiC composite plates subjected to quasi-static indentation loading*. Composites - Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 41, no. 11, pages 1677–85, 2010. (cité page 18)

[Heurtevent 96] F. Heurtevent. *Matériaux multicouches nanoséquencés* $(PyC-SiC)_n$ *- Application en tant qu'interphases dans des composites thermostructuraux*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 1996. (cité page 16)

[Hunter 89] R.J. Hunter. Foundations of colloid science. Oxford Science Publications, 1989. (cité page 104)

[Ichard 02] J.C. Ichard. *Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2002. (cité page 25)

[Ishikawa 94] T. Ishikawa. *Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature*. Composites Science and Technology, vol. 51, no. 2, pages 135–44, 1994. (cité pages 12 et 190)

[Jones 99] R. Jones, A. Szweda & D. Petrak. *Polymer derived ceramic matrix composites*. Composites - Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 30, no. 4, pages 569–75, 1999. (cité page 21)

[Kamgar 89] A. Kamgar, F.A. Baiocchi, A.B. Emerson, T.T. Sheng, M.J. Vasile & R.W. Haynes. *Self-aligned TiN barrier formation by rapid thermal nitridation of* $TiSi_2$ *in ammonia*. Journal of Applied Physics, vol. 66, no. 6, pages 2395–01, 1989. (cité page 63)

[Katoh 02] Y. Katoh, S.M. Dong & A. Kohyama. *Thermo-mechanical properties and microstructure of silicon carbide composites fabricated by nano-infiltrated transient eutectoid process*. Fusion Engineering and Design, vol. 61-62, pages 723–31, 2002. (cité page 29)

[Kim 95] D.P. Kim, C.G. Cofer & J. Economy. *Fabrication and properties of ceramic composites with a boron nitride matrix*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 78, no. 6, pages 1546–52, 1995. (cité page 9)

[Kim 07a] B.S. Kim & D.J. Kim. *Ti-based ceramic composites derived from polymer pyrolysis*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, no. 2-3, pages 837–41, 2007. (cité page 31)

[Kim 07b] M.-K. Kim, D.-P. Kim & G.-Y. Chung. *Preparation of* TiB_2*/C composites in a CVI reactor*. Key Engineering Materials, vol. 334-35, no. 1, pages 329–32, 2007. (cité page 17)

[Ko 89] F.K. Ko. *Preform fiber architecture for ceramic matrix composites*. Ceramic Bulletin, vol. 68, no. 2, pages 401–14, 1989. (cité page 14)

[Kohyama 02] A. Kohyama, S. Dong & Y. Katoh. *Development of SiC/SiC composites by nano-infiltration and transient eutectoid (nite) process*. Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 23, no. 3, pages 311–18, 2002. (cité pages 26 et 28)

[Kokubo 03] T. Kokubo, H.-M. Kim & M. Kawashita. *Novel bioactive materials with different mechanical properties*. Biomaterials, vol. 24, no. 13, pages 2161–75, 2003. (cité page 9)

[Kotani 99] Kotani, Masaki, Kohyama, Akira, Okamura, Kiyohito, Inoue & Takahiro. *Fabrication of high performance SiC/SiC composite by polymer impregnation and pyrolysis method*. Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 20, no. 4, pages 309–16, 1999. (cité page 21)

[Kotani 03] M. Kotani, T. Inoue, A. Kohyama, Y. Katoh & K. Okamura. *Effect of SiC particle dispersion on microstructure and mechanical properties of polymer-derived SiC/SiC composite*. Materials Science and Engineering A, vol. 357, no. 1-2, pages 376–85, 2003. (cité page 24)

[Krenkel 99] W. Krenkel & T. Henke. *Design of high performance CMC brake discs*. Key Engineering Materials, vol. 164-65, pages 421–24, 1999. (cité page 9)

[Krenkel 02] W. Krenkel, B. Heidenreich & R. Renz. *C/C-SiC composites for advanced friction systems*. Advanced Engineering Materials, vol. 4, no. 7, pages 427–36, 2002. (cité page 7)

[Labrugère 97] C. Labrugère, A. Guette & R. Naslain. *Effect of ageing treatments at high temperature on the microstructure on mechanical behavior of 2D Nicalon/C/SiC composites. 1 : Ageing under vacuum or argon*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, pages 623–40, 1997. (cité page 42)

[Lamouroux 99] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain & M. Cataldi. *Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites*. Composites Science and Technology, vol. 59, no. 7, pages 1073–85, 1999. (cité pages 19, 43, 44 et 46)

[Langlais 85] F. Langlais. *Contribution à l'étude de nouveaux systèmes de CVD de semi-conducteurs. Aspects thermodynamiques et cinétiques*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 1985. (cité page 18)

[LeBer 10a] S. LeBer, M.-A. Dourges, L. Maillé, R. Pailler & A. Guette. *Ceramic matrix composites densification by active filler impregnation followed by a P.I.P. process*. Ceramic Transactions, vol. 215, pages 113–23, 2010. (cité page 199)

[LeBer 10b] S. LeBer, R. Pailler, L. Maillé & M.-A. Dourges. *Manufacturing of CMCs by active filler technique followed by PIP process*. In W. Krenkel & J. Lamon, editeurs, High Temperature Ceramic Materials and Composites, pages 119–25. University of Bayreuth, 2010. (cité page 199)

[Lee 09] S.-H. Lee & H.-D. Kim. *Fabrication and physicochemical properties of particulate-reinforced precursor-derived Si-C-N ceramics*. Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 117, no. 1372, pages 1339–44, 2009. (cité page 24)

[Lewis 00] J. A. Lewis. *Colloidal processing of ceramics*. Journal of the Americean Ceramic Society, vol. 83, no. 10, pages 2341–59, 2000. (cité page 27)

[Lifshitz 61] I.M. Lifshitz & V.V. Slyozov. *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 19, no. 1-2, pages 35–50, 1961. (cité page 29)

[Liu 03] Y. Liu, Q. Li & S. Fan. *Self-catalytic growth of aluminum borate nanowires*. Chemical Physics Letters, vol. 375, no. 5-6, pages 632–35, 2003. (cité page 141)

[Liu 05] Y.-S. Liu, L.-F. Cheng, L.-T. Zhang, Y.-D. Xu & Y. Liu. *Preparation and characterization of C/Si_3N_4 composites by chemical vapor infiltration*. Journal of Inorganic Materials, vol. 20, no. 5, pages 1208–14, 2005. (cité page 17)

[Liu 09] H. Liu, H. Cheng, J. Wang, G. Tang, R. Che & Q. Ma. *Effects of the fiber surface characteristics on the interfacial microstructure and mechanical properties of the KD SiC fiber reinforced SiC matrix composites*. Materials Science and Engineering : A, vol. 525, no. 1-2, pages 121–27, 2009. (cité page 190)

[Lu 00] C.C. Lu, M.H. Headinger, A.P. Majidi & T.W. Chou. *Fabrication of a Nicalon fiber/Si_3N_4-based ceramic matrix composite by the polymer pyrolysis method*. Journal of Materials Science, vol. 35, no. 24, pages 6301–08, 2000. (cité pages 123 et 190)

[Ma 05a] Q.-S. Ma, Z.-H. Chen, W.-W. Zheng & H.-F. Hu. *Processing and characterization of particles reinforced SiOC composites via pyrolysis of polysiloxane with SiC or/and Al fillers*. Ceramics International, vol. 31, no. 8, pages 1045–51, 2005. (cité pages 31 et 83)

[Ma 05b] X. Ma, C. Li & W. Zhang. *The thermodynamic assessment of the Ti-Si-N system and the interfacial reaction analysis*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 394, no. 1-2, pages 138–47, 2005. (cité pages 65 et 66)

[MacKenzie 99] K. J. D. MacKenzie, C. M. Sheppard, K. Okada & Y. Kameshima. *Nitridation of silicon powder studied by XRD, ^{29}Si MAS NMR and surface analysis techniques*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, no. 16, pages 2731–37, 1999. (cité pages 62 et 63)

[Maillé 10] L. Maillé, S. Le Ber, F. Rebillat, M.-A. Dourges, P. Weisbecker, C. Picard & R. Pailler. *An accurate approach of the nitridation process of $TiSi_2$ powder*. In W. Krenkel & J. Lamon, editeurs, High Temperature Ceramic Materials and Composites, pages 126–31. University of Bayreuth, 2010. (cité page 199)

[Mallick 88] P.K. Mallick. Fiber-reinforced composites. Dekker, 1988. (cité page 40)

[Martin 03] X. Martin. *Oxydation/corrosion de matériaux composites $SiC_f/SiBC_m$ à matrice autocicatrisante*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2003. (cité page 36)

[Massalski 90] T. B. Massalski. Binary alloy phase diagrams, volume 3. ASM International, 1990. (cité page 54)

[Mattheiss 89] L.F. Mattheiss & J.C. Hensel. *Electronic structure of $TiSi_2$*. Physical Review B, vol. 39, no. 11, pages 7754–59, 1989. (cité page 66)

[Mei 06] H. Mei, L. F. Cheng & L. T. Zhang. *Damage mechanisms of C/SiC composites subjected to constant load and thermal cycling in oxidizing atmosphere*. Scripta Materialia, vol. 54, no. 2, pages 163–68, 2006. (cité pages 13 et 14)

[Mühlratzer 99] A. Mühlratzer. *Production, properties and applications of ceramic matrix composites*. Ceramic Forum International, vol. 76, no. 4, pages 30–35, 1999. (cité pages 16 et 46)

[Michalet 02] T. Michalet, M. Parlier, F. Beclin, R. Duclos & J. Crampon. *Elaboration of low shrinkage mullite by active filler controlled pyrolysis of siloxanes*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 22, no. 2, pages 143–52, 2002. (cité page 31)

[Mileiko 97] S.T. Mileiko. Metal and ceramic based composites. Elsevier, 1997. (cité page 12)

[Mizuno 98] M. Mizuno, S. Zhu, Y. Kagawa & H. Kaya. *Stress, strain and elastic modulus behaviour of SiC/SiC composites during creep and cyclic fatigue*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 18, no. 13, pages 1869–78, 1998. (cité page 44)

[Müller 04] E. Müller, R. Dittrich & K. Moritz. *Studies on a novel route to C/SiC*. Advanced Engineering Materials, vol. 6, no. 7, pages 568–72, 2004. (cité page 104)

[Mutin 01] P. H. Mutin & B. Boury. Encyclopedia of physical science and technology, chapitre Chemical processing of ceramics : pyrolysis of polymeric precursors, pages 621–36. 3 edition, 2001. (cité pages 22, 24 et 123)

[Nakano 95] K. Nakano, A. Kamiya, Y. Nishino, T. Imura & T.W. Chou. *Fabrication and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride composites*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 78, no. 10, pages 2811–14, 1995. (cité page 190)

[Nannetti 02] C.A. Nannetti, B. Riccardi, A. Ortona, A. La Barbera, E. Scafè & G. Vekinis. *Development of 2D and 3D Hi-Nicalon fibres/SiC matrix composites manufactured by a combined CVI-PIP route*. Journal of Nuclear Materials, vol. 307-311, no. 2, pages 1196–99, 2002. (cité page 190)

[Naslain 98] R. Naslain. *The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 29, no. 9-10, pages 489–96, 1998. (cité pages 9, 15 et 16)

[Naslain 01] R. Naslain. *Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI*. Solid State Ionics, vol. 141-42, page 54148, 2001. (cité pages 19 et 43)

[Naslain 03] R. Naslain & F. Christin. *SiC-matrix composite materials for advanced jet engines*. MRS Bulletin, vol. 55, no. 3-9, pages 654–58, 2003. (cité pages 7, 12 et 13)

[Naslain 04a] R. Naslain. *Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors : an overview*. Composites Science and Technology, vol. 64, no. 2, pages 155–70, 2004. (cité pages 7, 8, 9, 10, 12, 16, 17, 21 et 28)

[Naslain 04b] R. Naslain, A. Guette & F. Rebillat. *Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications*. Journal of Solid State Chemistry, vol. 177, no. 2, pages 449–56, 2004. (cité pages 36 et 145)

[Naslain 04c] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, S. Le Gallet, F. Lamouroux, L. Filipuzzi & C. Louchet. *Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents*. Journal of Materials Science, vol. 39, no. 24, pages 7303–16, 2004. (cité pages 34 et 35)

[Naslain 05] R. Naslain. *SiC-matrix composites : non-brittle ceramics for thermo-structural application*. International Journal of Applied Ceramic Technology, vol. 2, no. 2, pages 75–84, 2005. (cité pages 13 et 25)

[Ohnabe 99] H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara & T. Sasa. *Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 30, no. A, pages 489–96, 1999. (cité page 7)

[Okamoto 06] H. Okamoto. *Al-B (Aluminum-Boron)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, vol. 27, no. 2, pages 195–96, 2006. (cité pages 55 et 56)

[Olivier 98] C. Olivier. *Élaboration et étude du comportement thermomécanique de composites unidirectionnels C/Si_3N_4 et SiC/Si_3N_4*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998. (cité page 41)

[Ortona 00] A. Ortona, A. Donato, G. Filacchioni, U. De Angelis, A. La Barbera, C. A. Nannetti, B. Riccardi & J. Yeatman. *SiC-SiCf CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques : process optimisation*. Fusion Engineering and Desig, vol. 51-52, pages 159–63, 2000. (cité page 190)

[Papakonstantinou 01] C.G. Papakonstantinou, P. Balaguru & R.E. Lyon. *Comparative study of high temperature composites*. Composites Part B : Engineering, vol. 32, no. 8, pages 637–49, 2001. (cité pages 10, 12, 13 et 40)

[Pasquier 98] S. Pasquier, J. Lamon & R. Naslain. *Tensile static fatigue of 2D SiC/SiC composites with multilayered* $(PyC - SiC)_n$ *interphases at high temperatures in oxidizing atmospheres*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 29, no. A, pages 1157–64, 1998. (cité page 16)

[Paulasto 95] M. Paulasto, J.K. Kivilahti & F.J.J. van Loo. *Interfacial reactions in Ti/*Si_3N_4 *and TiN/Si diffusion couples*. Journal of Applied Physics, vol. 77, no. 9, pages 4412–16, 1995. (cité page 65)

[Pierre 92] A. C. Pierre. Introduction aux procédés sol-gel. Septima, 1992. (cité page 26)

[Pérez-Rigueiro 96] J. Pérez-Rigueiro, C. Jiménez, L. Vázquez, R. Pérez-Casero & J.M. Martínez-Duart. *Nitridation of* $TiSi_2$ *thin films by rapid thermal processing*. Surface and Coatings Technology, vol. 80, no. 1-2, pages 72–75, 1996. (cité page 63)

[Quemard 07a] L. Quemard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil & C. Louchet-Pouillerie. *Degradation mechanisms of a SiC fiber reinforced self-sealing matrix composite in simulated combustor environments*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, no. 4, pages 2085–2094, 2007. (cité page 36)

[Quemard 07b] L. Quemard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil & C. Louchet-Pouillerie. *Self-healing mechanisms of a SiC fiber reinforced multi-layered ceramic matrix composite in high pressure steam environments*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, no. 1, pages 377–88, 2007. (cité pages 36 et 37)

[Quet 97] A. Quet. *Composites de friction à matrice céramique - Relation composition / structure / comportement tribologique*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 1997. (cité page 25)

[Rambo 05] C.R. Rambo, N. Travitzky, K. Zimmermann & P. Greil. *Synthesis of TiC/Ti-Cu composites by pressureless reactive infiltration of TiCu alloy into carbon preforms fabricated by 3D-printing*. Materials Letters, vol. 59, no. 8-9, pages 1028–31, 2005. (cité page 9)

[Rebillat 98] F. Rebillat, J. Lamon & R. Naslain. *Properties of multilayered interphases in SiC/SiC chemical-vapro-infiltrated composites with « weak » and « strong » interphases*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 81, no. 9, pages 2315–26, 1998. (cité pages 16 et 43)

[Reznik 02] B. Reznik, M. Guellali, D. Gerthsen, R. Oberacker & M. J. Hoffmann. *Microstructure and mechanical properties of carbon-carbon composites with multilayered pyrocarbon matrix*. Materials Letters, vol. 52, no. 1-2, pages 14–19, 2002. (cité page 43)

[Rogl 92] P. Rogl & J.C. Schuster, editeurs. Phase diagrams of ternary boron nitride and silicon nitride systems. ASM International, 1992. (cité page 65)

[Rosso 06] M. Rosso. *Ceramic and metal matrix composites : routes and properties*. Journal of Materials Processing Technology, vol. 175, no. 1-3, pages 364–75, 2006. (cité pages 7, 40 et 41)

[Sambasivan 94] S.A. Sambasivan & W.T. Petuskey. *Phase chemistry in the Ti-Si-N system : thermochemical review with phase stability diagrams*. Journal of Materials Research, vol. 9, no. 9, pages 2362–69, 1994. (cité page 64)

[Scheffler 05] M. Scheffler, R. Bordia, N. Travitzky & P. Greil. *Development of a rapid crosslinking preceramic polymer system*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 25, no. 2-3, pages 175–80, 2005. (cité page 123)

[Schmidt 99] D.L. Schmidt, K.E. Davidson & L.S. Theibert. *Unique applications of carbon-carbon composite materials*. SAMPE Journal, vol. 35, no. 3, pages 27–39, 1999. (cité page 9)

[Schmidt 04] S. Schmidt, S. Beyer, H. Knabe, H. Immich, R. Meistrung & A. Gessler. *Advanced ceramic matrix composite material for current and future propulsion technology applications*. Acta Astronautica, vol. 28, no. 9, pages 409–20, 2004. (cité page 7)

[Schneider 96] S.V. Schneider, M. Desmaison-Brut, Y.G. Gogotsi & J. Desmaison. *Oxidation behaviour of a hot isostatically pressed TiB_2-AIN composite*. Key Engineering Materials, vol. 113, pages 49–58, 1996. (cité pages 140 et 141)

[Seibold 93] M. Seibold & P. Greil. *Thermodynamics and microstructural development of ceramic composite formation by active filler-controlled pyrolysis (AFCOP)*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 11, no. 2, pages 105–13, 1993. (cité page 31)

[Sheehan 94] J.E. Sheehan, K.W. Buesking & B.J. Sullivan. *Carbon-carbon composites*. Annual Review of Materials Science, vol. 24, no. 1, pages 19–44, 1994. (cité page 9)

[Shibayama 97] T. Shibayama & H. Kayano. *Dynamic fracture behaviour on 2D SiC/SiC composites*. Science Report Research Institutes, Tohoku University, vol. 45, no. A, pages 127–31, 1997. (cité page 190)

[Shin 94] D.W. Shin & H. Tanaka. *Low-temperature processing of ceramic woven fabric/ceramic matrix composites*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 71, no. 1, pages 97–104, 1994. (cité page 190)

[Stantschev 05] G. Stantschev, M. Frieß, R. Kochendörfer & W. Krenkel. *Long fibre reinforced ceramics with active fillers and a modified intra-matrix bond based on the LPI process*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 25, no. 2-3, pages 205–09, 2005. (cité pages 32, 123, 169 et 190)

[Sun 01] J. Sun & L. Gao. *Dispersing SiC powder and improving its rheological behaviour*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 21, no. 13, pages 2447–51, 2001. (cité page 104)

[Suryanarayana 01] C. Suryanarayana. *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, vol. 46, no. 1-2, pages 1–184, 2001. (cité page 84)

[Tago 99] T. Tago, M. Kawase, K. Morita & K. Hashimoto. *Fabrication of silicon carbide whisker/alumina composite by thermal-gradient chemical vapor infiltration*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 82, no. 12, pages 3393–00, 1999. (cité page 17)

[Takeda 98] M. Takeda, A. Urano & J. Sakamoto. *Microstructure and oxydatice degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S*. Journal of Nuclear Materials, vol. 258, no. 2, pages 1594–99, 1998. (cité pages 38 et 39)

[Ting 82] C.Y. Ting. *TiN formed by evaporation as a diffusion barrier between Al and Si*. Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 21, no. 1, pages 14–18, 1982. (cité page 63)

[Tong 08] C. Tong, L. Cheng, X. Yin, L. Zhang & Y. Xu. *Oxidation behavior of 2D C/SiC composite modified by SiB_4 particles in inter-bundle pores*. Composites Science and Technology, vol. 68, no. 3-4, pages 602–07, 2008. (cité page 37)

[Torrey 06] J. Torrey, R. Bordia, C. Henager, Y. Blum, Y. Shin & W. Samuels. *Composite polymer derived ceramic system for oxidizing environments*. Journal of Materials Science, vol. 41, no. 14, pages 4617–22, 2006. (cité page 123)

[Urano 98] A. Urano, J.I. Sakamoto, M.Takeda & Y. Imai. *Microstructure and mechanical properties of SiC fiber « Hi-Nicalon type S » reinforced SiC composites*. Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 19, no. 3, pages 55–63, 1998. (cité pages 38 et 39)

[Veltri 90] R.D. Veltri & F.S. Galasso. *Chemical-vapor-infiltrated silicon nitride, boron nitride, and silicon carbide matrix composites*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 73, no. 7, pages 2137–40, 1990. (cité page 9)

[Wakelkamp 91] W.J.J. Wakelkamp. *Diffusion and phase relations in the systems Ti-Si-C and Ti-Si-N*. Thèse de doctorat, Technical University of Eindhoven, 1991. (cité page 64)

[Wang 08] Z. Wang, S. Dong, X. Zhang, H. Zhou, D. Wu, Q. Zhou & D. Jiang. *Fabrication and properties of C_f/SiC-ZrC composites*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 91, no. 10, pages 3434–36, 2008. (cité page 9)

[Wang 10] Z. Wang, S. Dong, P. He, L. Gao, H. Zhou, J. Yang & D. Jiang. *Fabrication of carbon fiber reinforced ceramic matrix composites with improved oxidation resistance using boron as active filler*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, no. 3, pages 787–92, 2010. (cité pages 32 et 52)

[Weast 83] R.C. Weast, editeur. Handbook of chemistry and physics. CRC Press, 1983. (cité page 9)

[Windhorst 97] T. Windhorst & G. Blount. *Carbon-carbon composites : A summary of recent developments and applications*. Materials and Design, vol. 18, no. 1, pages 11–15, 1997. (cité page 9)

[Wittmer 88] M. Wittmer. *Self-aligned diffusion barrier by nitridation of $TiSi_2$*. Applied Physics Letters, vol. 52, no. 19, pages 1573–75, 1988. (cité page 63)

[Xie 06] Z. Xie, S. Wang & Z. Chen. *Active filler (aluminum-aluminum nitride) controlled polycarbosilane pyrolysis*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, vol. 16, no. 1, pages 69–81, 2006. (cité pages 31 et 56)

[Xu 97] Y. Xu & L. Zhang. *Three-dimensional carbon / silicon carbide composites prepared by chemical vapour infiltration*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 80, no. 7, pages 1897–900, 1997. (cité page 190)

[Yajima 76a] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori & K. Okamura. *Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength*. Nature, vol. 5562, no. 261, pages 683–85, 1976. (cité pages 11 et 23)

[Yajima 76b] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi & M. Omori. *Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 59, no. 7-8, pages 324–27, 1976. (cité page 11)

[Zhang 97] B.L. Zhang. *A mechanism and tentative activation energy for the combustion reaction process of silicon in a pressurized nitrogen atmosphere*. Journal of Materials Synthesis and Processing, vol. 5, no. 5, pages 363–69, 1997. (cité page 112)

[Zhang 02a] G.-J. Zhang, J.-F. Yang, M. Ando & T. Ohji. *Nonoxide-boron nitride composites : in situ synthesis, microstructure and properties*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 22, no. 14-15, pages 2551–54, 2002. (cité page 55)

[Zhang 02b] G.-J. Zhang, J.-F. Yang, M. Ando & T. Ohji. *Reaction synthesis of aluminium nitride-boron nitride composites based on the nitridation of aluminum boride*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 85, no. 12, pages 2938–44, 2002. (cité pages 55, 57 et 58)

[Zhang 02c] G.-J. Zhang, J.-F. Yang, T. Ohji & S. Kanzaki. *In-situ reaction synthesis of non-oxide boron nitride composites*. Advanced Engineering Materials, vol. 4, no. 1-2, pages 15–17, 2002. (cité pages 55 et 57)

[Zhang 10] Y.H. Zhang, Z.C. Xiao, J.P. Wang, R.P. Xing, Z.G. Peng, J.M. Su & Z.H. Jin. *Effect of pyrocarbon content on thermal and frictional properties in C/C preforms of C/C-SiC composites*. Wear, vol. 269, no. 1-2, pages 132–38, 2010. (cité page 25)

[Zheng 04] Q. Zheng & R.G. Reddy. *Mechanism of in situ formation of AlN in Al melt using nitrogen gas*. Journal of Materials Science, vol. 39, no. 1, pages 141–49, 2004. (cité page 56)

[Zhu 98] S. Zhu, M. Mizuno, Y. Nagano, J. Cao, Y. Kagawa & H. Kaya. *Creep and fatigue behavior in an enhanced SiC/SiC composite at high temperature*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 81, no. 9, pages 2269–77, 1998. (cité pages 44 et 45)

[Zhu 05] H. Zhu, D. Yang, L. Wang & D. Due. *Thermal nitridation kinetics of silicon wafers in nitrogen atmosphere during annealing*. Thin Solid Films, vol. 474, no. 1-2, pages 326–29, 2005. (cité page 62)

[Zhu 08a] Y. Zhu, Z. Huang, S. Dong, M. Yuan & D. Jiang. *The fabrication of 2D C_f/SiC composite by a modified PIP process using active Al powders as active filler*. Materials Characterization, vol. 59, no. 7, pages 975–78, 2008. (cité pages 32 et 56)

[Zhu 08b] Y. Zhu, Z. Huang, S. Dong, M. Yuan & D. Jiang. *Manufacturing 2D carbon-fiber-reinforced SiC matrix composites by slurry infiltration and PIP process*. Ceramics International, vol. 34, no. 5, pages 1201–05, 2008. (cité page 24)

[Zhu 08c] Y. Zhu, S. Zhu, Z. Huang, S. Dong & D. Jiang. *Properties and microstructure of KD-I/SiC composites by combined process of CVI/RB/PIP*. Materials Science and Engineering : A, vol. 477, no. 1-2, pages 198–203, 2008. (cité page 32)

[Ziegler 99] G. Ziegler, I. Richter & D. Suttor. *Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix : processing, matrix formation and properties*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 30, no. 4, pages 411–17, 1999. (cité pages 21, 29 et 30)

[Zou 10] L. Zou, N .Wali, J.-M. Yang & N.P. Bansal. *Microstructural development of a C_f/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, no. 6, pages 1527–35, 2010. (cité pages 9 et 25)

A

Annexes

A.1

Tableau A.1 – *Exemples de contraintes à rupture en flexion 3 points relevés dans la littérature.*

Référence	Texture	Fibres	Interphase	Densification	σ_{Rf} flexion
[Shibayama 97]	2D	SiC Hi-Nicalon	PyC	CVI SiC	300MPa
[Xu 97]	3D	carbone T-300	PyC	CVI SiC	300MPa
[Araki 02]	2D	SiC Nicalon		CVI SiC (80h)	360MPa
		SiC Hi-Nicalon			650MPa
[Nannetti 02]	2D	SiC Nicalon	100nm PyC	CVI C (10h) + CVI SiC (30h) + 7 cycles PIP PCS	555MPa
	3D			+ 3 cycles PIP AHPCS	664MPa
[Ortona 00]	3D	SiC Nicalon	100nm PyC + 100nm SiC	CVI SiC (40h) + 4 cycles PIP poudre SiC + PCS	190MPa (p=31%)
[Ishikawa 94]	1D	SiC Nicalon	30nm PyC	PIP poudre SiC + PCS	110MPa
[Lu 00]	2D	SiC Nicalon	aucune	6-8 cycles PIP polysilazane	103MPa
			PyC		250MPa
			PyC/SiC		274MPa
[Shin 94]	1D	SiC Tyranno		7 cycles PIP poudre SiC + PCS	166MPa
[Stantschev 05]		SiC Tyranno		5 cycles PIP polysilazane	190MPa
[Nakano 95]	3D	carbone HM40		7 cycles PIP poudre SiC + PCS	106MPa
				7 cycles PIP poudre Si_3N_4 + polysilazane	214MPa
[Liu 09]	2D	SiC KD-1	30nm PyC	x cycles PIP poudre SiC + PCS	212MPa (p=18%)
[Dong 02]	2D	SiC Tyranno	PyC	8 cycles PIP AHPCS + poudre SiC	259MPa

A.2

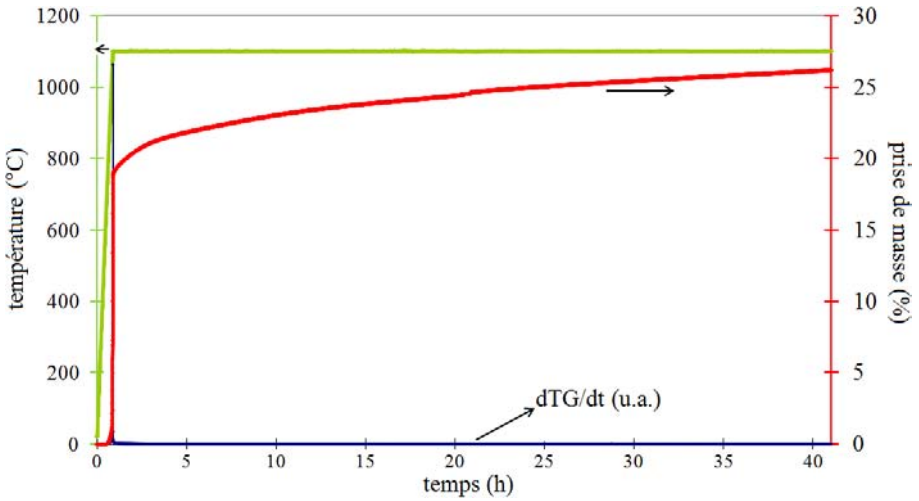

FIGURE A.1 – *ATG sous azote d'une poudre commerciale de AlB_2.*

A.3

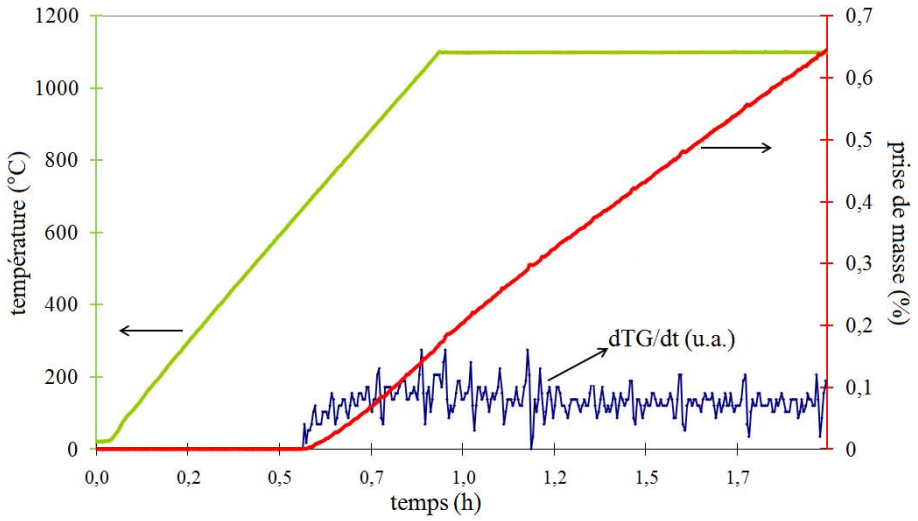

FIGURE A.2 – *ATG sous azote d'une poudre commerciale de AlB_{12}.*

A.4

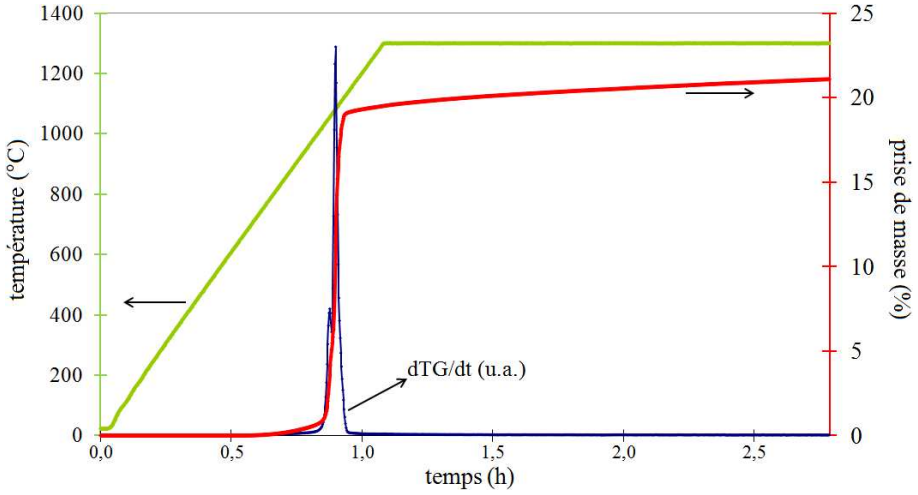

FIGURE A.3 – *ATG sous azote d'une poudre commerciale de AlB_2.*

A.5

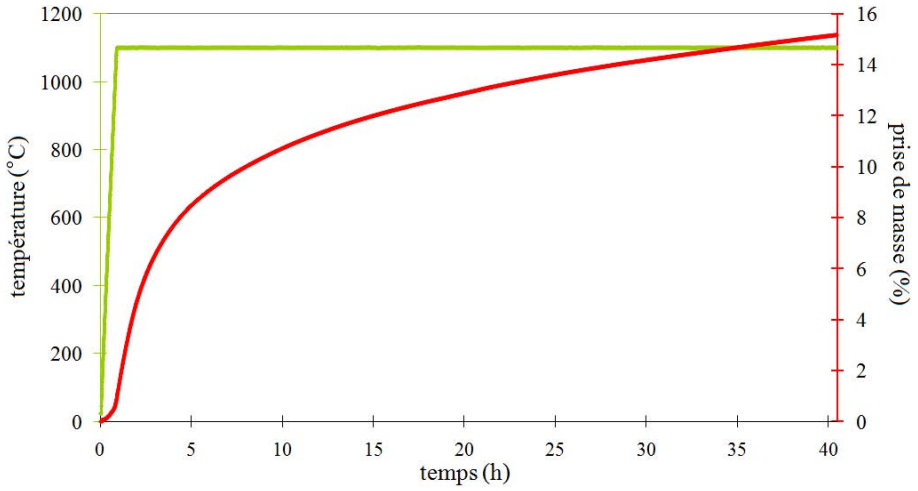

FIGURE A.4 – *ATG sous azote de la poudre commerciale de $TiSi_2$.*

A.6

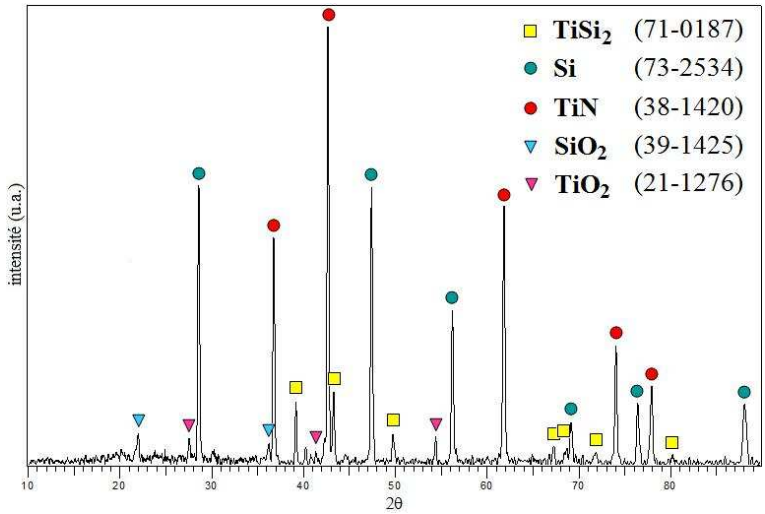

FIGURE A.5 – *Diffractogramme de rayons X de la poudre commerciale de $TiSi_2$ après 40h de nitruration à 1100°C.*

A.7

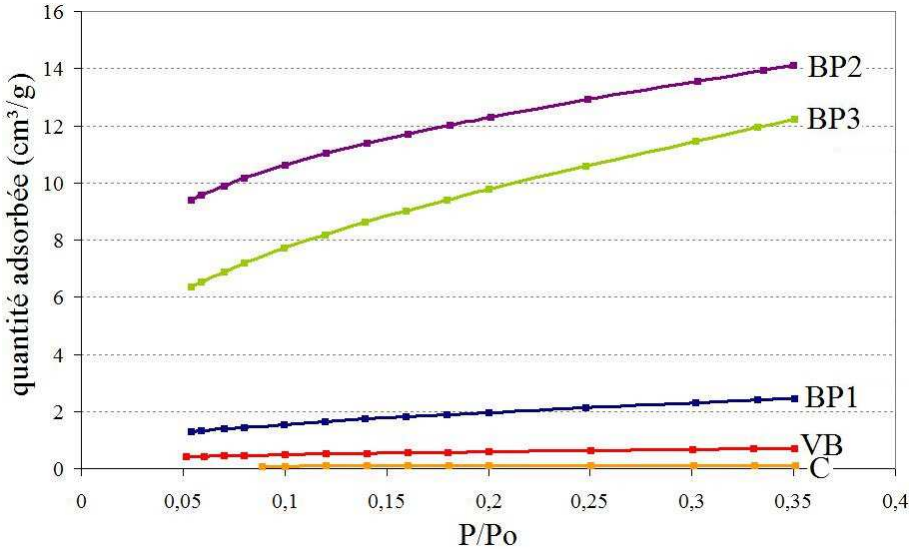

FIGURE A.6 – *Analyses BET de poudres de $TiSi_2$ avant et après différents broyages.*

A.8

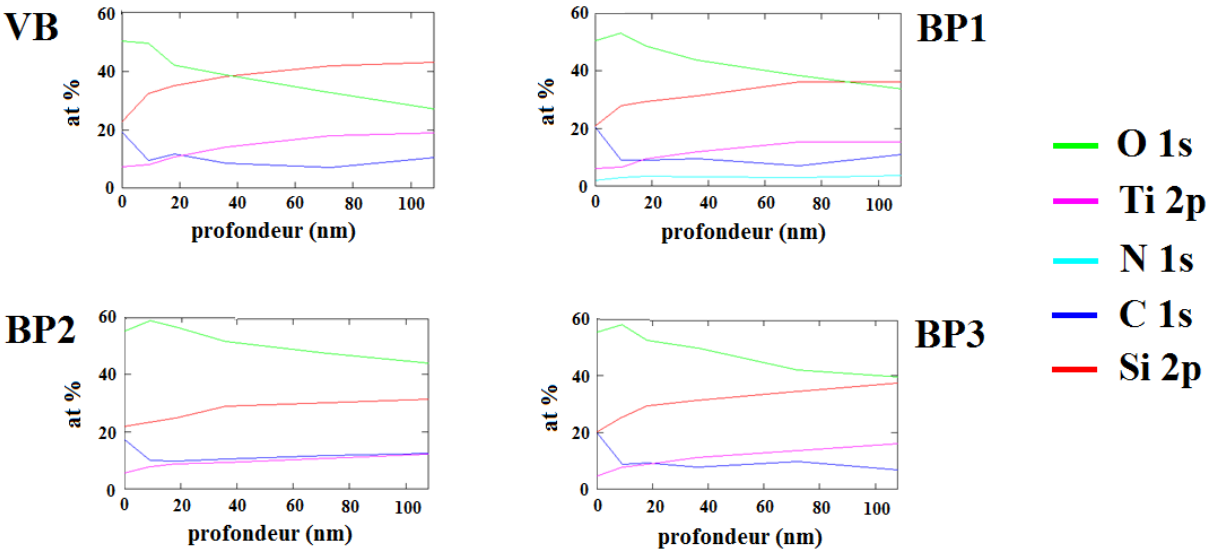

FIGURE A.7 – *Décapage ionique et analyse XPS de poudres de $TiSi_2$ après différents broyages.*

A.9

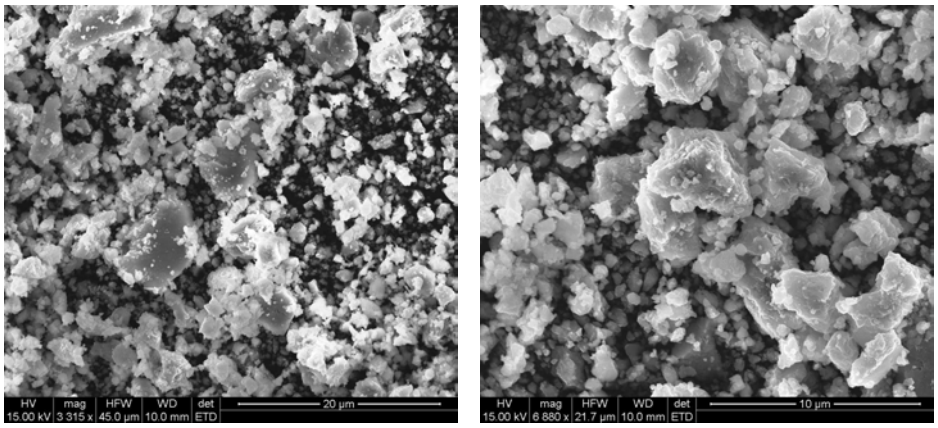

FIGURE A.8 – *Micrographies électroniques de la poudre de $TiSi_2$ broyée avec le solvant pentadécane (broyeur Retsch PM100, 3h de broyage à 1100rpm, accessoires WC, 20mL de pentadécane pour 20mL de poudre à broyer).*

A.10

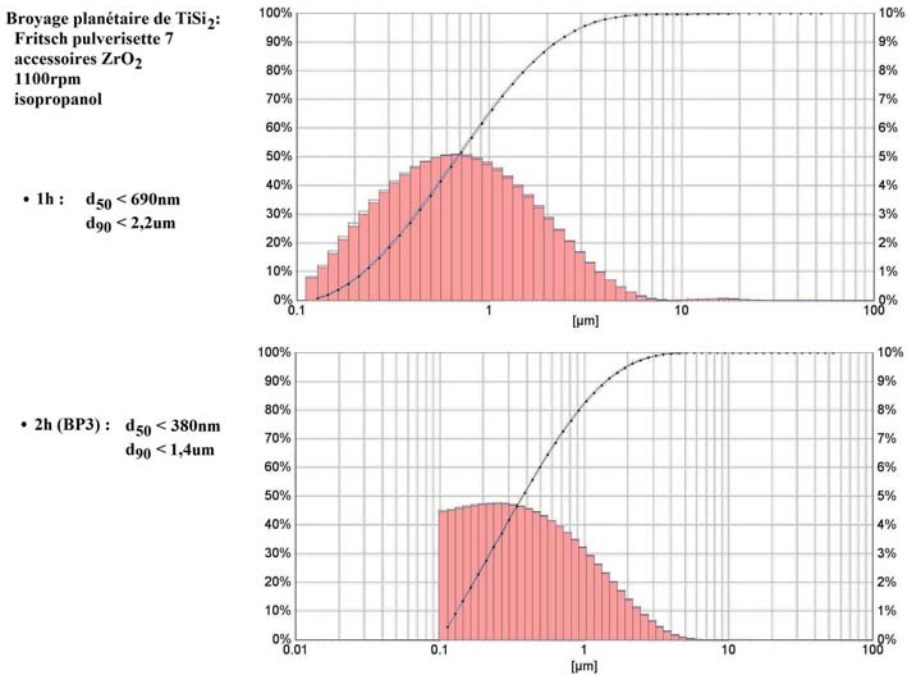

FIGURE A.9 – *Distribution de la granulométrie de la poudre de $TiSi_2$ à la moitié et à la fin du broyage BP3.*

A.11

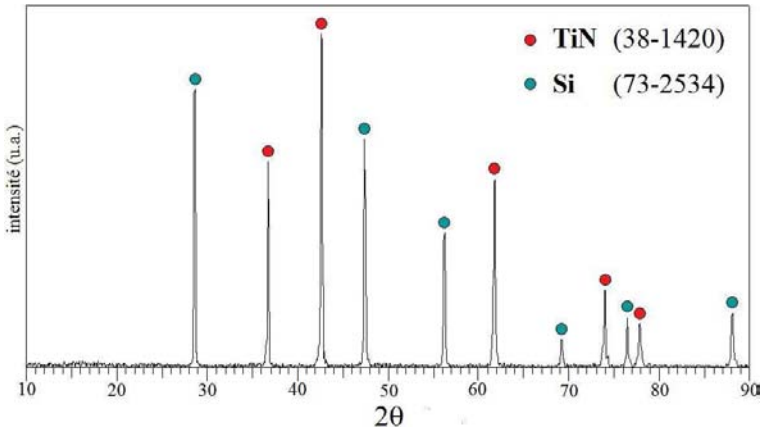

FIGURE A.10 – *Diffractogramme de rayons X d'une matrice monolithique de poudre de $TiSi_2$ BP2 après 3h de nitruration à 1100°C sous N_2.*

A.12

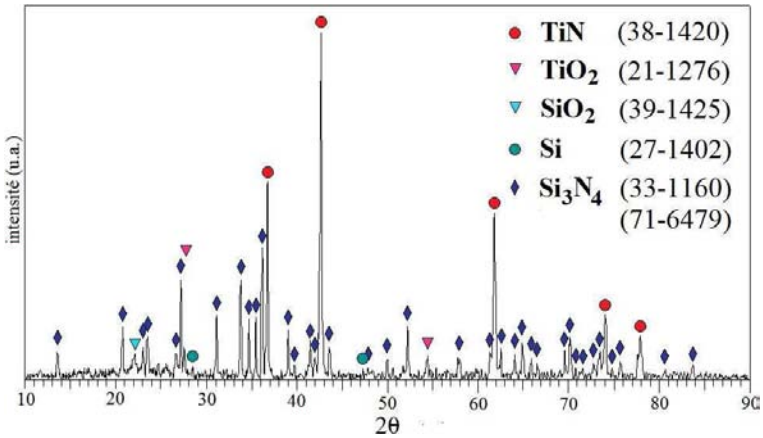

FIGURE A.11 – *Diffractogramme de rayons X d'une matrice monolithique de poudre de $TiSi_2$ BP3 après 1h de nitruration à 1300°C sous N_2.*

A.13

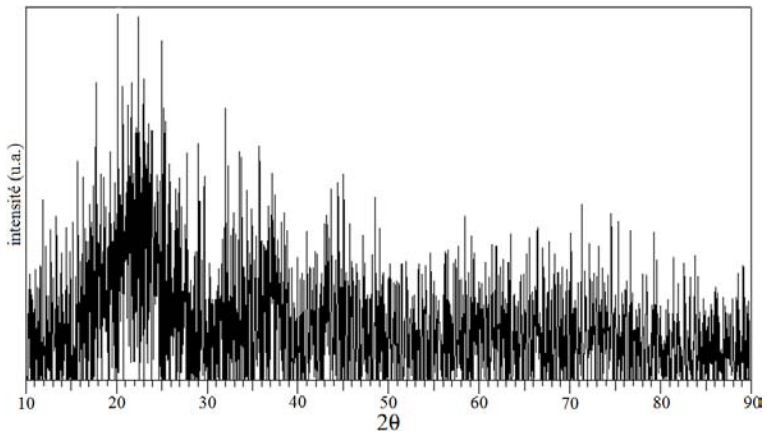

FIGURE A.12 – *Diffractogramme de rayons X du résidu céramique de la résine H62C après réticulation et pyrolyse à 1100°C sous N_2.*

A.14

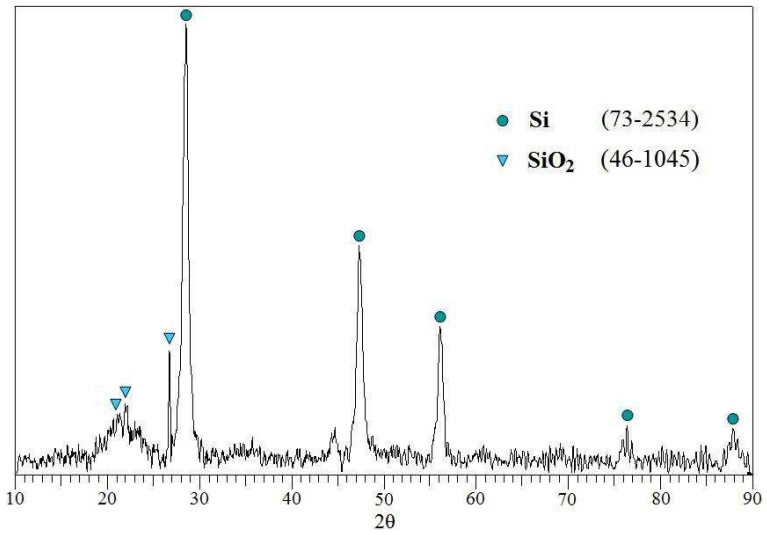

FIGURE A.13 – *Diffractogramme de rayons X d'un mélange H62C/SiO pyrolysé à 1100°C sous Ar.*

A.15

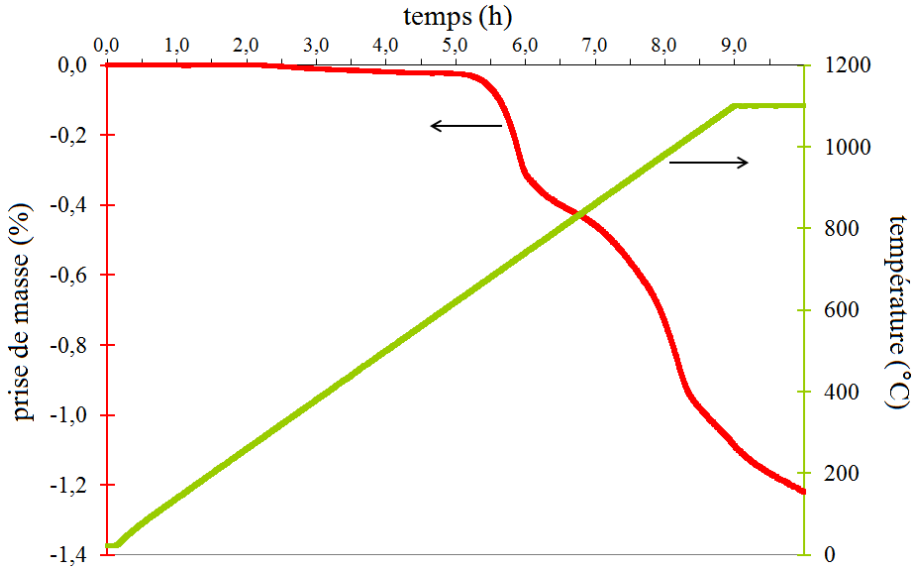

FIGURE A.14 – *ATG sous azote d'une poudre commerciale de germanium.*

A.16

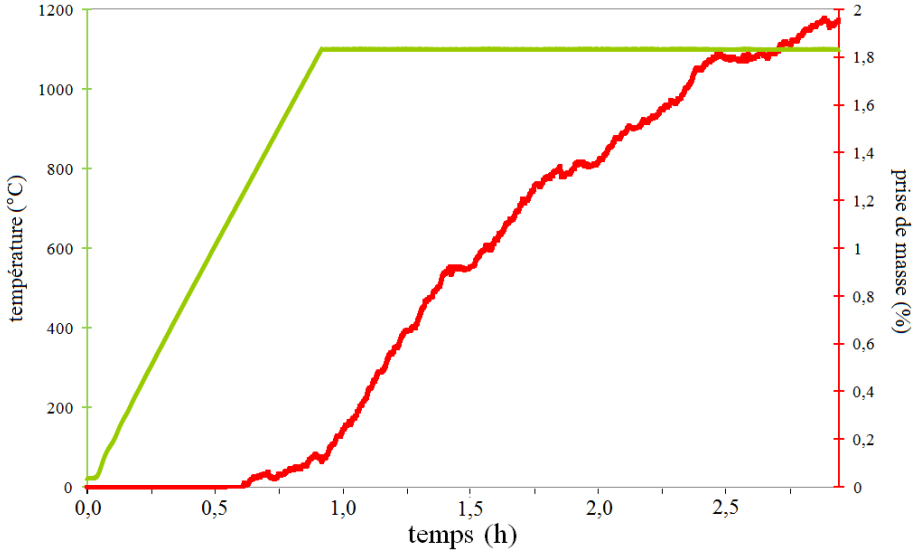

FIGURE A.15 – *ATG sous azote d'une poudre micronique de B_4C.*

A.17

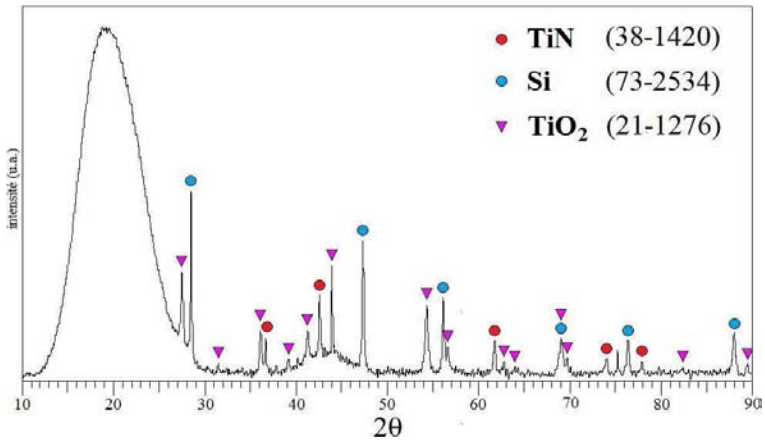

FIGURE A.16 – *Diffractogramme de rayons X d'une matrice monolithique de poudres $TiSi_2$/SiBC nitrurée 5h à 1100°C puis oxydée 31h à 600°C sous air humide.*

B

Articles et proceedings

Sommaire

B.1 CMCs densification by active filler impregnation followed by a PIP process . 201
B.2 An accurate approach of the nitridation process of a $TiSi_2$ powder 212
B.3 Manufacturing of CMCs by Active Filler Technique Followed by PIP Process 217

Ces travaux de thèse ont fait l'objet de plusieurs publications. Un premier article sur le broyage et la nitruration du $TiSi_2$ a été rédigé à l'occasion du 8ème congrès du Pacific Rim (PacRim 8, 2009, Vancouver) (§B.1) [LeBer 10a].

Deux proceedings ont été publiés pour le 7ème congrès international sur les composites thermostructuraux (HT-CMC 7, septembre 2010, Bayreuth). Le premier détaille le mécanisme de nitruration du $TiSi_2$ (§B.2) [Maillé 10]. Le second décrit l'élaboration et la caractérisation de CMC élaborés avec des charges réactives (§B.3) [LeBer 10b].

B.1 CMCs densification by active filler impregnation followed by a PIP process

S. Le Ber, M.-A. Dourges, L. Maillé, R. Pailler, A. Guette
Université de Bordeaux 1
Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux, UMR 5801 CNRS-SAFRAN-CEA-UB1
3 allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

Abstract

The nitridation of a micro-sized $TiSi_2$ powder was investigated by thermogravimetry over a temperature range of 1000 to 1300°C under nitrogen atmosphere. A two-step nitridation mechanism was observed : the formation of TiN and Si in a first step and beyond 1200°C the nitridation of Si into Si_3N_4 in a second step. The raw $TiSi_2$ powder was milled by different methods in order to obtain submicronic powders. The effects of milling on particle size and on nitridation kinetics have been examined. This study shows the importance of specific surface area on the nitridation rate : planetary milling improved significantly the nitridation rate, and experimental results showed that it is possible to produce both nitrides TiN and Si_3N_4 at a temperature as low as 1100°C. The interest of $TiSi_2$ as active filler has been evaluated : manufacturing of monolithic ceramics was performed by pyrolysis of a preceramic polymer (polysiloxane) / active filler ($TiSi_2$) blend. During pyrolysis under nitrogen atmosphere, nitridation of $TiSi_2$ produced volume expansion and compensated for polymer shrinkage during pyrolytic conversion. A feeble carburization of the active filler was also observed.

Keywords : CMC ; active filler ; $TiSi_2$; nitridation ; planetary milling ; particle size.

1. Introduction

In the preparation of ceramic matrix composites (CMCs), densification of fiber preforms can be performed via different routes with different fibers and different techniques, such as chemical vapour infiltration (CVI), polymer impregnation and pyrolysis (PIP), reactive melt infiltration (RMI) or slurry infiltration and hot processing (SI-HP).[1] Using complementary methods of densification as slurry impregnation with filler powder and liquid polymer impregnation enables to obtain an effective process with a low price/performance ratio. Adding fillers to the polymer allows to modulate certain properties of the final ceramic, such as mechanical behaviour, electrical or thermal properties. However, large volume shrinkages of up to 80% can be measured during the pyrolytic conversion of polymers to ceramic.[2,3] Greil suggested overcoming this problem with active fillers, which react during pyrolysis to form oxides, carbides or nitrides.[2–5] These reactions occur with a volume expansion that can compensate for polymer shrinkage. Some active fillers present high potential volume changes ; for instance, silicon is oxidized with a 97% volume increase and boron is nitrided with a 142% volume increase. However, most active fillers react only at high temperatures (T > 1400°C) and/or in oxidizing atmosphere. This can be a major drawback if the fibers are damaged at high temperatures or if the ceramic derived from the precursor faces oxidation. Titanium disilicide ($TiSi_2$, density = 4.01g/cm^3) has been identified as an interesting active filler. Indeed, under nitrogen atmosphere, $TiSi_2$ can form TiN (d = 5.43g/cm^3) and Si_3N_4 (d = 3.19g/cm^3) with a 57% volume increase. Furthermore, this nitridation starts in a temperature range around 1000°C. This study explores the influence of temperature on the nitridation rate of a micronic $TiSi_2$ powder. This powder was milled in different conditions ; reactivity of milled powders was then studied. Behaviour of active filler was also explored in pellets containing $TiSi_2$ powder mixed with a liquid polysiloxane. A ceramic material was thus obtained in the system Ti-Si-C-N-O.

2. Materials and procedure

A high purity micro-sized $TiSi_2$ powder (C-54 stable phase, 99.95% in purity, -325mesh, Neyco) was used in this work. This raw powder was milled with a vibratory mixer mill (Retsch MM200) and with planetary ball mills (Retsch PM200 and Fritsch pulverisette 7).

The resin used as a preceramic polymer is a phenyl-containing polysiloxane (precisely a methylphenylvinylhydrogen polysiloxane). It is a solvent-free liquid silicone resin, commercially available under the reference Wacker Silicone Impregnating Resin H62C. It cures by the effect of heat and an included platinum catalyst. In this work samples were cured by a thermal treatment of 2h at 200°C in air.

Liquid H62C was mechanically mixed with $TiSi_2$ powder in a 1/1 volume ratio, in order to obtain a homogeneous polymer/powder mixture. This mixture was poured in aluminum cylinder-shaped molds, and subsequently heated during 2h at 200°C for curing. Solid cured samples (diameter = 12mm, thickness = 3mm) were obtained. They were heated under argon or nitrogen atmosphere at a ramping rate of 5°C/min up to 1100°C, and maintained at this temperature for 1h. Masses and volumes were measured before and after pyrolysis.

Nitridation treatments and pyrolyses were performed in a thermogravimetric (TG) analyser (Setaram TAG24). Samples (≃100mg in Al_2O_3 crucibles) were heated under a flow of pure argon or nitrogen gas (50mL/min) from 20°C to the chosen temperature at a ramping rate of 1 or 5°C/min.

Volumes were measured with a Micromeritics AccuPyc II 1340 helium pycnometer ($1cm^3$ model) using helium gas. Materials structure was identified by X-ray diffraction (XRD). XRD patterns were obtained with a Siemens D5000 diffractometer using Cu Kα radiation. They were recorded using a step size of 0.04° for the 2θ range 10-90° and a counting time of 4s per step. The microstructure of powders was observed by scanning electron microscopy. Experiments were carried out using a Quanta 400 FEG microscope. Specific surface areas were determined by the BET method with an ASAP 2010 (Micromeritics) ; samples were degassed by heating at 220°C during 4h immediately prior to measurements.

3. Titanium disilicide nitridation

3.1. Nitridation of the micro-sized $TiSi_2$ powder

SEM micrographs of the starting powder are shown in figure B.1. They indicate a wide particle size distribution, ranging from 1 to 50µm. A low specific surface area of $0.33m^2/g$ was measured by the BET method.

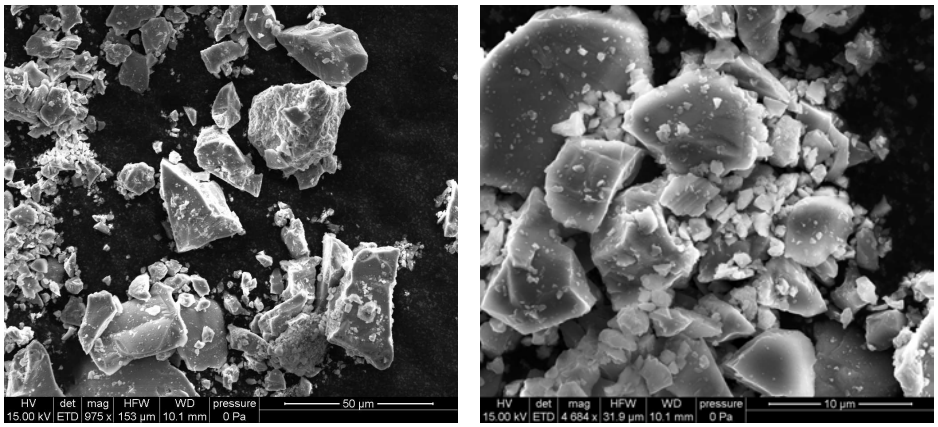

Figure B.1 – *SEM micrographs of the $TiSi_2$ starting powder.*

A non-isothermal nitridation of this powder was first performed. The sample was heated

from 20 to 1300°C at a low rate of 1°C/min in flowing pure nitrogen gas. Curve for weight gain plotted as a function of temperature is shown in figure B.2.

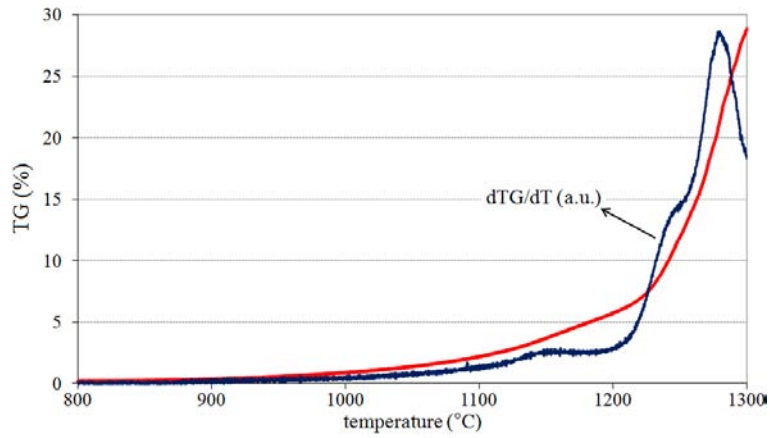

FIGURE B.2 – *TG curve of $TiSi_2$ starting powder nitridation up to 1300°C in N_2.*

No significant weight gain was measured until the temperature reached 900°C. Two peaks of $\frac{dTG}{dT}$ were observed at T=1160°C and at T=1280°C, revealing two reaction steps. These results were used to choose the suitable temperature range for this study. The $TiSi_2$ powder was heated under a flow of nitrogen at a rate of 5°C/min up to 1000°C and maintained at this temperature for 5h. The same experiment was performed at higher temperatures : 1100, 1200 and 1300°C, in order to understand the different reactions that occurred. Curves presenting weight gain and temperature plotted as a function of time are shown in figure B.3. X-ray diffraction analyses were performed after every experiment (figure B.4).

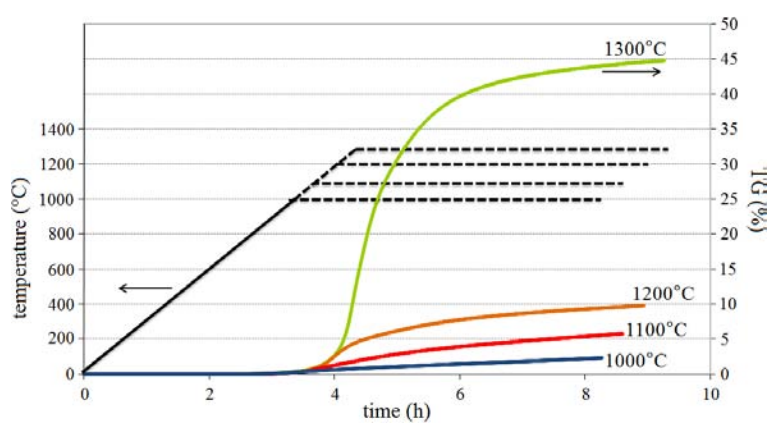

FIGURE B.3 – *TG curves of $TiSi_2$ starting powder nitridation at 1000, 1100, 1200 and 1300°C in N_2.*

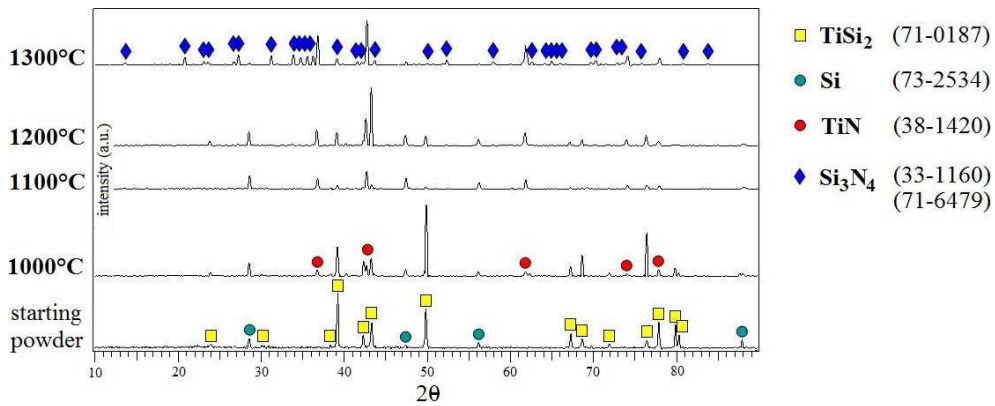

FIGURE B.4 – *XRD patterns of the starting powder and after TGA experiments in N_2.*

These results indicate a two-step nitridation of $TiSi_2$, as previously reported in literature.[6,7] After 5h at 1000°C, the weight gain was only of 2.3% ; XRD patterns showed the presence of $TiSi_2$, TiN and Si phases. The equation (1) formulates this partial nitridation, which comes with a maximum weight gain of 13.5% and a maximum volume gain of 39.4%.

$$TiSi_{2\,(s)} + \frac{1}{2}\,N_{2\,(g)} \longrightarrow TiN_{(s)} + 2\,Si_{(s)} \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{max. th.}} = 13.5\% \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max. th.}} = 39,4\%$$

After 5h at 1100°C the weight gain reached 5.7%, and the peaks of TiN and Si phases were more intense. From 1200°C a second step was observed, with a total nitridation (2) leading to the formation of both nitrides TiN and Si_3N_4. The weight gain after 5h at 1200°C : 9.8%, was still below 13.5% but XRD peaks corresponding to the β-Si_3N_4 phase started to emerge.

$$TiSi_{2\,(s)} + \frac{11}{6}\,N_{2\,(g)} \longrightarrow TiN_{(s)} + \frac{2}{3}\,Si_3N_{4\,(s)} \qquad (2)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{max. th.}} = 49.4\% \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max. th.}} = 59.8\%$$

This reaction was accelerated at 1300°C, with a higher conversion rate : a weight gain of 44.8% was indeed measured after 5h at 1300°C, close to the theoretical maximum value of 49.4%. $TiSi_2$ peaks disappeared whereas β-Si_3N_4 peaks became more intense.

Several thermodynamic studies in the Ti-Si-N ternary system indicate that $TiSi_2$ can be nitrided into TiN and Si_3N_4 at 1100°C.[8,9] This assertion was not confirmed by our first experiments, even after a long time of nitridation at 1100°C. It was therefore decided to mill the starting powder presented above, with the intention of getting close to a nanometric scale and explore the nitridation of milled powders.

3.2. Milling study

The starting powder is the finest $TiSi_2$ powder commercially available. It was therefore milled in order to obtain sub-micronic particles. A conventional milling was performed with a vibratory ball mill ; high-energy planetary millings were also carried out with the help of two companies specialized in milling (Retsch and Fritsch). Many different parameters control a high energy milling, such as the solvent or the milling balls size and material.[10] Milling conditions used in this work are reported in table B.1.

Tableau B.1 – *Milling conditions.*

milling	mixer milling	planetary milling 1	planetary milling 2	planetary milling 3
mill	Retsch MM200	Retsch PM200	Retsch PM200	Fritsch pulverisette 7
vibrational frequency / operating speed	30Hz	960rpm	960rpm	1100rpm
jar	steel 5mL	ZrO_2 50mL	WC 50mL	ZrO_2 45mL
balls	steel Ø=7mm 2 balls (4g)	ZrO_2 Ø=2mm 30mL (110g)	WC Ø=3mm 30mL (305g)	ZrO_2 Ø=3mm 20mL (70g)
solvent	none	ethanol 15mL	isopropanol 15mL	isopropanol 10mL
mass of $TiSi_2$	3g	18g	18g	20g
milling time	3h	3h	3h	2h

SEM micrographs of milled powder are shown in figure B.5. They show a decrease of particle size after all millings, but diameters of several micrometers can still be observed after mixer milling and planetary milling 1. Planetary millings 2 and 3 performed with isopropanol were more efficient : SEM micrographs show a homogenization of particle size distribution with diameters below 1µm.

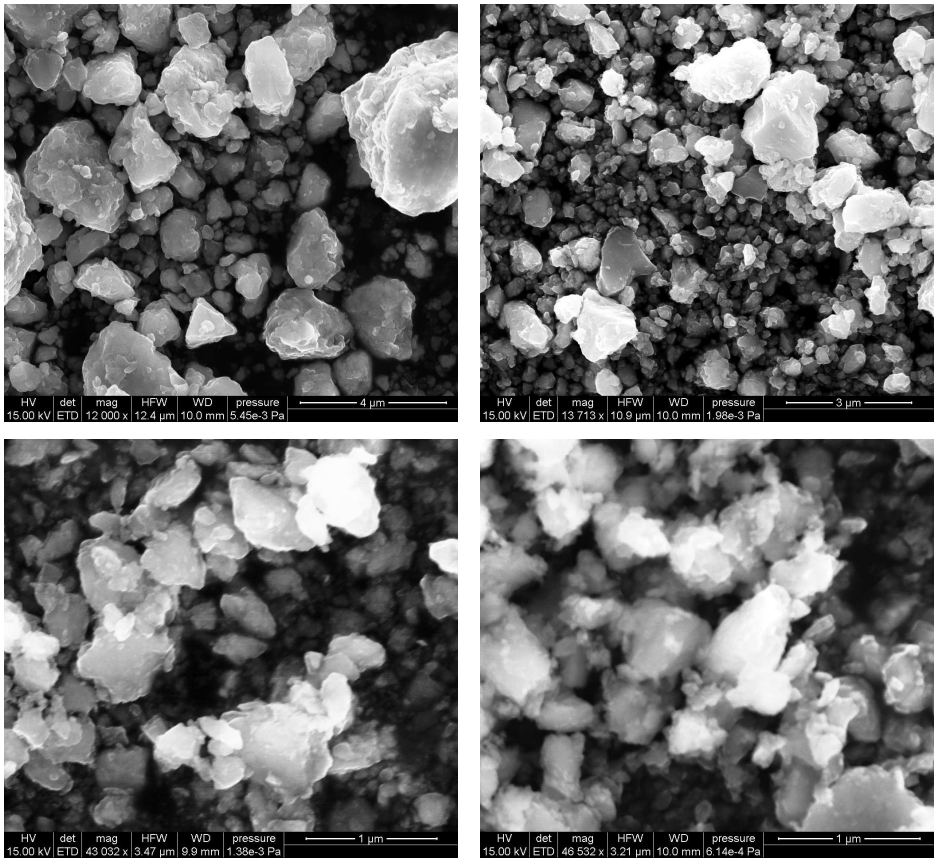

FIGURE B.5 – *SEM micrographs of $TiSi_2$ milled powders after : mixer milling (upper left) ; planetary milling 1 (upper right) ; planetary milling 2 (lower left) ; planetary milling 3 (lower right).*

Specific surface areas were measured by the BET method. Results are listed in table B.2 as well as granulometry data provided by Retsch and Fritsch.

Tableau B.2 – *Specific surface area and granulometry of raw and milled $TiSi_2$ powders.*

powder	R	MM	PM1	PM2	PM3
S (m^2/g)	0.3	2.0	7.3	41	36
d_{50}	10µm	4µm	1.7µm	550nm	380nm
d_{90}	-	-	-	1.1µm	1.4µm

Sub-micronic powders were obtained with planetary millings 2 and 3 ; a specific surface area of $41m^2/g$ was notably achieved with planetary milling 2, which was performed using tungsten carbide jar and balls. X-ray diffractions were performed on every milled powder (figure B.6).

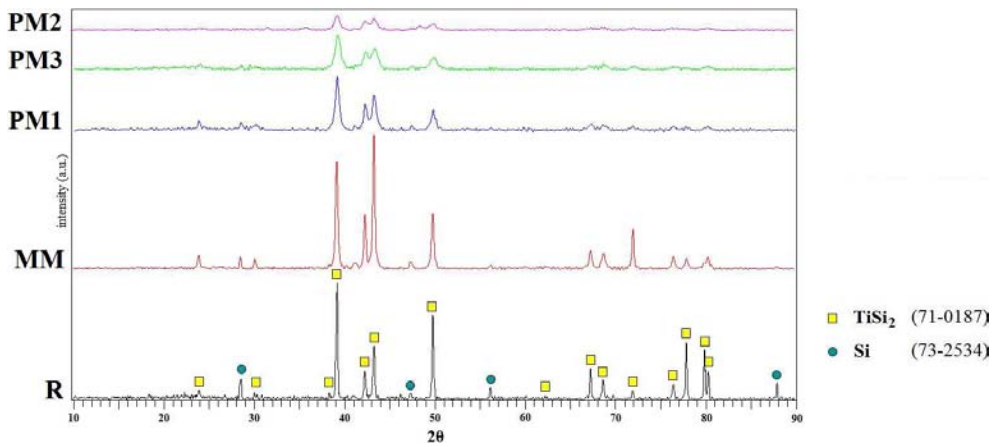

FIGURE B.6 – *XRD patterns of raw and milled* $TiSi_2$ *powders.*

X-ray diffraction revealed no contamination by oxygen, iron or carbon. The same peaks corresponding to the C-54 $TiSi_2$ stable phase were observed for milled and raw powders, but a general trend could be observed : a decrease of diffraction peak intensities with the average particle size, accompanied by an increase of the FWHM due to the refinement of the crystallite size in powder particles, and possibly to internal stresses.

3.3. Nitridation of milled powders

TG analyses were performed on milled powders at 1100°C. TG curves are shown in figure B.7.

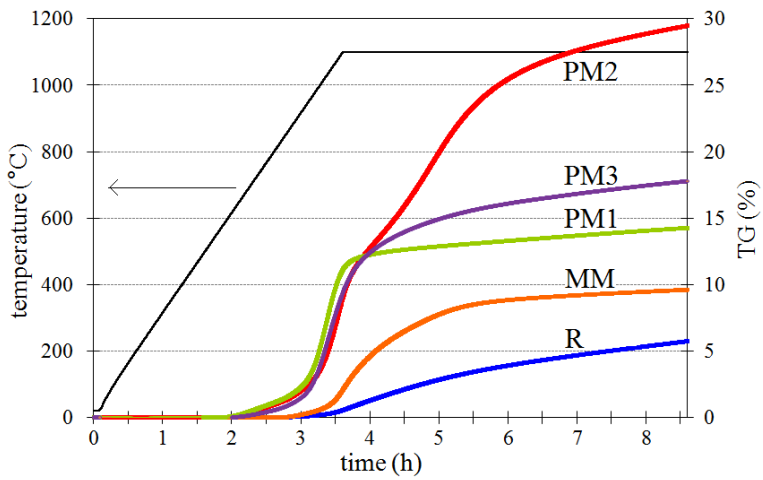

FIGURE B.7 – *TG curve of* $TiSi_2$ *milled and raw powders heated to 1100°C in* N_2.

Mixer milling improved significantly the nitridation rate, with a weight gain of 8.6% after 5h at 1100°C. Nitridation of planetary milled powders began at a clearly lower temperature of 650°C, with much steeper slopes during the heating stage. Furthermore the weight gain exceeded the value of 13.5%, especially after planetary milling 2 for which the weight gain was of 29.5% after 5h at 1100°C. This indicated the formation of Si_3N_4. X-ray diffraction analyses were performed after every experiment (figure B.8).

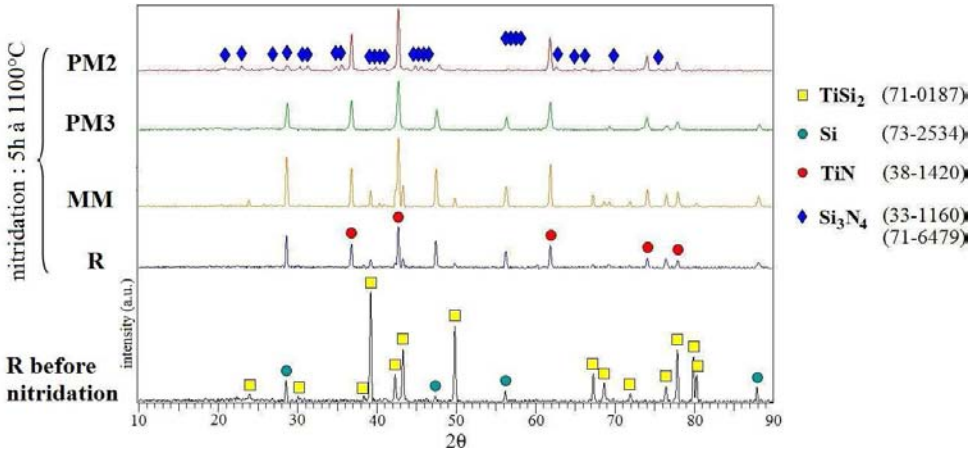

FIGURE B.8 – *XRD patterns after TGA experiments at 1100°C in N_2 on raw and milled powders.*

XRD patterns of all nitrided products indicated the presence of TiN and Si. After 5h at 1100°C in N_2, only raw and mixer-milled nitrided powders still indicated peaks of $TiSi_2$. The XRD patterns of powders nitrided after planetary millings 1 and 3 exhibited only peaks corresponding to the TiN and Si phases. The XRD pattern of the $TiSi_2$ powder nitrided after planetary milling 2 exhibited also small peaks corresponding to the β-Si_3N_4 phase.

Planetary milling 2, performed with isopropanol and with tungsten carbide jar and balls, enabled to obtain a powder with the highest specific surface area ; this powder was nitrided at 1100°C. X-ray diffraction showed the formation of TiN and Si_3N_4 ; the weight gain measured after 5h at 1100°C indicated that 45% of silicon was nitrided. Further studies are in process in order to understand the efficiency of planetary milling 2 and the enhanced reactivity of the resulting milled powder. It can first be noticed that tungsten carbide has a much higher density (d = 15.6g/cm^3) than zirconium dioxide (d = 5.7g/cm^3). As a result, milling balls with the same diameter and the same speed will have a much higher energy, enabling a more performing milling.

4. Active-filler controlled pyrolysis

4.1. Polymer-ceramic conversion

A sample of H62C was cured during 2h at 200°C in air. This thermal treatment leads to a solid, transparent and brittle material. After curing it was heated up to 1100°C at a rate of 5°C/min under nitrogen atmosphere, in a thermogravimetric analyser (figure B.9). A weight loss was observed starting from 250°C ; the $\frac{dTG}{dT}$ curve exhibited three peaks at T = 450°C, 530°C and 720°C. A total weight loss of 26.9% was measured at 1100°C. The same experiment was performed in argon and no difference was observed. Different gases (H_2O, CO_2, H_2, C_6H_6 and CH_4) are released during the pyrolytic decomposition, which leads to an amorphous SiO_xC_y black glass.[3,11,12,13]

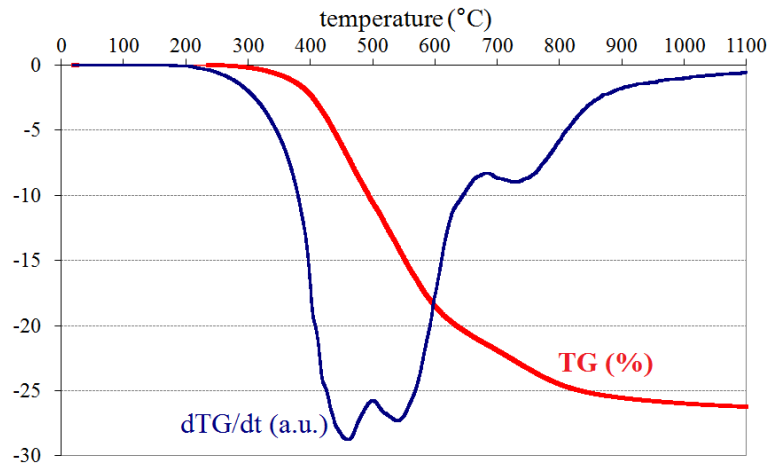

FIGURE B.9 – *TG curves of cured H62C heated up to 1100°C in N_2.*

The volume of the sample was measured by helium pycnometry before and after pyrolysis. An important volume shrinkage of 55% was calculated.

4.2 Pyrolysis of active filler/polymer mixtures

Mixtures containing H62C and raw or planetary-milled (PM1) $TiSi_2$ in a 1/1 volume ratio were cured and pyrolysed to manufacture ceramic residues as a model for a CMC matrix. Mass and volume variations are reported in table B.3.

Tableau B.3 – *Mass and volume variations measured for 1h-long pyrolyses at 1100°C.*

	composition	atmosphere	$\frac{\Delta W}{W_0}$ (%)	$\frac{\Delta V}{V_0}$ (%)
0	100%vol H62C	N_2	-27,1	-55
1	50%vol H62C + 50%vol raw $TiSi_2$	N_2	-3,9	-23
2	50%vol H62C + 50%vol planetary-milled $TiSi_2$ BP3	N_2	-0,2	-17
3	50%vol H62C + 50%vol planetary-milled $TiSi_2$ BP3	Ar	-6,0	-27

As expected the highest weight loss and volume shrinkage among samples containing $TiSi_2$ were measured for the sample 3, which was pyrolysed in argon and within which the active filler could therefore not be nitrided. Among samples 2 and 3, pyrolysed under nitrogen atmosphere, the lowest values were measured for the sample containing planetary-milled $TiSi_2$. Its reactivity remains better in the presence of the polymer. It can be noticed that a higher initial volume fraction of $TiSi_2$ appears necessary to achieve zero shrinkage. X-ray diffractions were performed on samples 2 and 3 after pyrolysis (figure B.10).

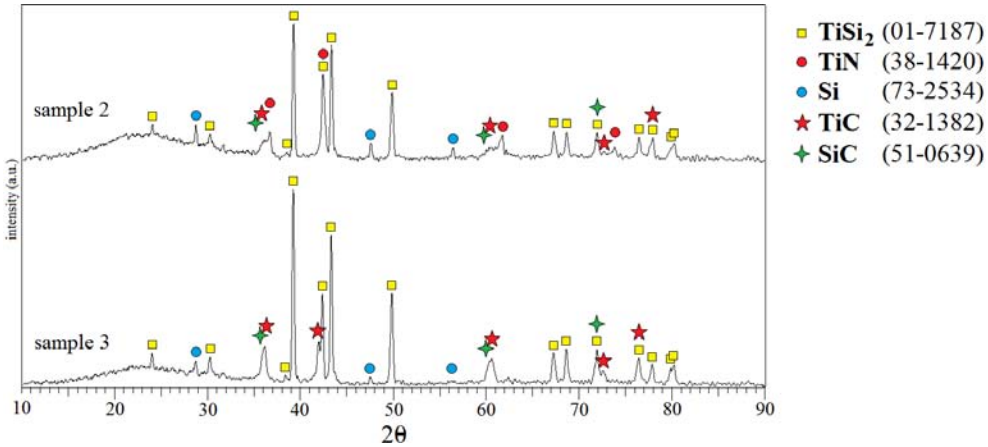

FIGURE B.10 – *XRD patterns after pyrolysis at 1100°C of samples 2 and 3.*

The XRD pattern of sample 3 indicated the presence of $TiSi_2$, and revealed the formation of carbides TiC and SiC. The XRD pattern of sample 2 exhibited the same peaks plus those corresponding to TiN and Si phases. The $TiSi_2$ was not as well nitrided in this sample as the powder alone was : after nitridation by the same thermal treatment of planetary milled (PM1) powder alone, the XRD pattern indicated no peaks of $TiSi_2$.

In order to determine whether the carbides were formed by reaction of $TiSi_2$ with carbon from solid or from gaseous decomposition products of the polymer, pyrolyses under argon atmosphere were performed at different temperatures on cured polymer/active filler 1/1 mixtures. Temperatures of 550°C and 750°C were chosen for these pyrolyses. They respectively correspond to the temperature range where benzene and methane are released. X-ray diffractions were performed after these pyrolyses (figure B.11).

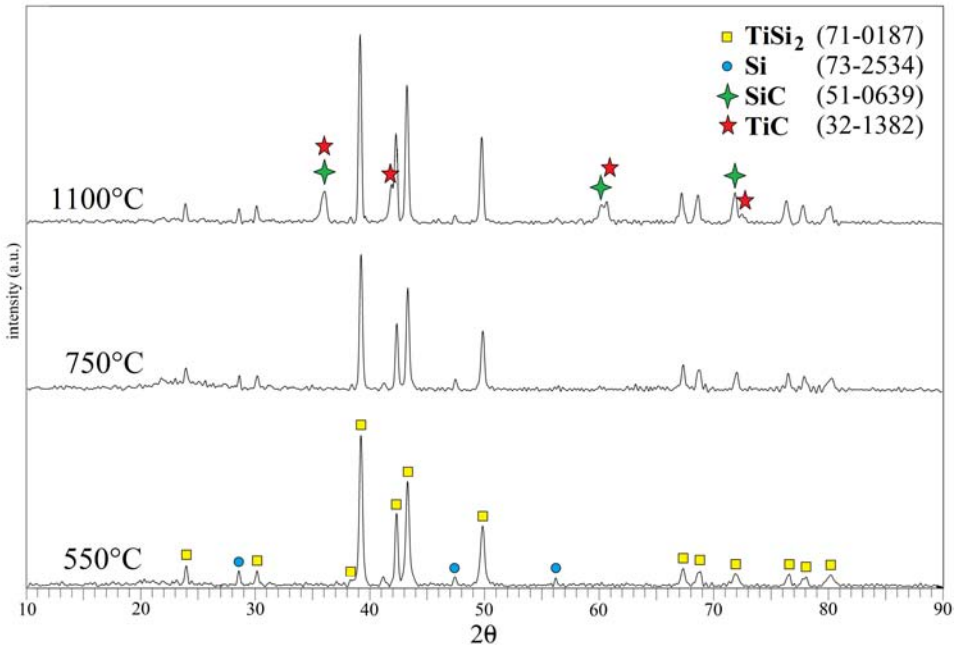

FIGURE B.11 – *XRD patterns after pyrolyses under argon atmosphere at 550, 750 and 1100°C.*

XRD patterns of samples pyrolysed at 550°C and 750°C exhibit only the same peaks than those of the $TiSi_2$ powder. Peaks of carbides phases appear only for the sample pyrolysed at

1100°C. It can therefore be inferred that $TiSi_2$ did not react with the hydrocarbon species, but with the solid carbon of the Si-O-C phase.

5. Conclusion

The nitridation of a micro-sized $TiSi_2$ powder under nitrogen atmosphere has been explored by X-ray diffraction and thermogravimetry in the 1000-1300°C temperature range. Up to 1100°C this nitridation produced TiN and Si ; from 1200°C Si_3N_4 was also produced.

Different millings were performed on this powder ; by reducing the particle size and increasing the specific surface area, higher nitridation rates were achieved. A planetary milling enabled to obtain a sub-micronic powder with a specific surface area of $41m^2/g$. The nitridation of this powder produced both nitrides TiN and Si_3N_4 at a temperature of only 1100°C.

The behaviour of $TiSi_2$ as active filler was explored by pyrolyses of $TiSi_2$/H62C mixtures, as a model for a CMC matrix. Nitridation of $TiSi_2$ enabled to compensate significantly for the volume shrinkage occurring during polymer pyrolysis. A carburization of $TiSi_2$ was also observed at 1100°C due to its reaction with solid carbon contained in the Si-O-C phase.

Acknowledgments

This work was supported by Snecma Propulsion Solide (Safran Group) and by the French national project NaCoMat. The authors are grateful to Dr. Gerhard Beckers from Retsch and M. Walter de Oliveira from Fritsch, and to Jacques Thébault from Snecma Propulsion Solide for helpful discussions.

References

1 R. Naslain, SiC-Matrix Composites : Non-brittle Ceramics for Thermo Structural Application, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2(2), 7584 (2005).

2 P. Greil, Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers, J. Am. Ceram. Soc., 78(4), 835- 48 (1995).

3 P. Greil, Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics, J. Eur. Ceram. Soc., 18(13), 1905-14 (1998).

4 D. Suttor, T. Ernby, and P. Greil, Fiber-reinforced ceramic-matrix composites with a polysiloxane / boron-derived matrix, J. Am. Ceram. Soc., 80(7), 1831-40 (1997).

5 P. Greil, Near net shape manufacturing of ceramics, Mat. Chem. Phys., 61(1), 64-68 (1999).

6 J.M. Cordoba, M.D. Alcalà, M.J. Sayagués, M.A. Avilés, C. Real, and F.J. Gotor, Nitriding study of titanium silicide intermetallics obtained by mechanical alloying, Intermetallics, 16(8), 948-54 (2008).

7 R. Beyers, R. Sinclair, and M.E. Thomas, Phase equilibria in thin-film metallizations, J. Vac. Sci. Technol., B 2(4), 781-84 (1984).

8 M. Paulasto, J.K. Kivilahti, and F.J.J. van Loo, Interfacial reactions in Ti/Si_3N_4 and TiN/Si diffusion couples, J. Appl. Phys., 77(9), 4412-16 (1995).

9 X. Ma, C. Li, and W. Zhang, The thermodynamic assessment of the Ti-Si-N system and the interfacial reaction analysis, J. Alloys Compd, 394(1-2), 138-47 (2005).

10 C. Suryanarayara, Mechanical alloying and milling, Prog. Mat. Sci., 46(1-2), 1-184 (2001).

11 J. Cordelair, and P. Greil, Electrical conductivity measurements as a microprobe for structure transitions in polysiloxane derived Si-O-C ceramics, J. Eur. Ceram. Soc., 20(12), 1947-57 (2000).

12 H.D. Akkas, M.L. Oveçoglu, and M. Tanoglu, Silicon oxycarbide-based composites produced from pyrolysis of polysiloxanes with active Ti filler, J. Eur. Ceram. Soc., 26(15), 3441-49 (2006).

13 T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow, and P. Greil, Microstructure development of oxycarbide composites during active-filler controlled polymer pyrolysis, J. Am. Ceram. Soc., 76(1), 207-13 (1993).

B.2 An accurate approach of the nitridation process of a $TiSi_2$ powder

Laurence Maillé, Simon Le Ber, Francis Rebillat, Marie-Anne Dourges, Patrick Weisbecker, Christine Picard, René Pailler
Université de Bordeaux 1
Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux, UMR 5801 CNRS-SAFRAN-CEA-UB1
3 allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

Abstract

A work based on the study of nitrogen diffusion in a micrometer-sized $TiSi_2$ powder is reported in this paper. In order to provide accurate information about the various reaction mechanisms involved in the nitridation process of this powder, $TiSi_2$ is treated under nitrogen flow during various nitridation times at 1100°C. The structure of this powder is characterized by X-ray diffraction. Transverse sections of grains, prepared using ion polishing system, are observed with an environmental scanning electron microscope (SEM) whereas the chemical composition is analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy. All these analyses have underlined that under a nitrogen flow, $TiSi_2$ is transformed into nanograins of TiN at the extreme surface, surrounding silicon inside the grain. These results are discussed in term of various diffusion limitation phenomena : nitrogen through TiN and titanium through silicon, according to phases equilibria. During oxidation of nitridated $TiSi_2$, TiN and Si phases are oxidized in TiO_2 and SiO_2. This latter part is demonstrated *in situ* using the SEM.

Introduction

Titanium and its alloys are attractive to the aerospace and chemical industries because they possess a superior specific strength and a good corrosion resistance.[1] Titanium disilicide ($TiSi_2$) is also used in the microelectronic industry on account of its low electrical resistivity, high thermal stability, and chemical and structural compatibility (small lattice mismatch) with silicon substrate.[2–4] $TiSi_2$ powder can also be introduced in ceramic matrix composite (CMC) fabrication. In order to be competitive in the civil aeronautic market, low cost CMC processings such as liquid phase route including polymer impregnation and pyrolysis have been developed. But an inherent shrinkage is observed during pyrolysis of the polymer, even when powders are inserted in the matrix. Greil suggested to overcome this problem with the addition of active fillers, which react during pyrolysis to form oxides, carbides or nitrides, leading to volume expansion.[5–15] Titanium disilicide ($TiSi_2$, d = 4.01g/cm^3) has been identified as an interesting active filler. Indeed, under nitrogen atmosphere, $TiSi_2$ can form TiN (d = 5.43g/cm^3) and Si_3N_4 (d = 3.19g/cm^3) with a 57% volume increase. CMCs have been prepared with a fine $TiSi_2$ powder obtained by ball-milling.[16–17] To control this process, the nitridation mechanism of $TiSi_2$ must be well known. The influence of temperature and time on the nitridation rate of a micrometer-sized $TiSi_2$ powder is therefore explored in this paper. The oxidation behavior of nitrided $TiSi_2$ is also presented.

Materials and experimental procedure

A high purity micrometer-sized $TiSi_2$ powder (C-54 stable phase, 99.95% in purity, ≃45µm, Neyco) was used in this work. A study of X-ray diffraction (XRD) patterns showed the presence of 8.6%wt of free silicon and 91.4%wt of $TiSi_2$ phase.

This powder was heated under nitrogen atmosphere at a ramping rate of 10°C/min up to 1000°C or 1100°C, and maintained at this temperature during 45min or 5h. Nitridation was performed in a thermogravimetric analyser (Setaram TAG24) or in a furnace using alumina crucibles. The crystallographic structure of samples was studied by XRD in the Bragg-Brentano

geometry, with a Bruker D8 Advance apparatus, using Cu Kα radiation. XRD patterns were recorded using a step size of 0.01° for the 2θ range 10-90° and a counting time of 0.3s per step. Sections of nitrided $TiSi_2$ grains were prepared using an ion polishing system (Cross Polisher JEOL Ltd). These sections were observed with an scanning electron microscope (SEM) Quanta 400 FEG microscope, whereas the chemical composition was analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) operated at 5kV (resolution : around 2nm in these conditions). In such a microscope the oxidation of nitrided powder could be studied *in situ* by heating samples at 900°C during 10 minutes at a pressure of 140Pa, with a O_2 flow rate of 10sccm. During the experiment, an image was captured every three seconds.

Results and discussion

Nitridation process

According to the Ti-Si-N phase diagram,[18–20] the nitridation of titanium inside $TiSi_2$ is given by the equation (1) and the complete nitridation of $TiSi_2$ by the equation (2).

$$TiSi_{2\,(s)} + \frac{1}{2}\,N_{2\,(g)} \longrightarrow TiN_{(s)} + 2\,Si_{(s)} \qquad (1)$$

$$TiSi_{2\,(s)} + \frac{11}{6}\,N_{2\,(g)} \longrightarrow TiN_{(s)} + \frac{2}{3}\,Si_3N_{4\,(s)} \qquad (2)$$

XRD patterns of $TiSi_2$ nitrided during 45 minutes at 1000°C and 1100°C revealed the formation of TiN and Si when $TiSi_2$ reacted with nitrogen. More $TiSi_2$ reacted with nitrogen at 1100°C compared to 1000°C (thermo-active reaction), to the profit of TiN formation. The presence of crystallized Si_3N_4 was not shown through XRD patterns. Sections of nitrided $TiSi_2$ grains were observed by SEM (figure B.12). EDX measurements confirmed the formation TiN and Si detected by XRD. TiN was located at the extreme surface of the grains. It was composed of nanograins of approximately 15nm of diameter. Free metallic silicon seemed to coalesce at the grain periphery. In the bulk of the grain, the $TiSi_2$ phase was still present with the right stoichiometry. Elsewhere porosities were created within the $TiSi_2$ phase, surrounded by TiN. These porosities increased with the nitridation temperature, as a phenomenon close to pitting. The weight gain of these samples was around 2% and 4% for nitridation temperature of respectively 1000°C and 1100°C.

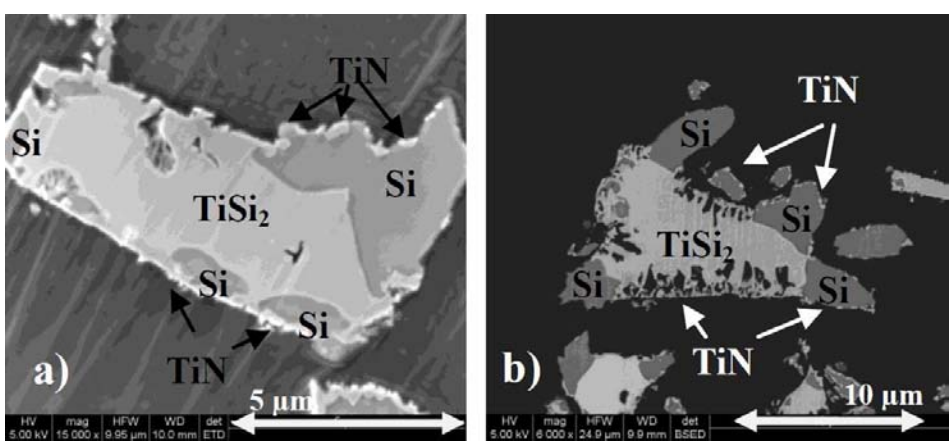

FIGURE B.12 – *SEM micrographs of transverse sections of $TiSi_2$ grains nitrided during 45min at : a) 1000°C and b) 1100°C.*

The figure B.13 presents SEM micrographs of $TiSi_2$ grains treated under nitrogen during 5h at 1000°C and 1100°C.

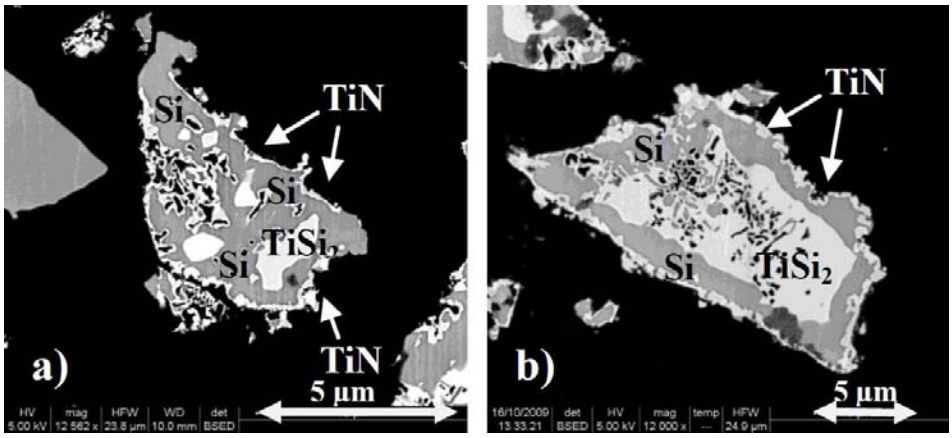

FIGURE B.13 – *SEM micrographs of transverse sections of $TiSi_2$ grains nitrided during 5h at : a) 1000°C and b) 1100°C.*

The same phenomena were observed as with samples nitrided during 45 minutes. The same nitridation mechanism of $TiSi_2$ seemed to be maintained. Only $TiSi_2$, TiN and Si phases were detected by XRD and EDX analyses. The presence of crystallized Si_3N_4 was not shown through XRD patterns. Nitrided grains were surrounded by a 60nm-thick TiN film. TiN was also located along the porosity surface within the grains. The silicon was located at the grain periphery, between the $TiSi_2$ (observed by SEM in the center) and the TiN. Free silicon embedded $TiSi_2$ and was itself covered by TiN layer. Only grains smaller than 3µm in diameter had completely reacted with nitrogen according to the reaction (1).

The grain porosity increased with the nitridation temperature and with the duration of the thermal treatment, as it was shown in figures B.12 and B.13. The reaction with the nitrogen was the origin of this pitting phenomenon. This hypothesis is supported by the SEM observation of the presence of TiN near to the porosity. As a conclusion, the process of nitridation explored at 1000 and 1100°C during 45 min and 5 hours is in agreement with the reaction (1) and the published data.[2]

In order to verify the existence of the Si_3N_4 phase, a $TiSi_2$ powder was nitrided at 1100°C during 50h. XRD confirmed the presence of the TiN phase and of a slight quantity of Si_3N_4 phase. The figure B.14 presents the transverse section of a $TiSi_2$ grain observed by SEM, after a thermal treatment of 50h at 1100°C in nitrogen.

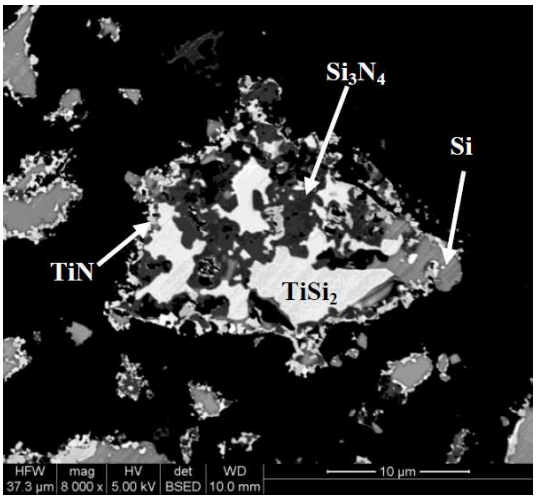

FIGURE B.14 – *SEM micrograph of the transverse section of $TiSi_2$ grains nitrided during 50h at 1100°C.*

The kinetics of transformation of free silicon into Si_3N_4 is very slow. Due to its volume expansion during nitridation, $TiSi_2$ may be used to avoid shrinkage during pyrolysis of polymer when the nitridation is performed at the same time. In other studies, it has been shown that for a grain size close to the nanometer scale, the formation of Si_3N_4 occurs earlier at the same low temperature.[16–17]

Oxidation behavior

The oxidation behavior of a $TiSi_2$ powder nitrided during 5 hours at 1100°C has been studied. This study was realized *in situ* using the SEM during 10 minutes at 900°C at 140Pa, under a O_2 gas flow rate of 10sccm.

During oxidation of nitrided $TiSi_2$, nanograins of TiN and free Si were oxidized in TiO_2 and SiO_2 (figure B.15). SiO_2 was in an amorphous phase, whereas TiO_2 was in the rutile crystallised phase. This latter phase was constituted of nanograins of 500nm of diameter.

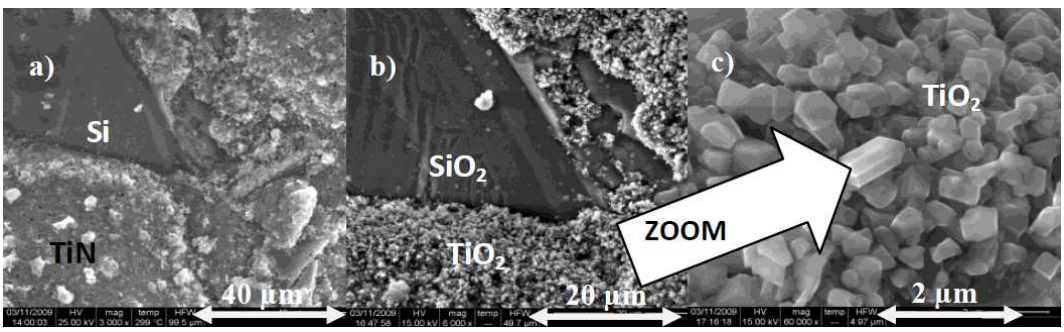

FIGURE B.15 – *SEM micrographs of a $TiSi_2$ grain nitrided during 50h at 1100°C (a) and after an* in situ *oxidation at 900°C during 10 minutes (b-c).*

Conclusions

The nitridation of a micrometer-sized $TiSi_2$ powder is reported in this paper for various times at 1000°C and 1100°C. Nanograins of TiN and free silicon are formed in the presence of nitrogen. It is demonstrated that it is possible to grow Si_3N_4 at 1100°C with a long time of nitridation. TiN formation takes place before the formation of Si_3N_4. An *in situ* oxidation study by SEM of nitrided $TiSi_2$ showed the growth of TiO_2 nanograins and of an amorphous SiO_2 phase. TiO_2

Acknowledgements

This work was supported by the French national project NaCoMat.

References

1 D. Vojtech, B. Bartova, T. Kubatik, Mater. Sc. Engin. 2003, A361, 50-57.

2 J.M. Cordoba, M.D. Alcala, M.J. Sayagues, M.A. Aviles, C. Real, F.J. Gotor, Intermetallics, 2008, 16, 948-954.

3 J.M.E. Harper, C. Cabral, C. Lavoie, Annu. Rev. Mater. Sci. 2000, 30, 523-543.

4 R.W. Mann, L.A. Clevenger, P.D. Agnello, F.R. White, J. Res. Dev. 1995, 39, 403-417.

5 P. Greil, J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(4), 835-848.

6 P. Greil, J. Eur. Ceram. Soc., 1998, 18(13), 1905-1914.

7 D. Suttor, T. Ernby, P. Greil, J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80(7), 1831-1840.

8 P. Greil, Mat. Chem. Phys., 1999, 61(1), 64-68.

9 P. Greil, Handbook Adv. Ceram., 2003, 369-390.

10 T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow, P. Greil, J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76(1), 207-213.

11 D. Suttor, T. Ernby, P. Greil, J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80(7), 1831-1840.

12 H.D. Akkas, M.L. Oveçoglu, M. Tanoglu, J. Eur. Ceram. Soc., 2006, 26(15), 3441-3449.

13 Z. Xie, S. Wang, Z. Chen, J. Inorg. Organomet. Pol. Mat., 2006, 16(1), 69-81.

14 M. Ade, J. Hausselt, J. Eur. Ceram. Soc., 2003, 23(11), 1979-1986.

15 J.D. Torrey , R.K. Bordia, C.H. Henager Jr, Y. Blum, Y.Shin, W.D. Samuels, J. Mater. Sci., 2006, 41, 4617-4622.

16 S. Le Ber, R. Pailler, L. Maillé, M.-A. Dourges, High Temp. Ceram. Mat. and Composites, ed. by W. Krenkel, J. Lamon, 2010, 119-25.

17 S. Le Ber, M.-A. Dourges, L. Maillé, R. Pailler, A. Guette, Ceram. Trans., 2010, 215, 113-23.

18 S. Sambasivan, W.T. Petuskey, J Mater. Res. 1994, 9, 2362-2369.

19 M. Paulasto, J.K. Kivilahti, F.J.J. Van Loo, J. Appl. Phys. 1995, 77, 4412-4416.

20 X. Ma, C. Li, W. Zhang, J. Alloys Compounds. 2005, 394, 138-147.

B.3 Manufacturing of CMCs by Active Filler Technique Followed by PIP Process

S. Le Ber, R. Pailler, L. Maillé, M.-A. Dourges
Université de Bordeaux 1
Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux, UMR 5801 CNRS-SAFRAN-CEA-UB1
3 allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

1. Introduction

In the preparation of ceramic matrix composites (CMCs), densification of fiber preforms can be performed via different routes, such as chemical vapor infiltration (CVI), polymer impregnation and pyrolysis (PIP), sol-gel route, reactive melt infiltration (RMI) or slurry infiltration and hot processing (SI-HP).[1–3] Using complementary methods of densification as slurry impregnation with filler powder and liquid polymer impregnation enables to obtain an effective process with a low price/performance ratio. However, large volume shrinkages of up to 80% can be measured during the pyrolytic conversion of polymers to ceramic. The repetition of numerous impregnation and pyrolysis cycles is then necessary to obtain a dense material.[4] Greil suggested overcoming this problem with active fillers, which react during pyrolysis to form oxides, carbides or nitrides.[5–11] These reactions occur with a volume expansion that can compensate for polymer shrinkage. However, most active fillers react only at high temperatures (T>1400 °C) and/or in oxidizing atmosphere. This can be a major drawback if the fibers are damaged at high temperatures, or if the ceramic derived from the precursor faces oxidation. Two intermetallic compounds have been identified as interesting active fillers : titanium disilicide and aluminum diboride. Indeed, under nitrogen atmosphere, the nitridation of $TiSi_2$ and of AlB_2 starts in a temperature range around 1000 °C. This study explores the processing of ceramic matrix composites by slurry impregnation of active filler, subsequent nitridation and eventually PIP with a polysiloxane.

2. Experimental procedures

2.1. Materials

Two commercial micro-sized powders were used in this work : $TiSi_2$ (-325 mesh, Neyco) and AlB_2 (-200 mesh, Neyco). Composites were fabricated from 3D fiber preforms (~2mm thickness) made of woven Nicalon NLM202 fibers (Nippon Carbon Co.). These SiC-based fibers are unstable at high temperatures because of the silicon oxycarbide phase they contain, which decomposes beyond 1100-1200°C. The resin used as a preceramic polymer is a phenyl-containing polysiloxane (H62C from Wacker). It is a solvent-free liquid silicone resin, which cures by the effect of heat and an included platinum catalyst.

2.2. Processing of composites

The first step was the milling of $TiSi_2$ and AlB_2 commercial powders, which were not fine enough to be impregnated into the fiber preforms. They were milled with a planetary ball mill (Retsch PM200). Tungsten carbide (WC, d = 15.6g/cm^3) accessories were chosen in order to perform high energy millings : 3mm in diameter balls and a 125mL hermetic jar. 20g of raw powder and 280g of WC balls were loaded with 20mL of isopropanol in the WC jar. The millings were performed at a jar rotational speed of 1300rpm during 3 hours. In order to limit the temperature raise in the jar, the milling time was split in eighteen 10 minutes effective milling periods interrupted by 20 minutes cooling periods.

The active filler powders were mechanically mixed with ethanol in order to obtain a slurry. The addition of poly-ethylene imine (PEI) enabled to stabilize the colloidal suspension. A concentration of 15%V of active filler powder could be obtained with an optimum concentration of 2.5mg of PEI per square meter of powder. The fiber preforms were immersed in a beaker of suspension. The beaker was then placed in a vessel which was evacuated, and the vacuum was held for one hour. The samples were then removed from the suspension, and the solvent was evaporated by heating at 100°C under vacuum for one hour. This slurry impregnation was repeated four times.

The next step was the nitridation of the active fillers. Impregnated samples were placed in a furnace and heated under a flow of nitrogen gas at a ramping rate of 10°C/min up to 1100°C, and maintained at this temperature for 5h.

Eventually, a polymer impregnation and pyrolysis (PIP) cycle was performed on the samples. The composites were immersed in the liquid preceramic polymer in a beaker. The beaker was placed in a vessel, which was evacuated and heated at 60°C in order to reduce the viscosity of the polymer. After one hour of impregnation, the samples were removed from the beaker and put in a furnace. They were heated under argon atmosphere at a ramping rate of 20°C/min up to 200°C, maintained at this temperature for 2h for curing ; the temperature was then raised to 900°C for pyrolysis at a rate of 10°C/min, and maintained at this temperature for 1h.

2.3. Characterizations

Specific surface areas were determined by the BET method (ASAP 2010 from Micromeritics) ; samples were degassed by heating at 220°C during 4h immediately prior to measurements. The porosity of the materials was determined by mercury porosimetry (Autopore IV 9500 from Micromeritics). Materials structure was identified by X-ray diffraction (XRD). XRD patterns were obtained with a Siemens D5000 diffractometer using Cu Kα radiation in the Bragg-Brentano geometry. They were recorded using a step size of 0.04° for the 2θ range 10-90°, and a counting time of 4s per step. The microstructure of CMCs was observed by scanning electron microscopy. Experiments were carried out using a 400 FEG microscope from Quanta. 3-points bending strength of test pieces 50mm (length) x 10mm (width) x 2mm (thickness) in size was measured with a universal testing machine (Instron 5860) at a cross-head speed of 0.5mm/min with a span of 30mm, at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Microstructure and porosity

Planetary milling of $TiSi_2$ and AlB_2 commercial powders enabled to obtain submicronic powders with specific surface areas of 12 and 129m^2/g respectively.

A porosity of 65% was measured by mercury porosimetry for the starting fiber preform. The weight gain was measured after each slurry impregnation of the active filler powder. After four successive impregnations, no further weight gain could be obtained and its average value was of 35% with $TiSi_2$ and of 19% with AlB_2.

The impregnated active filler were subsequently nitrided for 5h at 1100°C. At this temperature, a partial nitridation has to be considered for $TiSi_2$ (1) :

$$TiSi_{2\,(s)} + \frac{1}{2}\,N_{2\,(g)} \longrightarrow TiN_{(s)} + 2\,Si_{(s)} \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{max. th.}} = 13.5\% \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max. th.}} = 39,4\%$$

The nitridation of a micronic $TiSi_2$ powder is discussed in another paper.[12] A total nitridation (2) would require higher temperatures.[13–16] No significant amount of Si_3N_4 could be obtained after 5 hours at 1100°C with this milled powder.

$$TiSi_{2\,(s)} + \frac{11}{6}\,N_{2\,(g)} \longrightarrow TiN_{(s)} + \frac{2}{3}\,Si_3N_{4\,(s)} \qquad (2)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{max. th.}} = 49.4\% \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max. th.}} = 59.8\%$$

The nitridation of AlB_2 follows a different mechanism. At 972°C, the congruent melting of AlB_2 produces two phases : AlB_{12} and Al. AlB_{12} remains stable at 1100°C under nitrogen, but Al is nitrided into AlN. The outcome of AlB_2 nitridation at 1100°C is then as follows (3) :

$$AlB_{2\,(s)} + \frac{5}{12}\,N_{2\,(g)} \longrightarrow \frac{5}{6}\,AlN_{(s)} + \frac{1}{6}\,AlB_{12\,(s)} \qquad (3)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{max. th.}} = 24.0\% \qquad \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max. th.}} = 35.4\%$$

The weight of the composites were measured before the impregnation of the preceramic polymer and after the final pyrolysis. An average weight gain of 33% of amorphous ceramic material was measured for both $TiSi_2$-based and AlB_2-based samples.

X-ray diffraction analyses were performed on composites matrices after this final PIP step (fig.B.16).

The XRD pattern of the nitrided $TiSi_2$ matrix shows the presence of TiN and Si phases ; traces of TiO_2 could also be detected. The XRD pattern of the nitrided AlB_2 matrix exhibits peaks corresponding to the AlN and AlB_{12} phases, as well as traces of Al_2O_3. In both cases no peaks corresponding to the initial active filler appear.

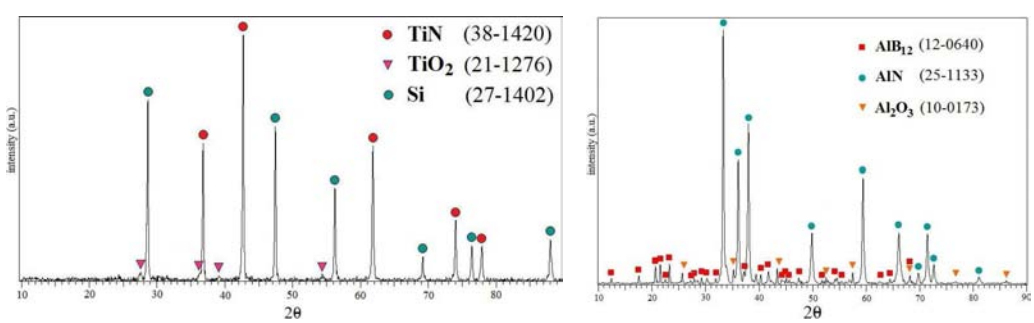

FIGURE B.16 – *XRD patterns of nitrided matrices.*

Figure B.17 shows the overall microstructure of a CMC with $TiSi_2$ active filler. It can be observed that the $TiSi_2$ grains filled the inter-tow porosity efficiently ; but much less the intra-tow porosity. Moreover, it can be pointed out that the polysiloxane did not wet the nitrided grains : they remained uncovered by the precursor and therefore unbound.

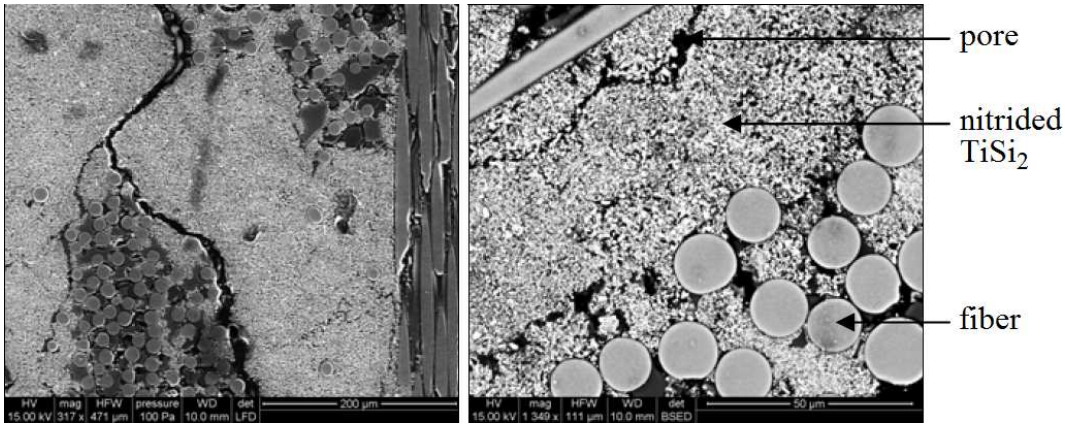

FIGURE B.17 – *SEM micrographs of a CMC prepared with $TiSi_2$ active filler.*

The porosity after active filler nitridation and only one PIP cycle was determined by mercury porosimetry. A porosity of 24% was measured for nitrided AlB_2-based composites, and a porosity of 15% for nitrided $TiSi_2$-based composites, with apparent densities of 2.1g/cm^3 and 2.2g/cm^3 respectively.

3.2. Flexural strength of composites

The flexural strength σ_{Rf} is defined as the maximal strength in the 3-points bending test. It is approximated according to the equation (4) :

$$\sigma_{Rf} = \frac{3\,F\,L}{2\,b\,h^2} \qquad (4)$$

where F is the maximal force (in Newton) recorded during the test, L the support span, w the width and t the thickness of the sample (in meters).

Composites produced from $TiSi_2$ nitridation displayed an average flexural strength of 120±10MPa. Figure B.18 displays a typical load-displacement curve for these composites.

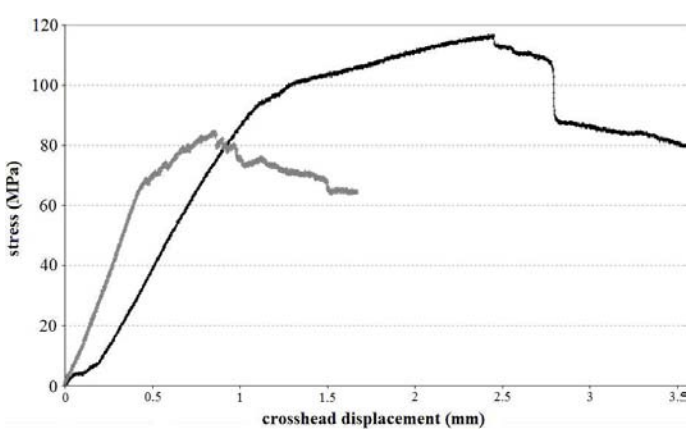

FIGURE B.18 – *Stress-displacement curves during a 3-points bending test on a $TiSi_2$-based composite (black) and on a AlB_2-based (grey) composite.*

This flexural behavior is typical of a CMC : the first linear part of the curve shows an elastic behavior of the material ; it is followed by a cracking stage until the sample fails. Lower values were obtained for AlB_2-based composites : an average flexural strength of 80±5MPa was measured during 3-points bending tests. Several millimeters long cracks could be observed in the longitudinal section of the composites after failure (figure B.19). These long cracks occurred

mainly between matrix and fiber tows, rather than within the matrix. Fiber pull-out also revealed fiber-matrix debonding.

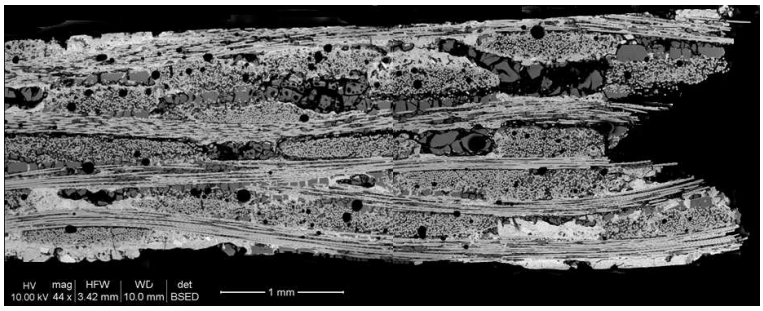

FIGURE B.19 – *SEM micrographs after failure of a CMC with* $TiSi_2$ *active filler.*

The same range of flexural strength values is reported in literature for CMCs elaborated by liquid routes. Authors often choose to multiply PIP cycles,[17–20] and sometimes introduce passive or active fillers.[21–22] CMCs elaborated by the CVI technique exhibit significantly higher mechanical properties.[23]

4. Conclusion

Composites were produced by a process combining the active filler technique and the impregnation and pyrolysis of a preceramic polymer. Choosing this liquid route and Nicalon fiber preforms enabled to develop a low-cost process performed at temperatures below 1100°C. Depending on the starting active filler, ceramic matrices were obtained in the TiN/Si or AlN/AlB_{12} system after nitridation. From the mechanical point of view, the composites fabricated with $TiSi_2$ performed better than those fabricated with AlB_2, with an average flexural strength of 120MPa and a final porosity of 15%. However this value remains lower than those reported in literature for analogous composites elaborated by chemical vapor infiltration. The flexural strength is clearly limited by the poor cohesion between nitrided grains and between matrix and fibers. The polysiloxane H62C which was used in this work did not fill the intergranular porosity efficiently. Finding a more suitable preceramic polymer could improve the matrix cohesion and the matrix/fibers bonding, and therefore the mechanical properties of the composites.

Acknowledgements

This work was supported by Snecma Propulsion Solide (Safran Group) and by the French national project NaCoMat. The authors are grateful to J.-L. Le Luan and J. Thébault (from Snecma Propulsion Solide) for helpful discussions.

References

1 R. Naslain, Compos. Sci. Technol., 2004, 64, 155-70.

2 R. Naslain, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2005, 2(2), 7584.

3 M. Rosso, J. Mat. Process. Technol., 2006, 175(1-3), 364-75.

4 R. Jones, A. Szweda, D. Petrak, Composites : Part A, 1995, 30(4), 569-75.

5 P. Greil, Mat. Chem. Phys., 1999, 61(1), 64-68.

6 P. Greil, J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(4), 835-48.

7 P. Greil, J. Eur. Ceram. Soc., 1998, 18(13), 1905-14.

8 T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow, P. Greil, J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76(1), 207-13.

9 D. Suttor, T. Ernby, P. Greil, J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80(7), 1831-40.

10 H.D. Akkas, M.L. Oveçoglu, M. Tanoglu, J. Eur. Ceram. Soc., 2006, 26(15), 3441-49.

11 Z. Xie, S. Wang, Z. Chen, J. Inorg. Organomet. Pol. Mat., 2006, 16 (1), 69-81.

12 L. Maillé, S. Le Ber, F. Rebillat, M.-A. Dourges, P. Weisbecker, C. Picard, R. Pailler, High Temp. Ceram. Mat. and Composites, ed. by W. Krenkel, J. Lamon, 2010, 126-61.

13 J.M. Cordoba, M.D. Alcalà, M.J. Sayagués, M.A. Avilés, C. Real, F.J. Gotor, Intermetallics, 2008, 16(8), 948-54.

14 M. Ade, J. Hausselt, J. Eur. Ceram. Soc., 2003, 23(11), 1979-86.

15 M. Paulasto, J.K. Kivilahti, F.J.J. van Loo, J. Appl. Phys., 1995, 77(9), 4412-16.

16 X. Ma, C. Li, W. Zhang, J. Alloys Compd, 2005, 394(1-2), 138-47.

17 G. Ziegler, I. Richter, D. Suttor, Composites : Part A, 1999, 30 (4), 411-17.

18 S.M. Dong, Y. Katoh, A. Kohyama, S.T. Schwab, L.L. Snead, Ceram. Int., 2002, 28 (8), 899-905.

19 C.-C. Lu, M.H. Headinger, A.P. Majidi, T.-W. Chou, J. Mat. Sci., 2000, 35, 6301-08.

20 D.-W. Shin, H. Tanaka, J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77(1), 97-104.

21 K. Nakano, A. Kamiya, Y. Nishino, T. Imura, T.-W. Chou, J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(10), 2811-14.

22 G. Stantschev, M. Frieß, R. Kochendörfer, W. Krenkel, J. Eur. Ceram. Soc., 2005, 25(2-3), 205-09.

23 Y. Xu, L. Zhang, J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80(7), 1897-900.

Titre Matrices nanostructurées élaborées par voie liquide - Application aux CMC

Résumé Un nouveau procédé d'élaboration de CMC par voie liquide a été développé ; il met en œuvre l'utilisation de charges réactives afin d'obtenir un composite à bas coût. Afin de préserver le renfort en fibres Nicalon, ces charges doivent réagir sous azote à une température inférieure à 1100°C. Deux charges réactives répondant ces critères et présentant une prise de volume intéressante ont été identifiées : AlB_2 et $TiSi_2$.

Le broyage planétaire de ces charges a été étudié afin d'évaluer l'influence de l'affinement de la microstructure sur les propriétés. Des poudres de surface spécifique élevée et de granulométrie proche l'échelle nanométrique ont été obtenues. La nitruration des charges a été analysée et un effet de taille a pu être mis en évidence sur la réactivité du $TiSi_2$.

Les poudres broyées ont été mises en suspension pour être imprégnées au sein de préformes. Les échantillons ont ensuite subi une étape de nitruration à 1100°C, cruciale pour la cohésion de la matrice. Un cycle PIP a ensuite été réalisé pour diminuer la porosité résiduelle.

L'oxydation des matériaux obtenus a été étudiée dans des conditions correspondant à l'application aéronautique visée. Les propriétés mécaniques des composites élaborés ont été évaluées par des essais de flexion 3 points. La combinaison de l'utilisation de la charge réactive $TiSi_2$ et d'un polysiloxane a permis d'obtenir un composite dont la contrainte à rupture est remarquable compte tenu du faible nombre d'étapes nécessaires à son élaboration par voie liquide.

Mots-clés CMC ; voie liquide ; charge réactive ; nitruration ; $TiSi_2$; AlB_2 ; broyage planétaire ; effet de taille ; flexion 3 points

Title Nanostructured matrixes processed by liquid route - Application to CMCs

Abstract A new CMC manufacturing process has been developped ; the active filler technique is used in order to obtain a low cost composite. Active fillers must react under nitrogen atmosphere at a temperature below 1100°C so that the Nicalon fiber reinforcement is not damaged. Two active fillers meeting these criteria and offering an interesting volume expansion have been identified : AlB_2 et $TiSi_2$.

The planetary milling of these fillers has been explored in order to assess the influence of microstructure refinement on properties. Powders with high specific surface areas and of granulometry close to the nanometric scale were obtained. The nitridation of the active fillers was examined and a size effect on $TiSi_2$ reactivity was displayed.

Milled powders were used in colloidal suspensions in order to be impregnated in preforms. Samples were subsequently nitrided at 1100°C ; this step was crucial for matrix cohesion. A PIP cycle was eventually performed in order to reduce residual porosity.

The oxydation behaviour of materials was studied in conditions corresponding to the considered aeronautics application. Mechanical properties of composites were estimated by 3 point bending tests. Combining the use of $TiSi_2$ and of a polysiloxane enabled to obtain a composite whose maximum bending stress was remarkable considering the limited number of steps required for its processing.

Keywords CMC ; liquid route ; active filler ; nitridation ; $TiSi_2$; AlB_2 ; planetary milling ; size effect ; 3 point bending