

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	5
I.A INTRODUCTION SUR LES REACTEURS NUCLEAIRES DU FUTUR	7
I.B LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE POUR LES RNR-G	9
I.B.1 GENERALITES SUR LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	9
I.B.2 METHODES D'ELABORATION DE LA MATRICE DES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	12
I.B.3 CONCLUSION SUR LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE POUR LES REACTEURS A NEUTRONS RAPIDES	17
I.C LES FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM	18
I.C.1 LES FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM OBTENUES A PARTIR D'UN PRECURSEUR ORGANIQUE	18
I.C.2 FIBRE OBTENUE PAR FRITTAGE DE POUDRE : LA FIBRE CARBORUNDUM	22
I.C.3 PROPRIETES ET STRUCTURE DES FIBRES A BASE DE CARBURE DE SILICIUM	24
I.C.4 CONCLUSIONS SUR LES FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM	29
I.D LE FRITTAGE	30
I.D.1 DEFINITION ET GENERALITES SUR LE FRITTAGE	30
I.D.2 LE FRITTAGE EN PHASE SOLIDE	31
I.D.3 LE FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE	33
I.D.4 LES TECHNIQUES DE FRITTAGE	33
I.D.5 CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE	36
I.E LE FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM	37
I.E.1 LE CARBURE DE SILICIUM	39
I.E.2 FRITTAGE EN PHASE SOLIDE DU CARBURE DE SILICIUM	40
I.E.3 FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE DU CARBURE DE SILICIUM	56
I.E.4 CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM	58
I.F CONCLUSION SUR L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET DEFINITION DES OBJECTIFS DE LA THESE	59

CHAPITRE II : MATERIAUX, MATERIELS ET METHODES**63**

II.A MATERIAUX	65
II.A POUDRES DE CARBURE DE SILICIUM	65
II.A.1 ADDITIFS DE FRITTAGE	66
II.A.2 LIANTS ET SOURCES DE CARBONE	67
II.B ELABORATION	68
II.B.1 TRAITEMENTS THERMIQUES	68
II.B.2 TRAITEMENT AU CHLORE DES POUDRES DE CARBURE DE SILICIUM	74
II.B.3 MISE EN FORME DE FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM	76
II.C CARACTERISATIONS	86
II.C.1 CARACTERISATIONS MACROSCOPIQUES	86
II.C.2 CARACTERISATIONS MICROSCOPIQUES	88
II.C.3 CARACTERISATIONS STRUCTURALES : DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	89
II.C.4 CARACTERISATIONS MECANIQUES PAR INDENTATION	90

CHAPITRE III : DENSIFICATION PAR FRITTAGE NATUREL DE POUDRES DE SiC NANOMETRIQUES 95

III.A ETUDE DE LA DENSIFICATION DU SiC DANS LE SYSTEME D'AJOUTS DE FRITTAGE B₄C/C	97
III.A.1 INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE	97
III.A.2 OPTIMISATION DU FRITTAGE	101
III.A.3 CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS DENSIFIES DANS LE SYSTEME SiC PLASMA-B ₄ C-C EX-RA101	103
III.B ETUDE DE LA DENSIFICATION DU SiC A L'AIDE D'AJOUTS A BASE D'ALUMINIUM	112
III.B.1 INFLUENCE DU NITRURE D'ALUMINIUM SUR LE FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM	112
III.B.2 CARACTERISATIONS	113
III.C DISCUSSION SUR LES MECANISMES DE FRITTAGE	116
III.C.1 CALCUL DES ENERGIES D'ACTIVATION	116
III.C.2 MECANISMES DE REACTION	120
III.D ETUDE DE LA DENSIFICATION DU CARBURE DE SILICIUM A L'AIDE DE L'AJOUT MoSi₂	124
III.D.1 THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME Si-C-Mo	124
III.D.2 RESULTATS	125
III.E CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE DU SiC	129

**CHAPITRE IV : ADAPTATION DE LA MICROSTRUCTURE DU SiC FRITTE POUR L'ELABORATION DE
FIBRES** **133**

IV.A	OPTIMISATION DES AJOUTS POUR LE FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM	135
IV.A.1	OPTIMISATION DES AJOUTS DE FRITTAGE : CAS DU CARBONE	135
IV.A.2	OPTIMISATION DES AJOUTS DE FRITTAGE : CAS DU BORE	144
IV.A.3	CONCLUSIONS SUR L'OPTIMISATION DES AJOUTS DE FRITTAGE	146
IV.B	AFFINEMENT DE LA MORPHOLOGIE DU CARBURE DE SILICIUM FRITTE	147
IV.B.1	PAR LA VITESSE DE MONTEE EN TEMPERATURE	147
IV.B.2	PAR LA COMPOSITION DU SYSTEME D'AJOUTS	156
IV.C	CONCLUSIONS	171

CHAPITRE V : MISE EN FORME ET FRITTAGE DE FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM **175**

V.A	MISE EN FORME DE FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM	178
V.A.1	PAR EXTRUSION DE POUDRES DISPERSEES AU SEIN D'UN POLYMER FONDU	178
V.A.2	PAR EXTRUSION ET SECHEUR DE SOLUTIONS CONCENTRÉES EN POLYMER CHARGÉES DE POUDRES	183
V.A.3	PAR EXTRUSION ET COAGULATION EN PHASE AQUEUSE D'UN POLYMER HYDROSOLUBLE CONTENANT DES POUDRES CÉRAMIQUES	186
V.B	FRITTAGE DE FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM	196
V.B.1	ETUDE DE LA DENSIFICATION DE FIBRES DE SiC : ESSAIS PRÉLIMINAIRES	196
V.B.2	DISCUSSION	198
V.B.3	ETUDE DE LA DENSIFICATION DES FIBRES DE SiC : FRITTAGE EN LIT DE POUDRE	200
V.B.4	ADAPTATION DE L'APPAREILLAGE POUR LE FRITTAGE DE FIBRES DE SiC	202
V.B.5	CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE DE FIBRES	204
V.C	CONCLUSIONS SUR LA MISE EN FORME DE FIBRES DE SiC A PARTIR DE POUDRES	205
<u>CONCLUSION GENERALE</u>		<u>209</u>
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>		<u>215</u>

ANNEXE A : LE FRITTAGE, ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES

237

ANNEXE B : INTERACTIONS MICRO-ONDES/MATIERE

247

ANNEXE C : GENERALITES SUR LES TENSIO-ACTIFS

253

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Introduction générale

Ces dernières décennies ont vu les besoins énergétiques s'accroître de manière drastique en raison notamment du développement de grands pays émergents tels que le Brésil, l'Inde ou la Chine. Toutefois, les problèmes écologiques alliés à la raréfaction des énergies fossiles ont rendu incontournable le développement de sources d'énergie différentes. Les énergies renouvelables (solaire, éolien, ...) satisfont aux critères de respect de l'environnement, mais leur coût et leur faible puissance ne permettent pas de les envisager pour une production massive d'énergie à moyen terme.

De ce fait, l'énergie nucléaire apparaît comme une solution réaliste pour assurer un approvisionnement énergétique pérenne. Le vieillissement du parc actuel des réacteurs nucléaires a conduit le CEA à fournir d'importants efforts de recherche dans le but de mettre au point de nouveaux projets de réacteurs, dits de quatrième génération. Ceux-ci ont pour objectifs, entre autres, de minimiser les déchets radioactifs et d'utiliser au mieux les ressources naturelles en combustible, de manière à inscrire le nucléaire dans une démarche de développement durable et respectueuse de l'environnement.

Les matériaux de gainage entrant dans la constitution de l'élément combustible doivent être capables de supporter des températures avoisinant 1000°C en fonctionnement nominal et susceptibles d'atteindre 1600°C (voire 2000°C) en transitoires accidentels. De plus, ils doivent garantir, tout au long de leur durée de vie, le confinement de la matière fissile et des produits de fission ainsi que la tenue mécanique du combustible, le tout sous flux neutronique intense. Grâce à leur stabilité structurale à haute température et sous irradiation, le composite à matrice céramique SiC_f/SiC_m s'est avéré être un candidat de choix.

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'accent a été mis sur les fibres de carbure de silicium entrant dans la composition de ces composites. En effet, le développement de ces dernières échappe actuellement à tout contrôle stratégique de l'Europe, et en particulier du CEA. Celles-ci sont élaborées essentiellement au Japon et dans une moindre mesure aux Etats-Unis grâce à un procédé inventé dans les années 1970. Celui-ci est basé sur des étapes de filage, réticulation puis céramisation d'un précurseur polymère de type polycarbosilane et a permis l'élaboration de fibres de grande pureté (Hi-Nicalon S, Tyranno SA3 et Sylramic). De ce fait, la mise au point de procédés alternatifs impliquant la métallurgie des poudres pour l'élaboration de fibres de SiC représente un objectif très intéressant pour le CEA, dans le but de réduire les coûts et de s'assurer un approvisionnement pérenne.

La réalisation de telles fibres à partir de cette méthode apparaît comme une solution envisageable. Celle-ci a en effet été appliquée avec succès par la société Carborundum dans les années 1980. Suite à la mise en forme par extrusion de fibres contenant des poudres dans un polymère, des traitements

thermiques permettant de densifier le matériau par frittage sont appliqués. La fibre obtenue présente des propriétés intéressantes, notamment en termes de composition, de tenue à haute température et de résistance au fluage. La croissance granulaire observée lors du frittage conduit néanmoins à un matériau dont la résistance à rupture est faible vis-à-vis des fibres obtenues à partir de précurseurs polymères, d'où l'abandon de cette méthode en 1997.

Cependant, l'aptitude au frittage d'une poudre est accrue à mesure que sa taille est réduite. Le développement actuel de poudres de SiC de taille nanométrique ouvre ainsi de nouvelles perspectives pour l'élaboration de ces fibres.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte. Il propose d'évaluer le processus d'obtention d'une fibre de SiC frittée à partir de poudres nanométriques de carbure de silicium par un procédé analogue à celui mis au point par Carborundum.

L'élaboration d'une telle fibre met en jeu une étape de mise en forme dans un liant polymère. La fibre finale est ensuite obtenue après plusieurs traitements thermiques visant, d'une part, à éliminer ce liant et, d'autre part, à densifier par frittage le matériau obtenu. Cette dernière étape détermine en grande partie les caractéristiques de la fibre (taille des grains, composition, propriétés mécaniques,...). De ce fait, la maîtrise du frittage du carbure de silicium à partir de poudres nanométriques ou sub-microniques constitue la majeure partie de ce travail.

Ce composé possède des liaisons fortement covalentes et admet un domaine hors de sa stoechiométrie très restreint (composé ligne). Il en découle que le frittage de ce dernier est complexe et nécessite l'introduction d'ajouts de frittage pour obtenir une densification acceptable. Par ailleurs, le domaine d'application concerné ainsi que les objectifs attendus ajoutent à ce procédé plusieurs difficultés :

D'une part, la densification doit être réalisée sans application de contraintes mécaniques (frittage naturel) afin de pouvoir développer à plus long terme un procédé d'élaboration en continu.

D'autre part, le choix des ajouts doit être réalisé avec précaution. Le frittage en phase liquide par le biais d'oxydes tels que l'oxyde d'aluminium ou d'yttrium est ainsi à proscrire. Ces composés sont en effet instables sous irradiation neutronique et donnent naissance à une phase intergranulaire dont la température de ramollissement est proche de la température de fonctionnement qui doit être supportée par les matériaux de gainage du combustible.

Ainsi, ce mémoire est composé de cinq chapitres :

(i) **La première partie** présente dans un premier temps le contexte général de l'étude. Les principaux projets de réacteurs nucléaires de IVème génération ainsi que les méthodes d'élaboration des composites à matrice céramique sont brièvement décrits. En particulier, l'accent est mis sur la

fabrication des fibres de SiC et leurs propriétés. Le frittage constitue a priori la principale difficulté pour la mise en œuvre de fibres par la voie métallurgie des poudres. De ce fait, un état de l'art sur le frittage du carbure de silicium est détaillé et permet d'appréhender les paramètres sensibles lors de ce procédé. Enfin, les objectifs de ce travail sont présentés.

(ii) **La seconde partie** expose les matériaux, matériels et méthodes employés pour l'élaboration des fibres de SiC et des matériaux modèles utilisés pour les tests de frittage. Les caractérisations physico-chimiques employées sont ensuite présentées brièvement.

(iii) **La troisième partie** traite de la densification par frittage naturel du carbure de silicium, sous la forme de matériaux modèles (pastilles). En absence de contrainte mécanique, ce dernier ne peut être densifié sans ajout de frittage. Ce chapitre a ainsi pour objectifs de définir les ajouts les plus efficaces vis-à-vis de la densification d'une poudre de taille nanométrique de SiC. Suite à une optimisation de la teneur en ajouts, des densités relatives supérieures à 95% sont attendues. Par ailleurs, les observations morphologiques des matériaux frittés et des analyses de cinétique de densification sont proposées dans le but de discriminer les mécanismes de diffusion responsables de la densification

(iv) **La quatrième partie** aborde l'optimisation de la microstructure du SiC. En particulier, plusieurs méthodes sont dégagées afin de réduire les défauts présents dans le matériau final, de diminuer la taille de grains du carbure de silicium fritté et enfin de limiter, voire même d'inhiber les transitions de phase du SiC ayant lieu au cours du frittage à haute température.

(v) **La cinquième partie** présente trois méthodes de filage de fibres de SiC. Parmi celles-ci, une méthode originale d'élaboration par extrusion et coagulation en phase aqueuse d'un polymère hydrosoluble contenant des poudres céramiques est présentée. Après élimination du liant polymère, des essais de frittage sont effectués pour obtenir une fibre céramique.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.A	<u>INTRODUCTION SUR LES REACTEURS NUCLEAIRES DU FUTUR</u>	7
I.B	<u>LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE POUR LES RNR-G</u>	9
I.B.1	GENERALITES SUR LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	9
I.B.2	METHODES D'ELABORATION DE LA MATRICE DES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	12
I.B.2.A	ELABORATION PAR VOIE GAZEUSE	12
I.B.2.B	ELABORATION PAR VOIE LIQUIDE	14
I.B.3	CONCLUSION SUR LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE POUR LES REACTEURS A NEUTRONS RAPIDES	17
I.C	<u>LES FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM</u>	18
I.C.1	LES FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM OBTENUES A PARTIR D'UN PRECURSEUR ORGANIQUE	18
I.C.2	FIBRE OBTENUE PAR FRITTAGE DE POUDRE : LA FIBRE CARBORUNDUM	22
I.C.3	PROPRIETES ET STRUCTURE DES FIBRES A BASE DE CARBURE DE SILICIUM	24
I.C.4	CONCLUSIONS SUR LES FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM	29
I.D	<u>LE FRITTAGE</u>	30
I.D.1	DEFINITION ET GENERALITES SUR LE FRITTAGE	30
I.D.2	LE FRITTAGE EN PHASE SOLIDE	31
I.D.3	LE FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE	33
I.D.4	LES TECHNIQUES DE FRITTAGE	33
I.D.5	CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE	36

I.E LE FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM**37**

I.E.1	LE CARBURE DE SILICIUM	39
I.E.2	FRITTAGE EN PHASE SOLIDE DU CARBURE DE SILICIUM	40
I.E.2.A	AJOUTS DE FRITTAGE ET MECANISMES DE DENSIFICATION	40
I.E.2.B	EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES LORS DU FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM	52
I.E.3	FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE DU CARBURE DE SILICIUM	56
I.E.4	CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM	58

I.F CONCLUSION SUR L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET DEFINITION DES OBJECTIFS DE LA THESE**59**

I.A Introduction sur les réacteurs nucléaires du futur

Le contexte énergétique mondial est en pleine évolution. La demande énergétique devrait, selon les plus modestes prévisions, doubler d'ici 2050, en raison notamment du développement de pays tels que l'Inde ou la Chine. Les tensions actuelles pesant sur le marché des hydrocarbures montrent la nécessité de développer d'autres sources énergétiques. Parmi les solutions actuelles, l'énergie nucléaire fait partie des solutions les plus现实的. Afin d'assurer un développement pérenne de cette énergie, d'importants efforts de recherche ont été entrepris dans le but de préparer des réalisations industrielles répondant à des objectifs majeurs [Clefs CEA, 2007] :

- Minimiser la production des déchets lors du fonctionnement ;
- Assurer une meilleure utilisation des ressources naturelles en combustible ;
- Améliorer la sécurité de fonctionnement des centrales ;
- Assurer une meilleure résistance face aux risques de prolifération ou de terrorisme.

La réalisation de ces objectifs nécessite une modification en profondeur des technologies présentes. Les réacteurs à eau actuels et en cours de construction (REP, EPR, ...) sont des réacteurs à neutrons thermiques et consomment principalement l'isotope 235 de l'uranium présent dans le combustible enrichi. Ils n'utilisent qu'une très faible partie du potentiel énergétique contenu dans ce dernier (< 1%). Dans la perspective d'épuisement des ressources d'uranium exploitable, il sera dans le futur nécessaire de valoriser l'isotope 238 de l'uranium (fertile) qui est l'isotope le plus abondant. Cette valorisation passera par l'utilisation de neutrons rapides ($> 0,1 \text{ MeV}$). Ce spectre énergétique devrait permettre d'exploiter une propriété remarquable de l'énergie nucléaire, la régénération (génération et consommation d'un nouveau combustible ^{239}Pu (fissile) au fur et à mesure de la consommation de ^{238}U) et assurer la pérennité des ressources.

A ce titre, différentes filières ont été envisagées avec pour objectif le développement des réacteurs de génération IV d'ici 2040 (figure I.1). Ces réacteurs ne devront pas comporter dans leur cœur d'éléments modérateurs des neutrons (eau liquide, graphite) et le choix du caloporteur se limite à quelques matériaux devant interagir le moins possible avec les neutrons. On retrouve alors des métaux fondus (sodium ou plomb) ou des gaz inertes (hélium) [Carre et al, 2007].

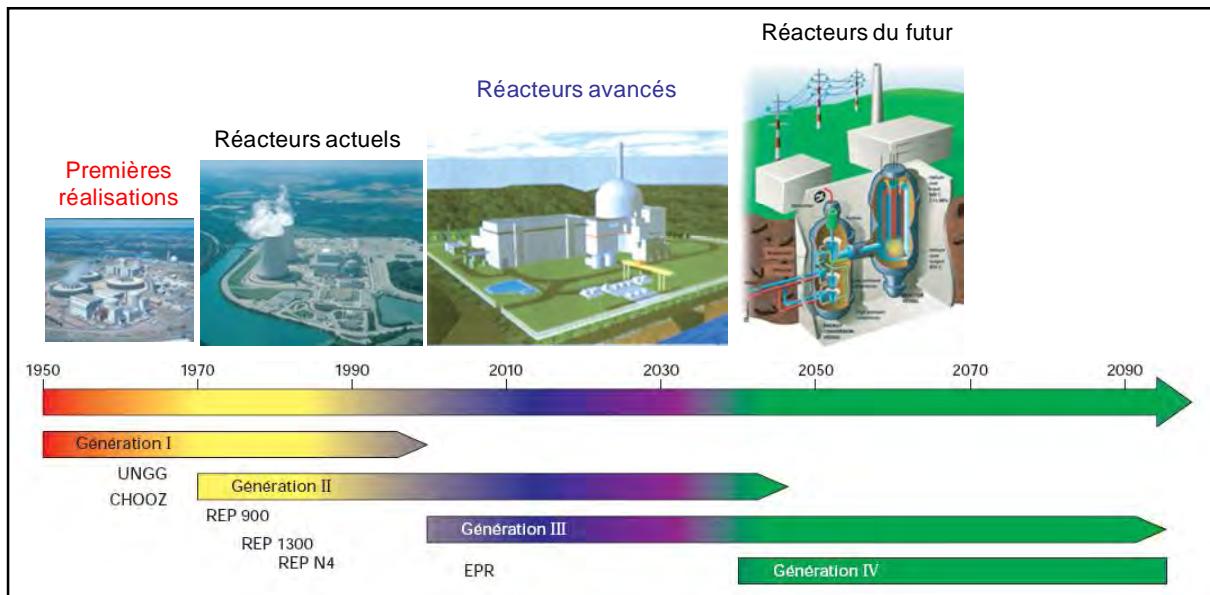


Figure I. 1 : Calendrier des différentes générations de réacteurs nucléaires en France [Clefs CEA, 2007].

Parmi ces projets, nous citerons plus particulièrement deux réacteurs à neutrons rapides faisant l'objet de recherches plus poussées par le CEA :

- Le Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium (RNR-Na ou SFR, Sodium Fast Reactor) Bien que le sodium présente une forte réactivité en présence d'air ou d'eau, le choix des prochains réacteurs à neutrons rapides pourrait se porter vers cette technologie, en raison notamment de l'expérience déjà acquise dans ce domaine. Plusieurs réalisations ont été testées à l'échelle du prototype en France (Phénix puis Superphénix) mais aussi en Russie, au Japon et bientôt en Inde. Ces travaux ont démontré la faisabilité de cette filière mais la mise au point du prochain prototype (ASTRID) pour 2020 devra évoluer vis-à-vis des domaines de sûreté [Crette, 2006].
- Le Réacteur à Neutrons Rapides à caloporteur Gaz (RNR-G ou GFR, Gas Fast Reactor) constitue le projet le plus ambitieux, dont la principale caractéristique est une très haute température de fonctionnement. Ce réacteur fait l'objet de réflexions orientées vers la mise au point d'un prototype (ALLEGRO) pour 2020. Le caloporteur Hélium circulera à une température variant de 480 °C en entrée, à 850 °C en sortie du réacteur [Abram et al, 2008]. Le combustible sera quant à lui porté à des températures de l'ordre de 800 à 1000 °C en conditions normales et pourra atteindre 1600 °C, voire 2000 °C en conditions incidentielles et accidentielles. L'utilisation de hautes températures devraient permettre une amélioration des rendements de conversions énergétiques ($\approx 45\%$ contre 35% pour les réacteurs actuels) [CEA DEN, 2006].

Par ailleurs, le milieu sera soumis à des doses de radiations importantes, supérieures à 100 dpa. Ces conditions, alliées aux températures utilisées nécessiteront davantage d'innovations technologiques pour la réalisation d'un prototype (ALLEGRO), notamment pour la mise au point du combustible et des matériaux de structure. En particulier, les matériaux de gainage de la phase fissile devront présenter un haut point de fusion et une transparence aux neutrons. De plus, ces matériaux devront notamment conserver une conductivité thermique suffisante ($\approx 10 \text{ W/m.K}$) ainsi que des bonnes propriétés mécaniques ($\varepsilon_R \approx 0,5\%$, ténacité $\approx 10 \text{ MPa.m}^{1/2}$) en fonctionnement. Le choix des matériaux de gainage s'oriente ainsi vers les composites à matrice céramique SiC/SiC_m en raison de leurs propriétés remarquables (propriétés thermostructurales, inertie chimique, faible activation neutronique, ...) [Noda et al, 2001].

I.B Les Composites à Matrice Céramique pour les RNR-G

I.B.1 Généralités sur les composites à matrice céramique

Les composites à matrice céramique (CMC) sont des matériaux composés d'une architecture fibreuse entourée d'une interphase, le tout enrobée par une matrice céramique (figure I.2) [Christin, 2002]. Compte tenu de leur capacité à supporter les hautes températures, on les classe dans la catégorie des composites thermostructuraux.

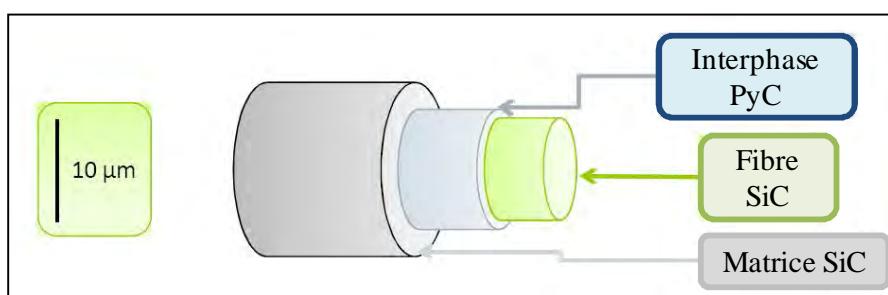


Figure I. 2 : Constituants d'un composite à matrice céramique [Cabrero, 2009].

Leur développement a été premièrement motivé par la nécessité de renforcer les matériaux céramiques monolithiques qui présentent un comportement purement fragile, limitant ainsi leur domaine d'application. Ceci est réalisé grâce à l'introduction d'un renfort fibreux et d'une interphase qui permettent d'améliorer considérablement la ténacité de la matrice, tout en conservant la rigidité élevée du matériau initial [Naslain et al, 2003].

Ces fibres peuvent être distribuées de manière aléatoire (fibres courtes), ordonnées (fibres longues), avoir des distributions variables (nappes unidirectionnelles, tissage 2D ou 3D, structure aiguilletée 3D) et sont disponibles dans une large gamme de composition, que ce soit sous forme oxyde (alumine,

zircone, mullite), carbone ou SiC. Dans la suite, nous ne considérerons que les fibres de carbure de silicium, seules candidates en vue de l'élaboration de CMC pour les réacteurs à neutrons rapides.

Le développement des composites à matrice céramique de type $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ a été réalisé pour répondre aux besoins spécifiques des secteurs aéronautique et spatial, en raison de la mauvaise résistance à l'oxydation à haute température des composites carbone/carbone utilisés jusqu'alors (dès 400 °C). Le remplacement de la matrice carbone par une matrice en carbure de silicium a conduit à l'élaboration de composites de type C_f/SiC_m puis $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$, renforcés par des fibres de carbone ou de carbure de silicium [Naslain, 2005 (1)].

La matrice joue plusieurs rôles. Dans un premier temps, elle assure le transfert des charges appliquées au composite vers les fibres tout en maintenant le renfort selon les axes privilégiés du chargement. Dans un second temps, elle protège les fibres et l'interphase des agressions du milieu extérieur, que ce soit d'un point de vue chimique ou mécanique [Lamon, 2005].

L'oxydation de ces matériaux intervient ainsi à des températures plus élevées que pour les composites carbone/carbone (jusqu'à 1200°C). Cette oxydation est généralement passivante, grâce à la formation d'une couche de silice adhérente venant freiner le transfert d'oxygène. Ces composites sont légers, réfractaires et capables de supporter les hautes températures.

Par ailleurs, à la différence des autres composites (composites à matrice métallique ou certaines matrices organiques), la matrice des CMC se fissure avant les fibres sous chargement mécanique. La ténacité (résistance à la propagation des fissures) de ces matériaux peut alors être améliorée en exploitant ce phénomène, grâce à l'introduction d'une interphase à l'interface fibre/matrice. L'interphase est un film d'épaisseur micro ou nanométrique intercalé entre la fibre et la matrice. Elle permet à la fois d'assurer un transfert des efforts de la matrice vers les fibres mais aussi de stopper et/ou de dévier les fissures matricielles, et donc de protéger les fibres d'une rupture prématuée (figure I.3) [Naslain, 1998].

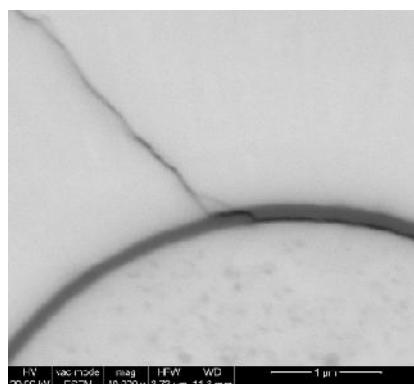


Figure I. 3 : Exemple de déviation d'une fissure matricielle par l'interphase PyC dans un CMC [Sauder et al, 2009].

L'optimisation de l'interphase dans les CMC a montré qu'elle doit posséder une bonne compatibilité physico-chimique avec les autres constituants, présenter une forte anisotropie ainsi qu'une faible résistance au cisaillement. Les études se sont alors orientées vers des matériaux à microstructure en feuillets (Pyrocarbone, BN hexagonal) et des matériaux multicouches ($(\text{PyC-SiC})_n$ ou $(\text{BN-SiC})_n$) [Bertrand, 1998].

Le comportement mécanique du composite dépend principalement de la force de liaison fibre/matrice, et donc de la qualité de l'interphase. La figure I.4 présente les différents cas rencontrés. Dans le cas d'une liaison forte, le composite possède un comportement fragile, lié à la propagation des fissures matricielles vers les fibres. Au contraire, dans le cas d'une liaison faible, une décohésion fibre/matrice peut être observée. On se rapproche alors du comportement mécanique des fibres seules. Enfin, si cette force de liaison est intermédiaire, le composite présente un caractère élastique endommageable, bien que ses constituants soient intrinsèquement fragiles [Droillard, 1993]. Ils sont dès lors privilégiés pour de nombreuses applications potentielles : spatial, aéronautique, échangeurs de chaleur, moteurs thermiques, chambres de combustion, ...

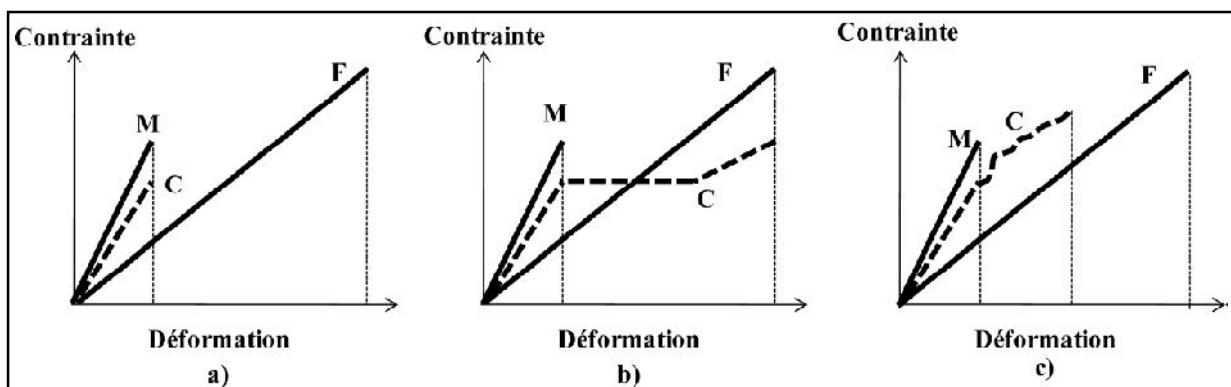


Figure I. 4 : Illustrations du comportement mécanique du composite en fonction de la force de la liaison fibre/matrice.
 (a) liaison forte ; (b) liaison faible ; (c) liaison intermédiaire [Cabrerero, 2009].

Dans la suite de cette partie, les méthodes d'élaboration de la matrice céramique des composites à matrice céramique et des fibres de SiC composant les préformes sont exposées (figure I.5).

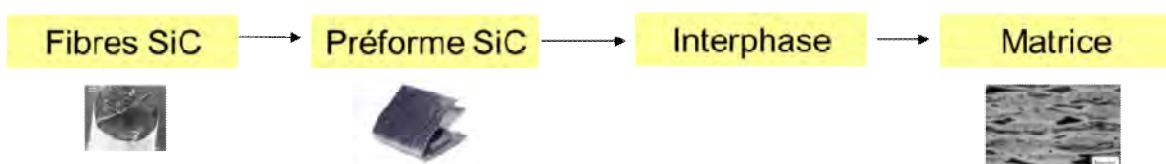


Figure I. 5 : Grandes étapes de l'élaboration d'un CMC.

I.B.2 Méthodes d'élaboration de la matrice des composites à matrice céramique

Les composites à matrice SiC (C/SiC ou SiC/SiC) sont élaborés suivant trois voies principales qui se différencient selon la nature du précurseur utilisé pour la densification des préformes : phase gazeuse, phase liquide et voie céramique [Naslain, 2004].

I.B.2.a Elaboration par voie gazeuse

L'élaboration par voie gazeuse est réalisée grâce au procédé d'infiltration chimique en phase gazeuse (Chemical Vapour Infiltration, CVI).

Ce procédé consiste à faire germer et croître un dépôt solide au contact d'un substrat massif ou poreux à partir d'une ou plusieurs espèces apportées par un précurseur sous forme gazeuse [Le Poche, 2003]. Lors de l'élaboration des CMC, ce substrat est formé d'une préforme fibreuse (C ou SiC) à densifier par la matrice. Cette préforme est placée dans une enceinte généralement chauffée à des températures comprises entre 900 et 1100 °C et sous pression réduite ($P < 10\text{kPa}$). On parle alors de I-CVI (pour isotherme/isobare).

La phase de dépôt fait intervenir de nombreux processus parmi lesquels on retrouve à la fois les phénomènes de transport des espèces et des réactions chimiques. Les différentes étapes du dépôt par CVI sont illustrées à la figure I.6 [Delettrez, 2008] :

- Transport par convection forcée du mélange gazeux introduit jusqu'au substrat, accompagné éventuellement de réactions chimiques en phase homogène consistant en la décomposition du précurseur gazeux en espèces réactives ou inertes vis-à-vis du dépôt
- Transport par convection et par diffusion des espèces gazeuses jusqu'au substrat
- Réactions chimiques hétérogènes à la surface du substrat. Ces réactions comportent plusieurs processus :
 - Adsorption des espèces de la phase gazeuse qui peut se faire par physisorption ou chimisorption. La chimisorption met en jeu la création de liaisons chimiques avec le substrat et donc une modification structurale de la molécule adsorbée. La physisorption quant à elle met en jeu l'existence de liaisons faibles du type Van der Waals et la molécule adsorbée est conservée
 - Diffusion de surface sur le substrat
 - Réactions chimiques entre les espèces adsorbées ou avec des espèces gazeuses
 - Croissance du matériau déposé
 - Désorption des produits gazeux de réaction
- Transport par diffusion et par convection des sous-produits de réaction vers la phase gazeuse
- Transport par convection forcée des espèces gazeuses vers la sortie du réacteur.

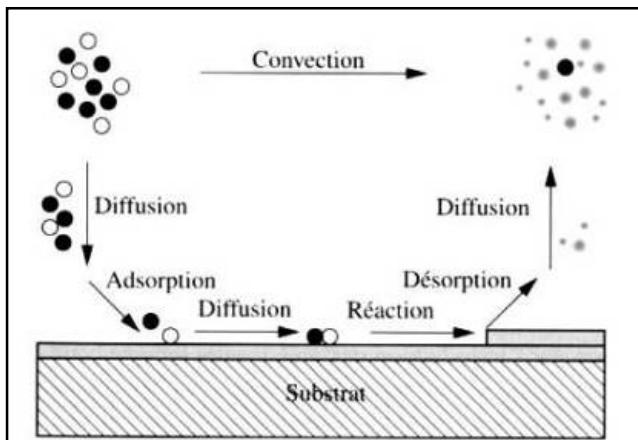


Figure I. 6 : Les différentes étapes de la formation d'un dépôt par CVI [Delettrez, 2008].

Au cours de ce procédé, le dépôt de l’interphase et de la matrice sont réalisés successivement grâce à des précurseurs gazeux de nature différente (Tableau I.1) [Naslain, 2004]. On retiendra en particulier le MéthylTrichloroSilane pour le dépôt de carbure de silicium ainsi que des espèces hydrocarbures légères pour le dépôt de pyrocarbone en tant qu’interphase.

Espèce déposée	Précureur	Equation générale
SiC	CH_3SiCl_3 (MTS), $\text{SiCl}_4/\text{CH}_4$, SiH_4/CH_4	$\text{CH}_3\text{SiCl}_{3(g)} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{SiC}_{(s)} + 3\text{HCl}_{(g)}$
PyC	CH_4 , C_3H_8 , C_3H_6	$2\text{C}_x\text{H}_{y(g)} \longrightarrow 2x\text{C}_{(s)} + y\text{H}_{2(g)}$
BN	BCl_3/NH_3 , BF_3/NH_3	$\text{BX}_{3(g)} + \text{NH}_{3(g)} \longrightarrow \text{BN}_{(s)} + 3\text{HX}_{(g)}$
TiC	$\text{TiCl}_4/\text{CH}_4$, $\text{TiCl}_4/\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{TiCl}_{4(g)} \xrightarrow{\text{CH}_4} \text{TiC}_{(s)} + 4\text{HCl}_{(g)}$
B_4C	BCl_3/CH_4	$4\text{BCl}_{3(g)} \xrightarrow{\text{CH}_4} \text{B}_4\text{C}_{(s)} + 4\text{HCl}_{(g)} + 4\text{Cl}_{2(g)}$

Tableau I. 1 : Précurseurs généralement utilisés pour les dépôts par CVI et réactions globales associées.

La principale difficulté en I-CVI est d’assurer une densification homogène, en favorisant le transport et la réaction des espèces gazeuses au cœur de la préforme, tout en évitant l’obstruction prématurée des porosités de surface. La densification par cette technique doit ainsi être réalisée pour des faibles vitesses de dépôt [Delhaes, 2002].

On notera par ailleurs qu’une augmentation des vitesses de dépôt est possible grâce à des variantes du procédé CVI, parmi lesquelles on retrouve :

- TG-CVI (Thermal Gradient CVI). Le matériau à densifier est chauffé directement (par effet résistif, inductif ou par micro-ondes). On crée ainsi un gradient thermique en cœur de pièce favorisant les réactions hétérogènes [Golecki et al, 1995]

- F-CVI (Forced CVI). Le transport par convection est favorisé grâce à l'application d'un gradient de pression à température constante [**Gupte et al, 1990**]
- P-CVI (Pulsed CVI). L'admission et l'évacuation des précurseurs gazeux sont effectuées de manière périodique. Bien que la vitesse de diffusion des espèces s'en retrouve accélérée, l'intérêt principal de cette technique repose sur la possibilité de réaliser des matériaux multicouches [**Sugiyama et al, 1987**].

Enfin, on citera une méthode originale où l'accroissement des vitesses de densification est réalisée par caléfaction (procédé Kalamazoo ou film boiling) [**Houdayer et al, 1981**], [**David et al, 1997**]. La préforme, enroulée autour d'un suscepteur, est immergée dans un précurseur liquide. La densification est obtenue grâce au craquage de ce précurseur au contact de la préforme chauffée.

Quelle que soit la variante du procédé CVI utilisé, la densification par cette méthode conduit à des matrices SiC de haute pureté mais également à la présence de porosité importante au sein des pièces composites ainsi élaborées (de l'ordre de 10 à 15% de porosité ouverte) [**Ofori et al, 1997**]. Malgré cet inconvénient, la CVI est la technique la plus mature et la plus employée pour l'élaboration de composites à matrice céramique.

I.B.2.b **Elaboration par voie liquide**

L'élaboration de CMC à matrice SiC par voie liquide est réalisée selon deux procédés différents. Le procédé PIP (Polymer Impregnation pyrolysis) met en jeu un précurseur polymère liquide tandis que le procédé RMI (Reactive Melt Infiltration) est réalisé grâce à du silicium liquide.

I.B.2.b.i Polymer Impregnation Pyrolysis (PIP)

Le procédé PIP consiste en l'imprégnation d'une préforme fibreuse par un précurseur en solution ou à l'état fondu, suivi d'une étape de réticulation puis de pyrolyse [**Interrante et al, 1995**]. Le choix du précurseur n'est pas anodin. Il doit en effet présenter une bonne mouillabilité vis-à-vis du matériau à densifier, tout en possédant une viscosité suffisamment faible pour pénétrer complètement dans le réseau poreux de la préforme.

Lors de l'élaboration d'une matrice de carbure de silicium, on s'oriente généralement vers des polymères de type polycarbosilane (PCS) ou poly(vinylsilane) qui seront transformés en céramique de type Si-C suite à des traitements thermiques entre 1000 et 1400 °C, sous atmosphère inerte ou sous hydrogène. Le taux de céramisation est cependant très variable suivant les paramètres opératoires du traitement thermique (précurseur, atmosphère, température). Il est généralement compris entre 69 à 90% [**Naslain, 2005 (1)**]. Cette transformation est par ailleurs accompagnée de dégagements gazeux et d'importants retraits, on a donc création d'importantes porosités. Pour cela, il est nécessaire de réaliser plusieurs cycles d'imprégnation/pyrolyse, de manière à atteindre des taux de densification suffisants (généralement de 6 à 10 cycles) [**Zheng et al, 1998**].

Enfin, il est possible de réduire ce nombre de cycle via l'introduction de poudres de taille submicronique voir nanométrique dans le polymère d'imprégnation. Le retrait observé lors de la pyrolyse est alors réduit. Toutefois, l'imprégnation complète du matériau peut devenir difficile en raison de l'accroissement de la viscosité des polymères chargés.

I.B.2.b.ii Reactive Melt Infiltration (RMI)

Dans le procédé RMI, la préforme fibreuse est en premier lieu consolidée grâce à un dépôt de carbone réalisé par CVI ou PIP. Le matériau obtenu est ensuite imprégné par du silicium liquide, porté à une température légèrement supérieure à sa température de fusion ($T_f = 1410 \text{ } ^\circ\text{C}$) [Hillig, 1988]. Ce silicium va enfin réagir avec le carbone déposé dans la préforme selon la réaction :



Ce procédé, malgré son apparence simplicité, présente quelques désavantages [Naslain, 2004] :

- Les hautes températures appliquées à la préforme imposent de grandes contraintes sur le choix des matériaux à utiliser
- Après infiltration, le composite conserve du silicium libre résiduel
- le silicium liquide est un milieu corrosif pour les matériaux d'interphase (PyC ou BN)

Il a ainsi été proposé de moduler cette interphase de façon à éviter ce dernier problème. Le carbure de silicium n'étant pas réactif vis-à-vis du silicium, des matériaux multicouches de type BN/SiC ou PyC/SiC ont été élaborés [Luthra et al, 1993]. Par ailleurs, il est aussi possible de déposer des épaisseurs de pyrocarbone suffisamment importantes pour que l'interphase et la fibre ne soit pas totalement consommées.

Ce procédé donne des composites dont la porosité ouverte est presque totalement comblée [Krenkel, 2001]. Cette technique présente toutefois le dernier désavantage d'introduire du silicium libre résiduel au sein de la matrice. Cette présence induit une baisse du comportement réfractaire du matériau ainsi qu'une diminution de sa résistance au fluage.

I.B.2.b.iii Elaboration par voie céramique

Le procédé NITE (Nanopowder Infiltration and Transient Eutectoid) est le parfait exemple de cette voie d'élaboration (figure I.7). Le précurseur consiste cette fois-ci en une suspension de poudres de carbure de silicium dans laquelle sont également introduits des ajouts de frittage du SiC (Al_2O_3 , Y_2O_3) ainsi que des liants fugitifs (type polycarbosilane) [Katoh et al, 2002 (1)]. Des renforts fibreux 2D préalablement recouverts d'une interphase de PyC sont imprégnés par cette barbotine, séchés puis empilés les uns sur les autres. Ils subissent alors un traitement de frittage sous pression (15 à 20 MPa), à des températures de l'ordre de 1800 °C. Ce procédé permet d'obtenir un composite présentant une porosité inférieure à 5%.

Toutefois, à l'instar du procédé RMI, les paramètres opératoires (notamment les températures d'élaboration) nécessaires à cette densification sont très contraignants vis-à-vis des fibres de SiC utilisables. De plus, ces composites devraient présenter une résistance au fluage ainsi que des propriétés mécaniques en température réduites, en raison de la présence de phases secondaires [Pailler et al, 2005]. Enfin, les composés oxydes introduits en tant qu'ajouts de frittage devraient s'activer sous irradiations neutroniques, d'où une mauvaise tenue en tant que matériau de gainage du combustible [Benyagoub, 2006].

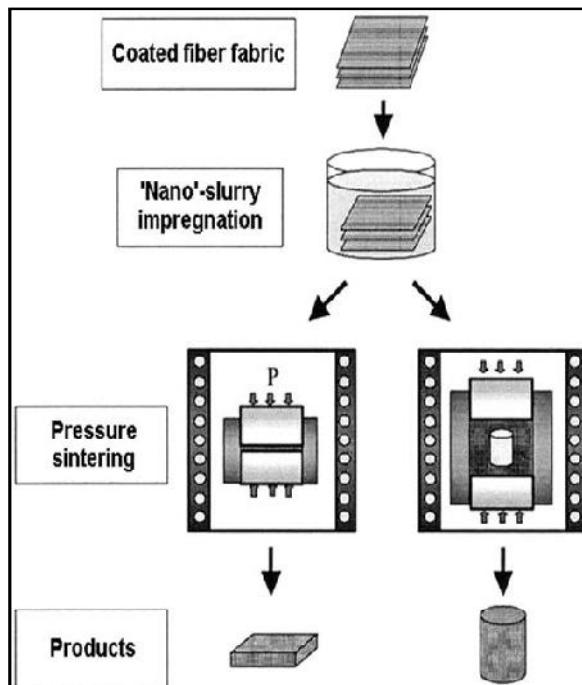


Figure I. 7 : Procédé NITE [Katoh et al, 2002 (2)].

I.B.3 Conclusion sur les composites à matrice céramique pour les réacteurs à neutrons rapides

L'utilisation des composites de type $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ comme matériaux de gainage ou de structure pour les réacteurs à spectres rapides de 4^{ième} génération nécessite que ces matériaux conservent de bonnes propriétés thermomécaniques en température et pour des fluences neutroniques élevées. La mise au point des composites de type $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ pour de telles applications nécessite de disposer de matrice et de fibres de haute pureté présentant une faible activation neutronique et telles que les défauts d'irradiation n'altèrent pas de manière significative leurs propriétés thermomécaniques en condition de fonctionnement. L'interphase devra également être optimisée afin de garantir un comportement mécanique élastique endommageable du composite en fonctionnement.

L'élaboration des matrices de carbure de silicium des composites $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ est réalisée selon différents procédés dont une brève description a été donnée précédemment. Cependant, les méthodes d'élaboration par voie liquide paraissent difficiles à adapter pour le domaine du nucléaire en raison de la quantité non négligeable en impuretés introduites (silicium libre, carbone libre).

On se dirige ainsi vers une élaboration des composites par le procédé CVI. Il faudra néanmoins que la conductivité thermique et surtout la perméabilité des matériaux obtenus soient acceptables. Parallèlement, les fibres de carbure de silicium doivent répondre également à un cahier des charges sévère.

Celles-ci sont aujourd'hui développées selon un procédé impliquant l'utilisation d'un précurseur organique du carbure de silicium. Après avoir détaillé cette voie d'élaboration, un procédé permettant de mettre en forme des fibres de SiC par métallurgie des poudres est décrit.

I.C Les fibres de carbure de silicium

I.C.1 Les fibres de carbure de silicium obtenues à partir d'un précurseur organique

La plupart des fibres de carbure de silicium commerciales actuelles sont élaborées à partir du procédé inventé dans les années 1970 par Yajima (figure I-8) [Yajima et al, 1975]. L'élaboration est réalisée grâce à un polymère précurseur de type poly(carbosilane) dont l'unité de base est :



Ce polymère est filé à l'état fondu, réticulé sous air puis une étape de pyrolyse sous atmosphère inerte, vers 1200 °C, permet la transformation du composé en céramique [Naslain, 2004] :

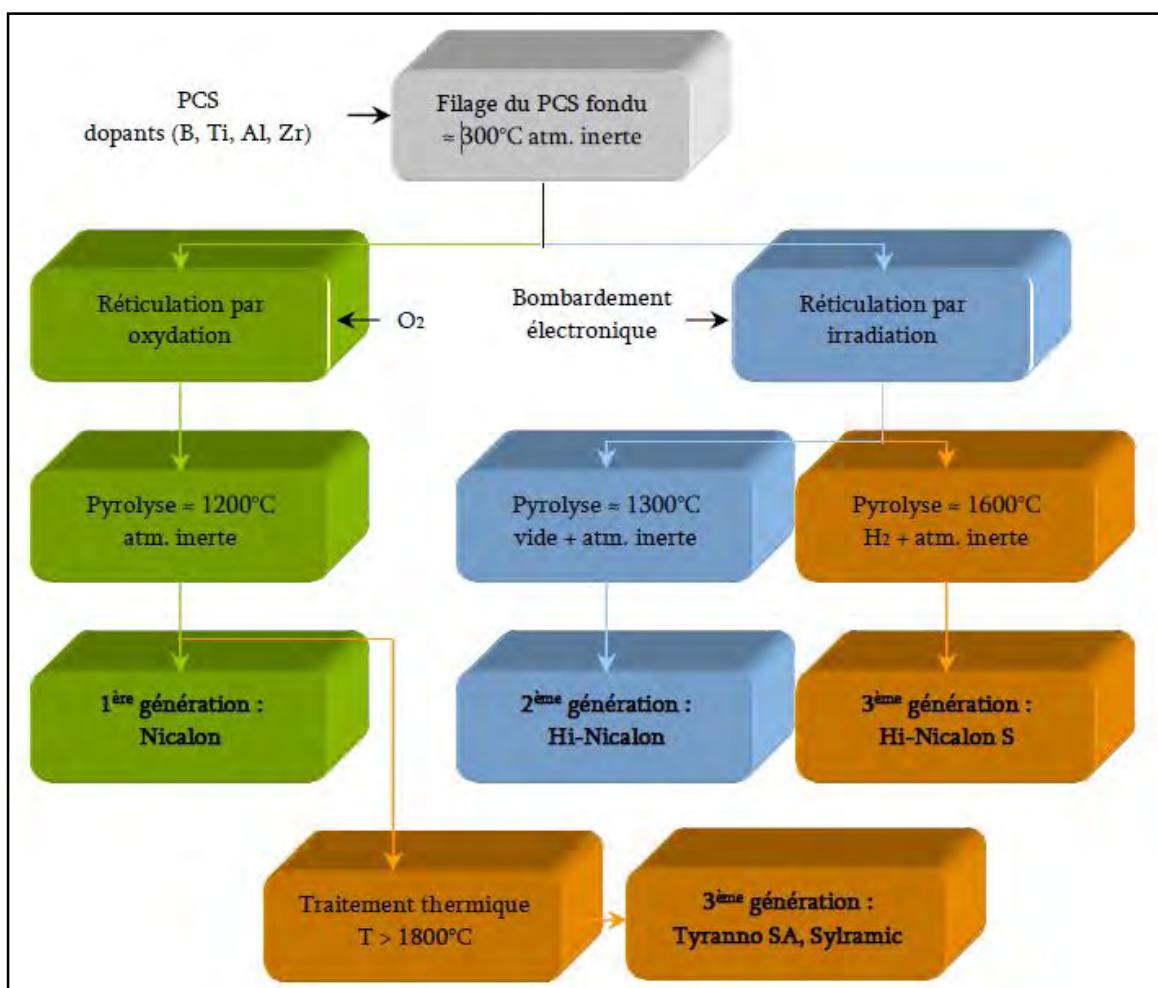
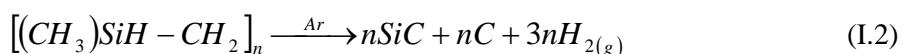


Figure I. 8 : Méthodes d'élaboration des fibres céramiques base SiC [Laforet, 2009], [Pailler et al, 2005].

Les fibres obtenues par ce procédé, dites de 1^{ère} génération (Nicalon et Tyranno M, E, ZMI, ...) présentent une structure complexe. Des nanocristaux de SiC β de l'ordre de 2 nm ($\approx 59\%$ pds) et du carbone libre ($\approx 11\%$ pds) sont entourés d'une matrice amorphe de type oxycarbure de silicium SiC_xO_y ($\approx 30\%$ pds). Ces fibres présentent ainsi des taux en oxygène relativement importants (de l'ordre de 12% massique dans la fibre Nicalon) [Laffon et al, 1989], [Porte et al, 1989].

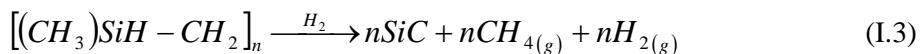
A température ambiante, les fibres de première génération présentent une haute résistance à rupture ($\sigma_R \approx 3$ GPa), en lien avec la fine taille des grains de SiC (tableau I-2). Leur rigidité est relativement faible en raison de la présence d'une phase amorphe SiC_xO_y. Celle-ci se décomposant dès 1100-1200 °C sous forme d'espèces gazeuses de type CO ou SiO, les propriétés mécaniques (résistance à rupture et résistance au fluage) de ces fibres chutent brutalement à ces températures [Bodet et al, 1996], [Bunsell et al, 2000].

D'importants efforts ont été réalisés pour réduire le taux d'oxygène introduit au cours de l'élaboration des fibres de carbure de silicium et améliorer ainsi les propriétés à haute température. Les fibres dites de deuxième génération résultent de ces travaux. Elles se distinguent selon deux principales stratégies d'élaboration [Naslain, 2005 (2)].

La première stratégie se démarque par la substitution de l'étape de réticulation du polymère sous air par une réticulation réalisée par bombardement électronique, sous hélium (figure I.8). Après pyrolyse à 1300 °C sous atmosphère inerte, la fibre obtenue (Hi-Nicalon ou Tyranno ZE) présente un taux réduit en oxygène, de l'ordre de 0,5 %pds [Naslain, 2000]. La taille de grains de ces fibres est de l'ordre de 5 nm et leur contrainte à rupture est légèrement réduite, à hauteur de 2,8 GPa à température ambiante [Bunsell et al, 2000]. Par ailleurs, l'absence de la phase oxycarbure de silicium se traduit par une augmentation du module de Young ($E = 270$ GPa) [Ishikawa, 2000].

Un large excès de carbone est toutefois observé, le rapport atomique C/Si étant d'environ 1,3 pour la fibre Hi-Nicalon. Ce carbone libre est la cause d'une résistance à l'oxydation amoindrie et d'un début de fluage à environ 1200 °C [Chollon et al, 1997 (2)], [Okamura et al, 2006].

Enfin, une fibre dite de troisième génération (Hi-Nicalon S) est élaborée à partir de quelques modifications du procédé. La réticulation du précurseur polycarbosilane est réalisée sous bombardement électronique mais cette fois-ci en atmosphère riche en hydrogène [Ishikawa, 2006] :



La céramisation est ensuite réalisée sous atmosphère inerte à environ 1600 °C (figure I.8) [Chollon et al, 1997 (1)]. La fibre obtenue présente ainsi un rapport atomique Si/C proche de 1,05.

Dans la seconde stratégie d'amélioration des fibres de première génération, la réticulation du polycarbosilane est toujours réalisée sous oxygène. Toutefois, un hétéroélément de type aluminium (fibre Tyranno SA3 par exemple), ou bore associé au titane (fibre Sylramic), est introduit dans le

système soit directement dans le précurseur, soit lors de la pyrolyse (par modification de l'atmosphère). Suite à la pyrolyse du PCS, les fibres amorphes obtenues sont de la forme Si-C-O (Al) ou Si-C-O (B, Ti). Un traitement ultérieur à très haute température (1700 à 2000 °C) permet l'élimination de l'oxygène et du carbone résiduel par carboréduction, ainsi que l'élimination des porosités créées par frittage [Davies et al, 1998], [Lipowitz et al, 1997], [Pailler et al, 2005].

Ces fibres de troisième génération présentent une composition quasi-stoichiométrique (%at. C/ %at. Si at. = 1,0 à 1,08). Le taux en oxygène analysé est de l'ordre de 0,5 % massique et des traces d'ajouts de frittage sont observées [Dong et al, 2001]. On notera enfin que, bien que les fibres Tyranno SA3 et Sylramic soient décrites comme des fibres stœchiométriques, la teneur en carbone libre augmente à mesure que l'on s'approche du centre de la fibre (figure I.9), mettant en relief une élimination incomplète lors de l'élaboration. Le taux en aluminium répertorié dans la fibre Tyranno SA est de l'ordre de 1,4 %at. La fibre Sylramic contient environ 0,9 %at. en titane et 4,2 %at. en bore, sous forme de grains de TiB_2 au niveau des joints triples du carbure de silicium [Dong et al, 2001], [Bunsell et al, 2006].

Fibres	1 ^{ère} génération		2 ^{ème} génération		3 ^{ème} génération			
	Nicalon	Tyranno	Hi-	Tyranno	Hi-	Sylramic	Tyranno	Carborundum
	NLM	Lox M	Nicalon	ZE	Nicalon		SA3	
	202		S					
Diamètre moyen (μm)	14	11	12	11	12	10	8	20-30
Densité	2,55	2,34	2,74	2,55	3,10	3,06	3,10	3,10
Φ_{grains} (nm)	2	5	5-10	/	20	100-200	300	1 – 1,5 μm
% at. Si	39,5	36,9	41,6	38,5	48,7	46,7	47,8	49,8
% at. C	48,5	50,5	57,8	59	51,0	46,7	51,8	50,2
% at. O	12	11,8	0,6	2,3	0,2	1	0,4	/
% at.	/	Ti 0,7	/	Zr 0,2	/	Ti 0,9 B 4,2 N 0,6	Al \leq 1,4	Inclusions locales de B_4C
Hétéroéléments								
% at.C/% at.Si	1,32	1,37	1,39	1,54	1,05	1	1,08	1,01
σ_R (GPa)	3,0	3,3	2,8	3,5	2,6	2,8	2,8	1,25
E (GPa)	220	187	270	233	420	400	380	420
ε_R (%)	1,4	1,8	1,0	1,7	0,6	0,7	0,7	0,4
Prix (\$/kg)	2000	1250	8000	/	13000	10000	5000	/

Tableau I. 2 : Composition et propriétés principales des fibres de carbure de silicium [Berger et al, 1998], [Bunsell et al, 2006], [Dong et al, 2001], [Ishikawa, 2000], [Naslain, 2004].

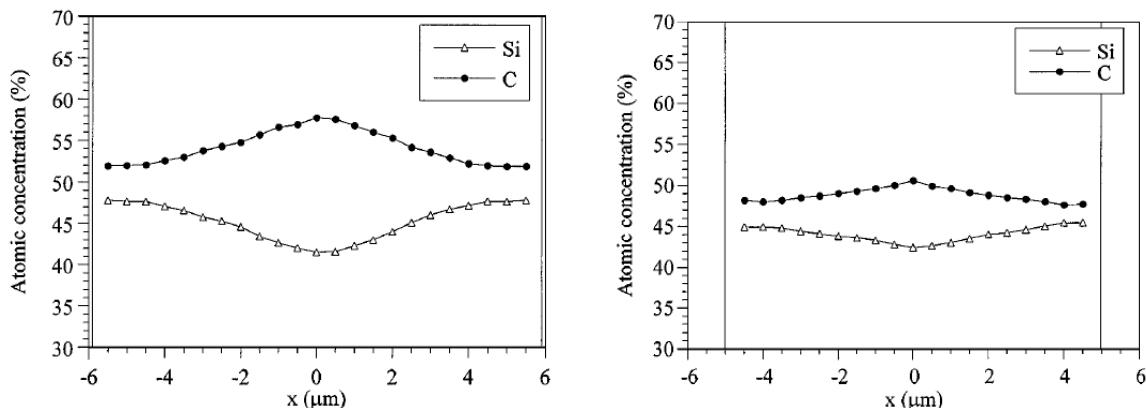


Figure I. 9 : Evolution de la concentration atomique en carbone et silicium suivant le diamètre d'une section de fibre (a) Tyranno SA ; (b) Sylramic (Mesure par microsonde électronique). La fibre Hi-Nicalon S conserve une composition proche de la stoechiométrie sur tout son diamètre [Dong et al, 2001].

I.C.2 Fibre obtenue par frittage de poudre : la fibre Carborundum

La société Carborundum (Niagara Falls, Etats-Unis) a développé au milieu des années 80 un procédé pilote d'élaboration de fibres de carbure de silicium dites « quasi-stoechiométrique » [Frechette et al, 1987]. Cette voie se distingue des autres méthodes d'élaboration par l'utilisation de poudres de SiC en lieu et place du précurseur PCS. La poudre initiale est une poudre de SiC- α de taille submicronique ($\approx 0,5 \mu\text{m}$). Une étape de mélange permet d'homogénéiser cette poudre avec une faible proportion de carbure de bore (B₄C) (de l'ordre de 0,5%pds), une résine phénolique ($\approx 6\%$ pds) et une grande fraction de plastifiant (introduit à hauteur de 50% volumique) (figure I.10). Celui-ci est un polymère thermoplastique, de type polypropylène ou polyéthylène.

Une étape d'extrusion réalisée à environ 165 °C permet d'élaborer une pré-fibre de carbure de silicium, grâce à la fusion du polymère plastifiant. Ce dernier constituant est ensuite éliminé en partie, par extraction dans un solvant organique. Les dernières traces sont ensuite pyrolysées vers 500 °C. Cette étape s'accompagne d'une chute brutale de l'intégrité de la fibre [Frechette et al, 1991]. La résine phénolique introduite au préalable joue alors le rôle de liant aux températures intermédiaires et permet de conserver une faible cohésion du système [Frechette et al, 1994]. La pyrolyse de cette résine aux températures supérieures (≈ 1000 °C) conduit à l'introduction de carbone libre dans le matériau, élément indispensable pour le frittage du SiC [Clegg, 2000]. La porosité créée par le départ du plastifiant et de la résine est enfin éliminée en partie grâce à des étapes de traitements thermiques à haute température. Le carbure de bore rend possible cette densification en permettant l'accroissement des mobilités du carbone et du silicium dans le SiC [Ray et al, 2008].

La faisabilité de ce procédé a été démontrée à petite échelle. Son développement a été réalisé sur pilote préindustriel où les étapes de traitements thermiques sont réalisées sous tension [Biernacki et al, 1997] (figure I.11). La fibre obtenue par ce procédé présente des inclusions locales de B₄C aux joints de grains et possède une composition très proche de la stoechiométrie (C/Si = 1,01) (tableau I.2).

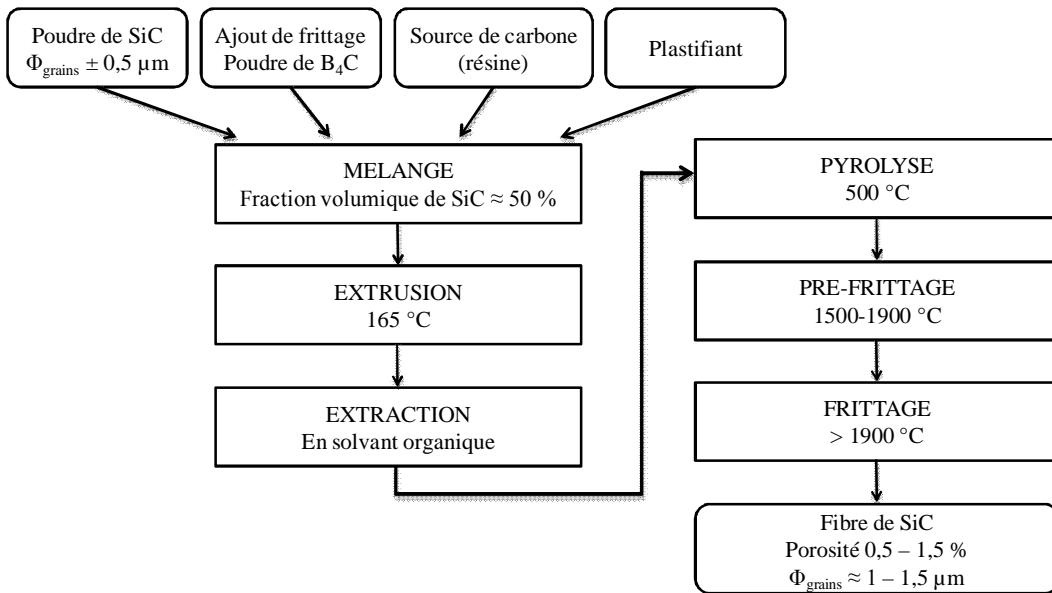


Figure I. 10: Etapes du procédé Carborundum [Biernacki et al, 1997].

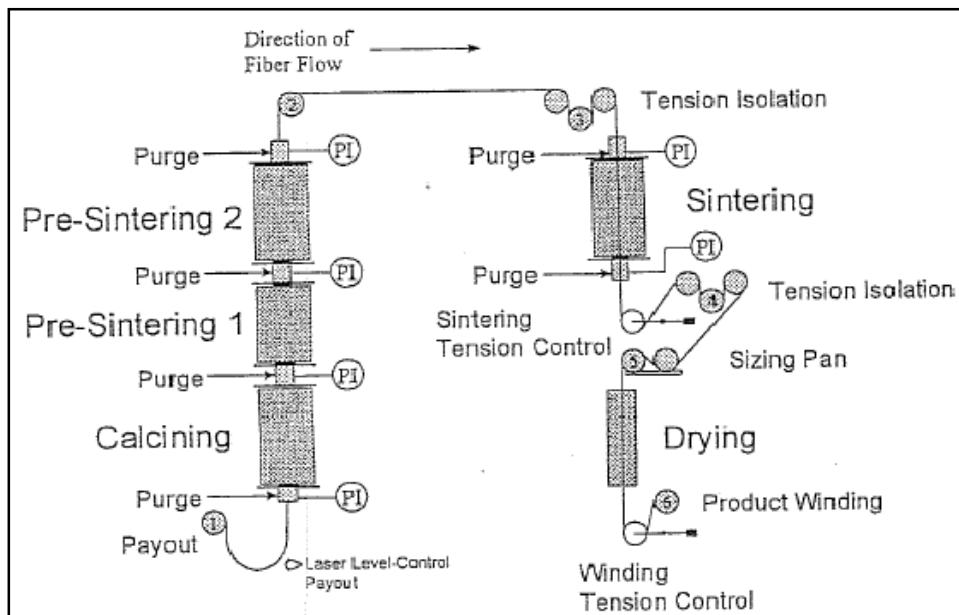


Figure I. 11 : Pilote préindustriel développé par Carborundum [Biernacki et al, 1997].

I.C.3 Propriétés et structure des fibres à base de carbure de silicium

Le tableau I.2 présente quelques propriétés de fibres de carbure de silicium dites « quasi-stœchiométriques ». Nous nous intéresserons en particulier à la fibre Carborundum ainsi qu'aux fibres issues de l'élaboration par précurseur polycarbosilane (Hi-Nicalon S, Tyranno SA, Sylramic). A titre comparatif, les propriétés des fibres de première et seconde et génération sont présentées également (Nicalon NLM 202, Tyranno Lox-M, Hi-Nicalon et Tyranno ZE).

La température d'élaboration des matériaux joue un rôle prépondérant sur la microstructure finale. La fibre Hi-Nicalon S, qui est la fibre élaborée à la température la plus basse (≈ 1600 °C), est la seule fibre quasi-stœchiométrique présentant une taille de grain de l'ordre de celui rencontré pour les fibres de première et deuxième génération ($\Phi_{\text{grain}} = 20$ nm). Au contraire, la fibre Carborundum, dont la température d'élaboration est la plus élevée (> 2000 °C) possède une taille de grains la plus importante ($\Phi_{\text{grain}} > 1 \mu\text{m}$). Cette différence est bien visible sur les clichés de fractographies des différentes fibres de troisième génération (figure I.12) [Dong et al, 2001].

La fibre Hi-Nicalon S présente un aspect relativement homogène alors que la rugosité de surfaces des autres fibres augmente à mesure que le diamètre des grains augmente. La fibre Carborundum possède ainsi un aspect rugueux et les grains de carbure de silicium sont clairement identifiables. Par ailleurs, des inclusions de carbure de bore aux joints de grains ainsi que des porosités intergranulaires sont observables. Ces défauts, alliés à la taille élevée des grains qui la constituent, rendent la fibre frittée moins résistante. Les contraintes à rupture des fibres élaborées à partir d'un précurseur polymère sont de l'ordre de 3 GPa tandis que cette même contrainte est réduite à environ 1,4 GPa pour la fibre Carborundum [Curtin et al, 1994], [Srinivasan et al, 1993].

Enfin, la rigidité de toutes ces fibres est très élevée (Module d'Young ≈ 400 GPa) et leur déformation à rupture est faible (0,6 – 0,8 %) (tableau I.2), ce qui rend leur manipulation délicate, d'autant plus que leur diamètre est élevé.

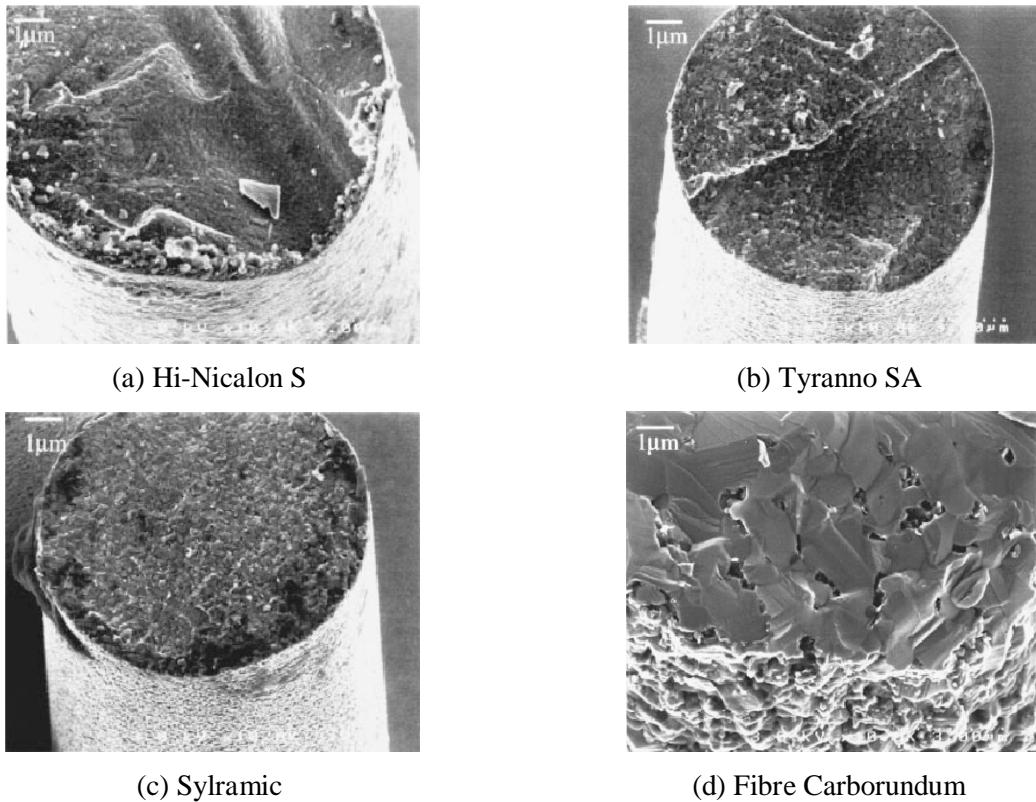


Figure I. 12 : Fractographie par les électrons secondaires des différentes fibres quasi-stœchiométriques [Dong et al, 2001].

La figure I.13 renseigne sur la stabilité thermique de fibres de carbure de silicium. Les fibres de première génération, représentées par la fibre Nicalon, voient leur résistance à la rupture chuter rapidement dès que la température de traitement dépasse 1200 °C [Johnson et al, 1988]. Au contraire, les générations de fibres suivantes (Hi Nicalon, Hi Nicalon S, Tyranno SA3) conservent une part importante de leur résistance à rupture initiale jusqu'à 1400-1500 °C [Pailler et al, 2005], [Ishikawa et al, 2006].

Cette différence de comportement est liée au taux d'oxygène présent dans chacune des fibres, ainsi qu'à leur température d'élaboration. En effet, l'oxygène, présent sous forme d'oxycarbure de silicium, se décompose dès 1100 – 1200 °C sous forme d'espèces gazeuses de type CO et SiO. Les propriétés des fibres de première génération, riches en oxydes, chutent ainsi brutalement à ces températures, à mesure que des défauts sont produits lors du départ de ces espèces [Mah et al, 1984].

La fibre Tyranno SA3 présente quant à elle une résistance très importante jusqu'à des températures avoisinant sa température d'élaboration (1800 – 2000 °C). De même, au dessus des températures d'élaboration des fibres Hi-Nicalon et Hi-Nicalon S (de l'ordre de 1500 °C), leur contrainte à rupture va diminuer en partie en raison du grossissement des grains de SiC (figure I.14) [Sha et al, 2007].

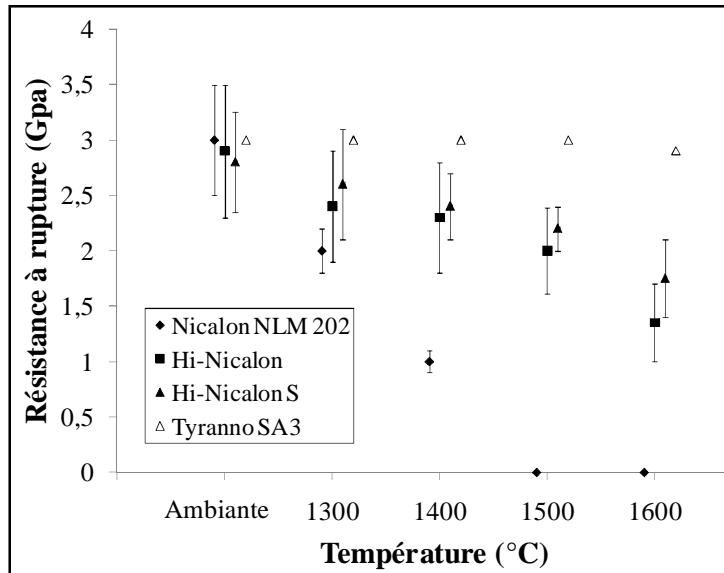


Figure I.13 : Résistance à rupture à l'ambiante de fibres céramiques après un traitement de 10 heures sous argon en température [Pailler et al, 2005].

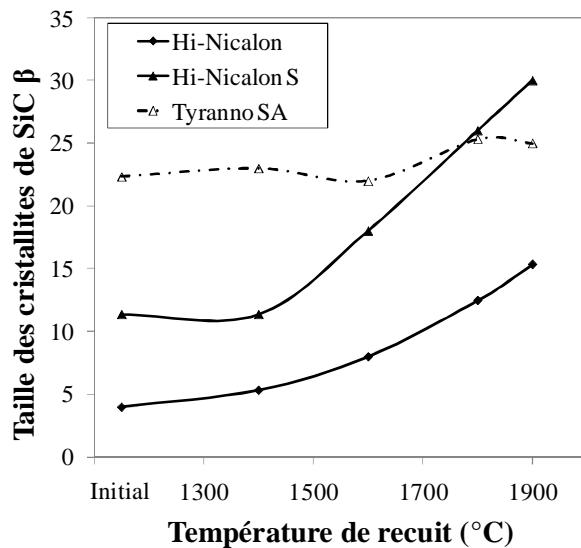


Figure I. 14: Evolution de la taille des cristallites dans les fibres de carbure de silicium, en fonction de la température de recuit [Sha et al, 2007].

Le comportement au fluage des fibres de SiC a été largement amélioré lors des passages aux générations supérieures (figure I.15). La vitesse de fluage des fibres de troisième génération est de l'ordre de 10^{-8} s^{-1} à 1400 °C contre des valeurs de l'ordre de 10^{-6} s^{-1} pour les fibres de première génération. Cette dernière valeur est à relier au fluage des phases amorphes. La résistance au fluage de la fibre Hi-Nicalon est elle aussi limitée ($\approx 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ à 1400 °C) en raison de l'importante présence de carbone libre désorganisé dans la fibre [Ishikawa et al, 2006], [Pailler et al, 2005]. On notera néanmoins que la résistance au fluage peut être améliorée grâce à un court traitement thermique à 1600 °C sous atmosphère inerte grâce auquel le carbone va s'organiser [Berger et al, 1998].

Enfin, la meilleure résistance au fluage est rencontrée pour la fibre Hi-Nicalon S, bien que la taille des grains de SiC y soit la plus faible. Ce résultat est à priori à relier à la présence de phases secondaires dans les autres fibres de troisième génération (AlB_2 , TiO_2 , Al, ...) [Bunsell, 2006], [Dong et al, 2001].

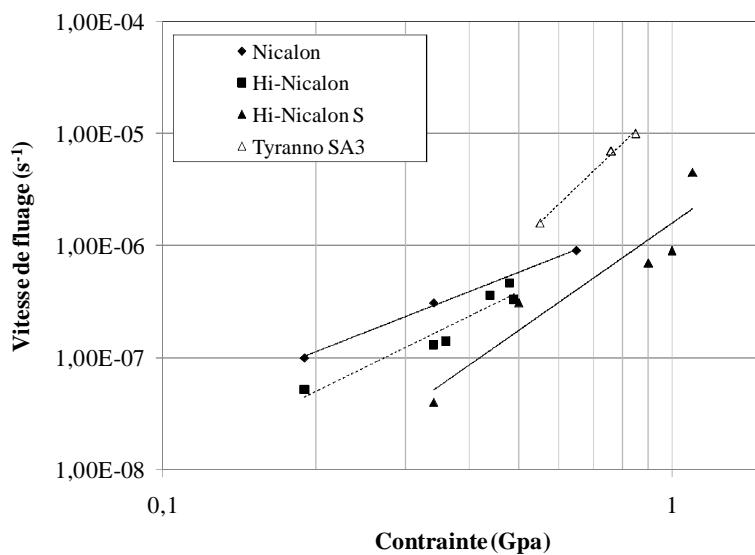


Figure I. 15 : Vitesses de fluage à 1400 °C de fibres de SiC [Bunsell et al, 2006], [Pailler et al, 2005].

Dans le cadre d'une application nucléaire, le comportement des fibres SiC sous irradiation doit être évalué en termes de stabilité dimensionnelle, structurale et mécanique (évolution du module d'Young, de la contrainte à la rupture et du fluage). L'évolution des propriétés des fibres est liée à la formation de défauts d'irradiation au sein du SiC, défauts à l'origine d'une expansion volumique plus ou moins importante. Pour du SiC de haute pureté élaboré par CVD (chemical vapor deposition), la nature des défauts formés est fonction de la température d'irradiation et dans une moindre mesure de la dose (amorphisation pour $T_{\text{irr}} < 200^\circ\text{C}$, formation de lacunes, d'interstitiels et de boucles de dislocation pour $T_{\text{irr}} < 1000^\circ\text{C}$ et formation de trous par coalescence de lacunes à $T_{\text{irr}} > 1000^\circ\text{C}$) [Blomm, 1998], [Snead et al, 2007].

La figure I.16 présente l'évolution de la densité après irradiation pour différentes fibres, comparativement au carbure de silicium déposé par CVD, lui-même irradié selon les mêmes conditions. La fibre stoechiométrique TSA3 se comporte de la même manière que le SiC-CVD, sa densité diminuant légèrement après irradiation à 850°C (faible expansion volumique). Au contraire, la fibre Hi-Nicalon se densifie après irradiation à 150°C . Ce phénomène peut s'expliquer par la densification du carbone libre au sein de la fibre.

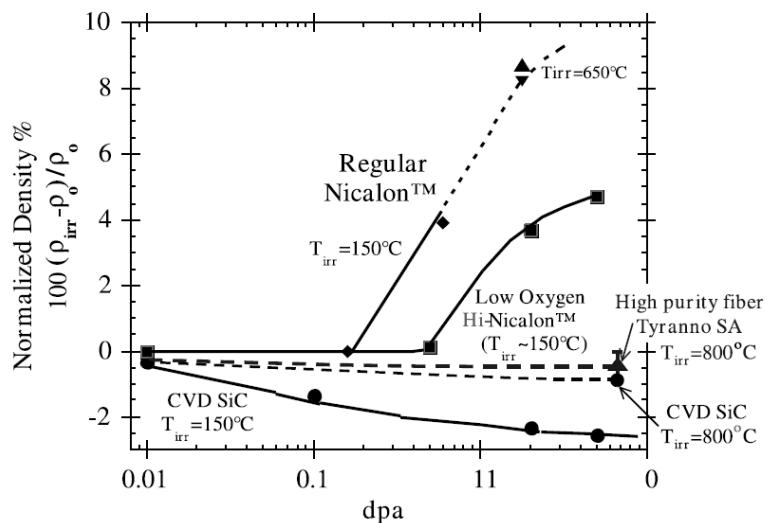


Figure I. 16 : Evolution de la densité de fibres de SiC après irradiation sous neutrons [Hinoki et al, 2002].

Par ailleurs, il apparaît une nouvelle fois la nécessité d'élaborer des composites $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ à l'aide de fibres dites « quasi-stœchiométriques », exemptes d'impuretés mais aussi de phases secondaires afin de limiter l'effet de l'irradiation sur l'évolution des propriétés dimensionnelles, structurales et mécaniques du composite mais aussi de manière à avoir un comportement sous irradiation similaire à celui de la matrice SiC. En effet, ces phases secondaires sont susceptibles d'entrainer l'apparition de contraintes et de fissuration en raison de leur différence d'expansion volumique avec le SiC [Yano, 2003]. De plus, la présence importante de ^{10}B est à l'origine d'une production d'hélium sous neutrons, ce qui provoque un endommagement important du composite [Osborne et al, 1998].

I.C.4 Conclusions sur les fibres de carbure de silicium

Une large gamme de fibres est disponible commercialement. Ces fibres possèdent des compositions très variables en oxygène (0,2 à 12%at.), en carbone libre ($1 < \%at.C/\%at.Si < 1,4$) ainsi qu'en éléments étrangers (B, Al, Ti, Zr, ...). Néanmoins, vis-à-vis de l'application recherchée, seules les fibres présentant la composition la plus proche de la stoechiométrie sont envisageables. Ainsi, les fibres TSA et Hi-NicalonS sont les deux fibres commerciales actuelles dont les propriétés se rapprochent le plus des propriétés recherchées pour une application nucléaire, notamment quant à leur comportement sous irradiation [Ozawa et al, 2007]. Cependant, l'utilisation de la fibre Nicalon-S est actuellement limitée du fait de sa stabilité thermique réduite au-delà de 1400-1500°C. La fibre TSA est quant à elle stable à plus haute température mais, du fait de ses propriétés de surface, présente l'inconvénient que les composites élaborés actuellement avec cette fibre sont fragiles mécaniquement (interface fibre/matrice forte) [Sauder et al, 2009].

Par ailleurs, ces fibres ont l'inconvénient d'être extrêmement onéreuses (vendues entre 8 et 10 k€/kg) (Tableau I.2) et produites en faibles quantités au Japon et aux Etats-Unis. Il est ainsi devenu un enjeu stratégique pour le CEA de développer des voies alternatives d'élaboration de fibres de SiC répondant au cahier des charges du nucléaire.

L'une de ces voies implique la réalisation de fibres à partir de mélanges de poudres, lesquels subiraient des traitements de frittage à l'issu de l'étape de filage. Cette solution a été étudiée par la société Carborundum dans les années 1980. Les matériaux obtenus présentaient une composition très proche du SiC pur et de bonnes propriétés thermiques, notamment en fluage. Malheureusement, l'élaboration de ces fibres a été abandonnée en raison des mauvaises propriétés mécaniques du matériau résultant de la croissance granulaire intervenant au cours du frittage et de porosités résiduelles. Ce procédé est cependant intéressant à condition de trouver des solutions permettant de limiter la croissance granulaire. Dans cette optique, l'optimisation du traitement thermique ainsi que l'utilisation de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique et non plus micronique pourraient apporter des réponses.

I.D Le frittage

Ce paragraphe décrit très brièvement le processus de frittage. Une description plus complète du principe et des modèles est donnée à l'annexe A.

I.D.1 Définition et généralités sur le frittage

Le frittage est un processus de traitement thermique au cours duquel un agglomérat de poudre est consolidé, sans fusion de l'ensemble. Ceci est réalisé par la création de liaisons solides entre les particules, grâce au transport atomique des constituants mis en jeu (formation de ponts, figure I.17). Ce phénomène peut, dans certains cas, être accompagné d'une élimination de la porosité de l'ensemble, on a alors densification. Dans ce cas, le frittage est généralement décrit grâce à la porosité p ou encore la densité relative d_r (appelé aussi taux de densification) :

$$p = \frac{V_p}{V} ; d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p$$

où V_p correspond au volume des pores, V est le volume total et V_{th} est le volume théorique du matériau à densité maximale.

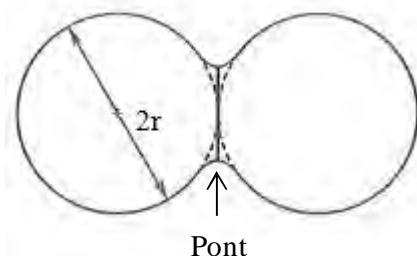


Figure I. 17 : Représentation schématique de deux particules voisines au début du frittage.

Deux types de frittage sont généralement distingués selon les mécanismes de transport mis en jeu [Fantozzi, 2009] : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide. Dans les deux cas, l'origine thermodynamique du transport de matière est régit par la minimisation de l'énergie globale du système par la création d'interface solide/solide en lieu et place d'interfaces solide/gaz dont les énergies sont généralement plus importantes [Bonnet et al, 2005] :

$$\Delta G = \gamma_{sv} \cdot \Delta A_{sv} + \gamma_{ss} \cdot \Delta A_{ss} \quad (I.4)$$

Avec γ_{sv} , γ_{ss} les énergies superficielles des interfaces solide-gaz (pores) et solide-solide (joints de grain). ΔA_{sv} et ΔA_{ss} sont les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide au cours du frittage et ΔG la variation d'énergie libre du système.

I.D.2 Le frittage en phase solide

Au cours de ce phénomène, tous les constituants demeurent en phase solide, tout au long du traitement thermique. Le transport des constituants au sein du matériau est assuré par diffusion. Deux grandes catégories sont alors différencierées, selon que le transport de masse s'effectue à partir de la surface des grains (diffusion superficielle) ou des joints de grains (diffusion volumique) [German, 1996].

Dans le premier cas, plusieurs chemins de diffusion sont observés (figure I.18) :

- Le flux de matière est réalisé à travers la phase gazeuse. On a alors sublimation de la matière au dessus des grains, diffusion vers la surface du pont (joint de grains), suivie de la condensation sur le pont. La cinétique de dépôt est généralement limitante, on parle alors de régime d'évaporation-condensation (chemin 1).
- La diffusion de la matière est réalisée en phase solide. Le chemin de diffusion peut être concentré à la surface des grains (chemin 2) ou la diffusion peut se propager par l'intérieur des grains (chemin 3).

Si le transport des constituants est réalisé par des diffusions de ce type, le matériau est consolidé par la formation des ponts entre les grains. Néanmoins, le joint de grains se développe sans modification de la distance entre les grains concernés. Il n'est alors observé aucun retrait et donc aucune densification.

Au contraire, les mécanismes de transport faisant intervenir une source de matière au niveau des joints de grains ou des défauts dans le volume (dislocation par exemple) impliquent la nécessité d'un retrait du matériau pour assurer la cohésion de l'ensemble (figure I.18). On a alors à la fois consolidation de la pièce (par création des joints de grains) et densification. C'est le cas rencontré pour deux chemins de diffusion correspondant au transport à travers le volume des grains (chemin 4) ou directement par les joints de grains (chemin 5).

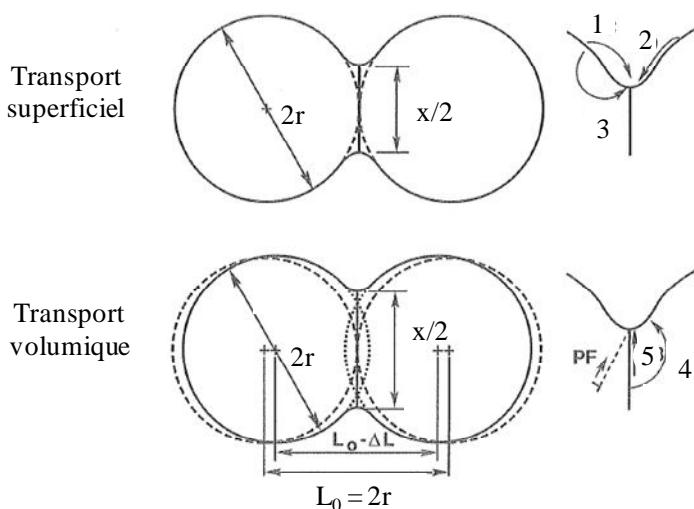


Figure I. 18 : Mécanismes de transport de matière (adapté de [German, 1996]).

Bien souvent, le frittage d'un matériau fait intervenir plusieurs mécanismes de diffusion en parallèle. Il conviendra alors de favoriser les chemins de diffusion appropriés suivant la microstructure et les propriétés du matériau désirées. Ceci peut être réalisé par l'introduction d'ajouts de frittage venant exalter certains chemins de diffusion ou encore grâce aux paramètres opératoires (taille des particules, température de frittage, ...).

I.D.3 Le frittage en phase liquide

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide [Bernache-Assolant et al, 2005]. Celui-ci peut apparaître par fusion non congruente d'un produit pur (cas du carbure de titane, TiC) ou grâce à l'introduction d'un ajout. Ce dernier peut consister en un composé à bas point de fusion ou bien en un constituant susceptible de réagir avec le composé à fritter (par exemple : formation d'un eutectique).

Dès sa formation, si la mouillabilité des particules par le liquide est suffisante, celui-ci se répartit uniformément dans le matériau et permet le réarrangement des particules, par capillarité [German et al, 2009]. La compacité de l'ensemble est ainsi augmentée. Cette étape sera d'autant plus rapide que la viscosité de la phase secondaire est faible et que sa mouillabilité est importante.

Suite à ce phénomène, un mécanisme de transport par dissolution-précipitation peut avoir lieu : une partie du solide se dissout dans la phase liquide et précipite préférentiellement au niveau des interfaces solide-liquide-gaz (figure I.19, point A). On a alors modification de la forme des grains dans le sens de leur rapprochement et donc d'une densification.

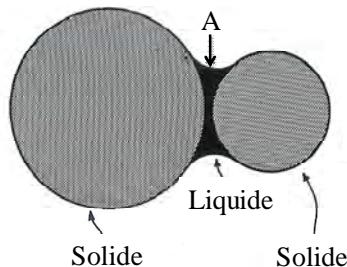


Figure I. 19 : Représentation schématique d'un ménisque liquide formé entre deux grains.

Les frittages en phase liquide et en phase solide peuvent être réalisés grâce à divers appareillages, les techniques les plus couramment rencontrées sont présentées dans la suite.

I.D.4 Les techniques de frittage

Le frittage traditionnel est généralement réalisé par chauffage résistif ou inductif et sans application de contraintes mécaniques. On parle alors de frittage naturel ou frittage libre. Malheureusement, la densification de certains matériaux par ce procédé est difficile, en raison des faibles cinétiques de diffusion, ou encore de la prédominance de mécanismes de grossissement de grains. Il est ainsi apparu de nombreux procédés dans le but d'accélérer ces cinétiques, de limiter la croissance granulaire et de permettre le frittage de céramiques réfractaires.

La plupart de ces procédés implique l'application de contraintes mécaniques au cours du traitement thermique. Parmi ces procédés, nous citerons plus particulièrement :

- Le pressage à chaud (Hot Pressing, HP) où le matériau à fritter est placé dans une enceinte où il est pressé de manière uniaxale au cours du frittage.
- La compaction isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP) et le frittage sous pression de gaz (Gas Pressure Sintering, GPS). Lors de ces procédés, la contrainte mécanique est appliquée de manière isotrope par l'intermédiaire d'un gaz. Dans le procédé HIP, l'échantillon est encapsulé préalablement au traitement et la contrainte est transmise par l'intermédiaire de cette enveloppe tandis que le procédé GPS implique l'application directe de la contrainte par le gaz environnant.
- Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) est la technique qui connaît le plus grand essor actuellement. Ce procédé se distingue du pressage à chaud par la source de chaleur utilisée (figure I.20). Le chauffage est réalisé par l'application d'un courant électrique (continu, pulsé ou alternatif) à travers l'enceinte de pressage et parfois à travers l'échantillon. De très importantes vitesses de montée en température (jusqu'à 1000 °C/min et plus) sont ainsi atteintes par effet Joule. L'application d'un champ électrique est par ailleurs supposée accélérer les vitesses de transfert de matière par des mécanismes d'électro-migration [**Munir et al, 2006**].

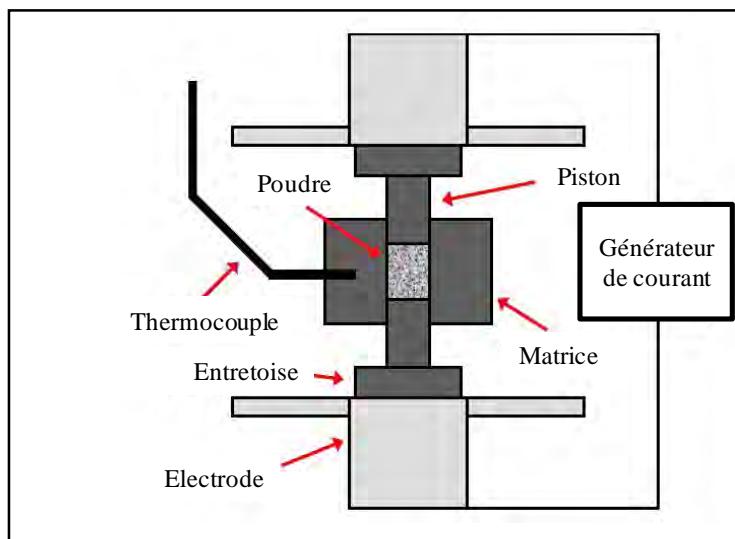


Figure I. 20 : Schéma d'une enceinte de frittage SPS.

Enfin, on citera une méthode originale qui pourrait se classer parmi les techniques de frittage naturel : le frittage par chauffage micro-ondes. L'échantillon y est chauffé par application d'un champ électromagnétique de fréquence comprise entre 1 et environ 300 GHz [**Katz, 1992**]. Les vitesses de montée en températures atteignables par ce procédé sont de l'ordre de plusieurs centaines de degré par

minute [Kass et al, 1997]. A l'instar du procédé SPS, les cinétiques de densification lors du frittage par chauffage micro-ondes se sont souvent révélées supérieures comparées à un frittage conventionnel. Cet « effet micro-ondes » a notamment été observé lors du frittage alumine (figure I.21) [Brosnan et al, 2003]. Grâce au chauffage micro-ondes, la température de début de frittage est réduite de 200 à 300 °C et la densité maximale est elle aussi obtenue à des températures inférieures de l'ordre de 250 °C.

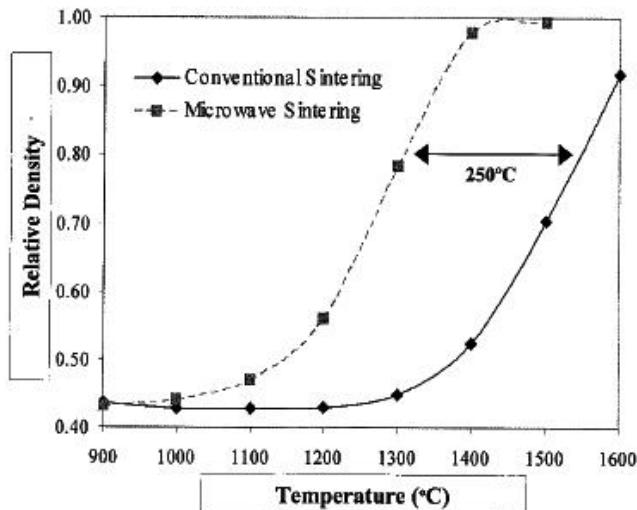


Figure I. 21 : Densité d'échantillons d'alumine obtenus par frittage micro-ondes et conventionnel [Brosnan et al, 2003].

Le travail développé dans ce mémoire concerne plus particulièrement le frittage du carbure de silicium appliqué à l'élaboration de fibres de SiC. Ce contexte limite les techniques de frittage pouvant être employées en raison d'un procédé de fabrication en continu projeté à long terme, si cette étude aboutit. Pour cela, les méthodes de densification employées ne peuvent comporter l'application de contraintes mécaniques. Le frittage naturel et par chauffage micro-ondes apparaissent alors comme les seules techniques adaptées.

I.D.5 Conclusions sur le frittage

Le frittage est un procédé complexe qu'il conviendra de maîtriser dans le but d'obtenir des pièces denses de carbure de silicium présentant la plus faible granulométrie possible. Pour cela, diverses techniques sont disponibles, la majorité d'entre elles faisant intervenir des contraintes mécaniques appliquées au matériau. Malheureusement, dans l'objectif ultime d'élaboration de fibres de SiC, il sera nécessaire de conserver des méthodes traditionnelles de frittage, sans contrainte mécanique.

L'un des objectifs majeurs étant de réaliser des pièces présentant une taille de grains la plus fine possible, le procédé devra être optimisé via l'étude des paramètres opératoires (Température, vitesse de montée en température, temps de palier, ...) ainsi que sur l'ajout éventuel d'éléments étrangers venant modifier l'évolution microstructurale du matériau.

Ce sujet a par ailleurs largement été étudié. La suite de ce chapitre présentera les études publiées sur le frittage du carbure de silicium, l'accent étant mis volontairement sur les études concernant le frittage libre.

I.E Le frittage du carbure de silicium

Le carbure de silicium, comme la plupart des carbures réfractaires, présente une densification moins aisée que celle de céramiques usuelles comme les oxydes métalliques (Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , ...). Le frittage du SiC a été expliqué selon diverses approches :

D'un point de vue thermodynamique, le frittage est un procédé par lequel les surfaces des poudres sont transformées en joints de grains. C'est ainsi l'excès d'énergie des surfaces et interfaces des poudres qui induit la densification par transport de matière [**Inomata, 1982**]. Une condition nécessaire pour permettre le frittage est donc que le gain énergétique du système, lors de la diminution globale de surface libre, soit suffisant [**Greskovitch et al, 1976**]. Si la condition est vérifiée, le transport par diffusion peut mener à une réduction de l'énergie du système par la formation de joints de grains, en lieu et place des surfaces libres.

La liaison Si-C dans le carbure de silicium possède un caractère fortement covalent, de l'ordre de 88% [**Biswas, 2009 (1)**]. Or, les énergies des joints de grains dans les matériaux covalents sont grandes. La densification se retrouve ainsi fortement ralentie en raison d'un gain énergétique trop faible lors du passage d'une interface solide-gaz vers une interface solide-solide.

D'un point de vue cinétique, la densification lors du frittage est permise grâce à la formation et la migration des défauts dans la structure du matériau. Hon et al. ont étudié la diffusion du silicium et du carbone dans le carbure de silicium [**Hon et al, 1979**], [**Hon et al, 1980**]. Ces études ont mis en évidence des coefficients de diffusion en volume de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le carbone et $\approx 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le silicium à 2000 °C. Ces valeurs demeurent trop faibles pour permettre le frittage du SiC, en raison notamment de la nature covalente de la liaison dans laquelle les éléments sont engagés. Le frittage du carbure de silicium seul, sans introduction d'ajouts de frittage venant exacerber ces vitesses de diffusion demeure ainsi difficilement réalisable.

On remarquera par ailleurs que le coefficient de diffusion du carbone dans le SiC est nettement supérieur à celui du silicium. La densification par frittage en phase solide du SiC sera ainsi limitée par la diffusion du silicium.

Enfin, le carbure de silicium possède une tension de vapeur relativement élevée aux températures de frittage (de l'ordre de 10^{-3} Pa à 2150 °C) [**Drowart et al, 1958**]. L'élimination de porosité en volume sera ainsi d'autant plus ralentie que le transport de matière se fera préférentiellement via des mécanismes d'évaporation-condensation, conduisant à une simple consolidation du matériau sans densification. Ceci sera d'autant plus vrai que les poudres utilisées sont fines, en raison de leur plus grande surface disponible.

La figure I-22 présente une morphologie typique obtenue lors de la densification de carbure de silicium, sans introduction d'ajouts de frittage [Ermer et al, 2001]. Le matériau est composé d'un « squelette » de zones densifiées entourées de larges porosités. La densification du matériau est limitée à hauteur d'environ 70% de la densité théorique du carbure de silicium massif. Un examen approfondi des joints de grains révèle par ailleurs la présence d'une couche intergranulaire amorphe très fine (quelques angströms) (figure I-23) [Kaneko et al, 1999]. Cette phase en surface des grains présente une composition proche d'oxycarbures de silicium $\text{SiO}_{0,1\pm 0,01}\text{C}_{0,93\pm 0,04}$.

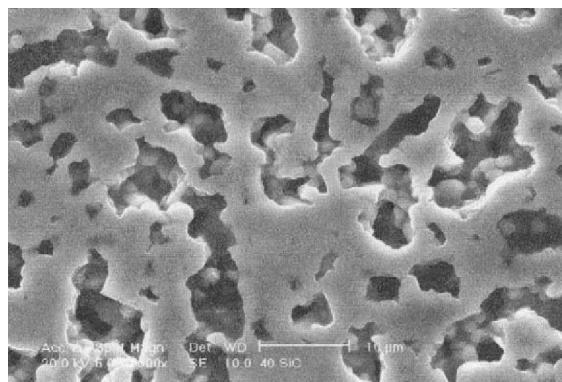


Figure I. 22 : Microstructure d'un carbure de silicium fritté sans ajouts [Ermer et al, 2001].

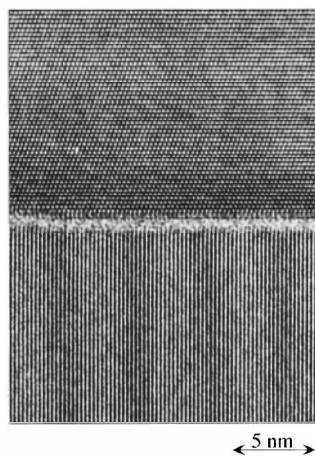


Figure I. 23 : Cliché haute résolution d'un joint de grains de carbure de silicium fritté sans ajout. Une interface désorganisée est observée [Kaneko et al, 1999].

Bien que complexe, l'obtention de pièces en carbure de silicium seul, par frittage en phase solide, s'est révélée possible pour des températures élevées et sous de fortes pressions [Kriegesman et al, 1986], [Maître et al, 2008]. Kriegesman et al. ont ainsi élaboré des pièces de SiC (α et β) grâce à des traitements thermiques entre 1900 et 2300 °C, sous des pressions allant de 100 MPa à 400 MPa. Plus récemment, Maître et al. ont élaboré des pièces denses par SPS à partir de poudres de SiC α nanométrique (70 nm), à 1950 °C sous 100 MPa. La microstructure obtenue est homogène et relativement fine (taille moyenne des grains de l'ordre de 500 nm) (figure I-24).

Le frittage du carbure de silicium pur étant exigeant vis-à-vis des paramètres opératoires à appliquer (hautes températures, hautes pressions), ce procédé est le plus souvent réalisé en présence de faibles quantités d'autres substances favorisant la densification. La suite de cette partie sera consacrée à l'étude du frittage du SiC en présence de ces ajouts. On distinguera les ajouts permettant un frittage en phase solide et ceux dont l'action passe par la présence d'une phase liquide. Par ailleurs, l'accent sera mis volontairement sur les études menées, d'une part, par frittage naturel (condition nécessaire pour l'élaboration de fibres) et d'autre part, sur le frittage en phase solide (pour des raisons que nous évoquerons ultérieurement). Le système cristallographique du SiC ayant une grande influence sur les matériaux obtenus, un court préambule sera dédié aux structures cristallines du carbure de silicium.

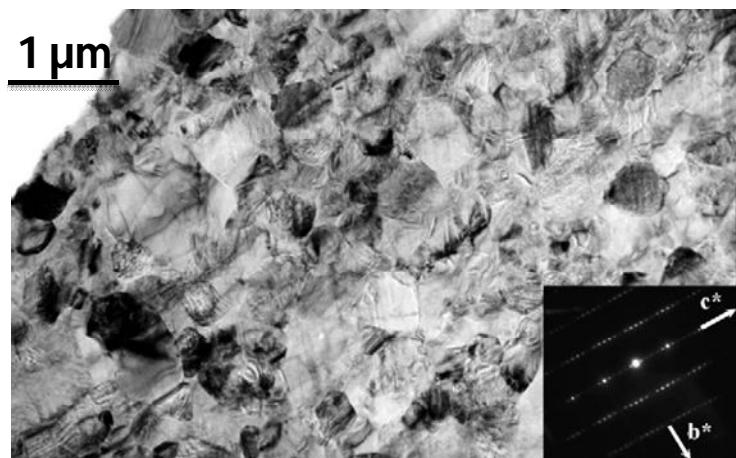


Figure I. 24 : Cliché haute résolution d'un SiC fritté par SPS, sans ajout [Maître et al, 2008].

I.E.1 Le carbure de silicium

Le carbure de silicium existe sous un peu plus de 170 structures cristallines différentes, ou polytypes [Gourbeyre, 2000]. Tous ces polytypes sont constitués d'empilement de bicouches composées d'un plan compact de silicium superposé à un plan de carbone. La maille élémentaire est constituée de tétraèdres CSi_4 ou SiC_4 . Les polytypes ne diffèrent que par la séquence d'empilement de ces tétraèdres. Les symétries les plus rencontrées sont la symétrie cubique (3C, structure blende), trois symétries hexagonales (2H, 4H, 6H) et une rhomboédrique (15R).

La nomenclature utilisée pour leur désignation est basée sur leur structure et leur séquence d'empilement (Notation de Ramsdell). La structure 3C traduit ainsi un empilement composé de trois couches de tétraèdres constituant le motif de base (ABCABC...), le tout sous la forme d'une structure cubique. De même, le SiC-2H possède une structure hexagonale composée d'empilement de type ABAB...

Le SiC-3C est aussi nommé SiC β tandis que les structures hexagonales et rhomboédriques sont nommées SiC α . Le SiC β est la forme stable thermodynamiquement à basse température. La

transformation de phase β vers le SiC 4H est située au dessus de 1800 °C tandis que la transition de vers le SiC 6H apparaît au dessus de 2100 °C [Bothara, 2007].

I.E.2 Frittage en phase solide du carbure de silicium

I.E.2.a Ajouts de frittage et mécanismes de densification

I.E.2.a.i En présence d'ajouts borés

La densification du carbure de silicium par frittage naturel a été démontrée dans les années 1970 par Prochazka [Prochazka, 1974], [Prochazka et al, 1975]. Dans ces travaux, du carbure de silicium β a été densifié grâce à l'introduction de carbone et de bore jusqu'à 2% pds. Une composition optimale en ajouts avait alors été fixée à 0,2-0,3% massique en bore, ce qui était attribué à une teneur légèrement supérieure à la limite de solubilité de cet élément dans le SiC. Plus tard, les composés du bore, tel que le carbure de bore (B_4C), se sont révélés tout aussi efficaces [Bocker et al, 1979], [Stutz et al, 1985]. En parallèle, d'autres études ont montré la possibilité de substitution des composés borés par de l'aluminium ou ses composés non oxydes (AlN, Al_4C_3 ,...) [Alliegro et al, 1956], [Bocker et al, 1979], [Tanaka et al, 1985] mais aussi par le beryllium et ses composés [Smoak, 1979].

Les tableaux I.3 et I.4 présentent une partie des études sur le frittage du SiC via l'introduction d'ajouts de bore ou de composés du bore. La majeure partie des résultats présentés ici concerne la densification de SiC par frittage naturel.

Les températures nécessaires pour la densification du carbure de silicium sont comprises globalement entre 1900 et 2200 °C. Il est toutefois possible d'obtenir des pièces denses pour des températures légèrement inférieures grâce à l'utilisation de méthodes de frittage sous pression (HP, SPS) [Maître et al, 2008].

Les taux d'ajouts optimum en bore, pour la densification du SiC, sont en général assez proches, quelles que soient les études, et compris entre 0,3 et 1% pds (figure I.25) [Datta et al, 2002 (2)], [Prochazka et al, 1975], [Stobierski et al, 2003 (2)]. Au-delà de cette composition optimale, la densité des échantillons frittés va diminuer légèrement. Toutefois, on notera que l'introduction de carbone libre, à hauteur de 2 à 4 % pds, dans le système est nécessaire pour l'efficacité du frittage naturel du carbure de silicium (figure I.26).

Par ailleurs, une importante croissance granulaire est mise en évidence à travers ces études. La taille des grains après densification est le plus souvent supérieure à deux micromètres [Hammering, 1989], [Tanaka et al, 2003]. Ce constat est malheureusement conservé lors de l'utilisation de nanopoudres, où la taille des grains croît d'un facteur supérieur à 100, jusqu'à atteindre des tailles comparables au frittage réalisé avec des poudres de taille submicronique [Datta et al, 2002 (2)], [Vassen et al, 1999].

Enfin, les techniques de frittage sous contrainte apparaissent comme les solutions les plus efficaces en termes de limitation de cette croissance granulaire, grâce à l'obtention de matériaux composés de grains de l'ordre du micromètre [Maître et al, 2008].

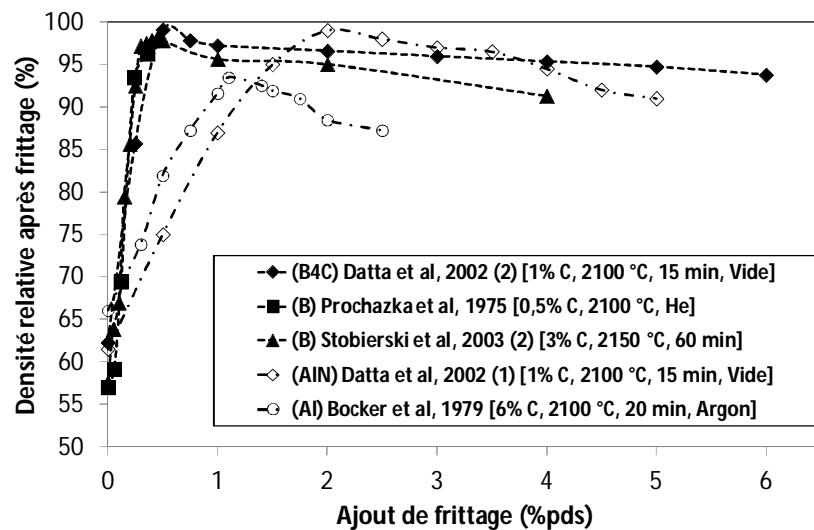


Figure I. 25 : Influence des ajouts de frittage lors de la densification du carbure de silicium.

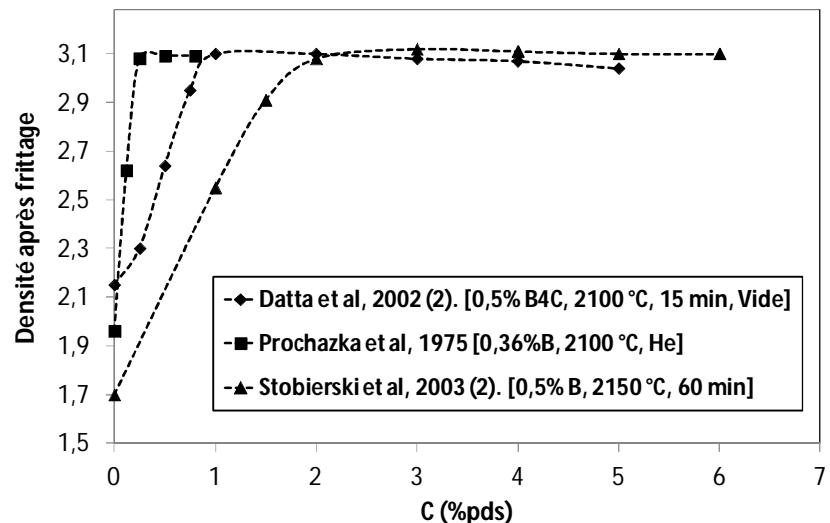


Figure I. 26 : Influence du taux de carbone libre sur la densification du carbure de silicium.

Référence	Poudre de SiC initiale		Additifs (%pds)	Protocole de frittage			Densité maximale (%TD)	Diamètre moyen des grains
	Polytype	Diamètre moyen		Type de frittage	Atmosphère	Température de frittage (°C) Temps (min) Vitesse de chauffe		
[Clegg, 2000]	Beta	94 nm	B (1%) + C (0,5-3 %)	Naturel	Argon (P_{atm})	2050 10°C/min	> 90	n.c
[Datta et al, 2002 (2)]	Alpha	37 nm	B_4C (0-6%) + C (0-5%)	Naturel	Vide (3 mBar)	2000 – 2100 15 min	> 98	5 – 7 µm
[Enomoto et al, 1980]	Beta	500 nm	B_4C (0,1 %) C	Naturel	Argon (P_{atm})	1900 60 min	> 95	n.c
[Ermer et al, 2001]	Alpha	200 nm	B (0,5%) + C (3%)	Sous pression (25 MPa)	Argon	2150	≈ 99	< 30 µm
[Hamminger, 1989]	Alpha	≈ 500 nm	B (1%) + C (1,5 – 6%)	Naturel	Argon	2100 15 min	n.c	1,4 à 11,6 µm
[Magnani et al, 2001]	Alpha	600 nm	B_4C (4%) + C (1%)	Naturel	Argon (P_{atm})	1950 – 2200 30 min (22 °/min)	96	> 10 µm
[Maitre et al, 2008]	Alpha	70 nm	B_4C seul Ou B et C	SPS (40 à 100 MPa)	Vide (6< $P(Pa)$ <14)	1850 – 1950 5 min (100 °/min)	> 98	1 µm avec le B > 2 µm avec le B_4C
[Prochazka 1974]	Beta	130 nm	B (0-0,36%) + C (0-0,5%)	Naturel	Hélium (P_{atm})	2100	> 96	n.c

Tableau I. 3 : Etudes sur le frittage en phase solide du carbure de silicium, à l'aide d'ajouts de frittage borés (n.c = non communiqué).

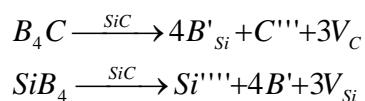
Référence	Poudre de SiC initiale		Additifs (%pds)	Protocole de frittage			Densité maximale (%TD)	Diamètre moyen des grains
	Polytype	Diamètre moyen		Type de frittage	Atmosphère	T _{frittage} (°C) Temps (min) Vitesse de chauffe		
[Stobierski et al, 2003 (2)]	Alpha	550 nm	B (0-4%) + C (3%)	Naturel		2150 60 min (10°/min)	> 95	> 2 µm
[Stutz et al, 1985]	Beta	0,01 – 1 µm	B (0,5 %) + C (1,5%) Al (1%) + C (2%)	Naturel	Argon (20 kPa)	2100 1h (30 °/min)	97 (avec B) 87 (avec Al)	n.c
[Tanaka et al, 2003]	Alpha	760 nm	B (2,5% vol) + C (3%) + 5% vol : CaB ₆ , CrB, LaB ₆ , MoB, NbB ₂ , TaB ₂ , TiB ₂ , VB ₂ , WB, YB ₆ , ZrB	Naturel	Argon (P _{atm})	1800 – 2200 30 min (10 °/min)	> 95 (MoB, NbB ₂ , TaB ₂ , TiB ₂ , VB ₂ , WB, ZrB ₂) < 85 (CaB ₆ , CrB, LaB ₆ , YB ₆)	> 2 µm
[Vassen et al, 1999]	Beta	20 nm	B ₄ C (1%) + C (3%)	Naturel		2000 – 2100 1h	85 - 89	2 – 5 µm
[Williams et al, 1984]	Alpha Beta	1,6 µm 1,1 µm	B (0,5 %) + C (2,8 %)	Naturel	Argon/He (87,5/12,5%) (P _{atm})	2000 – 2300 20 min (12 °/min)	> 95	> 10 µm
[Yoshimura et al, 2002]	Alpha Beta	500 500	B ₄ C (0,4%) + C (≈ 1,8%)	Naturel	Argon (P _{atm})	1950 – 2250 30 min (8 °/min)	> 98	> 5 µm

Tableau I. 4 : Suite des études sur le frittage en phase solide du carbure de silicium, à l'aide d'ajouts de frittage borés (n.c = non communiqué).

Bien que le frittage du carbure de silicium constitue un sujet traité dans de nombreuses études, les mécanismes intervenant au cours de la densification restent très discutés, notamment en ce qui concerne le rôle du bore [Maddrell, 1987].

Selon l'hypothèse la plus répandue, il existe un domaine de solubilité du bore dans le SiC. Le bore est ainsi supposé se substituer à la fois au carbone et au silicium [Tajima et al, 1982 (1)]. On notera toutefois que les sites Si sont à priori plus favorables pour le bore.

Lorsque cet élément entre dans un site de type C, le composé SiB_4 est susceptible de se former. Au contraire, lorsque le bore se substitue à un site de type Si, le composé B_4C est susceptible de se former. Ces substitutions sont accompagnées de créations de défauts dans la structure du SiC, selon le mécanisme suivant [Datta et al, 2002 (1)] :



La création de lacunes dans le matériau va ainsi être accompagnée d'une augmentation des mobilités du carbone et surtout du silicium, qui est l'espèce limitante. Les données concernant la limite de solubilité du bore dans le SiC demeurent néanmoins très contradictoires. La solubilité a été annoncée à hauteur de 0,5% pds à 2200 °C tandis que l'on peut retrouver des valeurs de seulement 0,1% pds à 2500 °C [Datta et al, 2002 (2)].

Une autre hypothèse suppose que le bore modifie les propriétés du joint de grains du carbure de silicium. Par son action, l'énergie de ces joints de grains s'en retrouve diminuée, le gain énergétique du système lors du frittage est augmenté [Prochazka, 1974]. Cette supposition est appuyée par une étude plus récente montrant en effet la présence de carbure de bore au niveau des joints de grains, impliquant une ségrégation de ce composé [Gu et al, 1999]. Les tensions de surface aux joints de grains et aux interfaces solide-vapeur γ_{GB} et γ_{SV} sont reliées par la relation suivante, dans le cas d'une porosité entourée de trois grains (figure I.27) [Haussonne et al, 2005] :

$$\gamma_{\text{GB}} = \gamma_{\text{SV}} \cos(\theta/2) \quad (\text{I.5})$$

Des mesures directes des angles dièdres θ ont été réalisées sur des SiC frittés à 1900 °C à l'aide de carbone et de bore ainsi que sur des échantillons non dopés [Greskovitch et al, 1976]. Les variations mesurées demeurent néanmoins beaucoup trop faibles pour valider l'hypothèse de Prochazka.

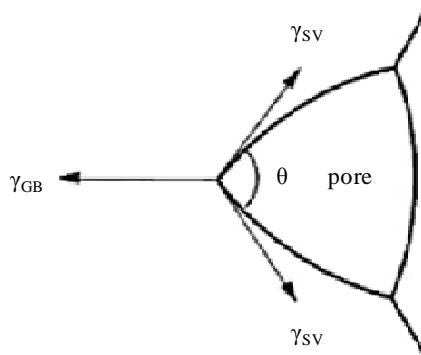


Figure I. 27 : Forme d'équilibre dans un solide polycristallin et angle dièdre [Haussonne et al, 2005].

Enfin, Stobierski et collaborateurs ont proposé un modèle cinétique où le bore, en présence de carbone, forme une phase liquide entraînant une augmentation des mobilités du silicium et du carbone, grâce à des mécanismes de mise en solution/précipitation [Stobierski et al, 2003 (1)]. Cependant, les données cinétiques et microstructurales sont restées insuffisantes pour en tirer de réelles conclusions. Une étude plus récente pourrait néanmoins corroborer cette hypothèse [Maître et al, 2008]. Les auteurs ont en effet mis en évidence l'existence d'une phase vitreuse borosilicatée lors du frittage SPS de SiC à l'aide de B₄C (figure I.28). La présence de cette phase serait causée par la dissolution de l'ajout au contact de la silice en surface du SiC (aucun teneur en carbone libre n'est introduite).

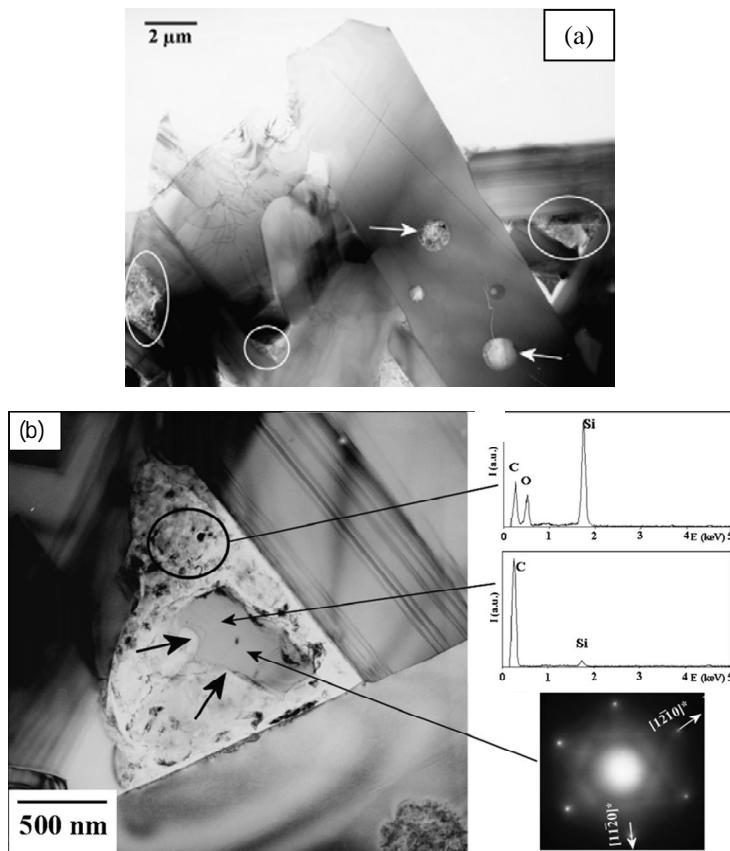
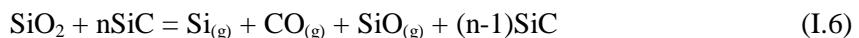


Figure I. 28 : Clichés de microscopie en transmission d'un SiC fritté par SPS à 1950 °C, sous 100 MPa, à l'aide d'ajout de B₄C. (a) La présence d'une phase secondaire aux joints triples (cercles) et sous forme d'inclusions (flèches) est observée. (b) Vue d'ensemble d'une zone en présence de phase secondaire et spectres EDS associés [Maître et al, 2008]

Cependant, ce phénomène n'a pas pu être observé dans le cas d'ajouts de bore et de carbone. Il a ainsi été conclu que les mécanismes de frittage pourraient être différents lors de l'utilisation de B₄C (création de phase liquide) et de bore (frittage en phase solide par le volume ou les joints de grains).

Le rôle du carbone dans le frittage du carbure de silicium semble quant à lui beaucoup mieux cerné. La nécessité d'introduire du carbone libre dans le système est probablement liée à sa capacité à éliminer les oxydes naturellement présents en surface des poudres. En effet, en absence de carbone libre, le carbure de silicium va avoir tendance à réagir selon la réaction :



On a alors formation d'espèces gazeuses, en particulier de monoxyde de silicium, qui va favoriser la diffusion du silicium à travers la phase gazeuse et donc favoriser des mécanismes de diffusion par évaporation-condensation, qui correspondent à des mécanismes non densifiant. Par ailleurs, cette réaction doit être accompagnée de fractures des liaisons interparticules. Il en découle un grossissement de grains important [Clegg, 2000]. Ceci est mis en évidence lors d'études sur l'influence du carbone sur le frittage du SiC (figure I-29). En absence de carbone libre dans le système, la densification du matériau n'a pas lieu (figure I.29-a). Les tailles des porosités vont au contraire avoir tendance à augmenter dès 1600 – 1700 °C (figure I.29-b).

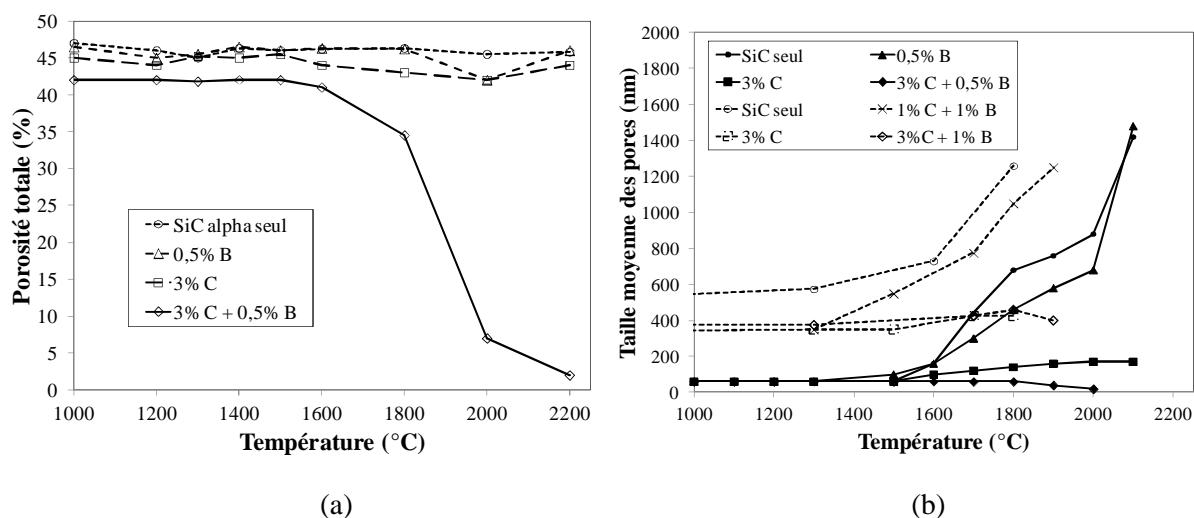


Figure I. 29 : Evolution au cours du traitement thermique d'une poudre de SiC (a) de la porosité et (b) de la taille moyenne des porosités en fonction de la température et des ajouts de frittage [Clegg, 2000], [Stobierski et al, 2003 (1)].

Lors de l'introduction de carbone libre, les composés volatils de type Si et SiO se retrouvent liés chimiquement dans le SiC par la réaction :



Cette réaction ayant lieu avant la réaction (I.6) (vers 1500 °C), on a alors uniquement présence de CO en phase gazeuse. Cette présence est supposée bénéfique pour le frittage car la vitesse de diffusion du silicium dans le carbure de silicium, sous atmosphère carbonée, est beaucoup plus importante [Hon et al, 1979], [Hon et al, 1980], [Van Rijswijk et al, 1990]. Le coefficient de diffusion du Si dans le SiC est de l'ordre de 10^{-14} cm²/s à 2000 °C et se retrouve augmenté d'environ quatre ordres de grandeur en atmosphère riche en carbone (figure I-30). L'élément limitant au niveau de la diffusion devient ainsi le carbone.

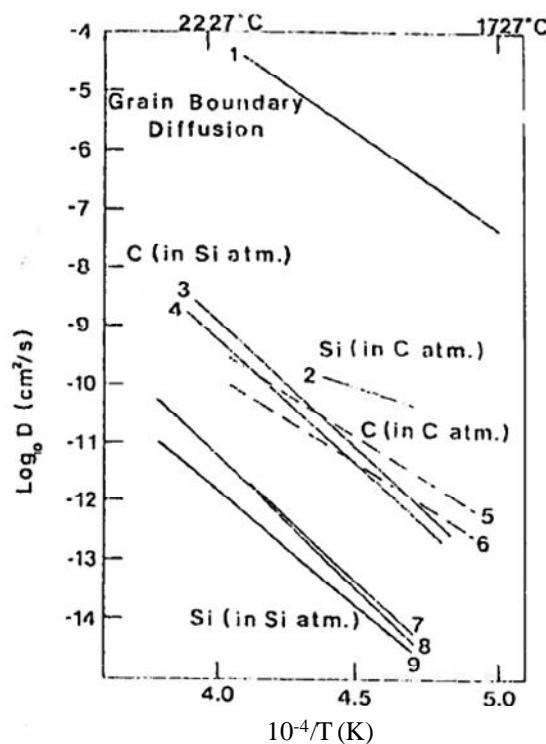


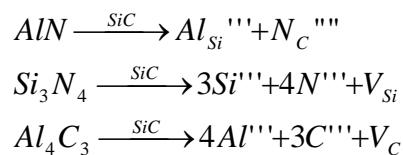
Figure I. 30 : Coefficients de diffusion du silicium et du carbone dans le SiC en fonction de l'atmosphère. La droite 1 correspond à la diffusion à travers les joints de grains dans un polycristal. Les autres droites correspondent à une diffusion en volume dans le SiC α (lignes 2, 4, 5, 6 et 8) ou dans le SiC β (lignes 3 et 7) [Van Rijswijk, 1990].

I.E.2.a.ii En présence d'aluminium

Le tableau I-5 regroupe une partie des études publiées sur le frittage du SiC à l'aide d'ajouts à base d'aluminium. Les températures de frittage libre utilisées restent du même ordre de grandeur qu'avec les ajouts borés (2000 – 2100 °C). On appréciera cependant l'influence de la taille des particules car la température nécessaire à la densification du SiC est de l'ordre de 2400 °C avec des poudres de taille voisine de 70 µm [Alliegro et al, 1956]. La quantité d'ajouts nécessaire à la densification complète du SiC y est cependant supérieure (figure I-25). Des densités de l'ordre de 95%TD sont en effet impossibles à atteindre sans introduction d'Al ou d'AIN de l'ordre de 1 à 2 %pds.

On notera par ailleurs que les valeurs de densité obtenues avec ce type d'ajouts semblent très dépendantes des paramètres opératoires (atmosphère de frittage, poudre de SiC, ...). Ainsi Datta et al. ont densifié, sous vide partiel (3 mBar), du carbure de silicium alpha à hauteur de 99% grâce à l'ajout de 6% massique de nitride d'aluminium tandis que d'autres auteurs n'ont pas dépassé 85% après frittage à 2050°C sous argon [Bocker et al, 1979], [Datta et al, 2002 (1)], [Stutz et al, 1985]. La croissance granulaire est une nouvelle fois inévitable. Des tailles de grains relativement faibles ont néanmoins été obtenues en frittage sous contrainte (500 nm), à partir d'une poudre de 370 nm, mais grâce à une importante quantité de nitride d'aluminium (25 à 50 %pds) [Li et al, 1998].

Le rôle de l'aluminium, ou de ses composés, reste lui aussi discutable, en raison des faibles quantités de données disponibles dans la bibliographie. Le nitride d'aluminium forme avec le carbure de silicium une solution solide en large proportion, bien que leurs vitesses d'interdiffusion soient particulièrement lentes [Mandal et al, 2001]. La solubilité de l'AIN dans le SiC α a été reportée pour des valeurs supérieures à 20% tandis qu'elle se limite à des valeurs de l'ordre de 1 à 2% dans le système cubique β [Zangvil et al, 1988]. Par ailleurs, le carbure de silicium et le nitride d'aluminium conserve leur stoechiométrie dans cette solution solide, sous la forme $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$, l'aluminium occupant les sites du silicium et l'azote occupant les sites du carbone [Li et al, 1998]. Il est supposé que l'efficacité de l'AIN pour le frittage du SiC est liée à cette solution solide. Lorsque l'aluminium occupe un site du silicium, le composé Al_4C_3 est susceptible de se former. De même, lorsque l'azote occupe un site du carbone, le composé Si_3N_4 est susceptible de se former. Ces substitutions sont, à l'instar du cas du bore, accompagnées de créations de lacunes dans le SiC [Datta et al, 2002 (1)] :



Cette création de lacunes dans le matériau va ainsi être accompagnée d'une augmentation des mobilités des éléments C et Si dans le volume, d'où une densification accélérée.

Le rôle de l'aluminium dans le frittage du SiC paraît quant à lui légèrement différent. La solubilité de l'Al a elle aussi été étudiée et a été évaluée à environ 1% pds dans le SiC 4H [**Tajima et al, 1982 (2)**]. Cette valeur est bien inférieure à celle reportée pour l'AlN. Par ailleurs, la densification du SiC nécessite l'introduction de quantités d'ajout d'aluminium supérieures à sa limite de solubilité (figure I-25) [**Biswas, 2009 (1)**]. Bien qu'une partie de l'Al introduit semble s'évaporer au cours du traitement thermique, une ségrégation de cet élément a été observée au niveau des joints de grains du carbure de silicium [**Tajima et al, 1982 (1)**]. Il est ainsi supposé que l'aluminium, via cette ségrégation, modifie l'énergie des joints de grains γ_{GB} . Le gain énergétique du système, lors de l'élimination des surfaces libres étant augmenté, la diffusion des éléments est susceptible d'être accélérée.

Enfin, certains travaux traitent du frittage du carbure de silicium à l'aide d'ajouts simultanés de composés borés et de composés à base d'aluminium (tableau I-6). Ceux-ci mettent en évidence une augmentation des cinétiques de densification grâce à ces ajouts ainsi qu'un abaissement des températures de frittage [**Cao et al, 1996**], [**Kueck et al, 2008**], [**Stutz et al, 1985**]. Cependant, des observations de phases de type $Al_8B_4C_7$ aux joints triples ($T_f = 1800$ °C) laissent envisager des mécanismes de frittage par diffusion à travers une phase liquide [**Shinozaki et al, 1985**].

Référence	Poudre de SiC initiale		Additifs (%pds)	Protocole de frittage			Densité maximale (%TD)	Diamètre moyen des grains
	Polytype	Diamètre moyen		Type de frittage	Atmosphère	Température de frittage (°C) Temps (min) Vitesse de chauffe		
[Alliegro et al, 1956]	Alpha Beta	< 75 µm	Al, Fe, Li, Ca, Cr, Zr, B	Sous pression (70 MPa)	n.c	≈ 2450 10 min	94 (SiC alpha) 99 (SiC beta)	n.c
[Bocker et al, 1979]	Alpha	110 nm	Al, AlN, Al ₄ C ₃ , Al ₂ O ₃ + C (6%)	Naturel	Argon (P _{atm})	2050 – 2100 20 min (23 °/min)	93 (Al) ≈ 76 (AlN-Al ₄ C ₃) 73 (Al ₂ O ₃)	5-10 µm
[Datta et al, 2002 (1)]	Alpha	37 nm	AlN (0-5%) + C (0-5%)	Naturel	Vide (3 mBar)	2050 15 min	> 98	5 – 7 µm
[Li et al, 1998]	Alpha	370 nm	AlN (25-50%)	HIP (200 MPa)		1850 2h	99	0,5-1,3 µm
[Mandal et al, 2001]	Beta	< 150 nm	AlN (0 – 25%)	Sous pression de gaz	Azote (6 bar)	1700 – 1950 1h (20 °/min)	> 90	n.c
[Tajima et al, 1982 (2)]	Alpha		Al (1,1%) + C (2%)	Naturel	Argon (P _{atm})	2100 20 min	n.c	n.c

Tableau I. 5 : Etudes sur le frittage en phase solide du carbure de silicium, à l'aide d'ajouts de frittage à base d'aluminium (n.c = non communiqué).

Référence	Poudre de SiC initiale		Additifs (% pds)	Protocole de frittage			Densité maximale (% TD)	Diamètre moyen des grains
	Polytype	Diamètre moyen		Type de frittage	Atmosphère	T _{frittage} (°C) Temps (min) Vitesse de chauffe		
[Cao et al, 1996]	Beta	1,2 µm	Al (1-6%) + B (0,6%) + C (4%)	Sous pression (50 MPa)	Argon	1700 – 1950 15 min à 4 h	99	> 1 µm
[Kueck et al, 2008]	Beta	270 nm	Al (3%) + B (0,6%) + C (2%)	Naturel	Azote + Argon (P _{atm})	1900 5h (N ₂) + 4h (Ar)	95	≈ 10 µm
[Shinozaki et al, 1985]	Beta	0,6 µm	B (1,2%) + Al (1,5%) + C (4%)	Naturel	Ar (87%) + He (13%) (P _{atm})	1800 – 2000 30 min (20 °/min)	n.c	n.c
[Stutz et al, 1985]	Beta	0,01 – 1 µm	B (0,5 %) + C (1,5%) Al (1%) + C (2%)	Naturel	Argon (20 kPa)	2100 1h (30 °/min)	97 (avec B) 87 (avec Al) 97 (avec B et Al)	n.c
[Tanaka et al, 1985]	Beta	≈250 nm	Al (0-0,5%) + B (0-0,25%) + C (2%)	Naturel	Argon (P _{atm})	2100 1h	97	n.c
[Zhou et al, 1999]	Alpha Beta	450 nm 300 nm	Al ₄ C ₃ (2,04%) + B ₄ C (0,39%) + C (1,77%)	SPS (47 MPa)	Argon	1700 10 min (100°/min)	99	> 2,5 µm

Tableau I. 6 : Etudes sur le frittage en phase solide du carbure de silicium, à l'aide d'ajouts de frittage de composés à base de bore et d'aluminium (n.c = non communiqué).

I.E.2.b **Evolutions microstructurales lors du frittage du carbure de silicium**

Les études sur le frittage du SiC en phase solide sont nombreuses. Elles se démarquent par l'utilisation de différents paramètres opératoires tels que la nature de la poudre initiale (β ou α), sa taille initiale, la température de frittage, la nature et la quantité d'ajouts introduits, le temps de maintien à température de frittage, etc. Chacun de ces paramètres influence la microstructure du matériau fritté de façon plus ou moins importante. Malgré le nombre élevé de ces paramètres opératoires, les grandes lignes d'évolutions microstructurales peuvent être tirées :

Premièrement, le frittage libre, en phase solide, du carbure de silicium conduit à une importante croissance granulaire. La conservation de la taille de la poudre initiale est ainsi devenue un enjeu important, notamment en raison des poudres de plus en plus fines utilisées. La figure I-31 présente l'évolution de la taille des grains observée lors de différentes études sur ce frittage. La taille des grains après densification atteint généralement des valeurs d'un, voire plusieurs ordres de grandeur au dessus de la taille initiale des poudres. Les frittages sous pression (SPS, HIP, HP) permettent cependant de réduire cette croissance en raison des vitesses de montée en température plus élevées et des températures nécessaires à la densification supposées plus faibles. Vassen et al. ont ainsi élaboré un SiC fritté à 1650 °C, sous pression (350 MPa), présentant une taille moyenne de grains de l'ordre de 100 nm contre une taille supérieure à 3 microns pour le même matériau fritté sans pression, à 2100 °C [Vassen et al, 1999].

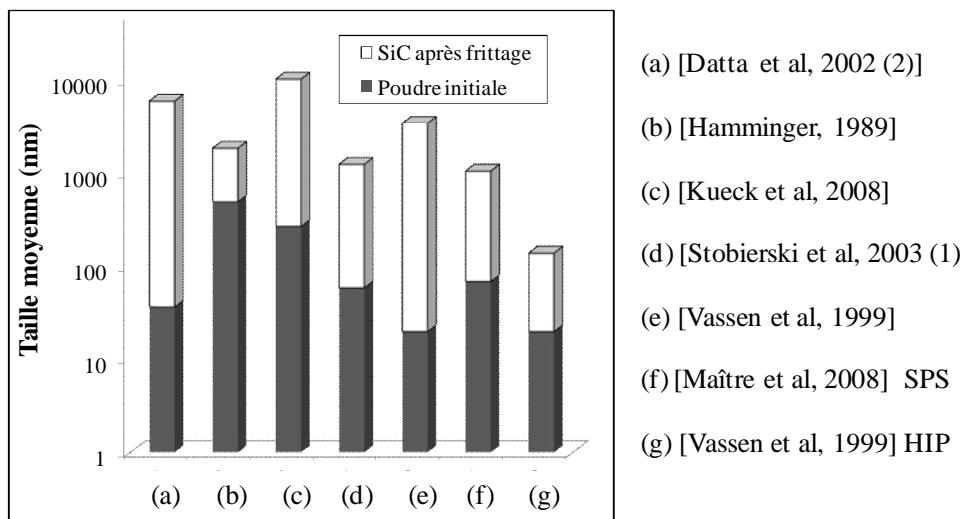


Figure I. 31: Evolution de la taille des grains observée après frittage du SiC.

Deuxièmement, en raison des températures élevées nécessaires pour le frittage, le carbure de silicium va subir des transformations de phases qui vont avoir une influence remarquable sur la microstructure finale du matériau. Deux cas sont à distinguer suivant la nature de la poudre de SiC initiale (figure I-32) :

- Lors du traitement thermique d'une poudre hexagonale (6H le plus souvent), la densification est généralement accompagnée d'une transformation très partielle du système 6H vers le 4H dès 2000°C (figure I.32-a). La microstructure du matériau est composée de grains de forme allongée, liée à la croissance dirigée du système hexagonal (figure I.33-a) [Weimer, 1992];
- Lors du frittage d'une poudre de système cubique (3C), la densification est accompagnée d'une croissance exagérée des grains de SiC (figure I.33-b). Cette morphologie est à relier à la transformation du système β vers le système α qui se produit pour des températures de frittage supérieures à 1800 °C (figure I.32-b). Cette transition a été étudiée en détail. D'une manière empirique, il a été démontré que celle-ci est régie par des phénomènes de surface [Kistler-De Coppi et al, 1986]. En effet, pour des poudres de grandes surfaces spécifiques ($18,7 \text{ m}^2/\text{g}$, $\Phi_{\text{grains}} \approx 100 \text{ nm}$), la transformation du SiC 3C vers le système hexagonal est observée après traitement thermique à 2200 °C sous argon. Cependant, lors de l'utilisation d'une poudre de faible surface spécifique ($0,006 \text{ m}^2/\text{g}$, $\Phi_{\text{grains}} \approx 300 \mu\text{m}$), le système cubique est conservé après ce même traitement thermique. Par ailleurs, des calculs basés sur des aspects thermodynamiques ont montré que les interfaces SiCa/SiC β possèdent des énergies dépendant des orientations cristallographiques des grains [Heuer et al, 1978], [Mitchell et al, 1978]. En particulier, l'énergie d'interface $\{111\}_\beta/(0001)_\alpha$ est bien plus faible que d'autres orientations aléatoires. En conclusion, la transition du système cubique vers le système hexagonal est accompagnée d'une croissance dirigée du SiC α selon la direction $\{111\}$ du SiC β , d'où l'apparition des plaquettes de SiC α [Ogbuji et al, 1978 (1) et (2)].

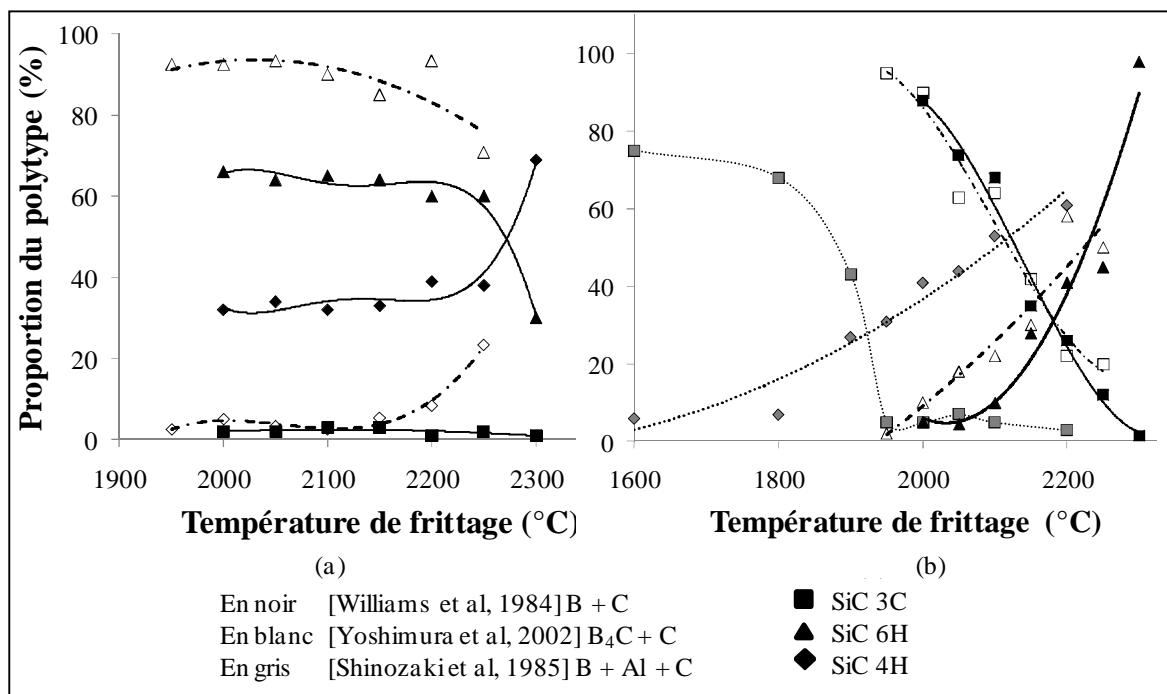


Figure I. 32 : Transformations de phase de poudres de carbure de silicium en fonction de la température de frittage.
 (a) SiC α ; (b) SiC β .

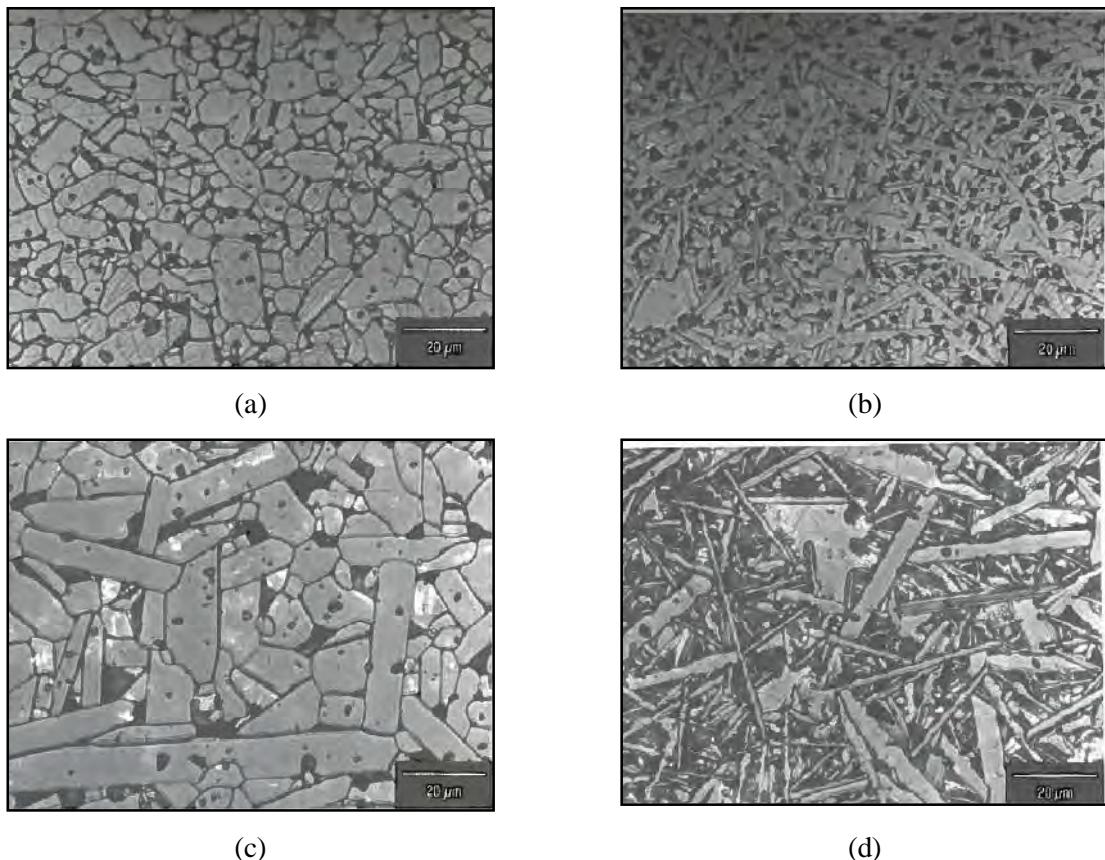


Figure I. 33 : Evolution microstructurale du carbure de silicium suite au frittage à 2150 °C pendant une heure. A gauche, SiC α ; à droite SiC β . Tous les échantillons contiennent 1% pds B₄C + 3% pds C. Les matériaux (c) et (d) contiennent également 1% pds Al [Weimer, 1992].

Les ajouts de frittage introduits dans le système vont eux aussi influencer la microstructure du matériau, notamment via une action sur les transformations de phases. L'introduction de bore est supposée stabiliser la présence du SiC 6H [**Kistler-De Coppi et al, 1986**]. Par ailleurs, sa présence augmente la croissance discontinue des grains de SiC. Cet effet a été mis en évidence lors d'ajouts croissants de bore (0 à 4 %pds) dans le système avant frittage à 2150 °C pendant 60 minutes d'une poudre de SiC [**Stobierski et al, 2003 (2)**] (figure I.34).

L'aluminium va quant à lui stabiliser la présence du polytype 4H [**Shinozaki et al, 1985**]. La température de transition du SiC β vers le SiC α est ainsi abaissée d'environ 200 °C lors d'ajout d'aluminium en complément de bore (figure I.32-b). Il en résulte une microstructure composée d'un nombre plus important de plaquettes de SiC (figure I.33-c et d). Ce phénomène semble être aussi observé lors de l'ajout d'AlN. Un diagramme de phase approximatif a été déterminé, mettant en relief la transformation du système cubique dès 1800 °C [**Zangvil et al, 1988**].

Enfin, une réduction de la taille des grains est observée lors de l'introduction d'un excès de carbone libre vis-à-vis de la réaction I.7 (figure I.35). Le grossissement de la taille des grains étant lié à la mobilité des joints de grains dans le matériau, il est supposé que celle-ci est limitée par un effet

d'ancrage du carbone [Clegg, 2000], [Hamminger, 1989]. Hamminger a ainsi réduit la taille des grains d'un facteur 6 en passant de 1 à 5 %pds de carbone libre introduit avant frittage.

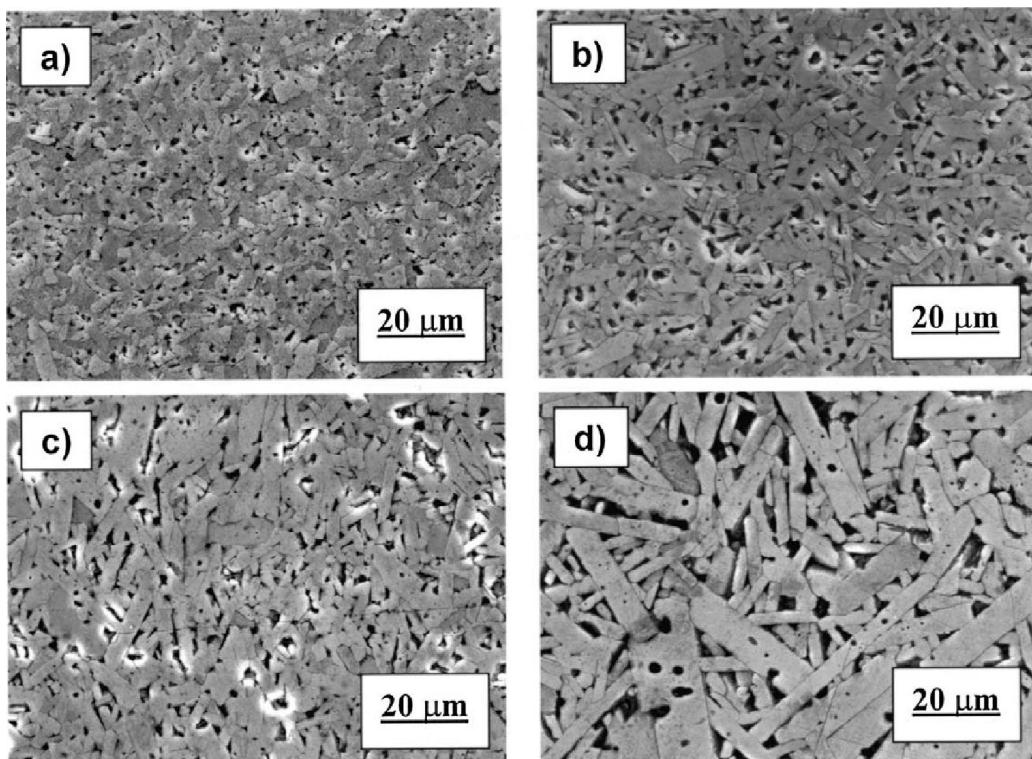


Figure I. 34 : Evolution microstructurale du carbure de silicium en fonction de la teneur en bore, suite au frittage à 2150 °C pendant une heure. (a) 0,5%pds ; (b) 1%pds ; (c) 2%pds ; (d) 4%pds. Tous les échantillons contiennent 3%pds de carbone libre [Stobierski et al, 2003 (2)].

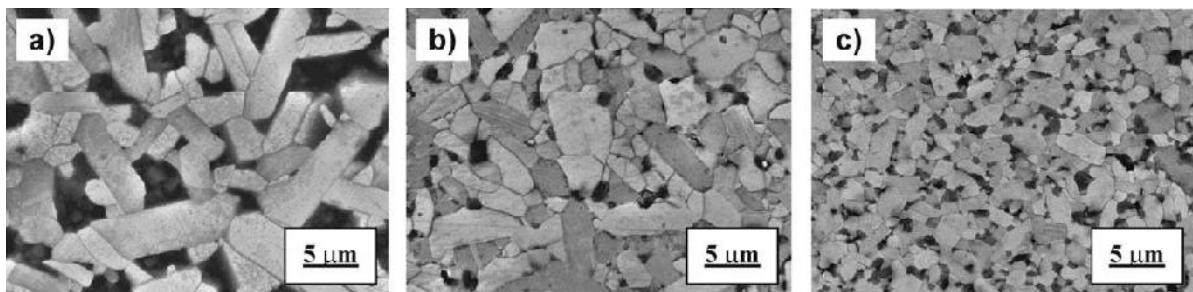


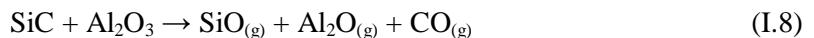
Figure I. 35 : Influence de la quantité de carbone libre sur la microstructure du SiC fritté à 2150 °C pendant une heure. (a) 1%pds ; (b) 4%pds ; (c) 16%pds. Tous les échantillons contiennent 0,5%pds de bore. [Stobierski et al, 2003 (1)].

Le frittage en phase solide du carbure de silicium est rendu compliqué par les hautes températures nécessaires pour la densification (> 2000 °C). La difficulté d'obtention de matériaux présentant une microstructure homogène est de plus difficile, la transition du SiC cubique vers le SiC hexagonal ayant lieu à ces températures. C'est ainsi que de nombreux travaux se sont tournés vers l'obtention de SiC dense à des températures inférieures, via des mécanismes de frittage en phase liquide

I.E.3 Frittage en phase liquide du carbure de silicium

Au cours des années 1970, le frittage en phase liquide a été reconnu comme un procédé original de densification du carbure de silicium, permettant le contrôle de sa structure [Lange et al, 1975]. Ce frittage a été réalisé grâce à des ajouts d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Celui-ci forme un eutectique avec le SiO_2 en surface des poudres à des températures de l'ordre de 1600 °C. La création d'une phase liquide rend possible le réarrangement des particules et augmente considérablement la vitesse de densification du matériau, via des mécanismes de dissolution - précipitation. Par ce biais, la nécessité des hautes températures rencontrées lors du frittage en phase solide est en partie évitée. La croissance exagérée des grains est de ce fait moins nette.

Cependant, l'utilisation d' Al_2O_3 seule a été freinée en raison de sa réaction avec le carbure de silicium [Vargas-Gonzales, 2009] :



En effet, les espèces gazeuses créées par cette réaction sont supposées être piégées dans les porosités fermées en fin de frittage. La fin de densification s'en retrouve ainsi ralenti.

La réalisation du frittage sous atmosphère N_2 , dont une partie de l'azote se retrouve dans la phase vitreuse se traduit par une augmentation de la température de ramollissement et de la viscosité de la phase intergranulaire [Suzuki et al, 2005 (1)]. Cette variation permet une réduction des pertes de masse liées à la réaction I.8 mais est contrebalancée par la nécessité d'une température supérieure pour la densification, la diffusion étant elle aussi ralenti [Nader et al, 1999] ; [Kim et al, 1999 (1)].

Par la suite, de nombreux ajouts différents ont été testés avec succès afin de réduire la température de frittage. L'introduction simultanée d'oxydes de terre rare avec Al_2O_3 constitue la majorité de ces ajouts [Biswas, 2009 (2)]. Le système le plus étudié demeure sans aucun doute le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [Kim et al, 1999 (2)], [Xu et al, 2001], [Yoon et al, 2010] ou encore $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ [Kim et al, 2006], [Lee et al, 2004], [Zhan et al, 2000]. Al_2O_3 et Y_2O_3 forment un liquide eutectique dès 1816 °C et constituent donc un ajout de choix pour le frittage du SiC. Lors de ce frittage, le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ est introduit généralement à hauteur de 5 à 15% massique. Après refroidissement, la microstructure du carbure de silicium fritté est composée de grain de SiC allongés et de phases secondaires de type Al_2O_3 et YAG (Yttrium Aluminum Garnett, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) (figure I.36) [Deshpande et al, 2001], [Padture, 1994], [Sigl et al, 1993]. Par la formation de cette microstructure, le comportement mécanique du matériau s'en retrouve amélioré. La présence de cette phase secondaire favorise en effet des mécanismes améliorant la ténacité, tels que la déviation de fissures [Biswas, 2009 (2)]. Par ailleurs, la force de liaison entre les grains dans de tels matériaux privilégie la propagation des fissures par ces joints de grains. La ténacité s'en retrouve d'autant plus améliorée. Enfin, de nombreux articles de la bibliographie font état d'une ténacité augmentée grâce à la formation de plaquettes de SiC [Kim et al, 1997], [Kim et al, 1999 (2)], [Zhan et al, 2001]. Des valeurs de ténacité

à rupture allant généralement de 2 à 9 MPa.m^{1/2} sont ainsi rapportées grâce à des modifications microstructurales.

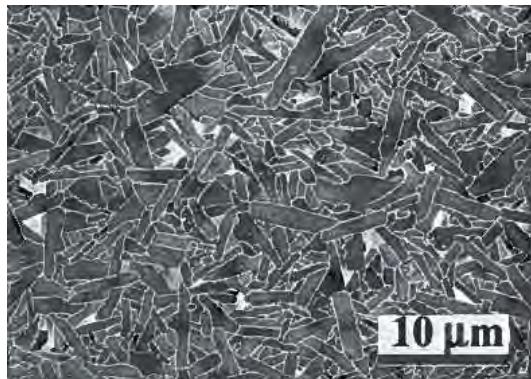


Figure I. 36 : Cliché MEB d'un échantillon fritté en phase liquide (20% vol YAG) à 1950 °C pendant une heure [Xu et al, 2001].

Plus récemment, le nitre d'aluminium (AlN) a suscité l'intérêt des chercheurs. Son introduction, accompagnée d'Al₂O₃ et/ou d'Y₂O₃ modifie la microstructure du SiC, après frittage sous pression d'N₂ [Ortiz et al, 2002], [Suzuki et al, 2005 (2)]. En effet, la haute viscosité des fondants contenant de l'azote retarde la transformation du SiC β vers le SiC α et inhibe la croissance granulaire. Des matériaux composés de grains equiaxes ont ainsi été formés, contribuant à une meilleure tenue des matériaux à haute température (figure I.37).

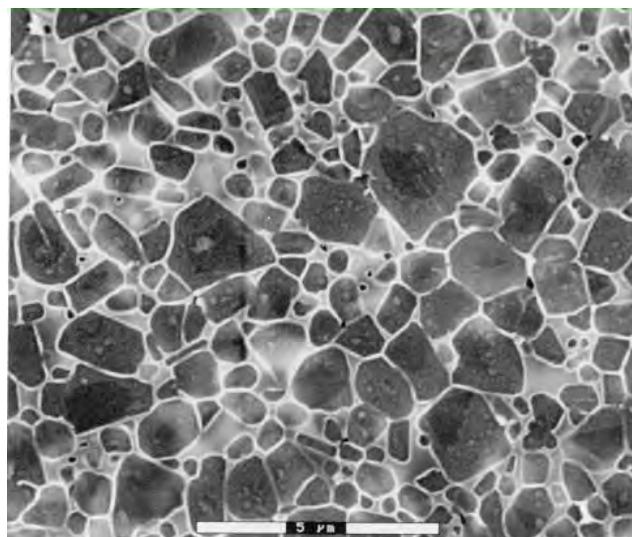


Figure I. 37 : Cliché MEB d'un échantillon fritté en phase liquide (AlN) à 1950 °C, sous N₂ pendant sept heures [Ortiz et al, 2002].

I.E.4 Conclusions sur le frittage du carbure de silicium

Le frittage du carbure de silicium a été largement étudié. La densification de ce composé, en absence de contrainte mécanique appliquée, nécessite l'introduction d'ajouts de frittage de type B/C, Al/C, SiO₂ ou encore Al₂O₃, ainsi que des températures très élevées (> 1700 °C pour le frittage en phase liquide, > 2000 °C autrement).

En vue de l'élaboration de matériaux compatibles avec l'environnement sévère des réacteurs à neutrons rapides, le carbure de silicium fritté devra conserver une stabilité thermique à très haute température (> 1800 °C) et contenir une quantité minimale d'éléments étrangers.

Pour cela, les ajouts de type SiO₂/Al₂O₃ paraissent difficilement envisageables. La phase intergranulaire résultant de l'apparition d'une phase liquide est a priori instable sous irradiation et affecte par ailleurs notamment les propriétés mécaniques du matériau, en particulier sa résistance au fluage. De même, les ajouts de frittage en phase solide doivent être introduits en quantité minimale, le ¹⁰B étant un poison neutronique et le ¹⁴N étant activé sous irradiation neutronique).

Au cours de sa densification, le carbure de silicium subit en outre, en raison notamment des hautes températures appliquées, d'importantes évolutions microstructurales telles que : (i) une importante croissance granulaire ou encore (ii) une transition de phase SiC β → SiC α provoquant l'apparition de plaquettes de SiC dont la croissance est dirigée. Par ailleurs, le SiC β obtenu par CVI faisant office de référence au CEA concernant l'élaboration de la matrice, cette phase cristalline devra être conservée au maximum dans les fibres, de manière à s'assurer que le comportement sous irradiation de ces dernières et de la matrice est identique (phénomène de gonflement, etc...). En vue d'une élaboration de fibres pour le domaine nucléaire, le frittage devra ainsi être réalisé de manière à limiter ces évolutions naturelles du SiC.

I.F Conclusion sur l'étude bibliographique et définition des objectifs de la thèse

Le développement des réacteurs nucléaires à neutrons rapides constitue un projet ambitieux pour lequel de nombreuses innovations techniques sont attendues, dont la mise au point des matériaux de gainage et de structure sont un exemple.

Parmi les candidats envisagés, les composites $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ constituent un matériau de choix, notamment en ce qui concerne les RNR-G où les températures de fonctionnement prévues sont très élevées (de l'ordre de 1000 °C). Les fibres de carbure de silicium constituant le renfort de ces composites doivent présenter très peu d'éléments étrangers en raison principalement de : (i) l'instabilité sous irradiations des oxydes en général et de nombreux éléments tels que le ^{10}B ou ^{14}N et (ii) la dégradation des propriétés mécaniques du matériau attendue en raison de différences de coefficients d'expansion thermique.

Pour cela, seules les fibres de SiC dites de troisième génération (Hi-Nicalon S, Tyranno SA3, Sylramic) sont envisagées. Ces dernières sont néanmoins extrêmement onéreuses (5 à 10 k€/kg) et leur approvisionnement est soumis à d'importantes contraintes géographiques (Japon presque exclusivement). Il est donc devenu un enjeu stratégique pour le CEA de développer des méthodes originales de mise en œuvre de fibres de SiC afin de s'affranchir de cette dépendance.

En ce sens, l'élaboration de fibres par une voie inscrite dans le domaine de la métallurgie des poudres (mise en forme, frittage) apparaît comme une solution possible et présente l'avantage d'être moins coûteuse que les méthodes de fabrication actuelles (par céramisation de précurseurs polymères). Cette voie a déjà été abordée dans les années 1980 par la société Carborundum et a mis en évidence certains points durs. D'une part, le frittage du SiC, en particulier en absence de contrainte mécanique, nécessite l'introduction d'ajouts de frittage qui demeurent a priori incompatibles avec l'application nucléaire (bore essentiellement). D'autre part, les propriétés du matériau fritté sont limitées, en raison de l'importante croissance granulaire observée au cours du procédé.

Par ailleurs, la CVI constitue actuellement le procédé de référence au CEA concernant l'élaboration de la matrice des composites $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$. Or, le carbure de silicium élaboré par cette voie est un SiC β . Pour cela, les fibres résultant du frittage devront être composées également de SiC β , de manière à s'assurer que le comportement sous irradiation des fibres et de la matrice soit identique (phénomène de gonflement, etc...). La conservation de cette phase au détriment de la phase α stable à haute température constitue ainsi un verrou supplémentaire à lever.

Les travaux développés au cours de cette thèse ont dès lors pour objectifs d'étudier la faisabilité de fibres de SiC répondant en partie au cahier des charges du domaine nucléaire.

Pour cela, le frittage du carbure de silicium a été étudié sur des poudres de taille nanométrique dont la taille réduite vis-à-vis de celle utilisée pour le procédé Carborundum peut constituer un avantage concernant le frittage et la limitation de la taille des grains. Ce travail doit permettre de déterminer les ajouts de frittage les plus efficaces vis-à-vis de la densification du SiC.

L'attention a ensuite été portée plus particulièrement sur l'optimisation de la microstructure du matériau, de manière à :

- (i) Réduire la taille des défauts du matériau fritté
- (ii) Limiter la taille des grains de SiC à une taille inférieure au micromètre
- (iii) Limiter, voire inhiber la transition de phase $\text{SiC } \beta \rightarrow \text{SiC } \alpha$

La fin de cette étude concerne la mise en forme de fibres de SiC. Plusieurs méthodes ont été expérimentées dans le but de réaliser des fibres crues comprenant une quantité de particules suffisantes pour permettre a priori leur frittage. Enfin, les derniers paragraphes sont consacrés à la densification de ces mêmes fibres.

Le cahier des charges pour le nucléaire est sévère et le développement de fibres adaptées représente une gageure de taille. La mise en œuvre de fibres de carbure de silicium moins onéreuses que les fibres actuelles et stables à haute température peut intéresser d'autres secteurs d'activité pour lesquels le cahier des charges est potentiellement moins contraignant (notamment vis-à-vis de la nature des ajouts).

Chapitre II : Matériaux, Matériels et Méthodes

<u>II.A MATERIAUX</u>	65
II.A POUDRES DE CARBURE DE SILICIUM	65
II.A.1 ADDITIFS DE FRITTAGE	66
II.A.2 LIANTS ET SOURCES DE CARBONE	67
<u>II.B ELABORATION</u>	68
II.B.1 TRAITEMENTS THERMIQUES	68
II.B.1.A PROTOCOLE POUR L'ELABORATION DES PASTILLES	68
II.B.1.B PYROLYSE DES LIANTS	68
II.B.1.C FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM EN FOUR INDUCTIF	69
II.B.1.D FRITTAGE PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES	71
II.B.1.E ETUDE DILATOMETRIQUE DU FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM	72
II.B.2 TRAITEMENT AU CHLORE DES POUDRES DE CARBURE DE SILICIUM	74
II.B.3 MISE EN FORME DE FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM	76
II.B.3.A MISE EN FORME PAR EXTRUSION ET COAGULATION EN PHASE AQUEUSE D'UN POLYMERÉ HYDROSOLUBLE CONTENANT DES POUDRES CÉRAMIQUES	76
II.B.3.B ELABORATION PAR VOIES TRADITIONNELLES	81
<u>II.C CARACTERISATIONS</u>	86
II.C.1 CARACTERISATIONS MACROSCOPIQUES	86
II.C.1.A MESURES DE DENSITE	86
II.C.1.B POROSIMETRIE AU MERCURE	86
II.C.1.C ADSORPTION D'AZOTE	87
II.C.1.D ETUDE RHEOLOGIQUE	88
II.C.2 CARACTERISATIONS MICROSCOPIQUES	88
II.C.2.A MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	88
II.C.2.B MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	89
II.C.3 CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES : DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	89
II.C.4 CARACTERISATIONS MECANIQUES PAR INDENTATION	90

II.A Matériaux

II.A Poudres de carbure de silicium

Plusieurs poudres de carbure de silicium ont été étudiées au cours de ce travail (Tableau II.1). Les deux premières correspondent à des poudres de taille nanométrique.

Le SiC-Plasma est une poudre commerciale distribuée par Nanostructured and Amorphous Materials Inc. (Nanoamor, Etats-Unis). Elle est élaborée par dépôt chimique en phase vapeur et présente une taille moyenne de l'ordre de 50 nanomètres. Le SiC-PL est synthétisé au sein du Laboratoire des Technologies des Matériaux Extrêmes (LTMEX) (CEA/DEN Saclay) qui a mis en place un pilote de production pré-industriel. Ces poudres sont obtenues par pyrolyse laser d'espèces gazeuses telles que le silane et l'acétylène et présentent une taille moyenne de grains de 37 nm [Leconte et al, 2005].

La dernière poudre de carbure de silicium (SiC-micro) consiste en une poudre de granulométrie plus grande, la taille moyenne étant de l'ordre de 0,6 micromètre. Celle-ci est distribuée par ABCR (Karlsruhe, Allemagne).

	SiC-Plasma	SiC-PL	SiC-micro
Fournisseur	Nanoamor	CEA-DEN	ABCR
Taille moyenne des grains (nm)	45-55	37	600
Surface spécifique (m^2/g)	30	53	9-11
% at. O	< 1,25	0,1	NC
Phase cristalline	β (85%) 15% désorganisé	β	β

Tableau II. 1 : Poudres de carbure de silicium étudiées (données fournisseurs).

Tandis que la taille de grains de la poudre SiC-PL semble être relativement resserrée autour de la taille moyenne, le SiC-Plasma présente des tailles beaucoup plus variables (figure II.1). Les tailles mesurées vont ainsi de la dizaine de nanomètres à des grains de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Du fait de la grande surface développée par ces deux poudres nanométriques, leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène peut conduire à une oxydation de la surface dans le temps, celles-ci n'étant pas stockées en atmosphère inerte. Les clichés obtenus par microscopie électronique en transmission (figure II.2) montrent que les grains de SiC sont recouverts d'une couche externe de l'ordre de 0,5 à 1 nm, probablement composée d'oxydes et/ou d'oxycarbures de silicium.

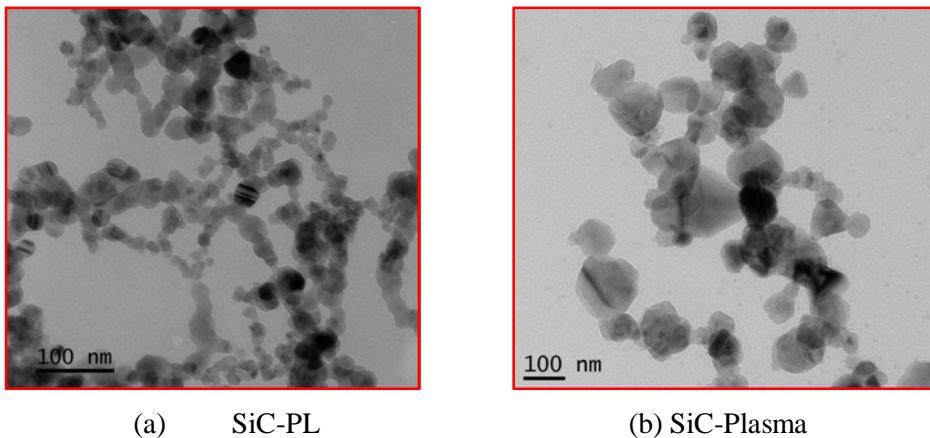


Figure II. 1 : Clichés MET des poudres de SiC nanométriques

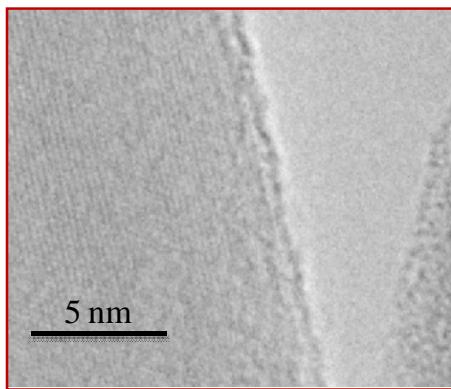


Figure II. 2 : Cliché MET haute résolution d'un bord de grain de SiC (SiC-PL).

II.A.1 Additifs de frittage

La première partie de ce travail de thèse a consisté à déterminer quels ajouts favorisent le frittage du carbure de silicium et parmi eux, lesquels sont les plus efficaces vis-à-vis de la densification. Pour cela, des ajouts de frittage ont été choisis sur la base des études menées précédemment (Chapitre I, paragraphe I.5).

Deux additifs susceptibles de promouvoir le frittage en phase solide ont été retenus (Tableau II.2).

Le carbure de bore présente une taille moyenne voisine de 0,8 micromètres et constitue un ajout de référence pour le frittage du SiC. Il est distribué par ABCR (Karlsruhe, Allemagne). Le nitrure d'aluminium a une taille moyenne de l'ordre de 10 à 20 nanomètres et est fourni par Nanoamor.

Par ailleurs, un ajout a été testé afin de jauger son efficacité potentielle en tant qu'additifs favorisant le frittage par le biais d'une phase liquide. Il s'agit du silicide de molybdène (MoSi_2).

Enfin, les études de densification du carbure de silicium montrent que celle-ci est accompagnée d'une importante croissance granulaire. Bien qu'aucun inhibiteur de croissance du SiC n'ait été répertorié [Kuang et al, 1997], des ajouts insolubles dans le SiC ont été introduits en vue d'une telle utilisation (TiC , ZrC) (Tableau II.2).

Ajout	B ₄ C	AlN	MoSi ₂	TiC	ZrC
Fournisseur	ABCR	Nanoamor	Alfa Aesar	Nanoamor	Nanoamor
Φgrains	800 nm	10-20 nm	< 44 μm	40 nm	50 nm
Densité	2,52	3,26	3,69	4,93	6,73

Tableau II. 2 : Ajouts de frittage introduits au cours de cette étude.

II.A.2 Liants et sources de carbone

L'étude bibliographique sur le frittage du carbure de silicium a mis en évidence la nécessité d'introduire du carbone libre en vue d'une densification du SiC grâce au B₄C ou l'AlN. Dans un premier temps, ce carbone sera apporté suite à la pyrolyse d'une résine phénolique (Ablaphène RA101, Rhodia) servant à la fois de source de carbone et de liant à basse température. Celle-ci a un rendement en carbone d'environ 55%pds (Analyse ATG).

La suite du travail portera en partie sur des sources de carbone sous forme de poudres nanométriques (C diamant, Nanoamor, 6 nm). L'huile silicone Rhodorsil 47V1000 (Silitech SA, Suisse) sera alors introduite afin d'apporter une cohésion après la mise en forme des matériaux.

Enfin, la mise en œuvre de fibres de carbure de silicium fera intervenir des plastifiants polymères de type PVA, PVC, PP, ou encore PCS (Tableau II.3).

	PVA	PP	PVC	PCS
Fournisseur	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Nippon Carbon
Tg (°C)	NC	≈ - 10	80 °C	
Tf (°C)	230 °C	160 °C	180 °C	≈ 180 °C
Mw (kg.mol ⁻¹)	195000	250000	≈ 80000	

Tableau II. 3 : Polymères étudiés au cours des essais de préparation du filage.

II.B Elaboration

II.B.1 Traitements thermiques

II.B.1.a Protocole pour l'élaboration des pastilles

La mise en forme de fibres de carbure de silicium présentant une étude à part entière, le travail sur l'influence des ajouts de frittage sur la densification du SiC a été réalisée sur des matériaux modèles. Ils sont constitués de pastilles cylindriques de diamètre 10mm. Elles ont été réalisées selon le protocole suivant (pour une masse totale de poudre de 1gramme) :

- La quantité de résine phénolique nécessaire pour le taux de carbone désiré est dissoute dans 20 ml d'éthanol ;
- La poudre de carbure de silicium puis les ajouts de frittage sont ensuite ajoutés dans la solution de résine ;
- Cette solution est dispersée pendant 5 minutes grâce à une sonde à ultrasons (Vibracell 75041, Bioblock Scientific) délivrant une puissance de 25% de 750W ;
- Le solvant éthanol est éliminé par évaporation en étuve (100°C, 3h) ;
- Le résidu obtenu est broyé pendant 10 minutes dans un broyeur à billes (MM200, Retsch)
- 200 mg de la poudre broyée sont prélevés et placés dans une presse uniaxiale sous 150 MPa afin d'obtenir une pastille cylindrique de diamètre 10 mm et de hauteur de l'ordre de 2 mm.

II.B.1.b Pyrolyse des liants

Suite à la mise en forme des pastilles, les liants et sources de carbone subissent une pyrolyse dans un four résistif. Ce traitement thermique étant dépendant des composés à pyrolyser, il a été adapté à la composition des matériaux à traiter.

Les conditions de pyrolyse ont été déterminées grâce à des analyses thermogravimétriques (ATG) menées sous pression atmosphérique en argon dans un appareillage TAG2400 (Setaram). Les échantillons (liants et/ou sources de carbone) d'environ 100 mg sont placés dans un creuset en alumine et portés jusqu'à une température de 1100 °C à une vitesse de 5°/min (figure II.3).

La température de début de pyrolyse est déterminée comme étant la température à laquelle 1% de la masse initiale a été perdu, soit $T(\Delta m=1\%)$. La température de fin de pyrolyse est celle à laquelle la perte de masse est inférieure de 1% de la perte de masse totale, soit $T(\Delta m=\Delta m_{totale}-1\%)$ (Tableau II.4). Le délianage des matériaux est réalisé lors d'une montée en température lente (1°C/min) entre $T(\Delta m=1\%)$ et $T(\Delta m=\Delta m_{totale}-1\%)$. Cette dernière est maintenue pendant 30 minutes.

Composé	RA101	PVC	PVA	PP	PCS	Huile de silicone
T($\Delta m=1\%$)	108 °C	238 °C	133°C	373 °C	142 °C	306 °C
T($\Delta m=\Delta m_{totale}-1\%$)	866 °C	530 °C	480 °C	449 °C	1000 °C	678 °C
Résidu (%pds)	57	7	2	0,06	57	< 1

Tableau II. 4 : Résultats des analyses thermogravimétriques réalisées sur les différents liants et sources de carbone étudiés.

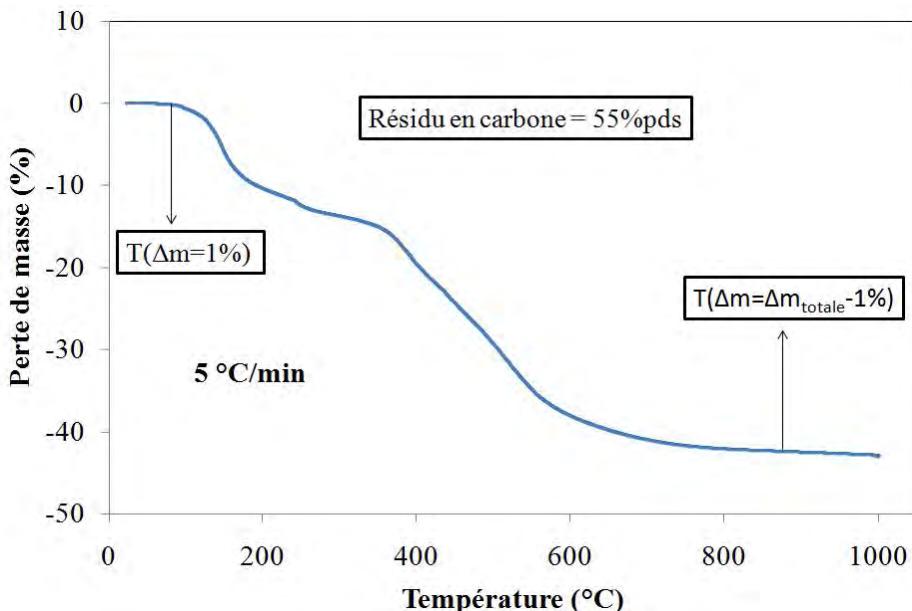


Figure II. 3 : ATG de la résine Ablaphène RA101.

II.B.1.c Frittage du carbure de silicium en four inductif

La suite des traitements thermiques est effectuée dans une enceinte schématisée à la figure II.4. L'échantillon est placé dans un suscepteur de graphite chauffé par induction. La température est mesurée grâce à un pyromètre (Modline 5, Ircon) relié à un appareil permettant de contrôler les traitements thermiques réalisés sous argon (Eurotherm 2408).

Les pastilles sont chauffées jusqu'à 1500 °C à une vitesse de 40 °C/min. Un palier de 30 minutes à 1500 °C est observé au cours duquel le carbone résiduel issu de la pyrolyse doit être utilisé pour réduire les oxydes de silicium présents en surface des grains de carbure de silicium selon l'équation I7 (figure II.5).

A l'issue de ce palier, l'échantillon est porté à la température de frittage (1900 à 2100 °C), à une vitesse de 20 °C/min dans la première partie de l'étude, puis à des vitesses de montée variables (10 à 50 °C/min). La température maximale est ensuite maintenue de 5 à 30 minutes. Le retour à

température ambiante est enfin réalisé par refroidissement libre (environ 3 heures). L'ensemble de ce traitement thermique est réalisé sous argon.

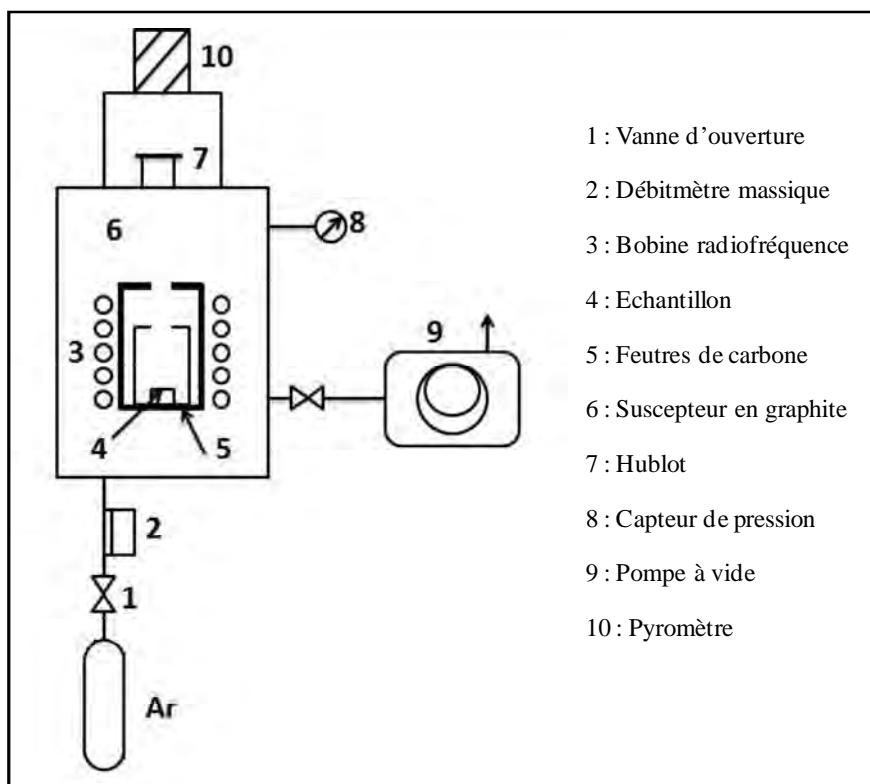


Figure II. 4 : Appareillage pour le frittage à haute température.

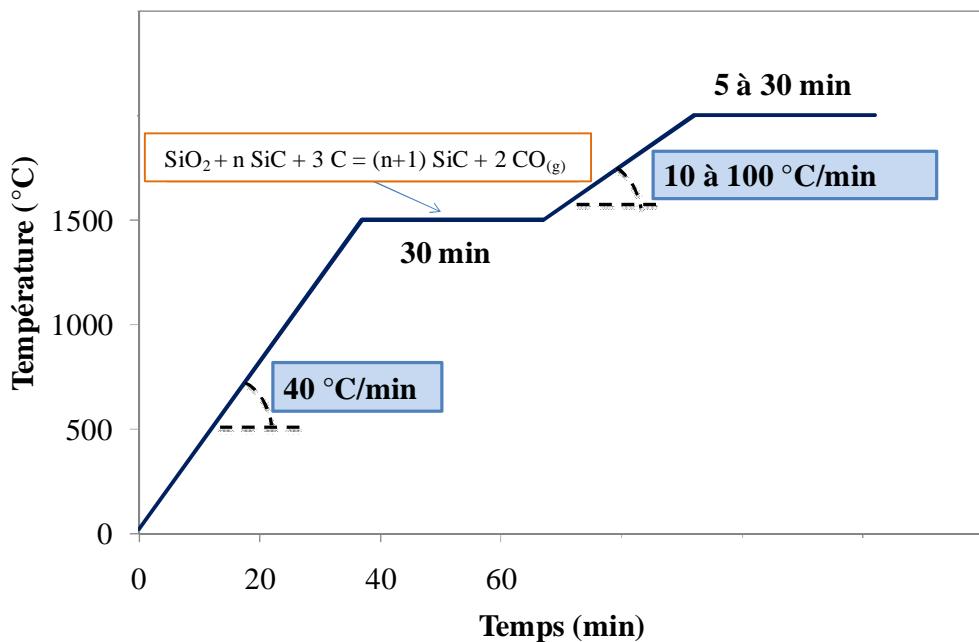


Figure II. 5 : Représentation du cycle thermique de frittage.

II.B.1.d Frittage par chauffage micro-ondes

Le contrôle de la croissance granulaire intervenant au cours du frittage du carbure de silicium est un enjeu d'importance. L'étude bibliographique a montré l'existence de nouvelles technologies de frittage qui se sont imposées comme des solutions envisageables pour la réduction de la taille des grains. La majorité de ces techniques nécessitent néanmoins l'application de contraintes mécaniques et demeurent ainsi inadaptées dans l'objectif à long terme d'élaboration de fibres en continu (SPS, HIP, ...). Cependant, le frittage micro-ondes apparaît comme une solution adaptable à un tel procédé et pourrait apporter une réponse aux problèmes posés (Annexe B : interactions micro-ondes matière).

Dans ce but, le développement d'un appareillage d'essai micro-ondes adapté au frittage à hautes températures a été réalisé en collaboration avec le laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (CRISMAT, Caen).

Ce laboratoire dispose d'un banc micro-ondes constitué d'un générateur magnétron (SAIREM GMP 20 KSM) fonctionnant à une fréquence de 2,45 GHz, et pouvant délivrer une puissance maximale de 2000 Watt (figure II.6). Celui-ci est suivi d'un circulateur à ferrite (Philips D2C) qui empêche les ondes rétrodiffusées de l'endommager.

Les ondes générées traversent ensuite un adaptateur d'impédance constitué de trois vis, utilisé pour optimiser la puissance incidente sur l'échantillon, placé au milieu de l'applicateur (cavité). Cet applicateur monomode permet d'amplifier les champs électriques et magnétiques et donne naissance à une distribution de champs connue. L'échantillon peut ainsi être chauffé soit par l'action du champ électrique (mode TE103), soit par l'action du champ magnétique (TE102). Dans la suite, ce dernier mode sera utilisé afin de réduire la probabilité de création de plasmas à l'intérieur de l'enceinte, le champ électrique étant nul au niveau de l'échantillon (figure II.7).

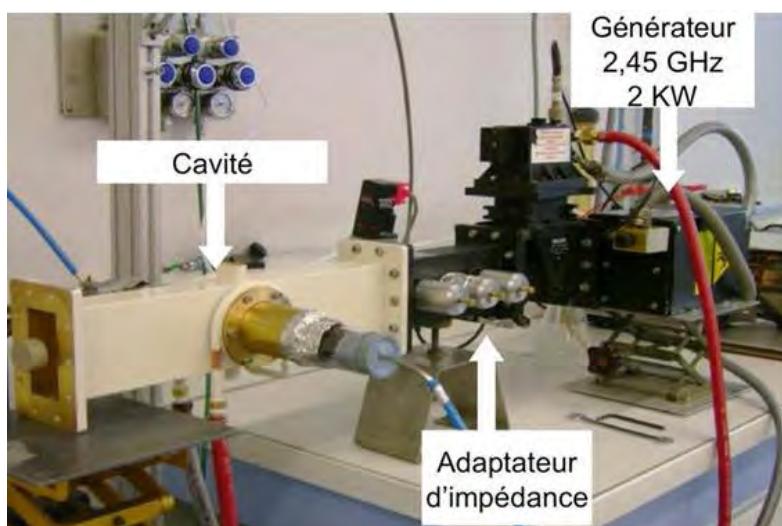


Figure II. 6 : Banc micro-ondes développé au CRISMAT.

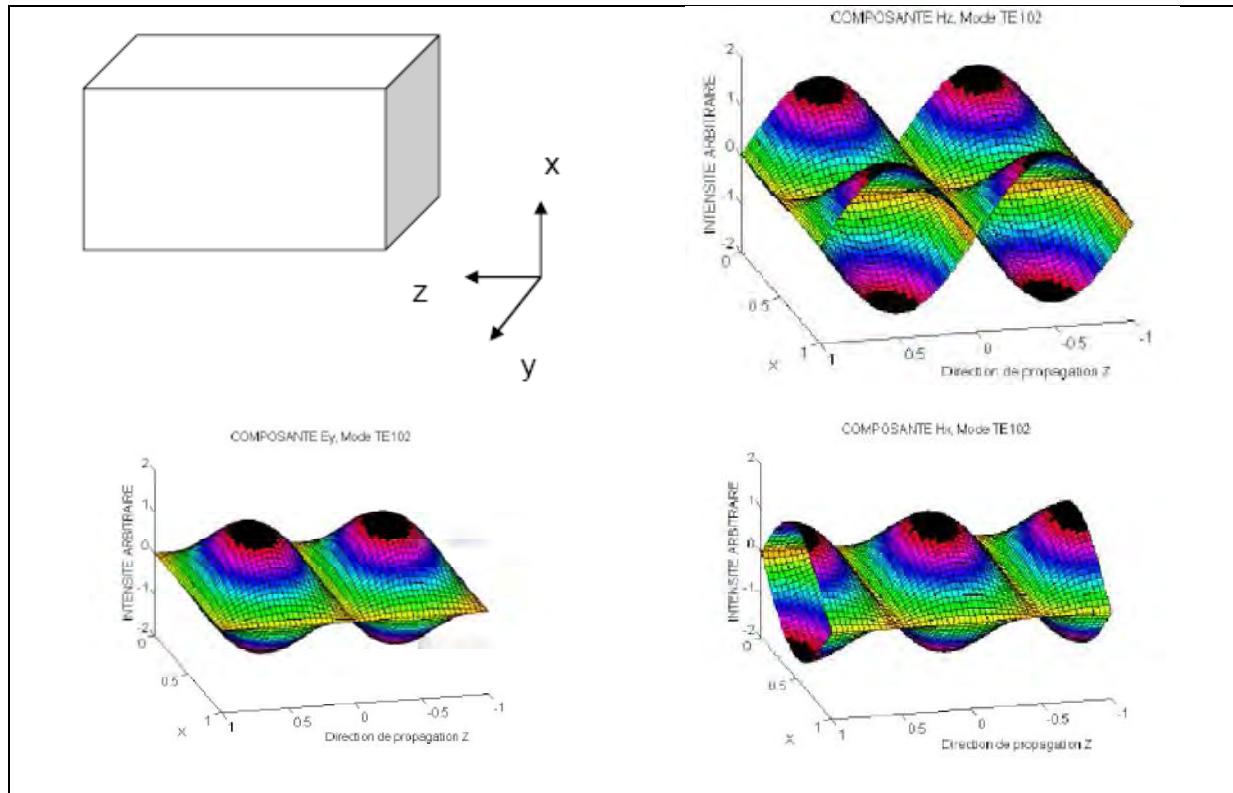


Figure II. 7 : Répartition des champs électromagnétiques dans la cavité, en mode TE102 [Savary, 2011].

II.B.1.e Etude dilatométrique du frittage du carbure de silicium

II.B.1.e.i Dispositif expérimental

Dans le but de mieux appréhender l'évolution du système et ainsi apporter de meilleures réponses pour l'optimisation de la microstructure des matériaux frittés, des études de dilatométrie en température ont été réalisées à l'aide d'un appareillage Setsys 24 (Setaram) (figure II.8).

Le retrait apparent de l'échantillon au cours du traitement thermique est suivi grâce à un palper en graphite appuyé sur la face supérieure du matériau. L'évolution obtenue est ensuite corrigée par prise en compte de la dilatation de l'appareillage, dans les mêmes conditions de traitement. On obtient alors le retrait réel $\Delta L/L_0$ de l'échantillon

Celui-ci étant considéré isotrope (vérifié après expérience par mesure de la variation de hauteur et de diamètre) la densité relative de l'échantillon est donnée par :

$$\rho_r = \frac{\rho_0}{\rho_{SiC} \left(1 + \Delta L/L_0\right)^3} \quad (II.1)$$

Avec ρ_0 est la densité en cru de l'échantillon, ρ_{SiC} est la densité du carbure de silicium pur ($\rho_{\text{SiC}} = 3,21$), ΔL est la variation d'épaisseur de l'échantillon et L_0 son épaisseur initiale. Par ailleurs, les densités en fin de frittage ont été vérifiées par mesure de densité par la méthode d'Archimède. On notera enfin que la transition du SiC β vers le SiC α n'est a priori pas accompagnée d'une variation de volume significative, les compacités des polytypes étant voisines.

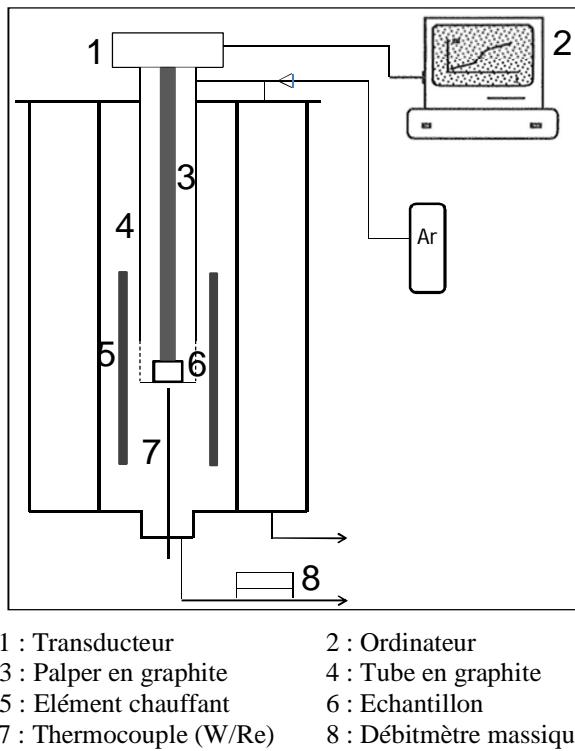


Figure II. 8 : Schéma de l'appareillage de mesure dilatométrique.

II.B.1.e.ii Méthodes de calcul des énergies d'activation à partir de frittages à vitesse de chauffe constante

Le modèle utilisé pour le calcul des énergies d'activation (combined-stage sintering) est basé sur la loi de similitude d'Herring, où les particules sont supposées conserver leur forme géométrique au cours du frittage, excepté une modification de leur taille. En supposant que les mécanismes de diffusion dominant sont des mécanismes densifiant (diffusion par les joints de grains ou en volume), on peut alors exprimer la vitesse de retrait relative par [Hansen et al, 1992] :

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma V_m}{kT} \left(\frac{\delta D_b \Gamma_b}{G^4} + \frac{D_v \Gamma_v}{G^3} \right) \quad (\text{II.2})$$

Avec L la longueur de l'échantillon, γ la tension de surface, V_m le volume molaire. k est la constante de Boltzmann et δ correspond à l'épaisseur des joints de grains. D_b et D_v sont les coefficients de

diffusion aux joints de grain et dans le volume. Enfin, Γ_v et Γ_b sont des facteurs reliant les distances de diffusion par le volume ou les joints de grains, à la taille des grains G.

Si un seul mécanisme est dominant, on obtient :

$$-\frac{dL}{LdT} = -\frac{dL}{LdT} \frac{dT}{dt} = \frac{\gamma V_m}{kT} \left(\frac{\Gamma D_0}{G^n} \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \right) \quad (\text{II.3})$$

Avec Q l'énergie d'activation du frittage, Γ , D_0 et n étant spécifiques au mécanisme de diffusion dominant. Pour une diffusion aux joints de grains, on aura : $D_0 = (\delta D_b)_0$ et $n = 4$ tandis que pour une diffusion volumique, $D_0 = (D_v)_0$ et $n = 3$. En réarrangeant l'équation et en prenant le logarithme, il vient [Jud et al, 2005] :

$$\ln\left(-\frac{TdL}{LdT} \frac{dT}{dt}\right) = \ln\left(\frac{\gamma V_m D_0}{k}\right) + \ln\left(\frac{\Gamma}{G^n}\right) - \frac{1}{T} \frac{Q}{k} \quad (\text{II.4})$$

En supposant que Γ et G soient indépendants de la densité, l'énergie d'activation Q peut être calculée en traçant le terme de gauche en fonction de $1/T$, à une densité constante pour différentes vitesses de montée en température.

II.B.2 Traitement au chlore des poudres de carbure de silicium

L'introduction de carbone dans le système, par l'intermédiaire de la pyrolyse d'une résine, est la source de nombreuses hétérogénéités dans le matériau fritté. Pour cela, il est intéressant de pouvoir s'affranchir de ce carbone par élimination, avant frittage, des oxydes en surface des poudres (sous forme de SiCO).

Il est ainsi proposé de réaliser une attaque chimique du carbure de silicium par chloration. L'objectif est alors de transformer le silicium en surface des poudres en espèces gazeuses SiCl_4 [Presser et al, 2011] :



Lorsque la totalité des oxydes est consommée, la réaction se poursuit avec le carbure de silicium qui est transformé en carbone microporeux :



On obtient ainsi en surface des grains un squelette carboné microporeux appelé CDC, pour Carbone Dérivé d'un Carbure. Ce CDC possède des propriétés originales [Gogotsi et al, 2001], [Yushin et al, 2006] :

- La taille des micropores est resserrée autour de valeurs de l'ordre de 0,5 à 1,5 nm ;
- Une importante surface spécifique (jusqu'à 2000 m²/g)

- Une grande porosité ouverte (jusqu'à 80%)

Tous ces paramètres pourront varier selon la température de chloration, le réseau cristallin du matériau ou encore l'application d'un recuit provoquant la graphitisation du carbone. Par ailleurs, cette transformation n'est pas accompagnée d'une modification de la taille ou de la forme des particules [Cambaz, 2007].

Les attaques ont été réalisées sur la poudre nanométrique SiC-Plasma. De manière à faciliter sa mise en œuvre, celle-ci a été agglomérée par compaction à froid à 200 MPa. Les compacts ont ensuite été broyés deux minutes dans une jarre en agate (SiO_2).

L'échantillon constitué d'environ un gramme de poudre est placé dans une nacelle en alumine. La chloration est effectuée dans un tube en quartz (longueur 1m, diamètre 0,069m), lui-même placé dans un four résistif comprenant une zone isotherme de 30 cm (figure II.9). Le dichlore est introduit à température ambiante à un débit compris entre $4,2 \cdot 10^{-3}$ et $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ L.s}^{-1}$. Le four est ensuite chauffé à une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à une température de traitement comprise entre 565°C et 630°C .

Le dichlore récupéré en sortie de four est piégé dans une solution de soude (NaOH) à 2 mol.L^{-1} . On a alors formation d'hypochlorite de sodium (NaOCl) solubilisé. En raison du risque d'obstruction des pièges par le gel de silice créé par hydrolyse du SiCl_4 , deux pièges sont disposés en parallèle.

En fin d'expérience, le four est balayé par un flux d'azote à $2 \cdot 10^{-2} \text{ L.s}^{-1}$ pendant plusieurs heures. Afin de limiter la présence de chlore piégé dans le carbone poreux, les poudres sont traitées à 675°C sous vide primaire statique pendant 60 minutes.

Les cinétiques de transformation des poudres sont déterminées par l'épaisseur de carbone créé, mesurée par microscopie en transmission.

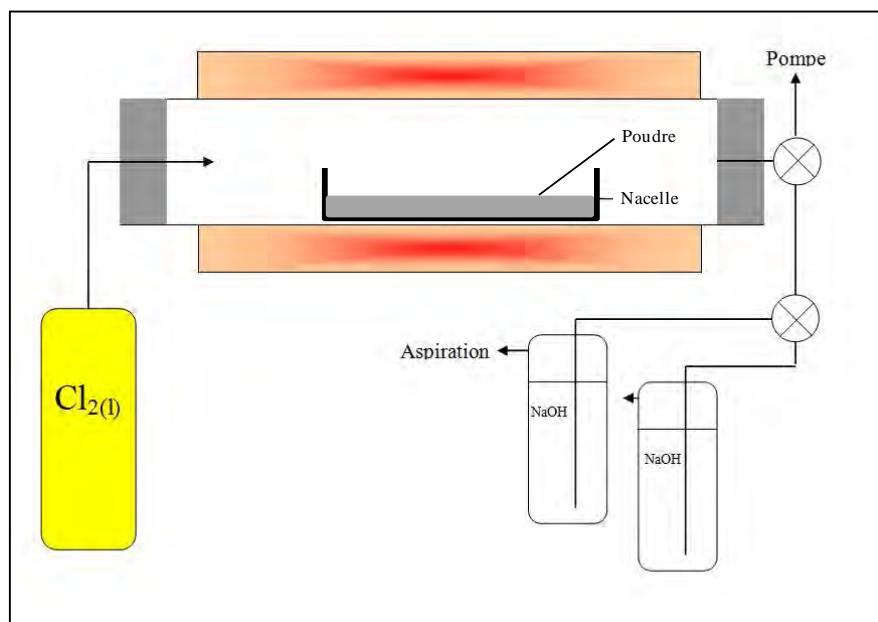


Figure II. 9 : Appareillage pour la chloration des poudres de SiC.

II.B.3 Mise en forme de fibres de carbure de silicium

Trois procédés ont été explorés au cours de ce travail, en vue d'étudier la faisabilité de chacune des méthodes vis-à-vis de la mise en forme de fibres de carbure de silicium. Dans chaque procédé, deux technologies de mise en forme sont combinées. En premier lieu, le filage permet de donner au matériau la forme de la pièce finale, grâce à l'introduction d'un liant polymère. La seconde étape s'inscrit dans le domaine de la métallurgie des poudres, à travers des étapes de traitement thermique de déliançage et de densification par frittage.

Dans ce paragraphe, seules les étapes de filage, et donc de préparation des fibres en cru (ou fibres vertes) seront développées. Une méthode originale de mise en forme par coagulation en solvant aqueux sera détaillée ainsi que deux procédés plus traditionnels : le filage à partir de mélanges dans un polymère fondu ainsi que la mise en œuvre à partir de solutions concentrées en polymère.

Par ailleurs, les études de frittage sur matériau modèle étant réalisées sur des pastilles présentant une porosité de l'ordre de 50%, ces taux seront conservés comme objectif pour la mise en forme après pyrolyse des liants (fibre brune).

II.B.3.a Mise en forme par extrusion et coagulation en phase aqueuse d'un polymère hydrosoluble contenant des poudres céramiques

Le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) a développé au cours des dix dernières années un procédé de mise en forme de fibres de nanotubes de carbone (NTC) par coagulation d'alcool polyvinyle (PVA) [Vigolo et al, 2000], [Vigolo et al, 2002]. Une collaboration avec ce laboratoire a été développée afin de réaliser des fibres de carbure de silicium grâce à l'adaptation du procédé aux objectifs de ce travail. Dans un premier temps, la méthode de préparation de fibres à partir de NTC sera décrite puis le protocole pour la réalisation de fibres de SiC sera présenté.

II.B.3.a.i Mise en forme de fibres de nanotubes de carbone

Cette méthode de mise en forme consiste à injecter, au moyen d'une seringue et d'une aiguille, un mélange composé d'une dispersion de nanotubes de carbone et d'une solution aqueuse d'alcool polyvinyle (PVA) dans une solution induisant la coagulation du polymère (figure II.10).

Le mélange à injecter doit être le plus stable et le plus homogène possible. Or, en absence de tensioactif, la sédimentation des NTC dans l'eau est très rapide. De plus, le PVA est un coagulant des nanotubes de carbone [Mercader, 2010].

L'introduction d'un tensio-actif, dont le choix doit être réalisé avec précaution, se révèle ainsi nécessaire. Celui doit en effet à la fois permettre la mise au point d'une bonne dispersion aqueuse des charges, tout en « masquant » leur interaction avec le PVA. Il devra de plus laisser au PVA la possibilité de coaguler dans un milieu physico-chimique adapté.

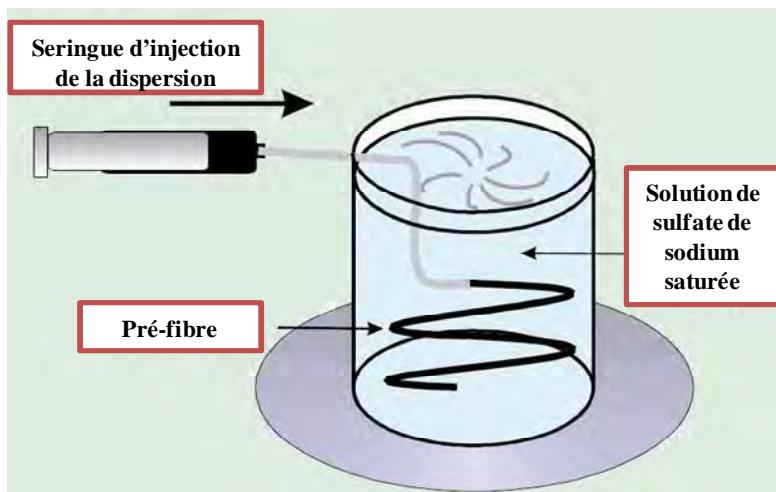


Figure II. 10 : Schéma d'élaboration des fibres de nanotubes de carbone.

Pour cela, différents dispersants ont été testés et classés selon leur affinité globale avec l'eau, représentée par leur balance HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance, balance hydrophile/hydrophobe ; voir annexe C).

Ainsi, dans les cas des fortes HLB (> 15 , cas des tensioactifs ioniques ou polymères amphiphiles à chaîne hydrophile longue), l'énergie d'ancre de la molécule à la surface des charges n'est pas assez élevée. Celle-ci désorbe facilement et sera remplacée par les chaînes polymères, d'où l'apparition d'une coagulation. Au contraire, si la balance HLB est trop faible, le tensio-actif sera insuffisamment soluble dans le milieu aqueux et ne pourra pas jouer son rôle.

Les études réalisées au CRPP ont ainsi montré qu'un tensioactif adapté à ce procédé doit présenter une balance HLB autour de 15 [Mercader, 2010].

La mise en forme est effectuée par injection du mélange dans une solution aqueuse saturée en sulfate de sodium jouant le rôle d'agent déshydratant. Celui-ci va appauvrir localement le milieu en eau. Les chaînes de PVA vont ainsi être adsorbées à la surface des NTC et créer des interactions de pontage entre ceux-ci, grâce au caractère amphiphile du polymère. Une structure gonflée en solvant est obtenue et appelée « pré-fibre » ou encore « fibre gel ».

Ces dernières présentent un diamètre voisin de celui de l'aiguille d'injection mais celui-ci peut néanmoins varier selon les paramètres opératoires. En effet, une variation de la vitesse de rotation du bain de coagulation ou du débit d'injection va modifier le gradient de vitesse lors de l'injection. Il va

alors y avoir modification du cisaillement élongationnel en sortie d'aiguille et donc variation du diamètre de la fibre.

Ces pré-fibres sont ensuite rincées plusieurs fois par un court passage dans l'eau. La concentration en nanotubes va ainsi s'accroître par résolution d'une partie du PVA. Après séchage à l'air libre, les taux en NTC observés sont généralement supérieurs à 15% pds et la fibre présente une section quasi-cylindrique. On notera enfin que ce procédé a été l'objet d'une élaboration sur un procédé semi-continu de filage [Poulin et al, 2004], [Lucas, 2009] et permet l'élaboration de fibres à une vitesse de l'ordre de 10 m.min⁻¹ (figure II.11).

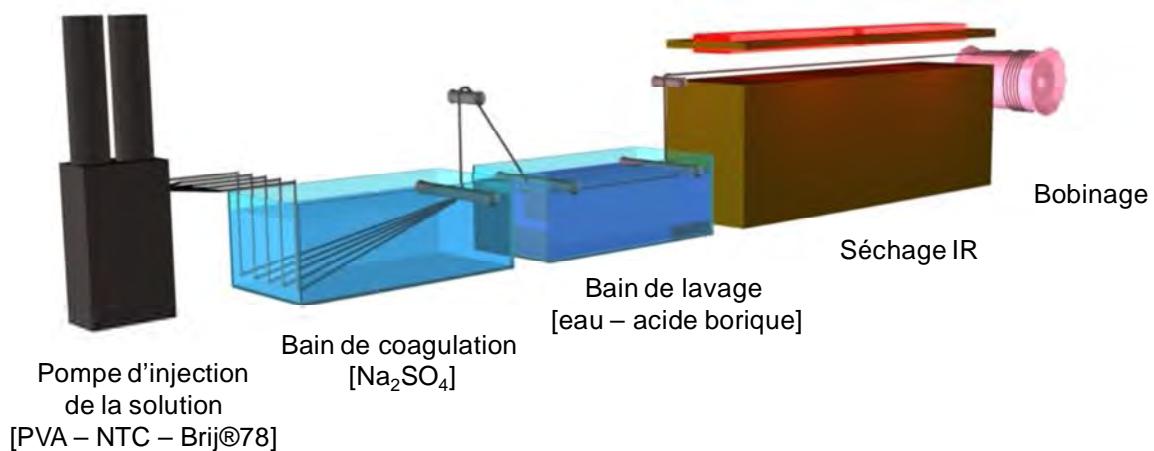
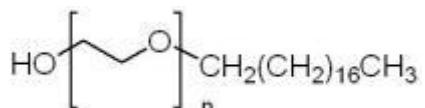


Figure II. 11 : Représentation du procédé semi-continu de filage de fibres de nanotubes de carbone [Mercader, 2010].

II.B.3.a.ii Protocole pour la préparation de fibres de SiC

Le protocole suivi pour la réalisation des pré-fibres de SiC, par coagulation du PVA est schématisé à la figure II.12.

La dispersion de poudres (SiC + ajout de frittage + source de carbone) dans l'eau a été réalisée à l'aide de BriJ S20, tensioactif dont la balance HLB est de 15. Il s'agit d'un polymère amphiphile (Polyethylene glycol octadecyl ether) distribué par Sigma Aldrich (Saint Louis, Etats-Unis), dont la formule générale est la suivante ($n = 20$) :



Ce composé a été introduit dans un rapport R_1 vis-à-vis des poudres variable de 0 à 1 ($R_1 = m_{\text{BriJ}}/m_{\text{poudre}}$) (figure II.12). L'eau est ensuite introduite de façon à compléter la masse totale du mélange à 10g (solution 1).

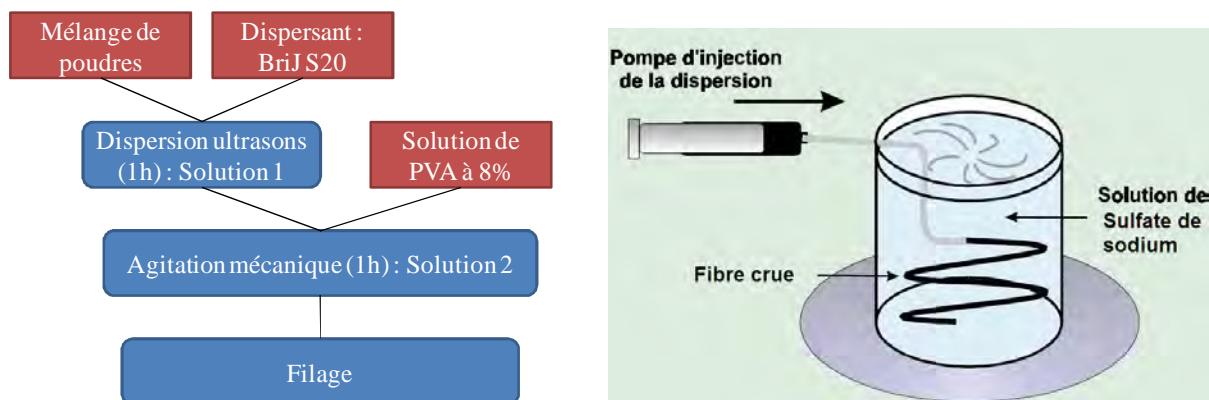


Figure II. 12 : Protocole pour l'élaboration de fibres de carbure de silicium par coagulation du PVA en voie aqueuse.

L'objectif de cette étude étant de réaliser des pré-fibres susceptibles d'être densifiées par frittage, les teneurs en charges introduites devront être bien plus importantes que lors du procédé mis au point pour la réalisation de fibres de NTC. A titre de comparaison, les solutions de nanotubes de carbone adaptées au filage selon le procédé préalablement décrit sont concentrées à hauteur de 0,5%pds. Dans notre étude, nous nous intéresserons à des solutions chargées en poudre à des valeurs comprises entre 0,5 et 30%pds.

Le mélange est ensuite dispersé par ultrasons pendant 60 minutes à l'aide d'une sonotrode (Vibracell 75041, Bioblock Scientific), dont la puissance est fixée à 200 Watt. Une solution de PVA à 8% est ajoutée dans un ratio massique égal à la solution 1 et le tout est homogénéisé pendant une heure par agitation magnétique (solution 2). Le choix du PVA s'est orienté vers des chaînes polymères longues (masse moléculaire importante) en raison de la cinétique de transformation des fibres. En effet, l'état

de solidification d'une fibre peut être traduit par sa contrainte à rupture suite au procédé de filage. La figure II.13 montre que cette résistance augmente à mesure que le temps de résidence dans le bain de coagulation est grand. Par ailleurs, à temps de résidence égal, la résistance à la rupture des fibres en sortie de filage diminue fortement lorsque la masse moléculaire du PVA est réduite. Cette variation traduit une vitesse de solidification amoindrie lors de l'utilisation de PVA à chaîne plus courte. Dans la suite, seul le PVA à 195 kg.mol^{-1} sera utilisé (Mowiol 56-98, Sigma Aldrich, $M_w = 195 \text{ kg.mol}^{-1}$, degré d'hydrolyse de 99%).

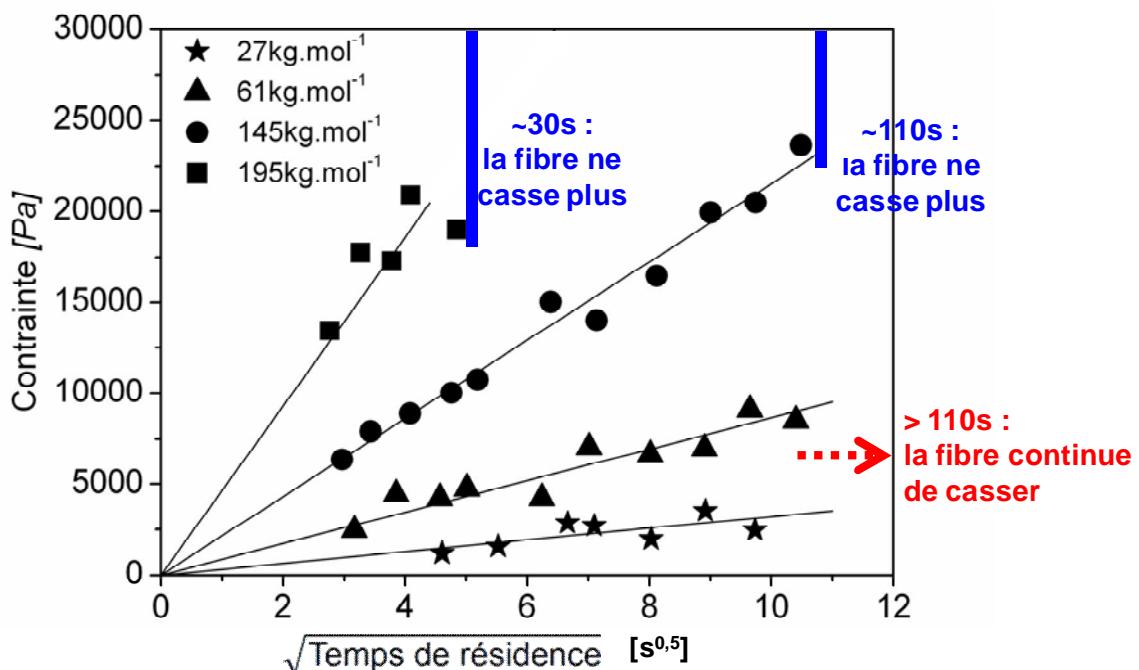


Figure II. 13 : Influence de la masse moléculaire du PVA et du temps de résidence dans le bain de coagulation sur la contrainte à rupture des fibres de NTC [Mercader, 2010].

Le mélange est ensuite injecté à travers une aiguille de 150 micromètres de diamètre avec une vitesse contrôlée de 10mL/min par un pousse-seringue. Conformément aux procédés de filage de fibres de PVA [Sakurada, 1985], le bain de coagulation est constitué d'une solution aqueuse saturée en sulfate de sodium (Na_2SO_4), à 280 g.L^{-1} . Celle-ci est maintenue à 40°C , température à laquelle la solubilité du sulfate de sodium dans l'eau est maximale.

Le bain de rinçage est une solution aqueuse de tétraborate de sodium à 0,05 %pds. Ce bain permettant une légère réticulation du PVA (figure II.14), l'éirement de la fibre en sortie de bain est diminué (et donc la probabilité de rupture). Le temps de séjour dans le bain est de l'ordre de la minute.

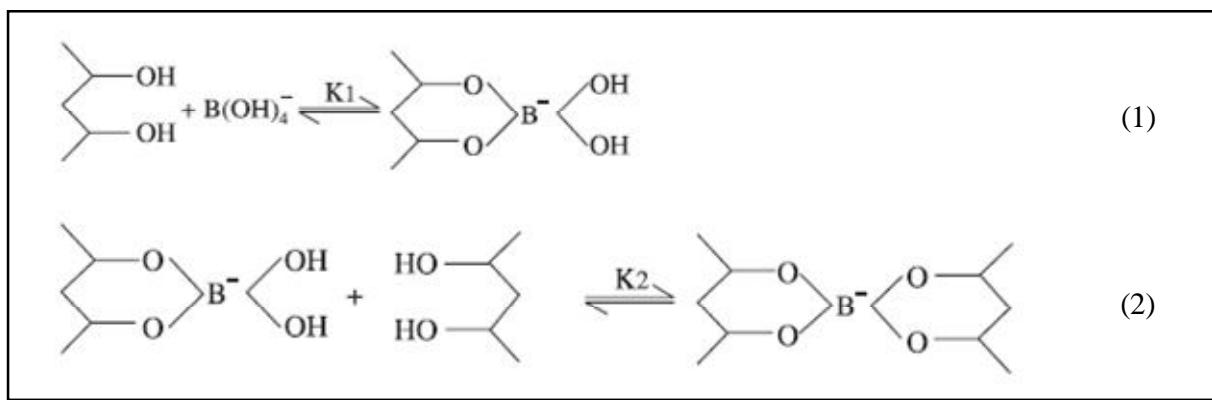


Figure II. 14 : Influence du tétraborate de sodium sur le PVA.

II.B.3.b Elaboration par voies traditionnelles

Les deux voies d’élaboration décrites dans ce paragraphe présentent de grandes similarités (figure II.15). Elles sont composées de deux grandes étapes. La première consiste en un mélange des constituants qui est réalisé dans un polymère fondu ou dans un solvant du liant. Cette étape est suivie d’un filage par injection à travers une buse. Elle est réalisée à une température supérieure à la température de fusion du liant pour la première voie et à température ambiante pour la mise en oeuvre en solvant.

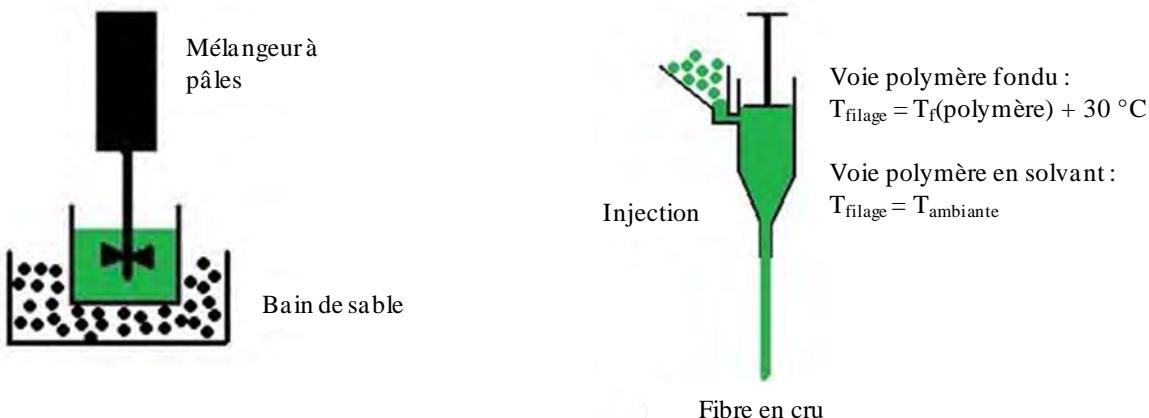


Figure II. 15 : Schéma global des procédés solvant et polymère.

II.B.3.b.i Filage par extrusion de poudres dispersées au sein d'un polymère fondu

La première étape de ce procédé par injection céramique est la préparation des mélanges poudres/liants. Son rôle est primordial car elle confère au matériau son homogénéité et détermine les défauts de la pièce. En ce sens, différents paramètres doivent être optimisés. Il faudra notamment trouver le ou les liants plastiques procurant le meilleur mouillage avec les poudres de carbure de silicium, déterminer la fraction volumique critique de poudre pour obtenir un mélange injectable et ajuster la température de mélange pour assurer une fluidité suffisante sans détérioration des liants.

La granulométrie de la poudre à incorporer a une grande influence sur la mise en œuvre du mélange. En effet, l'obtention d'un mélange adapté n'est réalisable que si les liants permettent le pontage entre tous les grains de SiC (figure II.16). Les études bibliographiques montrent la faisabilité de ce procédé pour réaliser des formes diverses, à partir de poudres présentant des tailles variant généralement de 1 à 30 µm [Ivzhenko et al, 2009], [Quinard, 2008]. Cependant, le passage à des granulométries plus fines présente des désavantages vis-à-vis de l'étape de mélange. En effet, les surfaces déployées par des poudres de taille nanométrique sont bien plus importantes que la surface d'une poudre de l'ordre du micromètre (figure II. 17). L'excès de poudre dans le mélange sera ainsi rencontré pour des taux de chargement plus faibles. Pour cette raison, les études sur ce procédé seront réalisées en premier lieu avec la poudre SiC-micro, de manière à déterminer une fenêtre de paramètres opératoires pour le filage. Le taux de chargement critique dans les liants devra notamment être déterminé.

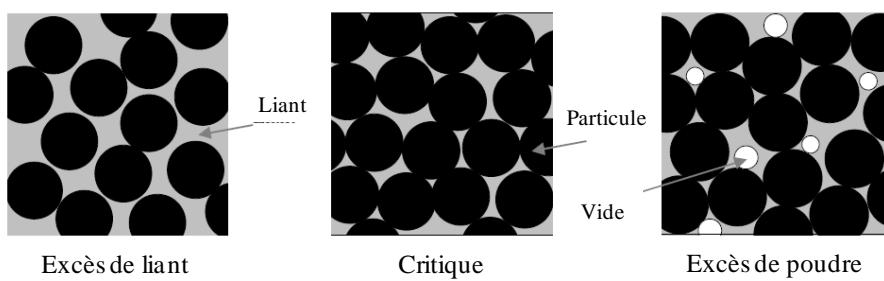


Figure II. 16 : Répartition de la poudre et du liant lors du mélange [Quinard, 2008].

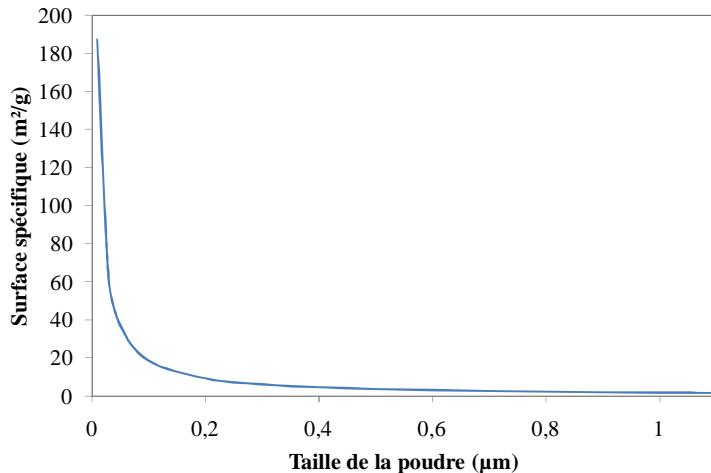


Figure II. 17 : Illustration de l'influence de la taille de la poudre sur la surface spécifique (pour des grains sphériques).

De manière générale, ce taux de chargement critique est un compromis entre un volume suffisant de liants plastiques afin d'assurer une viscosité du mélange adaptée pour l'injection et un volume de poudres suffisant pour permettre une densification satisfaisante après frittage. Celui-ci est

généralement décrit par des approches empiriques développées par Quemada, Mooney ou encore Zhang et Evans [Hanemann et al, 2009] :

$$\text{Quemada : } \eta_{rel} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-2} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Mooney : } \eta_{rel} = \exp\left(\frac{2,5\Phi\Phi_{max}}{\Phi_{max} - \Phi}\right) \quad (\text{II.8})$$

$$\text{Zhang et Evans : } \eta_{rel} = \left(\frac{\Phi_{max} - C\Phi}{\Phi_{max} - \Phi}\right)^2 \quad (\text{II.9})$$

Avec η_{rel} la densité relative (définie comme le quotient de la densité apparente du système sur celle du liant pur), Φ le taux de chargement de la solution considérée et Φ_{max} le taux de chargement critique. L'équation de Zhang et Evans met également en jeu une constante C.

Le choix du liant pour le mélange s'est tourné vers des polymères thermoplastiques, de manière à donner une plasticité au composé lors de l'injection. Ceux-ci ont été sélectionnés en fonction de leur température de fusion (< 300 °C pour l'appareillage d'injection), de leur disponibilité ainsi que sur l'existence de travaux antérieurs sur des applications proches [Clemens, 2007], [Ye et al, 2008].

Par ailleurs des liants secondaires et un agent surfactant ont été également introduits. Le liant primaire (Polypropylène, PP) donne la cohésion entre les grains de poudre pendant l'étape d'extrusion et permet de maintenir la forme du squelette de poudres à la fin de l'étape de déliantage jusqu'au début de la densification. Le liant secondaire diminue de manière significative la viscosité du mélange. Le surfactant facilite quant à lui le mouillage de la poudre par le liant lors du mélange.

Dans la suite, les mélanges seront chargés à hauteur de 20 à 50 % volumique en poudre. Le complément en liant est introduit selon la formulation décrite au tableau II.5, le choix de celle-ci étant issu d'études précédentes sur l'injection de poudre [Quinard, 2008].

	Polymère thermoplastique	Paraffine	Acide stéarique
Rôle	Liant primaire	Liant secondaire	Surfactant / lubrifiant
Proportion (%)	47,5	47,5	5

Tableau II. 5 : Formulation choisie pour l'élaboration des mélanges en voie polymère fondu.

Le mélange est réalisé grâce à un mélangeur à trois pâles. La température du récipient est portée à une température supérieure à la température de fusion du liant primaire ($T_f + 30$ °C).

Le filage est réalisé par injection à travers une buse de 800 micromètres, grâce à un appareillage présenté à la figure II.18. Celui-ci est réalisé à la même température que le mélange.

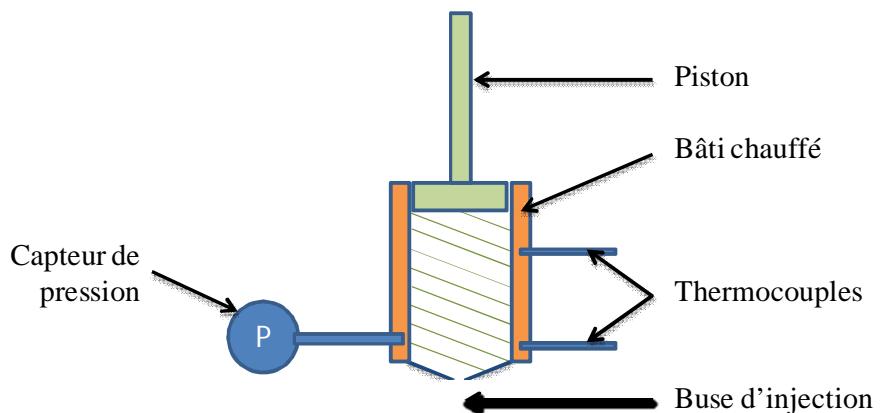


Figure II. 18 : Filière d'injection pour la mise en forme selon la voie en polymère fondu.

II.B.3.b.ii Mise en œuvre par extrusion et séchage de solutions concentrées en polymère chargées de poudres céramiques

Ce procédé se différencie du précédent par la mise en solution des liants au cours du mélange. La quantité résiduelle de solvant est alors à optimiser de manière à obtenir une viscosité adaptée pour le filage.

Ces essais sont réalisés pour deux couples liant/solvant : PCS/cyclohexane ainsi que PVC/(acétone/sulfure de carbone). Le dernier système est étudié en collaboration avec l'entreprise Rhovyl (Tronville en Barrois, France) dont l'activité principale est la réalisation de fils de PVC par un procédé de filage en collodion [Hagège, 1998]. Le PVC est dissous dans un solvant constitué d'acétone et de sulfure de carbone à 130 °C. La solution obtenue présente une teneur en PVC de 30 %pds et est ensuite filée à 75 °C à travers soixante trous de 90 micromètres. L'objectif sera alors d'incorporer dans ce système des charges constituées de poudres de carbure de silicium afin d'obtenir une fibre verte présentant un taux suffisant en SiC.

Le système PCS/cyclohexane est quant à lui étudié à l'échelle laboratoire. La composition des mélanges a été adaptée des travaux de Bolt et al. sur la réalisation des fibres de SiC grâce à un liant PCS [Bolt et al, 1989]. Des mélanges de poudres, dont la composition est donnée dans le tableau II.6, ont été réalisés pendant trente minutes dans un solvant du PCS (cyclohexane), à l'aide d'un mélangeur à trois pales.

L'étape d'injection est cette fois-ci réalisée à température ambiante, grâce à l'appareillage décrit à la figure II.18.

	SiC	B ₄ C	PCS	Acide oléique
%pds	81,6	0,8	15,5	4,2
%vol.	70,1	0,9	17,4	10,6

Tableau II. 6 : Composition des mélanges pour la mise en forme de fibres par extrusion en solution de polymère concentrée (système PCS/cyclohexane).

II.C Caractérisations

II.C.1 Caractérisations macroscopiques

II.C.1.a Mesures de densité

Les mesures de densité apparente des échantillons ont été réalisées selon plusieurs méthodes dépendantes de l'étape d'élaboration.

Les densités apparentes des matériaux en cru ont été mesurées directement, par mesure géométrique :

$$d_{app} = \frac{m}{V} = \frac{4m}{\pi \Phi^2 H} \quad (\text{II.10})$$

Avec m la masse de l'échantillon, H sa hauteur et Φ son diamètre.

Ces mesures pouvant se révéler imprécise en raison de mauvaises estimations du volume de la pièce (faces non parallèles, ...), les densités des échantillons frittés ont été mesurées par la méthode d'Archimède.

Trois pesées ont ainsi été réalisées et permettent de remonter à la densité apparente de l'échantillon :

$$d_{app} = \frac{m_0}{m_2 - m_1} \quad (\text{II.11})$$

Où m_0 est la masse de l'échantillon sec, m_1 est la masse de l'échantillon immergé dans l'eau (après passage sous vide pendant 3 heures) et m_2 est la masse de l'échantillon humide, dans l'air. Pour cette dernière pesée, le film d'eau de surface doit être éliminé, tout en évitant d'aspirer l'eau contenue dans les pores. Ceci est effectué en essuyant le matériau avec un chiffon humide.

La densité vraie d_{vraie} des matériaux a été mesurée par pycnométrie hélium, à l'aide de l'appareil Micromeritics AccuPyc 1340 (cuve de 1cm³).

Par la suite, la porosité ouverte P_o des composites a été calculée grâce à la relation suivante :

$$P_o = \frac{(d_{vraie} - d_{app})}{d_{vraie}} \quad (\text{II.12})$$

II.C.1.b Porosimétrie au mercure

Les mesures de porosimétrie au mercure ont été réalisées avec un appareil Micromeritics Autopore IV. Ces mesures consistent à introduire du mercure dans les porosités de l'échantillon. La pression d'intrusion dépendant du diamètre des pores, on peut ainsi remonter à la distribution de taille des pores du matériau. Celle-ci est déterminée grâce à l'équation de Washburn, valable pour des pores de forme cylindriques :

$$D = - \frac{1}{P} \cdot 4\gamma \cdot \cos \varphi \quad (\text{II.13})$$

Avec D le diamètre des pores, P la pression appliquée, γ la tension de surface du mercure, φ l'angle de contact. On notera néanmoins que seules les porosités ouvertes sont ici accessibles.

L'exploitation des données sorties par l'appareil permet ainsi de tracer la variation du volume d'intrusion de mercure dans le matériau en fonction de la taille des pores (exemple figure II.19). Il est néanmoins important de garder en mémoire que chaque point tracé ici ne représente pas le volume d'intrusion correspondant à une unique taille des pores. En effet, chaque point caractérise en réalité le volume total d'intrusion de mercure dans les porosités de taille comprise entre deux valeurs (Le volume correspondant au point A représente le volume d'intrusion dans les pores de taille comprise entre les valeurs des points C et D). De même, le volume total d'intrusion dans l'échantillon correspond dès lors à la somme des valeurs répertoriées (et non à l'aire sous la courbe).

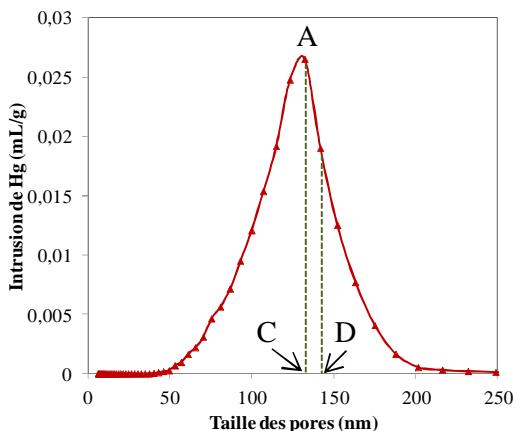


Figure II. 19 : Exemple de courbe représentant la variation du volume d'intrusion de mercure en fonction de la taille des pores.

II.C.1.c Adsorption d'azote

Les surfaces spécifiques des poudres ont été obtenues par adsorption d'azote à 77K avec un appareil Micromeritics ASAP 2010. Les échantillons ont été préalablement dégazés à température ambiante pendant 24 heures puis 12 heures à 300 °C. Les surfaces spécifiques ont été calculées par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

II.C.1.d Etude rhéologique

Afin de caractériser les mélanges poudre/liant, des mesures de viscosité ont été menées sur un rhéomètre Rotovisco RT20 (Haake, Allemagne) en configuration plan-plan (figure II.120). La viscosité dynamique η est donnée par :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{II.14})$$

Avec : $\tau = M_d \cdot A$ et $\dot{\gamma} = \Omega \cdot M$

Où τ et $\dot{\gamma}$ sont respectivement la contrainte et la vitesse de cisaillement, M_d et Ω correspondent respectivement au couple appliqué à l'arbre de rotation et la vitesse angulaire. Enfin, A et M sont des facteurs géométriques dépendant de la géométrie du système :

$$A = \frac{2}{\pi R^3} ; \quad M = \frac{R}{h}$$

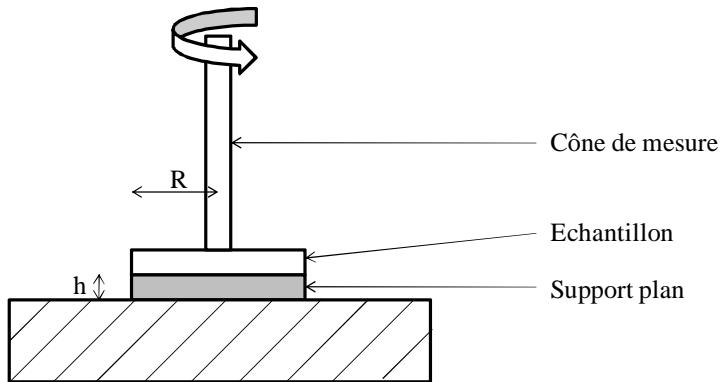


Figure II. 20 : Configuration plan-plan lors des mesures de viscosité.

II.C.2 Caractérisations microscopiques

II.C.2.a Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés de microscopie électronique illustrant l'étude ont été réalisés à l'aide du microscope électronique à balayage MEB QUANTA 400 FEG V3 de chez FEI. Celui-ci est équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le premier mode permet l'analyse de la morphologie surfacique des échantillons. Le second mode s'appuie sur le fait que les électrons rétrodiffusés sont sensibles aux numéros atomiques des éléments analysés. Il est ainsi possible d'observer des contrastes de composition chimique. Par ailleurs, cet appareil est équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) permettant de réaliser des cartographies des éléments et d'évaluer la teneur en éléments de l'échantillon par des méthodes semi-quantitatives.

Enfin, des clichés ont été effectués après révélation des joints de grains par le réactif de Murakami (8g d'hexacyanoferate de potassium, 6g de soude, 40g d'eau). Celui-ci est porté à ébullition, les échantillons y sont alors plongés pendant cinq minutes.

II.C.2.b Microscopie électronique en transmission (MET)

Les protocoles de préparation de poudres et d'échantillons massifs sont décrits ci-dessous.

Dans les deux cas, les images ont été prises avec un microscope électronique en transmission Philips CM30.

Les échantillons concernant les clichés sur poudre ont été préparés selon le protocole suivant :

- Une petite quantité de poudre est dispersée dans de l'éthanol par ultrasons pendant cinq minutes ;
- Une goutte de cette dispersion est déposée sur une grille de cuivre surmontée d'un voile de carbone ;
- L'éthanol est évaporé par passage en épovac (Struers)

Les clichés en transmission sur les échantillons massifs ont été réalisés sur des matériaux obtenus selon le protocole suivant (figure II.21) :

- Une lame de dimension 2,7 x 0,7 x épaisseur de l'échantillon est découpée dans l'échantillon massif;
- Cette lame est amincie sur une polisseuse (Minimet 1000, Buehler GmbH) jusqu'à atteindre une épaisseur de l'ordre de 100 micromètres ;
- La lame est ensuite amincie sous faisceau d'argon (Ion slicer EM-09100 IS, JEOL)

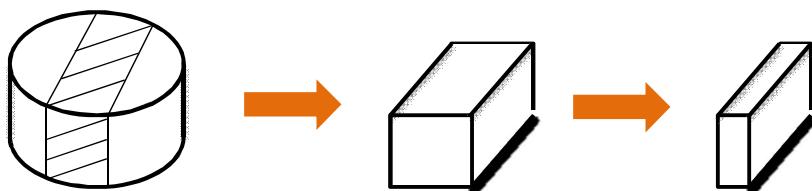


Figure II. 21 : Illustration des étapes de préparation des échantillons pour la microscopie en transmission.

II.C.3 Caractérisations structurales : Diffraction des rayons X (DRX)

Les matériaux ont été analysés avec un diffractomètre D8 advance en configuration θ/θ (Bruker) (source Cu, de longueur d'onde $\lambda = 0,154056$ nm). Les identifications de phase ont été réalisées sur des diffractogrammes obtenus directement sur les échantillons massifs, pour un balayage de 2θ allant de 20 à 70 ° avec un pas de $0,01$ ° (temps par pas de $0,3$ s). L'identification des phases en présence a été réalisée sur le logiciel EVA contenant une base de données de fiches JCPDS.

L'estimation des phases cristallines du carbure de silicium a été réalisée sur certains échantillons, par une méthode dont le protocole est le suivant :

- L'échantillon est broyé pendant cinq minutes dans un broyeur à billes (MM200, Retsch) en acier inoxydable
- La pollution en fer introduite lors du broyage est éliminée par attaque à l'acide chlorhydrique à 37%, pendant une heure
- L'échantillon est ensuite filtré puis rincé à l'éthanol
- Un étalon interne (silicium) est introduit à hauteur de 20% de la masse initiale de poudre et le tout est mélangé par vibrobroyage dans une jarre en agate (SiO_2) pendant deux minutes.
- L'acquisition des diffractogrammes est réalisée pour un balayage de 20 allant de 20 à 70 ° avec un pas de 0.005° (temps par pas de 1s).
- Le logiciel TOPAS est utilisé pour l'ajustement des pics, grâce à des fonctions de type pseudo-voigt.
- Les intensités intégrées théoriques correspondant à ces ajustements sont calculées grâce au logiciel Powdercell
- Le dosage est réalisé selon la méthode suivante :
 - Le SiC 4H est dosé grâce à la méthode de l'étalon interne par rapport au silicium. Les calculs sont basés sur les intensités des pics du SiC 4H non superposés avec les autres polytypes ($2\theta = 34,7$ et $57,3$)
 - Le SiC 15R et 6H sont dosés selon leur intensité globale
 - Le SiC 3C est dosé à partir des pics $2\theta = 35,3$ et $60,1$, par soustraction des contributions des SiC 4H, 6H et 15R
- Le dosage est enfin validé à partir de diagrammes simulés par le logiciel Powder Cell.

II.C.4 Caractérisations mécaniques par indentation

Les essais d'indentation ont été réalisés sur un nanoindenteur, modèle NT600 de la société Micro Materials Limited (figure II.22). Cet appareil est associé à un microscope optique de façon à localiser précisément la zone d'indentation. Le principe de l'appareil est basé sur une technologie horizontale. La transmission et les mesures de charges ainsi que la mesure des déplacements s'effectuent par l'intermédiaire d'un pendule sur lequel l'indenteur (pointe) est fixé horizontalement, tout comme l'échantillon. Ce dernier est déplacé de la position de localisation (microscope optique) vers la position d'indentation.

Les propriétés du matériau (module de Young et dureté) ont été calculées à partir d'indentation de type Berkovitch (figure II.23). Une pointe Vickers a été utilisée pour les calculs de ténacité des matériaux et pour l'observation des propagations de fissure.

L'équation suivante a été utilisée pour les calculs des ténacités des matériaux [Antis et al, 1981] :

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (\text{II.15})$$

Avec E le module d'Young, H_V la dureté Vickers, P la force appliquée lors de l'indentation et c la demi-longueur de la zone indentée. Cette dernière est mesurée directement par observation au microscope électronique à balayage (figure II.24). Pour chaque échantillon, les valeurs de ténacité répertoriées correspondent à une moyenne réalisée pour douze essais, effectués sous une charge de 5N.

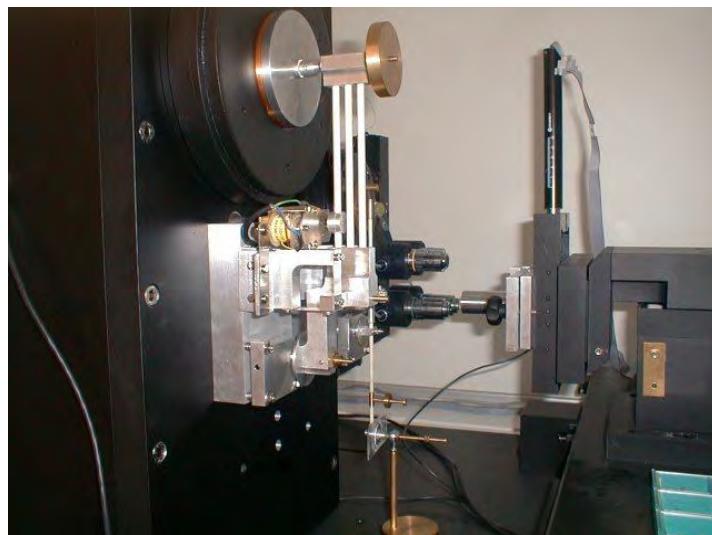
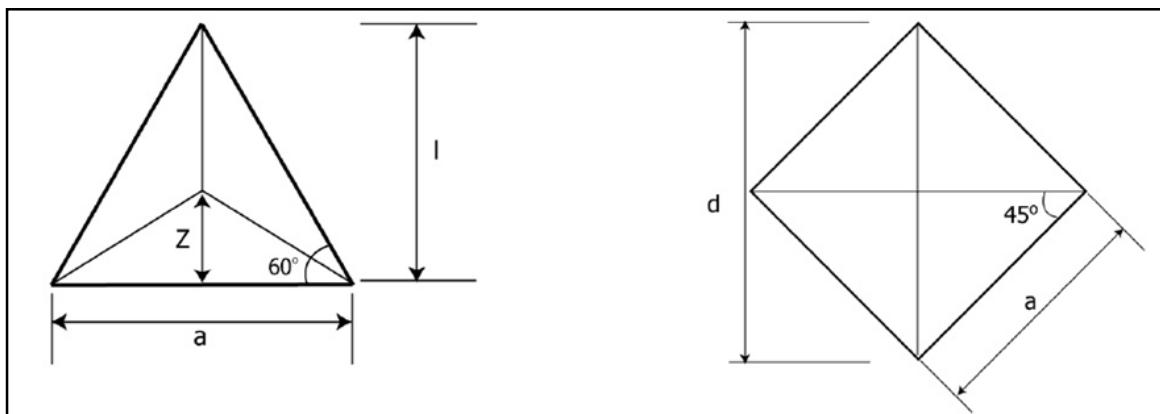


Figure II. 22 : Indenteur NT 600.



$$A_{proj} = 3\sqrt{3}h^2 \tan^2 65,3^\circ = 24,56h^2$$

$$A_{proj} = 4h^2 \tan^2 68^\circ = 24,504h^2$$

Figure II. 23 : Représentation schématique des indenteurs. A gauche : indenteur Berkovitch ; à droite : indenteur Vickers.

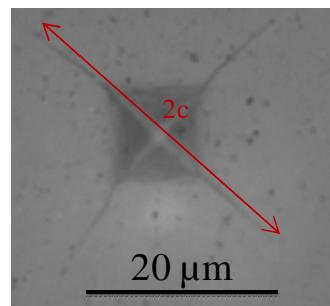


Figure II. 24 : Exemple de zone indentée et mesure de la longueur c.

Chapitre III : Densification par frittage naturel de poudres de SiC nanométriques

Ce chapitre porte sur la mise au point des paramètres nécessaires à la densification du carbure de silicium. Pour cela, différents systèmes d'ajouts de frittage seront évalués sur matériaux modèles sous la forme de pastilles cylindriques de 10 mm de diamètre et de l'ordre de 2 mm de hauteur. La première partie de cette étude concerne des ajouts susceptibles de promouvoir un frittage en phase solide (B_4C/C ou AlN/C) et dans la seconde partie, un système susceptible de former une phase liquide ($MoSi_2$) est étudié.

III.A ETUDE DE LA DENSIFICATION DU SiC DANS LE SYSTEME D'AJOUTS DE FRITTAGE B_4C/C **97**

III.A.1 INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE	97
III.A.1.A SUR LA MISE EN FORME	97
III.A.1.B SUR LE COMPORTEMENT EN FRITTAGE	99
III.A.1.C CONCLUSIONS SUR L'INFLUENCE DE LA POUDRE DE CARBURE DE SILICIUM	100
III.A.2 OPTIMISATION DU FRITTAGE	101
III.A.2.A INFLUENCE DU CARBONE	101
III.A.2.B INFLUENCE DU CARBURE DE BORE	102
III.A.3 CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS DENSIFIES DANS LE SYSTEME SiC PLASMA-B_4C-C EX-RA101	103
III.A.3.A ANALYSE DES PHASES SECONDAIRES	104
III.A.3.B MORPHOLOGIE ET MICROSTRUCTURE DU CARBURE DE SILICIUM FRITTE	106
III.A.3.C CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM DANS LE SYSTEME D'AJOUTS B_4C-C	110

III.B ETUDE DE LA DENSIFICATION DU SiC A L'AIDE D'AJOUTS A BASE D'ALUMINIUM **112**

III.B.1 INFLUENCE DU NITRURE D'ALUMINIUM SUR LE FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM	112
III.B.2 CARACTERISATIONS	113

III.C DISCUSSION SUR LES MECANISMES DE FRITTAGE

116

III.C.1 CALCUL DES ENERGIES D'ACTIVATION **116**

III.C.2 MECANISMES DE REACTION **120**

III.C.2.A SYSTEME SiC-PLASMA-B₄C-C **120**

III.C.2.B SYSTEME SiC-PLASMA-AlN-C **122**

III.D ETUDE DE LA DENSIFICATION DU CARBURE DE SILICIUM A L'AIDE DE L'AJOUT MoSi₂ **124**

III.D.1 THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME Si-C-Mo **124**

III.D.2 RESULTATS **125**

III.E CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE DU SiC **129**

III.A Etude de la densification du SiC dans le système d'ajouts de frittage B₄C/C

III.A.1 Influence de la granulométrie

III.A.1.a Sur la mise en forme

Les premières études ont pour objectif de montrer l'intérêt d'utiliser des poudres de SiC de taille nanométrique pour le frittage du carbure de silicium. Pour cela, différents échantillons ont été préparés avec les trois poudres de SiC décrites au chapitre précédent. Ces pastilles contiennent par ailleurs 1% pds de carbure de bore ainsi que 6 à 12% pds de carbone issu de la pyrolyse de la résine phénolique RA101 (C ex-RA).

Les densités des échantillons obtenus suite à la mise en forme sont présentées à la figure III.1. La taille initiale des poudres a une influence non négligeable sur la compaction du matériau. Les échantillons les plus denses sont en effet ceux constitués de la poudre présentant la taille la plus grossière (SiC-micro ; 0,6 µm). L'utilisation de poudres nanométriques conduit à une compaction initiale réduite de l'ordre de 2 à 3 % (SiC-Plasma ; 50 nm).

Par ailleurs, les échantillons composés de la poudre SiC-PL présentent des densités après mise en forme encore plus faibles, de l'ordre de 5% inférieures à celles des pastilles issues de la poudre SiC-Plasma. Cette différence peut a priori être causée par deux paramètres :

En premier lieu, malgré leur taille moyenne relativement proche, les poudres SiC-PL et SiC-Plasma se distinguent par leur distribution en taille de grains. Tandis que le SiC-PL possède une distribution relativement resserrée autour de la taille moyenne (37 nm), le SiC-Plasma présente une distribution relativement large. Les tailles mesurées vont ainsi de la dizaine de nanomètres à des grains de l'ordre de la centaine de nanomètres (figure II.1-(b)). Cette hétérogénéité de taille de grains peut être à l'origine d'un meilleur arrangement des particules lors de la compaction, d'où une compacité plus grande.

En second lieu, le SiC-PL présente des chapelets, des ponts solides venant lier des particules voisines. Ces liaisons fortes peuvent expliquer ce comportement en compaction moins bon de la poudre, en raison de forces de friction plus importantes d'une part et de la difficulté de déformer ces ligaments pour le réarrangement des grains [Mengeot et al, 2007].

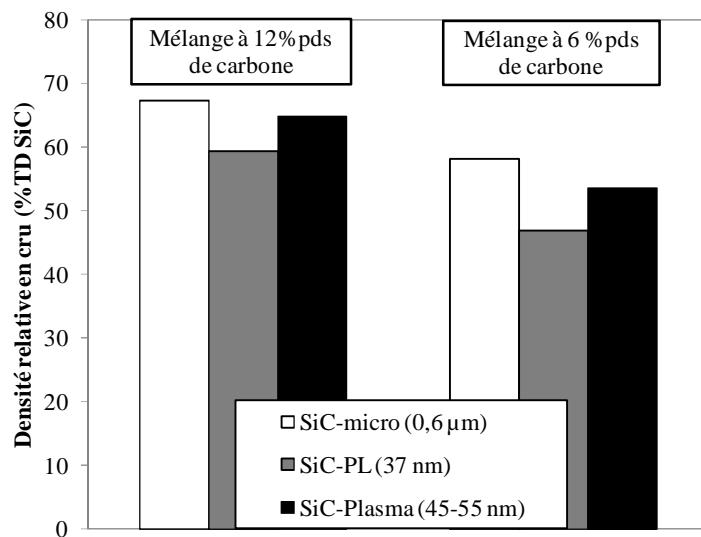


Figure III. 1 : Evolution des densités relatives des pastilles après compaction, en fonction de la poudre de SiC utilisée et du taux en carbone introduit.

Les porosimétries au mercure réalisées sur ces différents échantillons montrent que la taille des porosités est liée à la taille des poudres initiales (figure III.2). Le SiC-PL, malgré la présence de chapelets, présente des tailles de pores en moyenne plus faibles que les échantillons élaborés à partir du SiC-plasma. Néanmoins, le volume poreux calculé à partir de ces courbes montre que les échantillons SiC-PL sont bien plus poreux, ce qui confirme la difficulté de réarranger les grains.

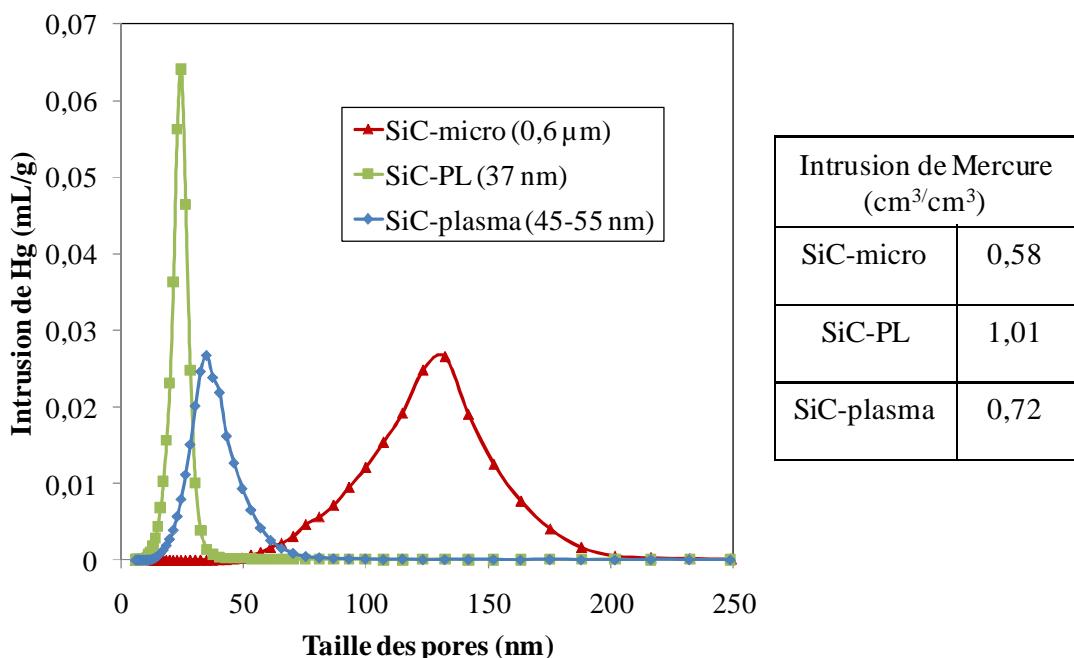


Figure III. 2 : Variations de la taille des porosités, par intrusion de mercure, des échantillons après compaction et avant frittage, en fonction de la nature de la poudre de carbure de silicium et taux volumiques de la porosité ouverte associée.

III.A.1.b Sur le comportement en frittage

Des traitements thermiques de densification ont été réalisés sur des pastilles préparées à partir des trois poudres de carbure de silicium étudiées. Le protocole décrit au chapitre II a été suivi et une montée jusqu'à la température maximale (2100°C) à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a été appliquée. La température de frittage est ensuite maintenue 30 minutes. La figure III.3 présente la variation des densités relatives de ces échantillons en fonction de la température, au cours du traitement thermique.

La température de début de densification est relativement proche dans le cas des trois systèmes (autour de $1850 - 1900^{\circ}\text{C}$). La majorité de la densification dans le cas des poudres de taille nanométrique (SiC-PL et SiC-Plasma) est observée au cours de la montée en température. Les trente minutes de palier appliquées à 2100°C n'indiquent aucune évolution sensible. Néanmoins, l'échantillon composé de SiC-micro ne présente pas le même comportement. En effet, ce dernier présente une densité en début de palier bien inférieure à la densité finale, la fin de densification ayant lieu lors du palier à 2100°C .

Cette observation est d'ailleurs illustrée par les vitesses relatives de frittage calculées pour les différents systèmes (figure III.4). Celles-ci demeurent bien supérieures pour les poudres de taille nanométrique. En particulier, le SiC-PL présente la cinétique de densification la plus importante, en accord avec sa taille plus fine.

Par ailleurs, le maximum de vitesse de densification est décalé en température selon la poudre utilisée. Ainsi, les échantillons composés de SiC-PL possèdent une température de densification maximale de l'ordre de 100°C inférieure à celle des échantillons SiC-Plasma, eux-mêmes densifiant à une température plus faible que les pastilles SiC-micro.

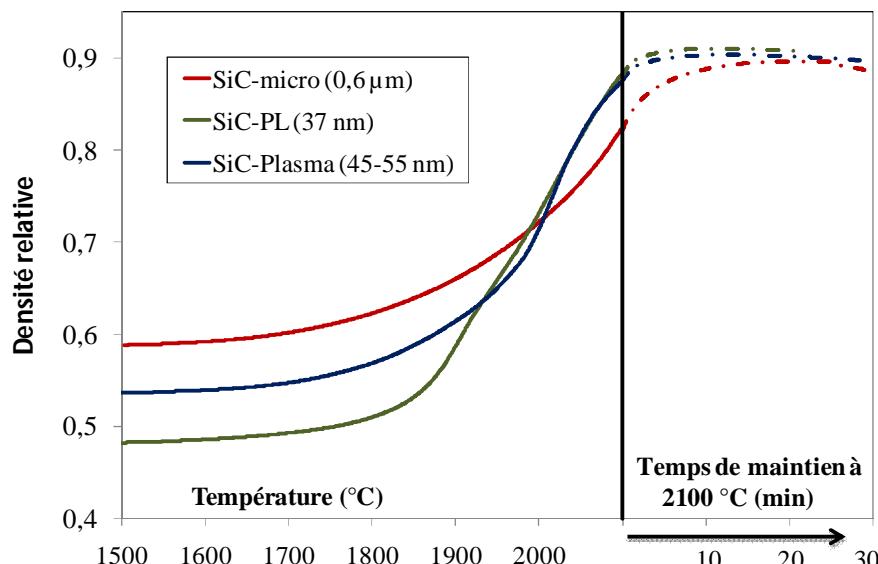


Figure III. 3 : Evolution de la densité relative des échantillons traités à une vitesse de montée en température de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 2100°C , en fonction de la poudre de SiC utilisée.

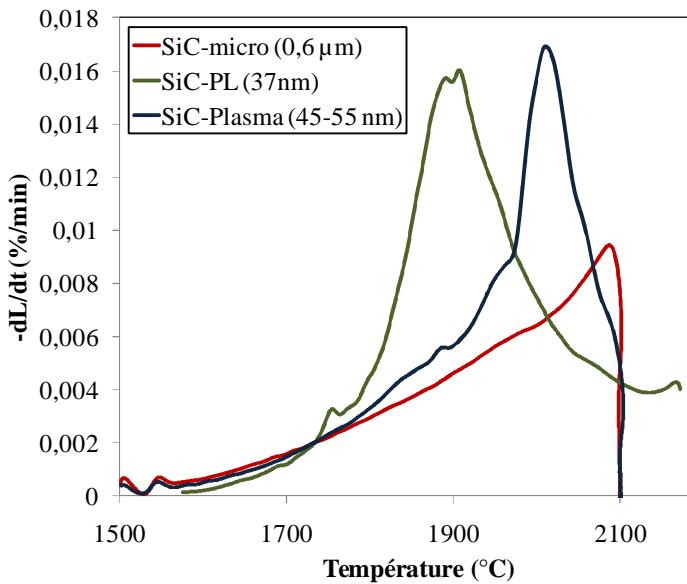


Figure III. 4 : Vitesse relative de retrait au cours d'une montée en température jusqu'à 2100 °C (temps de maintien de 30 minutes), en fonction de la nature de la poudre de SiC.

III.A.1.c Conclusions sur l'influence de la poudre de carbure de silicium

L'utilisation de nanopoudres pour le frittage, en lieu et place de poudres plus grossières, présente des avantages mais aussi des inconvénients. La densification observée y est plus rapide et apparaît pour des températures plus faibles, conformément aux prévisions théoriques (annexe A, équation A.6). Néanmoins, la compaction en cru de poudres fines se révèle plus difficile. Or, afin de profiter au maximum des aspects avantageux des poudres présentant une taille nanométrique, les échantillons initiaux doivent présenter une morphologie comparable à ceux réalisés avec des poudres de taille plus importante. Il convient alors de trouver un équilibre entre ces deux aspects antagonistes.

III.A.2 Optimisation du frittage

Ce paragraphe a pour objectif d'optimiser la densification du carbure de silicium à travers une étude sur l'influence des ajouts de frittage. Pour cela, des échantillons ont été densifiés pour des températures allant de 1900 à 2100 °C. La vitesse de montée en température ainsi que le temps de maintien à la température maximale ont été fixés respectivement à 20 °C/min et 30 minutes.

En premier lieu, l'influence du carbone a été étudiée grâce à des échantillons à teneur en B₄C fixée. La même démarche a ensuite été appliquée pour déterminer l'influence du carbure de bore sur la densification du SiC, à taux de carbone constant.

III.A.2.a Influence du carbone

La variation de la densité des échantillons après frittage est présentée en fonction de la teneur en carbone ex-RA et de la température de traitement thermique à la figure III.5 (teneur en carbure de bore fixée à 1%pds).

Pour des teneurs en carbone jusqu'à 5% massique et quelle que soit la température de frittage, la densité augmente avec la teneur en carbone mais demeure relativement faible. En particulier, pour 3%pds en carbone, les échantillons présentent une porosité de l'ordre de 20%.

Quelle que soit la température de frittage, la densification maximale est atteinte pour un ajout en carbone d'environ 6%pds. Pour des teneurs supérieures, les densités des pastilles diminuent légèrement.

L'étude bibliographique concernant les ajouts de frittage à base de bore (chapitre I) montre que le carbone est indispensable pour la densification. Si celui-ci est introduit en quantité insuffisante, des espèces gazeuses de type SiO résultant d'une évaporation du SiO₂ en surface des poudres vont se former et favoriser le grossissement des grains par des mécanismes d'évaporation/condensation. La densification est alors incomplète, résultat observé pour des teneurs en carbone inférieures à 5%pds.

A l'inverse, lorsque le carbone est introduit en quantité suffisante (environ 6%pds), les oxydes présents naturellement en surface des poudres sont éliminés en totalité et la densification peut avoir lieu. Par ailleurs, à mesure que du carbone supplémentaire est ajouté, la densité après frittage diminue légèrement en raison de la création d'inclusions de carbone.

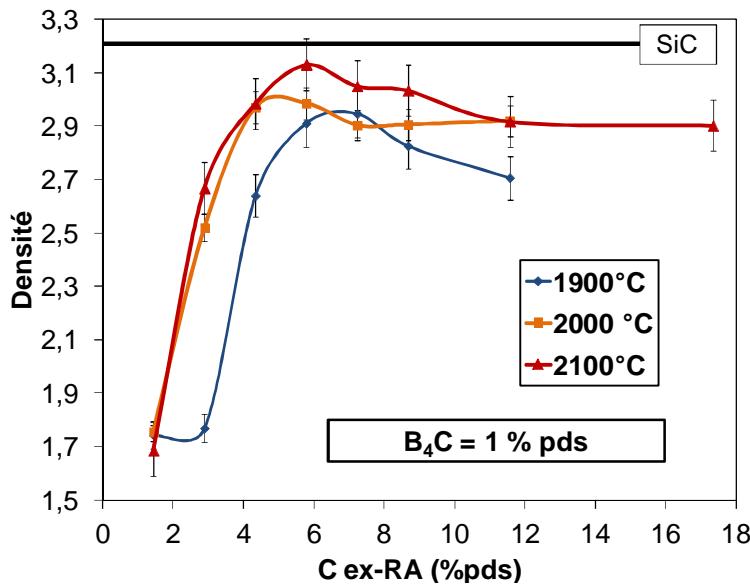


Figure III. 5 : Variation de la densité des échantillons (SiC-Plasma, 1% pds B₄C) en fonction de la température de frittage et de la teneur en carbone ex-RA introduit.

III.A.2.b Influence du carbure de bore

La variation de la densité des échantillons après frittage est présentée en fonction de la teneur en carbure de bore et pour différentes températures de traitement thermique à la figure III.6 (teneur en carbone ex-RA fixée à 6%pds). Ces traitements ont été réalisés à des températures comprises entre 1900 et 2100 °C et pour un temps de maintien de 30 minutes (vitesse de montée en température de 20 °C/min).

La variation observée est analogue à celle obtenue lors de l'étude menée sur l'influence du carbone (figure III.5). Quelle que soit la température de frittage, la densification passe par un optimum vers 0,8 – 1 %pds en carbure de bore. Le frittage des échantillons est par ailleurs de plus en plus complet à mesure que la température de traitement est augmentée. En particulier, un traitement thermique à 2100 °C avec une teneur en B₄C de 1% pds conduit à une densité d'environ 3,15, soit une densité relative voisine de 98%. Lorsque la température de frittage est de 1900 °C, les échantillons présentent des porosités de l'ordre de 10%.

Pour des teneurs en B₄C inférieures à 0,8 – 1% pds, la densification demeure faible, voire inexisteante en absence de carbure de bore. Pour des teneurs supérieures, la densité diminue très légèrement, probablement en liaison avec la formation d'inclusions de B₄C ($d_{B_4C} = 2,52 < d_{SiC} = 3,21$).

Par ailleurs, l'utilisation de poudre SiC-PL conduit à des échantillons de densité inférieure à celles des échantillons préparés avec la poudre SiC-Plasma et ce, dans toute la gamme de teneurs étudiées. Cet écart varie ainsi de l'ordre de 1 à 10% selon les proportions en ajout.

Cette différence de comportement est à priori reliée à la moins bonne mise en forme initiale des pastilles préparées avec la poudre SiC-PL (figure III.1). En effet, cette étape génère, dans le cas de ces échantillons, de trop nombreuses porosités qui ne pourront pas être comblées en totalité lors du traitement thermique. La différence de compacité générée lors de la mise en forme à froid est alors conservée suite au frittage.

Enfin, les données retrouvées dans la bibliographie mettent en valeur un optimum en ajout de bore de l'ordre de 0,2 à 1 %pds, que ce soit sous forme de poudre de bore ou de B₄C [Stutz et al, 1985], [Vassen et al, 1999], [Yoshimura et al, 2002]. La teneur déterminée au cours de cette étude s'inscrit dans cet intervalle, bien qu'à la limite supérieure.

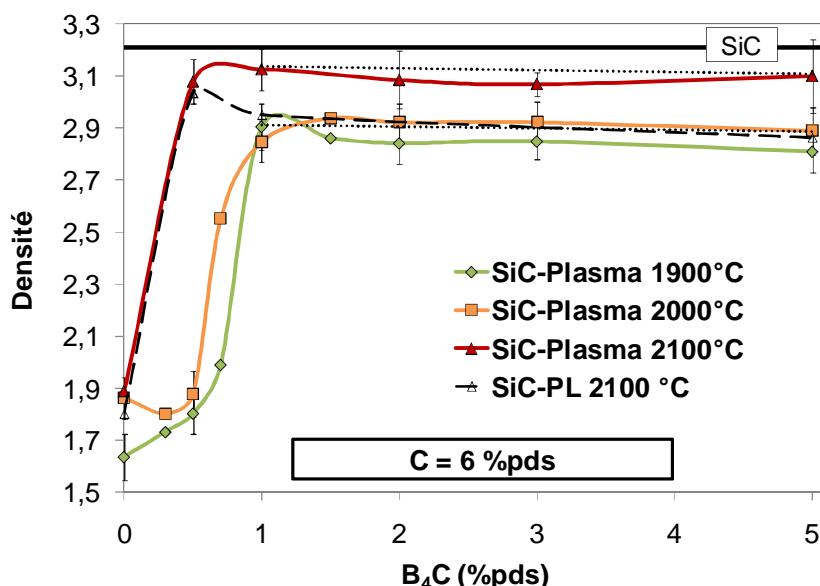


Figure III. 6 : Variation de la densité des échantillons (SiC-Plasma, 6%pds C ex-RA) en fonction de la température de frittage et de la teneur en carbure de bore introduit.

III.A.3 Caractérisations des échantillons densifiés dans le système SiC Plasma-B₄C-C ex-RA101

La morphologie d'échantillons (SiC-Plasma, 1%pds B₄C, 6%pds C ex-RA) frittés à 2100 °C pendant 30 minutes est présentée à la figure III.7. De faibles porosités résiduelles sont observées (zones en surbrillance) ainsi que des amas sombres présentant des tailles variables de l'ordre de 0,2 à 3 micromètres.

Par ailleurs, le carbure de silicium se présente en partie sous la forme de plaquettes résultant d'une croissance dirigée. Celles-ci sont entourées d'une « matrice » de carbure de silicium dont les grains présentent des formes equiaxes. Une importante croissance granulaire est mise en évidence. Les plaquettes de SiC présentent ainsi une longueur de plusieurs dizaines de micromètres, pour une largeur

de 2 à 3 micromètres tandis que les grains de carbure de silicium entourant ces dernières ont des dimensions de l'ordre de 4 à 5 micromètres.

Les paragraphes suivants détailleront la morphologie de ces échantillons. Les phases secondaires observées (amas sombres) et l'évolution du carbure de silicium au cours du traitement thermique seront étudiées.

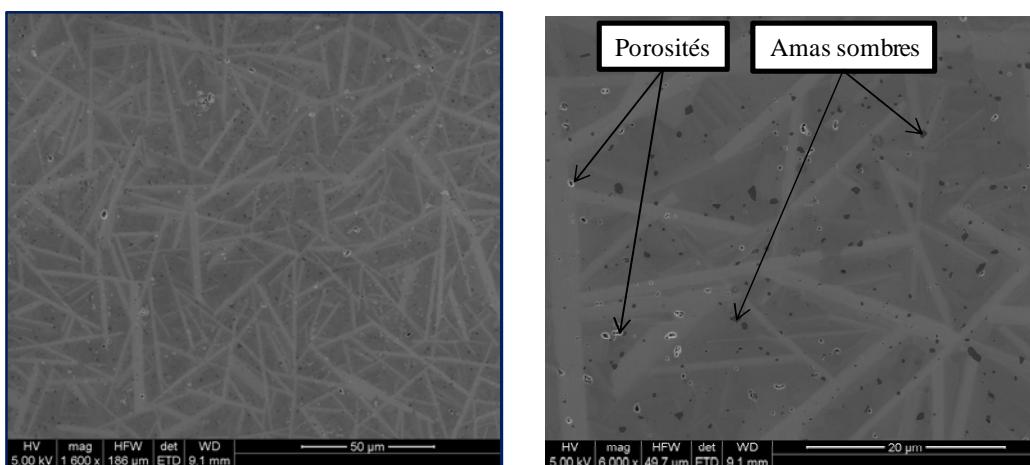
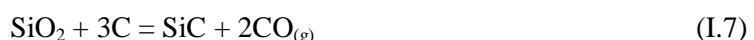


Figure III. 7 : Morphologie des échantillons (SiC-Plasma, 1%pds B₄C + 6%pds C ex-RA) après frittage à 2100 °C pendant 30 minutes.

III.A.3.a Analyse des phases secondaires

Les cartographies des éléments réalisées sur les échantillons (SiC-Plasma, 1%pds B₄C, 6%pds C ex-RA) frittés à 2100 °C, pendant 30 minutes, montrent que les zones sombres précédemment décrites sont composées de deux espèces distinctes (figure III.8).

D'une part, les espèces dont les tailles sont généralement les plus importantes sont constituées de carbone libre (analyses EDS). La présence de carbone libre dans le système en quantité aussi importante est surprenante vis-à-vis des résultats présentés lors des essais concernant l'influence du carbone sur la densité des échantillons. En effet, le taux introduit (6 % massique) devrait en théorie correspondre au taux nécessaire et suffisant pour l'élimination des oxydes selon la réaction I.7 :



D'autre part, suite au frittage des échantillons (SiC-Plasma, 1%pds B₄C, 6%pds C ex-RA), à des températures de 1900, 2000 et 2100 °C, les pertes de masses ont été mesurées à hauteur de 6% de la masse initiale de l'échantillon (masse initiale prise après la pyrolyse de la résine phénolique). Or, en considérant que la réaction de carboréduction de la silice est totale et se fait selon la réaction I.7, les pertes de masse enregistrées correspondent à une réaction d'environ 60% de la masse de carbone introduite. Une quantité de l'ordre de 40% du carbone issu de la pyrolyse de la résine phénolique est

dès lors présent dans l'échantillon final (soit 2,5% pds en carbone libre). Cette observation voit probablement son origine dans la réagglomération de la résine phénolique au cours de la préparation du matériau (probablement au cours de l'évaporation du solvant). Des zones locales de l'échantillon vont ainsi présenter un excès de carbone vis-à-vis de la réaction I.7 sous forme de carbone libre.

Par ailleurs, si les hypothèses de calcul sont vérifiées, l'ajout stoechiométrique vis-à-vis de la carboréduction des oxydes présents sur le carbure de silicium correspond à un ajout de 3,5% pds en carbone, ce qui représente une teneur en oxygène de l'ordre de 3% pds. Celle-ci est supérieure à la teneur théorique initiale en oxygène de la poudre SiC-Plasma (\approx 1,25% pds), ce qui traduit probablement une oxydation de la poudre avant mise en forme (manipulation sous air, mise en solution dans l'éthanol, séchage en étuve, ...).

D'autre part, les zones restantes sont constituées d'espèces borées présentant une stoechiométrie voisine du B_4C , celui-ci pouvant présenter une stoechiométrie variable. Ceci est d'ailleurs confirmé par microscopie électronique en transmission où ces inclusions ont été observées à la fois au niveau des joints de grains et en inclusion dans les grains de SiC. Les clichés de diffraction électronique montrent une organisation proche d'un composé de type $B_{13}C_2$ (figure III.9).

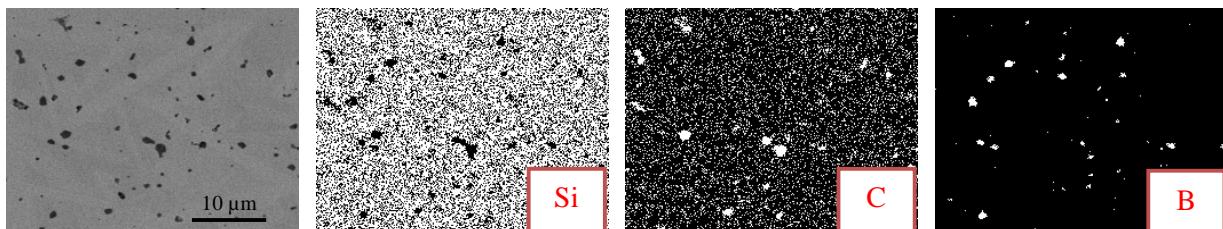


Figure III. 8 : Cartographie des éléments d'un échantillon (SiC-Plasma, 1% pds B_4C + 6% pds C ex-RA) fritté à 2100 °C pendant 30 minutes.

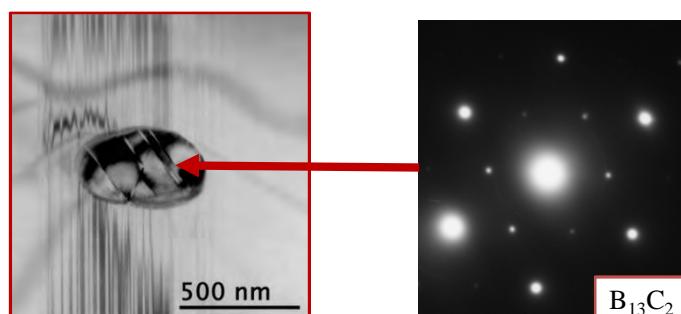


Figure III. 9 : Illustration d'une phase secondaire présentant une composition proche du B_4C .

III.A.3.b Morphologie et microstructure du carbure de silicium fritté

Les clichés présentés précédemment ont mis en évidence une croissance dirigée du carbure de silicium (figure III.7). Des plaquettes de SiC de dimensions très importantes sont ainsi présentes dans les échantillons de SiC frittés à 2100 °C pendant 30 minutes (SiC-Plasma, 1% pds B₄C, 6% pds C ex-RA).

Les clichés observés en électrons rétrodiffusés sur une lame mince de l'échantillon montrent des contrastes importants entre ces plaquettes et la « matrice » de SiC les entourant (figure III.10). Les analyses réalisées par microsonde X sur cette lame mince montrent que les compositions de ces deux phases sont identiques.

Ces dernières présentent en effet une composition très proche du carbure de silicium (rapport Si/C ≈ 1). Bien que l'incertitude sur les mesures (de l'ordre de 1%at.) est proche de la différence observée, la totalité des mesures dénotent l'existence d'un léger excédent de carbone. Si celui-ci existe effectivement, il pourrait montrer l'existence de lacunes de silicium dans le matériau. Le taux en oxygène est quant à lui inférieur à la limite de détection de l'appareillage (1%at).

Les compositions du SiC sous forme de plaquettes ou présent dans la « matrice » étant très proches, les contrastes observés sur les clichés d'électrons rétrodiffusés résultent probablement de contrastes cristallographiques.

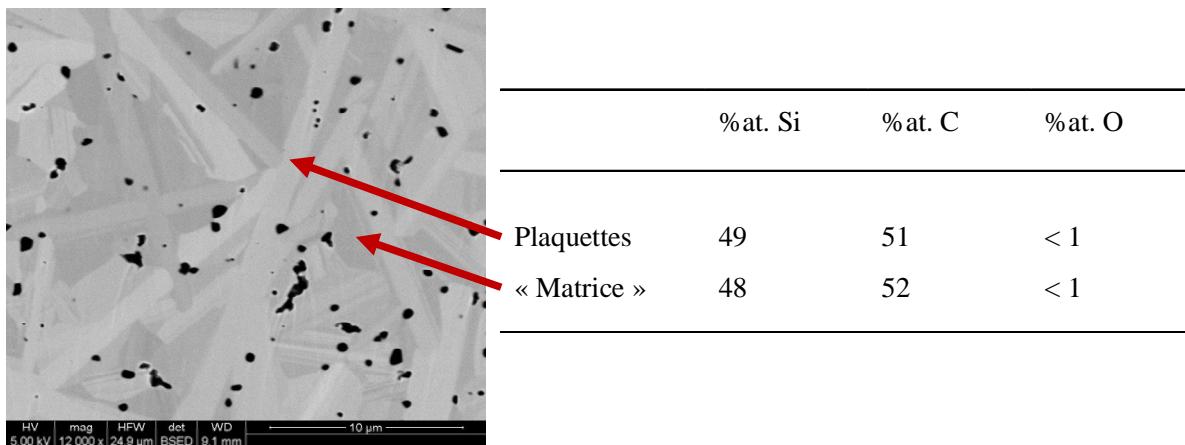


Figure III. 10 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon (SiC-Plasma, 1% pds B₄C + 6% pds C ex-RA) fritté à 2100 °C pendant 30 minutes et analyses par microsonde X associées. L'échantillon étant analysé sous forme d'une lame mince de microscopie électronique en transmission, les contrastes y sont exacerbés.

Les diffractogrammes des rayons X réalisés sur des échantillons (SiC-Plasma, 1% pds B₄C, 6% pds C) frittés à des températures de 1900, 2000 et 2100 °C pendant 30 minutes corroborent cette hypothèse (figure III.11).

L'état de cristallisation du carbure de silicium croît avec la température de frittage et se manifeste par un grossissement des grains (affinement des pics). Par ailleurs, une transition de phase du SiC β initial

vers un SiC à symétrie hexagonal (majoritairement 6H) est observée lors des traitements thermiques. Des analyses réalisées selon le protocole décrit au chapitre II nous permettent d'estimer les quantités de phases hexagonales dans les matériaux frittés (Tableau III.1). Ces valeurs sont en accord avec les données de la bibliographie relatives au même système de frittage (figure I.32). La transition SiC $\beta \rightarrow$ SiC α s'accélère ainsi notablement entre 2000 et 2100 °C.

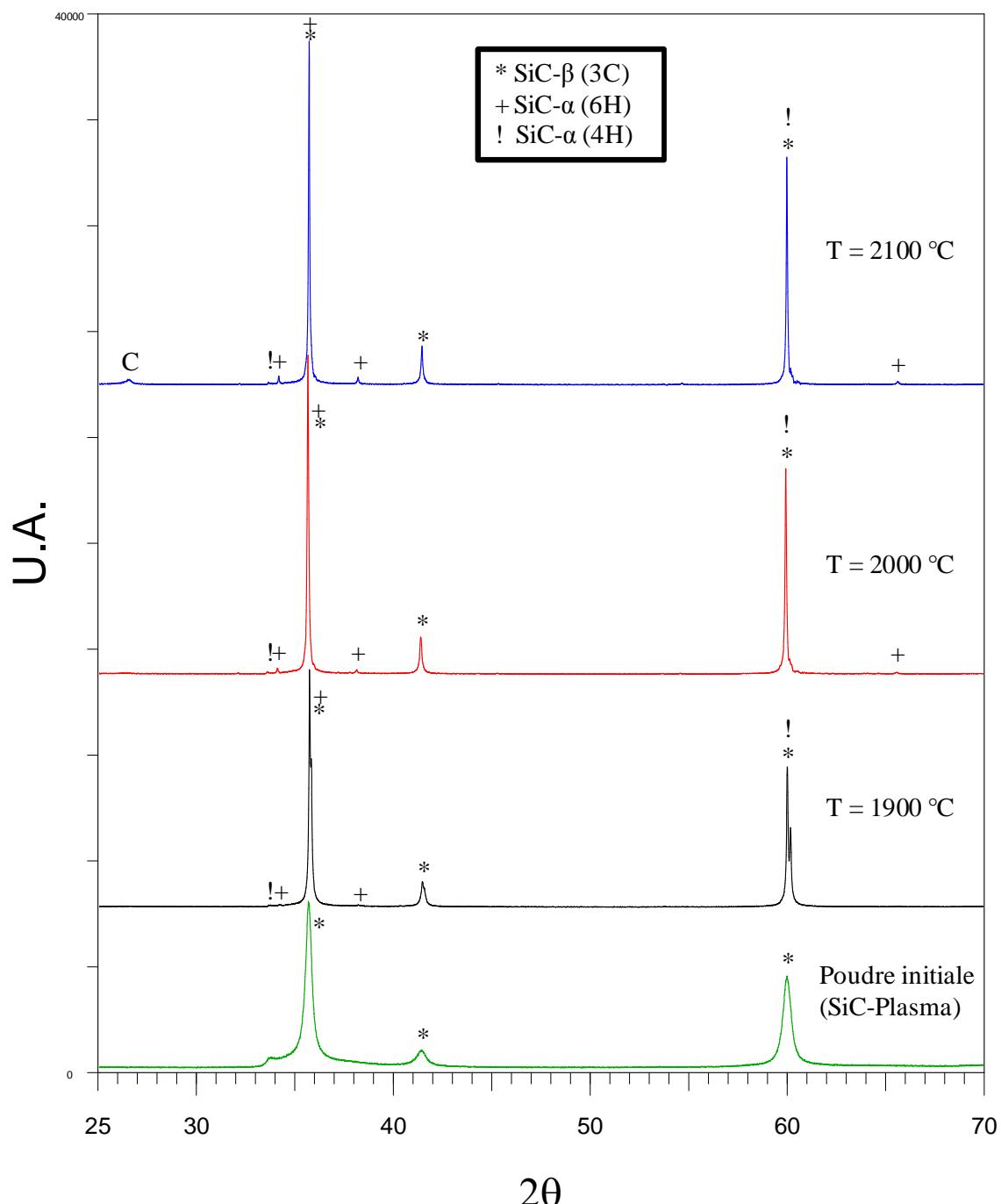


Figure III. 11 : Diffractogrammes des rayons X d'échantillons (SiC-Plasma, 1% pds B₄C + 6% pds C ex-RA) en fonction de la température de frittage. Le pic à 34° observé pour la poudre initiale est lié à l'existence de mâcles dans les grains de SiC [Pujar et al, 1995].

Température de frittage (°C)	Proportion des systèmes cristallins (% vol.)	
	SiC-β	SiC-α
1900	94 ± 3	6 ± 3
2000	84 ± 4	16 ± 4
2100	60 ± 7	40 ± 7

Tableau III. 1 : Variation avec la température de palier de la proportion des polytypes du carbure de silicium après frittage d'échantillons composés de SiC-Plasma, 1%pds B₄C et 6%pds C ex-RA.

De même, les clichés MEB réalisés sur ces trois échantillons montrent l'apparition progressive de plaquettes de carbure de silicium dès 2000°C (figure III.12). Par comparaison, on peut déduire que ces plaquettes de SiC sont probablement composées de SiC-6H et sont entourées par la phase cubique initiale (SiC β).

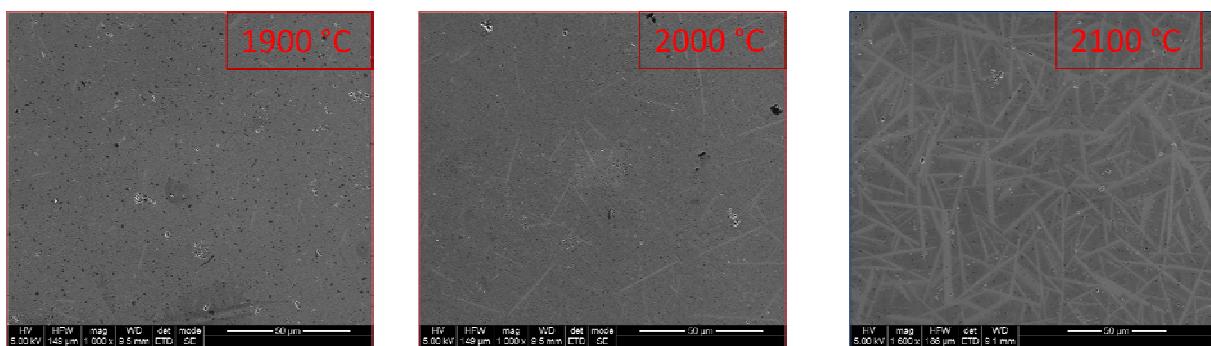


Figure III. 12 : Morphologie d'échantillons (SiC-Plasma, 1% pds B₄C + 6% pds C ex-RA) frittés pendant 30 minutes à différentes températures.

Cette hypothèse est confirmée par les analyses en transmission réalisées sur un échantillon (SiC-Plasma, 1%pds B₄C, 6%pds C) fritté à 2100 °C pendant 30 minutes (figure III. 13 à 15). Les plaquettes présentent des figures de diffraction relatives au système hexagonal 6H. Du carbure de silicium β (3C) est quant à lui présent sous deux morphologies globalement différentes.

La première est observée sous la forme de grains equiaxes séparant les plaquettes de SiC hexagonal (figure III.13).

La seconde morphologie est mise en évidence par une légère rotation autour de l'axe de zone des plaquettes (figure III.14). En effet, ces dernières sont entourées de grains de carbure de silicium 3C présentant des formes irrégulières. La figure III.15 illustre la transition d'un grain de SiC 3C présentant des fautes d'empilement, vers un SiC 6H. La transition entre les grains est parfaitement nette en raison de la cohérence des deux réseaux cristallins. Ces observations viennent ainsi confirmer

l'hypothèse selon laquelle, dès le départ, les défauts présents dans le SiC β sont initiateurs de la croissance de la phase α . La relation d'épitaxie observée en MET entre les structures hexagonale et cubique environnant laisse présager que ces grains de SiC 6H se forment à partir des fautes d'empilement présents dans le SiC β , où l'organisation est très proche d'un SiC hexagonal [Heuer et al, 1978], [Ogbuji et al, 1981].

Par ailleurs, cette croissance est réalisée selon des directions bien définies. En effet, l'interface SiC β / SiC α met systématiquement en œuvre la famille de vecteurs {111} du SiC β en parallèle à la direction [0001] du SiC α .

Les observations expérimentales de cette étude confirment ainsi les calculs théoriques concernant la transformation SiC $\beta \rightarrow$ SiC α [Mitchell et al, 1978]. En effet, d'après ces auteurs, l'interface $(0001)_\alpha // \{111\}_\beta$ présente des énergies bien plus faibles qu'une interface aléatoire. Ainsi, cette interface va se former préférentiellement, d'où l'observation d'une croissance dirigée du SiC hexagonal selon sa direction [0001] dans un SiC cubique recristallisé afin d'obtenir un système de moindre énergie.

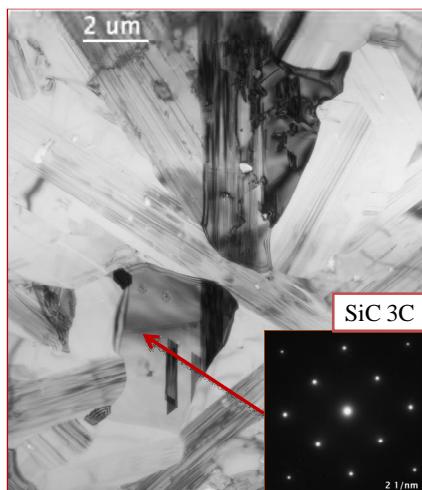


Figure III. 13 : Cliché MET d'un échantillon (SiC-Plasma, 1% pds B₄C + 6% pds C ex-RA) fritté à 2100°C pendant 30 minutes.

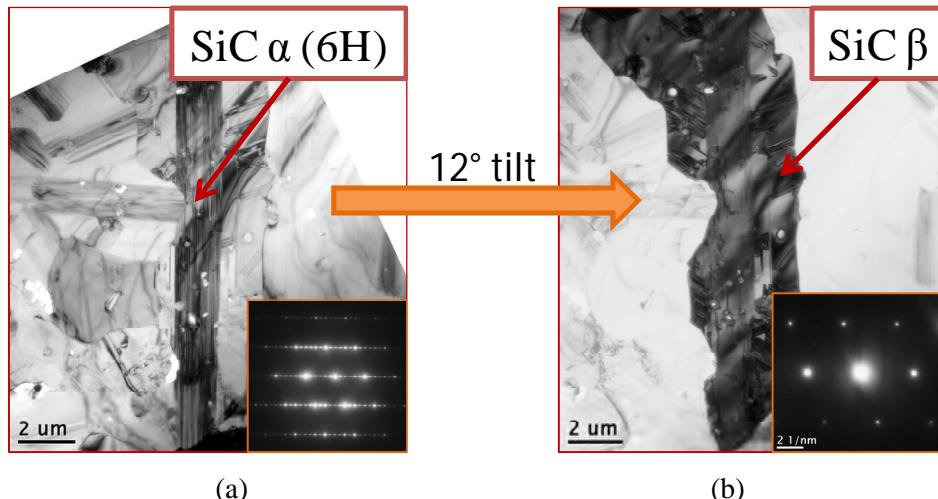


Figure III. 14 : Clichés MET d'un échantillon (SiC-Plasma, 1% pds B_4C + 6% pds C ex-RA) fritté à 2100 °C pendant 30 minutes. (a) Plaquette de SiC 6H et cliché de diffraction associé ; (b) Grain de SiC β (3C) entourant la plaquette de SiC 6H et cliché de diffraction associé.

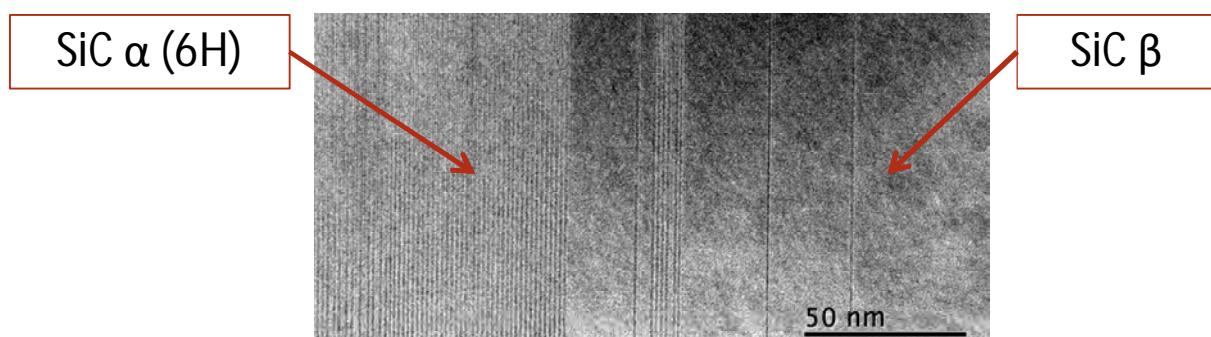


Figure III. 15 : Illustration d'une transition entre les plaquettes de carbure de silicium et le SiC cubique les entourant.

III.A.3.c Conclusions sur le frittage du carbure de silicium dans le système d'ajouts B_4C-C

Au cours de cette étude, des matériaux denses à base de carbure silicium ont été élaborés suite au frittage à l'aide d'une composition optimale en ajouts, constituée de 1% pds en carbure de bore et 6% pds en carbone issu de la pyrolyse d'une résine phénolique. En particulier, le frittage à 2100 °C pendant trente minutes de cette composition conduit à des densités relatives de l'ordre de 98%.

Néanmoins, les températures de traitements nécessaires pour la densification du carbure de silicium demeurent très élevées (> 2000 °C). L'utilisation de telles températures n'est pas sans conséquence. En effet, les grains de SiC, présentant des tailles initiales nanométriques, subissent une importante croissance granulaire. La taille moyenne résultante de ces traitements à haute température se trouve alors supérieure au micromètre. De même, compte tenu des hautes températures appliquées, le carbure

de silicium présent sous la forme β subit une transition de phase vers le système hexagonal. De cette transformation résulte l'apparition de plaquettes de SiC α à fort facteur de forme, dont les longueurs peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres.

Les composites SiC_f/SiC_m envisagés comme matériaux de gainage du combustible dans les réacteurs de génération IV devront présenter de bonnes propriétés mécaniques ($\sigma_r > 200$ MPa) et être stables sous bombardement de neutrons rapides. Pour ces raisons, le carbure de silicium fritté dans ce système d'ajouts de frittage peut constituer une solution adaptée à condition de pouvoir contrôler, voire inhiber, la croissance granulaire de manière à optimiser les propriétés mécaniques du matériau. Par ailleurs, la CVI constitue actuellement le procédé de référence au CEA concernant l'élaboration de la matrice des composites SiC_f/SiC_m. Or, le carbure de silicium élaboré par cette voie est un SiC β . Pour cela, le SiC fritté devra de préférence être composé du même polytype SiC β , de manière à s'assurer que le comportement sous irradiation des deux matériaux est identique (phénomène de gonflement, etc...). Certaines pistes de recherche pour limiter ces effets sont proposées au chapitre IV (inhibiteur de croissance, variation des vitesses de chauffe, ...).

De plus, bien que constituant un élément de choix en tant qu'ajout de frittage du carbure de silicium, le bore constitue un élément neutrophage. Son irradiation provoque la formation d'hélium, à l'origine d'un endommagement important du matériau [Kovyrshin, 2005], [Shcherback et al, 2005]. Pour cela, il semble intéressant de rechercher d'autres systèmes de frittage permettant de s'affranchir de son introduction.

III.B Etude de la densification du SiC à l'aide d'ajouts à base d'aluminium

III.B.1 Influence du nitre d'aluminium sur le frittage du carbure de silicium

D'une manière analogue à ce qui a été réalisé lors de l'étude du frittage du système SiC-B₄C-C exRA, l'optimisation du frittage dans le système SiC-AlN-C ex-RA a été effectuée grâce à des études de densification pour différentes teneurs en ajouts. En particulier, l'influence du taux en nitre d'aluminium a été étudiée, à taux en carbone fixé.

La figure III.16 présente la variation des densités des échantillons frittés (SiC-Plasma, 6%pds C ex-RA) en fonction de la teneur en nitre d'aluminium et ceci, pour des températures de frittage de 2000 et 2100 °C. De manière globale, quelle que soit la teneur en AlN introduit, la densification demeure incomplète, les porosités des échantillons étant toujours supérieures à 10%. Un optimum de densification est néanmoins relevé pour des teneurs de l'ordre de 5 à 6 % massique en nitre d'aluminium.

L'étude bibliographique développée au chapitre I montre que ce système d'ajout a relativement peu été étudié. Malgré cela, une grande disparité des résultats est observée [Bocker et al, 1979], [Datta et al, 2002 (1)], [Mandal et al, 2001]. En particulier, Bocker et collaborateurs ont conclu que l'ajout AlN demeure sensiblement moins efficace que ceux à base de bore. Les densités relatives d'échantillons préparés avec le nitre d'aluminium ne dépassent ainsi pas 80% après frittage d'une poudre de 110 nanomètres, sous argon. Les études de Mandal et al. et Datta et al. montrent quant à elles que des densités élevées sont atteintes grâce à l'introduction du même ajout. Une partie des résultats de ces travaux est rapportée à la figure III.16.

La première étude est réalisée en frittage sous pression d'azote (6 bar) à partir de poudres de SiC de taille inférieure à 150 nanomètres [Mandal et al, 2001]. Il y est mis en évidence une augmentation significative du comportement à la densification entre 1900 et 1950 °C. Toutefois, ces essais ont été réalisés en l'absence de carbone libre introduit dans le système. Il est dès lors probable que la densification ait eu lieu par frittage en phase liquide créée par le nitre d'aluminium et la silice présente en surface des poudres de SiC [Biswas, 2009 (2)].

La seconde étude porte quant à elle sur le frittage libre du SiC sous vide partiel (3 mBar) [Datta et al, 2002 (1)]. Une densification complète (98%) est ainsi reportée grâce à un ajout de 2%pds en AlN et de 1%pds en carbone, après avoir porté l'échantillon à 2050 °C pendant 15 minutes. Des essais sous

vide ont également été réalisés dans le cadre de ce travail. Cependant, les résultats obtenus ne sont pas significatifs (densité obtenue de l'ordre de la densité initiale). La différence observée entre les travaux de Datta et notre étude peut a priori être attribuée à plusieurs facteurs tels que la méthode d'élaboration des poudres ou encore l'atmosphère résiduelle (pression partielle en oxygène). Néanmoins, la poudre de Datta et al. étant formée par mécanosynthèse (par attrition), son comportement au frittage est susceptible d'être amélioré en raison de la création de nombreux défauts lors de sa préparation (dislocations, ...), ceux-ci étant naturellement sources de diffusion au sein du matériau.

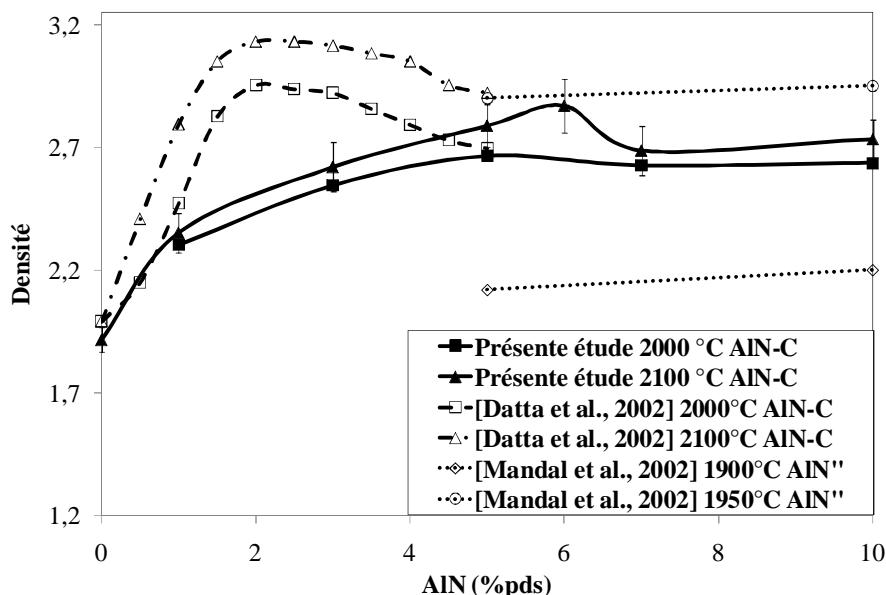


Figure III. 16 : Variation de la densité d'échantillons (SiC-Plasma, 6% pds C ex-RA) après frittage à 2000 et 2100 °C en fonction de la teneur en nitrure d'aluminium.

III.B.2 Caractérisations

Les micrographies d'échantillons polis (SiC-Plasma, 6% pds AlN, 10% pds C ex-RA) frittés à 2100 °C pendant 30 minutes est présentée à la figure III.17.

Des porosités de l'ordre de trois micromètres sont observées. Une nouvelle fois, un excédent de carbone est visible sur ces échantillons. Néanmoins, le nitrate d'aluminium, au contraire du carbure de bore, n'est pas observé sous forme de phase secondaire aux joints de grains ou en inclusions dans le SiC.

La forme des grains est révélée suite à une attaque des échantillons au réactif de Murakami ou en microscopie en transmission (figure III.17-b et III.18). Ceux-ci se présentent essentiellement sous la forme de grains équiaxes, dont les tailles varient généralement entre trois et six micromètres. De même, les diffractogrammes des rayons X de ce matériau montrent une organisation du carbure de silicium selon une symétrie cubique (3C) (figure III.19). Par ailleurs, le nitrate d'aluminium semble détenir un rôle prépondérant vis-à-vis de cette stabilisation de la phase cubique. Tandis que la

bibliographie indique une stabilisation du polytype 4H lors d'ajouts d'aluminium [Shinozaki et al, 1985], les essais présentés dans cette étude mettent en évidence une stabilisation de la phase 3C par le nitride d'aluminium, notamment lorsque la teneur en cet ajout atteint 6 à 7 %pds.

Enfin, les cartographies élémentaires réalisées sur ces échantillons montrent que l'AlN est présent en solution solide dans le SiC, et ce quelle que soit la teneur en ajout introduite (pour des proportions comprises entre 1 et 10%pds) (figure III.20).

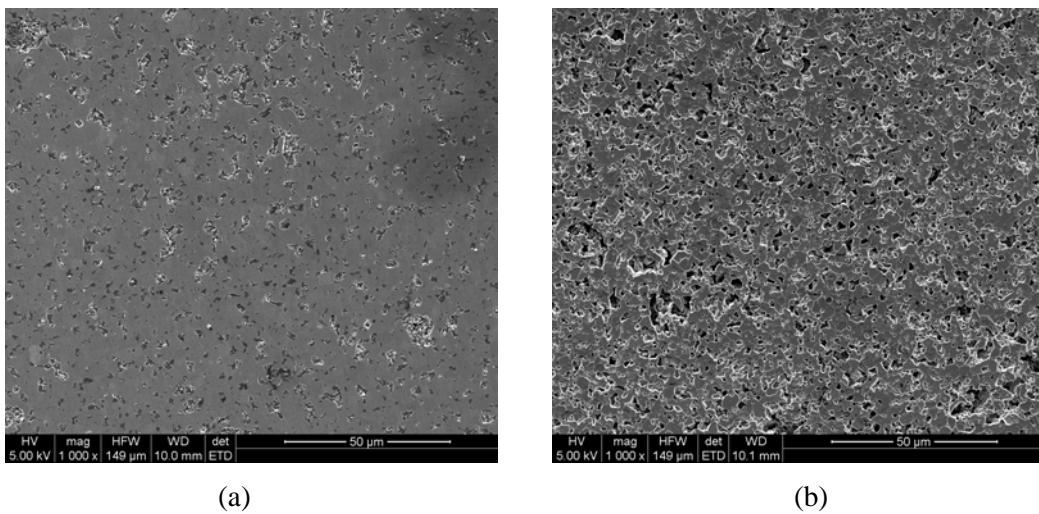


Figure III. 17 : Morphologie d'un échantillon (SiC-Plasma, 6%pds AlN + 10%pds C ex-RA) après frittage à 2100 °C pendant 30 minutes. (a) échantillon poli ; (b) après attaque au réactif de Murakami.

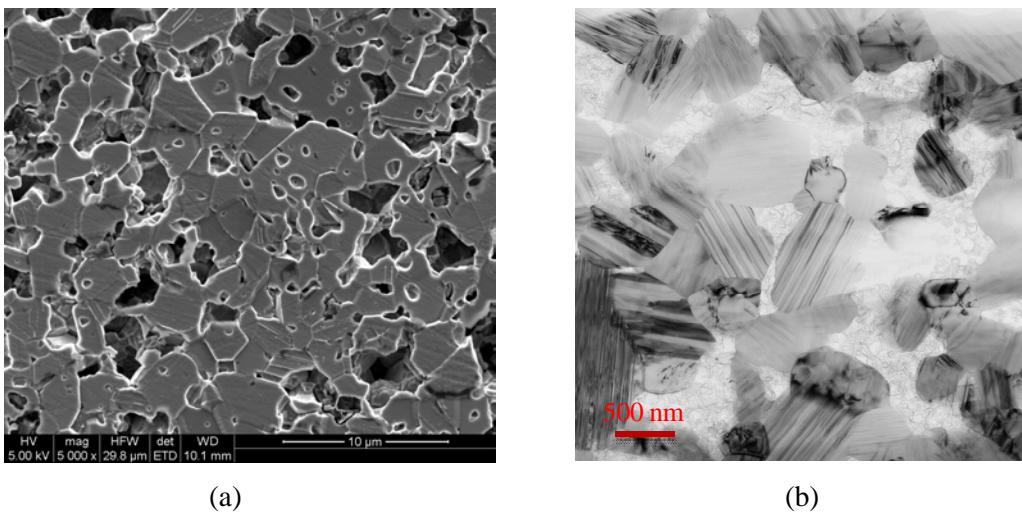


Figure III. 18 : (a) Morphologie d'un échantillon (SiC-Plasma, 6%pds AlN + 10%pds C ex-RA) après frittage à 2100 °C pendant 30 minutes, après attaque au réactif de Murakami ; (b) cliché MET de ce même échantillon.

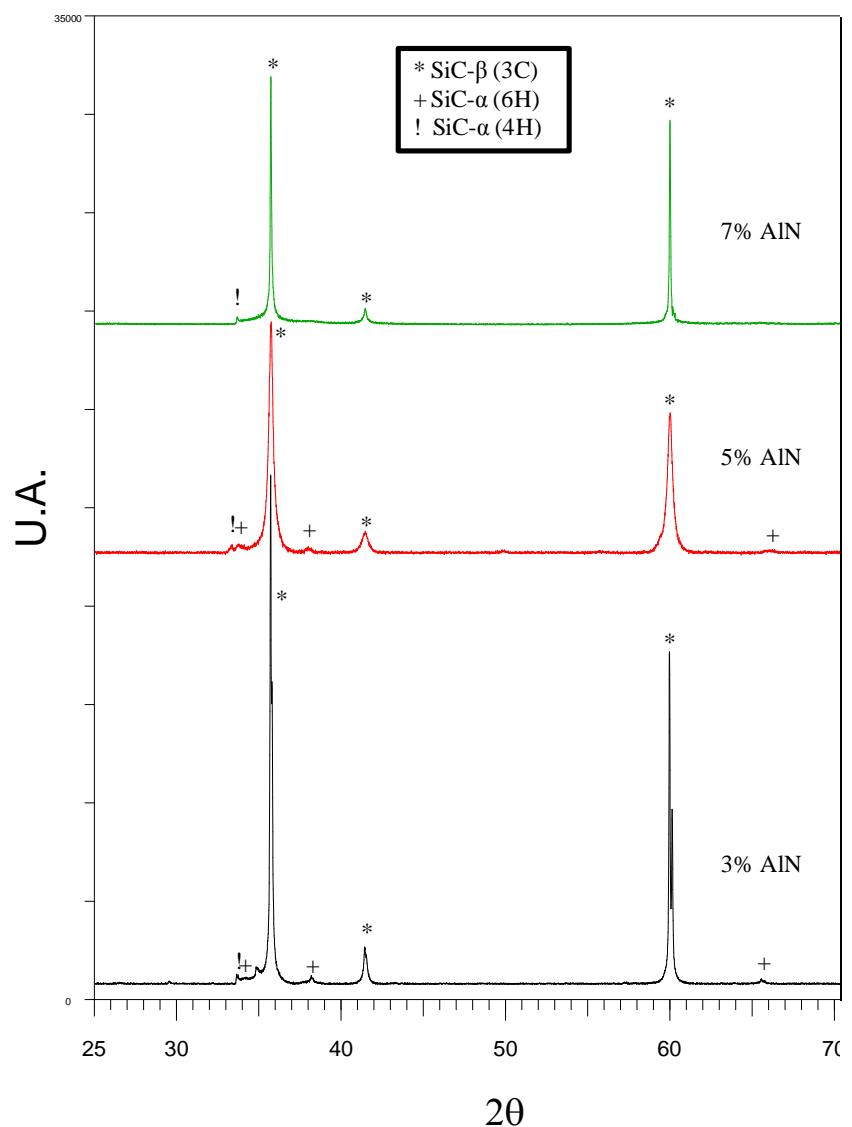


Figure III. 19 : Diffractogrammes des rayons RX d'échantillons (SiC-Plasma, 10% pds C ex-RA) frittés à 2100 °C pendant trente minutes, en fonction de la teneur en AlN.

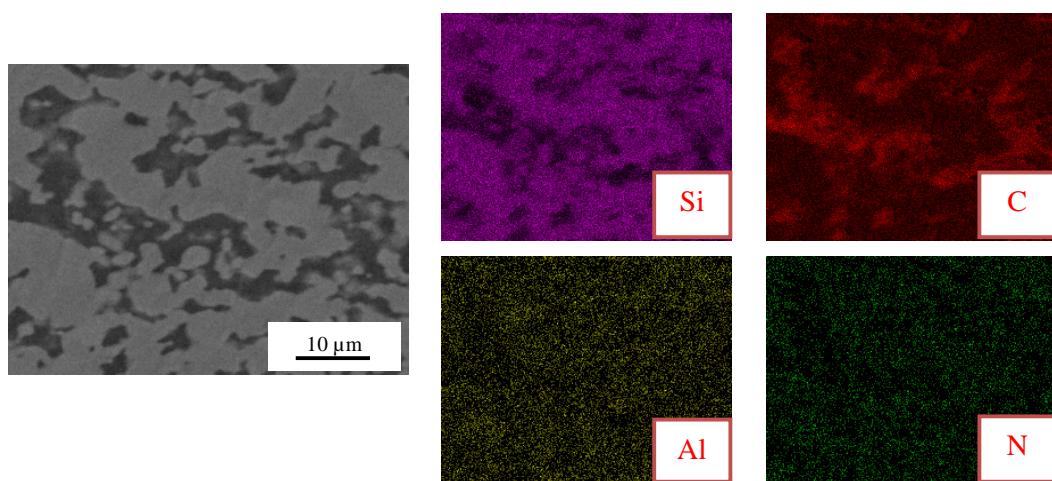


Figure III. 20 : Cartographie des éléments d'un échantillon (SiC-Plasma, 6% pds AlN + 10% pds C ex-RA) fritté à 2100 °C pendant 30 minutes.

III.C Discussion sur les mécanismes de frittage

III.C.1 Calcul des énergies d'activation

Le calcul des énergies d'activation du frittage de carbure de silicium dans les systèmes d'ajouts B_4C-C et $AlN-C$ a été réalisé à partir du modèle décrit au chapitre II (Combined-stage sintering). Selon celui-ci, si un seul mécanisme est dominant au cours de la densification, l'énergie d'activation peut être tirée du tracé de la variation du logarithme du produit de la vitesse de retrait relative du matériau et de la température ($-TdL/Ldt$) en fonction de l'inverse de la température $1/T$. En effet, à densité constante, cette courbe se présente sous la forme d'une droite dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation du frittage.

Néanmoins, afin que ce modèle reste valide, le carbure de silicium doit satisfaire certaines hypothèses dont la conservation de la forme géométrique des grains ainsi qu'une croissance granulaire limitée. Pour cela, seules les données correspondant aux faibles retraits (2 à 7%) seront considérées, de manière à éviter les domaines où la transition $SiC \beta \rightarrow \alpha$ et une croissance exagérée des grains vont avoir lieu.

Par ailleurs, le tracé de ces courbes devant être effectué à densité constante malgré une variation des dimensions de l'échantillon ΔL , il devient nécessaire de réaliser les essais à différentes vitesses de montée en température.

Ceci a été effectué pour les systèmes SiC -Plasma- B_4C-C ex-Ra et SiC -Plasma- $AlN-C$ ex-RA à des vitesses de montée de 5 à 50 °C/min. La variation des retraits au cours de ces expériences est reportée à la figure III.21.

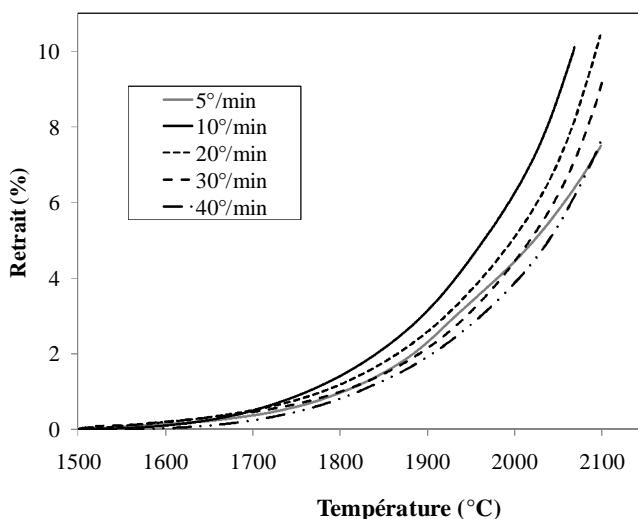


Figure III. 21 : Evolution du retrait des échantillons (SiC-Plasma, 1% pds B_4C + 6% pds C ex-RA) au cours de la montée en température lors du traitement thermique, en fonction de la vitesse de chauffe.

A mesure que la vitesse de montée en température est augmentée, la densification est globalement décalée vers les hautes températures. De grandes disparités de retrait sont ainsi observées lors de l'arrivée à 2100 °C (retrait d'environ 8% à 40 °C/min contre 10,5% à 10 °C/min).

Par ailleurs, les courbes obtenues à une vitesse de 5°C/min présentent une allure bien différente. La microstructure d'un échantillon (SiC-Plasma, 1%pds B₄C, 6%pds C ex-RA) chauffé à 2100°C est présentée pour des vitesses de température de 5°C/min et 30°C/min (figure III.22). Celles-ci se distinguent par une plus importante croissance granulaire ayant eu lieu lors de la vitesse de montée en température plus lente. Cette observation traduit probablement une différence de mécanisme de diffusion. Une vitesse de montée en température plus lente va ainsi favoriser des diffusions superficielles à basse température, conduisant au grossissement des grains. Lors de l'arrivée aux températures où les diffusions sont densifiantes, la densification (retrait) s'en retrouve ralentie car les chemins de diffusion y sont plus longs.

Dans la suite, les calculs présentés ne prendront ainsi pas en compte les essais réalisés à vitesse de montée en température trop faible.

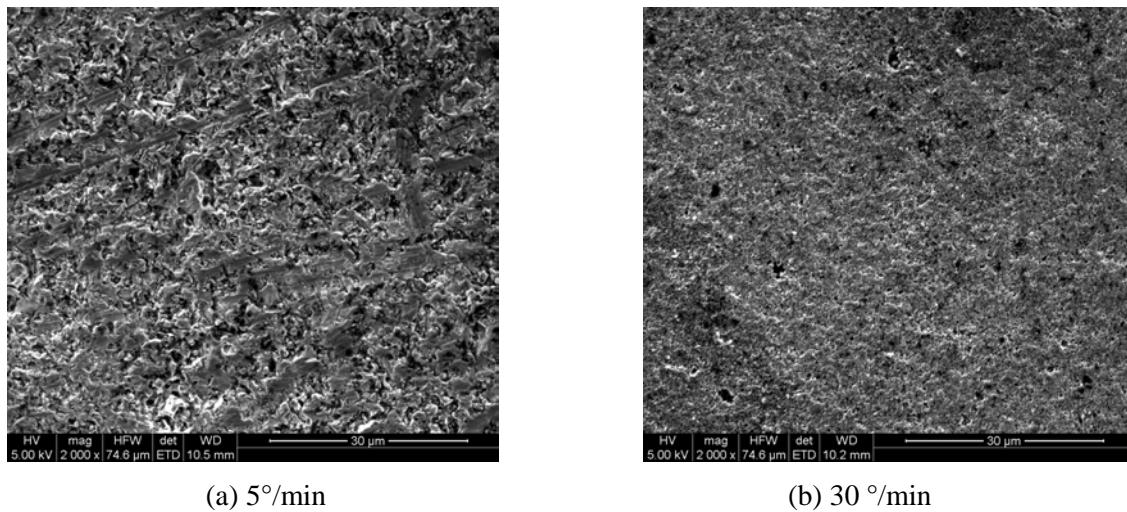
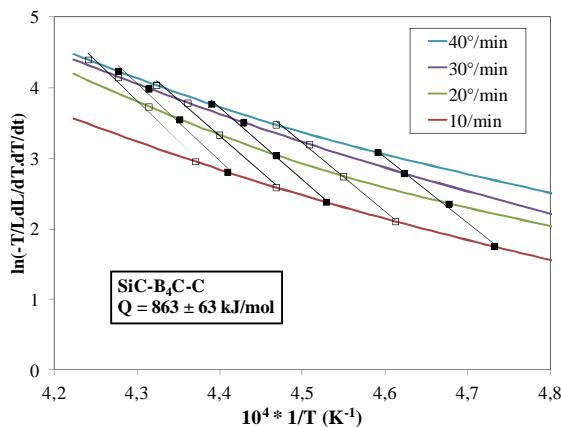
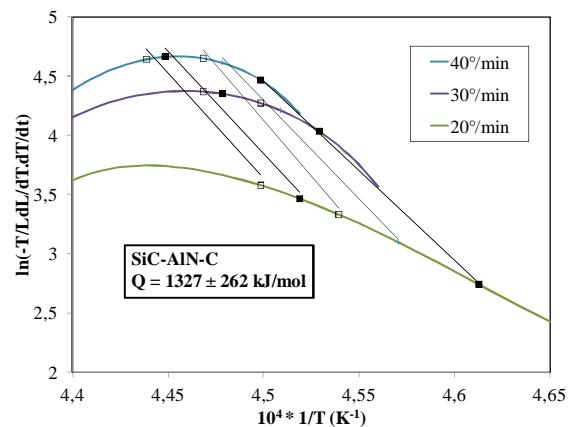


Figure III. 22 : Morphologie des échantillons (SiC-Plasma, 1% pds B₄C + 6% pds C ex-RA) après montée en température jusqu'à 2100 °C, pour différentes vitesses de chauffe.

Les courbes de $\ln(-T/L) \frac{dL}{dt}$ ont été construites en fonction de $1/T$ pour les systèmes d'ajouts de frittage B₄C-C ex-RA et AlN-C ex-RA (figure III.23 a et b). La pente des droites obtenues à densité constante (retrait constant) étant directement reliées à l'énergie d'activation du système (-Q/R), celles-ci sont reportées sur ces mêmes graphiques.


 (a) Système SiC-Plasma-B₄C-C ex-RA


(b) Système SiC-Plasma-AlN-C ex-RA

Figure III. 23 : Constructions des courbes pour le calcul des énergies d'activation du frittage.

L'énergie d'activation pour le système B₄C-C a été calculée à hauteur de 863 ± 63 kJ/mol. Cette valeur est voisine des données observées pour un frittage libre dans ce même système [Hase et al, 1980] (figure III.24). Les énergies d'activation reportées lors du frittage sous pression sont par ailleurs bien inférieures, de l'ordre de 200 à 400 kJ/mol [Bind et al, 1975], [Ray et al, 2008]. Cette différence est a priori reliée à l'existence de contraintes mécaniques qui viennent modifier en partie les vitesses de diffusion du silicium et du carbone. Les données de Bind et al demeurent néanmoins difficilement comparables car l'introduction de carbone dans leur système n'a pas été effectuée. Il est ainsi fortement probable qu'il y ait eu formation de phase liquide, par l'intermédiaire des oxydes en surface des poudres. Ce frittage en phase liquide serait ainsi responsable d'une réduction notable de l'énergie d'activation du frittage.

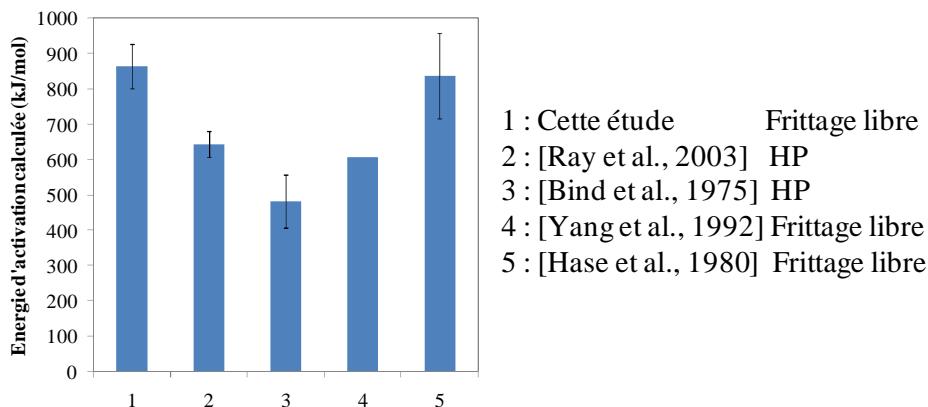


Figure III.24 : Comparaison des énergies d'activation pour le frittage du SiC dans le système SiC-B-C.

L'énergie d'activation calculée pour le système AlN-C est quant à elle de 1327 ± 263 kJ/mol. La seule valeur répertoriée à notre connaissance dans ce système est de 1022 ± 122 kJ/mol, valeur obtenue en frittage sous contrainte [Ray et al, 2003].

Hon et al. ont étudié les diffusions du carbone et du silicium dans un carbure de silicium polycristallin (SiC β) déposé par CVD [Hon et al, 1979], [Hon et al, 1980]. Les coefficients de diffusion intrinsèque dans le volume ($D_{v, \text{C ou Si}}$) et au niveau des joints de grains (D_b) ont ainsi été calculés et peuvent être représentés selon les expressions suivantes, pour des températures comprises entre 2000 et 2275 °C :

$$D_{vc}^* = (2,62 \pm 1,83) \times 10^8 \exp\left\{-\frac{(8,72 \pm 0,14) eV / atom}{kT}\right\} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \quad (\text{III.1})$$

$$D_{bc}^* = (4,44 \pm 2,03) \times 10^7 \exp\left\{-\frac{(5,84 \pm 0,09) eV / atom}{kT}\right\} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \quad (\text{III.2})$$

$$D_{vSi}^* = (8,36 \pm 1,99) \times 10^7 \exp\left\{-\frac{(9,45 \pm 0,05) eV / atom}{kT}\right\} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \quad (\text{III.3})$$

Le coefficient de diffusion du silicium au niveau des joints du SiC n'a pas pu être estimé en raison de la décomposition observée du carbure de silicium à ces températures élevées.

On en déduit les énergies d'activation relatives aux diffusions du carbone et du silicium dans le carbure de silicium :

$$Ea_{vc} = 840 \pm 14 \text{ kJ/mol} ; Ea_{bc} = 563 \pm 7 \text{ kJ/mol} \text{ et } Ea_{vSi} = 911 \pm 5 \text{ kJ/mol}$$

En raison de la similitude entre l'énergie d'activation pour la diffusion du carbone dans le volume du carbure de silicium et l'énergie calculée en frittage sous pression [Ray et al, 2003], la cinétique de frittage a été attribuée, par l'auteur correspondant, à une limitation par la diffusion du carbone à travers le volume du carbure de silicium.

Néanmoins, les matériaux étudiés étant nécessairement différents entre les études (diamètre des grains, impuretés, environnement,...), il convient de comparer ces valeurs avec une grande prudence. Ceci est d'autant plus le cas dans le système AlN-C que l'énergie calculée peut également être influencée par la mise en solution de l' AlN dans le SiC . C'est pourquoi l'identification des mécanismes responsables de la diffusion semble irréalisable à partir des seules analyses développées ici. Cependant, compte tenu de la grande différence d'énergie d'activation calculée entre les deux systèmes d'ajouts de frittage ($\text{SiC-B}_4\text{C-C}$ et SiC-AlN-C), il semble raisonnable de supposer que les mécanismes de diffusion y sont différents.

III.C.2 Mécanismes de réaction

III.C.2.a Système SiC-Plasma-B₄C-C

Les études présentées au cours du chapitre I montrent que les mécanismes intervenant au cours de la densification du carbure de silicium à l'aide de composés borés ne sont pas clairement définis [Biswas, 2009 (1)], [Maddrell, 1987].

Selon l'hypothèse la plus répandue, les vitesses de diffusion du carbone et du silicium dans le SiC sont augmentées grâce à une mise en solution du bore dans le réseau cristallin du carbure de silicium. Celle-ci est alors accompagnée de créations de lacunes qui vont accroître les mobilités des éléments dans le matériau.

La deuxième explication évoquée suppose que les propriétés des joints de grains du carbure de silicium sont modifiées via une ségrégation du bore en leur sein. Ceci aurait pour conséquence la réduction de l'énergie de ces joints de grains, d'où un gain énergétique du système accru lors de leur création en lieu et place des interfaces solide-vapeur.

Enfin, une partie des auteurs étudiant ce système propose un mécanisme de densification impliquant la création d'une phase liquide entraînant un frittage en phase liquide par mise en solution/précipitation. Ces trois hypothèses seront discutées à la lumière des résultats décrits au cours de ce travail.

Les clichés de microscopie en transmission réalisés sur des échantillons (SiC-Plasma, 1%pds B₄C, 6%pds C ex-Ra) mettent en évidence des joints de grains SiC β/SiC β et SiC β/B₄C relativement nets, la transition d'un grain à l'autre se faisant sur un ou deux nanomètres (figure III.25). Aucune phase intergranulaire n'a ainsi été observée au niveau de ces joints de grains ou au niveau des joints triples. Par ailleurs, les diagrammes binaires et ternaires concernant l'équilibre SiC-B₄C ne prévoient pas de formation de phase liquide avant 2250 °C (figure III.26), tandis que le frittage du SiC s'initie dès 1850 °C (analyses dilatométriques). De plus, il a été montré que le début de densification est dépendant de la nature des poudres et notamment de leur taille moyenne. En particulier, à mesure que le diamètre moyen des particules diminue, la densification est décalée vers des températures inférieures. Or, si le frittage est initié par la formation d'une phase liquide, la densification devrait au contraire se présenter à une température unique.

A partir de ces observations, il semblerait que le frittage du carbure de silicium dans le système d'ajouts B-C soit probablement dû à une densification en phase solide.

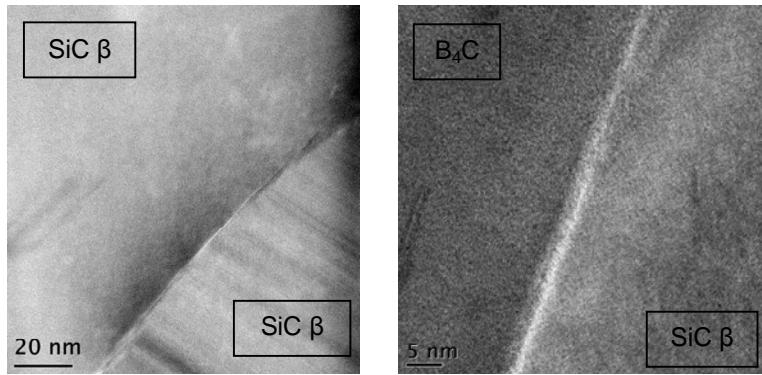


Figure III. 25 : Cliché MET des joints de grains d'un échantillon (SiC-Plasma, 1% pds B₄C + 6% pds C ex-RA) fritté à 2100 °C pendant 30 minutes.

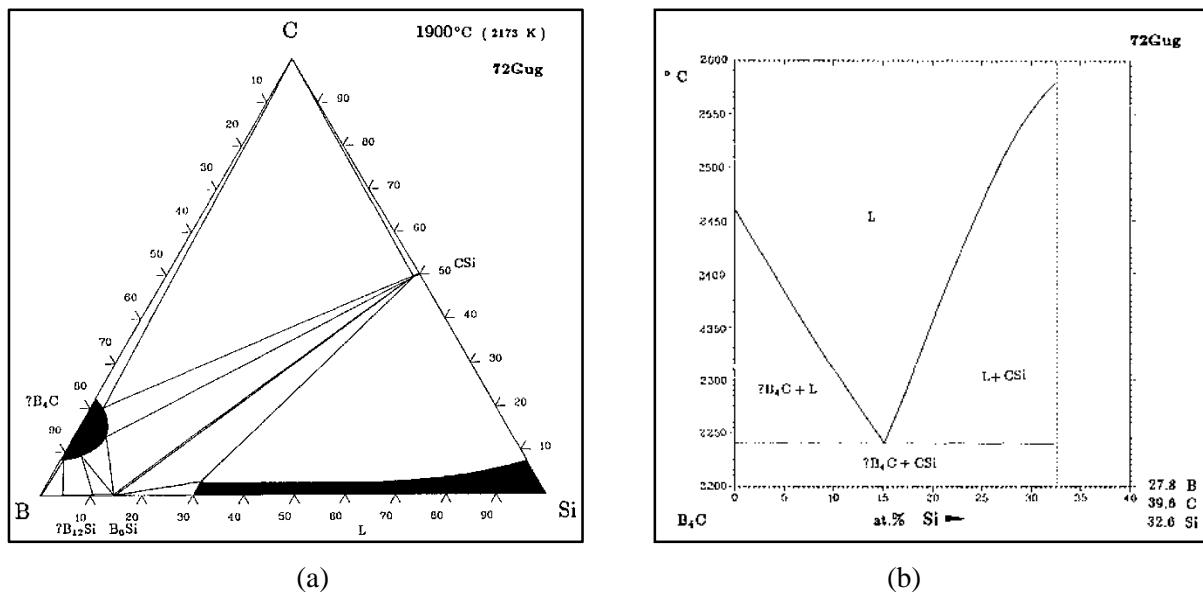


Figure III. 26 : (a) Diagramme de phase à 1900 °C du ternaire Si-B-C ; (b) Diagramme binaire du système Si-B-C [Gugel et al, 1972].

La mise en solution du bore dans le réseau cristallin du carbure de silicium est un sujet très contesté. Les limites de solubilité reportées demeurent en effet très contradictoires. En particulier, une limite de solubilité du bore dans le carbure de silicium a été estimée à 0,5%pds à 2200 °C tandis que cette même valeur est reportée à hauteur de 0,1%pds à 2500 °C [Datta et al, 2002 (2)].

Néanmoins, il est légitime de supposer qu'à une température de frittage de 1900 °C, la solubilité du bore dans le carbure de silicium est infime, voire inexistante (figure III.26 a et b) [Gugel et al, 1972]. Toutefois, des échantillons portés à cette température pendant trente minutes présentent une densité relative voisine de 90%. Cette densification, malgré l'absence supposée de mise en solution du bore dans le SiC laisse présager que le bore n'agit pas par augmentation des mobilités du silicium et du carbone dans le volume via une création de lacunes lors de son insertion dans le réseau du SiC.

De plus, la teneur optimale en ajout demeure identique, quelle que soit la température de frittage (dans la gamme des températures étudiées), contrairement à la solubilité du bore dans le carbure de silicium.

A la lumière de ces résultats, le mécanisme responsable de la densification est probablement lié à une modification des propriétés des joints de grains du carbure de silicium, comme prédit par Prochazka [Prochazka, 1974]. De même, une ségrégation de ce composé au niveau des joints de grains du carbure de silicium a été rapportée [Gu et al, 1999].

Le diagramme de phase ternaire Si-B-C à 1900 °C (figure III.26-a) montre l'existence d'un équilibre entre le carbure de silicium et du B₄C dans lequel du carbone et silicium libres sont présents en solution solide. Cet équilibre pourrait être la raison de l'efficacité du B₄C en tant qu'ajout de frittage. En effet, il est probable qu'une partie du carbone et du silicium du SiC entrent dans le réseau de l'ajout, d'où la création de lacunes. Ces lacunes augmenteraient ainsi les coefficients de diffusion volumique du carbone et du silicium et donc la vitesse de frittage.

III.C.2.b Système SiC-Plasma-AlN-C

Le frittage du carbure de silicium par l'ajout de nitrule d'aluminium apparaît comme un système dont les phénomènes intervenant au cours de la densification sont différents.

Les DRX ainsi que les clichés MEB montrent que la transition de phase du SiC β vers le SiC α peut être totalement inhibée via l'introduction d'AlN en proportion supérieure à environ 5% pds. Or, les travaux publiés dans la bibliographie font état d'une accélération de la formation du carbure de silicium à symétrie hexagonale (en particulier le polytype 4H) lors de l'introduction d'aluminium pour le frittage [Shinozaki et al, 1985]. Il en découle une transition de phase intervenant environ dès 1800 °C, soit pour des températures de l'ordre de 200 °C inférieures à celles observées pour la même transition avec des ajouts à base de bore.

Au contraire, la stabilisation de la phase cubique du carbure de silicium par l'azote a déjà été rapportée. En effet, il est supposé que le dopage de type N induit par la mise en solution de l'azote dans le SiC stabilise la structure cubique de ce dernier, bien que le SiC α demeure généralement la forme thermiquement stable à haute température [Jepps et al, 1981].

De même, la forme cubique du carbure de silicium a été stabilisée suite au frittage sous pression (350 MPa) en phase liquide par le biais d'ajouts de YAG (Y₃Al₅O₁₂) et réalisé sous azote [Ortiz et al, 2002]. Le rôle réel de l'azote n'a pu être déterminé avec précision mais l'hypothèse avancée met en jeu la haute viscosité des fondants contenant cet élément, ce qui aurait pour effet de retarder les diffusions à travers cette phase, d'où un retard de transformation du SiC β vers le SiC α.

Les clichés de microscopie en transmission d'un échantillon (SiC-Plasma, 6% pds AlN + 10% pds C ex-RA) fritté à 2100 °C pendant trente minutes sont présentés à la figure III.27. Ceux-ci montrent l'existence de grains de carbure de silicium très jointifs, où l'existence de phase intergranulaire n'est

pas observée. La présence d'une phase liquide au cours du frittage n'est pas prouvée. On ne peut néanmoins pas écarter la possibilité d'apparition d'une phase liquide transitoire (formée à haute température) qui, lors du refroidissement disparaît au profit de la mise en solution de l'aluminium et de l'azote dans le SiC.

Néanmoins, l'hypothèse la plus probable demeure celle décrite par Datta selon laquelle le nitride d'aluminium reste stable tout au long du processus [Datta et al, 2002 (1)]. Celui-ci entre alors en solution solide dans le carbure de silicium, l'aluminium occupant les sites du silicium et l'azote occupant les sites du carbone. Ces substitutions sont la source de créations de lacunes dans le matériau à fritter et sont responsables d'une augmentation des mobilités du silicium et du carbone au cours du frittage. Cette hypothèse est par ailleurs en accord avec le calcul d'une énergie d'activation du frittage très élevée (1327 ± 263 kJ/mol).

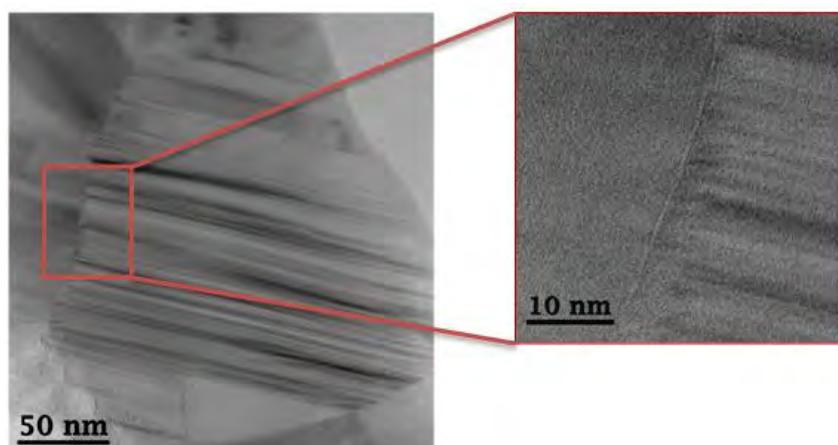


Figure III. 27 : Clichés MET d'un joint de grains SiC / SiC d'un échantillon (SiC-Plasma, 6% pds AlN + 10% pds C ex-RA) fritté à 2100 °C pendant 30 minutes.

III.D Etude de la densification du carbure de silicium à l'aide de l'ajout MoSi₂

Le frittage du carbure de silicium en phase liquide est traditionnellement réalisé à l'aide d'ajouts de type Al₂O₃ et/ou Y₂O₃. Ceux-ci forment un eutectique avec la silice présente en surface du SiC dès 1350 °C pour le ternaire de composition molaire : 13 % Y₂O₃ – 19 % Al₂O₃–68 % SiO₂ [Sadiki et al, 2010], d'où la création d'une phase liquide permettant le réarrangement des particules et la densification par mise en solution – précipitation.

Cependant, les études d'irradiation sur des matériaux oxydes ont montré que ces derniers sont instables sous neutrons rapides [Benyagoub, 2006]. Par ailleurs, l'utilisation de tels ajouts conduit à la création d'une phase vitreuse intergranulaire dont les températures de ramollissement sont relativement faibles (de l'ordre de 1000 – 1200 °C). Celles-ci vont ainsi entraîner une réduction significative du comportement mécanique en température du matériau, notamment en termes de résistance au fluage [Pailler et al, 2005].

Pour ces raisons, ces ajouts n'ont pas été étudiés au cours de ce travail. Néanmoins, un système d'ajout non reporté dans la littérature a été testé, en vue d'étudier la faisabilité de densification de carbure de silicium en présence de phase liquide.

III.D.1 Thermodynamique du système Si-C-Mo

Les données thermodynamiques demeurent relativement incomplètes aux températures de frittage du carbure de silicium (environ 2000 °C). Toutefois, les diagrammes ternaires relatifs au système Si-C-Mo prévoient l'existence d'un point eutectique concernant l'équilibre SiC-MoSi₂ (figure III.28). Ainsi, pour des températures supérieures à 1900 °C, une phase liquide est susceptible de se former lors de l'ajout de MoSi₂ à une poudre de SiC. Pour cette raison, le frittage en phase liquide de ce dernier est éventuellement possible.

Cette hypothèse a été étudiée dans la suite, à travers des essais de frittage sur des échantillons constitués de la poudre SiC-plasma ou SiC-micro contenant un taux variable en disilicium de molybdène (5 à 15% pds) dont la taille moyenne est inférieure à 5 micromètres (après broyage de la poudre commerciale). Ces échantillons ont été portés à 2000 °C pendant trente minutes.

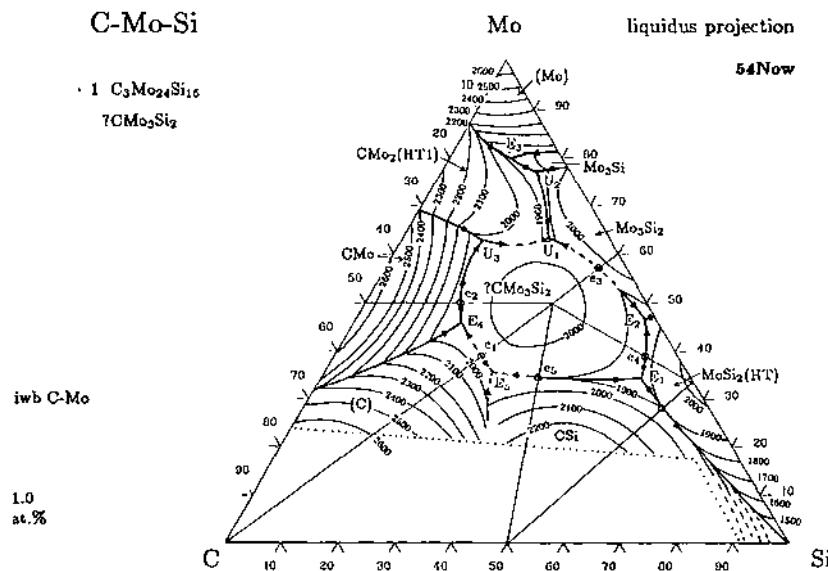


Figure III. 28 : Projection des liquidus dans le système ternaire Si-C-Mo [Nowotny, 1954].

III.D.2 Résultats

La figure III.29 présente les densifications des échantillons obtenus. Ceux-ci possèdent une densité finale faible, voire voisine de la densité en cru ($\text{MoSi}_2 > 5\%$ pds). La morphologie de ces échantillons est présentée à la figure III.30. Celle-ci est composée d'un squelette d'ilots relativement denses et composés de grains de carbure de silicium dont les tailles varient entre un et cinq micromètres. Ces îlots sont séparés par d'importantes porosités dont les tailles peuvent atteindre une dizaine de micromètres. Par ailleurs, les clichés obtenus en électrons rétrodiffusés montrent l'existence d'une phase intergranulaire au niveau des joints de grains et des joints triples du carbure de silicium, ce qui confirme qu'il y a bien eu fusion, conformément aux données thermodynamiques précédemment citées.

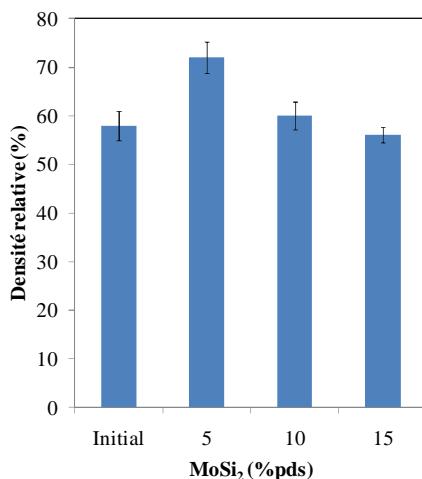


Figure III. 29 : Densités relatives d'échantillons (SiC-Plasma) fritté à 2000 °C pendant 30 minutes, en fonction de la teneur en MoSi_2 .

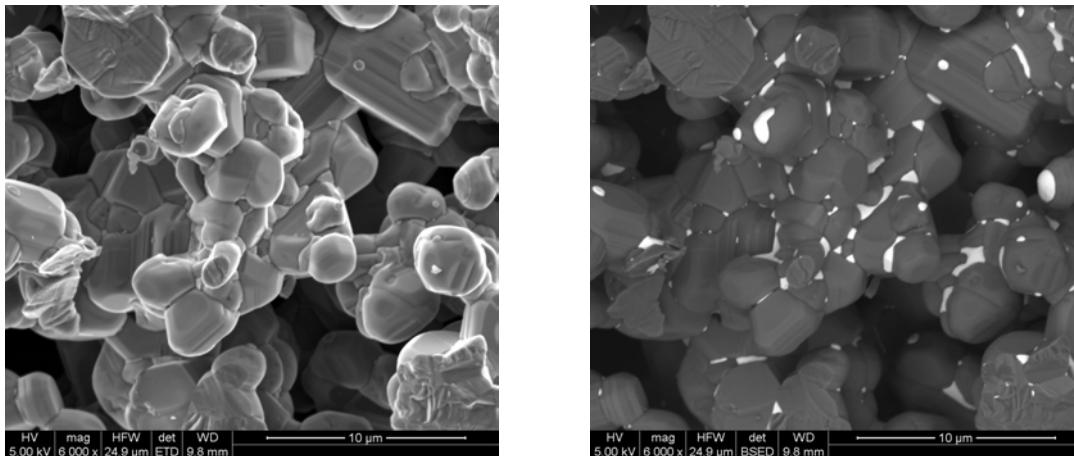


Figure III. 30 : Morphologie d'un échantillon (SiC-Plasma, 5% pds MoSi₂) fritté à 2000°C pendant 30 minutes.

En règle générale, la densification par frittage en phase liquide nécessite que cette dernière satisfasse plusieurs critères.

D'un point de vue théorique, on peut distinguer deux critères principaux.

D'une part, sa mouillabilité avec le matériau à densifier doit être suffisante, de manière à pouvoir rapprocher les particules par capillarité. A la vue des clichés présentés à la figure III.30, la phase liquide créée n'est pas isolée au sein du matériau et est bien répartie sur le carbure de silicium (angle de mouillage faible), traduisant un bon mouillage. Cette condition est donc a priori vérifiée.

D'autre part, la solubilité du SiC dans la phase liquide doit être forte. Cette dernière correspondant à un eutectique formé pour une composition molaire de l'ordre de 85% en MoSi₂ et 15% en SiC, cette condition est a priori garantie.

D'un point de vue expérimental, d'autres raisons permettent d'expliquer l'absence de densification.

En premier lieu, si la taille des porosités de la pièce en cru est trop importante, un grossissement des pores peut être observé, à l'inverse d'une densification. En particulier, ceci est généralement le cas si la taille des pores est supérieure à la taille des grains du matériau à fritter [Bonnet et al, 2005].

La figure III.31 présente les résultats des porosimétries mercure réalisées sur des échantillons (SiC-micro, 5% pds MoSi₂). Compte tenu de la taille des porosités qui demeure bien inférieure à la taille de la poudre de SiC (600 nm), le frittage devrait a priori avoir lieu.

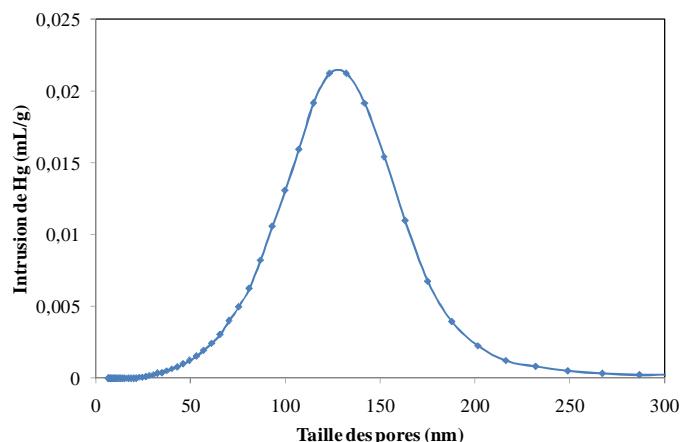


Figure III. 31 : Porosimétrie mercure d'un échantillon (SiC-micro, 5% pds MoSi₂) avant traitement thermique

En second lieu, la formation de la phase liquide est susceptible d'intervenir trop tard. En effet, les analyses dilatométriques du frittage du carbure de silicium présentés précédemment montrent que la création des ponts entre les grains commence dès 1800 °C (figure III.3). On peut dès lors imaginer que le SiC puisse subir un début de consolidation avant d'atteindre la température de formation de la phase liquide. Il en résulte qu'à cette température, le matériau est constitué d'un squelette poreux mais relativement rigide, composé d'amas de grains de carbure de silicium soudés les uns aux autres. Le réarrangement de ceux-ci par les forces de capillarité peut alors devenir difficile si ces liaisons entre particules ne sont pas mises en solution (pour des raisons cinétiques par exemple). La morphologie globale du matériau peut ainsi être conservée et un simple grossissement de la microstructure est alors observé, de manière analogue à ce qui est rencontré lors du frittage du SiC seul [Ermer et al, 2001]. Les analyses dilatométriques réalisées sur des échantillons contenant un ajout de MoSi₂ montrent d'ailleurs qu'aucune phase de réarrangement (traduite par un retrait important) n'a lieu lors du traitement (figure III.32).

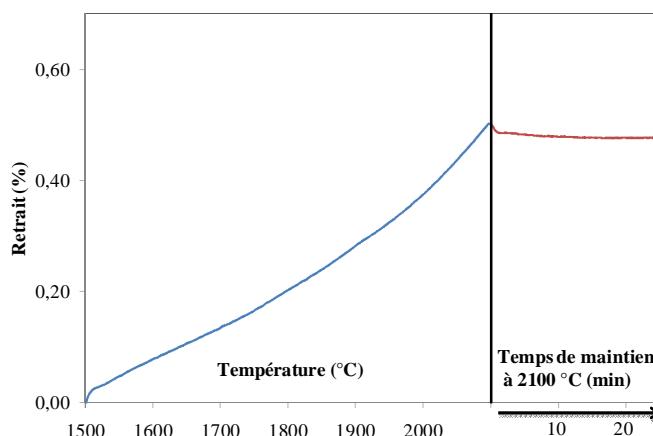


Figure III. 32 : Evolution du retrait d'un échantillon (SiC-Plasma, 5% pds MoSi₂) au cours du frittage.

Enfin, la taille excessive de l'ajout MoSi_2 (environ 5 μm) vis-à-vis de la poudre de SiC (environ 50 nm) peut conduire à l'apparition d'hétérogénéités de composition dans le matériau. La figure III.33 illustre les cas qui peuvent être rencontrés à l'issue de la mise en forme et du frittage. A la température de l'eutectique, une phase liquide est créée aux zones de contact entre le disilicide de molybdène et le carbure de silicium. Celle-ci se propage dans le matériau par mise en solution des particules de SiC proches. Ce phénomène est accompagné d'une densification du système à mesure que la phase liquide occupe l'espace entre les grains de SiC et permet leur réarrangement local. A l'inverse, les particules les plus proches du front de formation du liquide se déplacent afin d'approvisionner le mélange en SiC. Lorsque la phase liquide ne peut plus se propager d'avantage dans le matériau (défaut en molybdène), il y a alors création de zones locales appauvries en SiC. Ces dernières ne présentant aucun ajout de frittage, des phénomènes de grossissement des grains vont avoir lieu.

A partir de ces hypothèses, une solution pourrait consister à revêtir la poudre de carbure de silicium par du MoSi_2 et réaliser ainsi une structure core-shell (par pyrolyse laser ou torche plasma par exemple).

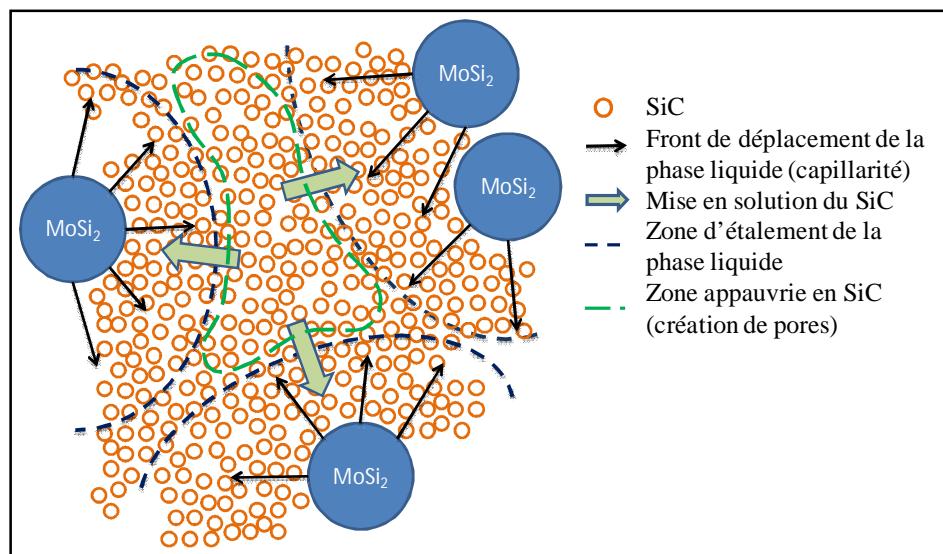


Figure III. 33 : Illustration de la répartition éventuelle des constituants avant frittage d'un échantillon contenant l'ajout de frittage MoSi_2 .

III.E Conclusions sur le frittage du SiC

Le frittage du carbure de silicium constitue un point crucial du procédé de mise en forme car de cette étape découle une grande partie des propriétés du matériau final (σ_{rupture} , E_{young} ,...). Le frittage du carbure de silicium pur est toutefois délicat en raison de la nature fortement covalente de la liaison Si-C. Il nécessite pour cela l'application d'importantes contraintes mécaniques. Le frittage naturel requiert quant à lui l'introduction d'ajouts de frittage. Ce chapitre a ainsi été dédié au choix de ces ajouts et à l'optimisation de leur teneur afin de réaliser des pièces de SiC présentant une densité relative supérieure à 95%.

Le frittage en phase liquide a été traité à travers des traitements thermiques à haute température de mélanges de poudres de SiC et de MoSi₂, ces derniers formant un eutectique vers 1900 °C. Néanmoins, l'hétérogénéité du système étudié ainsi que l'apparition tardive de la phase liquide sont très probablement la cause de l'absence de densification observée. Des essais sortant hors du cadre des objectifs de cette thèse montrent en effet que le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) des mêmes compositions conduit à la formation d'une pastille densifiée. Les liaisons fragiles créées entre les particules de SiC avant la formation de la phase liquide sont dans ce cas probablement rompues sous l'effet des contraintes mécaniques (50 MPa). Les particules de carbure de silicium retrouvent alors leur individualité et peuvent être déplacées sous l'action de la phase liquide.

Par ailleurs, le frittage en phase solide a été traité à partir d'ajouts de frittage B₄C/carbone et AlN/carbone. Ce dernier élément est dans les deux cas introduit suite à la pyrolyse d'une résine. La densification complète du SiC a été achevée grâce au premier système d'ajouts. En particulier, le frittage à 2100 °C pendant trente minutes de la poudre de carbure de silicium de taille nanométrique (SiC-Plasma) avec 1 %pds de B₄C et 6 %pds de carbone conduit à une densité relative de l'ordre de 98%. A l'inverse, le système AlN/C n'a pas conduit à une densification suffisante du SiC. La densité maximale observée est de l'ordre de 90%. Les ajouts de frittage borés semblent dès lors les seuls a priori adaptés pour le frittage naturel du SiC (les oxydes de type Y₂O₃ et Al₂O₃ étant exclus).

Les matériaux obtenus avec ces deux ajouts différents présentent généralement une microstructure atypique. Celle-ci est constituée d'une « matrice » de SiC β englobant du SiC α sous la forme de plaquettes formées suite à sa croissance dirigée lors de la transition de phase SiC $\beta \rightarrow$ SiC α . De même, une importante croissance granulaire est observée au cours du frittage. Bien que la poudre initiale possède une taille moyenne centrée autour de 50 nanomètres, le SiC β du matériau final présente une taille de l'ordre de cinq micromètres, soit un grossissement d'un facteur 100. Ce phénomène est encore plus marqué en raison de la transition de phase du SiC. En effet, la croissance

dirigée du SiC α conduit à la formation de plaquettes de largeur voisine de la taille des grains de SiC β mais dont les longueurs peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres.

Au contraire, bien que les essais de densification concernant le système d'ajouts de frittage AlN/C n'aient pas été totalement concluants, la morphologie des échantillons obtenus est variable suivant la teneur en AlN. En particulier, lorsque cet ajout est supérieur à 5 %pds, le carbure de silicium est majoritairement retrouvé sous la forme de grains equiaxes cristallisés dans un système cubique (SiC β).

En outre, de manière à limiter les phénomènes d'endommagement susceptibles de se produire sous irradiation neutronique, il est préférable de présenter un composite SiC_f/SiC_m dont les fibres et la matrice présentent la même structure cristalline. La matrice étant préférentiellement formée par CVD, le SiC β qui en découle fait office de référence. Il apparaît dès lors la nécessité de comprendre les phénomènes qui permettent de limiter, voire d'inhiber, la transition de phase observée au cours du frittage, tout en conservant la densification du carbure de silicium.

Enfin, la morphologie du SiC fritté montrée dans cette étude présente de nombreuses hétérogénéités de composition. Celles-ci sont majoritairement causées par l'introduction en excès de carbone, sous la forme de résine.

Le chapitre suivant aura ainsi pour objectifs de dégager des solutions afin de remédier aux points suivants : (i) améliorer l'homogénéité du matériau final ; (ii) réduire la croissance granulaire intervenant au cours du frittage et (iii) limiter la transition de phase SiC $\beta \rightarrow$ SiC α à haute température.

Chapitre IV : Adaptation de la microstructure du SiC fritté pour l'élaboration de fibres

<u>IV.A OPTIMISATION DES AJOUTS POUR LE FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM</u>	135
IV.A.1 OPTIMISATION DES AJOUTS DE FRITTAGE : CAS DU CARBONE	135
IV.A.1.A AJOUT SOUS FORME DE POUDRE DE TAILLE NANOMETRIQUE	136
IV.A.1.B TRAITEMENT DE CHLORATION DE LA POUDRE DE CARBURE DE SILICIUM	139
IV.A.2 OPTIMISATION DES AJOUTS DE FRITTAGE : CAS DU BORE	144
IV.A.3 CONCLUSIONS SUR L'OPTIMISATION DES AJOUTS DE FRITTAGE	146
<u>IV.B AFFINEMENT DE LA MORPHOLOGIE DU CARBURE DE SILICIUM FRITTE</u>	147
IV.B.1 PAR LA VITESSE DE MONTEE EN TEMPERATURE	147
IV.B.1.A INFLUENCE DE LA VITESSE DE MONTEE EN TEMPERATURE SUR LE FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM	149
IV.B.1.B FRITTAGE DU CARBURE DE SILICIUM PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES	152
IV.B.2 PAR LA COMPOSITION DU SYSTEME D'AJOUTS	156
IV.B.2.A INHIBITEURS DE CROISSANCE	156
IV.B.2.B INFLUENCE D'AJOUTS SIMULTANES B_4C/AlN SUR LA DENSIFICATION	158
IV.B.2.C CARACTERISATIONS	159
<u>IV.C CONCLUSIONS</u>	171

Le chapitre précédent a mis en évidence que l’obtention de SiC dense massif à partir du frittage libre de poudres de taille nanométrique est rendu possible notamment grâce à l’introduction d’ajouts de frittage de type B₄C et de carbone libre. Néanmoins, les matériaux obtenus présentent encore de nombreuses hétérogénéités : (i) des plages de carbone provenant de la pyrolyse d’agglomérats de résine phénolique précurseur de carbone lors des étapes préparatoires, (ii) des traces de carbure de bore sous la forme d’inclusions dont la taille est voisine de celle de la poudre initiale introduite (< 2 µm) et (iii) des plaquettes de SiC α formées suite à une croissance dirigée lors de la transition de phase SiC β → SiC α à la température de frittage imposée (Les particules de SiC β nanométriques vont grossir pour donner naissance d’une part à des grains de SiC β de l’ordre de cinq à six micromètres, et d’autre part à des plaquettes de carbure de silicium hexagonal pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres).

La présence de ces défauts est susceptible de conduire à un matériau présentant des contraintes à rupture faibles [Gugel, 1985]. Ce chapitre a ainsi pour objet de décrire les moyens mis en œuvre afin d’éliminer ces défauts ou du moins de limiter leur nombre et leur taille.

IV.A Optimisation des ajouts pour le frittage du carbure de silicium

IV.A.1 Optimisation des ajouts de frittage : cas du carbone

L’introduction de carbone libre est indispensable pour réaliser la densification du carbure de silicium par frittage en phase solide à partir de poudres commerciales [Clegg, 2000]. En effet, celles-ci présentent en surface une couche d’oxydes (silice et/ou oxycarbure de silicium) qu’il faut éliminer. Néanmoins, l’introduction de carbone suite à la pyrolyse d’un liant organique (exemple : résine phénolique) provoque l’apparition de nombreuses hétérogénéités sous la forme d’agglomérats de carbone en excès (figure III.8). Ceux-ci sont probablement formés suite à une réagglomération du liant lors des étapes de préparation des matériaux.

Plusieurs voies ont ainsi été étudiées de manière à s’affranchir de l’emploi d’un liant organique: l’ajout de carbone sous forme de poudres nanométriques ainsi que des traitements de surface de la poudre de carbure de silicium.

Les essais de frittage ont une nouvelle fois été réalisés sur matériaux modèles (pastilles).

IV.A.1.a **Ajout sous forme de poudre de taille nanométrique**

La mise en forme des pastilles est réalisée selon le protocole décrit au chapitre II. Celles-ci sont constituées de la poudre SiC-Plasma, de 1% pds de carbure de bore et d'une teneur en carbone nanométrique variable entre 0 et 5 % pds (6 nm, Nanoamor).

La résine phénolique jouant traditionnellement le rôle de liant à basse température (figure III.1), les matériaux préparés sans cette dernière sont moins compacts et parfois friables. Pour cette raison, une huile de silicone (Rhodorsil 47V1000, Silitech SA, Suisse) jouant le rôle de liant et de plastifiant est introduite à hauteur de 1% pds lors de la réalisation des pastilles. Celle-ci est éliminée suite à une pyrolyse à 550 °C et laisse un résidu de carbone de l'ordre de 2% de sa masse initiale (analyse ATG).

Le frittage des matériaux obtenus est réalisé en four inductif selon le protocole décrit au chapitre II. La vitesse de montée en température est fixée à 20°C/min et la température de frittage de 2100°C est maintenue pendant trente minutes.

La variation de la densité de ces échantillons après frittage est présentée à la figure IV.1. L'évolution observée est proche de celle rencontrée lors de l'utilisation de résine phénolique.

Pour une introduction de carbone inférieure à 1,5% pds, la densification du matériau est inexiste, la quantité de carbone étant insuffisante pour éliminer les oxydes en surface des poudres.

Au-delà de cette teneur, la densité des échantillons augmente à mesure que du carbone est introduit, jusqu'à atteindre un optimum vers 2,5-3% pds. La densité observée est alors de l'ordre de trois (densité relative de l'ordre de 93%).

Un ajout supplémentaire de carbone conduit ensuite à une légère réduction de la densité des échantillons, liée à l'introduction de carbone libre en excès de densité inférieure à celle du SiC.

Par ailleurs, la densification observée dans ce système est inférieure à celle rencontrée lors de l'ajout de résine phénolique (densité relative de 93% et 98% respectivement). Cette dernière est introduite en relativement grande quantité (de l'ordre de 10% de la masse de poudre), de manière à introduire suffisamment de carbone. La quantité de liant pour la compaction y est dès lors conséquente. Au contraire, dans le cas de l'introduction de carbone sous forme de poudre, le liant (huile de silicone) est introduit en quantité plus faible (1% de la masse totale), de manière à limiter la création de porosités liées à son départ. Ceci induit une différence de compacité avant frittage (environ 50% de densité relative contre 55% avec la résine phénolique) qui n'est pas éliminée suite au traitement thermique.

Enfin, l’optimum de densification est ici obtenu pour un taux de carbone très inférieur à celui observé lors de l’introduction de résine (3% pds contre 6% pds) mais demeure proche du taux optimal évalué au chapitre III, à partir des pertes de masse des échantillons.

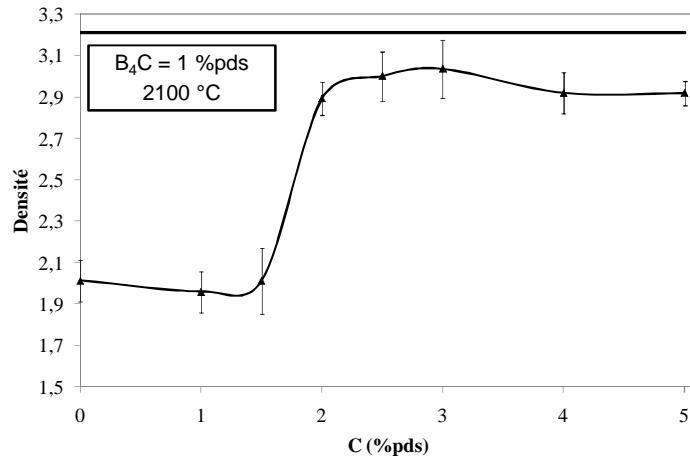


Figure IV. 1 : Variation de la densité des échantillons (SiC-Plasma, 1% pds B₄C) en fonction de la teneur en carbone nanométrique introduite.

La morphologie d’un échantillon (SiC-Plasma, 1% pds B₄C, 3% pds C) après frittage est présentée à la figure IV.2. Celle-ci est une nouvelle fois comparable à celles présentées au chapitre précédent concernant le système d’ajouts de frittage B₄C C ex-RA. L’échantillon est composé d’environ 40% de plaquettes de carbure de silicium hexagonal enrobées d’une « matrice » de carbure de silicium cubique.

Toutefois, les cartographies élémentaires réalisées révèlent une présence bien moins importante de carbone libre dans le matériau (une analyse d’image de ces clichés révèle une quantité de l’ordre de 0,6% pds) (figure IV.3). Les phases secondaires sont cette fois-ci composées presque exclusivement d’espèces proches du carbure de bore.

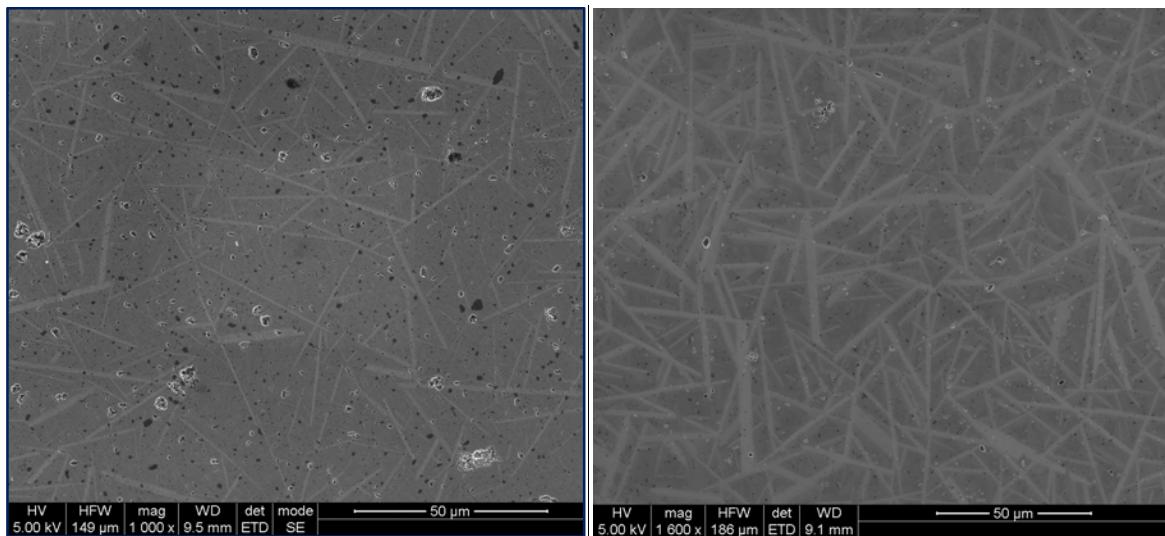


Figure IV. 2 : Morphologie d'un échantillon (SiC-Plasma, 1% pds B₄C + 3% pds C) fritté à 2100 °C pendant 30 minutes.

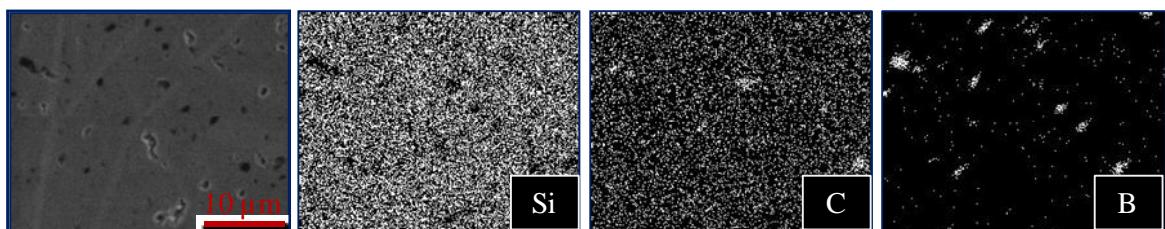


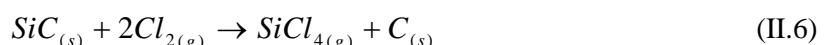
Figure IV. 3 : Cartographie des éléments d'un échantillon (SiC-Plasma, 1% pds B₄C + 3% pds C) fritté à 2100 °C pendant 30 minutes.

IV.A.1.b Traitement de chloration de la poudre de carbure de silicium

Ce paragraphe décrit une méthode dont l'objectif est de supprimer l'apport de carbone libre préalablement au frittage. Pour cela, au lieu d'effectuer une réduction des oxydes en surface des poudres (de type SiCO), un traitement chimique de chloration est réalisé sur la poudre de SiC initiale. Ce traitement permet d'éliminer ces espèces selon la réaction globale [Presser, 2011] :



Lorsque la totalité des oxydes est consommée, la réaction se poursuit avec le carbure de silicium qui est transformé en carbone microporeux :



La démarche suivie lors de notre étude a consisté à déterminer les cinétiques de transformation de la poudre, de manière à définir les conditions de traitement (temps, température) nécessaires pour une transformation suffisante des surfaces des poudres de carbure de silicium.

Le comportement en densification d'échantillons préparés à partir de ces poudres de SiC transformées a ensuite été étudié.

IV.A.1.b.i Cinétique de transformation de chloration de la poudre de carbure de silicium

Les traitements de chloration ont été réalisés sur la poudre SiC-Plasma, pour des températures comprises entre 550 et 600 °C et pour des temps de traitement variant entre trente minutes et trois heures. Les épaisseurs transformées (couche de carbone microporeux) ont été mesurées à partir d'un minimum de trente mesures réalisées sur des clichés de microscopie en transmission de la poudre traitée (figure IV.4). La couche de carbone microporeux amorphe (CDC) y est aisément différentiable du carbure de silicium.

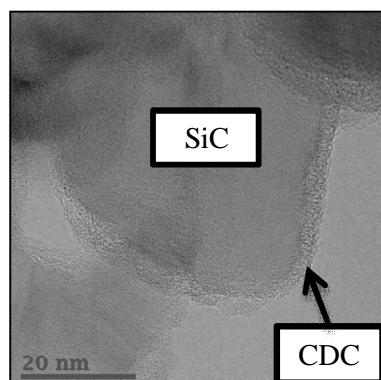


Figure IV. 4 : Cliché MET en fond clair contrasté d'un grain de carbure de silicium dont la surface a été transformée en carbone microporeux.

L'évolution de l'épaisseur de CDC en fonction du temps de traitement est reportée à la figure IV.5 pour des températures de 550, 565, 580 et 600 °C. Dans ces conditions de traitement, la croissance de la couche de carbone est linéaire avec le temps et s'écrit sous la forme :

$$e_{CDC} = k_{Cl_2} t + C_1(T) \quad (\text{IV.1})$$

Où e_{CDC} , k_{Cl_2} et t sont respectivement l'épaisseur de carbone microporeux, la constante de réaction du traitement au chlore et le temps de traitement. C_1 est une constante correspondant à la transformation du SiC effectuée au cours de la montée en température.

Pour des températures de traitement du carbure de silicium bien supérieures (900 à 1000 °C), la loi de croissance du CDC observée est parabolique en raison de la limitation de la cinétique par la vitesse de diffusion des espèces réactives au sein du réseau microporeux [Lee et al, 2006]. Ceci n'est pas le cas dans les conditions de traitement utilisées, la loi cinétique demeure linéaire avec le temps, en accord avec les résultats traitant de traitements au chlore de fibres de carbure de silicium dans des conditions similaires [Chen et al, 2003], [Delcamp, 2008].

Par ailleurs, les épaisseurs de transformation sont parfois très variables d'un grain à l'autre, d'où l'incertitude représentée sur les mesures. Les poudres SiC-Plasma ayant subi, préalablement au traitement, une compaction suivie d'un broyage afin de faciliter leur manipulation (et les rendre moins pulvérulentes), il est probable que ces étapes favorisent l'apparition de carbone microporeux d'épaisseurs très différentes. En effet, le broyage étant court (deux minutes), des agglomérats de carbure de silicium subsistent certainement et ralentissent la diffusion du Cl₂ en leur sein. Dès lors, des zones transformées en surface des agglomérats accompagnées de zones peu modifiées en cœur sont susceptibles d'être observées.

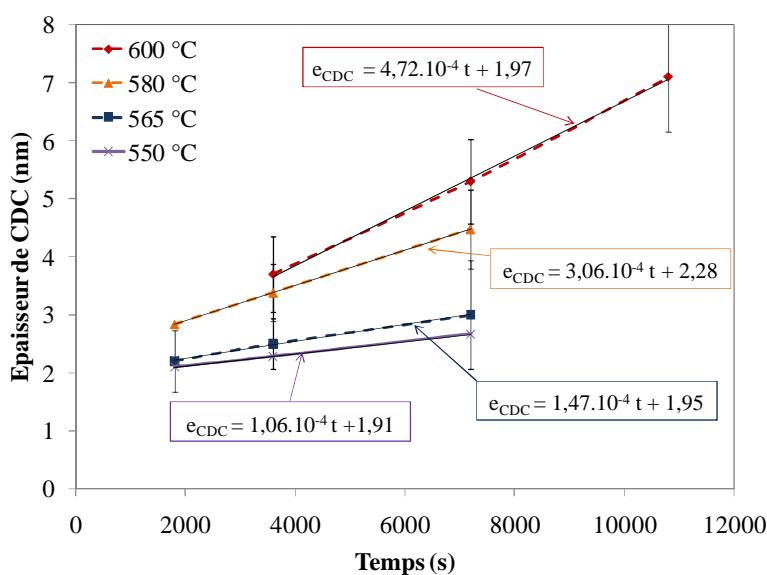


Figure IV. 5 : Cinétique du traitement de chloration de la poudre SiC-Plasma en fonction du temps et de la température.

Les constantes cinétiques de réaction du traitement au chlore sur la poudre SiC-Plasma sont répertoriées au tableau IV.1. A titre comparatif, les données relatives à plusieurs fibres de carbure de silicium, ainsi que celles correspondant à du carbure de silicium déposé par CVD (SiC-CVD), sont également répertoriées. Ces dernières ont été obtenues dans les mêmes conditions de traitement que celles de cette étude [Mazerat, 2011].

La réactivité de la poudre SiC-Plasma demeure très faible dans la gamme de température étudiée (550 à 600 °C). Les constantes cinétiques calculées sont de l'ordre de 100 à 1000 fois inférieures à celles répertoriées pour la fibre de première génération Nicalon NL207.

L'objectif de l'étude concernant les traitements de chloration des fibres de deuxième, de troisième génération (Hi-Nicalon et Hi-Nicalon S respectivement) et du SiC-CVD ayant pour but de modifier leur surface sur une épaisseur de l'ordre de 500 nm, ces traitements ont été réalisés à des températures supérieures (750 à 850 °C) [Mazerat, 2011]. Par extrapolation des données relatives à la poudre SiC-Plasma, une comparaison sommaire des réactivités des différents matériaux peut néanmoins être effectuée (tableau IV.1, en gras). La réactivité de la poudre nanométrique demeure une nouvelle fois inférieure à celle des fibres de SiC, de l'ordre d'un facteur deux à quatre. Le SiC-CVD présente quant à lui une constante cinétique relativement proche de la poudre de cette étude.

On retrouve ainsi un classement par réactivité au chlore du type :

$$\text{SiC-Plasma} < \text{Hi-Nicalon S} < \text{Hi-Nicalon} < \text{NL207}$$

Ces matériaux se différenciant en partie par la taille des grains de carbure de silicium (40-50nm, 10-20 nm, 5 nm, 1-2 nm respectivement), il semble raisonnable d'avancer que ce paramètre constitue un des facteurs principaux pour la cinétique de transformation de surface par le chlore. Le SiC-CVD n'a quant à lui pas été considéré en raison de l'absence de données concernant la taille des grains du dépôt.

Température (°C)	100 x k_{Cl_2} (nm.s ⁻¹)				
	SiC-Plasma	Nicalon NL 207	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon S	SiC-CVD
550	$1,06 \cdot 10^{-2}$	4,0			
565	$1,47 \cdot 10^{-2}$				
575		6,7			
580	$3,06 \cdot 10^{-2}$				
600	$4,72 \cdot 10^{-2}$	12			
750	2,2		4,2	2,7	
775	3,7		8,7	8,0	3,6
800	6,0		23	15	7,9
825	9,9		37		20
850	16		80		34

Tableau IV. 1 : Constantes cinétiques du traitement de chloration de la poudre SiC-Plasma et de diverses fibres de carbure de silicium (en rouge : valeurs extrapolées).

Par ailleurs, la figure IV.6 montre que la réaction de transformation de surface par le chlore est une réaction thermiquement activée qui obéit à une loi d'Arrhenius :

$$\ln(k_{Cl_2}) = -\frac{E_a}{RT} + \ln C_2 \quad (\text{IV.2})$$

Où Ea, R, T et C₂ correspondent respectivement à l'énergie d'activation apparente de la réaction, la constante des gaz parfaits, la température en Kelvin du traitement et C₂ est une constante.

L'énergie d'activation apparente calculée pour le traitement de chloration de la poudre SiC-Plasma de taille nanométrique est de 188 ± 22 kJ/mol. Cette valeur se situe dans la gamme d'énergies d'activation apparentes répertoriées pour des traitements de chloration du carbure de silicium, dans des conditions de réaction équivalentes, *i.e.* pour une limitation de la cinétique par la diffusion des espèces réactives Cl₂ en phase gazeuse (100 à 300 kJ/mol) [Chen et al, 2003], [Delcamp, 2008], [Mazerat, 2011].

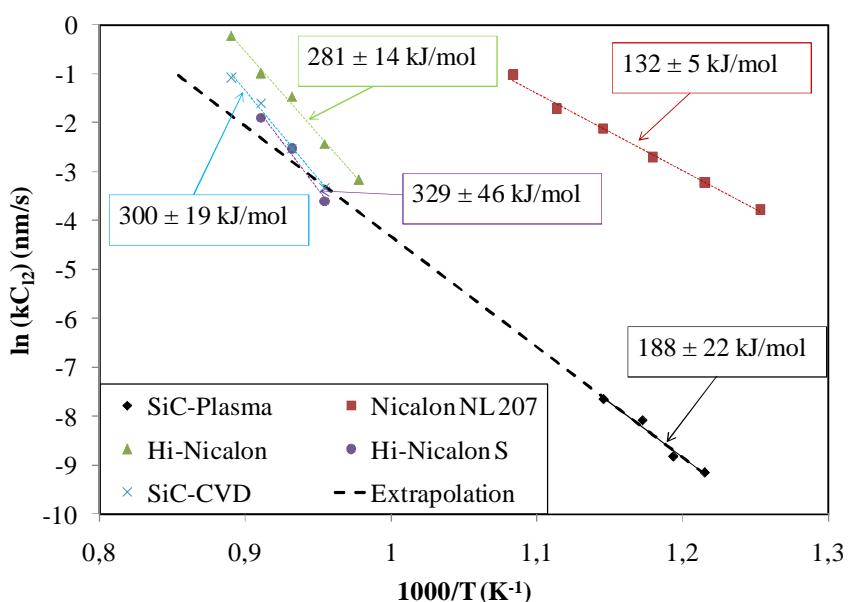


Figure IV. 6 : Diagramme d'Arrhenius du traitement de chloration de la poudre SiC-Plasma (cette étude) et de différentes fibres de carbure de silicium [Mazerat, 2011].

Ce travail a permis de déterminer la réactivité de la poudre SiC-Plasma vis-à-vis du traitement de chloration. La gamme de température étudiée correspond volontairement à des températures pour lesquelles la cinétique de transformation du SiC n'est pas trop importante, de manière à pouvoir fixer des paramètres de réaction pour lesquels seule l'extrême surface des poudres est modifiée. A partir des résultats présentés, la suite des traitements a été réalisée à 565 °C pendant une heure. L'épaisseur de CDC est alors de l'ordre de deux nanomètres.

IV.A.1.b.ii Etude du frittage du carbure de silicium traité par chloration

Une poudre SiC-Plasma préalablement traitée au chlore pendant 60 minutes à 565 °C a été utilisée pour réaliser des pastilles contenant 1% pds de carbure de bore. L’épaisseur de carbone formée se situe alors aux alentours de deux nanomètres. Ces échantillons ont été portés à 2100 °C pendant trente minutes sous argon, dans l’enceinte schématisée à la figure II.4.

Après refroidissement, ces derniers présentent une densité de l’ordre de 93% de la densité théorique du SiC. L’objectif consistant à montrer que le frittage du SiC peut être réalisé sans introduction de carbone supplémentaire est ainsi validé.

Néanmoins, les densités demeurent légèrement inférieures à celles observées dans le cas d’échantillons non traités au chlore et contenant du carbone (6 % pds C ex-RA), où la porosité est de l’ordre de 2 à 3%. Plusieurs raisons peuvent a priori expliquer cette différence :

- D’une part, l’absence de résine phénolique induit une compaction amoindrie (densité relative de 50% contre 55% avec la résine). Cette moins bonne compaction peut induire une densification réduite, comme discuté au chapitre III.
- D’autre part, le carbone résultant de la réaction chimique du SiC avec le chlore n’est a priori pas utilisé pour la carboréduction des oxydes en surface des poudres. Or, bien que l’épaisseur de carbone formée avant frittage est faible, celle-ci correspond à une proportion massique de l’ordre de 7 % (en considérant que la densité du carbone est égale à un). Cet élément est alors retrouvé dans l’échantillon en quantité non négligeable et diminue par sa présence la densité du matériau global.
- Enfin, les épaisseurs de SiC traitées par chloration sont relativement hétérogènes. Une partie des grains de SiC peut alors être insuffisamment transformée (couche oxydée résiduelle) ou au contraire trop transformée (couche de carbone importante). Des zones locales peuvent alors se former où tout se passe comme si on avait en présence des grains de SiC similaires à la poudre initiale (premier cas) ou encore des grains se comportant comme du carbone (deuxième cas).

Ces essais, bien que pouvant à l’évidence être améliorés, montrent que le traitement de chloration des poudres de SiC peut être envisagé pour éviter l’introduction de carbone libre avant leur frittage. Le comportement au frittage est a priori conservé et la morphologie obtenue est plus homogène. La présence d’amas de carbone est globalement moins observée (figure IV.7 ; carbone en noir à différencier des porosités dont les bords sont en surbrillance).

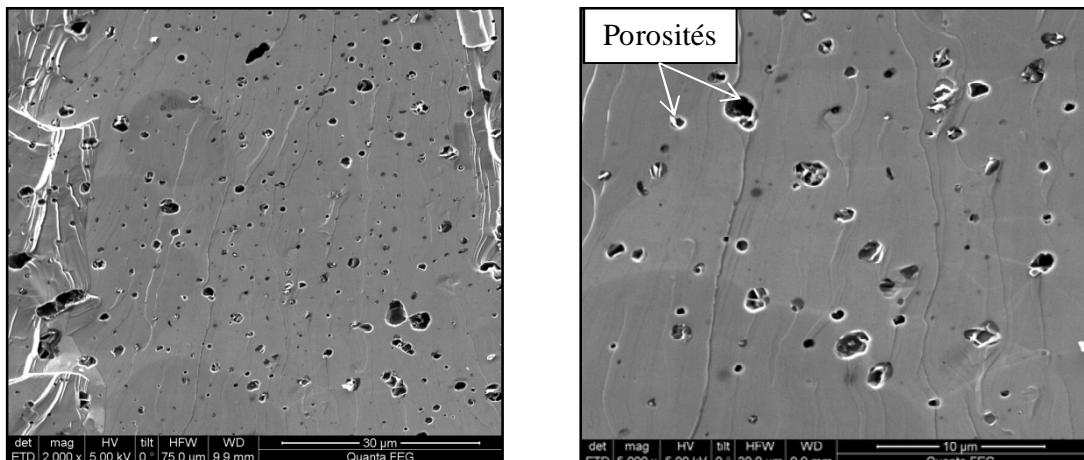


Figure IV. 7 : Fractographie d'un échantillon composé de SiC-Plasma (traité au Cl₂ à 600 °C pendant une heure) et de 1% pds de B₄C suite au frittage à 2100 °C pendant trente minutes.

IV.A.2 Optimisation des ajouts de frittage : cas du bore

La densification du carbure de silicium nécessite l'introduction d'ajouts de frittage, dont le carbure de bore fait partie. Après traitement thermique, celui-ci est conservé dans l'échantillon final et peut être observé au niveau des joints de grains ou en inclusion dans les grains de carbure de silicium. La taille de ces phases secondaires est de l'ordre de 0,2 à 1 micromètre, soit environ la taille initiale de l'ajout. Afin de réduire la taille moyenne de ces défauts ponctuels dans le matériau, il est dès lors proposé de substituer cet ajout relativement grossier vis-à-vis de la poudre SiC par un ajout de bore dont la taille moyenne de dix nanomètres se rapproche sensiblement de celle de la poudre de carbure de silicium SiC-Plasma.

Des échantillons composés de cette dernière, de 3% pds de carbone de taille nanométrique et de 1% pds de bore ont été préparés. Ceux-ci ont été portés à 2100 °C pendant trente minutes, sous argon.

Suite à ce traitement thermique, les échantillons présentent des densités relatives de l'ordre de 91% ($d \approx 2,9$), ce qui représente une densité comparable à celle des échantillons préparés à partir du même système (SiC-Plasma, 3% pds C) mais avec l'ajout B₄C (0,8 μm).

La morphologie de ces SiC frittés après polissage est illustrée sur la figure IV.8. De nombreuses porosités (de l'ordre de 10%) sont observées. Celles-ci présentent des tailles variables pouvant atteindre plusieurs micromètres et constituent les défauts les plus importants de ces matériaux. Par ailleurs, les cartographies élémentaires montrent que le bore initialement introduit est retrouvé sous la forme de phases secondaires de type B₄C (figure IV.9).

En résumé, ces quelques essais montrent que l'ajout de carbure de bore, faisant office de référence dans cette étude, peut tout à fait être remplacé par une source de taille nanométrique équivalente (B ou B₄C), ce qui provoque la réduction de la taille des défauts du matériau fritté.

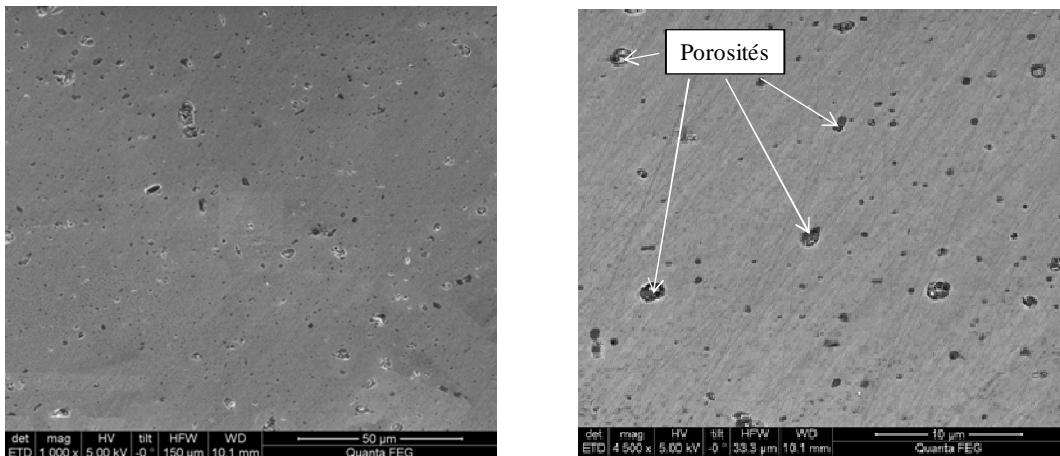


Figure IV. 8 : Morphologie d'un échantillon (SiC-Plasma, 1% pds B + 3% pds C) porté à 2100 °C pendant 30 minutes.

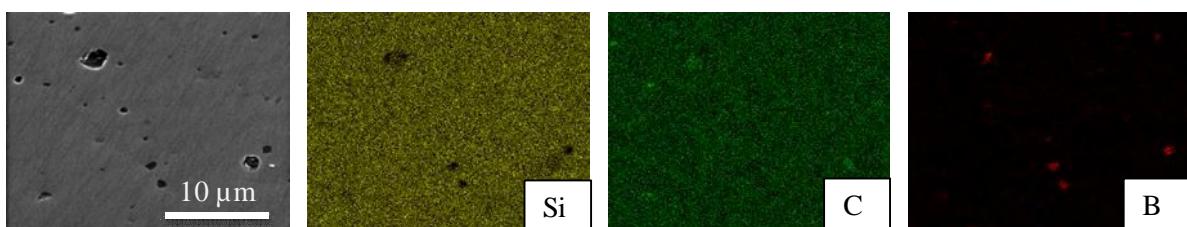


Figure IV. 9 : Cartographie des éléments d'un échantillon (SiC-Plasma, 1% pds B + 3% pds C) porté à 2100 °C pendant 30 minutes.

IV.A.3 Conclusions sur l’optimisation des ajouts de frittage

En absence de carbone libre, le frittage du carbure de silicium est généralement inhibé par la présence d’oxydes en surface des poudres. L’apport de carbone libre se faisant traditionnellement par pyrolyse d’une résine, une mauvaise répartition de cette dernière (liée à une dispersion mal contrôlée ou à une mauvaise mouillabilité) induit la création de défauts importants dans le matériau final. De même, la densification de poudres de taille nanométrique nécessite l’introduction d’ajouts de frittage présentant des tailles du même ordre de grandeur.

Ce paragraphe a ainsi mis en évidence que ces ajouts de frittage, de type B ou C, peuvent tous les deux être introduits sous la forme de poudres nanométriques. Les défauts créés par ces ajouts sont alors moins nombreux et présentent des tailles généralement inférieures à celles des cas étudiés au cours du chapitre précédent (C ex-RA et B₄C).

Néanmoins, les densités relatives de ces échantillons demeurent légèrement inférieures, de l’ordre de 5%. Cette différence est a priori reliée à l’introduction insuffisante de liant permettant la compaction appropriée des poudres préalablement aux traitements thermiques. Une optimisation de cette quantité de liant à introduire devrait ainsi permettre de se rapprocher de la densité maximale après frittage et de réduire par la même occasion la taille des porosités observées.

Enfin, il a été montré que l’introduction de carbone libre peut être évitée, à condition de réaliser des traitements chimiques de transformation de la surface des particules de SiC par chloration.

Dans un premier temps, la cinétique de cette transformation a été étudiée. Dans la gamme de température considérée, celle-ci est linéaire avec le temps de traitement et demeure suffisamment lente pour permettre la transformation des surfaces des poudres uniquement.

Dans un second temps, des poudres transformées ont été densifiées avec succès à l’aide d’ajouts de type B₄C.

IV.B Affinement de la morphologie du carbure de silicium fritté

Le frittage du carbure de silicium conduit généralement à une importante croissance granulaire. Celle-ci est encore accrue par le phénomène de croissance exagérée des grains de SiC α , liée à la transition de phase SiC $\beta \rightarrow \alpha$.

La résistance à la rupture de tels matériaux est a priori fortement dégradée par cette morphologie atypique. D'une part, la résistance mécanique des céramiques est guidée par la taille des défauts critiques. Il est dès lors avantageux de réduire au maximum la taille moyenne des grains de SiC, de manière à réduire la taille de ces défauts. D'autre part, les plaquettes de carbure de silicium observées suite à la transition de phase mentionnée précédemment présentent des tailles de l'ordre du diamètre des fibres attendues (10 à 50 micromètres). De même, cette phase cristalline est différente du SiC cubique élaboré par le procédé de référence vis-à-vis de l'élaboration de la matrice des composites SiC/SiC (CVI). Il est dès lors susceptible qu'une irradiation neutronique d'un matériau composé d'une matrice de SiC β et de fibres de SiC α puisse subir des endommagements dus à une potentielle différence de comportement potentielle entre ces deux polytypes.

L'objectif des travaux présentés dans la suite ont dès lors pour objectif de déterminer des solutions afin de limiter ces aspects, *i.e.* croissance granulaire et transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$. En particulier, le frittage rapide et l'introduction d'inhibiteurs de croissance sont présentés [Leriche, 2009].

IV.B.1 Par la vitesse de montée en température

La figure IV.10 présente l'évolution de la taille des grains observée au cours d'une montée à 20 °C/min jusqu'à 2100 °C, ainsi que les densités relatives correspondantes. Bien que la densité des échantillons demeure relativement faible (de l'ordre de 70 à 80%), la croissance granulaire intervient principalement à partir de 1900 °C. La taille de grains évolue ainsi d'une taille voisine de celle de la poudre initiale (≈ 100 nm) à une taille avoisinant un micromètre entre 1900 et 2100 °C.

Ces résultats illustrent la nécessité de contrôler la croissance granulaire pendant le frittage. Pour cette raison, le frittage rapide est une solution envisagée pour limiter cet aspect.

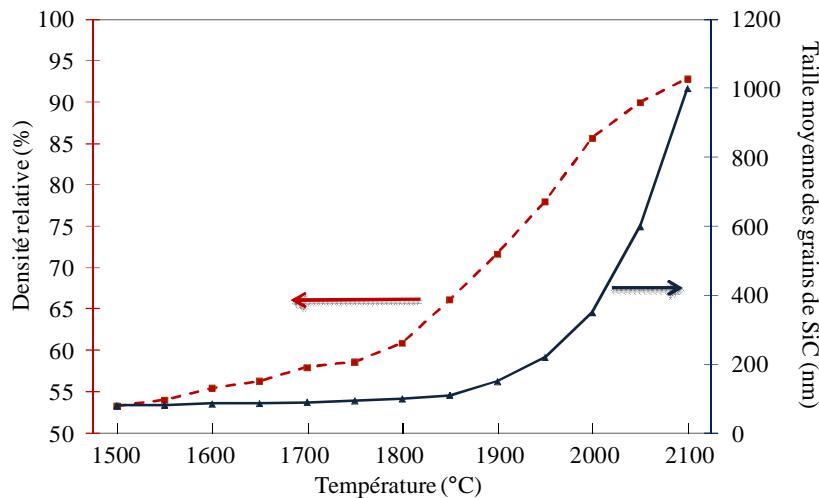


Figure IV. 10 : Variations de la taille des grains de SiC et de la densité du solide en fonction de la température au cours d'une montée en température de 20 °C/min jusqu'à 2100 °C (SiC-Plasma, 1 %pds B4C, 6 %pds C ex-RA).

La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, l'influence de la température est traduite par le coefficient de diffusion des espèces considérées :

$$D_i = D_{oi} e^{(-E_i / RT)} \quad (\text{IV.3})$$

Les termes D_{oi} et E_i sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation apparente du mécanisme responsable de la diffusion (Annexe A). Une augmentation de température conduit ainsi naturellement à une augmentation des mobilités des espèces.

Par ailleurs, les énergies d'activation des diffusions superficielles (E_s) sont en général plus faibles que celles des diffusions en volume (E_v). Dans ce cas, lorsque la vitesse de formation des ponts entre les grains est tracée en fonction de $1/T$, l'évolution obtenue est analogue à celle présentée à la figure IV.11. La diffusion superficielle est ainsi favorisée aux dépends des mécanismes de diffusion densifiants aux basses températures. Ces diffusions superficielles conduisent au grossissement des grains et à une simple consolidation du matériau. Il est alors préférable de privilégier des vitesses de montée en température rapides afin de se retrouver dans un domaine favorable pour la diffusion en volume ou aux joints de grains, où la densification va avoir lieu.

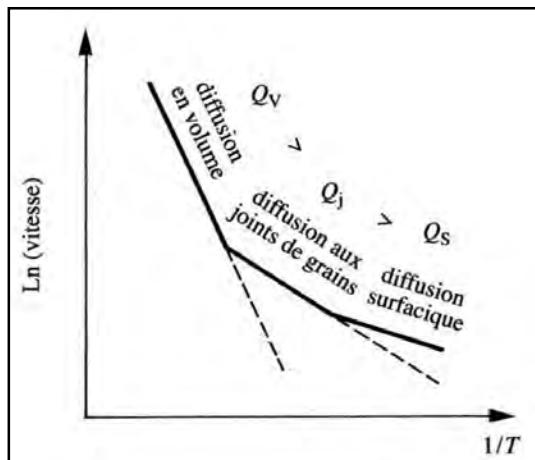


Figure IV. 11 : Evolution générale du logarithme de la vitesse de frittage en fonction de l'inverse de la température.

La suite de l'étude a ainsi porté sur l'influence de la vitesse de montée en température sur le comportement en densification du carbure de silicium. Par ailleurs, le frittage par chauffage micro-ondes étant une alternative de choix afin d'appliquer des vitesses de montée en température très rapides (plusieurs centaines de degrés par minutes), la faisabilité de cette technique pour le frittage du carbure de silicium a été étudiée.

IV.B.1.a **Influence de la vitesse de montée en température sur le frittage du carbure de silicium**

Le suivi de l'influence de la vitesse de montée en température sur le frittage du carbure de silicium a été réalisé par dilatométrie. Le retrait des échantillons a été mesuré au cours des montées en température jusqu'à 2100 °C, suivies d'un maintien à cette température pendant trente minutes. La vitesse de chauffe est quant à elle variable entre 5 et 40 °C/min. L'évolution de la vitesse relative de retrait des échantillons -dL/Ldt au cours de ces expériences est reportée à la figure IV.12.

La cinétique de retrait évolue significativement avec la vitesse de chauffe imposée. A mesure que cette dernière augmente, la vitesse relative de retrait s'accentue. A titre d'exemple, lors d'une montée en température de 10 °C/min, cette vitesse atteint un maximum de l'ordre de 0,75 %/min tandis que cette même vitesse atteint des valeurs de l'ordre de 2,4 %/min pour une chauffe de 40°C/min, soit une augmentation d'un facteur trois.

A température égale, une vitesse de montée en température plus importante correspond à un temps de résidence de l'échantillon dans le four plus court. La croissance des grains est ainsi a priori réduite. Or, dans l'hypothèse où la diffusion est fonction de la granulométrie, une plus faible taille des grains conduit à des distances de diffusion réduites et donc à des flux de diffusion plus importants. Ceci est d'ailleurs illustré à travers la loi d'échelle d'Herring selon laquelle les temps nécessaires t₁ et t₂ pour

l'obtention d'un même degré d'avancement au cours du frittage et pour deux poudres de granulométries différentes R_1 et R_2 (à température égale) sont donnés par [Herring, 1950] :

$$t_2 = t_1 \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^m \quad (\text{IV.4})$$

Où m est une constante associée au mécanisme de diffusion dominant (diffusion en volume $m = 3$; diffusion aux joints de grains $m = 4$; Annexe A).

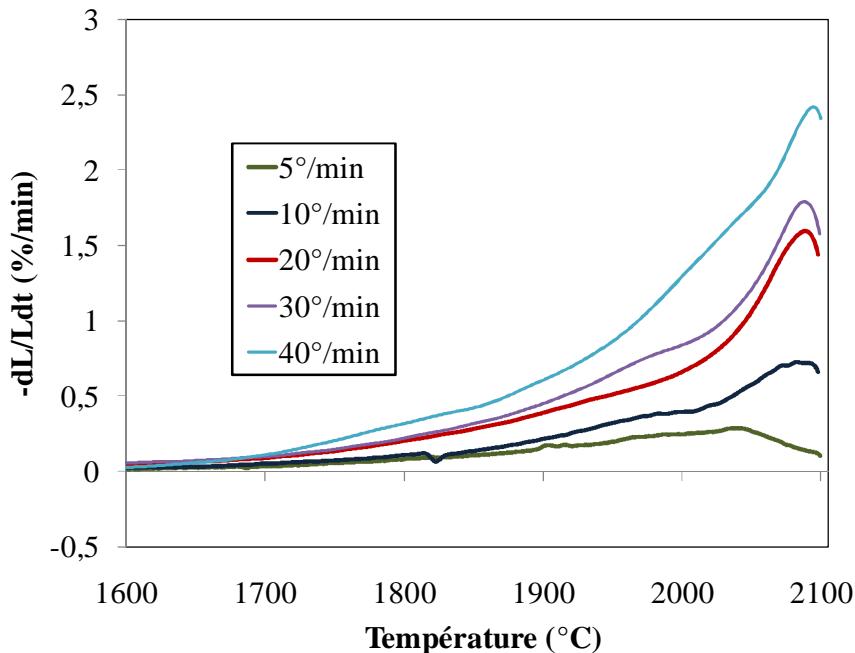


Figure IV. 12 : Variation de la vitesse de déformation relative des échantillons (SiC-Plasma, 1% pds B + 6% pds C ex-RA) au cours du traitement thermique, en fonction de la vitesse de montée en température.

Compte tenu de l'importance des variations observées, le frittage du carbure de silicium semble réalisable pour des températures légèrement inférieures à 2100 °C, à condition d'appliquer d'importantes vitesses de montée en température.

Dans cette optique, des échantillons à 1% pds de B₄C et 6% pds de C ont été élaborés. Leur frittage à 2000°C, pendant 5 minutes, après une montée en température de 50°C/min, conduit à une densité proche de 94% de la densité théorique du carbure de silicium (Figure IV.13). Cette valeur, malgré un temps de maintien à température maximale considérablement réduit, demeure supérieure à la densité des échantillons frittés à la même température, pendant 30 minutes, suite à une vitesse de chauffe de 20 °C/min. L'utilisation d'importantes vitesses de montée en température est ainsi justifiée vis-à-vis de la densification du SiC.

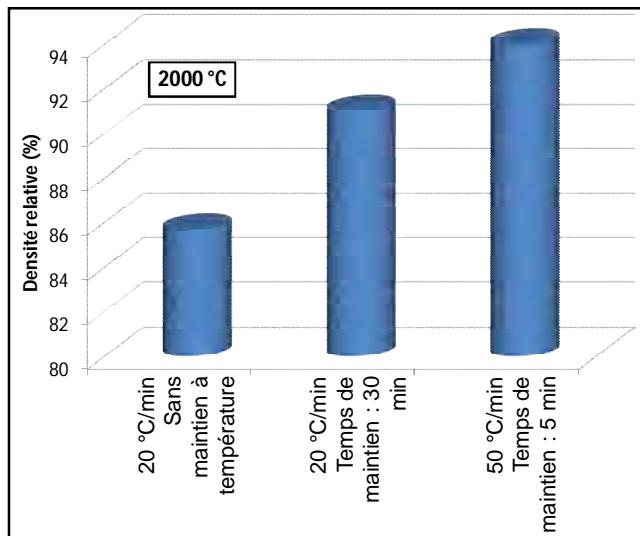


Figure IV. 13 : Densité relative des échantillons frittés à 2000°C (SiC-CVD, 1%pds B₄C, 6%pds C) en fonction de la vitesse de montée en température et du temps de maintien à la température de frittage.

La microstructure de ce matériau est présentée à la figure IV.14 et comparée à un échantillon présentant la même composition mais fritté à 2000 °C, suite à une montée en température de 20°C/min.

Bien que réduite pour une chauffe de 50 °C/min, la transition SiC $\beta \rightarrow \alpha$ est à nouveau observée. Une proportion de l'ordre de 9% de SiC hexagonal est calculée, contre environ 16% lors d'une vitesse de chauffe de 20°C/min.

Par ailleurs, la taille moyenne des grains de carbure de silicium est notablement réduite. Les grains de SiC cubique présentent une taille moyenne de l'ordre de 1,5 μm contre environ 3 μm lors d'une vitesse de chauffe de 20 °C/min. De même, les plaquettes de SiC hexagonal présentent des longueurs généralement inférieures à 10 μm contre environ 8 à 30 micromètres dans le cas précédent.

A la lumière de ces observations, une augmentation de la vitesse de montée en température représente un axe de recherche approprié afin de limiter la croissance granulaire intervenant au cours du frittage, tout en conservant une densification suffisante du matériau.

L'application de vitesses de chauffe supérieures devrait permettre l'obtention de tailles de grains inférieures au micromètre. Néanmoins, les limites techniques de l'appareillage utilisé (puissance délivrée par le générateur) ne permettent pas l'application de vitesses de chauffe supérieures à 50 °C/min. En ce sens, le procédé de chauffage micro-ondes apparaît comme un outil envisageable car il permet d'atteindre des vitesses de montée en température généralement bien supérieures à ce qui est réalisé en four classique.

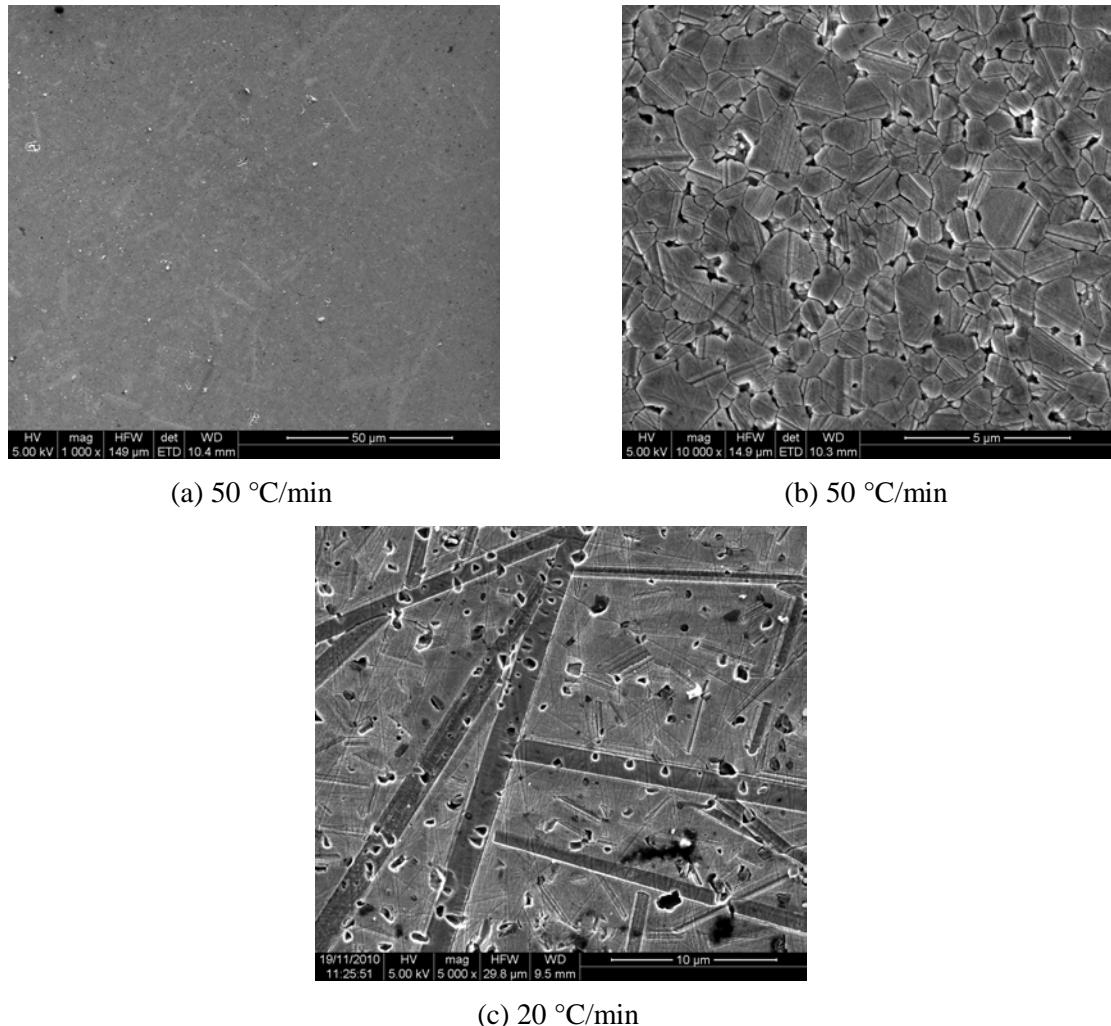


Figure IV. 14 : Morphologie d'un échantillon (SiC-CVD, 1% pds B₄C + 6% pds C) fritté pendant 5 minutes à 2000°C après une montée en température de 50°C/min (a) Echantillon poli ; (b) Echantillon poli puis attaqué au réactif de Murakami pendant cinq minutes. (c) comparaison avec un échantillon de même composition traité après une montée en température de 20 °C/min.

IV.B.1.b Frittage du carbure de silicium par chauffage micro-ondes

Le frittage par chauffage micro-ondes est un domaine largement étudié pour la densification de céramiques. La majeure partie de ces études concerne des céramiques oxydes telles que l'alumine, la zircone ou encore l'oxyde de zinc [Binner et al, 1998], [Brosnan et al, 2003], [Katz, 1992], [Wang et al, 2006]. Toutefois, les travaux concernant les céramiques covalentes, et en particulier le carbure de silicium, sont relativement rares et mettent en jeu des ajouts permettant la densification du matériau vers 1900 °C, via la formation d'une phase liquide (YAG) [Goldstein et al, 2002].

L'objectif du travail présenté ici a consisté à étudier la faisabilité du frittage du carbure de silicium par chauffage micro-ondes. Pour cela, une cavité micro-ondes a été adaptée pour supporter les hautes températures, au sein du laboratoire de CRISTallographie des MATériaux (CRISMAT) (figure II.6).

Comparativement au frittage en four inductif, le frittage par chauffage micro-ondes doit prendre en compte plusieurs paramètres supplémentaires :

Premièrement, le comportement du solide à friter détermine le type de chauffage utilisé (Annexe B). Les pastilles étudiées dans ce travail (SiC-Plasma, 1% pds B₄C, 6% pds C ex-RA) présentent un comportement différent suivant leur étape d'élaboration. En particulier, celles-ci sont transparentes au rayonnement électromagnétique suite à la pyrolyse de la source de carbone mais couplent avec les micro-ondes après traitement à 1500 °C.

Le chauffage par micro-ondes des semi-conducteurs, tels que le carbure de silicium, est a priori essentiellement provoqué par la formation de courants induits qui viennent échauffer le solide par dissipation par effet Joule. Or, la poudre de SiC est naturellement recouverte d'une couche d'oxyde isolante électriquement. Celle-ci constitue alors une barrière pour la percolation des courants induits dans le matériau, d'où l'absence de chauffage après pyrolyse de la source de carbone. Néanmoins, le traitement thermique à 1500 °C permet d'éliminer ces oxydes (par carboréduction). Le couplage SiC/micro-ondes peut dès lors avoir lieu et conduit à un chauffage du SiC très rapide.

Deuxièmement, le choix de l'atmosphère de frittage doit être réalisé avec précaution. En effet, sous l'action du champ électromagnétique imposé ($f = 2,45$ GHz), des plasmas sont susceptibles de se former au sein de la cavité (figure IV.15). Une grande partie de l'énergie incidente est alors dissipée dans ces derniers et le chauffage de l'échantillon est retardé. Par ailleurs, en raison de la nature ionique des plasmas, l'onde électromagnétique est réfléchie à leur abord. On forme ainsi un « pseudo câble coaxial » qui favorise les fuites micro-ondes au niveau des cheminées de la cavité.

Ce cas a été rencontré lorsque l'atmosphère de frittage est composée d'argon, d'hélium ou encore d'un vide partiel (< 10³ mbar). Pour cette raison, les traitements ont été réalisés sous un mélange argon/hydrogène (5% H₂) qui s'est révélé moins plasmagène.

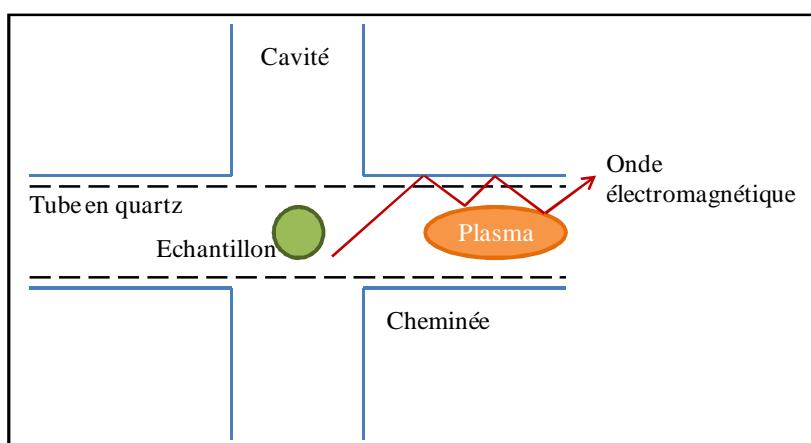


Figure IV. 15 : Représentation schématique de la formation d'un « pseudo câble coaxial » entraînant des fuites micro-ondes.

Troisièmement, l’isolation thermique du matériau à fritter constitue un paramètre déterminant pour la densification. En effet, les pertes thermiques lors de la chauffe répondent à une loi de Stephan et peuvent être données selon une loi en T^4 [Eylglunent, 1997]. Cette loi met en évidence que, à l’instar du frittage en four inductif, le matériau doit être suffisamment isolé thermiquement de manière à confiner l’énergie transmise par le champ électromagnétique. L’apport énergétique nécessaire pour atteindre les températures de frittage sera ainsi réduit, tout en évitant la formation de plasma au sein de la cavité.

Compte tenu des températures requises pour la densification du SiC ($> 1800^\circ\text{C}$), l’isolation thermique en four « traditionnel » consiste en des feutres de carbone venant entourer le matériau à densifier. Cette même configuration a été testée sans succès pour le frittage par chauffage micro-ondes. En effet, le carbone étant par nature très bon conducteur électrique, celui-ci s’oppose à la pénétration du champ électromagnétique et perturbe sa distribution dans l’enceinte, d’où la création de plasma.

Les isolants classiquement employés en chauffage inductif étant inadapté pour le frittage par chauffage micro-ondes, il convient de se tourner vers des matériaux transparents aux micro-ondes aux températures employées. C’est le cas de l’alumine [Marinel, 2002] ou encore du nitrure de bore [Xu et al, 2003 (1)].

En pratique, le développement d’une enceinte thermique présentant une dimension adaptée aux tailles limitées des cavités monomodes n’est pas chose aisée. En témoigne la configuration développée par Xu et al. pour le frittage à très haute température de céramique (AlN, AlB₂, ...) (figure IV.16) [Xu et al, 2002], [Xu et al, 2003 (2)].

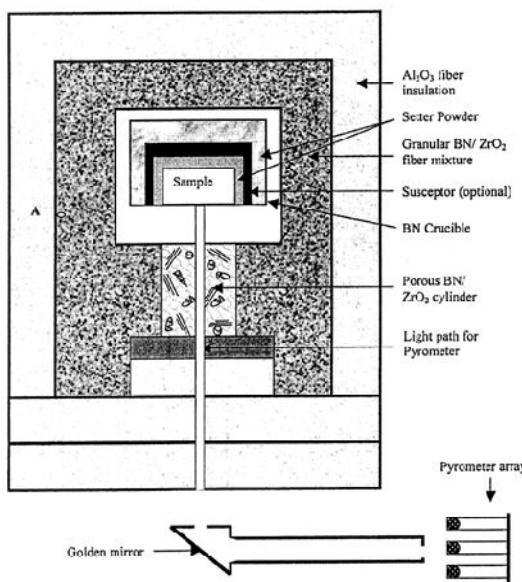


Figure IV. 16 : Exemple d’isolation thermique pour le frittage à hautes températures en cavité micro-ondes [Xu et al, 2003 (1)].

Les configurations testées dans le cadre de ce travail demeurent moins complexes. L'échantillon est disposé à l'intérieur d'un suscepteur en SiC, lui-même entouré d'un anneau concentrique formé du matériau isolant choisi. La configuration relative à l'alumine est présentée sur la figure IV.17-a. Celle-ci demeure toutefois insatisfaisante, en raison du début de couplage de l'alumine à haute température. L'énergie incidente n'est alors plus transmise complètement à l'échantillon mais est partagée entre celui-ci et l'alumine. On observe alors un refroidissement du matériau à fritter, comme illustré à la figure IV.17-b.

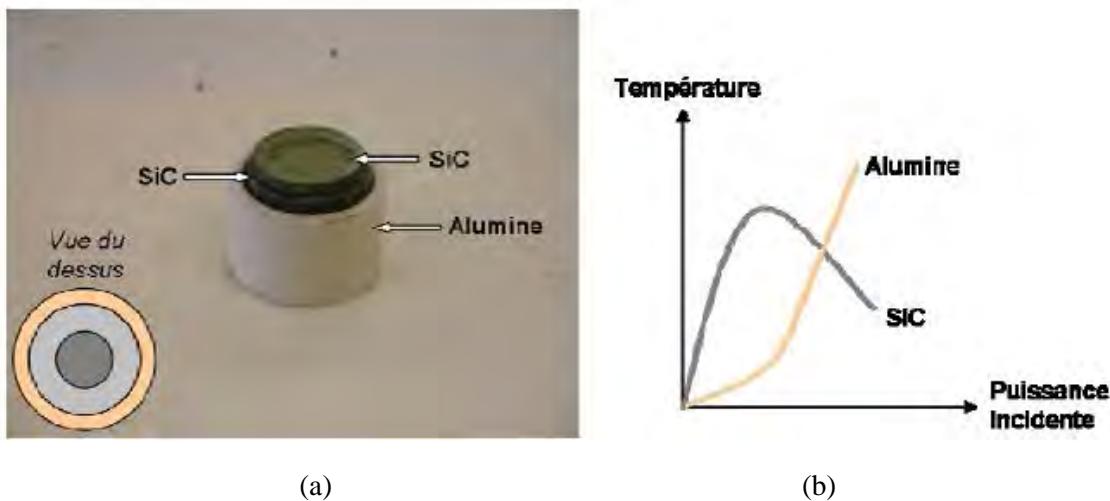


Figure IV. 17 : (a) Configuration utilisée pour le frittage du SiC et (b) profils température – puissance incidente des différents constituants.

De manière empirique, le nitrule de bore (BN) s'est révélé le seul matériau isolant permettant une chauffe efficace jusqu'à des températures de frittage du SiC en phase solide ($T \approx 2000$ °C). Néanmoins, le frittage par chauffage micro-ondes n'a pas pu être mené à bien en raison de difficultés techniques liées à l'isolation de l'échantillon de SiC. En effet, des réactions chimiques sont observées au niveau de la jointure entre le SiC et le matériau isolant à haute température, ce qui témoigne d'une absence actuelle de maîtrise de l'atmosphère de frittage (introduction d'oxygène probable lié à la poudre de BN). Des travaux complémentaires devraient permettre de lever ces dernières difficultés.

IV.B.2 Par la composition du système d'ajouts

IV.B.2.a Inhibiteurs de croissance

Lorsque le matériau contient des impuretés ou des agents de frittage insolubles, ceux-ci forment une seconde phase au niveau les joints de grains. Lorsque les grains grossissent, les déplacements des joints sont freinés par ces précipités. Tant que la force qui tend à déplacer les joints de grains (elle diminue quand r augmente) est plus grande que la force de freinage des précipités, il y a grossissement [Leriche, 1986]. Lorsque les grains atteignent une taille limite estimée par [Zener, 1949] :

$$r_{\text{lim}} \propto \frac{a}{V_f} \quad (\text{IV.5})$$

(Où a est le diamètre des inclusions et V_f leur fraction volumique), la force de freinage contrebalance la force motrice des joints de grains. Le grossissement s'arrête, on parle alors d'épinglage des joints de grains.

Lors de l'utilisation de poudres nanométriques, l'utilisation d'inhibiteurs de croissance demeure assez complexe en raison de la nécessité d'utiliser des poudres de taille voisine du matériau à fritter.

A titre d'exemple, si l'on souhaite limiter la taille des grains de SiC à un micromètre lors du frittage, la loi de Zener prédit la nécessité d'introduire une fraction volumique de 50% de poudre de carbure de titane présentant une taille moyenne de l'ordre de 500 nanomètres, contre seulement 4% de poudre de TiC de 40nm.

Les données thermodynamiques demeurent par ailleurs rares pour des températures aussi élevées. Néanmoins, des poudres de carbure de titane et de carbure de zirconium ont été testées (Tableau IV.2). Ces poudres ont été introduites à hauteur de 8% volumique dans des échantillons présentant 1%pds de B₄C et 6%pds de C. Les rayons limites prédis par la loi de Zener sont respectivement de 500 et 625 nanomètres.

	TiC	ZrC
Fournisseur	Nanoamor	Alfa aesar
Taille moyenne (nm)	40	50
Masse volumique (g/cm ³)	4,93	6,7
Fraction volumique introduite (%)	8	8
R _{lim} (Zener) (nm)	500	625
Densité relative	0,62	0,55

Tableau IV. 2 : Propriétés des poudres utilisées dans le but d'inhiber la croissance granulaire du SiC et densités relatives obtenues après frittage à 2000 °C (50 °C/min).

Les densités des échantillons après traitement thermique à 2000°C sont présentées au tableau IV.2. Les échantillons, bien que contenant 1% pds de B₄C, n'ont pas, ou peu, densifiés. Les densités demeurent voisines de celles des pastilles avant frittage (de l'ordre de 55%).

La morphologie typiquement observée d'un tel échantillon est présentée à la figure IV.18. Conformément aux mesures de densité, celui-ci est très poreux. L'échantillon est constitué de grains de SiC et de TiC liés entre eux sur de très courtes distances, donnant ainsi une cohésion à l'ensemble. Les tailles de grains de SiC sont généralement faibles, de l'ordre de 400 nanomètres, à l'exception de quelques grains de taille supérieure (deux à trois microns).

La taille moyenne des grains de carbure de silicium est relativement faible et demeure proche des tailles prédites par la loi de Zener (équation IV.5). Celle-ci laisse supposer que les ajouts TiC ou ZrC jouent effectivement un rôle d'inhibiteur de croissance.

La densification du carbure de silicium est effective grâce à l'action du carbure de bore qui augmente les mobilités du silicium et du carbone dans le SiC. La diffusion de ces éléments est a priori réalisée à travers les joints de grains du SiC. Néanmoins, le carbure de titane et le carbure de zirconium ne permettent a priori pas la mise en solution de silicium en leur sein car leur domaine de non stoechiométrie est étendu uniquement vers l'excès respectivement de titane ou de zirconium. Ces inhibiteurs de croissance constituent dès lors une barrière de diffusion à cet élément au niveau des joints de grains du SiC. La densification n'est pas observée.

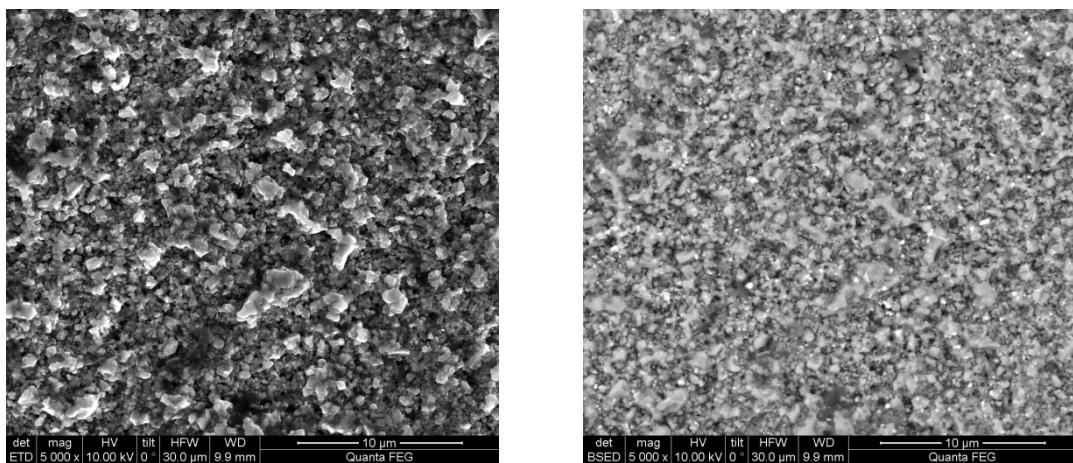


Figure IV. 18 : Clichés MEB d'un échantillon (SiC-Plasma, 1% pds B₄C, 6% pds C ex-Ra, 8% TiC) après traitement thermique à 2000°C (50°C/min) pendant 5 minutes. A gauche : électrons secondaires ; à droite : électrons rétrodiffusés.

IV.B.2.b **Influence d'ajouts simultanés B₄C/AlN sur la densification**

L'ajout de nitrure d'aluminium seul est a priori insuffisant pour permettre la densification complète du carbure de silicium, dans les conditions de traitement étudiées. Néanmoins, les résultats présentés au cours du chapitre précédent ont montré que la transition du SiC β vers le SiC α peut être contrôlée par cet ajout. L'objectif de ce travail a ainsi été d'introduire simultanément des ajouts de carbure de bore et de nitrure d'aluminium dans le but d'allier les avantages de ces derniers, i.e. la densification par le B₄C ainsi que le contrôle de la microstructure par l'AlN.

Dans cette optique, des échantillons composés de la poudre SiC-Plasma, de 1% pds de B₄C et de taux en AlN variant entre 1 et 10 %pds ont été traités à 2000°C pendant cinq minutes, suite à une montée en température de 50°C/min.

Les densités correspondantes, mesurées par la méthode d'Archimède, sont présentées à la figure IV.19. Quelle que soit la teneur en nitrure d'aluminium, la densité des échantillons demeure voisine de celle obtenue avec l'ajout de B₄C seul (résultat présenté au paragraphe IV.2.1.2.1). L'ajout d'AlN n'est ainsi pas néfaste vis-à-vis de l'efficacité du carbure de bore en tant qu'ajout de frittage. La bibliographie mentionne une densification améliorée dans le cas d'ajouts simultanés de B₄C et d'aluminium [Shinozaki et al, 1985], [Stutz et al, 1985]. Ceci n'a pas été observé dans cette étude.

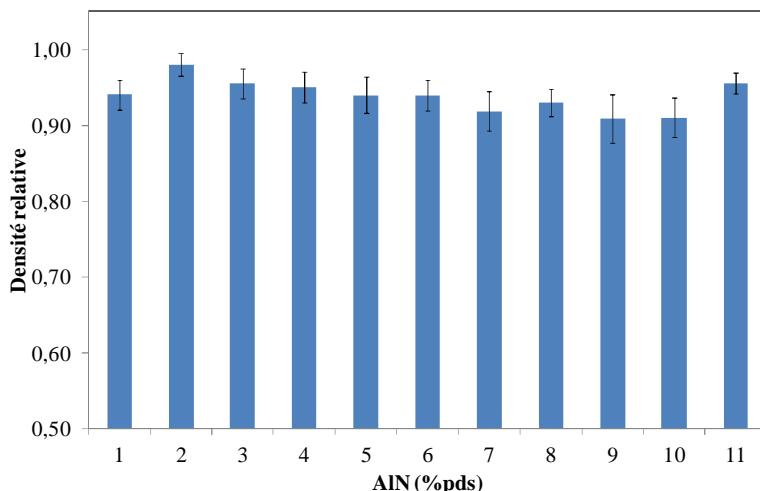


Figure IV. 19: Influence de la teneur en AlN sur la densité des échantillons (1% pds B₄C + 6% pds C) après frittage à 2000°C pendant 5 minutes suite à une montée en température de 50°C/min.

IV.B.2.c **Caractérisations**

IV.B.2.c.i Evolution morphologique du SiC fritté en fonction du taux d’AlN

A l’inverse de leur densité, la morphologie des échantillons frittés varie sensiblement suivant la teneur en AlN introduit (figures IV.20) :

- Pour 1% pds d’AlN (figure IV.20-a) : La microstructure demeure proche de celle observée sans AlN. On retrouve une proportion en SiC hexagonal, sous forme de plaquettes, de l’ordre de 7%. Celles-ci présentent des longueurs autour de 6 micromètres pour des largeurs d’environ 0,4 µm (Tableau IV.3). Ces dernières sont entourées de grains de SiC β dont les tailles avoisinent un micromètre ;
- Pour $2 < \text{AlN} (\%) < 4$ (figure 20-b, c) : La quantité de plaquettes de SiC hexagonal croît à mesure que la teneur en AlN augmente. Dès trois à quatre pourcents d’AlN, l’échantillon est constitué presque exclusivement de plaquettes dont les tailles demeurent très variables, autour d’une valeur moyenne de l’ordre de 30 µm ;
- Pour 5% pds d’AlN (figure 20-d) : La morphologie est modifiée. Les grains de carbure de silicium sont une nouvelle fois observés sous la forme de grains allongés de grande dimension. Leur épaisseur est néanmoins bien plus importante, de l’ordre de 10 micromètres ;
- Pour des teneurs supérieures à 5% pds en AlN : La tendance jusqu’ici observée est inversée. La taille des grains diminue à mesure que la quantité de nitride d’aluminium introduite est importante. Ceux-ci présentent par ailleurs des formes de plus en plus equiaxes. En particulier, pour 10% pds d’AlN (figure IV.20-f), la microstructure observée est homogène. Les grains de SiC présentent des tailles de l’ordre de trois micromètres.

Enfin, la présence d’amas de carbone et de carbure de bore est conservée dans l’échantillon, et ce quelle que soit la teneur en AlN introduite.

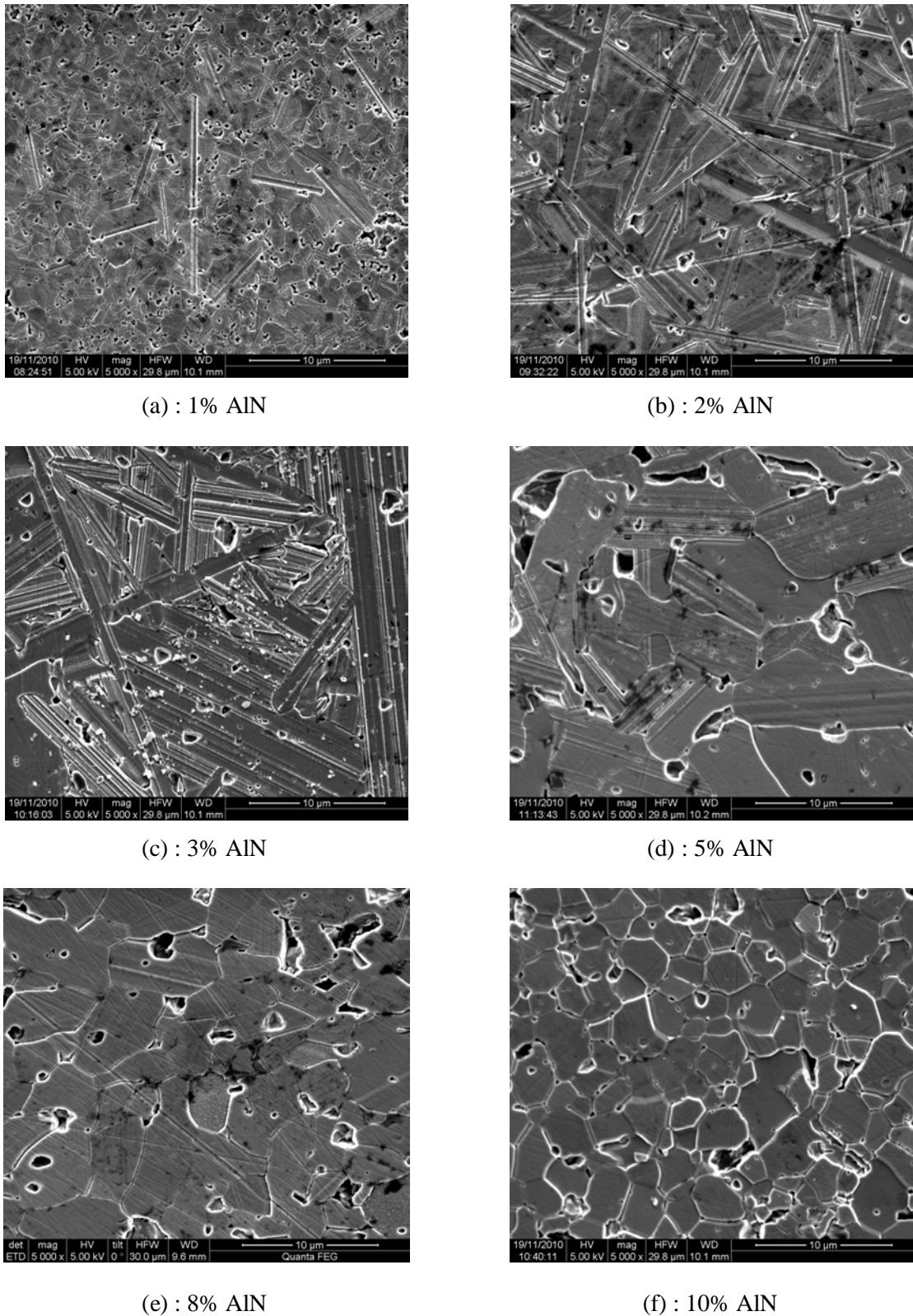


Figure IV. 20 : Clichés MEB de sections polies des échantillons (1% pds B₄C + 6% pds C), en fonction du taux d'AlN introduit après révélation des joints de grains suite à une attaque au réactif de Murakami pendant 5 minutes.

Teneur en AlN (%pds)	Proportion phase α (%)	Φ grains (μm)	
		SiC- α	SiC- β
		Longueur	Largeur
0	9	10 ± 4	$1,2 \pm 0,5$
1	7	6 ± 3	$0,4 \pm 0,1$
2	60	/	/
3	> 95	31 ± 12	4 ± 2
5	94	19 ± 9	7 ± 3
7	88	/	/
8		/	$4,1 \pm 1,8$
9		/	/
10	< 5	/	$2,7 \pm 1,1$

Tableau IV. 3 : Estimation de la proportion en phase α et tailles des grains mesurées dans les échantillons (SiC-Plasma, 1 %pds B₄C + 6 %pds C ex-RA) en fonction de la teneur en AlN introduite.

IV.B.2.c.ii Evolution structurale du SiC fritté en fonction de la teneur en AlN

Les diffractogrammes de rayons X réalisés sur les échantillons frittés à 2000°C (50°/min) composés de 1%pds en B₄C et de taux variables en AlN corroborent les observations précédentes (figure IV.21 et IV.22). A mesure que le nitre d'aluminium est introduit dans le système, la présence de carbure de silicium cubique disparaît au profit de sa forme hexagonale (essentiellement 4H), ce qui témoigne de l'influence de l'aluminium sur la transition de phase du SiC [Shinozaki et al, 1985]. L'échantillon est ainsi presque exclusivement composé de SiC 4H pour une teneur en AlN de 5%pds.

Toutefois, pour des taux supérieurs d'AlN, la tendance observée est inversée. Dès 7-8 %pds en nitre d'aluminium, le système cubique du carbure de silicium est a priori stabilisé. Pour 10%pds d'AlN, une fraction de l'ordre de 95% du SiC est retrouvé sous la forme cubique 3C (tableau IV.3). Cette stabilisation est à l'origine de la microstructure relativement homogène observée (figure IV.20-f), la transition de phase étant la cause de la croissance dirigée du carbure de silicium.

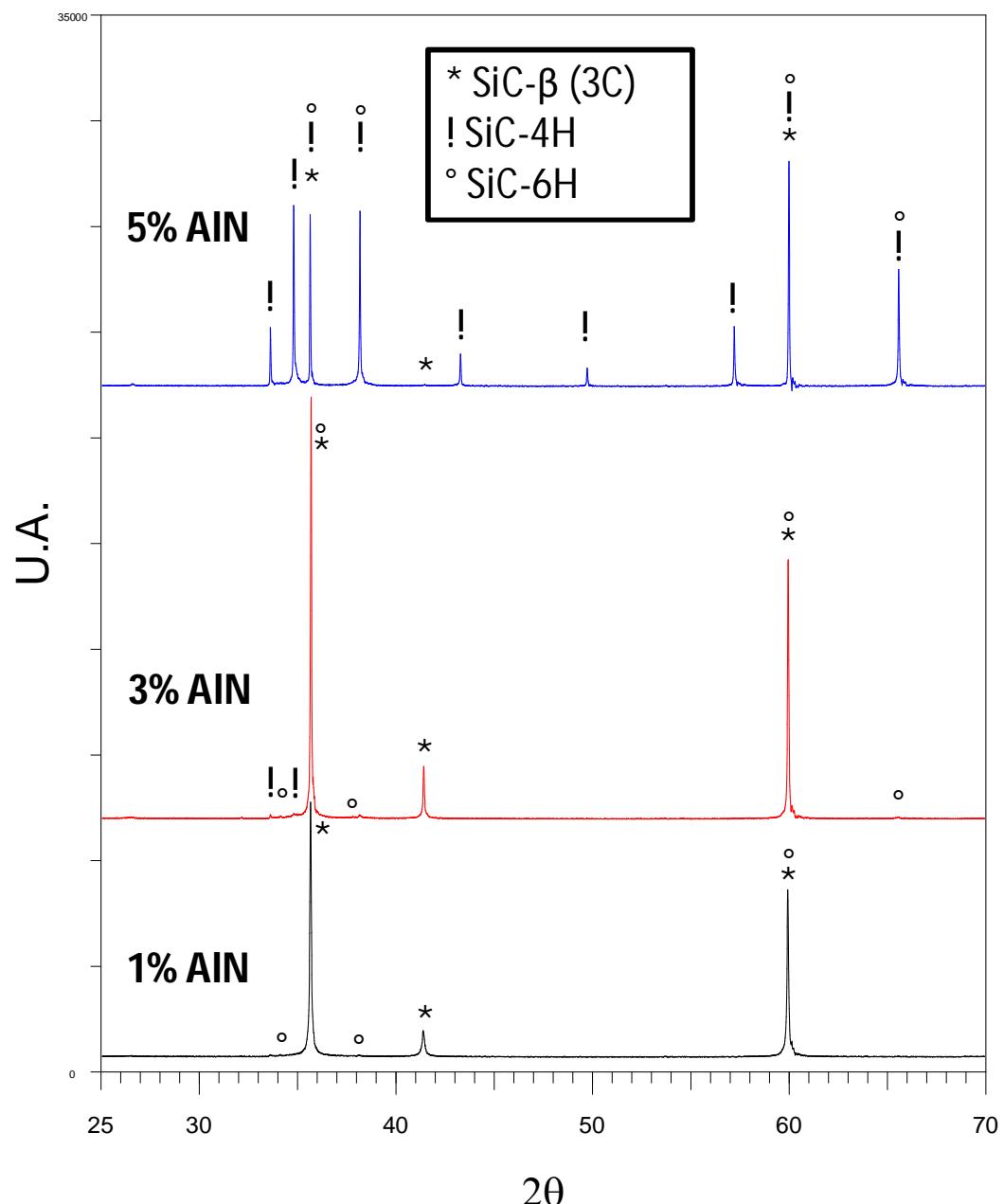


Figure IV. 21 : Diffractogramme des rayons X des échantillons frittés à 2000°C (50°/min), composés de 1%pds en B_4C , 6%pds en C et de 1 à 5%pds en AlN.

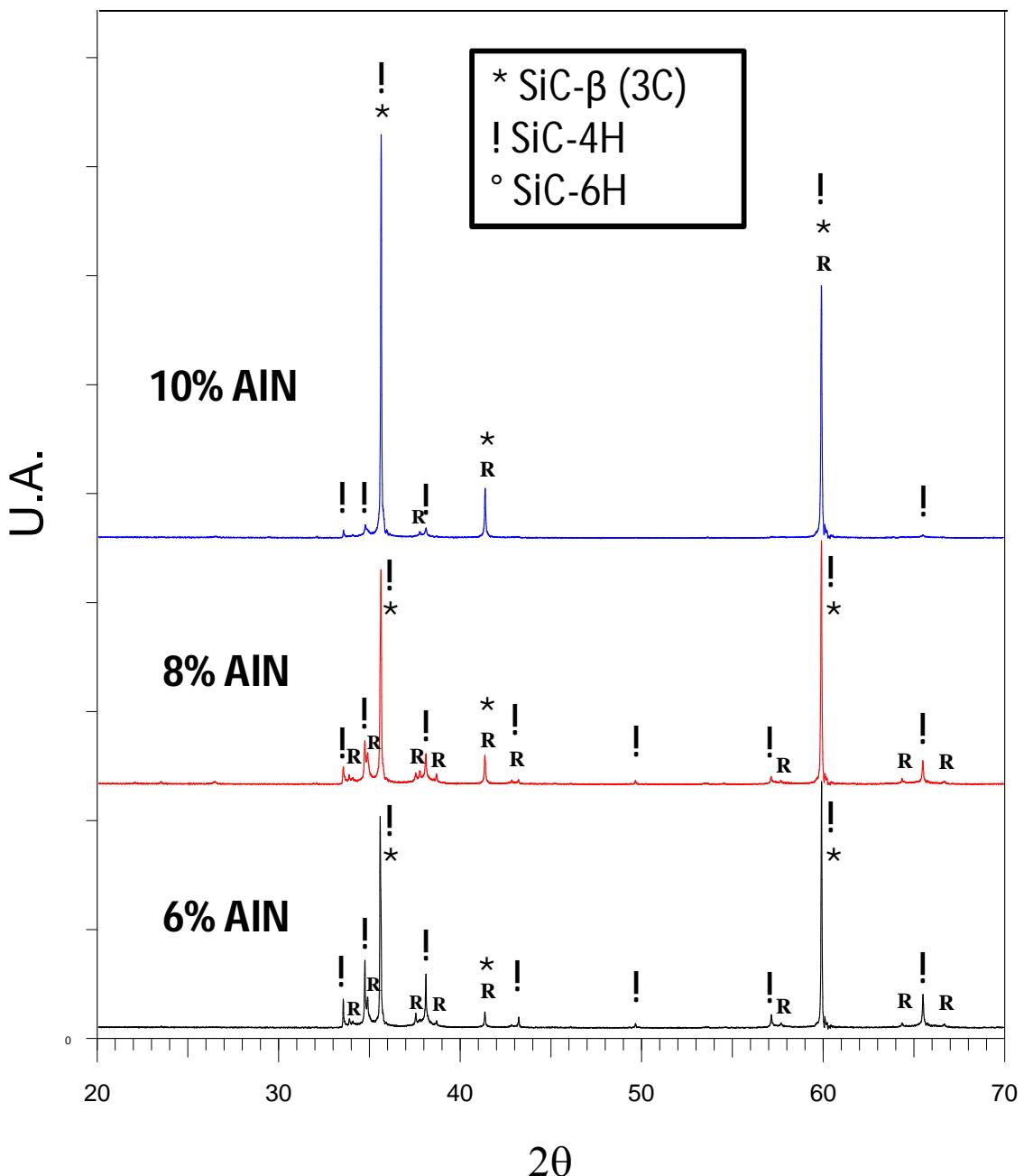


Figure IV. 22 : Diffractogramme des rayons X des échantillons frittés à 2000°C (50°/min), composés de 1% pds en B₄C, 6% pds en C et de 6 à 10% pds en AlN.

IV.B.2.c.iii Discussion

La solubilité du nitride d'aluminium dans le carbure de silicium cubique β est supposée voisine de 2% massique [Ruh et al, 1982]. Au contraire, il est établi que l'AlN entre en solution solide dans le SiC α en de larges proportions [Zangvil et al, 1988], [Mandal et al, 2002].

Il semble raisonnable de supposer que cette différence de solubilité va se traduire par le déplacement du système composé de SiC β initial vers la formation de SiC α hexagonal, de manière à solubiliser le maximum de nitride d'aluminium et ainsi diminuer l'énergie libre du système.

L'évolution microstructurale présentée à la figure IV.20 va dans le sens de cette hypothèse. La proportion en SiC α augmente rapidement avec la proportion en AlN introduite (pour des teneurs inférieures à 5% pds) (tableau IV.3). Les morphologies présentées à la figure IV.20 (a à c) correspondent ainsi aux états successifs relatifs à la croissance du carbure de silicium hexagonal, décrits par Heuer et al. [Heuer et al, 1978] :

- (i) L'accroissement de la proportion globale en phase α est reflété par une augmentation du nombre de plaquettes et par leur allongement (figure IV.20 a et b). Celles-ci vont ainsi présenter des longueurs moyennes de l'ordre de trente micromètres pour 3% pds d'AlN contre environ dix micromètres à 1% pds d'AlN (tableau IV.3). L'épaisseur des plaquettes augmente quant à elle lentement et demeure voisine de la taille des grains de SiC β de la « matrice ».
- (ii) Lorsque l'allongement supplémentaire des plaquettes est entravé par la rencontre systématique d'autres grains de SiC α , la consommation de la phase cubique restante est effectuée par l'élargissement des plaquettes selon la direction perpendiculaire à leur direction d'allongement (perpendiculaire à la direction [0001]) (figure IV.20 c et d).

A partir de ces observations, l'ajout de nitride d'aluminium dans le système (pour des taux inférieurs à 5 % pds) équivaut à appliquer un temps de maintien à température de frittage plus long.

Néanmoins, pour des taux d'AlN supérieurs à 5% pds, ces observations ne sont plus fondées. A mesure que cet ajout est introduit dans le système, la phase cubique est progressivement stabilisée. Les plaquettes de carbure de silicium disparaissent et la morphologie des échantillons présente des grains de plus en plus equiaxes et fins (figure IV.20 d à f).

La figure IV.23 illustre la variation de la teneur en nitride d'aluminium mesurée dans les grains de SiC, en fonction de la teneur initialement introduite dans le système. Deux domaines principaux sont distingués :

Premièrement, pour des faibles teneurs en AlN (< 2% pds), la relation liant la quantité d'ajout mesurée dans les grains de SiC et la quantité introduite dans le système est linéaire. Le coefficient directeur de cette droite étant proche de un, la quasi-totalité de l'ajout est retrouvé en solution solide dans le carbure de silicium, conformément aux résultats de la bibliographie, prévoyant une limite de solubilité de l'AlN autour de 2% pds [Ruh et al, 1982], [Zangvil et al, 1988].

Deuxièmement, pour des teneurs en AlN supérieures, la relation de linéarité observée entre la quantité d'AlN mesurée dans les grains de SiC et la quantité introduite dans le système est conservée. Le coefficient directeur de cette droite est cependant plus faible (égal à 0,44).

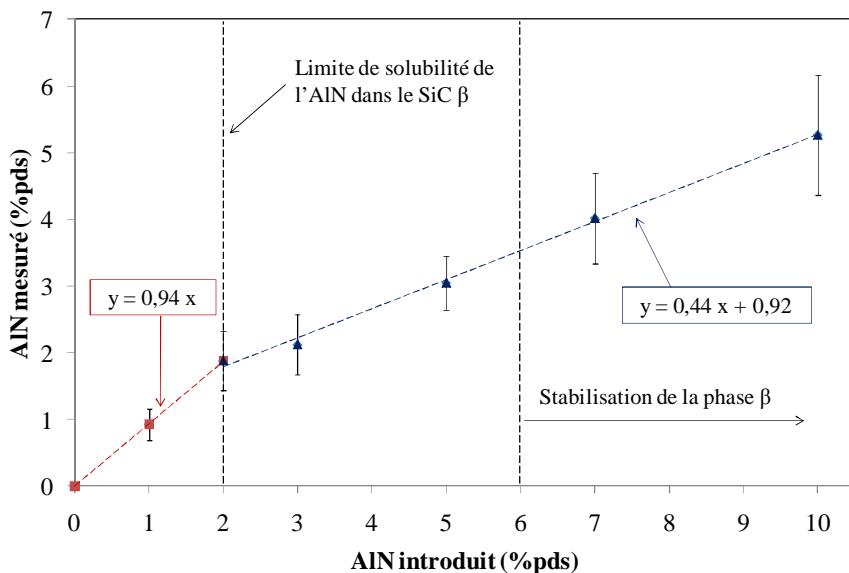


Figure IV. 23 : Evolution de la teneur en nitrure d'aluminium mesurée par EDS en fonction de la teneur initialement introduite dans des échantillons (SiC-Plasma, 1% B₄C + 6% pds C ex-RA) frittés à 2000 °C pendant cinq minutes, suite à une vitesse de chauffe de 50°C/min.

Les différentes analyses et cartographies des éléments réalisées ne mettent pas en évidence la présence systématique de phases secondaires riches en aluminium dans les échantillons riches en AlN (figure IV.24). Le nitrure d'aluminium est de ce fait a priori retrouvé en majorité en solution dans le SiC (le reste devant se retrouver aux joints de grains).

Par ailleurs, les calculs théoriques menés sur le logiciel GEMINI2 (base de données thermodynamiques) montrent que l'AlN est instable aux températures de frittage du SiC (figure IV.25). D'un point de vue purement thermodynamique, l'ajout se décompose sous la forme de N_{2(g)} et de Al_(g) à des températures d'autant plus faibles que le volume de l'enceinte est grand (traduite par un facteur de dilution dans l'argon important ; cas réel aux alentours de 1000).

Pour un ajout en AlN supérieur à 2 %pds, la quantité en ajout introduite dans le système est supérieure à sa limite de solubilité dans le SiC β. Une partie de cet excédent devrait ainsi se décomposer pour les températures inférieures à la température de transition de phase β→α (T < 1900 °C).

Au-delà de cette température, la transition de phase β→α a lieu. L'AlN qui ne s'est pas décomposé (pour des raisons cinétiques) peut alors entrer dans le réseau du carbure de silicium hexagonal, ce dernier présentant une limite de solubilité bien plus importante [Zangvil et al, 1988]. Néanmoins, les analyses EDS montrent que la teneur en AlN dans le SiC demeure constante, indépendamment de la structure cristalline de ce dernier (SiC β ou α). Du carbure de silicium β présentant jusqu'aux alentours de 5%pds en AlN a ainsi été observé.

Or, suite aux passages aux températures de frittage ($T \approx 2000$ °C), le carbure de silicium β qui n'a toujours pas été transformé présente systématiquement de nombreux défauts d'empilements (macles). Ceux-ci traduisent le début de réarrangement du réseau vers une symétrie de type hexagonale. Ce réseau fortement fauté est alors désigné SiC β' [Ogbuji et al, 1981 (2)], [Zangvil et al, 1988]. Les macles observées dans ce type de SiC cubique constituent des arrangements très proches d'un arrangement hexagonal local. Ils constituent dès lors d'autant plus de sites susceptibles d'accueillir du nitride d'aluminium en leur sein. L'obtention de SiC β contenant de l'AlN en concentration supérieure à sa limite de solubilité théorique est alors a priori possible.

Par ailleurs, à mesure que de l'azote est incorporé dans le réseau, sa concentration devient suffisante pour stabiliser la forme cubique du SiC [Jepps et al, 1981]. Ce phénomène est illustré à travers la transition vers le système hexagonal qui est de moins en moins observée à mesure que la teneur en AlN introduite est accrue, au dessus de 6 %pds.

La diffusion du nitride d'aluminium dans le carbure de silicium est de plus relativement lente [Tian et al, 1996]. L'ajout non solubilisé dont la décomposition n'a pas eu lieu pour des raisons cinétiques est a priori retrouvé aux joints de grains, en atteste les travaux de Tajima et Kingery [Tajima et al, 1982 (2)]. L'AlN peut dès lors jouer partiellement le rôle d'inhibiteur de croissance. La taille des grains de SiC β diminue ainsi (tableau IV.3).

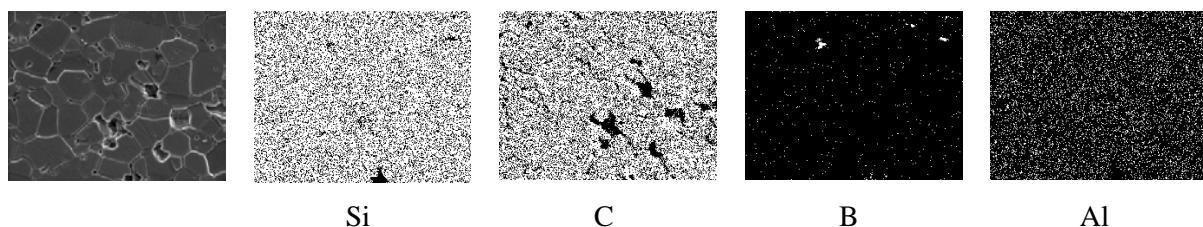


Figure IV. 24 : Cartographie élémentaire d'un échantillon (1% pds B₄C + 6% pds C + 10% pds AlN) après révélation des joints de grains suite à une attaque au réactif de Murakami pendant 5 minutes.

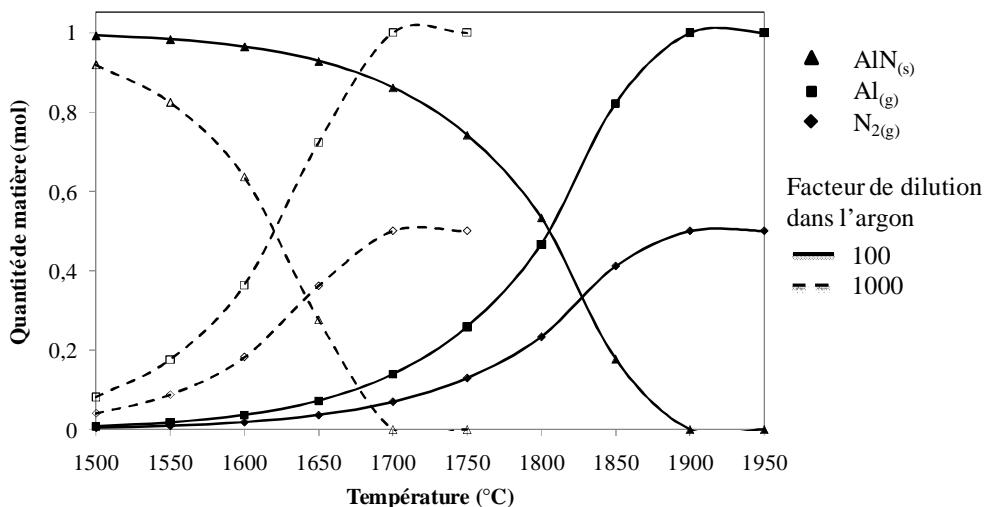


Figure IV. 25 : Prévisions thermodynamiques de l'évolution d'une mole de nitrure d'aluminium placée sous argon, en fonction de la température et de la quantité de matière d'argon (i.e. le volume du four).

IV.B.2.c.iv Comportement mécanique sous indentation

La microstructure du carbure de silicium fritté est dépendante de nombreux paramètres tels que la température de frittage, le temps de maintien à cette température, la vitesse de chauffe ou encore la nature et la teneur en ajouts de frittage. De nombreuses variations de morphologie du SiC fritté peuvent ainsi être élaborées (grains équiaxes, plaquettes, mélange des deux).

La formation de plaquettes de SiC hexagonal étant susceptible de modifier les propriétés mécaniques du matériau, et en particulier d'accroître sa ténacité, des caractérisations sous indentation ont été réalisées sur les matériaux densifiés au cours de ce travail (appareillage et protocole décrits au chapitre II).

Les indentations ont été effectuées sous une charge de 5N, sur des échantillons composés de la poudre SiC-Plasma, de 1% pds en B_4C et contenant des taux variables de nitrure d'aluminium (1 à 10 % pds). Ceux-ci ont été densifiés suite à une montée en température jusqu'à 2000 °C à une vitesse de 50 °C/min, suivie d'un temps de maintien de cinq minutes.

Les modules de Young et les duretés Berkovitch calculés à partir de ces essais sont répertoriés au tableau IV.4. Quelle que soit la teneur en nitrure d'aluminium introduite, ces propriétés demeurent environ constantes. Un module de Young de l'ordre de 400 GPa est obtenu, ce qui représente une valeur comparable aux modules reportés pour le SiC fritté [She et al, 1999], [Zhan et al, 2001].

Teneur en AlN (% pds)	Module de Young (GPa)	Dureté (GPa)
1	423 ± 4	$29,2 \pm 1,5$

3	387 ± 6	$28,1 \pm 1,7$
5	398 ± 10	$24,4 \pm 3,7$
7	385 ± 16	$25,4 \pm 2,3$
8	425 ± 13	$28,1 \pm 1,5$
10	391 ± 8	$28,9 \pm 1,7$

Tableau IV. 4 : Propriétés mesurées, à partir des essais d'indentation, du SiC fritté en fonction de la teneur en AlN introduite.

De même les calculs de ténacité (K_{IC} , figure IV.26) montrent que cette propriété varie peu avec la composition des échantillons. Elle se situe ainsi aux alentours de $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Cette valeur demeure relativement faible vis-à-vis des ténacités rencontrées dans la littérature concernant le SiC fritté où celles-ci peuvent varier de 3 à $9 \text{ MPa.m}^{1/2}$ [Nader et al, 1999], [Padture, 1994]. Néanmoins, ces études concernent principalement du carbure de silicium obtenu par frittage en phase liquide, à l'aide d'ajouts de type Al_2O_3 ou Y_2O_3 . La propagation des fissures s'effectue alors à travers la phase intergranulaire résultant du refroidissement du liquide formé à haute température (figure IV.27) [Kim et al, 1999 (2)]. Ainsi, suivant la morphologie des matériaux (grains équiaxes, allongés, plaquettes), les fissures créées lors des essais d'indentation sont plus ou moins déviées, d'où la variation de ténacité observée. Les travaux de Suzuki et al. résument ces observations [Suzuki et al, 2005 (2)]. Ces derniers portent sur le frittage à 2100°C du carbure de silicium, à l'aide d'ajouts d'oxyde d'yttrium et d'AlN. À mesure que ce dernier est introduit dans le système, les échantillons passent d'une morphologie composée de grains à haut facteur de forme (plaquettes) vers une morphologie constituée de grains équiaxes. Ceci se traduit par une diminution progressive de la ténacité des matériaux frittés (figure IV.26), ce qui illustre parfaitement la réduction des phénomènes de déviation des fissures lorsque la microstructure devient plus homogène (figure IV.27).

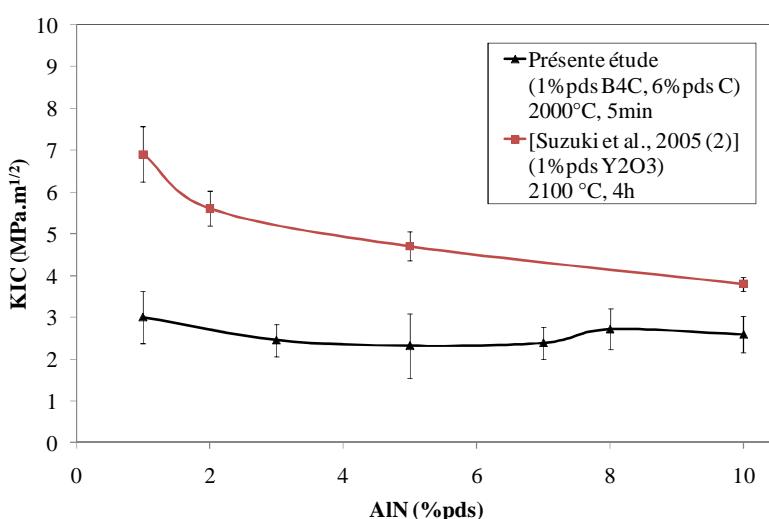


Figure IV. 26 : Evolution de la ténacité du carbure de silicium fritté (SiC-Plasma, 1%pds $\text{B}_4\text{C} + x\% \text{pds AlN}$), en fonction de la teneur en AlN.

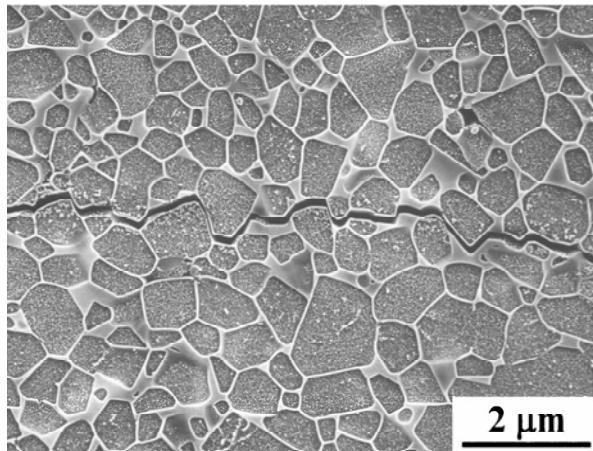
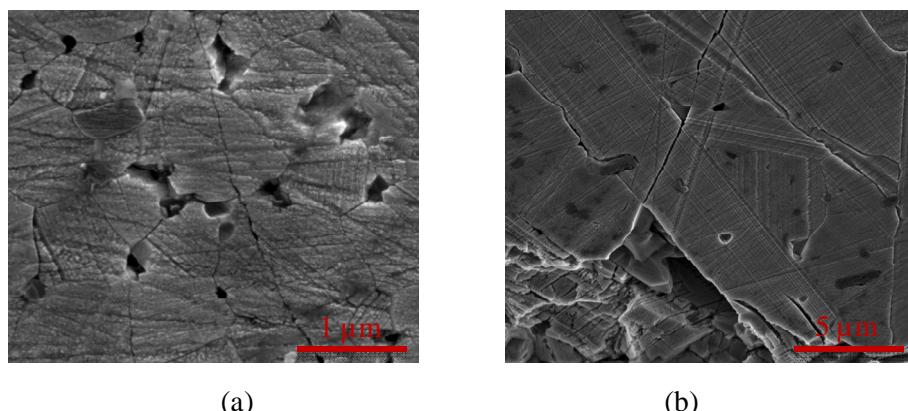


Figure IV. 27 : Exemple de propagation de fissure induite par une indentation Vickers, dans le cas d'un SiC fritté en phase liquide [Kim et al, 1999 (2)].

Cette évolution est néanmoins en désaccord avec les observations de ce travail. La ténacité des échantillons reste constante, malgré une variation significative de leur morphologie. En effet, quelle que soit la teneur en nitride d'aluminium, la fissuration provoquée par l'indentation se propage de manière transgranulaire (figure IV.28), à l'inverse de ce qui est observé après frittage en phase liquide. Ce phénomène traduit a priori une forte liaison entre les grains, en accord avec l'hypothèse de frittage en phase solide. Les grains de carbure de silicium ne jouent dès lors pas le rôle de déviateur des fissures créées par l'indentation. La propagation de ces dernières demeure identique, quelle que soit la forme des grains. La ténacité est alors environ identique d'un échantillon à un autre.



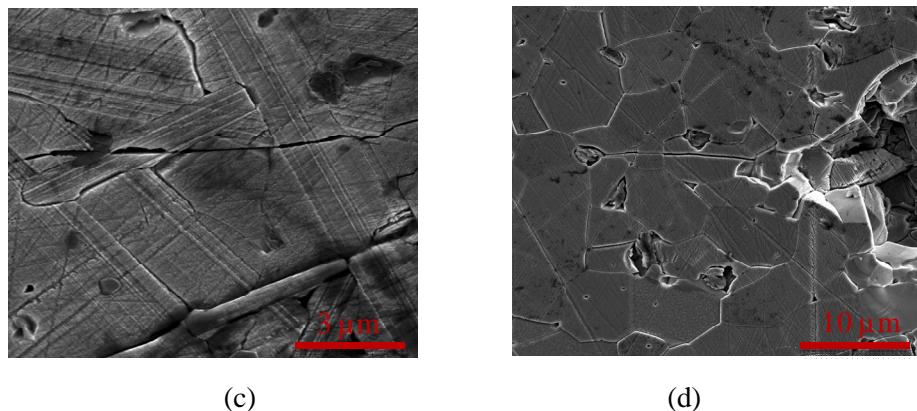


Figure IV. 28 : Propagation des fissures lors des essais d'indentation pour les échantillons (SiC-plasma, 1% pds B4C, 6% pds C ex-RA) frittés à 2000°C (50°/min) en fonction de la teneur en nitrure d'aluminium. (a) 1% pds ; (b) 3% pds ; (c) 5% pds ; (d) 10% pds.

IV.C Conclusions

Ce chapitre a traité de l'optimisation de la microstructure du carbure de silicium fritté en phase solide, à l'aide d'ajouts de frittage de type B_4C /carbone. En particulier, plusieurs objectifs étaient attendus vis-à-vis des résultats présentés au chapitre précédent : (i) la réduction de la taille des défauts observés suite au procédé ; (ii) la limitation de la taille des grains de SiC à une valeur de l'ordre, voire inférieure, au micromètre et (iii) l'inhibition de la transition de phase $SiC\beta \rightarrow SiC\alpha$.

Les défauts observés dans le SiC fritté sont essentiellement générés par la réagglomération de la résine phénolique servant de source de carbone. Ce phénomène impose un apport excédentaire de résine pour recouvrir l'ensemble du matériau. Suite à la pyrolyse de cette dernière, le carbone résultant est alors obtenu en excès.

Pour remédier à ce problème, de nouvelles sources de carbone ont été expérimentées. L'introduction de carbone sous forme de poudre nanométrique constitue un premier pas encourageant. La présence d'agglomérats de carbone est en effet globalement réduite et ces derniers présentent des tailles généralement plus faibles.

Dans un second temps, un traitement original de chloration des poudres de SiC, préalablement au frittage, a été traité. Celui-ci permet de transformer les surfaces oxydées de la poudre en carbone microporeux, ce qui rend dès lors inutile l'ajout supplémentaire de carbone libre. Une étude cinétique de ce traitement a permis de déterminer des conditions expérimentales (température, temps de traitement) propices à la transformation superficielle des poudres (SiC-Plasma). Le frittage de ces dernières, avec 1 %pds de B_4C , conduit à une densification probante (densité relative de l'ordre de 95%) et montre l'intérêt de cette méthode.

L'axe de recherche concernant la réduction de la taille des grains de SiC fritté a été traité à travers l'introduction d'inhibiteurs de croissance et via l'adaptation des paramètres opératoires de frittage (vitesse de chauffe, $T_{frittage}$, temps de maintien à $T_{frittage}$).

Il a ainsi été montré, à partir d'analyses dilatométriques, que la vitesse de densification est d'autant plus rapide que le temps pour atteindre la température de frittage est court. Les mécanismes de diffusion à partir des surfaces qui se produisent principalement à des températures modérées n'entraînent alors pas de grossissement notable des grains de SiC. La diffusion en volume, observée aux températures élevées, est ainsi accrue (les distances de diffusion étant plus faibles). Grâce à ce phénomène, la température de densification d'une poudre nanométrique de carbure de silicium mélangée à 1 %pds de B_4C et à 6 %pds de carbone a pu être abaissée de 100 °C suite à une vitesse de montée en température accrue (50 °C/min). Ceci se traduit par des échantillons dont la taille des grains de SiC est réduite à hauteur d'un micromètre, contre environ quatre à cinq micromètres pour une vitesse de montée en température plus lente (20 °C/min).

L’application de vitesses de chauffe plus élevées devrait permettre de limiter d’autant plus cette croissance granulaire. Toutefois, ceci n’a pas pu être réalisé dans ce travail en raison des contraintes techniques associées au dispositif (puissance délivrée par le générateur).

Le troisième point de ce chapitre a porté sur le contrôle de la transition de phase $\text{SiC } \beta \rightarrow \text{SiC } \alpha$ qui se produit au cours du frittage. Pour cela, les résultats démontrés au chapitre III ont servi de point de départ : le carbure de silicium présentant une teneur en nitride d’aluminium supérieure à 5 %pds est en partie stabilisé sous sa forme cubique, après frittage à 2100 °C pendant trente minutes. De ce fait, des pastilles ont été élaborées de manière à allier les avantages de deux ajouts de frittage : le carbure de bore permet de densifier le carbure de silicium et le nitride d’aluminium de stabiliser la phase cubique ($\text{SiC } \beta$). Grâce à cette synergie, le contrôle de la microstructure du SiC fritté en phase solide a été obtenu. En jouant sur la composition du système en AlN, la microstructure des matériaux peut être modulée d’une forme composée uniquement de plaquettes de $\text{SiC } \alpha$ à un matériau constitué de grains de $\text{SiC } \beta$ equiaxes.

Ce chapitre met en évidence la maîtrise du frittage en phase solide du carbure de silicium sous la forme de matériaux modèles (pastilles). Cette étape étant achevée, la suite du travail consiste à transposer ces résultats sur des fibres de SiC.

Pour cela, le prochain chapitre traite de l’élaboration de ces fibres de SiC à l’aide de méthodes mettant en jeu une mise en œuvre dans un plastifiant polymère. Ces dernières sont ensuite portées à haute température de manière à les densifier et à obtenir le matériau final attendu.

Chapitre V : Mise en forme et frittage de fibres de carbure de silicium

V.A MISE EN FORME DE FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM **178**

V.A.1 PAR EXTRUSION DE POUDRES DISPERSEES AU SEIN D'UN POLYMER FONDU	178
V.A.1.A ETUDE RHEOLOGIQUE	178
V.A.1.B CONCLUSION	182
V.A.2 PAR EXTRUSION ET SECHAGE DE SOLUTIONS CONCENTREES EN POLYMER CHARGEES DE POUDRES	183
V.A.2.A SYSTEME PCS / CYCLOHEXANE : PREPARATION DES MELANGES POUR LA MISE EN FORME	183
V.A.2.B MORPHOLOGIE DES FIBRES EN CRU MISES EN FORME EN SOLUTION CONCENTREE EN POLYMER	184
V.A.3 PAR EXTRUSION ET COAGULATION EN PHASE AQUEUSE D'UN POLYMER HYDROSOLUBLE CONTENANT DES POUDRES CERAMIQUES	186
V.A.3.A ETUDE PARAMETRIQUE	186
V.A.3.B CARACTERISATIONS DES FIBRES	193

V.B FRITTAGE DE FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM **196**

V.B.1 ETUDE DE LA DENSIFICATION DE FIBRES DE SiC : ESSAIS PRELIMINAIRES	196
V.B.2 DISCUSSION	198
V.B.3 ETUDE DE LA DENSIFICATION DES FIBRES DE SiC : FRITTAGE EN LIT DE POUDRE	200
V.B.4 ADAPTATION DE L'APPAREILLAGE POUR LE FRITTAGE DE FIBRES DE SiC	202
V.B.5 CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE DE FIBRES	204

Les chapitres précédents ont montré, à partir d'essais réalisés sur pastilles, qu'une poudre de carbure de silicium présentant une taille nanométrique peut être densifiée par frittage libre (en absence de contrainte extérieure appliquée). Par ailleurs, la microstructure résultante de ce frittage peut être optimisée grâce aux paramètres opératoires de frittage (vitesse de chauffe, température de frittage, temps de maintien à la température maximale, ...) ainsi que grâce aux ajouts de frittage employés.

Les étapes de densification étant maîtrisées, la suite de ce travail a consisté en la mise en forme de fibres de carbure de silicium. Pour cela, différentes stratégies ont été employées. Tout d'abord, deux méthodes dites traditionnelles ont été testées : le filage à partir de mélanges dans un polymère fondu ainsi que la mise en œuvre à partir de solutions concentrées en polymère. Ensuite, une méthode originale d'élaboration par coagulation d'un polymère en phase aqueuse a été étudiée.

Chaque procédé précédemment cité combine le processus suivant : (i) le filage à travers une buse d'injection permet de donner au matériau la forme de l'objet, grâce à l'introduction d'un liant polymère jouant le rôle de plastifiant ; (ii) Des étapes de traitement thermique de déliançage et de densification par frittage (métallurgie des poudres) pour obtenir la céramique.

Le plan de ce chapitre suit les étapes chronologiques du procédé. La première partie détaille les étapes de filage, pour la préparation des fibres en cru. La seconde partie traite quant à elle de la densification de ces mêmes fibres.

L'objectif de la mise en forme étant de réaliser des fibres pouvant à leur tour être densifiées par frittage libre, il convient de réaliser des matériaux s'approchant des matériaux modèles employés au cours des chapitres précédents. Pour cela, un mélange de poudres composé de SiC, de 1% pds en carbure de bore et de 6% pds en carbone ex-RA a été utilisé. Par ailleurs, la porosité observée dans ces fibres vertes doit être suffisamment faible pour être éliminée. Pour cette raison, ces travaux se sont orientés vers la mise en forme de fibres présentant, suite à la pyrolyse des liants, une porosité voisine de celle des matériaux modèles étudiés au cours des chapitres précédents, *i.e.* une porosité de l'ordre de 50% en volume.

V.A Mise en forme de fibres de carbure de silicium

V.A.1 Par extrusion de poudres dispersées au sein d'un polymère fondu

Le protocole employé pour l'élaboration de fibres par cette voie est décrit au chapitre II (paragraphe II.2.3.2). Il est composé d'une étape de mélange des constituants (poudres + liants primaires et secondaires) suivie de l'injection de ces derniers à travers une filière de 800 micromètres de diamètre. Le choix du liant pour le mélange s'est tourné vers des polymères capables de donner une plasticité suffisante au composé pour l'injection (polymères thermoplastiques). Leur sélection a été réalisée suivant leur température de fusion (< 300 °C pour l'appareillage d'injection), leur disponibilité ainsi que sur l'existence de travaux antérieurs sur des applications proches (PP, PET, PMMA,...) [Clemens, 2007], [Ye et al, 2008]. Des essais préliminaires de mélange et de mesures de viscosité ont alors orienté la suite vers l'utilisation de polypropylène.

Par ailleurs, un liant secondaire (paraffine) et un agent surfactant (acide stéarique) ont été introduits de manière à réduire la viscosité du système et à faciliter le mouillage de la poudre par le liant lors du mélange.

Dans la suite, les mélanges ont été chargés à hauteur de 20 à 50 % volumique en poudre. Le complément en liant est introduit selon la formulation décrite au tableau II.5, le choix de celle-ci étant issu d'études précédentes sur l'injection de poudre [Quinard, 2008].

La première partie des travaux présentés dans ce paragraphe a consisté à déterminer une fenêtre de paramètres du mélange pour laquelle le filage est rendu possible. Pour cela, la viscosité du système doit être de l'ordre de 10 à 100 Pa.s, valeurs rencontrées dans la bibliographie. Une étude rhéologique a ainsi été menée à l'aide d'un rhéomètre Rotovisco RT20 (Haake, Allemagne) configuré en position plan-plan (figure II.20).

Enfin, compte tenu de l'importance attendue de la taille des poudres sur le comportement rhéologique des mélanges, une première étude de faisabilité a été réalisée sur la poudre de carbure de silicium présentant une taille submicronique (SiC-micro ; 0,6 µm)

V.A.1.a Etude rhéologique

V.A.1.a.i Influence de la température et du taux de cisaillement

La figure V.1 présente les viscosités mesurées pour un mélange chargé à 20 %pds en poudre en fonction du taux de cisaillement et de la température du système. La viscosité de ce dernier demeure relativement insensible aux variations de températures (pour des températures supérieures à la température de fusion du liant primaire). De ce fait, le mélange peut être représenté par une unique température. Dans la suite, les mesures de viscosité ont été réalisées un peu au dessus de la

température de fusion du polypropylène ($T_f + 20 \text{ } ^\circ\text{C}$). En outre, les gradients de température susceptibles d'apparaître lors de l'étape d'injection seront a priori négligeables, dans la mesure où la température demeure supérieure à la température de fusion du liant primaire.

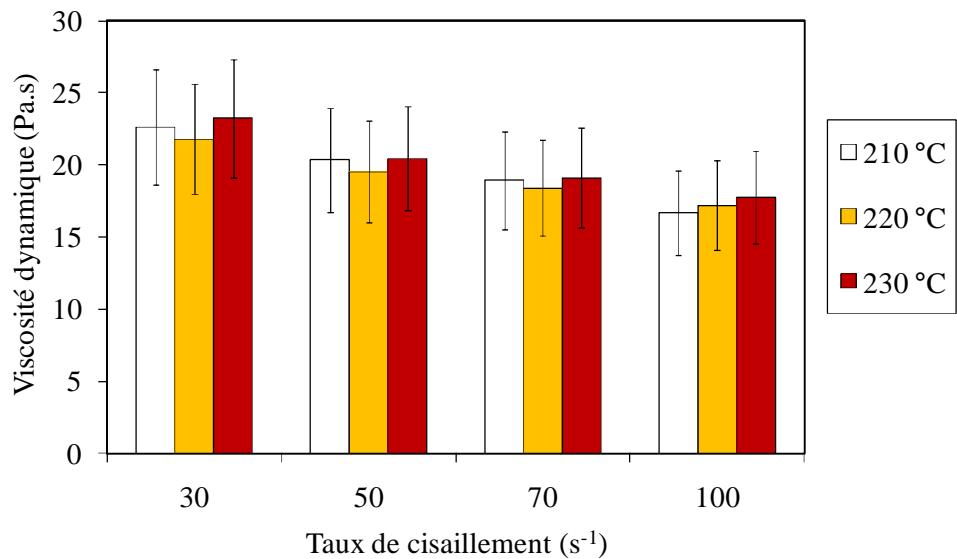


Figure V. 1 : Variation de la viscosité d'un mélange de polypropylène et de poudre chargée à hauteur de 20 %pds en fonction du taux de cisaillement et de la température.

Par ailleurs, à mesure que le taux de cisaillement augmente, la viscosité du mélange diminue, illustrant son caractère rhéofluidifiant. L'équation qui relie la viscosité au taux de cisaillement est alors donnée par une relation du type :

$$\eta = K \gamma^{n-1} \quad (\text{V.1})$$

Le passage au logarithme de cette expression permet de remonter aux valeurs de la consistance K et de l'indice d'écoulement n ($n < 1$ dans le cas d'un fluide rhéofluidifiant). Ceci a été réalisé à $220 \text{ } ^\circ\text{C}$, pour deux mélanges distincts (figure V.2) : le premier est constitué de 20% massique en poudres (SiC + B₄C + C) mélangé dans le polypropylène. Le second contient la même proportion de poudre qui est mélangée dans une formulation de liant primaire (polypropylène), de liant secondaire (paraffine) et d'un surfactant (acide stérique) dont les proportions sont décrites au tableau II.5.

Le comportement rhéofluidifiant des deux mélanges est démontré ($n = 0,79$ et $0,65$ respectivement). Par ailleurs, l'utilisation de liants secondaires (paraffine) et de tensioactifs (acide stérique) est justifiée, les viscosités mesurées étant nettement réduites. Cette formulation a ainsi été conservée pour la réalisation de mélanges à taux de charge en poudre croissant.

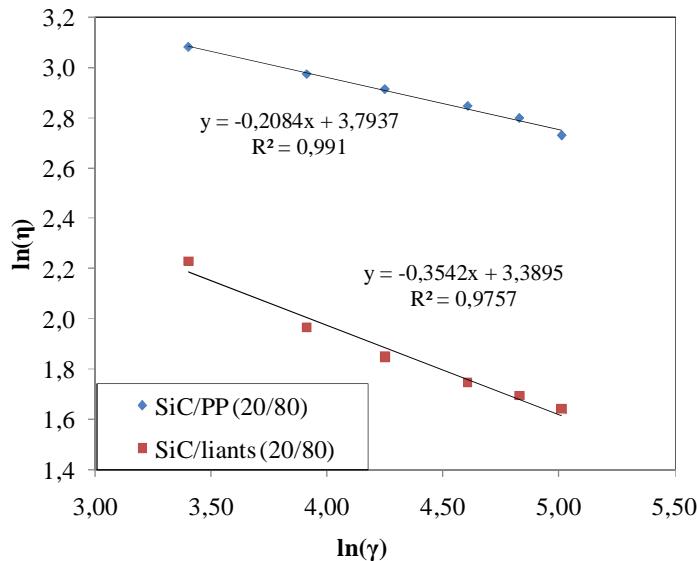


Figure V. 2 : Evolution du logarithme de la viscosité en fonction du logarithme du taux de cisaillement dans des mélanges SiC/PP et SiC/liants (formulation du tableau II.5) chargés en poudre à 20 % vol.

V.A.1.a.ii Influence de la charge en poudre dans les mélanges

L'évaluation du taux de chargement critique du mélange constitue le paramètre critique vis-à-vis de la faisabilité de mise en forme de fibres de carbure de silicium car celui-ci indique la fraction maximale de poudre qu'il est possible d'incorporer dans le liant pour obtenir un mélange homogène. D'un point de vue expérimental, au voisinage de ce taux de chargement critique, la viscosité du mélange croît de manière exponentielle car la quantité de polymère dans le système devient insuffisante pour séparer les particules entre elles (figure V.3). Une fraction optimale en poudre correspond alors à une fraction légèrement inférieure à cette valeur critique.

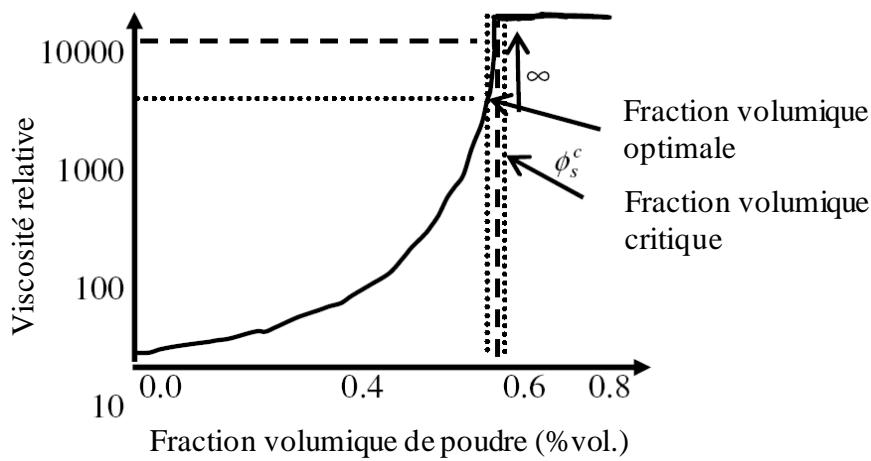


Figure V. 3 : Variation typique de la viscosité en fonction du taux de chargement en poudre [Quinard, 2008].

Les mesures de viscosité réalisées à 220 °C, pour un taux de cisaillement de 70 s⁻¹, pour des mélanges composés de polypropylène, de paraffine, d'acide stérique (formulation spécifiée au tableau II.5) et d'un taux de chargement en poudre variant de 20 à 45% volumique sont reportées à la figure V.4.

Pour des teneurs inférieures à 40% volumique, la viscosité du mélange varie peu. Au dessus de cette fraction volumique, la viscosité augmente brutalement, d'une manière comparable à l'évolution décrite sur la figure V.3. La viscosité dynamique du mélange passe ainsi de l'ordre de 7 Pa.s à 40% volumique en poudre jusqu'à une valeur d'environ 40 Pa.s dès 45% vol (aspect de miel visqueux). Les mesures pour des taux de charge supérieurs n'ont par ailleurs pas pu être réalisées, en raison de la viscosité trop importante du système pour l'appareillage utilisé. Toutefois, l'allure générale de la courbe montre que la fraction volumique critique en poudres se situe seulement aux environs de 45% volumique. De même, l'exploitation des approches empiriques développées par Quemada ou Mooney (équations II.7 et 8) prévoient un taux critique de l'ordre de 48 et 51% respectivement.

Les études publiées sur l'obtention de mélanges poudre/polymères montrent l'obtention de mélanges chargés à hauteur de 50 à 65% volumique en poudre [Bauer et al, 2002], [Hanemann et al, 2007], [Merz et al, 2004]. Néanmoins, la taille moyenne des poudres utilisées se situe généralement entre 5 et 30 micromètres. Or, la poudre de SiC de ce travail présente une taille moyenne bien plus fine, de l'ordre de 0,6 µm. De ce fait, les surfaces développées par celle-ci demeurent bien supérieures (figure II.17). La quantité de liant nécessaire pour le mouillage et le pontage des particules y devient alors plus importante, ce qui se traduit par un taux de charge critique obtenu pour des teneurs en poudre plus faibles.

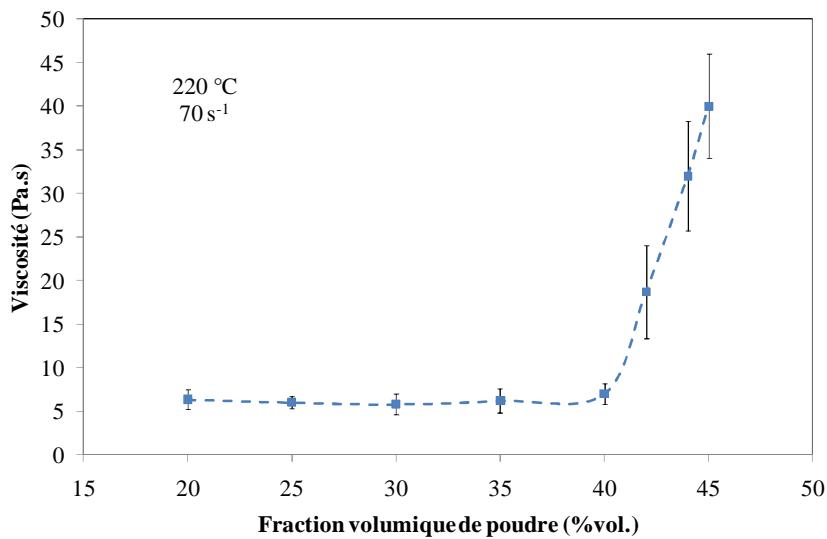


Figure V. 4 : Variation de la viscosité dynamique de mélanges SiC/liants (formulation du tableau II.5) en fonction du taux de poudre.

V.A.1.b **Conclusion**

La mise en forme de fibres à partir de mélanges de poudres dans un polymère fondu est une méthode d'élaboration simple à mettre en œuvre et peu onéreuse. Pour ces raisons, cette voie de mise en forme a été étudiée dans le but de réaliser des fibres comprenant suffisamment de poudres pour le frittage ultérieur du carbure de silicium ($\approx 50\% \text{ vol.}$).

Pour cela, des poudres (SiC-micro, 1%pds B₄C, 6%pds C ex-RA) ont été introduites dans une formulation comprenant un liant primaire (polypropylène), un liant secondaire (paraffine) et un surfactant (acide stérique).

Une étude rhéologique a été menée et a mis en évidence que le taux de chargement critique, au dessus duquel la viscosité du système augmente exponentiellement, est inférieur à 45% volumique. Cette valeur étant certainement encore amoindrie lors de l'introduction de poudres de SiC de taille plus faible, cette voie de mise en forme est a priori inadaptée pour les objectifs de cette étude, à moins de réaliser un travail conséquent sur les mélanges. De fait, ce procédé d'élaboration a été abandonné au profit de méthodes impliquant la mise en solution du polymère liant, dont l'avantage est de pouvoir aisément fixer la viscosité du système par des ajouts progressifs de solvant.

V.A.2 Par extrusion et séchage de solutions concentrées en polymère chargées de poudres

La mise en forme par extrusion de solutions concentrées en polymère chargées de poudres céramiques consiste en le filage d'un mélange de poudres (SiC + 1% pds B₄C + 6% pds C) et d'un polymère liant mis en solution dans un solvant. Au cours de cette étude, deux systèmes liant/solvant ont été étudiés :

- Le système PVC / (acétone/sulfure de carbone) a été traité en collaboration avec l'entreprise Rhovyl (Tronville en Barrois, France). Le filage a été réalisé par extrusion à travers 60 trous de 90 micromètres de diamètre. Les paramètres de mélange et de filage étant fixés par Rhovyl, cette partie n'a pas été exposée dans ce document. Néanmoins, ces étapes ont été réalisées de manière à obtenir au minimum un taux en SiC de 50% volumique, de manière à répondre aux objectifs de frittage ultérieur. Les fibres obtenues sont désignées par SiC-PVC.
- Le système PCS / cyclohexane a été étudié au sein du LCTS. Le mélange des constituants ainsi que le filage ont été réalisés respectivement grâce à un mélangeur à trois pâles et à l'appareillage décrit à la figure II.18. La composition des mélanges est basée sur la description fournie par Bolt et al., dont la densification par frittage est avérée [Bolt et al, 1989]. La buse d'injection présente un diamètre de 800 micromètres. Les fibres élaborées dans ce système sont désignées dans la suite par SiC-PCS.

D'une manière analogue à la démarche présentée concernant la mise en forme en polymère fondu, une poudre de carbure de silicium présentant une taille moyenne voisine du micromètre (SiC-micro ; 0,6µm) a été choisie pour procéder aux essais.

V.A.2.a Système PCS / cyclohexane : préparation des mélanges pour la mise en forme

De manière analogue au cas précédent, le filage nécessite l'obtention d'un mélange poudres-polymère dissous homogène et présentant une viscosité adaptée. Cette dernière étant majoritairement dépendante de la fraction de solvant introduite, la première partie de ce travail a consisté à étudier la variation de la fluidité du mélange en fonction de sa teneur en cyclohexane, à travers des mesures rhéologiques (figure V.5).

Pour des teneurs inférieures à 16-17 %pds en solvant, la viscosité des mélanges s'accroît sensiblement. Le mélange passe ainsi d'un comportement relativement fluide à un aspect très épais. Dans la suite, les filages ont été réalisés pour des viscosités de l'ordre de 50 Pa.s. La teneur en solvant a alors été fixée à hauteur d'environ 15%pds. L'injection a été réalisée à travers une filière de 800 micromètres de diamètre, sous une pression de 10 bar.

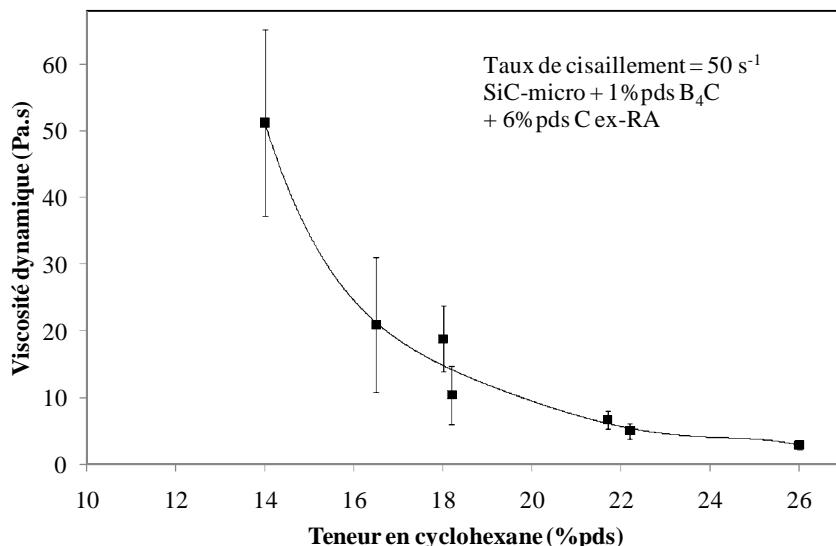


Figure V. 5 : Influence de la teneur en cyclohexane sur la viscosité des mélanges PCS/poudres (SiC-micro, 1%pds B₄C, 6%pds C).

V.A.2.b Morphologie des fibres en cru mises en forme en solution concentrée en polymère

La figure V.6 présente la morphologie des fibres SiC-PCS (à gauche) et SiC-PVC (à droite) après pyrolyse du liant (à 1000 °C pendant une heure, sous argon). Les fibres SiC-PCS possèdent une section circulaire tandis que les fibres SiC-PVC possèdent une section en forme de « haricot ». Cette morphologie particulière est acquise en sortie de filière lors du séchage. En effet, en sortie d’extrusion, la viscosité du milieu constituant la fibre est relativement faible, le brin peut alors amorcer un mouvement de séparations en deux brins plus petits, afin d’augmenter sa surface de séchage disponible. Tandis que le solvant est évaporé, la viscosité augmente et ralentit ce phénomène de dissociation, jusqu’à figer la fibre dans la forme observée.

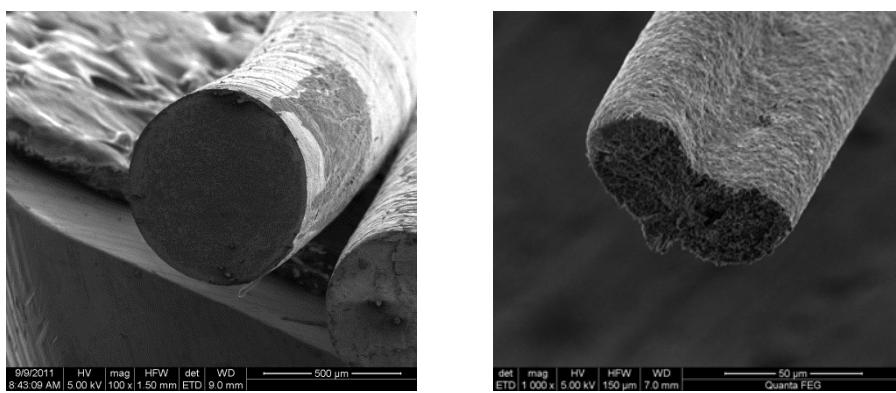


Figure V. 6 : Morphologie des fibres préparées à partir d'une solution concentrée en polymère. A gauche : système PCS / cyclohexane ; à droite : système PVC / (acétone/sulfure de carbone).

Par ailleurs, les diamètres de ces deux fibres sont très différents, en lien avec le diamètre des buses d'injection distinct dans les deux cas. La fibre SiC-PCS présente un diamètre moyen de l'ordre de 450 micromètres tandis que la fibre SiC-PVC possède un diamètre variable de 30 à 150 micromètres.

Les clichés MEB à plus fort grossissement (figure V.7) montrent la présence de porosité entre les grains de carbure de silicium. L'aspect général demeure néanmoins proche de celui observé sur les pastilles avant frittage (SiC-micro, 1% pds B₄C + 6% pds C ex-RA).

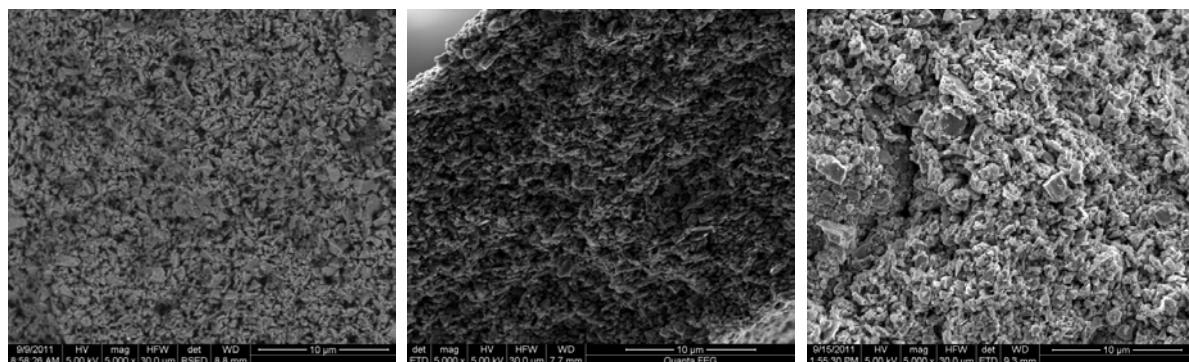


Figure V.7 : Clichés MEB, après pyrolyse du liant, des fibres élaborées à partir d'une solution concentrée en polymère et comparaison avec une pastille observée avant frittage (SiC-micro).

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur ces fibres au cours d'un traitement thermique à 1000 °C pendant 30 minutes. En supposant que les poudres (SiC, B₄C et C) ne subissent pas de modification au cours de ce traitement, la perte de masse observée est alors uniquement causée par la pyrolyse du liant polymère PVC ou PCS. Celle-ci donne un résidu de masse connue (tableau II.4). Par différence, la quantité de poudre peut alors être calculée (Tableau V.1). La proportion volumique de carbure de silicium dans la fibre SiC-PCS est probablement surestimée en raison de l'absence de prise en compte de la porosité de la fibre dans les calculs présentés.

Fibre	Résidu (% pds)	Teneur réelle en liant		Teneur réelle en SiC	
		% pds	% vol.	% pds	% vol.
SiC-PCS	90	10	13	89	86
SiC-PVC	69	31	51	69	49

Tableau V. 1 : Evaluation des teneurs en SiC et en liant des fibres élaborées en solution concentrée de polymère (analyses ATG).

V.A.3 Par extrusion et coagulation en phase aqueuse d'un polymère hydrosoluble contenant des poudres céramiques

Les résultats de ce travail résultent d'une collaboration avec le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP). Ce laboratoire a développé au cours des dix dernières années un procédé de mise en forme de fibres à partir de nanotubes de carbone (NTC) par coagulation d'alcool polyvinyle (PVA), dont le principe est décrit au chapitre II. Cette étude a consisté à adapter ce procédé à la mise en forme de fibres de carbure de silicium en remplaçant les charges prévues initialement (nanotubes de carbone) par une poudre de SiC de taille nanométrique (SiC-Plasma ; 45-55 nm). Le protocole général présenté préalablement a été suivi afin de mettre en évidence l'influence de différents paramètres de mise en œuvre à la fois sur la qualité du filage et sur la fibre en cru obtenue.

V.A.3.a Etude paramétrique

Ce paragraphe présente l'influence de certains paramètres opératoires sur le procédé. Afin d'augmenter la clarté de la discussion, la figure II.12 qui reprend les étapes de la mise en forme par coagulation du PVA en phase aqueuse est affichée une nouvelle fois ici.

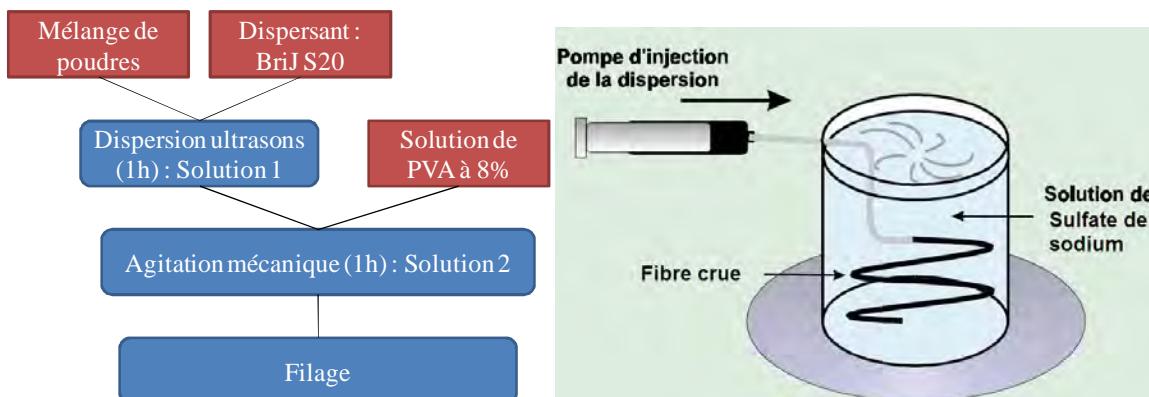


Figure II.12 : Protocole pour l'élaboration de fibres de carbure de silicium par coagulation du PVA en voie aqueuse.

V.A.3.a.i Influence du dispersant

La mise en forme à partir de suspensions colloïdales requiert généralement la réalisation de suspensions stables et homogènes, contenant une importante fraction volumique de particules. Néanmoins, l'obtention de telles suspensions n'est pas chose aisée car les propriétés de surface des poudres doivent être contrôlées de manière à stabiliser l'ensemble. Ceci peut notamment être réalisé, dans le cadre des particules de carbure de silicium, par la modification du pH du milieu [Balbo et al, 2007], [Novak et al, 2006]. Les surfaces des grains SiC vont alors avoir tendance à se repousser grâce à la création de charges en surface des poudres (répulsion électrostatique). Par ailleurs, une autre méthode consiste à attacher une couche d'un polymère ou d'un poly-électrolyte à la surface des poudres [Novak et al, 2007], [Zhang et al, 2002]. L'adsorption de ces espèces est largement

déterminée par les charges de surface des poudres. On parle alors de stabilisation stérique ou électro-stérique.

Le procédé de mise en forme par coagulation en phase aqueuse nécessite que les surfaces de la poudre de carbure de silicium soient « protégées » des interactions avec le PVA afin d'éviter une coagulation précoce. Il est dès lors indispensable d'introduire un dispersant venant jouer ce rôle en venant occuper les surfaces du SiC par adsorption. Les études précédentes réalisées au CRPP ont montré que ce dispersant doit être introduit sous la forme d'un polymère. De manière à ne pas perturber la coagulation ultérieure du PVA, celui-ci doit présenter à la fois un caractère amphiphile mais aussi une balance HLB de l'ordre de 15. De plus, pour cette même raison, le pH ne sera pas modifié au cours de cette étude, la stabilisation sera donc réalisée par encombrement électro-stérique. Le dispersant utilisé au cours de cette étude est le BriJ S20 (Sigma Aldrich), dont la balance HLB est de 15.

Celui-ci a été introduit dans des mélanges eau/poudres (SiC-Plasma, 1% pds B₄C, 3% pds C) selon un rapport massique $R_1 = m_{\text{BriJ}}/m_{\text{poudre}}$ variant de 0 à 1. Ces dispersions sont soumises aux ultrasons par le biais d'une sonde pendant 60 minutes à une puissance de 200W. La qualité de la dispersion est jugée selon deux facteurs principaux : par sédimentation après cinq jours (valeur choisie arbitrairement et représentant un temps supérieur au temps de préparation du procédé, figure V.8) et par observation au microscope optique, selon la présence ou non d'agrégats de taille typiquement supérieure à 5µm (figure V.9)

A faible concentration en tensioactifs ($R_1 \leq 0,2$), la sédimentation observée est importante (figure V.8). Par ailleurs, des agrégats compacts issus de la poudre sont encore observables en microscopie optique. L'utilisation d'ultrasons permet de réduire la taille de ces agrégats mais ne les fait pas disparaître car la quantité de tensioactifs est insuffisante pour recouvrir de manière efficace le SiC et ainsi contrebalancer les interactions de Van der Waals (figure V.9-a)

En augmentant légèrement la concentration en tensioactifs au-delà de la concentration micellaire critique, les particules sont dispersées de façon homogène (figure V.9-b). Les clichés de microscopie optique ne révèlent pas la présence d'agrégats de taille supérieure à cinq micromètres. Dans ce régime, la stabilité des suspensions est assurée par les répulsions électrostatiques entre les molécules de tensioactif adsorbées à la surface des nano-poudres. Ces interactions électrostatiques protègent le carbure de silicium des interactions attractives de Van der Waals.

Cependant, si on augmente davantage la concentration en BrijS20, des agrégats peu denses se forment (Figure V.9-c). Ces agrégats grossissent et se densifient à mesure que la concentration en dispersant augmente. Un tel comportement est attribué à l'augmentation de la concentration en micelles de BrijS20 dans la solution. Celles-ci, en raison de leur taille relativement élevée, ne peuvent plus s'intercaler entre les particules de SiC proches les unes des autres. Il en découle l'apparition de forces

osmotiques traduisant la pression exercée par les micelles sur les particules. Plus la concentration en tensio-actif est élevée et plus cette pression augmente. Les répulsions électrostatiques entre les particules de SiC recouvertes de tensio-actif sont ainsi contrebalancées par cette pression, des agrégats se forment (interactions de déplétion [Hunter, 1989]). De même, la sédimentation y est importante (figure V.8).

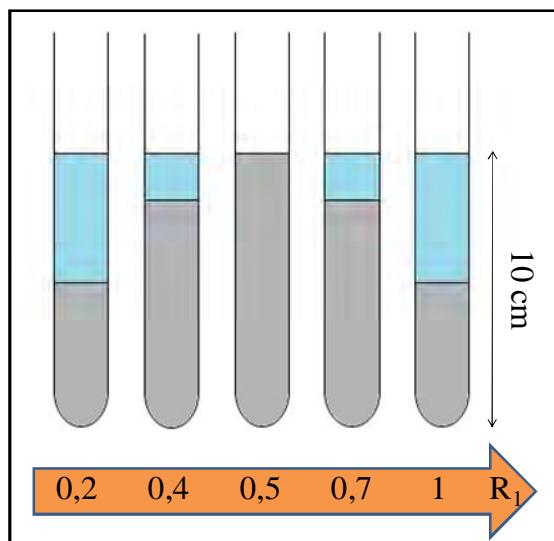


Figure V. 8 : Représentation schématique de l'état de sédimentation après cinq jours des dispersions contenant différents rapports $R_1 = m_{\text{Brij}}/m_{\text{poudre}}$ (à quantité de solvant et de poudre égales).

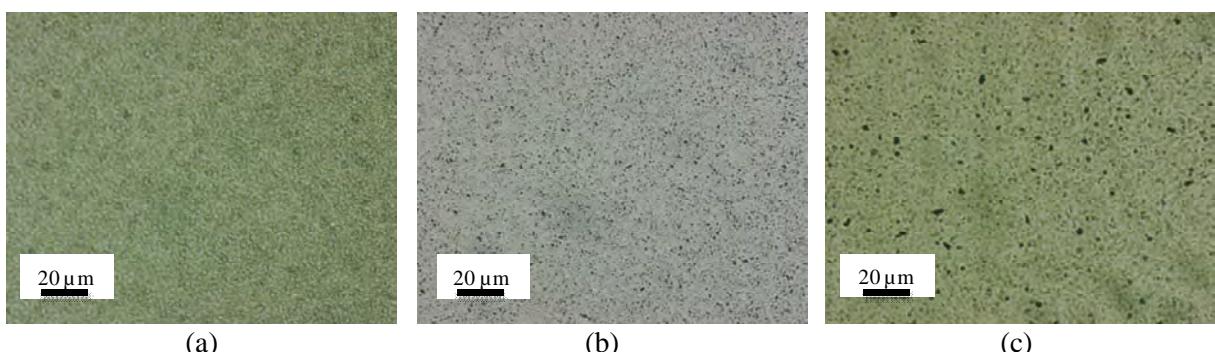


Figure V. 9 : Clichés de microscopie optique des dispersions contenant différents rapports $R_1 = m_{\text{Brij}}/m_{\text{poudre}}$. (a) 0,2 ; (b) 0,5 ; (c) 1.

De même, la qualité du filage est fortement dépendante de l'homogénéité de la suspension. A titre d'exemple, lorsque la suspension est fortement hétérogène et sédimente rapidement, l'introduction de PVA va conduire à l'existence de gradients locaux de concentration en polymère. Les agrégats de particules de SiC sont ainsi moins entourées de PVA que les particules correctement dispersées. Lors de l'injection du mélange, ces zones appauvries en polymère induisent des inégalités de solidification de la fibre par coagulation du PVA. Les charges sont alors parfois insuffisamment pontées entre elles par le PVA. La fibre est fragile et casse rapidement en sortie de buse (figure V.10-a). Au contraire,

lorsque le rapport dispersant/poudre est adapté (R_1 de l'ordre de 0,5), les pré-fibres réalisées sont a priori relativement homogènes, la pré-fibre est plus résistante (figure V.10-b). Des fibres de plusieurs dizaines de centimètres peuvent ainsi être réalisées.

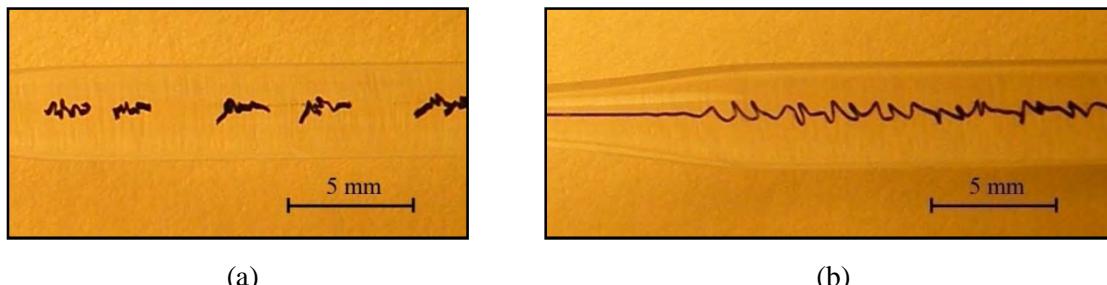


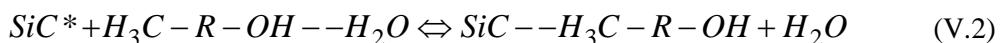
Figure V. 10 : Aspect de la pré-fibre en sortie d'injection selon la qualité du mélange à injecter. A gauche, mélange jugé insatisfaisant ; à droite, mélange jugé satisfaisant.

V.A.3.a.ii Influence de la teneur en eau

La figure V.11 traduit l'influence du rapport massique $R_2 = m_{\text{eau}}/m_{\text{poudres}}$ sur la sédimentation des mélanges, le paramètre $R_1 = m_{\text{Bri}}/m_{\text{poudres}}$ étant fixé à un.

Pour une teneur en eau faible dans le milieu ($R_2 \leq 4$), les suspensions ne sont pas stables et demeurent mal dispersées. Des hétérogénéités de composition sont observables en microscopie optique, sous la forme d'agrégats dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres (figure V.12-a). Ces mélanges présentent une viscosité élevée. Celle-ci rend alors la dispersion par les ultrasons inadaptée.

Pour les valeurs de R_2 supérieures à quinze, les suspensions sont relativement homogènes juste après dispersions aux ultrasons. Ces dernières sédimentent cependant rapidement (dès une heure de repos). Ce phénomène est a priori lié à la formation d'agrégats de SiC lourds malgré la présence du dispersant dont le rôle est de séparer les particules de SiC et d'empêcher leur agrégation ultérieure. L'adsorption d'une molécule de dispersant ($\text{H}_3\text{C}-\text{R}-\text{OH}$) en surface du carbure de silicium (SiC^*) correspond à un équilibre pouvant s'exprimer sous la forme suivante :



Or, lorsque le milieu est très dilué, cet équilibre est déplacé vers la stabilisation du dispersant sous forme solubilisée dans l'eau ($\text{H}_3\text{C}-\text{R}-\text{OH}--\text{H}_2\text{O}$). Le dispersant n'étant plus adsorbé en quantité suffisante sur le SiC, il y a formation rapide d'agrégats lourds qui entraînent la sédimentation des particules.

- Pour $6 < R_2 < 14$, les mélanges sont relativement homogènes et ne présentent pas d'agrégats observables en microscopie optique (figures V.12-b). De même, peu de sédimentation est

observée après cinq jours, hormis aux bornes extrêmes de cet intervalle (figure V.11). Cette gamme de valeurs concernant le paramètre R_2 constitue un paramétrage a priori optimal pour le filage des particules de SiC dans le système étudié (SiC-Plasma ; dispersant : BrijS20). En outre, il a été observé de manière empirique que la mise en forme des fibres de SiC par coagulation du PVA est optimal pour $R_2 = 8$.

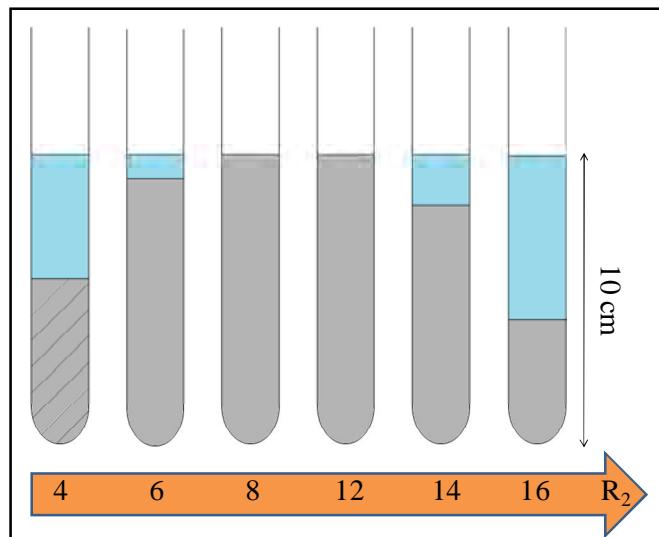


Figure V. 11 : Représentation schématique de l'état de sédimentation après cinq jours des dispersions contenant différents rapports $R_2 = m_{\text{eau}}/m_{\text{poudre}}$.

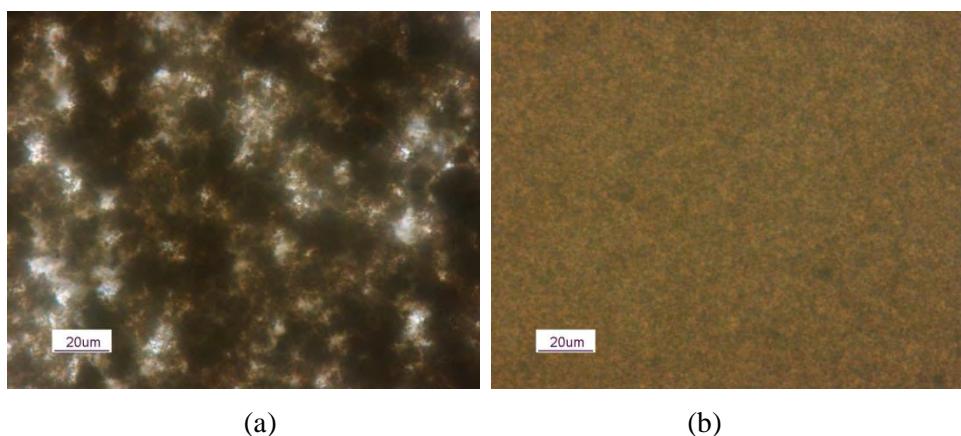


Figure V. 12 : Clichés de microscopie optique de dispersions aqueuses de poudres/BrijS20 pour différentes valeurs de $R_2 = m_{\text{eau}}/m_{\text{poudres}}$. (a) $R_2 = 0,2$; (b) $R_2 = 8$.

V.A.3.a.iii Influence du taux de charge en poudre

Les paramètres $R_1 = m_{\text{dispersant}}/m_{\text{poudres}}$ et $R_2 = m_{\text{eau}}/m_{\text{poudres}}$ permettent de décrire la qualité de la barbotine avant introduction du PVA (figure II.12, solution 1). Le mélange à injecter dans la solution de sulfate de sodium (solution 2) est quant à lui caractérisé par le rapport $R_3 = m_{\text{poudres}}/m_{\text{PVA}}$. L'influence de ce paramètre a été suivie à travers la mise en forme de fibres de carbure de silicium, à

partir de mélanges de plus en plus chargés en poudres et à quantité de PVA constante (les valeurs de R_1 et R_2 étant fixée par ailleurs à 0,5 et 8 respectivement).

Les fibres élaborées peuvent atteindre plusieurs dizaines de centimètres et conservent une bonne tenue globale. On se retrouve dans un cas analogue au cas décrit à la figure V.10-b. Au contraire, à mesure que la teneur en poudre augmente (R_3 croît), les fibres deviennent de plus en plus fragiles. En particulier, à partir de $R_3 \approx 3,5$, le filage devient irréalisable. Les fibres se rompent très rapidement en sortie de buse d'injection. Le phénomène observé est analogue au cas décrit à la figure V.10-a.

L'objectif pour la mise en forme de fibres de carbure de silicium est de réaliser des fibres dont la teneur en solide ($\text{SiC} + \text{B}_4\text{C} + \text{C}$) après pyrolyse des liants se rapproche de celle des matériaux modèles de l'étude (pastilles). Il est dès lors nécessaire d'élaborer des pré-fibres dont la teneur en poudre est de l'ordre de 50% volumique. En considérant que ces fibres sont composées uniquement des poudres et du PVA, cette teneur correspond à une valeur de $R_3 = 3$. L'obtention de fibres répondant à cet objectif est donc réalisable.

La tenue macroscopique des fibres est assurée par le polymère (PVA) liant les particules de SiC entre elles lors de la coagulation (figure V.13). Pour $R_3 \leq 2$, la quantité de PVA est supérieure à la quantité nécessaire pour ponter efficacement le SiC. Néanmoins, dès $R_3 \approx 3,5$, ceci n'est plus le cas. La totalité des particules de SiC ne sont plus liées entre elles. Il y a alors création de zones où la tenue n'est plus assurée. La fibre rompt en cet endroit à la moindre sollicitation.

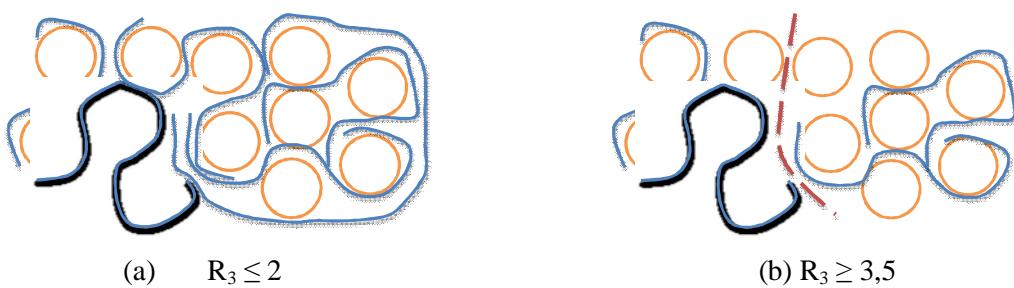


Figure V. 13 : Représentation schématique de l'arrangement du PVA autour des particules de SiC dans les pré-fibres en fonction du rapport $R_3 = m_{\text{poudres}}/m_{\text{PVA}}$.

V.A.3.a.iv Conclusions sur l'étude paramétrique

La mise en forme de fibres de carbure de silicium par coagulation en phase aqueuse a été traitée au cours de cette étude. Cette méthode implique l'élaboration de suspensions de poudres de SiC homogènes et stables sur une durée limitée (quelques jours). Par ailleurs, le PVA étant le composé apportant la tenue globale à la pré-fibre, ce composé doit être introduit en quantité suffisante pour ponter de manière efficace les particules de carbure de silicium.

Ces deux aspects sont reflétés à travers plusieurs paramètres étudiés au cours de ce travail : (i) la teneur en dispersant ($R_1 = m_{\text{dispersant}}/m_{\text{poudres}}$), (ii) la concentration du milieu en poudre ($R_2 = m_{\text{eau}}/m_{\text{poudres}}$) et (iii) la concentration en poudre de la pré-fibre formée ($R_3 = m_{\text{poudres}}/m_{\text{PVA}}$).

Les courbes de la figure V.14 permettent de résumer l'influence de ces paramètres sur la facilité de mise en forme des fibres. Dans le système abordé (SiC-Plasma ; BriJ S20 ; PVA), la réalisation de fibres par coagulation passe par un optimum de composition correspondant à des valeurs respectives de R_1 et R_2 de 0,5 et 8. Par ailleurs, les fibres réalisées devant être densifiées au cours d'étapes ultérieures, celles-ci doivent présenter suffisamment de carbure de silicium pour leur frittage. Les matériaux modèles étudiés au cours des chapitres précédents présentent au minimum 50% vol. de SiC. Pour cette raison, les filages ont été effectués de manière à atteindre une teneur en poudre voisine de cette valeur ($R_3 = 3$).

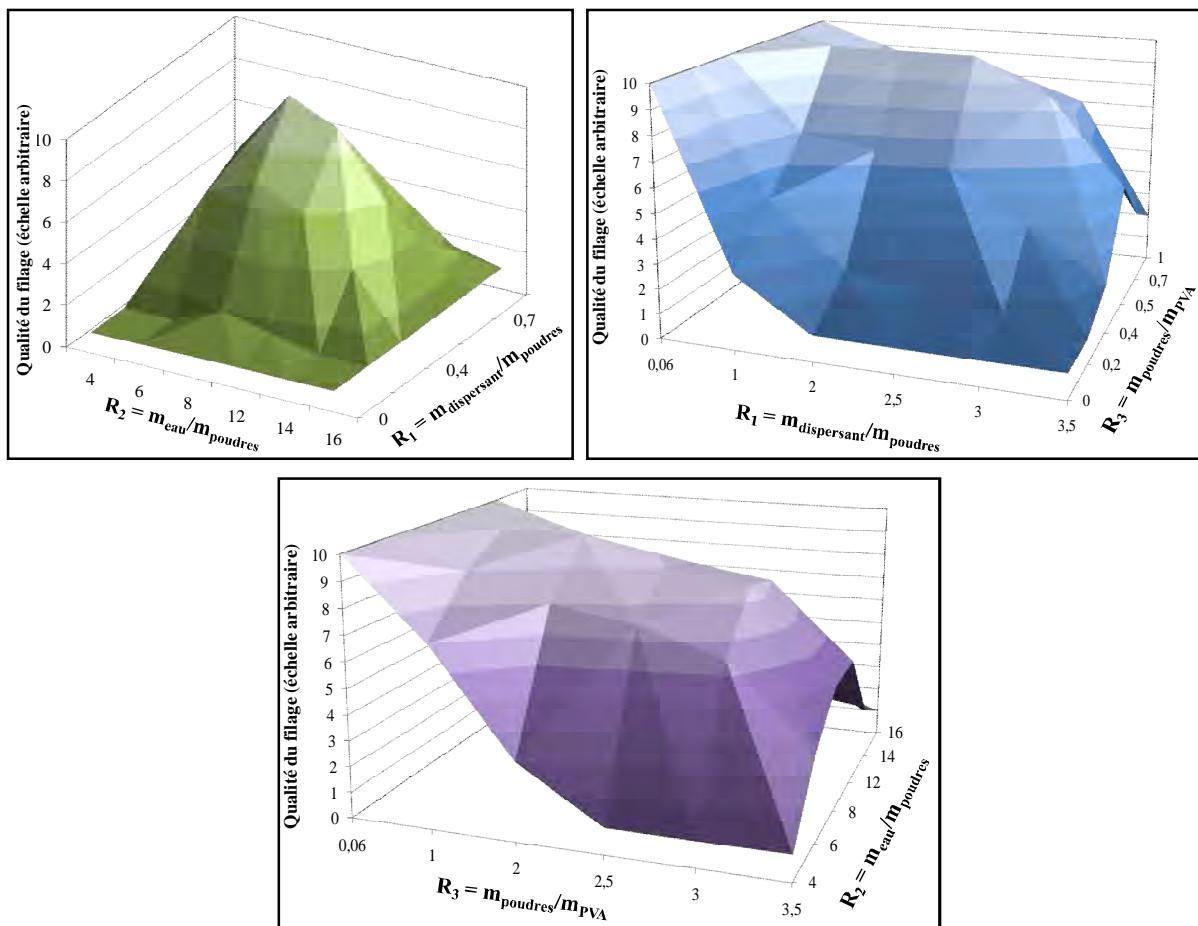


Figure V. 14 : Influence des paramètres R1, R2 et R3 sur la mise en forme des fibres de SiC par coagulation du PVA (système SiC-Plasma, BriJ S20).

V.A.3.b

Caractérisations des fibres

V.A.3.b.i Morphologie des fibres

La figure V.14 illustre les domaines pour lesquels le filage des mélanges a été réalisé. La filabilité du système étudié (SiC-Plasma, dispersant = BrijS20) modifie de manière générale la morphologie des fibres obtenues. Celle-ci demeure ainsi fortement dépendant des paramètres R_1 , R_2 et R_3 fixés. La figure V.15 résume l'influence globale de ces paramètres, à travers des clichés de sections de fibres mises en forme pour deux rapports $R_2 = m_{\text{eau}}/m_{\text{poudres}}$ différents.

En premier lieu, la morphologie générale de la fibre est influencée par la teneur en solvant du mélange. En effet, à la sortie de la buse d'injection, la pré-fibre est en cours de solidification. Cette dernière subit des forces de friction s'opposant à son déplacement et dépendantes de la viscosité du mélange. Celles-ci peuvent s'exprimer selon une relation du type [Keller et al, 1976] :

$$F = 2\pi\mu.(V_{\text{sol}} - V_f) \quad (\text{V.3})$$

Avec μ la viscosité de la solution entourant la fibre (figure V.16), V_{sol} et V_f les vitesses respectives de la solution et de la pré-fibre en sortie de buse. Lorsque le milieu est visqueux (cas du milieu très chargé en poudres, R_3 important), les forces de friction sont grandes et la section de la fibre est irrégulière (figure V.15-a). Au contraire, lorsque le milieu est suffisamment dilué ($3 < R_3 < 14$), les forces de friction sont modérées et la fibre conserve la forme modelée par son passage dans la buse d'injection. Les fibres ainsi mises en forme présentent un diamètre de l'ordre de 100 à 150 micromètres (figure V.15-b).

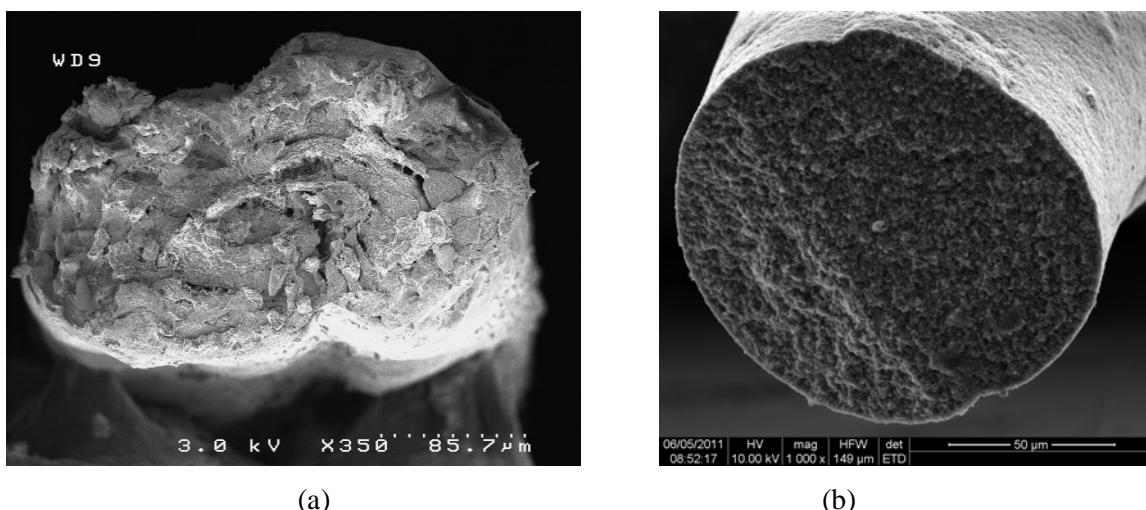


Figure V. 15 : Sections de fibres mises en forme à partir de la mise en forme par coagulation du PVA en fonction du paramètre $R_2 = m_{\text{eau}}/m_{\text{poudres}}$ ($R_1 = 0,5$; $R_3 = 3$). (a) $R_2 = 4$; (b) $R_2 = 12$.

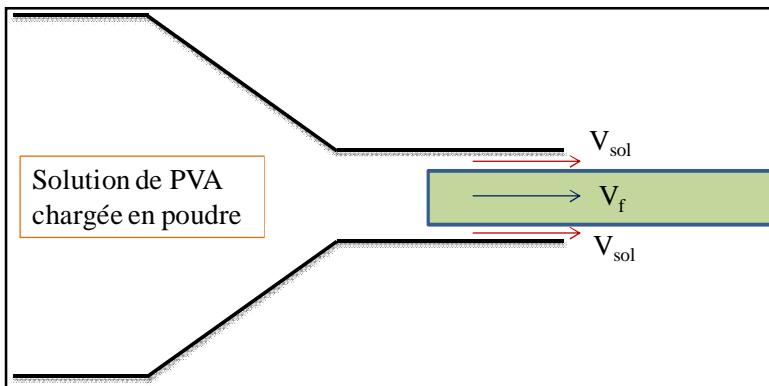


Figure V. 16 : Représentation schématique de la fibre en cours d'injection.

En second lieu, l'homogénéité du mélange à injecter détermine la qualité de la fibre obtenue. En particulier, lorsque celui-ci est relativement homogène (pas ou peu d'agrégats observés en microscopie optique), les fibres résultantes présentent un aspect lisse et homogène (figure V.15-b). Si on sort de ce domaine, les fibres mises en forme sont craquelées et présentent des porosités localement importantes. En effet, l'existence d'un gradient de concentration en PVA dans le mélange conduit à une pré-fibre présentant elle-aussi des zones locales plus riches en PVA. Lors de la pyrolyse de ce dernier, son départ est accompagné de la création de porosités et de fissuration d'autant plus importantes que sa distribution est hétérogène, d'où la morphologie observée (figure V.15-a).

V.A.3.b.ii Analyses thermogravimétriques

Le contrôle des quantités de poudre réellement présentes dans les fibres a été réalisé par ATG. De manière analogue à la démarche présentée au paragraphe V.2.2, le départ d'espèces gazeuses lors de la pyrolyse des fibres permet de remonter à leur teneur réelle en SiC et en liant, en supposant que le système est uniquement composé de poudres (SiC-Plasma, B₄C, C ex-RA) et de PVA. Ces valeurs sont très probablement surestimées car la porosité des fibres n'est pas prise en compte pour ces calculs.

Le tableau V.2 regroupe les résultats des analyses de fibres élaborées pour différents rapports R₃ = m_{poudre}/m_{PVA}. Ces derniers montrent en particulier que la teneur en SiC réelle est généralement inférieure aux teneurs attendues. Les analyses EDS réalisées sur ces fibres montrent par ailleurs la présence d'impuretés telles que du sodium, de l'oxygène ou plus rarement du soufre à la fois en surface et en cœur du matériau (figure V. 17-a). Ces éléments coïncidant avec la composition des sels du bain de coagulation (Na₂SO₄), la solidification de la fibre est probablement accompagnée de l'emprisonnement de ces sels.

R_3	Teneur en SiC théorique (% vol.)	Teneur réelle en liant % pds	Teneur réelle en SiC % vol.	Teneur réelle en SiC % pds	Teneur réelle en SiC % vol.
1,5	36	45,5	69,1	54,5	30,9
1,75	40	42,4	66,3	57,6	33,7
2,25	46	29,6	52,9	70,4	47,1
3	53	33,2	57,1	66,8	42,9
3 bis	53	$25,4 \pm 2,1$	$47,4 \pm 2,9$	$77,3 \pm 2,1$	$52,6 \pm 2,9$

Tableau V. 2 : Résultats des ATG réalisées sur les fibres mises en forme par extrusion et coagulation en phase aqueuse du PVA. La fibre 3 bis correspond à une fibre élaborée selon un rapport $R_3 = 3$ mais analysée suite à un second rinçage.

Afin de remédier à ce problème, un second lavage est réalisé dans de l'eau distillée. Les analyses élémentaires ne montrent alors plus la présence de soufre ni de sodium (l'oxygène est introduit par le PVA, figure V.17-b). De même, ces fibres présentent un taux réel moyen en SiC très proche des valeurs attendues (tableau V.2, $R_3 = 3$ bis).

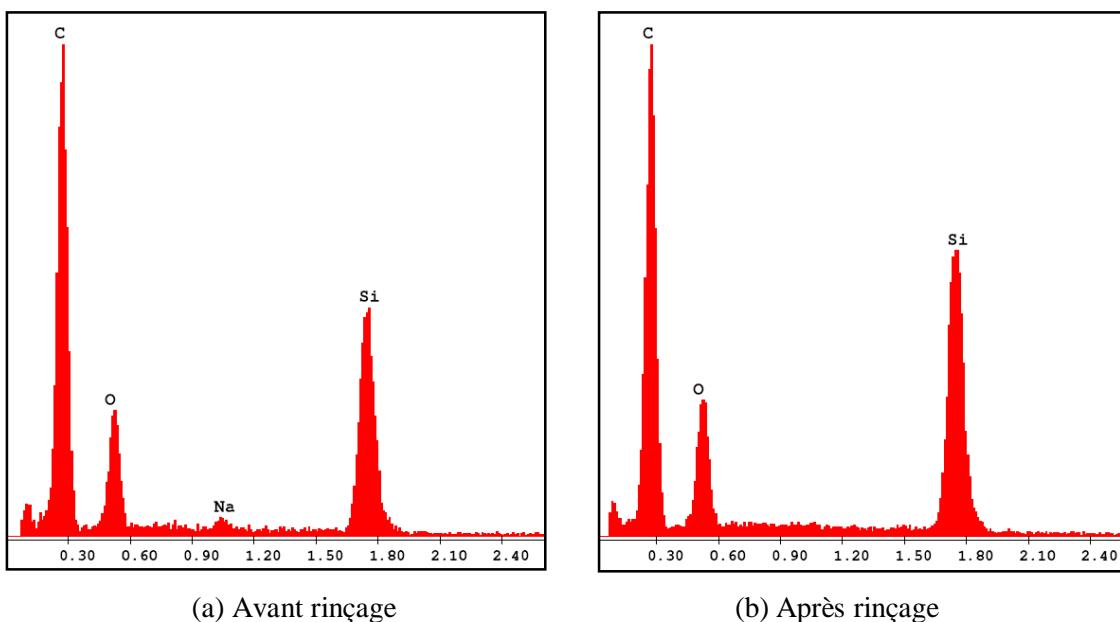


Figure V. 17 : Analyses EDS d'une pré-fibre mise en forme pour $R_3 = 2,25$ avant après rinçage.

V.B Frittage de fibres de carbure de silicium

V.B.1 Etude de la densification de fibres de SiC : essais préliminaires

Des fibres vertes à base de carbure de silicium ont été élaborées selon deux voies de mise en forme au cours de ce travail. La première implique la mise en solution d'un polymère dans un solvant organique. Ce procédé a été appliqué uniquement avec des poudres de taille submicronique (SiC-micro) et pour deux liants distincts : le polycarbosilane (fibre SiC-LPCS) et le PVC (fibre SiC-Rho) (Tableau V.3). La seconde voie de mise en forme implique la coagulation en phase aqueuse du PVA (fibre SiC-CR).

	SiC-LPCS	SiC-Rho	SiC-CR
Poudre de SiC	SiC-micro (0,6 µm)	SiC-micro (0,6µm)	SiC-Plasma (50 nm)
Liant/Plastifiant	PCS	PVC	PVA
Diamètre moyen	450 µm	≈ 100 µm	100-150 µm

Tableau V. 3 : Récapitulatif des fibres mises en forme au cours de cette étude.

Après pyrolyse des fibres à des températures définies selon le liant utilisé (tableau II.4), les fibres obtenues ont été placées dans l'enceinte décrite à la figure II.4 et portées à 2000 °C pendant cinq minutes, suite à une vitesse de montée en température de 50 °C/min. Des clichés de microscopie électronique à balayage ont été effectués pour chaque matériau et sont présentés à la figure V.18. La forme générale de chaque fibre est conservée suite aux traitements thermiques. Les sections des fibres SiC-CR et SiC-LPCS demeurent pratiquement circulaires tandis que celles de la fibre SiC-Rho est irrégulière. Leur diamètre est par ailleurs relativement proche des fibres avant traitement thermique (tableau V.3), ce qui traduit a priori l'absence de densification (les matériaux modèles présentés au cours des chapitres précédents observent un retrait de l'ordre de 15% au cours du frittage).

Les clichés à plus fort grossissement montrent néanmoins que ces dernières sont très poreuses, la densification escomptée n'ayant a priori pas eu lieu. Les analyses réalisées sur ces fibres (exemples de la fibre SiC-CR, figure V.19) indiquent parfois l'existence d'un fort gradient de composition entre leur périphérie et quelques rares zones en cœur de fibre. Les analyses EDS donnent du carbone et du silicium au centre. Au contraire, le reste de la fibre, qui représente la majorité du matériau, est constitué de carbone dont la taille des grains est voisine de celle de la poudre initiale.

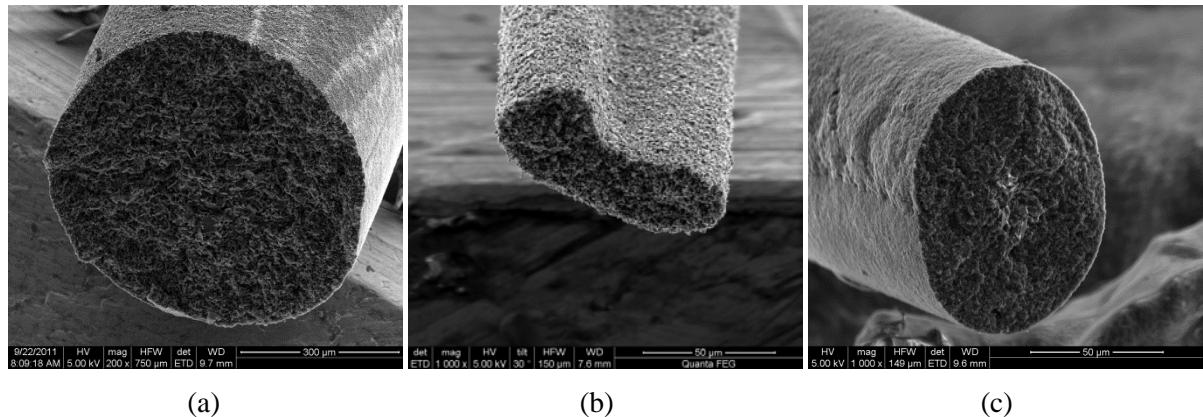


Figure V. 18 : Sections des fibres traitées à 2000 °C pendant cinq minutes (vitesse de chauffe : 50 °C/min). (a) SiC-LPCS ; (b) SiC-Rho ; (c) SiC-CR.

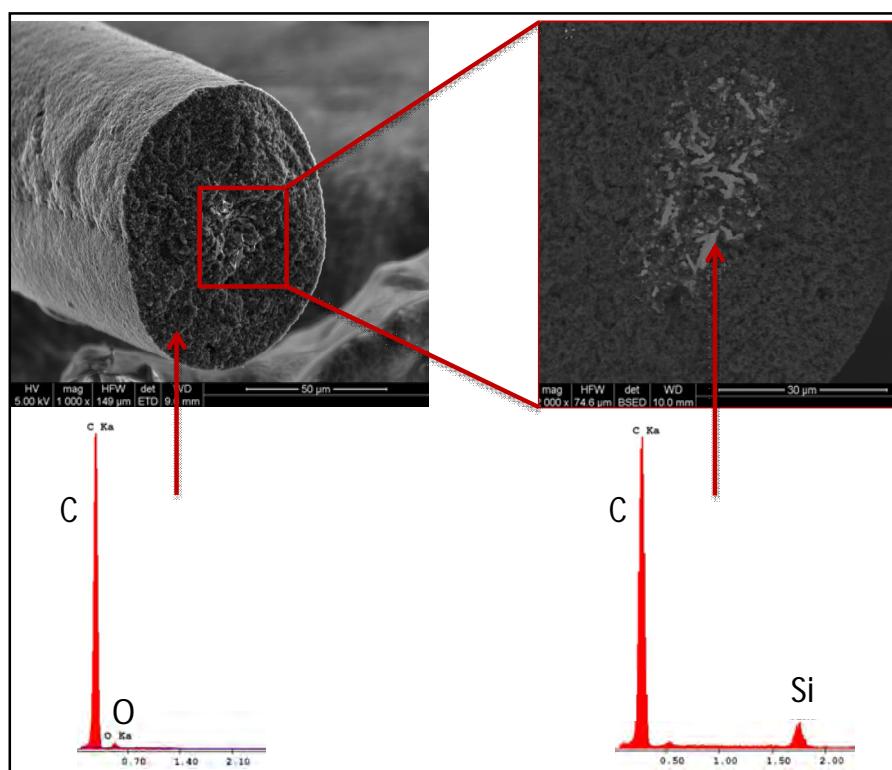
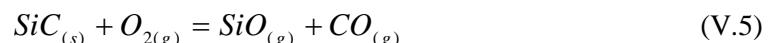
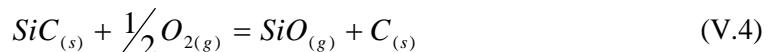


Figure V. 19 : Section d'une fibre traitée à 2000 °C pendant cinq minutes (vitesse de chauffe : 50 °C/min) et spectres EDS associés : exemple de la fibre SiC-CR.

V.B.2 Discussion

Le départ du silicium contenu dans les fibres lors des traitements thermiques à 2000 °C peut a priori être provoqué par deux phénomènes :

(i) A haute température et sous faible pression partielle en dioxygène, le carbure de silicium peut subir une oxydation dite active (figure V.20). Ce phénomène implique le départ du silicium sous la forme $\text{SiO}_{(g)}$ principalement [Schneider et al, 1998] :



La présence de carbone issu de l'oxydation du carbure de silicium semble néanmoins rarement observée. La majorité des études traitant de cette problématique tend à converger vers un phénomène dont la description est donnée par l'équation V.5 [Balat et al, 1992], [Vaughn et al, 1990]. Pour cela, il sera considéré au cours de ce travail que l'oxydation active du SiC n'est pas responsable de l'élimination du silicium des fibres.

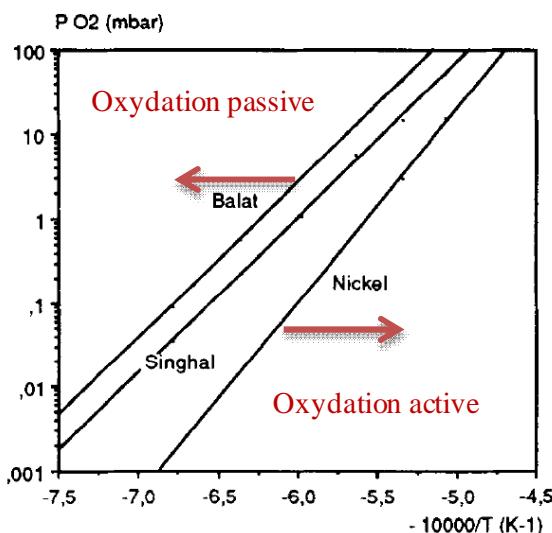


Figure V. 20 : Transition de l'oxydation passive à active du carbure de silicium. Influence de la température et de la pression partielle en dioxygène [Balat, 1996].

(ii) Le carbure de silicium est en équilibre avec sa tension de vapeur en $\text{Si}_{(g)}$, en $\text{C}_{(g)}$ et en composés associés ($\text{Si}_2\text{C}_{(g)}$, $\text{SiC}_2_{(g)}$, ...). L'état d'équilibre thermochimique du système SiC-Argon (atmosphère) a été calculé par minimisation de l'énergie libre du système, ou plus exactement par son potentiel thermodynamique, grâce au logiciel GEMINI (Thermodata) (figure V.21). Ces calculs montrent que le carbure de silicium doit théoriquement se décomposer dès 1700 °C et se retrouver en équilibre avec sa

tension de vapeur en $\text{Si}_{(g)}$, le carbone étant essentiellement rencontré sous forme solide. Les autres espèces gazeuses demeurent quant à elles en quantité très minoritaires (Si_2C , SiC_2 , Si_2 ,...).

Par ailleurs, cet équilibre est encore plus déplacé vers la création de silicium en phase gazeuse lorsque le volume d'argon est grand (i.e. que le volume du four est grand). Or, dans le système étudié au cours de ce travail, le facteur de dilution $n_{\text{SiC}}/n_{\text{Argon}}$ est aux alentours de 5000, la quantité de matière introduite dans le four étant minime. D'un point de vue purement thermodynamique, une grande partie du carbure de silicium est alors supposé se décomposer principalement sous la forme de $\text{Si}(g)$ et de Si_2C , SiC_2 (non représentés sur la figure V.21) et ne laisser qu'un squelette de carbone résiduel.

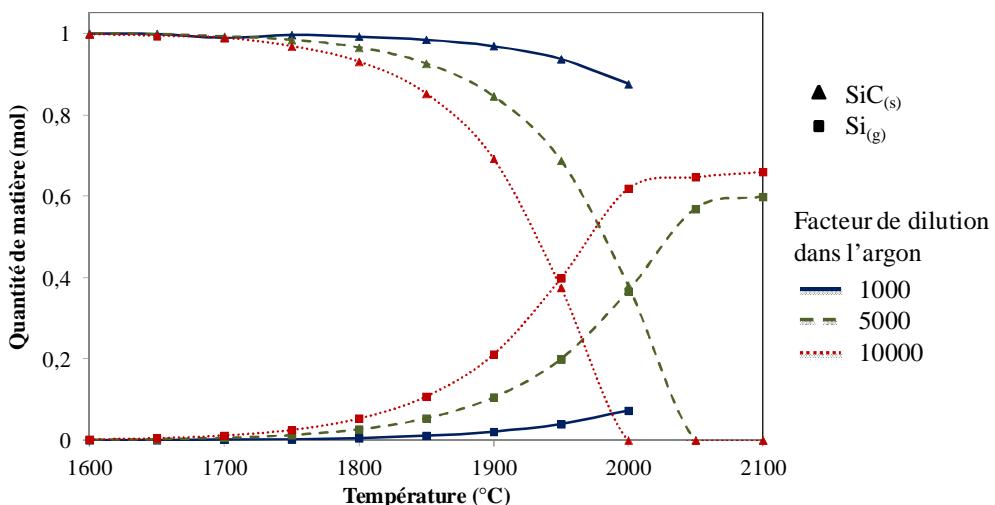


Figure V. 21 : Prévisions thermodynamiques de l'évolution d'une mole de carbure de silicium placée sous argon, en fonction de la température et de la quantité de matière d'argon (i.e. du volume du four).

D'un point de vue cinétique, cette décomposition a été observée à 2000 °C sous vide dès les années 1960 [Badami, 1962]. Des études plus récentes mettent en évidence la graphitisation dès 1000 °C sous vide ($\approx 10^{-4}$ mPa), des surfaces du carbure de silicium, liée à la sublimation du $\text{Si}_{(g)}$ [Muehlhoff et al, 1986].

En outre, la morphologie particulière des échantillons traités au cours de cette thèse peuvent exacerber cette sublimation. En particulier, la taille très fine des particules utilisées implique l'existence de grandes surfaces disponibles pour la sublimation. Par ailleurs, l'expression de la pression d'équilibre de la phase gazeuse (pression de sublimation, P_e) en fonction de la température et du rayon des grains de SiC r est donnée par la formule de Gibbs-Thomson :

$$\ln\left(\frac{P_e}{P_\infty}\right) = \frac{2\gamma_{SG}\Omega}{rRT} \quad (\text{V.7})$$

Avec γ_{SG} la tension superficielle solide-gaz, Ω le volume molaire du SiC , et $P_\infty(T)$ la pression de sublimation pour un grain de rayon de courbure infini. Il vient alors que plus les grains de SiC sont petits, plus la tension de vapeur du silicium est importante.

Afin de limiter ce phénomène, plusieurs solutions ont été envisagées :

- (i) Réaliser le frittage des fibres de carbure de silicium dans un lit de poudres de SiC nanométrique. En supposant que celles-ci se décomposent avant le carbure de silicium de la fibre, l'atmosphère locale autour de cette dernière devient riche en $\text{Si}_{(g)}$ aux températures de frittage. L'équilibre $\text{SiC} = \text{Si}_{(g)} + \text{C}_{(s)}$ est alors déplacé vers la stabilisation du SiC.
- (ii) Modifier l'enceinte de traitement thermique de manière à diminuer le facteur de dilution dans l'argon
- (iii) Diminuer les temps de traitement à haute température afin de limiter la sublimation du silicium
- (iv) Isoler les fibres du milieu extérieur via la formation d'une gaine autour du matériau.

Certains points ont été abordés brièvement dans la suite de l'étude de manière à déterminer les réponses les plus pertinentes.

V.B.3 Etude de la densification des fibres de SiC : Frittage en lit de poudre

Les essais de frittage dans un lit de poudre ont été réalisés sur les fibres SiC-CR et SiC-Rho. Celles-ci ont été placées au milieu d'un creuset en carbone, rempli de poudres de SiC de taille nanométrique (SiC-Plasma). Leur traitement thermique a consisté en une montée jusqu'à 2000 °C à 50 °C/min, suivi d'un temps de maintien à cette température pendant cinq minutes.

La figure V.22 présente un exemple de fibre SiC-Rho obtenue suite à ce traitement. Celle-ci présente une forme générale identique à celles observées précédemment. Elle demeure poreuse et possède une section irrégulière. Cette fibre est composée de grains de carbure de silicium dont les tailles sont très variables. Ils vont ainsi d'environ 0,5 micromètres (soit la taille moyenne initiale de la poudre) jusqu'à des tailles approchant la dizaine de micromètres. Par ailleurs, ces grains n'ont pas perdu leur caractère individuel. La cohésion de l'ensemble est apportée par une simple soudure au niveau des joints de grains. Le traitement thermique à haute température a semble t'il conduit à des mécanismes de diffusion non densifiant. En effet, la présence de silicium en phase gazeuse est susceptible d'activer des mécanismes de diffusion de surface (évaporation-condensation) [Stobierski et al, 2003(1)]. Ceux-ci favorisent la croissance des grains mais n'impliquent pas l'élimination de la porosité de l'échantillon.

De même, le traitement à haute température des fibres SiC-CR conduit à la formation de fibres poreuses dont la morphologie est similaire aux fibres SiC-Rho (figure V.23). La taille des grains de carbure de silicium y est légèrement plus faible (aux alentours du micromètre) en raison de la granulométrie bien plus faible des poudres initiales.

Néanmoins, quelques rares fibres présentent un aspect différent (figure V. 24). Celles-ci ont une morphologie relativement dense. Ces fibres représentent malheureusement une très faible proportion des matériaux obtenus et se révèlent difficilement reproductibles. Ceci illustre probablement le caractère fortement dépendant du frittage vis-à-vis des pressions partielles en espèces gazeuses et en particulier du silicium gazeux.

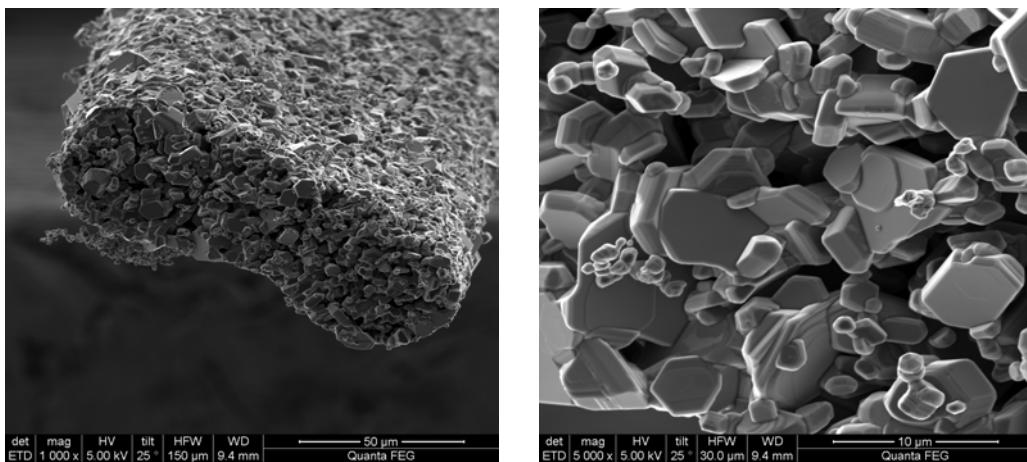


Figure V. 22 : Fibre SiC-Rho après traitement à 2000 °C pendant cinq minutes (vitesse de chauffe : 50 °C/min) dans un lit de poudre de taille nanométrique.

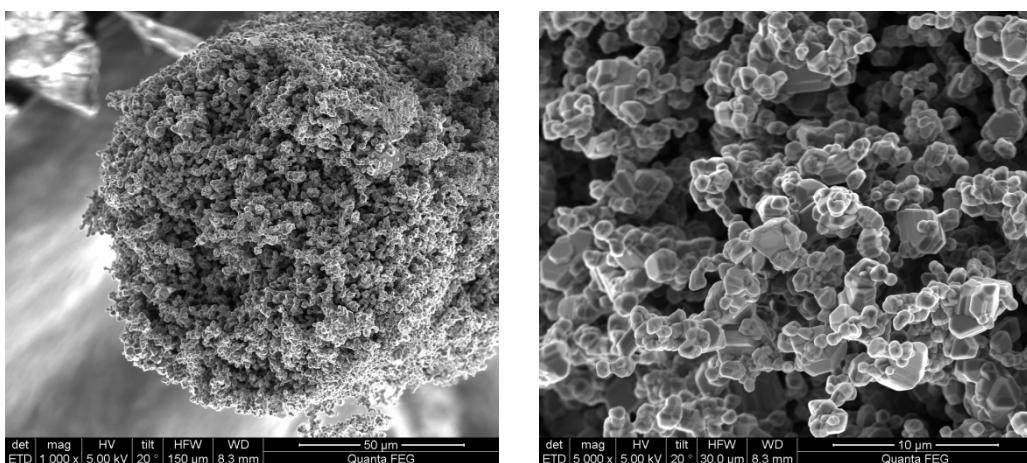


Figure V. 23 : Fibre SiC-CR après traitement à 2000 °C pendant cinq minutes (vitesse de chauffe : 50 °C/min) dans un lit de poudre de taille nanométrique

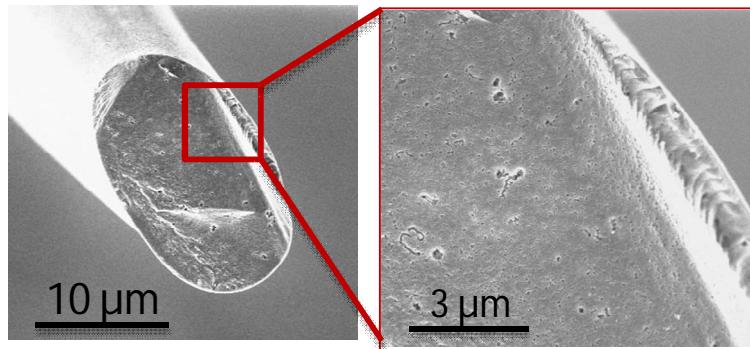


Figure V. 24 : Cas particulier d'une fibre SiC-CR après frittage à 2000 °C pendant cinq minutes (vitesse de chauffe : 50 °C/min) dans un lit de poudre de taille nanométrique.

V.B.4 Adaptation de l'appareillage pour le frittage de fibres de SiC

Il a été montré lors des paragraphes précédents que la sublimation du silicium du SiC est fortement dépendante du volume de l'enceinte de traitement thermique. En se basant sur le constat que le four de traitement utilisé jusqu'alors est surdimensionné vis-à-vis du frittage des fibres, une enceinte disposant d'un volume beaucoup plus faible a été développée (figure V.25).

Les fibres sont positionnées au sein d'un suscepteur en graphite chauffé par induction à l'aide d'un générateur délivrant une puissance maximale de 2 kW. Le creuset est placé au centre d'un tube en quartz parcouru par un courant d'argon. Celui-ci est isolé du système chauffant grâce à un feutre de carbone. Ce dispositif permet d'atteindre des vitesses de chauffe de l'ordre de 1000 °C/min.

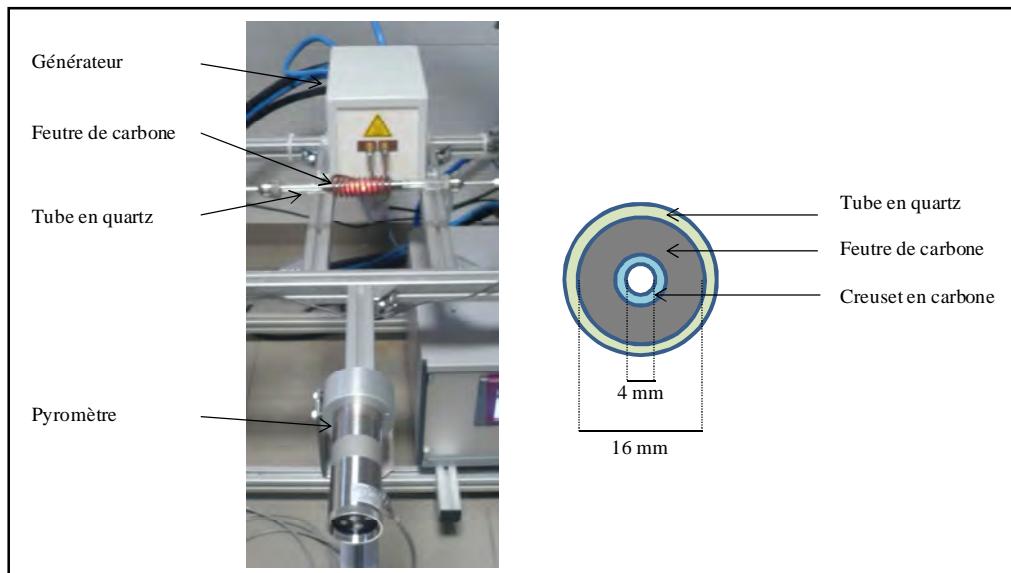


Figure V. 25 : Enceinte de traitement thermique développée pour le frittage de fibres de carbure de silicium.

Le frittage à 2000 °C pendant une minute des fibres SiC-Rho (suite à une vitesse de chauffe de 1000 °C/min) conduit à des matériaux dont la morphologie est présentée à la figure V.26. Celles-ci sont

composées d'amas de carbure de silicium denses (en gris sur le cliché en électrons rétrodiffusés) entourés de carbone poreux (en noir). Bien que d'une amplitude réduite, on se retrouve dans un cas analogue à celui présenté à la figure V.19, ce qui témoigne de la sublimation du silicium, essentiellement en surface du matériau.

Ces essais constituent un réel progrès et montrent que la réduction du volume de l'enceinte et la réduction des temps de traitements constituent une voie de recherche appropriée pour la densification des fibres de SiC élaborées au cours de ce travail. Néanmoins, ces seules modifications ne semblent pas suffire pour limiter de manière suffisante la sublimation du silicium. Pour cela, la formation d'une gaine de carbone autour des fibres, de manière à isoler ces dernières du milieu extérieur et empêcher ainsi le départ du Si_(g) semble être une solution prometteuse.

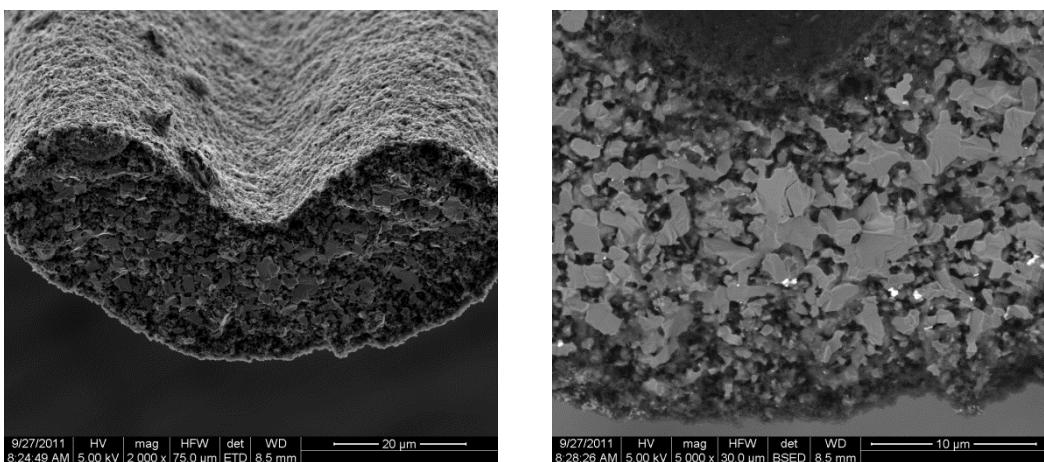


Figure V. 26 : Fibre SiC-Rho après traitement à 2000 °C pendant une minutes (vitesse de chauffe : 1000 °C/min).

V.B.5 Conclusions sur le frittage de fibres

Ce dernier paragraphe a décrit les traitements thermiques à haute température des fibres de carbure de silicium mises en forme dans ce chapitre. Ces essais ont mis en évidence la complexité de ces systèmes vis-à-vis des systèmes massifs (pastilles), en raison de la sublimation du silicium en surface des matériaux.

Plusieurs axes de recherche ont été exposés :

- Le frittage en lit de poudres de SiC conduit à une simple consolidation du matériau, en raison de l'atmosphère riche en $\text{Si}_{(g)}$. De ce fait, les mécanismes de diffusion à la surface des grains de SiC prévalent sur les autres mécanismes, d'où l'absence de densification.
- La réduction du volume total du four et des temps de traitements thermiques conduit à une réduction de ce phénomène de sublimation. Néanmoins, celle-ci n'est pas suffisante car les fibres résultantes sont constituées d'un cœur de SiC entouré d'une « couronne » de carbone poreux en surface.
- L'isolation de la fibre par la formation d'une gaine de carbone apparaît comme une solution envisageable. Des travaux complémentaires faisant suite à cette étude permettront probablement de conclure sur son intérêt.

V.C Conclusions sur la mise en forme de fibres de SiC à partir de poudres

Au cours de ce chapitre, deux axes principaux ont été développés : (i) la mise en forme de fibres vertes composées d'un polymère liant et de poudres de SiC avec ses ajouts de frittage (B_4C et C) et (ii) la densification par frittage de ces fibres.

Trois voies de mise en forme ont été abordées :

- L'élaboration par extrusion de poudres dispersées au sein d'un polymère fondu s'est révélée inadaptée vis-à-vis des applications de cette étude, en raison de la trop importante viscosité des mélanges chargés en poudre.
- La mise en forme par extrusion et séchage de solutions concentrées en polymère chargées de poudres céramiques a permis de réaliser deux fibres correspondant à des couples liant/solvant différents. La première, concernant le couple PCS/cyclohexane, est composée de plus de 60% vol. de poudre de SiC de taille submicronique et présente une section circulaire de 450 micromètres de diamètre. La seconde, élaborée en collaboration avec la société Rhovyl, est constituée de 50% vol. de SiC et présente une section irrégulière (forme « haricot ») dont les diamètres demeurent très variables, entre 50 et 150 micromètres.
- L'élaboration par coagulation du PVA en phase aqueuse constitue une voie de mise en forme originale. Suite à une étude de mise en solution de poudres de taille nanométrique de SiC (50 nm), des fibres de section circulaire et présentant un diamètre autour de 100 micromètres ont été mises en forme.

La seconde partie du travail a consisté à porter ces fibres à haute température (2000 °C) de manière à observer leur densification. De ces traitements résultent des matériaux composés uniquement de carbone, témoignant de la sublimation du silicium du SiC. Plusieurs axes de recherche ont été abordés de manière à dégager les solutions les plus现实的 afin de limiter ce phénomène. Tandis que le frittage en lit de poudre apparaît comme une réponse inadaptée (car favorisant des mécanismes de diffusion non densifiants), la création d'une gaine de carbone autour de la fibre se présente comme la réponse la plus prometteuse. Bien qu'aucune fibre dense n'ait encore été réalisée à l'heure actuelle, des travaux complémentaires devraient permettre, à la lumière des résultats acquis, d'améliorer le frittage.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'obtention de fibres de carbure de silicium par la mise en forme et le frittage naturel de poudres de SiC cubique ($\text{SiC } \beta$) de taille nanométrique. Ce travail a ainsi été axé sur : (i) la maîtrise de la densification du SiC qui constitue la majeure partie de l'étude puis (ii) le développement de méthodes de mise en forme de fibres.

Le frittage naturel du carbure de silicium est un sujet complexe. En raison de la nature fortement covalente de la liaison Si-C, des additifs de frittage doivent être introduits de manière à obtenir une densification du matériau après passage à très haute température (de l'ordre de 2000 °C). C'est pourquoi la première partie de l'étude a permis de déterminer les ajouts les plus efficaces pour obtenir une densification suffisante du SiC.

Des expériences de frittage à des températures comprises entre 1900 et 2100 °C, sur des matériaux modèles (pastilles) ont démontré la nécessité d'utiliser le carbure de bore comme ajout de frittage, lui seul permettant l'obtention de densités relatives supérieures aux objectifs fixés (95%) après frittage à 2100 °C.

Par ailleurs, il a été montré que l'utilisation de poudres plus fines conduit effectivement à des vitesses de retrait plus importantes. Toutefois, ce frittage conduit à une importante croissance granulaire. Les grains de $\text{SiC } \beta$ passent alors d'une taille de l'ordre de cinquante nanomètres à environ quatre à cinq micromètres, pour des durées de maintien en température de l'ordre de trente minutes, ce qui n'est pas concevable pour une fibre de quelques micromètres de diamètre.

De plus, en raison des hautes températures appliquées, le $\text{SiC } \beta$ initial se transforme en partie en SiC hexagonal ($\text{SiC } \alpha$). Cette transition de phase étant traduite par une rapide croissance dirigée du $\text{SiC } \alpha$, des plaquettes de SiC dont les tailles peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres sont formées. En outre, la matrice des composites à matrice céramique élaborée pour les matériaux de gainage du combustible devrait être réalisée par CVI et serait alors composée de $\text{SiC } \beta$. La présence d'un polytype différent dans les fibres est dès lors susceptible de provoquer des endommagements différents dans le composite final en situation d'irradiation neutronique (phénomène de gonflement, ...).

La suite du travail a ainsi consisté à déterminer des solutions afin d'optimiser la microstructure du SiC fritté. En particulier, une taille des grains de SiC finale inférieure au micromètre est visée et la transition de phase $\text{SiC } \beta \rightarrow \text{SiC } \alpha$ doit être limitée.

A partir du suivi en direct des retraits des échantillons au cours des cycles thermiques, il a été montré que la vitesse de densification observée au cours du frittage est fortement dépendante de la

vitesse de montée en température. En profitant de ceci, la température de frittage peut être réduite de 100 °C par l'application de vitesses de montée en température importantes (50 °C/min). Ceci produit des matériaux dont la densification est conservée et présentant une taille de grain amoindrie, autour du micromètre. L'application de vitesses de montée en température supérieures devraient permettre de conserver des tailles moyennes inférieures mais nécessitent actuellement un générateur de plus grande puissance.

Le chauffage micro-ondes apparaît pour cela comme une solution alternative crédible car il permet d'atteindre des vitesses de montée en température très élevées (plusieurs centaines de degrés par minute). Le chauffage rapide, par couplage direct avec les micro-ondes, ne permet pas actuellement de friter les pastilles de carbure de silicium en une seule étape. Le chauffage micro-ondes indirect pourrait fonctionner mais nécessite quelques améliorations

Par ailleurs, un travail sur la composition des mélanges a permis le contrôle de la transition $\text{SiC } \beta \rightarrow \text{SiC } \alpha$. En particulier, il a été montré que l'obtention d'une pièce dense composée presque exclusivement de $\text{SiC } \beta$ sous la forme de grains équiaxe est possible, et ce malgré une température d'élaboration de l'ordre de 2000 °C (i.e. une température supérieure à la température de transition de phase). Ceci a été réalisé en alliant les avantages de deux ajouts de frittage dont les rôles sont bien distincts : (i) le carbure de bore permet d'accroître les mobilités du silicium et du carbone dans le SiC et rend possible la densification ; (ii) le nitride d'aluminium permet de stabiliser la phase cubique par sa mise en solution dans le carbure de silicium.

Enfin, il est important de garder en mémoire que l'ajout de carbone libre est indispensable pour le frittage du SiC car il permet de réduire les oxydes en surface des poudres. Cet ajout de carbone libre est toutefois souvent source de créations de défauts au sein du matériau, lié à une mauvaise répartition de cet élément ou encore à la réagglomération de résines sources de carbone. Une méthode originale pour l'apport de carbone consiste à modifier les surfaces des poudres de SiC par réaction chimique avec le chlore. Les espèces oxydes (SiCO) sont alors transformées en carbone microporeux. Une étude de ce traitement a permis de déterminer les cinétiques de transformation d'une poudre de SiC de taille nanométrique. Des conditions expérimentales (Température, temps de traitement) propices à la transformation superficielle des poudres (SiC-Plasma) ont dès lors pu être déterminées. La démarche globale a ensuite été validée à travers la densification de ces mêmes poudres, sans ajout supplémentaire de carbone, à l'aide de 1% pds de B_4C (densité relative voisine de 95%).

Le dernier chapitre de ce mémoire a traité de la mise en forme et du frittage de fibres de carbure de silicium. Plusieurs méthodes d'élaboration ont été évaluées.

(i) La mise en forme par extrusion de poudres dispersées au sein d'un polymère fondu semble inadaptée pour le filage de nanoparticules. Les hautes viscosités associées à la taille réduite des grains

de SiC rendent difficile la mise en forme. Seule une étude approfondie dédiée au choix du polymère liant et des surfactants pour le système traité pourrait déboucher sur la réalisation d'une fibre

(ii) La mise en forme par extrusion et séchage de solutions concentrées en polymère et chargées de poudres céramiques a été étudiée en collaboration avec la société Rhovyl. Des filaments chargés à hauteur de 50% volumique en SiC ont été réalisés. Ceux-ci présentent une section irrégulière, en forme de haricot. En l'absence de mise en tension régulière lors de leur préparation, ces fibres présentent des diamètres très variables (de 50 à 150 micromètres).

(iii) La méthode la plus originale consiste en l'extrusion et la coagulation en phase aqueuse d'un polymère hydrosoluble contenant des poudres céramiques. Cette démarche a été mise au point en collaboration avec le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP). Suite à une étude paramétrique concernant les mélanges à filer, des fibres contenant environ 50% volumique ont également pu être réalisées. Celles-ci présentent une section presque circulaire et un diamètre de l'ordre de 50 à 100 micromètres. Bien que des améliorations soient encore à apporter pour réduire le diamètre des fibres, cette voie est prometteuse.

Le traitement à haute température de ces fibres a permis de mettre en valeur la différence majeure de comportement au frittage entre les matériaux modèles massifs (pastilles) et les fibres. Le SiC contenu dans ces dernières étant situé majoritairement en surface, les phénomènes de sublimation du silicium jusqu'ici négligés prennent une importance capitale. En effet, les fibres traitées selon les paramètres appliqués pour les matériaux massifs voient tout leur silicium se sublimer, équilibre d'autant plus déplacé vers la sublimation que le four de traitement est grand vis-à-vis de la quantité minime de fibres traitées.

Pour cela, un four de traitement thermique dédié aux fibres a été développé. Celui-ci permet par ailleurs d'atteindre des vitesses de montée en température extrêmement élevées, de l'ordre de 1000 °C/min. Bien qu'apportant une avancée non négligeable pour le traitement des fibres, le départ de silicium est toujours présent en quantité importante. A ce jour, aucune fibre n'a pu être densifiée complètement.

Les perspectives de ce travail concernent essentiellement la mise en forme et le frittage de fibres.

La formation d'une gaine préalablement au frittage semble tout d'abord un pré-requis indispensable pour éviter la décomposition du SiC et le collage des fibres entre elles. Des études sont actuellement en cours sur le frittage des fibres grâce à ce procédé.

Par ailleurs, l'élaboration par extrusion et coagulation en phase aqueuse d'un polymère hydrosoluble contenant des poudres devra être fiabilisée. En effet, sa mise en œuvre conduit actuellement à la formation de fibres dont les longueurs demeurent courtes (de l'ordre de la dizaine de centimètres) en raison de ruptures liées à la mauvaise répartition ponctuelle du PVA.

De plus, les fibres actuellement élaborées présentent des diamètres relativement importants comparativement aux fibres commerciales. Des méthodes d'étirage devront ainsi être mises en place de façon à ramener le diamètre des fibres à des tailles plus exploitables.

Néanmoins, ce procédé ouvre la voie à un large panel de poudres susceptibles de se substituer au carbure de silicium. Des fibres céramiques à base de carbure de bore, de nitride de silicium, etc... peuvent dès lors être imaginées.

De même, la mise au point de fibres de SiC, accompagné d'ajouts de frittage permettant la densification à plus basse température (exemple : Al_2O_3 , Y_2O_3), représenterait une solution alternative pour des applications moins exigeantes que le domaine nucléaire (aéronautique, ...). Par ailleurs, l'application de températures de frittage plus basses devrait permettre d'éviter la sublimation du silicium qui constitue l'obstacle principal rencontré.

Références bibliographiques

- [Abram et al., 2008] Abram T., Ion S. Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science. *Energy Policy*, Vol. 36, pp 4323–4330, 2008.
- [Alliegro et al, 1956] Alliegro R.A., Coffin L.B., Tinklepaugh J.R. Pressure-sintered silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 39(11), pp 386-389, 1956.
- [Antis et al, 1981] Antis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurement. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 64 (9), pp 533-538, 1981.
- [Balat et al, 1992] Balat B., Flamant G., Male G., Pichelin G. Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen. *J. Mater. Sci.*, Vol. 27, pp 697-703, 1992.
- [Balat, 1996] Balat B. Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 16, pp 55-62, 1996.
- [Balbo et al, 2007] Balbo A., Sciti D., Costa A.L., Bellosi A. Effects of powder processing on colloidal and microstructural characteristics of β -SiC powders. *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 103, pp 70-77, 2007.
- [Bauer et al, 2002] Bauer W., Knitter R., Emde A., Bartelt G., Göhring D., Hansjosten E. Replication techniques for ceramic microcomponents with high aspect ratios. *Microsystem Technologies*, Vol. 9, pp 81-86, 2002.
- [Benyagoub, 2006] Benyagoub A. Phase transformations in oxides induced by swift heavy ions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, Vol. 245, pp 225-230, 2006.
- [Berger et al, 1998] Berger M.-H., Hocher N., Bunsell A.R. Microstructure and high temperature mechanical behavior of new polymer derived SiC based fibers. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 19 (3), pp 39-46, 1998.
- [Bernache-Assolant et al, 2005] Bernache-Assolant D., Bonnet J.-P. Frittage : Aspects physico-chimiques – Partie 2 : frittage en phase liquide. *Techniques de l'Ingénieur*, AF 6 621, 2005.

- [Bernache-Assolant, 2009]** Bernache-Assolant D. Description microscopique du frittage en phase solide. Dans : *Science & technologies céramiques*. Fantozzi G., Le Gallet S., Nièpce J.-C. EDP sciences, 2009.
- [Bertrand, 1998]** Bertrand S. Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphase nanoséquencées (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n. *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I*, n°1927, 1998.
- [Biernacki et al, 1997]** Biernacki J., Venkateswaran V. Scaling technology for production of continuous ceramic fiber. *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, Vol. 18 (3), pp 73-85, 1997.
- [Bind et al, 1975]** Bind J.M., Biggers J.V. Hot-pressing of silicon carbide with 1% boron carbide addition. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 58 (7-8), pp 304-306, 1975.
- [Binner et al, 1998]** Binner J.G.P., Fernie J.A., Whitaker P.A., Cross T.E. The effect of composition on the microwave bonding of alumina ceramics. *J. Mater. Sci.*, Vol. 33, pp 3017-3029, 1998.
- [Biswas, 2009 (1)]** Biswas K. Solid state sintering of SiC-ceramics. *Mat. Res. Forum*, Vol. 624, pp 71-89, 2009.
- [Biswas, 2009 (2)]** Biswas K. Liquid phase sintering of SiC-ceramics. *Mat. Res. Forum*, Vol. 624, pp 91-108, 2009.
- [Blomm, 1998]** Blomm E.E. The challenge of developing structural materials for fusion power system. *J. Nucl. Mater.*, Vol. 258-263, pp 7-17, 1998.
- [Blundell et al, 2006]** Blundell S.J., Blundell K.M. Concepts in thermal physics. *Oxford press*, 2006.
- [Bodet et al, 1996]** Bodet R., Jia N., Tressler R. E. Microstructural Instability and the Resultant Strength of Si-C-O (Nicalon) and Si-N-C-O (HPZ) Fibres. *J. Eur. Ceram. Soc.* , Vol. 16 (6), pp 653-664, 1996.
- [Bocker et al, 1979]** Bocker W., Landfermann H., Hausner H. Sintering of alpha silicon carbide with additions of aluminum. *Powder Met. Int.*, Vol. 11 (2), pp 83-85, 1979.
- [Bolt et al, 1989]** Bolt J.D., Dinh S.M., Silverman L.A. Silicon carbide fibers and a process for preparing them. *European Patent*, 0, 341, 025, 1989.
- [Bonnet et al, 2005]** Bonnet J.P., Bernache-Assolant D. Frittage : Aspects physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide. *Techniques de l'Ingénieur*, AF 6 620, 2005.

- [Bothara, 1997]** Bothara M.G. Sintering of Nanocrystalline Silicon Carbide in Plasma Pressure Compaction System. *Thèse de doctorat de l'Université de l'Oregon*, 1997.
- [Brosnan et al, 2003]** Brosnan K., Messing G., Agrawal D. Microwave sintering of slumina at 2.45 GHz. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 86 (8), pp 1307-1312, 2003.
- [Bunsell et al, 2000]** Bunsell A. R., Berger M.-H. Fine diameter ceramic fibres. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 20 (13), pp 2249-2260, 2000.
- [Bunsell et al, 2006]** Bunsell A.R., Piant A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibers. *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, pp 823-839, 2006.
- [Cabrero, 2009]** Cabrero J. Amélioration de la conductivité thermique des composites à matrice céramique pour les réacteurs de 4^{ème} génération. *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I*, 2009.
- [Cambaz, 2007]** Cambaz Z.G. Formation of Carbide Derived Carbon Coatings on SiC. *Thèse de doctorat de l'université de Drexel*, 2007.
- [Cannon et al., 1953]** Cannon H.S., Lenel F.V. Some Observations on the Mechanism of Liquid Phase Sintering. *Plansee Proceedings*, pp 106-111, 1952.
- [Cao et al., 1996]** Cao J.J., Moberlychan W.J., De Jonghe L.C., Gilbert C.J., Ritchie R.O. In situ toughened silicon carbide with Al-B-C additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 79 (2), pp 461-469, 1996.
- [Carre et al, 2007]** Carre F., Renault C. Réacteurs nucléaires du futur. *Techniques de l'Ingénieur*, BN 3 230, 2007.
- [CEA/DEN, 2006]** Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz. Monographie CEA/DEN, 2006.
- [Chen et al., 2003]** Chen L., Behlau G., Gogotsi Y., McNallan M.J. Carbide derived carbon (CDC) coatings for Tyranno ZMI SiC fibers. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol. 24, pp 57-62, 2003.
- [Chollon et al, 1997 (1)]** Chollon G., Pailler R., Naslain R., Laanani F., Monthioux M., Olry P. Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon). *J. Mat. Sci.* , Vol. 32 (2), pp 327-347, 1997.
- [Chollon et al, 1997 (2)]** Chollon G., Pailler R., Naslain R., Olry P. Correlation between microstructure and mechanical behaviour at high temperatures of a SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon). *J. Mat. Sci.*, Vol. 32 (5), pp 1133-1147, 1997.

- [Christin, 2002]** Christin F. Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites. *Adv. Eng. Mater.*, Vol. 4 (12), pp 903-912, 2002.
- [Clefs CEA, 2007]** Clefs CEA « Systèmes nucléaires du futur Génération IV ». Cléf N° 55, ISSN 0298-6248, 2007.
- [Clegg, 2000]** Clegg J. Role of carbon in the sintering of boron-doped silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83 (5), pp 1039-1043, 2000.
- [Clemens, 2007]** Clemens F. Thermoplastic extrusion for ceramic bodies. In : Extrusion in ceramics, Engineering materials and processes, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [Crette, 2006]** Crette J.P. Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium. Techniques de l'Ingénieur, BN 3 170, 2006.
- [Curtin et al, 1994]** Curtin W.A., Netravali A.N., Park J.M. Strength distribution of Carborundum polycrystalline SiC fibres as derived from the single-fibre-composite test. *J. Mater. Sci.*, Vol. 29, pp 4718-4728, 1994.
- [Datta et al, 2002 (1)]** Datta M.S., Bandyopadhyay A.K., Chaudhuri B. Sintering of nano crystalline α silicon carbide doping with aluminium nitride, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 25 (2), pp 121-125, 2002.
- [Datta et al, 2002 (2)]** Datta M.S., Bandyopadhyay A.K., Chaudhuri B. Sintering of nano crystalline α silicon carbide doping with boron carbide, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 25 (3), pp 181-189, 2002.
- [David et al, 1997]** David P., Benazet J.D. Procédé de densification d'une structure poreuse avec circulation de précurseur original et dispositif associé. Brevet français n°97 029877, 1997.
- [Davies, 1957]** Davies J.T. A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent. *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. Proceedings of the International Congress of Surface Activity*, pp 426-438, 1957.
- [Davies et al, 1998]** Davies I.J., Ishikawa T., Suzuki N., Shibuya M., Hirokawa T., Gotoh J. Tensile and in Situ Fibre Properties of 3-D SiC/SiC-Based Composite Tested at Elevated Temperature in Vacuum and Air with and Without an Oxidation Protection System. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 19, pp 283-289, 1998.
- [Delcamp, 2008]** Delcamp A. Protection de fibres base SiC pour composites à matrice céramique. *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I*, 2008.

- [Delettrez, 2008]** Delettrez S. Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base Pyrocarbone ou carbure de silicium. *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I*, n° 3723, 2008.
- [Delhaes, 2002]** Delhaes P. Chemical vapour deposition and infiltration processes of carbon materials. *Carbon*, Vol. 40 (5), pp 641-657, 2002.
- [Deshpande et al, 2001]** Deshpande S.A., Bhatia T., Xu H., Padture N.P., Ortiz A.L., Cumbra F.L. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC : Part II, Effects of planar defects and seeds in the starting powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 84 (7), pp 1585-1590, 2001.
- [Dong et al, 2001]** Dong S. M., Chollon G., Labrugère C., Lahaye M., Guette A., Bruneel J. Charaterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres. *J. Mat. Sci.* , Vol. 36, pp 2371-2381, 2001.
- [Droillard, 1993]** Droillard C. Elaboration et caracterisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencée C/SiC. *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I*, n° 913, 1993.
- [Drowart et al, 1958]** Drowart J., De Maria G., Inghram M.G. Thermodynamic study of SiC utilizing a mass spectrometer. *J. Chem. Phys.*, Vol. 29 (5), pp 1015-1021, 1958.
- [Enomoto et al, 1980]** Enomoto R., Tanaka H., Hara K. Method of producing a silicon carbide sintered body. *U.S. Patent*, 4, 238, 434, 1980.
- [Ermer et al, 2001]** Ermer E., Wieslaw P., Ludoslaw S. Influence of sintering activators on structure of silicon carbide. *Solid State Ionics*, Vol. 141, pp 523-528, 2001.
- [Eyglunent, 1997]** Eyglunent B. Manuel de thermique, théorie et pratique (2^{ème} édition revue et augmentée). *Hermes Science Publications*, 1997.
- [Fantozzi, 2009]** Fantozzi G. Introduction générale aux céramiques. In : *Science & technologies céramiques*. Fantozzi G., Le Gallet S., Nièpce J.-C. EDP sciences, 2009.
- [Frechette et al, 1987]** Frechette F.J., Boecker W.D.G., McMurtry C.H., Kasprzyk M.R. Non-oxide sintered ceramic fibers. *U.S. Patent*, 4, 908, 340, 1987.
- [Frechette et al, 1991]** Frechette F., Dover B., Venkateswaran V., Kim J. High temperature continous sintered SiC fiber for composite applications. *Ceram. Eng. Sci.*, Vol. 12, pp 992-1006, 1991.
- [Frechette et al, 1994]** Frechette F.J., Storm R.S., Venkateswaran V., Andrejcak M.J., Kim J.J. Process for making silicon carbide ceramic fibers. U.S. Patent 5, 354, 527, 1994.
- [German, 1996]** German R.M. Sintering theory and practice. *John Wiley and sons*, New-York, 1996.

- [German et al, 2009] German R.M., Suri P, Park S.J. Review: liquid phase sintering. *J. Mater. Sci.*, Vol. 44, pp 1–39, 2009.
- [Gogotsi et al, 2001] Gogotsi Y., Welz S., Ersoy D.A., McNallan M.J. Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure. *Nature*, Vol. 411, pp 283-287, 2001.
- [Goldstein et al, 2002] Goldstein A., Kaplan W.D., Singurindi A. Liquid assisted sintering of SiC powders by MW (2.45 GHz) heating. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 22, pp 1891-1896, 2002.
- [Golecki et al, 1995] Golecki I., Morris R.C., Narasimhan D., Clements N. Rapid densification of carbon/carbon by thermal-gradient chemical vapor infiltration. Proceedings of the 14th annual conference on advanced ceramics, Materials and structure, Cocoa beach, American ceramic society, pp 315-322, 1995.
- [Gourbeyre, 2000] Gourbeyre C. Caractérisation et modélisation de couches minces de 3C-SiC sur Si pour applications aux microsystèmes en environnements sévères. *Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, n° 00 ISAL 108, 2000.
- [Greskovich et al, 1976] Greskovich C., Rosolowski J.H. Sintering of Covalent Solids. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 59, pp 336-43, 1976.
- [Gu et al, 1999] Gu H., Shinoda Y. Detection of boron segregation to the grain boundaries in silicon carbide by spatially resolved electron energy-loss spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82 (2), pp 469-472, 1999.
- [Gugel et al, 1972] Gugel E., Kieffer R., Leimer G., Ettmayer P. Investigations in the ternary system boron – carbon – silicon. *Ber. der Deut. Keram. Ges.*, Vol. 49 (2), pp 41-46, 1972.
- [Gugel, 1985] Gugel E. Zum Sintern von Siliziumcarbid. *Ceram. Forum Int.*, Vol. 62 (2), pp 89-91, 1985.
- [Gupte et al, 1990] Gupte S.M., Tsamopoulos J.A. Forced-flow chemical vapor infiltration of porous ceramic materials. *J. Electrochemical Soc.*, Vol. 137 (11), pp 3675 – 3682, 1990.
- [Hagège, 1998] Hagège R. Filage textile. *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3740, 1998.
- [Hamminger, 1989] Hamminger R. Carbon inclusions in sintered silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72 (9), pp 1741-1744, 1989.
- [Hanemann et al, 2007] Hannemann T., Honnef K., Hausselt J. Process chain development for the rapid prototyping of microstructural polymer, ceramic and metal parts : composite flow behaviour

optimisation, replication via reaction moulding and thermal postprocessing. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, Vol. 33, pp 167-175, 2007.

[Hanemann et al, 2009] Hannemann T., Honnef K. Rheological investigations on the flow behavior of polymer-microsized iron powder composites. *Polym. Compos.*, Vol. 30 (8), pp 1114-1118, 2009.

[Hansen et al, 1992] Hansen J.D., Rusin R.P., Teng M.-H., Johnson D.L. Combined-stage sintering model. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75 (5), pp 1129-1135, 1992.

[Hase et al, 1980] Hase T., Suzuki H. Initial-stage sintering of β -silicon carbide with concurrent boron and carbon additions. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 88 (5), pp 258-264, 1980.

[Haussonne et al, 2005] Haussone J.-M., Barton J.L., Bowen P., Carry C.P. *Traité des Matériaux : Tome 16, Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration. Presses polytechniques et universitaires romandes*, 2005.

[Herring, 1950] Herring C. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena. *J. Appl. Phys.*, Vol. 21, pp 301-303, 1950.

[Heuer et al, 1978] Heuer A.H., Fryburg G.A., Ogbuji L.U., Mitchell T.E., Shinozaki S. $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in polycrystalline SiC: I, microstructural aspects. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 61, pp 406-412, 1978.

[Hillig, 1988] Hillig W.B. Melt Infiltration Approach to Ceramic Matrix Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71 (), pp C96-99, 1988.

[Hinoki et al, 2002] Hinoki T., Snead L.L., Katoh Y., Hasegawa A., Nozawa T., Kohyama A. The effect of high dose/high temperature irradiation on high purity fibers and their silicon carbide composites. *J. Nucl. Mater.*, Vol. 307-311, pp 1157-1162, 2002.

[Hon et al, 1979] Hon M.H., Davis R.F. Self diffusion of C14 in polycrystalline beta SiC. *J. Mater. Sci.*, Vol. 14, pp 2411-2421, 1979.

[Hon et al, 1980] Hon M.H., Davis R.F., Newbury D.E. Self diffusion of Si-30 in polycrystalline beta SiC. *J. Mater. Sci.*, Vol. 15, pp 2073-2080, 1980.

[Houdayer et al, 1981] Houdayer M., Spitz J., Van D.T. Procédé de densification d'une structure poreuse. Brevet français n°81 22163, 1981.

[Hunter, 1989] Hunter R.J. Foundations of Colloid Science, vol. 1, *Oxford Univ. Press*, Oxford. 1989.

[Inomata, 1982] Inomata Y. Free energy theory of the initial sintering of solids, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. **90**, pp 527–537, 1982

[Interrante et al, 1995] Interrante L.V., Whitmarsh C.W., Sherwood W. Fabrication of SiC matrix composites using a liquid polycarbosilane as the matrix source. Dans : High temperature ceramic matrix composites II. *Ceram. Trans.*, Vol. 58, pp 111-118, 1995.

[Ishikawa, 2000] Ishikawa H. Recent advances in Nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon type S. *Ann. Chi. Sci. Mat.*, Vol. 25, pp 523-528, 2000.

[Ishikawa, 2006] Ishikawa H. Development of high performance SiC fibers derived from polycarbosilane using electron beam irradiation curing – A review. *J. Ceram. Soc. Jap.*, Vol. 114 (6), pp 455-460, 2006.

[Ivzenkho et al, 2009] Ivzhenko V.V., Novikov N.V., Sarnavskaya G.F., Popov V.A., Loshak M.G., Aleksandrova L.I. A study of elastic aftereffect in injection casting of thermoplastic feedstocks based on SiC, AlN, WC powders and its influence on mechanical properties of the workpiece material. *J. Superhard Mater.*, Vol. 31, pp 35-41, 2009.

[Jepps et al, 1981] Jepps N.W., Page T.F. The 6H to 3C ‘Reverse’ Transformation in Silicon Carbide Compacts. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 64 (12), pp 177-178, 1981

[Johnson et al, 1988] Johnson S., Brittain R., Lamoreaux R., Rowcliffe D. Degradation mechanisms of silicon carbide fibers. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71 (3), pp 132-135, 1988.

[Jud et al, 2005] Jud E., Huwiler C.B., Gauckler L.J. Sintering analysis of undoped and cobalt oxide doped ceria solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 88 (11), pp 3013-3019, 2005.

[Kaneko et al, 1999] Kaneko K., Yoshiya M., Tanaka I., Tsurekawa S. Chemical bonding of oxygen in intergranular amorphous layers in high-purity β -SiC ceramics. *Acta. Mater.*, Vol. 47 (4), pp 1281-1287, 1999.

[Kass et al, 1997] Kass M.D., Caughman J.B.O., Forrester S.C., Akerman A. Microwave versus conventional sintering of silicon carbide tiles. OSTI, ORNL/TM-13439, 1997.

[Katoh et al, 2002 (1)] Katoh Y., Kohyama A., Dong S.-M., Hinoki T., Kai J.J. Microstructure and properties of liquid phase sintered SiC/SiC composites. *Ceram. Eng. Proc.*, Vol. 23 (3), pp 363-370, 2002.

- [**Katoh et al, 2002 (2)**] Katoh Y., Dong S.-M., Kohyama A. A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications. *Ceram. Trans.*, Vol. 144, pp 77-86, 2002.
- [**Katz, 1992**] Katz J.D. Microwave sintering of ceramics. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Vol. 22, pp 153-170, 1992.
- [**Keller et al, 1976**] Keller J.B., Rubinow S.I. Slender-body theory for slow viscous flow. *J. Fluid Mech.*, Vol. 75, pp 705-714, 1976.
- [**Kim et al, 1997**] Kim Y.-W., Mitomo M., Hirotsuru H. Microstructural development of silicon carbide containing large seed grains. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80 (1), pp 99-105, 1997.
- [**Kim et al, 1999 (1)**] Kim Y.-W., Mitomo M. Fine-grained silicon carbide ceramics with oxynitride glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82 (10), pp 2731-2736, 1999.
- [**Kim et al, 1999 (2)**] Kim J.-Y., Kim Y.-W., Lee J.-G., Cho K.-S. Effect of annealing on mechanical properties of self-reinforced alpha silicon carbide. *J. Mat. Sci.*, Vol. 34, pp 2325-2330, 1999.
- [**Kim et al, 2006**] Kim Y.-W., Lee Y.-I., Mitomo M. Sinterability of nano-sized silicon carbide powders. *J. Ceram. Soc. Jap.*, Vol. 114 (8), pp 681-685, 2006.
- [**Kistler-de Coppi et al, 1986**] Kistler-De Coppi P.A., Richarz W. Phase transformation and grain growth in silicon carbide powders. *Int. J. High Tech. Ceram.*, Vol. 2, pp 99-113, 1986.
- [**Kovyrshin, 2005**] Kovyrshin V.G. Liberation of helium in the heating of irradiated boron carbide. *At. Energ.*, Vol. 53 (2), pp 570-571, 2005.
- [**Krenkel, 2001**] Krenkel W. Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSI-process). *Proceedings of the Ceramic Engineering and Science*, Vol. 22 (3), Am. Ceram. Soc., pp 443-454, 2001.
- [**Kriegesman et al, 1986**] Kriegesman J., Hunold K., Lipp A., Reinmuth K., Schwetz K. Shaped polycrystalline silicon carbide articles and isostatic hot-pressing process. U.S. Patent, 4, 564, 601, 1986.
- [**Kuang et al, 1997**] Kuang X., Carotenuto G., Nicolais L. A review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures. *Adv. Perf. Mat.*, Vol. 4, pp 257-274, 1997.
- [**Kueck et al, 2008**] Kueck A.M., De Jonghe L.C. Two-stage sintering inhibits abnormal grain growth during β to α transformation in SiC. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 28, pp 2259-2264, 2008.

- [Laffon et al, 1989]** Laffon C., Flank A.M., Lagarde P., Laridjani M., Hagege R., Olry P. Cotteret J., Dixier J., Miquel J.L., Hommel H., Legrand A.P. Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods. *J. Mat. Sci.* , Vol. 24, pp 1503-1512, 1989.
- [Laforêt, 2009]** Laforêt A. Rupture différée en fatigue statique aux très hautes températures (800° - 1300°) des fils Hi-Nicalon, des composites Hi-Nicalon/Type PyC/SiC et des composites Hi-Nicalon/Type PyC/B₄C. *Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I*, 2009.
- [Lamon, 2005]** Lamon J. Les composites à matrice céramique. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, pp 541-546, 2005.
- [Lange, 1975]** Lange F.F. Hot-pressing behaviour of silicon carbide powders with additions of aluminium oxide. *J. Mat. Sci.*, Vol. 10 (2), pp 314-320, 1975.
- [Lee et al, 2004]** Lee Y.-I., Kim Y.-W., Mitomo M. Microstructure stability of fine-grained silicon carbide ceramics during annealing. *J. Mater. Sci.*, Vol. 39, pp 3613-3617, 2004.
- [Lee et al., 2006]** Lee A., Zhu R., McNallan M., Kinetics of conversion of silicon carbide to carbide derived carbon. *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 18, pp 1763-1770, 2006.
- [Leriche, 1986]** Leriche A. Influence des paramètres d'élaboration de composites mullite-zircone sur leur microstructure. *Thèse de doctorat de l'université de Mons*, 1986.
- [Leriche, 2009]** Leriche A. Maîtrise des microstructures, des nanostructures. Dans : *Science & technologies céramiques*. Fantozzi G., Le Gallet S., Nièpce J.-C. EDP sciences, 2009.
- [Le Poche, 2003]** Le Poche H. Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse. *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I*, n°2657, 2003.
- [Li et al, 1998]** Li J.-F., Kawasaki A., Watanabe R. Hot isostatically pressed SiC-AlN powder mixtures: Effect of milling on solid-solution formation and related properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81 (6), pp 1445-1452, 1998.
- [Lipowitz et al, 1997]** Lipowitz J., Rabe J.A., Zangvil A., Yu Y. Structure and properties of SyrlamicTM silicon carbide fiber : a polycrystalline stoichiometric β-SiC composition. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 18 (3), pp 147-157, 1997.
- [Lucas, 2009]** Lucas A. Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone. *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I*, 2009.

- [Luthra et al, 1993]** Luthra K.L., Singh R.N., Brun M.K. Toughened silcomp composites – Process and preliminary properties. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 72 (7), pp 79-85, 1993.
- [Maddrell, 1987]** Madrell E.R. Pressureless sintering of silicon carbide. *J. Mater. Sci. Let.*, Vol. 6, pp 486-488, 1987.
- [Magnani et al, 2001]** Magnani G., Beltrami G., Minoccari G.L., Pilotti L. Pressureless sintering and properties of α SiC-B₄C composite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 21, pp 633-638, 2001.
- [Mah et al, 1984]** Mah T., Hecht N., Mc Cullum D., Hoenigman J., Kim K., Katz A., Lipsitt H.A. Thermal stability of SiC fibres (Nicalon®). *J. Mat. Sci.*, Vol. 19 (4), pp 1191-1201, 1984.
- [Maître et al, 2008]** Maitre A., Vande Put A., Laval J.P., Valette S., Trolliard G. Role of boron on the spark plasma sintering of an α -SiC powder. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 28, pp 1881-1890, 2008.
- [Mandal et al, 2001]** Mandal S., Dhargupta K., Ghatak S. Gas pressure sintering of SiC-AlN composites in nitrogen atmosphere. *Ceram. Int.*, Vol. 28 (2), pp 145-151, 2001.
- [Marinel, 2002]** Marinel S. Microwave processing of materials: From fundamental aspects to a practical approach. *Recent Research Developments in Materials Science & Engineering*. Vol. 1, pp 163-176, 2002.
- [Mazerat, 2011]** Mazerat S. Durée de vie de fibres de renforts pour composites SiC/SiC à T < 900 °C : augmentation de la durée de vie et corrélation avec la réactivité chimique. *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I*, 2011.
- [Mengeot et al, 2007]** Mengeot C., Guizard B., Poissonnet S., Boulanger L., Le Flem M., Guillard F., Ténégal F. Frittage par compression isostatique à chaud (CIC) et spark plasma sintering (SPS) de nanoparticules en carbure de silicium (SiC) synthétisées à échelle pilote par pyrolyse laser. *Matériaux & Techniques*, pp 289-296, 2007.
- [Mercader, 2010]** Mercader C., Filage continu de fibres de nanotubes de carbone : de la solidification aux propriétés finales. *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I*, n°4095, 2010.
- [Merz et al, 2004]** Merz L., Rath S., Piotter V., Ruprecht R., Hausselt J. Powder injection molding of metallic and ceramic microparts. *Microsystem Technology*, Vol. 10, pp 202-204, 2004.
- [Mitchell et al, 1978]** Mitchell T.E., Ogbuji L.U., Heuer A.H. $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in polycrystalline SiC: II, interfacial energetics. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 61, pp 412-413, 1978.

[Muehlhoff et al, 1986] Muehlhoff L., Choyke W.J., Bozack M.J., Yates J.T. Comparative Electron Spectroscopic Studies of Surface Segregation on SiC(0001) and SiC(000-1). *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, pp 2842-2853, 1986.

[Munir et al, 2006] Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, pp 763-777, 2006.

[Nader et al, 1999] Nader M., Aldinger F., Hoffmann M.J. Influence of the α/β phase transformation on microstructural development and mechanical properties of liquid phase sintered silicon carbide. *J. Mat. Sci.*, Vol. 34, pp 1197-1204, 1999.

[Naslain, 1998] Naslain R. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites. *Composites Part A*, Vol. 29A, pp 1145-1155, 1998.

[Naslain et al, 2003] Naslain R., Christin F. SiC-matrix composite materials for advanced jet engines. *MRS Bulletin*, pp 654-658, 2003.

[Naslain, 2004] Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 64, pp 155-170, 2004.

[Naslain, 2005 (1)] Naslain R. SiC-matrix composites: Nonbrittle ceramics for thermostructural application. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Vol. 2 (2), pp 75-84, 2005.

[Naslain, 2005 (2)] Naslain R. Recent advances in the field of ceramic fibers and ceramic matrix composites. *J. Phys. IV France*, Vol. 123, pp 3-17, 2005.

[Nickel, 1992] Nickel K.G. The role of condensed silicon monoxide in the active-to-passive oxidation transition of silicon carbide. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 9, pp 3-8, 1992.

[Noda et al, 2001] Noda T., Kohyama A., Katoh Y. Recent progress of SiC-fibers and SiC/SiC composites for fusion applications. *Physica scripta*, Vol. 91, pp 124-129, 2001.

[Novak et al, 2006] Novak S., Mejak K., Drazic G. The preparation of LPS SiC-fibre-reinforced SiC ceramics using electrophoretic deposition. *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, pp 8093-8100, 2006.

[Novak et al, 2007] Novak S., Kovac J., Drazic G., Ferreira J.M.F., Quaresma S. Surface characterisation and modification of submicron and nanosized silicon carbide powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 27, pp 3545-3550, 2007.

[Nowotny, 1954] Nowotny H. Si-Mo-C Phase Diagram. *ASM Alloy Phase Diagrams Center*. Villars P., Okamoto H., Cenzual K., 2006.

[Ofori et al, 1997] Ofori J.Y., Sortirchos V. Optimization of chemical vapor infiltration processes. *Electrochem. Soc.*, pp 1409-1416, 1997.

[Ogbuji et al, 1981 (1)] Ogbuji L.U., Mitchell T.E., Heuer A.H. $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in polycrystalline SiC: III, the thickening of α plates. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 64 (2), pp 91-99, 1981.

[Ogbuji et al, 1981 (2)] Ogbuji L.U., Mitchell T.E., Heuer A.H., Shinozaki S. The $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in polycrystalline SiC: IV, a comparison of conventionally sintered, hot-pressed, reaction sintered, and chemically vapor-deposited samples. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 64 (2), pp 100-105, 1981.

[Okamura et al, 2006] Okamura K., Shimoo T., Suzuya K., Suzuki K. SiC-based fibers prepared via organic-to-inorganic conversion process – A review. *J. Ceram. Soc. Jap.*, Vol. 114 (6), pp 445-454, 2006.

[Ortiz et al, 2002] Ortiz A.L., Bhatia T., Padture N.P. Microstructural evolution in liquid-phase sintered SiC: Part III, effect of nitrogen-gas sintering atmosphere. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85 (7), pp 1835-1840, 2002.

[Osborne et al, 1998] Osborne M.C., Hubbard C.R., Snead L.L., Steiner D. Neutron irradiation effects on the density, tensile properties and microstructural changes in Hi-NicalonTM and SylramicTM SiC fibers. *J. Nucl. Mater.*, Vol. 253, pp 67-77, 1998.

[Ozawa et al, 2007] Ozawa K., Nozawa T., Katoh Y., Hinoki T., Kohyama A. Mechanical properties of advanced SiC/SiC composites after neutron irradiation. *J. Nucl. Mater.*, Vol. 367-370, pp 713-718, 2007.

[Padture, 1994] Padture N.P. In situ toughened silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 77 (2), pp 519-523, 1994.

[Pailler et al, 2005] Pailler R., Lamon J., Guette A., Sauder C., Martin-Litas I. Les fibres céramiques non oxydes. relations entre nanostructure ou composition et propriétés. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, Vol. 30 (6), pp 565-578, 2005.

[Parker et al, 1961] Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *J. Appl. Phys.*, Vol. 32, pp 1679-1684, 1961.

- [Porte et al, 1989]** Porte L., Sartre A. Evidence for a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fibre. *J. Mat. Sci.*, Vol. 24, pp 271-275, 1989.
- [Poulin et al, 2004]** Poulin P., Badaire S., Zakri C., Maugey M.M.-T. Procédé d'obtention de fibres à haute teneur en particules colloïdales et fibres composites obtenues. *F.R. patent*, 2 854 409, 2004.
- [Presser et al, 2011]** Presser V., Heon M., Gogotsi Y. Carbide-derived carbons – From porous networks to nanotubes and graphene. *Adv. Func. Mater.*, Vol. 21, pp 810-833, 2011.
- [Prochazka, 1974]** Prochazka S. The role of boron and carbon in the sintering of silicon carbide. P. Propper (Ed.), Special Ceramics, British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, pp 171-182, 1974.
- [Prochazka et al, 1975]** Prochazka S., Scanlan R.M. Effect of boron and carbon on sintering of SiC. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 58, pp 72, 1975.
- [Pujar et al, 1995]** Pujar V.V., Cawley J.D. Effect of stacking faults on the X-ray diffraction profiles of β -SiC powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 78 (3), pp 774-782, 1995.
- [Quinard, 2008]** Quinard C. Expérimentation, modélisation et simulation dans le domaine de l'élaboration de micro-composants injectés à partir de poudres. *Thèse de doctorat de Franche-Comté*, 2010.
- [Ray et al, 2008]** Ray D.A., Kaur S., Cutler R.A. Effect of additives on the activation energy for sintering of silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 91 (4), pp 1135-1140, 2008.
- [Ruh et al, 1982]** Ruh R., Zangvil A. Composition and properties of hot-pressed SiC-AlN solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 65 (5), pp 260-265, 1982.
- [Sadiki et al, 2010]** Sadiki N., Florian P., Vaills Y., Massiot D., Coutures J.-P. Comportement à la cristallisation et approches structurales des verres aluminosilicatés de terres rares (Ln = La, Y et Sc). *Matériaux & Techniques*, Vol. 98, pp 409-421, 2010.
- [Sakurada, 1985]** Sakurada I., Polyvinyl Alcohol Fibers. International Fiber Science and Technologies Series 6. 1985.
- [Savary, 2011]** Savary E. Apport du chauffage par micro-ondes à l'élaboration de matériaux fonctionnels. *Thèse de doctorat de l'université de Caen Basse Normandie*, 2011.
- [Sauder et al, 2009]** Sauder C., Lamon J., Brusson A. Mechanical behavior and structural characterization of minicomposites SiC/SiC based on HiNicalonS & SA3 reinforcement. *33rd*

International Cocoa Beach Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites January, pp 18-33, 2009.

[Schneider et al, 1998] Schneider B., Guette A., Naslain R., Cataldi M., Costecalde A. A theoretical and experimental approach to the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide: Experiments at high temperatures and low total pressures. *J. Mater. Sci.*, Vol. 33 (2), pp 535-547, 1998.

[Searcy, 1985] Searcy A.W. Driving force for sintering of particles with anisotropic surface energies. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 68 (10), pp c-267-c268, 1985.

[Sha et al, 2007] Sha J.J., Hinoki T., Kohyama A. Microstructural characterization and fracture properties of SiC-based fibers annealed at elevated temperatures. *J. Mater. Sci.*, Vol. 42, pp 5046-5056, 2007.

[Shcherback et al, 2005] Shcherback V.I., Tarasikov V.P., Bykov V.N., Rudenko V.A. Radiation damage in neutron irradiated boron carbide. *At. Energ.*, Vol. 60 (3), pp 227-230, 2005.

[She et al, 2001] She J.H., Ueno K. Densification behavior and mechanical properties of pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina and yttria additions. *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 59 (2), pp 139-142, 1999.

[Shinozaki et al, 1985] Shinozaki S., Williams R.M., Juterbock B.N., Donlon W.T., Hangas J., Peters C.R. Microstructural developments in pressureless-sintered β -SiC materials with Al, B, and C additions. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 64 (10), pp 1389-1393, 1985.

[Sigl et al, 1993] Sigl L.S., Kleebe H.-J. Core/Rim structure of liquid-phase sintered silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76 (3), pp 773-776, 1993.

[Singhal, 1976] Singhal S.C. Thermodynamic analysis of the high-temperature stability of silicon nitride and silicon carbide. *Ceramurgia*, Vol. 2, pp 123-130, 1976.

[Smoak, 1979] Smoak R.H. Pressureless sintering beryllium containing silicon carbide powder composition. U.S. Patent, 4, 172, 69, 1979.

[Snead et al, 2007] Snead L.L., Katoh Y., Connery S. Swelling of SiC at intermediate and high irradiation temperatures. *J. Nucl. Mater.*, Vol. 367-370, pp 677-684, 2007.

[Srinivasan et al, 1993] Srinivasan G.V., Venkateswaran V. Tensile strength evaluation of polycrystalline SiC fibers. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 14, pp 563-572, 1998.

- [**Stobierski et al, 2003 (1)**] Stobierski L., Gubernat A. Sintering of silicon carbide I. Effect of carbon. *Ceram. Int.*, Vol. 29, pp 287-292, 2003.
- [**Stobierski et al, 2003 (2)**] Stobiersk L., Gubernat A. Sintering of silicon carbide II. Effect of boron. *Ceram. Int.*, Vol. 29, pp 355-361, 2003.
- [**Stutz et al, 1985**] Stutz D.H., Prochazka S., Lorenz J. Sintering and microstructure formation of β -Silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 68 (9), pp 479-482, 1985.
- [**Sugiyama et al, 1987**] Sugiyama K., Nakamura T. Pulse CVI of porous carbon. *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 6, pp 331-333, 1987.
- [**Suzuki et al, 2005 (1)**] Suzuki K., Sasaki M. Effects of sintering atmosphere on grain morphology of liquid-phase-sintered SiC with Al_2O_3 additions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 25, pp 1611-1618, 2005.
- [**Suzuki et al, 2005 (2)**] Suzuki K., Sasaki M. Microstructure and mechanical properties of liquid-phase-sintered SiC with AlN and Y_2O_3 additions. *Ceram. Int.*, Vol. 31, pp 749-755, 2005.
- [**Tajima et al, 1982 (1)**] Tajima Y., Kingery W.D. Solid solubility of aluminum and boron in silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 65 (2), pp C27-29, 1982.
- [**Tajima et al, 1982 (2)**] Tajima Y., Kingery W.D. Grain-boundary segregation in aluminium-doped silicon carbide. *J. Mater. Sci.*, Vol. 17, pp 2289-2297, 1982.
- [**Tanaka et al, 1985**] Tanaka H., Inomata Y., Hara K., Hasegawa H. Normal sintering of Al-doped β -SiC. *J. Mat. Sci. Let.*, Vol. 4, pp 315-317, 1985.
- [**Tanaka et al, 2003**] Tanaka H., Hirosaki N., Nishimura T. Sintering of silicon carbide powder containing metal boride. *J. Ceram. Soc. Jap.*, Vol 11 (12), pp 878-882, 2003.
- [**Tian et al, 1996**] Tian Q., Virkar A.V. Interdiffusion in SiC-AlN and AlN-Al₂OC systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79 (8), pp 2168-2174, 1996.
- [**Van Rijswijk et al, 1990**] Van Rijswijk W., Shanefield D. Effects of carbon as a sintering aid in silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73 (1), pp 148-149, 1990.
- [**Vargas-Gonzales, 2009**] Vargas-Gonzales L.R. Microstructural optimization of solid-state sintered silicon carbide. *Thèse, Georgia Institute of Technology*, 2009.
- [**Vassen et al, 1999**] Vassen R., Stover D. Processing and properties of nanograin silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82 (10), pp 2585-2593, 1999.

- [Vaughn et al, 1990] Vaughn W.L., Maahs H.G. Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73 (6), pp 1540-1543, 1990.
- [Vigolo et al, 2000] Vigolo B., Pénicaud A., Coulon C., Sauder C., Pailler R., Journet C., Bernier P., Poulin P. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science*, Vol. 290 (5495), pp 1331-1334, 2000.
- [Vigolo et al, 2002] Vigolo B., Poulin P., Lucas M., Launois P., Bernier P. Improved structure and properties of single-wall carbon nanotube spun fibers. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81 (7), pp 1210-1212, 2002.
- [Wang et al, 2006] Wang J., Binner J., Vaidhyanathan B. Evidence for the microwave effect during hybrid sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 89 (6), pp 1977-1984, 2006.
- [Weimer, 1992] Weimer A.W. Carbide, Nitride and Boride materials. Synthesis and processing. *Chapman & Hall*, 1992.
- [Williams et al, 1984] Williams R.M., Juterbock B.N., Peters C.R., Whalen T.J. Forming and sintering behavior of B- and C-doped α - and β -SiC. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 67 (4), pp c62-64, 1984.
- [Xu et al, 2001] Xu H., Bhatia T., Deshpande S.A., Padture N.P. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: Part I, Effect of starting powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 84 (7), pp 1578-1584, 2001.
- [Xu et al, 2002] Xu G.-F., Olorunyolemi T., Lloyd I.K., Wilson Jr O.C., Carmel Y. Microwave sintering of High Density, High Thermal Conductivity AlN. *J. Mater. Res.*, Vol. 17 (11), pp 2837-2845, 2002.
- [Xu et al, 2003 (1)] Xu G.-F., Olorunyolemi T., Carmel Y., Lloyd I.K., Wilson Jr O.C. Design and Construction of Insulation Configuration for Ultra-High-Temperature Microwave Processing of Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 86 (12), pp 2082-2086, 2003.
- [Xu et al, 2003 (2)] Xu G.-F., Olorunyolemi T., Lloyd I.K., Wilson Jr O.C., Carmel Y. Microwave Sintering of AlN-TiB₂ Composite with High Thermal Conductivity. *J. Mater. Res.*, Vol. 18 (1), pp 66-76, 2003.
- [Yajima et al, 1975] Yajima S., Hayashi J., Omori M. Silicon carbide fibre made by thermal decomposition of organosilicon polymer. *Chem. lett.*, Vol. 31, pp 931-934, 1975.
- [Yang et al, 1992] Yang X. Jiang D., Tan S., Guo J. Kinetics and mechanism of pressureless sintering of β -Silicon Carbide (β -SiC). *Wuji Cailiao Xuebao*, Vol. 7 (1), pp 25-31, 1992.

- [Yano, 2003]** Yano T. Structures of dislocation loops in some ceramics induced by fast neutron irradiation. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 111 (3), pp 155-161, 2003.
- [Ye et al, 2008]** Ye H., Liu X.Y., Hong H. Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding – A review. *J. Mater. Proc. Tech.*, Vol. 200, pp 12-24, 2008.
- [Yoon et al, 2010]** Yoon H.K., Lee Y.J., Cho H.J. A study on the role of sintering additives for fabrication of SiC ceramic. *Int. J. Mod. Phys. B*, Vol. 24, pp 2928-2933, 2010.
- [Yoshimura et al, 2002]** Yoshimura H.N., Da Cruz A.C., Zhou Y., Tanaka H. Sintering of 6H(α)-SiC and 3C(β)-SiC powders with B₄C and C additives. *J. Mat. Sci.*, Vol. 37, pp 1541-1546, 2002.
- [Yushin et al, 2006]** Yushin G., Nikitin A., Gogotsi Y. Carbide-Derived Carbon. In : *Nanomaterials handbook*. CRC Press, Y. Gogotsi, pp 239-282, 2006.
- [Zangvil et al, 1988]** Zangvil A., Ruh R. Phase relationships in the silicon carbide-aluminum nitride system. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71 (10), pp 884-890, 1988.
- [Zener, 1949]** Zener C. Theory of growth of spherical precipitates from solid solution. *J. Ap. Phys.*, Vol. 20 (10), pp 950-953, 1949.
- [Zhan et al, 2000]** Zhan G.-D., Xie R.-J., Mitomo M., Tanaka H. Effect annealing conditions on microstructural development and phase transformation in silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83 (6), pp 1369-1374, 2000.
- [Zhan et al, 2001]** Zhan G.-D., Xie R.-J., Mitomo M., Kim Y.-W. Effect of β -to- α transformation on the microstructural development and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 84 (5), pp 945-950, 2001.
- [Zhang et al, 2002]** Zhang Y., Binner J. In situ surface modification of silicon carbide particles using Al³⁺ complexes and polyelectrolytes in aqueous suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85 (3), pp 529-534, 2002.
- [Zheng et al, 1998]** Zheng G., Sano H., Uchiyama Y., Kobayashi K., Suzuki K., Cheng H. Preparation and fracture behavior of carbon fiber/SiC composites by multiple impregnation and pyrolysis of polycarbosilane. *J. Ceram. Soc. Japan.*, Vol. 106 (2), pp 1155-1161, 1998.
- [Zhou et al, 1999]** Zhou Y., Hirao K., Toriyama M., Tanaka H. Silicon carbide ceramics prepared by pulse electric current sintering of β -SiC and α -SiC powders with oxide and nonoxide additives. *J. Mat. Res.*, Vol. 14 (8), pp 3363-3369, 1999.

Annexes

<u>ANNEXE A : LE FRITTAGE, ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES</u>	237
A.1 DEFINITION ET GENERALITES SUR LE FRITTAGE	237
A.2 LE FRITTAGE EN PHASE SOLIDE	238
A.2.I DESCRIPTION GENERALE DU PHENOMENE	238
A.2.II ASPECT THERMODYNAMIQUE DU FRITTAGE	238
A.2.III ASPECT CINETIQUE DU FRITTAGE	239
A.2.IV MECANISMES DE TRANSPORT DE MASSE	240
A.2.V RELATION MICROSTRUCTURE-PROCEDE	241
A.3 LE FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE	244
<u>ANNEXE B : INTERACTIONS MICRO-ONDES/MATIERE</u>	247
B.1 LES MICRO-ONDES	247
B.2 INTERACTIONS MICRO-ONDES – MATIERE	248
B.2.I ASPECT MICROSCOPIQUE	248
B.2.II ASPECT MACROSCOPIQUE	250
B.3 ELABORATION DE MATERIAUX PAR FRITTAGE MICRO-ONDES	251
<u>ANNEXE C : GENERALITES SUR LES TENSIO-ACTIFS</u>	253

Annexe A : Le frittage, aspects physico-chimiques

A.1 Définition et généralités sur le frittage

Le frittage est un processus de traitement thermique conduisant à la consolidation d'un agglomérat de poudre qui s'effectue grâce à la formation de liaisons entre les grains. S'il y a fusion au cours du frittage, celle-ci ne peut être que très localisée afin de conserver une cohérence à l'ensemble de la pièce. Le frittage est généralement décrit grâce à la porosité p ou encore la densité relative d_r (appelé aussi taux de densification) :

$$p = \frac{V_p}{V} ; d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p$$

où V_p correspond au volume des pores, V est le volume total et V_{th} est le volume théorique du matériau à densité maximale.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue essentiellement deux types de frittage [Fantozzi, 2009] :

- Le frittage en phase solide : tous les constituants restent solides au cours du traitement thermique. La densification est réalisée grâce à la diffusion des espèces. On peut par ailleurs ajouter des additifs qui permettent d'accélérer la densification (sans création de phase liquide). Ce frittage peut être monophasé ou polyphasé.
- Le frittage en phase liquide : Il y a création d'une phase liquide en quantité juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener au contact les uns des autres. Ce frittage est également polyphasé.

Le frittage commence généralement vers des températures de l'ordre de 0,5 à 0,8 fois la température de fusion du matériau (pour le carbure de silicium : entre 1500 et 2400°C).

Si un matériau, constitué de grains au contact, est porté à température suffisante pour le frittage, sa densité relative va évoluer selon une courbe similaire à celle présentée sur la figure A.1. On distingue alors trois stades d'évolution au cours du processus [German, 1996] :

- Le début de frittage est caractérisé par la formation de ponts entre les grains. On a création de joints de grains. Le matériau acquiert une certaine cohésion sans réelle croissance de la taille des grains. Ce stade est accompagné d'une faible diminution de l'aire de surface spécifique (faible augmentation de la densité).
- La seconde étape consiste en l'élimination de la porosité ouverte. Elle est accompagnée d'une forte hausse de la densité. On notera par ailleurs qu'au début de cette étape (densité relative de

l'ordre de 0,65), les grains ont perdu leur identité et forment une structure tridimensionnelle traversée par une porosité ouverte sous forme de canaux cylindriques.

- En fin de frittage (densité relative de l'ordre de 0,90 à 0,95), les porosités sont réduites à des sphères emprisonnées à l'intérieur du solide. La dernière étape consiste en leur élimination. Celle-ci est souvent lente et difficile car les gaz piégés à l'intérieur du solide doivent être évacués par diffusion à travers le volume. Cette étape est par ailleurs généralement accompagnée d'une forte croissance granulaire.

La suite de ce paragraphe exposera l'origine des frittages en phase solide et liquide.

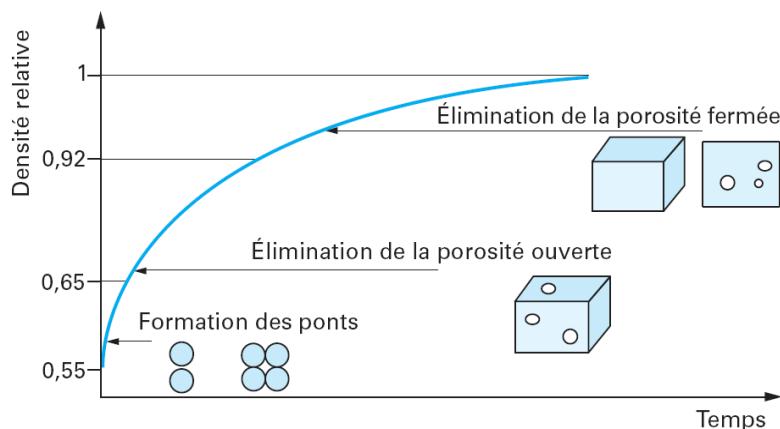


Figure A. 1 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification lors d'un frittage isotherme [Bonnet et al, 2005].

A.2 Le frittage en phase solide

A.2.i Description générale du phénomène

Deux aspects doivent être réunis pour permettre le frittage d'un matériau : (i) la faisabilité théorique se traduit d'un point de vue thermodynamique par une perte d'énergie du système au cours du procédé et (ii) la nécessité d'une cinétique de frittage suffisante. Ces deux aspects seront présentés dans la suite de ce paragraphe.

A.2.ii Aspect thermodynamique du frittage

La variation d'énergie libre du système au cours du frittage sans contrainte est donnée par la relation suivante [Searcy, 1985] :

$$\Delta G = \gamma_{SV} \cdot \Delta A_{SG} + \gamma_{SS} \cdot \Delta A_{SS} \quad (A.1)$$

Avec γ_{SV} , γ_{SS} les énergies superficielles des interfaces solide-gaz (pores) et solide-solide (joints de grain). ΔA_{SV} et ΔA_{SS} sont les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide au cours du frittage.

En règle générale, les énergies d'interfaces solide-solide sont plus faibles que les énergies d'interfaces solide-gaz. Au cours du frittage, le système va donc évoluer dans le sens d'une réduction de son enthalpie libre grâce à la diminution de l'aire des interfaces solide-gaz. Pour cela, deux phénomènes vont entrer en compétition :

- La diminution est réalisée au profit de la création d'interfaces solide-solide moins énergétiques. On a alors $\Delta A_{SV} < 0$, $\Delta A_{SS} > 0$ et $\Delta A_{SV} + \Delta A_{SS} = 0$. Cette évolution est traduite par la soudure des grains (création de joints de grains), d'où une augmentation de la cohésion du matériau. Cette voie correspond au frittage. Dans certains cas, cette évolution est accompagnée d'une densification du matériau.
- La diminution de l'aire des interfaces solide-gaz est réalisée grâce au grossissement moyen des grains (et donc la diminution du nombre de grains). On a $\Delta A_{SV} + \Delta A_{SS} < 0$. La cohésion du matériau n'est alors pas améliorée. On parle de mûrissement d'Ostwald.

Il s'agira ainsi de favoriser le premier phénomène dans la mesure où l'on souhaite densifier le matériau. On notera cependant que les joints de grains alors formés représentent encore un excès d'énergie qui peut être éliminé via le grossissement des grains (déplacement des joints de grains). Ce phénomène est bien souvent observable lors de l'élimination de la porosité fermée en fin de frittage où la taille des grains va augmenter.

Cette approche thermodynamique rend compte de conditions nécessaires pour le frittage. Il doit exister par ailleurs une énergie motrice qui fera évoluer le système dans le sens d'une réduction de son énergie superficielle.

A.2.iii Aspect cinétique du frittage

Le transfert de matière lors du frittage voit son origine dans l'influence des courbures du matériau. En effet, si l'on considère une surface courbe, le potentiel chimique d'un constituant *i* en un point *A* de cette surface sera différent de celui du même constituant d'une surface plane (figure A.2). On aura alors [Bernache-Assolant, 2009] :

$$\mu_i^A = \mu_i^\infty + \gamma V_i \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{A.2})$$

Avec μ_i^A et μ_i^∞ les potentiels chimiques du constituant *i* sous une surface courbe et sous une surface plane, γ la tension interfaciale en *A*, V_i le volume partiel du constituant *i* et r_1 et r_2 les rayons de courbure principaux en *A* (ici $r_1 = r_2 = r$). Ces rayons sont par convention positifs si la surface est convexe et négatifs si la surface est concave.

De même, selon l'équation de Laplace, une surface incurvée est soumise à des contraintes du type [Bonnet et al, 2005] :

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{A.3})$$

Lors de la formation du joint de grain, si l'on considère deux grains de forme sphérique (figure A.2), en utilisant ces expressions, on met en évidence l'existence de gradients de potentiel chimique et de contrainte sur une faible distance, entre les sphères et le tore cylindrique liant les deux :

$$\mu_i^A > \mu_i^B > \mu_i^C$$

$$\sigma_A > \sigma_B > \sigma_C$$

Ces gradients seront à l'origine d'un transfert de matière par diffusion vers la surface du joint de grain torique en tension.

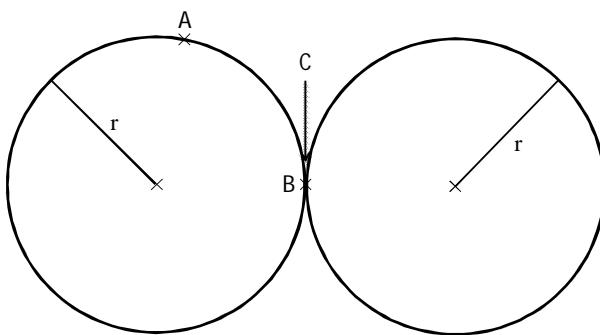


Figure A. 2 : Aspect géométrique lors du frittage.

A.2.iv Mécanismes de transport de masse

Deux grandes classes de mécanismes sont différenciées selon que la source de matière pour le transport de masse provient de la surface des grains (diffusion superficielle) ou des joints de grains (diffusion volumique) [German, 1996].

Dans le premier cas, on retrouve différents chemins de diffusion (figure A.3) :

- Le flux de matière est réalisé à travers la phase gazeuse. On a alors sublimation de la matière au dessus des grains, diffusion vers la surface du pont suivi de la condensation sur le pont. La cinétique de dépôt est généralement limitante, on parle alors de régime d'évaporation-condensation (chemin 1).
- La diffusion de la matière est réalisée en phase solide. Le chemin de diffusion peut être concentré à la surface des grains (chemin 2) ou la diffusion peut se propager par l'intérieur des grains (chemin 3).

Dans le cas de ces mécanismes de transport à partir de la surface des grains, le matériau va subir une consolidation par la formation de ponts entre les grains. Néanmoins, le joint de grains grandit sans variation de la distance entre les grains, on observe aucun retrait et donc aucune densification.

Au contraire, les mécanismes de transport faisant intervenir une source de matière au niveau des joints de grains ou des défauts dans le volume (dislocation par exemple) impliquent la nécessité d'un retrait du matériau pour assurer la cohésion de l'ensemble (figure A.3). On a alors à la fois consolidation de la pièce (par création des joints de grains) et densification. C'est le cas rencontré pour deux chemins de diffusion correspondant au transport à travers le volume des grains (chemin 4) ou directement par les joints de grains (chemin 5).

Bien souvent, le frittage d'un matériau va faire intervenir plusieurs mécanismes de diffusion parallèlement. Il conviendra alors de favoriser les chemins de diffusion appropriés suivant la microstructure et les propriétés du matériau désirées, grâce aux paramètres opératoires (taille des particules, température de frittage, ...). Certaines influences seront présentées dans la suite.

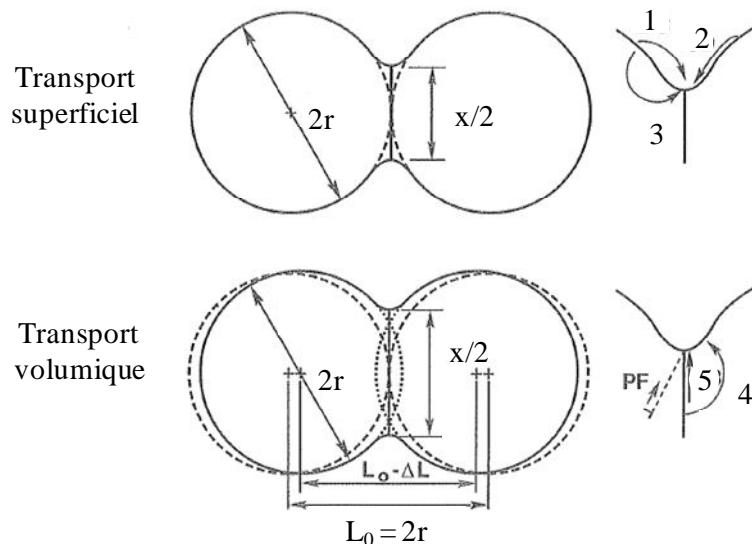


Figure A.3 : Mécanismes de transport de matière (adapté de [German, 1996]).

A.2.v Relation microstructure-procédé

Influence de la granulométrie

Les phénomènes de diffusion lors du frittage sont très sensibles à la taille des particules. Cette influence peut être traduite par la loi de croissance des ponts entre deux particules pour un phénomène de diffusion i [Bernache-Assolant, 2009] :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i}{r^m} t \quad (\text{A.4})$$

Où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce atomique concernée selon un mécanisme i (diffusion de surface, volumique,...), k_i est une constante cinétique, x et r sont respectivement les rayons du pont

et des sphères (figure A.3). m et n sont des constantes associées au mécanisme d'élaboration du pont (tableau A.1).

Mécanisme	Source de matière	m	n
Transport gazeux			
▪ Diffusion gazeuse	Surface des grains	3	5
▪ Evaporation-condensation		2	3
Diffusion superficielle	Surface des grains	4	7
Diffusion en volume	Surface des grains	3	5
Diffusion en volume	Joint de grains	3	4
Diffusion aux joints de grains	Joint de grains	4	6

Tableau A. 1 : Valeurs des exposants m et n de la loi de croissance des grains [Bernache-Assolant, 2009].

Pour un temps de frittage donné, la croissance des ponts sera ainsi d'autant plus grande que le rayon des grains sera faible. De cette loi de croissance, on peut à titre d'exemple, exprimer les temps nécessaires pour l'obtention d'un même degré d'avancement pour deux poudres de granulométries différentes R_1 et R_2 (à température égale). On obtient ainsi la loi d'échelle d'Herring [Herring, 1950] :

$$t_2 = t_1 \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^m \quad (\text{A.5})$$

Si on considère un frittage dominé par la diffusion en volume dont la source de matière est les joints de grains ($m = 3$), pour $R_1 = 2 R_2$, on aura $t_1 = 8 t_2$. Le système constitué de petits grains frittera donc huit fois plus rapidement que le système à taille de grains plus importante.

Par ailleurs, une relation entre les deux températures T_1 et T_2 nécessaires pour atteindre un même état relatif pour deux poudres de granulométries R_1 et R_2 a été exprimée [German, 1996] :

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{km}{Q} \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right)} \quad (\text{A.6})$$

Où Q est l'énergie d'activation liée à la densification et k est la constante de Boltzmann.

Ainsi, si $R_2 < R_1$, la température nécessaire au frittage est réduite. L'utilisation de nanopoudres devrait permettre de diminuer fortement les températures de frittage comparativement à des poudres de taille micronique.

Enfin, il est reconnu que les faibles granulométries favorisent les mécanismes de diffusion superficielle et de diffusion aux joints de grains, les aires de surfaces et zones de contacts étant plus importantes.

Influence de la température

L'influence de la température est facilement mise en évidence. La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, cette influence est directement traduite par le coefficient de diffusion des espèces considérées :

$$D_i = D_{oi} e^{(-E_i / RT)} \quad (\text{A.7})$$

Les coefficients D_{oi} et E_i sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation du mécanisme i considéré. Une augmentation de température conduit ainsi naturellement à une augmentation des mobilités des espèces.

Par ailleurs, les énergies d'activation des diffusions superficielles (E_s) sont en général plus faibles que celles des diffusions en volume (E_v). Si l'on trace l'évolution de la vitesse des ponts en fonction de $1/T$ (équation A.4), on obtient une évolution analogue à celle présentée sur la figure A.4. La diffusion superficielle est ainsi favorisée aux basses températures. Si l'on souhaite éviter ces diffusions conduisant à une simple consolidation, il est alors préférable de privilégier des vitesses de montée en température rapides afin de se retrouver dans le domaine de diffusion en volume où la densification va avoir lieu.

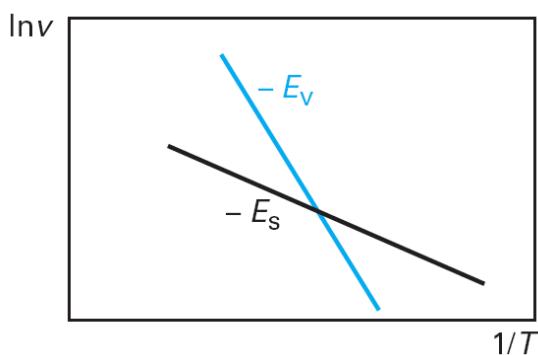


Figure A. 4 : Evolution générale du logarithme de la vitesse de frittage en fonction de l'inverse de la température pour des mécanismes de diffusion superficielle et volumique.

Influence des impuretés et des ajouts de frittage

Dans le cas des céramiques, le matériau est composé d'au moins deux espèces chimiques. Le comblement de la porosité au cours du frittage se fait par la diffusion simultanée, dans les proportions stœchiométriques, des deux espèces. L'espèce dont la diffusion est la plus lente va imposer sa vitesse à l'ensemble. L'ajout d'espèces solubles dans le matériau est donc susceptible de modifier les vitesses de diffusion par la création de défauts dans le réseau (exemple : lacunes). Il est donc possible

d'augmenter la vitesse de frittage de céramiques grâce à l'utilisation d'agents solubles qui vont améliorer la cinétique de diffusion de l'espèce limitante.

De plus, lorsque le matériau contient des impuretés ou agents de frittage insolubles, ceux-ci forment une seconde phase dans les joints de grains. Lorsque les grains grossissent, les déplacements des joints sont freinés par ces précipités. Tant que la force qui tend à déplacer les joints de grains (elle diminue quand r augmente) est plus grande que la force de freinage des précipités, il y a grossissement. Lorsque les grains atteignent une taille limite estimée par [Zener, 1949] :

$$r_{\text{lim}} \propto \frac{a}{V_f} \quad (\text{A.8})$$

(où a est le diamètre des inclusions et V_f est leur fraction volumique), la force de freinage contrebalance la force motrice des joints de grains. Le grossissement s'arrête.

A.3 Le frittage en phase liquide

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide. A l'instar du frittage en phase solide, la réduction des énergies de diffusion constitue l'origine du procédé. Néanmoins, de grandes vitesses de densification et de faibles porosités résiduelles sont accessibles pour des températures inférieures à celles requises lors du frittage en phase solide.

La densification pour le frittage en phase solide doit satisfaire plusieurs exigences :

- Un bon mouillage des particules par le liquide
- Une quantité suffisante de ce liquide mouillant
- Une forte solubilité du solide dans le liquide et le plus souvent une faible solubilité du liquide dans le solide

Le mouillage du solide par la phase secondaire liquide constitue un des facteurs les plus importants lors du procédé. Au point de contact entre le solide, le liquide et le gaz (figure A.5), on a équilibre local entre les tensions de surface solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz (γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} respectivement) [German et al, 2009] :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \quad (\text{A.9})$$

Avec θ : angle de raccordement.

Si $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$, le liquide va mouiller la surface du solide afin de diminuer γ_{SG} ($\theta < 90^\circ$).

Au contraire, si $\theta > 90^\circ$, on dit que le liquide est non mouillant. Ce cas peut conduire à la création d'îlots de liquide entre les particules solides. Celles-ci vont avoir tendance à se séparer et induire un gonflement de la pièce (figure A.6).

On notera par ailleurs que la mouillabilité d'un solide par un liquide est fonction de nombreux paramètres parmi lesquels la présence de défauts de surface ou encore la température.

Dans le cas d'un liquide mouillant (figure A.6), il y a création de forces capillaires venant rapprocher les particules dans le matériau. L'arrangement des particules est ainsi amélioré.

Ces forces capillaires voient leur origine dans l'existence d'une différence de pression au niveau des courbures du liquide, dont la valeur est donnée par [Bernache-Assolant et al, 2005] :

$$\Delta P = \gamma_{LG} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{A.10})$$

Dès sa formation, le liquide va se répartir uniformément dans le matériau et permettre le glissement des particules. La compacité de l'ensemble est ainsi grandement augmentée. Cette étape sera d'autant plus rapide que la viscosité de la phase secondaire est faible et que sa mouillabilité est importante.

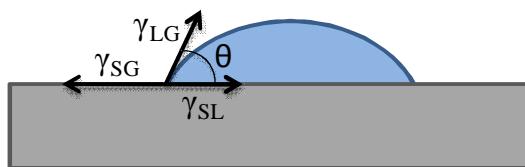


Figure A. 5 : Mouillage d'un solide par un liquide.

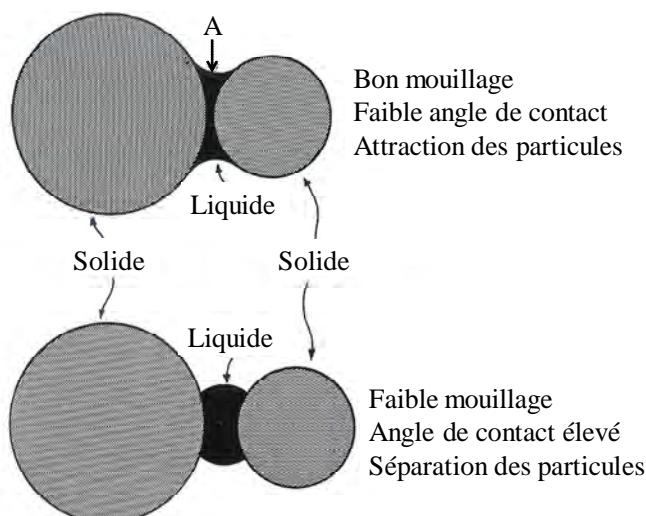


Figure A. 6 : Influence de la mouillabilité d'un solide sur la répartition d'un liquide entre deux particules [Vargas-Gonzales, 2009].

Suite à ce réarrangement, deux autres étapes sont observées au cours du frittage en phase liquide [Cannon et al, 1953] :

- La densification est réalisée grâce à un mécanisme de dissolution-précipitation au cours duquel une partie solide va se dissoudre dans la phase liquide. La solubilité du solide étant

restreinte au niveau des interfaces solide-liquide-gaz (figure A.6, point A), en raison du changement de courbure local, le solide précipite à ce niveau. On a alors modification de la forme des grains dans le sens de leur rapprochement.

- En fin de frittage, on se retrouve dans un cas analogue au frittage en phase solide où un grossissement des grains est observé.

Annexe B : Interactions micro-ondes/matière

B.1 Les micro-ondes

Les micro-ondes, appelées aussi hyperfréquences, sont des radiations électromagnétiques comprises dans une gamme de fréquence allant de 300MHz à 300GHz, correspondant respectivement à des longueurs d'onde λ de 1m et 1 mm (figure B.1). D'une manière générale, une fréquence de 2,45 GHz est utilisée ($\lambda = 12,2$ cm dans le vide).

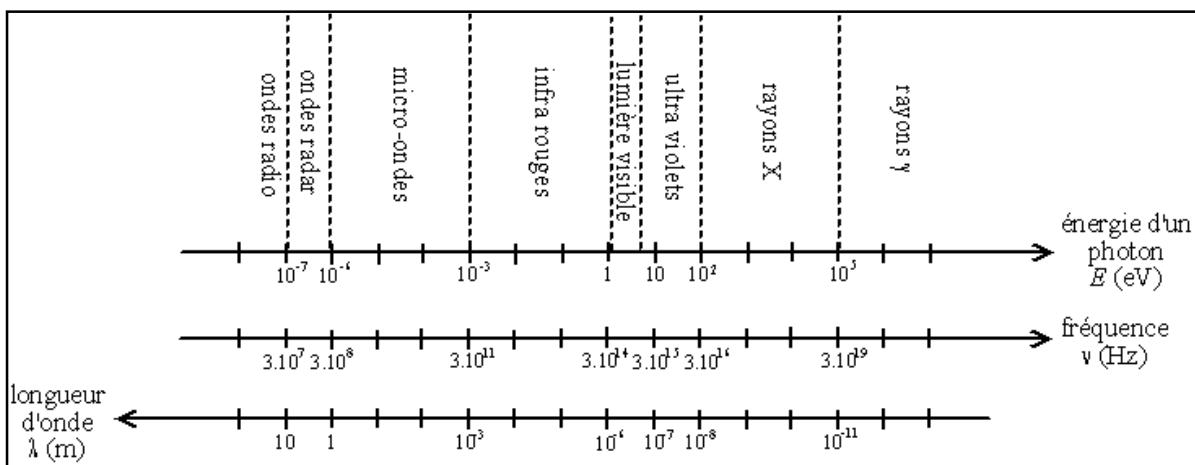


Figure B. 1 : Spectre électromagnétique.

Une onde électromagnétique est caractérisée par la propagation libre ou guidée d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ induction magnétique \vec{H} qui lui est perpendiculaire (figure B.2). Ces deux vecteurs définissent un plan perpendiculaire au vecteur d'onde \vec{k} dont l'intensité est inversement proportionnelle à la longueur d'onde λ : $k = 2\pi/\lambda$.

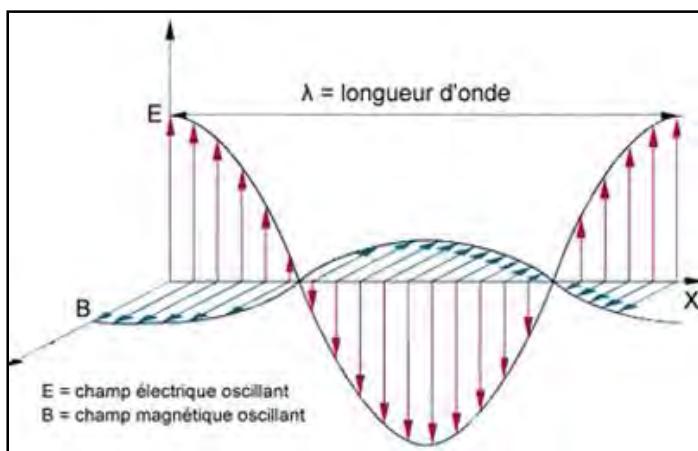


Figure B. 2 : Représentation d'une onde électromagnétique.

B.2 Interactions micro-ondes – matière

B.2.i Aspect microscopique

Contribution du champ électrique

L'énergie incidente de l'onde électromagnétique peut être transmise au solide selon deux mécanismes principaux :

(i) Sous l'action d'un champ électrique, les dipôles présents dans le matériau (dipôles permanents, ions, électrons) sont susceptibles de s'orienter parallèlement à ce champ de manière à minimiser leur énergie potentielle $E_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}$. Ce phénomène est parfaitement illustré dans le cas d'une molécule d'eau qui oscille selon la fréquence du champ électrique appliqué (figure B.3). Or, lorsque la fréquence imposée est trop importante, les charges liées peuvent ne plus suivre le mouvement. Il apparaît alors un déphasage qui provoque des pertes diélectriques (ϵ''_p), se traduisant par un échauffement du matériau.

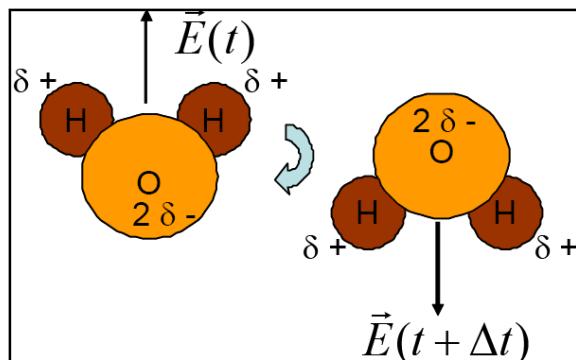


Figure B. 3 : Molécule d'eau sous l'action d'un champ électrique.

(ii) Lorsque le solide possède également une conductivité électrique σ , celui-ci peut également être chauffé par conduction. La conductivité effective du matériau devient alors la somme des contributions des pertes diélectriques et des pertes par conduction électrique :

$$\sigma_{eff} = \omega \epsilon''_p + \sigma$$

Où ω représente la pulsation du champ électrique. La puissance dissipée au sein du matériau est ensuite donnée par la loi de Joule locale :

$$P_a = \sigma_{eff} E^2$$

Lorsque l'énergie est absorbée par le solide, le champ électrique décroît exponentiellement à partir de la surface du matériau sur une distance caractéristique appelée profondeur de pénétration (D_p). Il en va

par conséquent de même pour l'énergie absorbée. De manière générale, si le matériau possède des pertes par conduction très supérieures aux pertes diélectriques ($\sigma/\omega \ll \epsilon''_p$), la profondeur de pénétration est inversement proportionnelle à la conductivité électrique du matériau :

$$D_p \propto 1/\sigma$$

Ceci permet de comprendre pourquoi les bons conducteurs électriques, et en particulier les matériaux métalliques, sont opaques aux micro-ondes. Cette notion de profondeur de pénétration illustre la raison pour laquelle le chauffage micro-ondes est souvent qualifié de chauffage volumique. En effet, si la taille des objets traités est inférieure à D_p , l'absorption est a priori réalisée dans la totalité du volume de l'échantillon.

Par ailleurs, d'autres mécanismes physiques peuvent intervenir lorsque la matière interagit avec le champ magnétique induit H .

Contribution du champ magnétique

Par analogie avec l'action du champ électrique sur un matériau diélectrique, un matériau ferromagnétique est susceptible d'être chauffé sous l'action d'un champ magnétique, par polarisation des moments magnétiques. Des ferrites à structure spinelle ont ainsi pu être couplées par cet effet [Yadoji, 2003].

De manière plus générale, lorsqu'un matériau conducteur est soumis à un champ magnétique variable, il y a apparition en son sein de courants électriques induits venant s'opposer à la variation du champ magnétique (loi de Lentz). Ces courants provoquent l'échauffement du matériau par dissipation par effet Joule.

Le champ magnétique transmis à l'échantillon pénètre sur une profondeur de peau δ dépendante une nouvelle fois de la conductivité électrique du solide :

$$\delta \propto (\sigma\omega)^{-1/2}$$

Cette dernière relation exclut, a priori, le chauffage par micro-ondes des conducteurs électriques tels que les métaux car la profondeur de peau y est trop faible (σ important). Néanmoins, pour des matériaux à conductivité intermédiaire (matériaux semi-conducteurs comme le carbure de silicium par exemple), la valeur de δ peut devenir suffisamment importante pour que le chauffage par induction puisse intervenir. De même, le chauffage par micro-ondes peut dans certains cas être envisagé dans le cas de mauvais conducteurs car leur comportement est dépendant de la fréquence du champ magnétique appliqué ($\omega = 2\pi f$).

B.2.ii Aspect macroscopique

Selon la nature du matériau à chauffer et en particulier de sa conductivité électrique, l'application de micro-ondes donne lieu à plusieurs comportements différents (figure B.4 et B.5) : (i) l'onde traverse le solide sans interagir avec celui-ci. On parle de matériaux transparents aux micro-ondes (cas des diélectriques à faible perte) ; (ii) l'onde traverse le solide en y déposant une fraction de son énergie. Le matériau couple avec les micro-ondes (diélectriques à grande perte, semi-conducteurs ou mauvais diélectriques) ; (iii) l'onde est totalement réfléchie. On parle de matériaux opaques aux micro-ondes. C'est généralement le cas des métaux, bons conducteurs électriques.

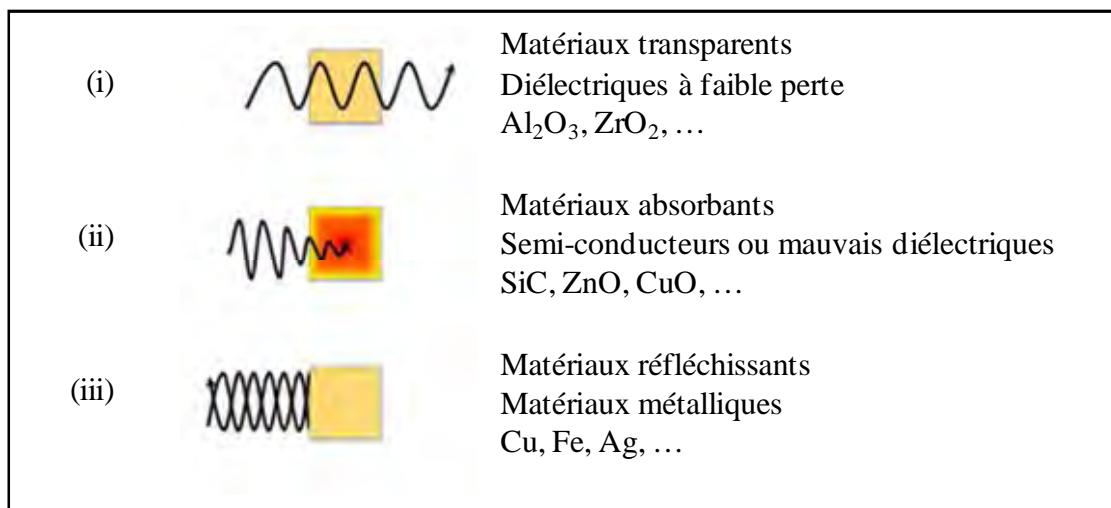


Figure B. 4 : Les différents comportements des interactions micro-ondes matière.

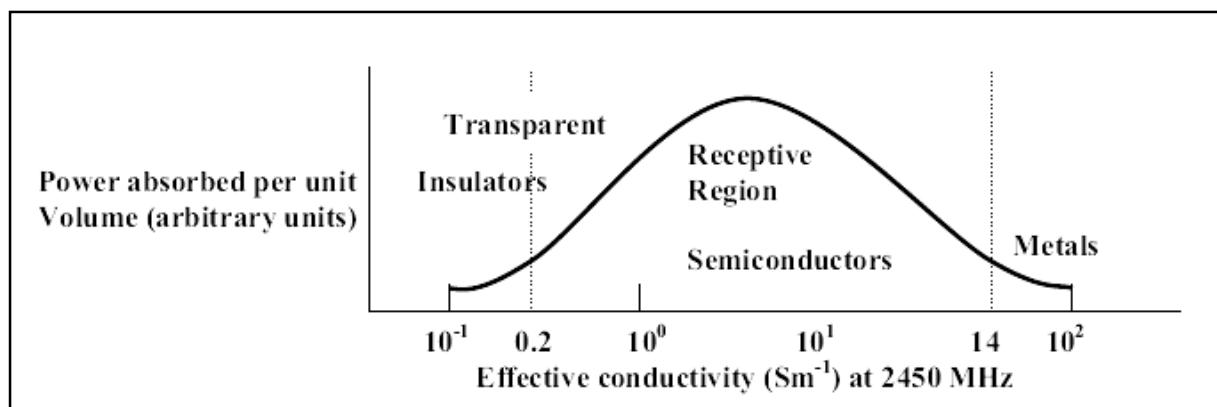


Figure B. 5 : Absorption de l'énergie transmise par l'onde électromagnétique (micro-ondes) en fonction de la conductivité effective du matériau.

B.3 Elaboration de matériaux par frittage micro-ondes

Selon que le matériau à chauffer est transparent, absorbant ou opaque au rayonnement micro-ondes, les techniques de chauffage pouvant être employées sont différentes (figure B.6) :

Lorsque les matériaux sont transparents ou opaques, un chauffage indirect doit être mis en œuvre. Dans ce cas précis, un troisième matériau absorbant (suscepteur) est chauffé puis transmet par rayonnement infrarouge l'énergie au matériau à traiter. Deux cas de figure se présentent alors : (i) il s'agit d'un chauffage complètement indirect si le matériau à traiter ne voit s'élever sa température que par sa proximité avec le suspecteur ; (ii) si l'échantillon吸吸ue une fraction de l'énergie micro-ondes (couplage) en plus du rayonnement infrarouge reçu, il y alors un chauffage hybride. La frontière entre chauffage hybride et indirect est généralement facile à déterminer. En effet, à basses température, le chauffage peut être indirect puis devenir hybride à mesure que la température augmente, du fait de l'augmentation de la conductivité du solide.

Lorsque le matériau est absorbant, un chauffage direct peut être mise en œuvre. Un suspecteur est toutefois souvent utilisé afin d'obtenir une distribution de température au sein de l'échantillon plus homogène et éviter l'apparition de points chauds. De manière analogue au cas du chauffage indirect, il est important de garder en mémoire que le matériau est acteur de son chauffage. Un solide absorbant à basses températures peut en effet devenir réfléchissant au cours du chauffage car la profondeur de pénétration des champs électromagnétiques est réduite à mesure que la conductivité électrique augmente.

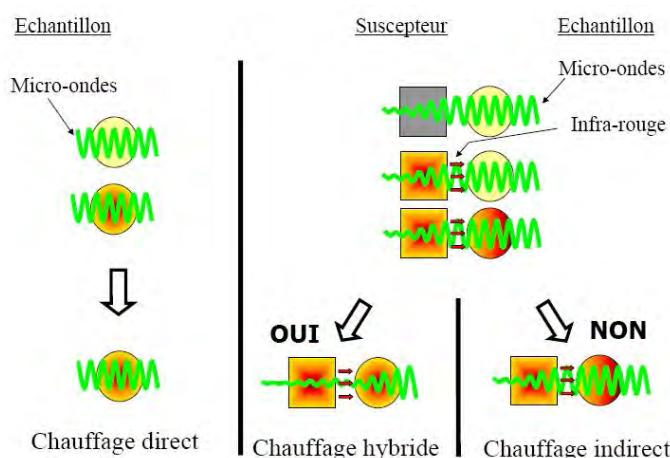


Figure B. 6 : Une énergie, trois techniques de chauffage.

Enfin, lorsque les températures d'élaboration sont très importantes (cas du carbure de silicium par exemple), un écran thermique doit être utilisé de manière à isoler les parties extérieures du

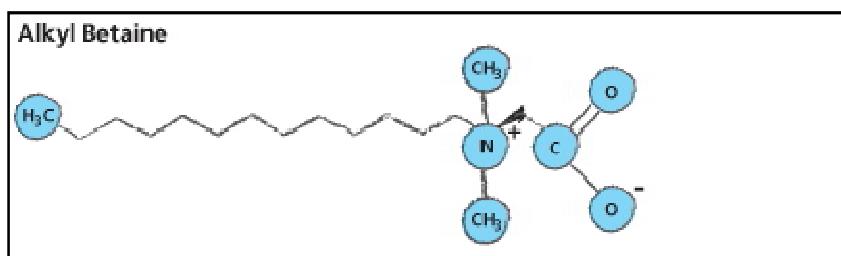
rayonnement de l'échantillon. Celui-ci doit être transparent aux micro-ondes dans la gamme de température étudiée.

Annexe C : Généralités sur les tensio-actifs

Un tensio-actif est un composé qui, introduit dans un liquide, en abaisse la tension superficielle. Ceci a pour effet d'en améliorer les propriétés mouillantes. Ils permettent par exemple la formation d'émulsions entre deux liquides non miscibles, de mousse (dispersion d'un gaz dans un milieu liquide, sous forme de bulles), ou encore le transport de molécules hydrophobes dans l'eau.

Les propriétés des tensioactifs sont dues à leur structure amphiphile. Ils possèdent à la fois un groupe hydrophile polaire et un groupe hydro compatible avec les corps gras, donc hydrophobe. Cette structure leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type huile/eau, ce qui leur donne la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces dernières. On classe généralement ces composés suivant la nature de leur partie hydrophile, la partie hydrophobe consistant souvent en une longue chaîne carbonée de la forme $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$:

- Les tensio-actifs anioniques possèdent des groupes fonctionnels s'ionisant dans l'eau pour former des ions négatifs. Parmi ceux-ci peuvent être cités les savons, composés de sels de sodium et de potassium des acides gras (fonction carboxylate).
- Les tensio-actifs cationiques forment quant à eux des ions positifs en solution. Les sels d'ammonium retrouvés dans des après-shampoings, des antipelliculaires ou certaines teintures en sont des exemples.
- Les espèces amphotères ou zwitterioniques contiennent à la fois des groupements acides et basiques. Un exemple de tensio-actif zwitterionique est l'alkylbétaïne de formule :



La partie hydrophile possède des fonctions acides et basiques, par exemple acide carboxylique et amine qui sont déprotonées ou protonées en fonction de leur valeur de pK_a et de la valeur du pH du milieu



- Les tensio-actifs non ioniques sont des molécules ayant généralement une bonne affinité avec l'eau mais qui ne comportent aucune charge nette. On les distingue selon la nature de la liaison qui sépare les groupes hydrophile et hydrophobe en trois principaux groupes : les

liaisons ester ($R-CO-O-R'$), les liaisons éther ($R-O-R'$) et les liaisons amide ($R-CO-NH-R'$). Le dispersant utilisé au cours de ce travail (BrijS20) fait partie de la famille des éthers.

Par ailleurs, chaque tensio-actif est caractérisé par son caractère hydrophile ou hydrophobe majoritaire, illustré par la valeur de sa balance hydrophile/hydrophobe (HLB Hydrophilic-Lipophilic Balance) qui peut être calculée de la manière suivante [Davies, 1957] :

$$HLB = 7 + \sum_{groupes \ hydrophiles} HLB - \sum_{groupes \ hydrophobes} HLB$$

Les valeurs des HLB étant répertoriées dans des tables pour différents groupes classiques. D'une façon générale, plus la HLB est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande. Pour des HLB inférieures à six, le composé est au contraire typiquement hydrophobe (et a priori insoluble).

En outre, le nom donné à un tensioactif peut varier selon l'usage qu'il en est fait. On parle ainsi de détergent, d'agent moussant, mouillant, dispersant, émulsifiant ou encore d'agent de solubilisation. En particulier, le BrijS20 utilisé dans cette étude est introduit afin de jouer le rôle d'agent dispersant. Il permet de former une solution aqueuse contenant des particules hydrophobes, en fixant les surfaces de ces dernières (figure C.1). Ce type d'agent doit permettre d'éviter la flocculation des particules, c'est-à-dire leur regroupement en agrégats qui pourraient alors facilement sédimerter dans le fond de la solution.

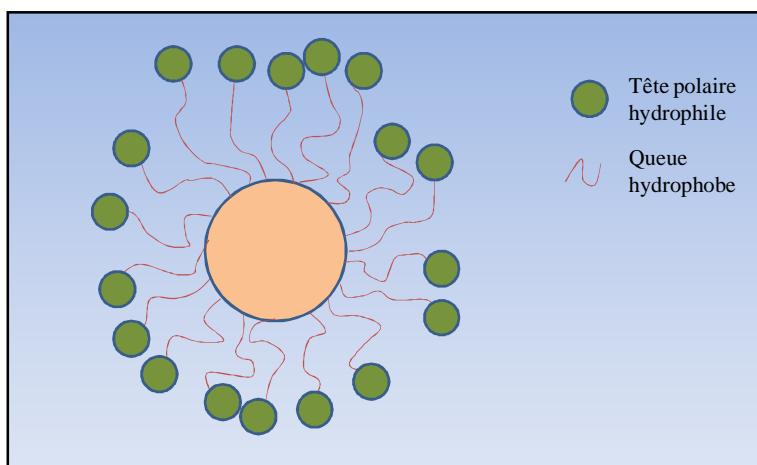


Figure C. 1 : Représentation schématique de l'action d'un agent dispersant sur une particule hydrophobe, en solution aqueuse.

Enfin, les tensioactifs peuvent être parfaitement solubles à faible concentration (pour des concentrations inférieures à leur solubilité qui dépend de leur HLB). Néanmoins, lorsque leur concentration dépasse une valeur particulière désignée comme étant la concentration micellaire critique, les molécules du tensioactif se regroupent en agrégats appelés micelles. Ce regroupement se fait de sorte que leur pôle hydrophile soit le seul en contact avec les molécules d'eau (et inversement

dans un solvant organique) (figure C.2). Par ce biais, certains tensioactifs sont capables de faire passer en "solution" des substances normalement insolubles dans le solvant utilisé (agent solubilisant).

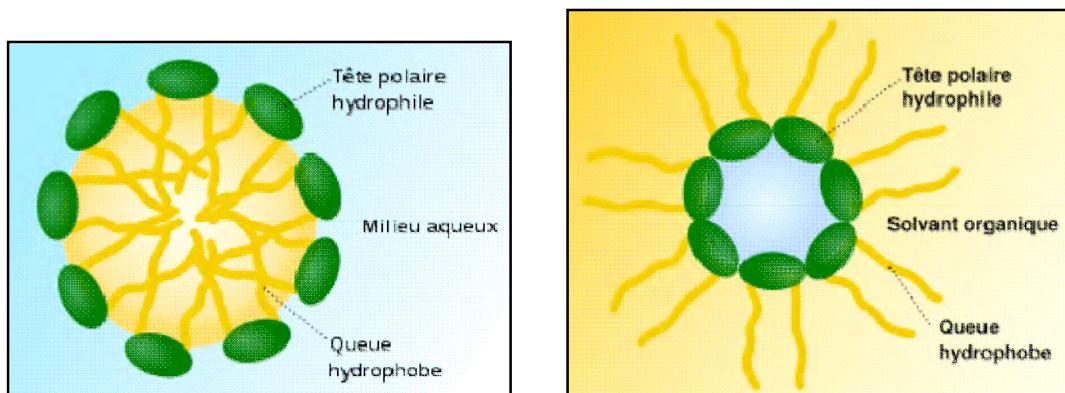


Figure C. 2 : Représentation schématique d'une micelle en fonction du solvant utilisé.