

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : « *Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie* »

préparée au laboratoires : SIMaP/LTPCM (Grenoble-INP) et LCS (CEA)

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale** « *Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement,*

Energétique, Procédés, Production »

présentée et soutenue publiquement

par

Rana ISRAEL

le 17 Septembre 2009

***ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE SILICIUM LIQUIDE ET GRAPHITE POUR APPLICATION
À L'ÉLABORATION DU SILICIUM PHOTOVOLTAÏQUE***

DIRECTEUR DE THESE : Nicolas EUSTATHOPOULOS

CO-DIRECTEUR : Denis CAMEL

JURY

M. Jean-Claude VIALA
M. Enrique LOUIS
M. Yves DELANNOY
M. Olivier RAYMOND
M. Nicolas EUSTATHOPOULOS
M. Denis CAMEL

Président et Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-encadrant

A la fin de ces trois années, l'heure des remerciements est venue.

Messieurs Jean-Paul GARANDET et Dick HESLINGA, ancien et nouveau directeur du Laboratoire des Composants Solaires, et Monsieur Michel PONS, directeur du Laboratoire SIMaP, je vous remercie de m'avoir accueillie au sein de vos laboratoires.

Messieurs Nicolas EUSTATHOPOULOS et Denis CAMEL, Directeurs de ce travail, je vous remercie de m'avoir encadrée pendant ces trois années, m'avoir fait partager votre passion pour la recherche, et m'avoir encouragée par votre enthousiasme pour tout comprendre. Egalement, je remercie Madame Béatrice DREVET qui formait avec eux un excellent groupe de recherche avec lequel j'ai eu la chance de travailler. Et enfin, je vous remercie infiniment pour tout.

Monsieur Jean-Claude VIALA, je vous remercie de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je tiens aussi à remercier Messieurs Enrique LOUIS, Yves DELANNOY et Olivier RAYMOND pour l'intérêt qu'ils ont pu porter à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie Monsieur Fiqiri HODAJ pour m'avoir accordé une partie de son temps en m'aidant à réaliser l'annexe 3 de ma thèse.

Madame Rayisa VOYTOVYCH, je vous dis tout simplement... grand Merci pour tout.

Hervé COLLAS, Merci pour ta disponibilité pour réparer le four du SIMaP lorsqu'il était en mauvais état, et surtout merci pour tous les thermocouples que tu nous as préparés.

Je dis Merci à Damien PONTHENIER pour sa gentillesse, sa disponibilité au cours de toutes les manip que j'ai faites au CEA, et encore pour son efficacité pour réparer les dégâts de nos conditions extrêmes. Je remercie aussi Benoît MARIE pour sa gentillesse et ses conseils qui m'ont permis d'obtenir des surfaces bien polies. Je remercie également Jacky BANCILLON et Michel DANIEL qui m'ont formée au début de ma thèse pour utiliser les fours au CEA ainsi que pour leur aide.

Merci à toute l'équipe du CMTC.

Merci, Madame Augustine ALESSIO, pour votre aide administrative.

Merci, Monsieur Gregory BERTHOME, pour la réalisation et l'exploitation des expériences de XPS.

Merci, Olga KOZLOVA, pour tes conseils, ton soutien et ta présence toujours agréable dans notre bureau.

Je remercie l'ADEME et le CEA d'avoir accepté de financer cette étude.

Et enfin, je remercie ma famille pour son soutien.

J'espère que je n'ai oublié personne, Merci à toutes celles et à tous ceux qui m'ont aidée et soutenue.

Rana ISRAEL

Table des matières	
Introduction – Contextes technique et scientifique.....	5
Sommaire du chapitre 1.....	11
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....	12
1.1 Mouillage.....	12
1.1.1 Mouillage non réactif.....	12
1.1.2 Mouillage réactif.....	17
1.1.3 Mouillage du carbone par Si liquide.....	21
1.2 Infiltration.....	24
1.2.1 Force motrice et vitesse d’infiltration.....	24
1.2.2 Infiltration de préformes de carbone par Si et ses alliages.....	28
1.3 Réactivité.....	33
1.3.1 Aspects thermodynamiques.....	33
1.3.2 Microstructure et cinétique de croissance de la couche réactionnelle.....	36
Conclusions.....	42
Références.....	44
Sommaire du chapitre 2.....	47
Chapitre 2 : Interactions Si liquide – graphite poreux.....	48
2.1 Méthode expérimentales et matériaux.....	48
2.1.1 Installations expérimentales.....	48
2.1.2 Matériaux et protocole expérimental.....	51
2.1.3 Système d’acquisition du profil de la goutte et calcul de la hauteur du silicium infiltré.....	54
2.1.4. Caractérisations post-mortem.....	58
2.2. Résultats expérimentaux et interprétation.....	58
2.2.1 Mouillage.....	58
2.2.2 Cinétique d’infiltration.....	62
2.2.3 Comparaison entre l’infiltration et le mouillage.....	67
2.2.4 Effet de la température - Energie d’activation d’infiltration.....	70
2.2.5 Effet de la chaleur de la réaction.....	74

2.2.6 Influence du transport de Si par la phase vapeur.....	75
2.2.7 Effet de l'état de surface du graphite.....	78
2.2.8 Influence du type de graphite.....	79
2.3 Réactivité.....	83
2.3.1 Interface externe.....	83
2.3.2 Interfaces internes.....	91
2.4 Influence sur les propriétés des matériaux en contact.....	96
2.4.1 Pollution du silicium.....	96
2.4.2 Comportement mécanique du graphite pendant l'infiltration.....	97
Conclusions.....	100
Références.....	103
Sommaire du chapitre 3.....	105
Chapitre 3 : Comportement à haute température du graphite	
siliciuré.....	106
3.1 Méthodes de siliciuration.....	106
3.1.1 Siliciuration par immersion.....	106
3.1.2 Siliciuration par diffusion gazeuse réactive.....	110
3.2 Etude de l'oxydation du graphite siliciuré.....	112
3.2.1 Méthode expérimentale.....	112
3.2.2 Résultats	114
A- Graphite siliciuré par immersion dans Si fondu.....	114
B- Graphite siliciuré par voie gazeuse.....	120
3.2.3 Interprétation.....	127
A- Transition oxydation passive-oxydation active.....	127
B- Cinétique d'épaississement du film d'oxyde.....	130
C- Dégradation du film passif.....	135
3.3. Corrosion du graphite par Si liquide.....	142
3.3.1 Corrosion par Si sous-saturé.....	142
3.3.2 Corrosion du silicium sous gradient de température.....	144
Conclusions.....	149
Références.....	151

Conclusions et perspectives.....	153
Sommaire des Annexes.....	159
Annexe 1 Evaluation de l'erreur sur h_{Si}.....	160
Annexe 2 Effet de la chaleur de la réaction dans le cas des graphites 2450 et POCO.....	162
Annexe 3 Epaissement de la couche interfaciale de SiC par diffusion aux joints de grain.....	163
Annexe 4 Brasage graphite/graphite.....	166
Annexe 5 Bilan de masse : oxygène dans le débit d'air/oxygène dans la couche de la silice.....	170
Annexe 6 Oxydation du silicium : transition oxydation passive → oxydation active.....	171
Annexe 7 Estimation de l'épaisseur de la couche limite.....	174
Annexe 8 Liste des communications faites sur ce travail à ce jour.....	176

Introduction - Contextes technique et scientifique

L'abaissement du coût de fabrication des plaquettes de silicium multicristallin pour application photovoltaïque passe par l'utilisation de silicium élaboré par voie métallurgique. La purification de ce type de silicium pose, entre autres, le problème des interactions entre le silicium liquide et les matériaux utilisés comme creusets de fusion pour les opérations de purification.

La purification du silicium métallurgique est au centre du projet PHOTOSIL financé par l'ADEME et les collectivités locales. Le procédé développé pour réaliser cet objectif comporte trois étapes (Fig1). La première étape dite de "ségrégation" consiste à fondre sous air dans un four de « 1^{ère} fusion » le silicium dans un creuset, et à verser le silicium fondu dans une lingotière en cuivre pour faire ségréger les impuretés métalliques beaucoup moins solubles dans le solide que dans le liquide. Les impuretés restantes, en particulier le bore, sont extraites ensuite, dans un deuxième four, par traitement du silicium liquide par un plasma réactif conduisant à la formation de composés volatils. Le silicium ainsi obtenu est utilisé comme charge dans une troisième étape de solidification dirigée finale avant la découpe en plaquettes. Cette brève description montre le besoin de creusets pour les fours à induction, creusets qui doivent fonctionner **dans des conditions extrêmes de température et d'environnement**, à savoir : au contact du silicium fondu, élément particulièrement réactif avec la plupart des matériaux réfractaires, ou encore au contact de l'air pour la partie non immergée du creuset.

En règle générale, pour la fusion du silicium, on n'utilise pas de réfractaires à base d'oxydes (exception faite de la silice) pour éviter la pollution du silicium en éléments métalliques électriquement actifs (tels que Al) provenant du réfractaire. En revanche, plusieurs auteurs ont étudié le carbure de silicium **SiC** comme possibilité de matériau de contact. L'emploi de tels creusets pour la fusion du silicium présente en principe deux avantages considérables. Le premier est que le SiC a une bonne résistance à l'oxydation à chaud du fait de la formation d'une couche passivante de silice. Le deuxième réside dans la très faible réactivité entre le silicium fondu et le SiC (simple dissolution de ce dernier jusqu'à la saturation du Si en C correspondant à une concentration proche de 100 ppm [Durand et al., 1999]). De plus, le carbone ne constitue pas une impureté électriquement active dans les cellules PV sous réserve qu'il s'agisse de carbone dissout.

Cependant, dans le cas du SiC fritté, les résultats de la littérature font état d'une "réactivité" exacerbée entre le SiC et le silicium fondu. Ainsi, des auteurs [Maeda et al., 1986] rapportent qu'après quelques minutes d'interaction entre Si et SiC à 1430°C, une réaction importante a lieu avec perte de la forme initiale de l'échantillon. Ce résultat, qui ne peut évidemment pas être attribué à la dissolution de SiC dans Si (la solubilité du C dans Si est trop faible comme nous l'avons vu plus haut), ne peut être expliqué que par le détachement de grains de SiC sous l'effet des interactions entre Si et les ajouts de frittage. Ce phénomène de détachement de grains a deux conséquences néfastes : d'une part il conduit à une diminution de la durée de vie du creuset, et d'autre part il augmente la densité inclusionnaire du Si ce qui est préjudiciable pour les opérations de sciage du Si, ainsi que pour les propriétés électriques (longueurs de diffusion des porteurs). De plus, le SiC fritté peut conduire à une pollution du Si par des éléments contenus dans les adjuvants de frittage. Ainsi, il a été constaté que les creusets en SiC fritté polluaient le Si de façon inacceptable, en particulier en bore. Ces inconvénients du SiC fritté sont sans doute liés à la présence, aux joints de grains, de phases secondaires provenant des ajouts de frittage.

Une conclusion importante pour la démarche suivie dans le présent travail est que le SiC dense est un matériau en principe très intéressant pour l'application visée parce qu'il est peu réactif avec le silicium fondu et résiste bien à l'oxydation à chaud, à condition qu'il ne contienne pas de phases secondaires provenant des ajouts de frittage.

Compte tenu des inconvénients majeurs présentés par les creusets en oxyde ou en SiC fritté, les opérations dans les fours 1 et 2 du projet PHOTOSIL ont été réalisées, avec des résultats encourageants, dans des creusets de graphite. Le graphite présente les avantages bien connus d'une bonne conductivité électrique permettant un chauffage par induction, d'une bonne conductivité thermique, d'une bonne résistance aux chocs thermiques, et d'un faible coût compatible avec les objectifs économiques du projet PHOTOSIL. Cependant, le graphite est un matériau oxydable à l'air et sa porosité ouverte accentue cet inconvénient. La réaction entre le silicium et le graphite peut conduire à une pollution du silicium en carbone par entraînement de grains détachés. De plus, le graphite polycristallin à bas coût contient un taux important d'impuretés qui peuvent polluer le bain fondu de silicium. Enfin, le silicium fondu peut s'infiltrer dans la porosité ouverte du graphite et engendrer des contraintes créées par la réaction de formation de SiC ou encore par la solidification du silicium, contraintes susceptibles de fissurer, voire même de faire éclater, le matériau.

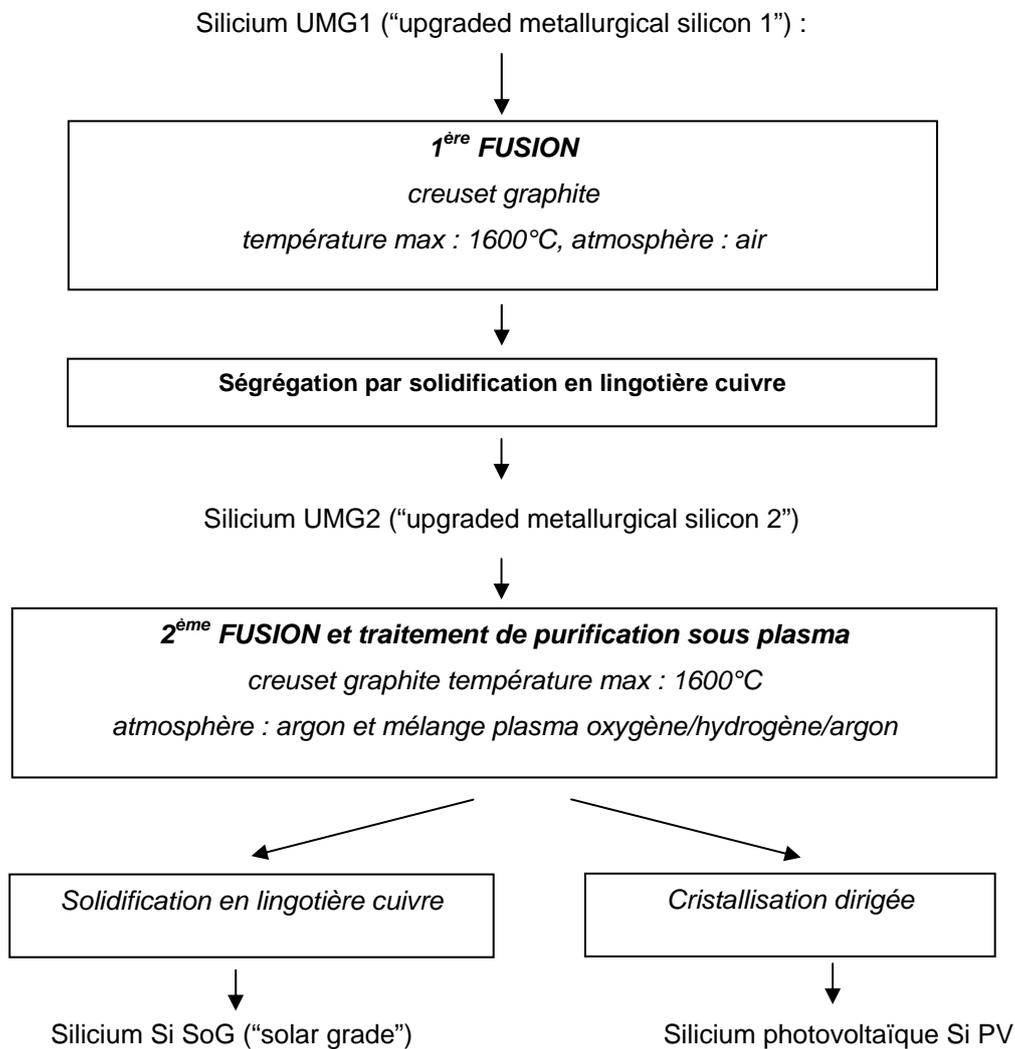


Figure 1. Procédé PHOTOSIL. Ce procédé utilise le silicium UMG1 provenant de la réduction de la silice par du carbone après une première ségrégation.

Ce travail de thèse s'est situé dans le cadre du projet ANR SICLADES (projet accordé pour la période décembre 2006-décembre 2009) dont l'objectif principal était de mettre au point, pour les creusets de fusion, des couches barrières étanches sur le graphite, à base de SiC. Les avantages attendus sont à la fois l'augmentation de la durée de vie des creusets et l'abaissement de la pollution en carbone du silicium liquide.

Pour parvenir à l'élaboration d'une couche **étanche** de carbure de silicium, deux traitements de "siliciuration" du graphite ont été explorés dans le projet SICLADES : la

siliciuration par infiltration réactive gazeuse, et celle par infiltration réactive de silicium fondu.

La première voie, explorée par la Société Carbone Lorraine, consiste à infiltrer le matériau par un mélange gazeux contenant du SiO produit par réaction entre de la silice et du carbure de silicium. La réaction entre SiO et le graphite conduit à la formation d'une couche de SiC dense.

La deuxième voie, qui a été explorée dans le cadre de cette thèse, consiste à partir d'un graphite d'une porosité et d'une distribution de tailles de pores bien spécifiques et à le mettre en contact directement avec du silicium fondu. Le silicium liquide s'infiltré dans le matériau poreux et réagit avec les grains de graphite en les transformant en SiC. Notons que ceci est précisément le principe utilisé pour élaborer le SiC massif appelé "SiC lié par réaction" [Forrest, 1972]. La question clef de cette partie de l'étude est de minimiser dans la zone infiltrée les fractions du graphite et du silicium non réagis. En effet, le silicium libre conduit à un abaissement considérable des performances du matériau dès 1300°C [Forrest et al., 1972]. D'autre part, la présence dans la zone infiltrée de graphite ne pourra que diminuer la résistance à l'oxydation du graphite siliciuré.

Le travail de thèse comprend deux parties :

La première partie (chapitre 2) est consacrée à l'étude des interactions capillaires (*mouillage, infiltration*) entre le silicium liquide et le graphite poreux en insistant tout particulièrement sur le phénomène d'infiltration réactive du Si dans le graphite. En effet, malgré l'importance majeure de ce phénomène dans de nombreuses applications faisant intervenir le silicium fondu et des préformes poreuses de graphite (ou de composites graphite-carbure de silicium), les mécanismes élémentaires sont loin d'être élucidés. Dans cette partie de la thèse, nous présentons également nos résultats (et leur analyse) concernant *la réactivité aux interfaces* silicium/graphite. Nous complétons ces recherches de caractère fondamental par les effets des interactions silicium-graphite sur la pollution du silicium ainsi que sur l'intégrité mécanique du graphite.

Dans **la deuxième partie** de ce travail (chapitre 3), nous présentons nos résultats concernant la résistance à l'oxydation à l'air sec et à la corrosion par le silicium liquide à très haute température (1500-1600°C) de deux types de graphite siliciuré : graphite siliciuré par

infiltration réactive gazeuse, et graphite siliciuré par infiltration réactive liquide. L'analyse de ces résultats est faite en utilisant des concepts et des modèles proposés dans la littérature pour expliquer le comportement du carbure de silicium monolithique dans des milieux agressifs.

Les chapitres 2 et 3 sont précédés d'un chapitre bibliographique (chapitre 1). Dans ce chapitre, après avoir présenté de façon succincte les principes des phénomènes de mouillage et d'infiltration, nous décrivons plus en détail les résultats expérimentaux (et leur interprétation) de la littérature concernant le mouillage, l'infiltration et la réactivité interfaciale pour le système silicium liquide – graphite.

References :

- Durand F., Duby J. C., *Journal of Phase Equilibria*, 1999, 20, p.61.
- Forrest C.W., Kennedy P., Shennan J.V., in : P. Popper editor, *Special Ceramics*, Stoke-on-Trent, British Ceramic Research Association, 1972, 5, p.99.
- Maeda Y., Yokoyama T., Hide I., Matsuyama T., Sawaya K., *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, p.440.

Sommaire du chapitre 1

Chapitre 1 : Interactions silicium liquide-graphite : Synthèse bibliographique.....	12
1.1 Mouillage.....	12
1.1.1 Mouillage non réactif.....	12
1.1.2 Mouillage réactif.....	17
1.1.3 Mouillage du carbone par Si liquide.....	21
1.2 Infiltration.....	24
1.2.1 Force motrice et vitesse d'infiltration.....	24
1.2.2 Infiltration de préformes de carbone par Si et ses alliages.....	28
1.3 Réactivité.....	33
1.3.1 Aspects thermodynamiques.....	33
1.3.2 Microstructure et cinétique de croissance de la couche réactionnelle.....	36
Conclusions.....	42
Références.....	44

Chapitre 1 : Interactions Si liquide–graphite : Synthèse bibliographique

Lors de la fusion du silicium dans un creuset en graphite, trois types de phénomène peuvent avoir lieu : (1) *le mouillage* du silicium sur la surface des parois du creuset conduisant à la formation d'un ménisque (Fig1.1), (2) *l'infiltration* du silicium dans la porosité ouverte du graphite, et (3) *la réaction* entre le silicium et le graphite. Celle-ci consiste d'une part en la dissolution du carbone dans le Si fondu et d'autre part en la formation à l'interface du carbure de silicium :

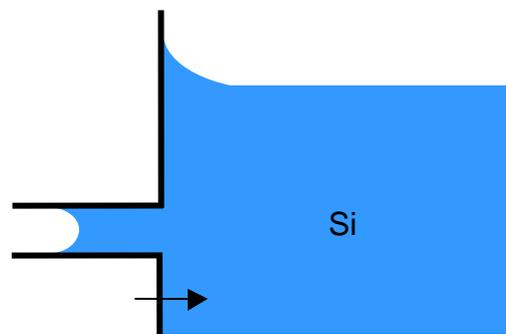


Figure 1.1. Présentation schématique des trois phénomènes intervenant dans un creuset de graphite poreux rempli de silicium.

Nous allons par la suite considérer ces trois types de phénomène.

1.1 Mouillage

Ce paragraphe contient une brève description du mouillage non réactif et du mouillage réactif en général. Puis nous présenterons les résultats de la littérature concernant le système Si/C.

1.1.1 Mouillage non réactif

L'aptitude d'une goutte de liquide à mouiller un solide plan parfaitement lisse et homogène est caractérisée par l'angle de contact θ formé à la ligne triple du système composé

d'un liquide noté L, d'un solide (S) et de la phase vapeur (V). Si l'angle de contact est supérieur à 90° le liquide est dit non-mouillant tandis que dans le cas contraire il est dit mouillant (Fig1.2).

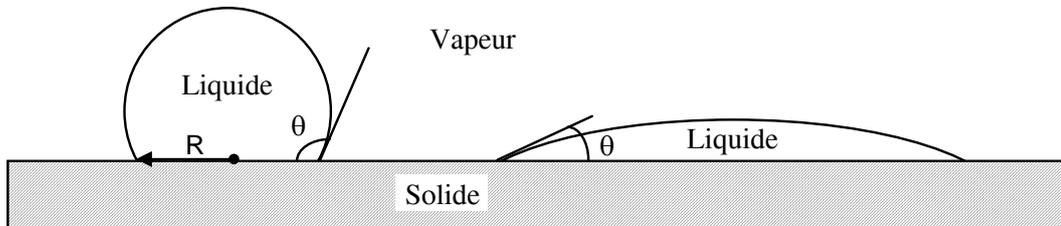
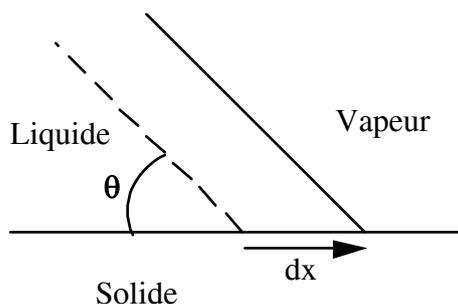


Figure 1.2. Définition d'un liquide non-mouillant (à gauche) et mouillant (à droite).

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact formé par un liquide sur la surface d'un solide plan, horizontal, parfaitement lisse, chimiquement homogène et non réactif avec le liquide, est relié aux énergies superficielles solide-vapeur σ_{SV} , liquide-vapeur σ_{LV} , et interfaciale solide-liquide σ_{SL} par l'équation de Young :

$$\cos\theta_Y = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (1.2)$$

Une méthode simplifiée pour établir l'équation de Young est de minimiser l'énergie libre de surface (F_s) du système en fonction du déplacement de la ligne triple, en négligeant les forces de gravité (Fig1.3) :



$$dF_s = (\sigma_{SL} - \sigma_{SV}).dx + \cos\theta.\sigma_{LV}.dx \quad (1.3)$$

Figure 1.3. Représentation d'un coin de liquide dont la ligne triple est déplacée de dx autour de sa position d'équilibre.

Toutefois, des démonstrations plus complètes, prenant en compte la courbure de l'interface liquide/vapeur et minimisant l'énergie *totale* (énergie gravitationnelle comprise) du système, conduisent à la même équation aussi bien dans le cas d'un ménisque formé sur une paroi verticale [Neumann et al., 1972] que dans le cas d'une goutte posée [Garandet et al., 1998].

L'angle de contact de Young définit l'angle de contact macroscopique qui serait

obtenu dans un système idéal constitué d'une surface solide lisse à l'échelle atomique et chimiquement homogène. En pratique, on s'aperçoit que la ligne triple peut rester bloquée et immobile pour plusieurs angles de contact θ situés dans un intervalle fini autour de θ_Y . Cet intervalle est défini par deux angles de contact appelés respectivement angle d'avance θ_a et angle de recul θ_r . Les angles d'avance sont observés expérimentalement après un processus de progression du liquide sur le solide et sont toujours supérieurs aux angles de recul θ_r , atteints lors d'un retrait du liquide. Pour un système donné, il existe un angle de recul minimum et un angle d'avance maximum et l'écart entre ces deux angles extrêmes définit le domaine d'hystérésis de mouillage :

$$\theta_r^{\min} < \theta < \theta_a^{\max} \quad (1.4)$$

Le blocage de la ligne triple est dû à la présence de défauts à la surface du solide qui sont principalement de deux types :

- la rugosité du solide, qui est une modification topologique de sa surface et qui se traduit par des obstacles au déplacement de la ligne triple,
- les hétérogénéités chimiques, qui peuvent être dues à des variations de composition de surface ou à une contamination et qui conduisent localement à des variations des énergies σ_{SV} et σ_{SL} .

Wenzel [Wenzel, 1936] a montré que l'angle d'équilibre sur une surface rugueuse, θ_W , est donné par l'équation :

$$\cos \theta_W = k \cos \theta_Y \quad (1.5)$$

où k est le facteur de Wenzel qui désigne le rapport de l'aire réelle sur l'aire géométrique ($k > 1$). La relation (1.5) prédit une augmentation de l'angle de contact pour les systèmes intrinsèquement non-mouillants (tels que $\theta_Y > 90^\circ$) et une diminution pour les systèmes intrinsèquement mouillants.

Le modèle de Shuttleworth et Bailey [Shuttleworth et al., 1948] tient compte de la géométrie locale du solide au niveau de la ligne triple. D'après ces auteurs, la ligne triple reste bloquée sur les défauts de surface dès que l'angle local est égal à l'angle de Young (Fig1.4).

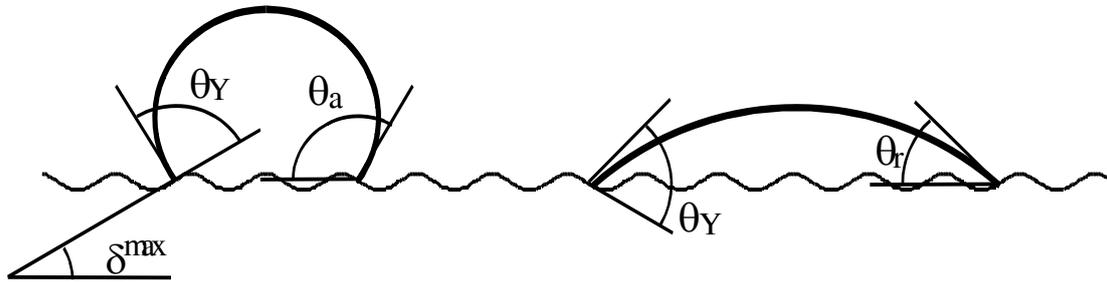


Figure 1.4. Représentation schématique de l'effet de la rugosité sur l'angle de contact apparent dans le modèle de Shuttleworth et Bailey [Shuttleworth et al., 1948].

Cependant, l'angle apparent θ_a diffère de l'angle de Young puisqu'il est mesuré par rapport au plan général de la surface du solide. Dans le cas d'une rugosité bidimensionnelle constituée de sillons parallèles à la ligne triple, la valeur de l'angle de contact apparent est :

$$\theta_a = \theta_Y + \delta^{\max} \quad (1.6)$$

où δ^{\max} est la pente maximale des aspérités à la surface du solide (Fig1.4). Shuttleworth et Bailey montrent que la ligne triple s'immobilise sur une pente descendante ($\delta^{\max} > 0$) pendant un étalement, alors qu'elle s'immobilise sur une pente ascendante ($\delta^{\max} < 0$) pendant un recul. Ce modèle prédit donc l'existence de l'hystérésis de mouillage et lui associe la valeur $2\delta^{\max}$.

La présence de deux phases de compositions chimiques différentes à la surface d'un solide conduit à des phénomènes similaires à ceux induits par une rugosité physique. Considérons le cas simple d'une surface composite constituée de deux phases α et β dont les fractions surfaciques sont f_α et f_β et les angles d'équilibre θ_α et θ_β respectivement. L'angle de contact d'équilibre dans ce système est donné par l'équation de Cassie [Cassie, 1948] :

$$\cos\theta_C = f_\alpha \cos\theta_\alpha + (1 - f_\alpha) \cos\theta_\beta \quad (1.7)$$

Cette équation est analogue à l'équation de Wenzel (équation 1.5) dans le cas des surfaces rugueuses.

Afin de limiter les erreurs liées aux hétérogénéités chimiques lors de la détermination expérimentale des angles de contact, il est préférable, chaque fois qu'il est possible, de réaliser les études de mouillabilité sur des substrats de pureté élevée, monocristallins ou amorphes. En effet, les matériaux polycristallins sont généralement moins purs que ces derniers et sont, de plus, le siège d'une ségrégation superficielle des impuretés favorisée par la

diffusion intergranulaire. Notons également que la rugosité des substrats polycristallins est souvent supérieure à celle des monocristaux ou des amorphes car ils se prêtent moins bien au polissage qui entraîne l'arrachage des grains de leur surface [Eustathopoulos et al., 1999].

Jusqu'ici nous avons décrit le mouillage statique en présentant les relations essentielles reliant l'angle de contact d'équilibre (stable ou métastable) aux énergies interfaciales. Nous allons maintenant nous intéresser à son aspect dynamique, c'est-à-dire *au processus d'étalement* qui conduit une goutte de liquide posée sur un solide plan et horizontal de sa forme initiale à sa forme d'équilibre.

Nous négligerons dans tout ce qui suit les forces de gravité car celles-ci n'interviennent que dans le cas de gouttes de grandes dimensions (dans le cas des métaux pour des gouttes de masse bien supérieure à 100 mg typiquement). Pour les expériences réalisées dans ce travail, nous avons généralement évité de nous trouver dans ce cas.

Pour des métaux non réactifs, les expériences montrent que "le temps d'étalement" t_{et} (c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une goutte de dimension millimétrique atteigne l'équilibre de mouillage) est de l'ordre de 10^{-2} seconde [Eustathopoulos et al., 1999; Naidich et al., 1992; Saiz et al., 2004] (voir aussi la figure 1.6, à droite).

La force motrice de l'étalement d'une goutte posée par unité de longueur de la ligne triple est égale à $\sigma_{LV} \cdot (\cos \theta_F - \cos \theta)$, où θ_F et θ sont respectivement l'angle de contact d'équilibre et l'angle de contact instantané du système.

Lorsque l'étalement est limité par la résistance visqueuse dans la goutte, la vitesse d'étalement $U = \frac{dR}{dt}$ (où R est le rayon de la goutte à sa base, Fig1.2) est donnée, pour $\theta < 135^\circ$, par l'expression [Cox, 1986] :

$$U = \frac{\sigma_{LV}}{\eta K} (\theta^3 - \theta_F^3) \quad (1.8)$$

où η est la viscosité dynamique du liquide et K est une constante proche de 100. Les métaux liquides sont des fluides à faible viscosité (η est de l'ordre de quelques $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$) ce qui explique pourquoi le temps d'étalement des gouttelettes métalliques est très court.

L'analyse des résultats expérimentaux de la littérature faite dans [Eustathopoulos et al., 1999, p.67; Saiz et al., 2004] montre que l'équation (1.8) conduit à une surestimation de la vitesse d'étalement, en particulier pour des angles supérieurs à 30° . Pour ces angles, la friction visqueuse dans la région de la ligne triple n'est donc pas le processus contrôlant

l'étalement. D'autres processus ont été évoqués, en particulier les forces inertielles [Eustathopoulos et al., 1999, p.70] ou encore le mouvement d'atomes à l'interface solide/liquide au voisinage immédiat de la ligne triple [Blake, 1993].

1.1.2. Mouillage réactif

Dans un système du type métal liquide/solide, on peut distinguer deux grands types de réactivité (et donc deux types d'étalement réactif) : la simple dissolution du solide dans le liquide, et la formation d'un composé par réaction chimique entre le liquide et le solide (Fig1.5). Ces deux types d'étalement réactif sont généralement précédés par une étape d'étalement non réactif avec $t_{et} \approx 10^{-2}$ s [Eustathopoulos, 1999, p77; Protsenko et al., 2008].

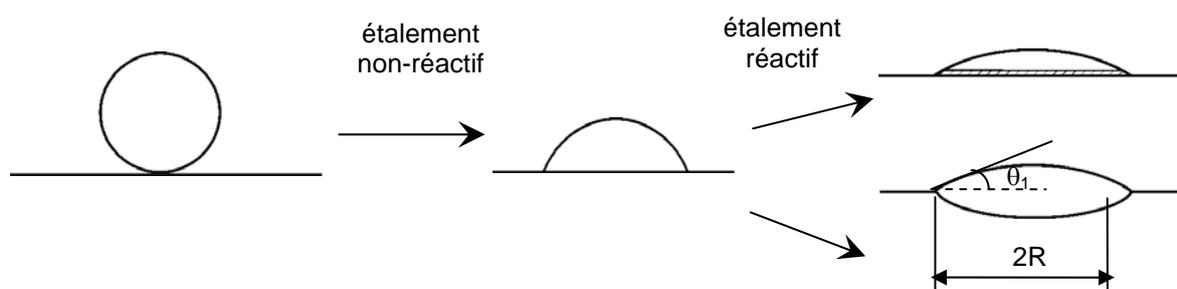


Figure 1.5. Pour les métaux liquides l'étalement réactif, dissolutif ou avec formation d'un composé, est précédé par un étalement non réactif très rapide (temps d'étalement de l'ordre de 10 ms).

La dissolution peut affecter le mouillage de deux façons différentes. Tout d'abord l'élément dissout peut diminuer la tension de surface du liquide s'il est "tensioactif", c'est-à-dire si sa tension de surface est très inférieure à celle du liquide. Dans ce cas, même une légère dissolution (typiquement de l'ordre de 1%) peut avoir un effet sur le mouillage. D'autre part la dissolution modifiera forcément la géométrie de l'interface solide/liquide, qui ne sera plus une interface plane, mais une interface incurvée. Dans ce cas l'angle macroscopique observé dans une expérience de mouillage (angle θ_1 sur la Fig1.5) est un angle de contact apparent. Il a été trouvé [Protsenko et al., 2008; Warren et al., 1998; Yin et al., 2006] que la formation d'un cratère sous la goutte favorise le mouillage de façon substantielle (c'est-à-dire qu'il conduit à une augmentation de l'aire de contact solide-liquide) seulement dans les systèmes à solubilité élevée à l'état liquide (plusieurs dizaines de %). Ce type de mouillage peut donc être observé essentiellement dans certains systèmes métalliques tels que Cu liquide/Si solide [Protsenko et al., 2008] (Fig1.6) ou encore Sn liquide/Bi solide [Yin et al.,

2006]. Les temps d'étalement observés dans ces systèmes sont de 1–100 secondes, soit très supérieurs aux temps de mouillage non-réactif (10^{-2} s).

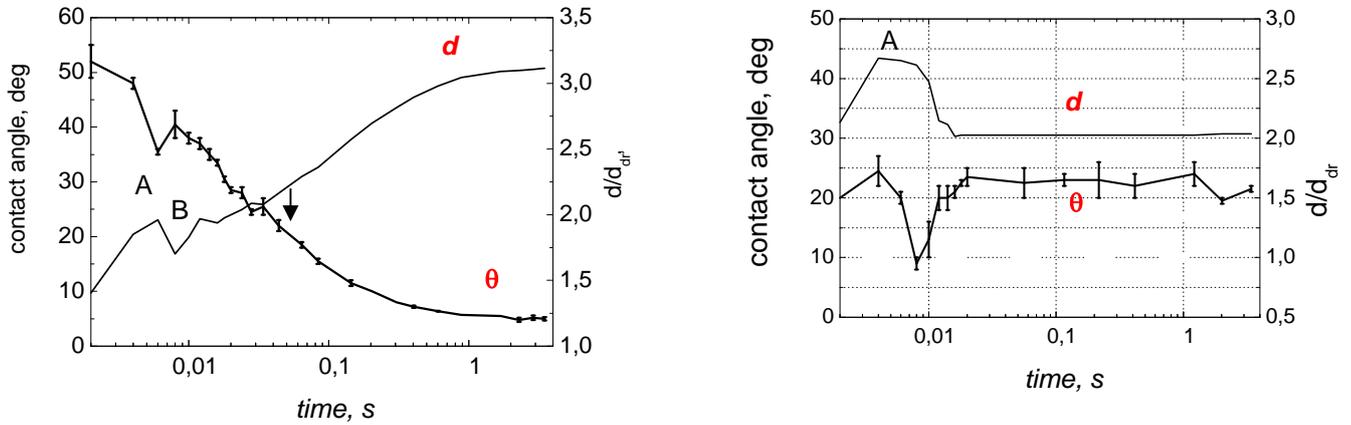


Figure 1.6. Angle de contact et diamètre de la goutte à sa base sur des faces (111) de Si pour Cu pur (à gauche) et pour un alliage CuSi présaturé en Si (Cu-52at%Si) à 1100°C. Dans le système non-réactif (à droite) d et θ se stabilisent après environ 10^{-2} s tandis que dans le système réactif (à gauche) des valeurs stationnaires de d et θ sont obtenues après environ 2s. [Protsenko et al., 2008].

Nous nous intéresserons par la suite aux réactions interfaciales qui conduisent à la formation d'un nouveau composé sous la forme d'une couche continue à l'interface solide/liquide. Si l'épaisseur e de la couche interfaciale est négligeable devant les dimensions macroscopiques de la goutte (ce qui est vérifié pour des couches d'épaisseur de quelques microns), alors les mesures d'angle de contact ne sont pas perturbées par la présence de la couche réactionnelle. De plus, bien que les réactions interfaciales soient généralement exothermiques, nous supposons que le dégagement de chaleur n'influe en rien sur la température. Cette hypothèse est raisonnable en configuration goutte posée pour des vitesses d'étalement inférieures à $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ [Mortensen et al., 1998]. Enfin, des travaux réalisés au SIMaP-LTPCM [Eustathopoulos et al., 1998] ont permis de montrer que l'angle final dans ce type de systèmes est égal à l'angle d'équilibre sur le produit de réaction ($\theta_F = \theta_P$).

Concernant la cinétique d'étalement, Landry et Eustathopoulos [Landry et al., 1996] ont distingué deux cas suivant le processus limitant la formation du produit de réaction à la ligne triple : (a) étalement contrôlé par la cinétique réactionnelle à la ligne triple, et (b) étalement contrôlé par la diffusion du soluté réactif du centre de la goutte vers le front réactionnel.

A- Étalement limité par la réaction chimique à la ligne triple

Dans ce cas l'approvisionnement de la ligne triple en élément réactif n'est pas limitant, c'est-à-dire que le transport en phase liquide est rapide par rapport à la réaction à la ligne triple. Des exemples de ce type d'étalement sont les couples Al liquide/C [Landry et al., 1996] et Cu-40 at.%Si/C (Fig1.7). Dans ces systèmes, l'amélioration du mouillage est due à la formation à l'interface des composés Al_4C_3 et SiC respectivement.

Sur la courbe $R(t)$ (Fig1.7), l'angle de contact $\theta_0=150^\circ$ correspondant au point A est l'angle de contact de l'alliage Cu-Si sur le carbone vitreux (C_v) avant réaction. Cet angle est atteint très rapidement ($< 10^{-2}s$, voir paragraphe 1.1.1). Dezellus montre que rapidement, en quelques secondes, la configuration A change en la configuration A', où l'interface solide/liquide est recouverte d'un produit de réaction de telle sorte que le liquide ne peut contacter directement une surface fraîche du solide qu'au voisinage immédiat de la ligne triple. De ce fait, une configuration stationnaire s'établit à la ligne triple conduisant à une valeur de la vitesse d'étalement U_e variant peu avec le temps ("étalement quasi-linéaire", Fig1.7).

Plus précisément, la modélisation de l'étape A'C par Dezellus et al. [Dezellus et al., 2002] a conduit pour l'angle de contact θ à l'expression :

$$\cos \theta_F - \cos \theta = (\cos \theta_F - \cos \theta_0) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (1.8)$$

qui permet de prendre en compte le fait que lors de l'étalement quasi-linéaire (étape A'C) la vitesse d'étalement (U_e) continue de décroître légèrement. Dans cette équation θ_F représente l'angle de contact sur le produit de réaction ($\theta_F = \theta_{SiC}$) et k une constante cinétique liée au processus de dissolution du substrat dans l'alliage [Dezellus et al., 2003].

Outre l'apparition d'un régime d'étalement quasi-linéaire, ce type de mouillage réactif est caractérisé (i) par des valeurs élevées de l'énergie d'activation (plusieurs centaines de $kJ \cdot mol^{-1}$), conduisant à une forte variation de la vitesse d'étalement en fonction de la température (Fig1.7a), et (ii) par une influence significative de la structure du substrat. En effet, des vitesses très différentes d'étalement ont été observées sur du carbone vitreux, C_v , et sur du graphite, C_{gr} [Dezellus et al., 2002].

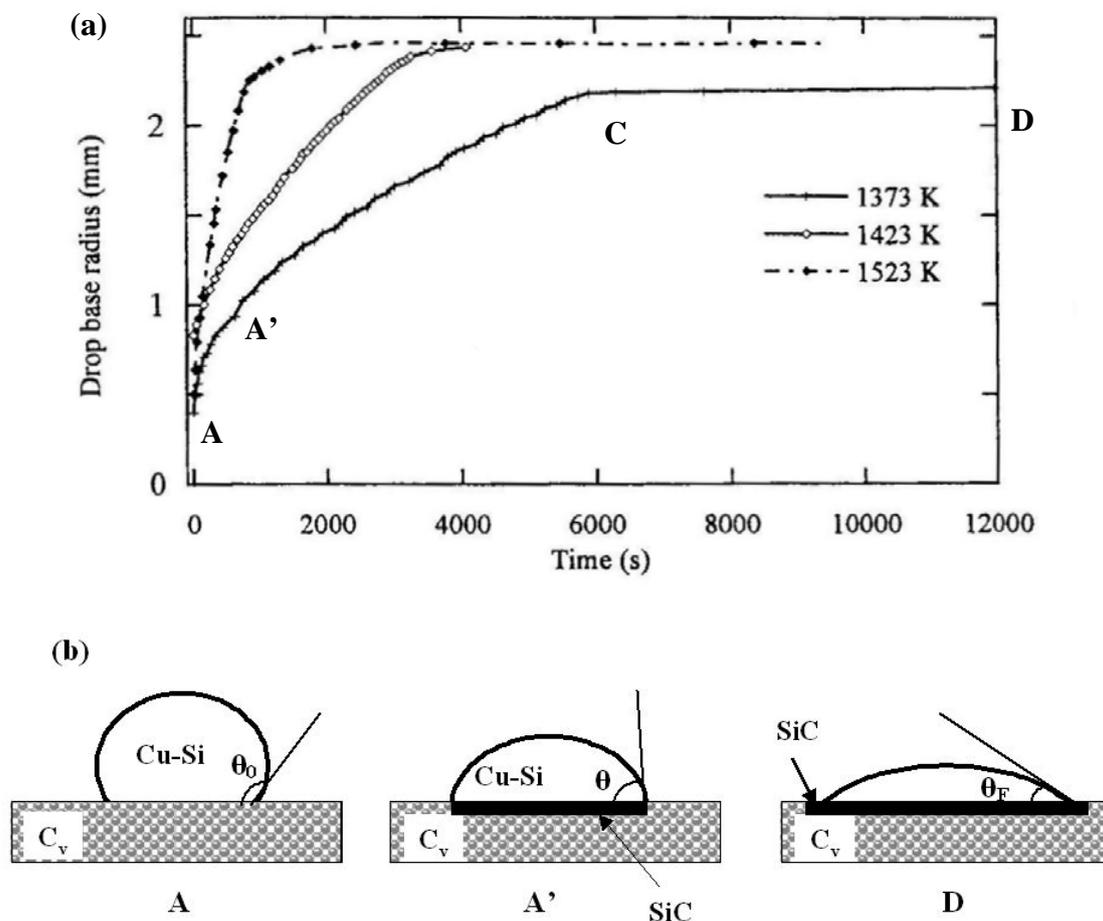


Figure 1.7. (a) Cinétique d'étalement d'une goutte d'alliage Cu-40at%Si/C_v à différentes températures [Dezellus et al., 2002]; (b) configurations interfaciales au début de l'étalement (à gauche), pendant le régime A'C (au milieu), et à l'équilibre final (à droite).

B- Etalement limité par la diffusion

Lorsque la cinétique réactionnelle au point triple est rapide, la vitesse de croissance radiale du produit de réaction peut être limitée par la diffusion du soluté réactif de l'intérieur de la goutte vers la ligne triple (Fig1.8). Du fait de la décroissance de l'angle de contact au cours du processus d'étalement, le champ de diffusion diminue et par conséquent la vitesse d'étalement est également décroissante [Landry et al., 1996]. Pour ce type d'étalement, Mortensen et al. ont démontré à l'aide d'un modèle analytique simple que la vitesse d'étalement est proportionnelle à l'angle de contact instantané [Mortensen et al., 1997].

Nous ne développerons pas ce type d'étalement parce qu'il ne peut pas concerner, par définition, le système Si/C étudié dans ce travail où la phase liquide est composée d'un seul constituant.

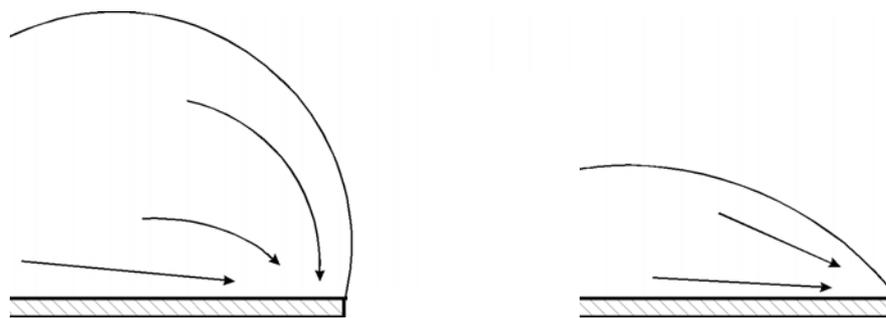


Figure 1.8. Etalement contrôlé par la diffusion du soluté réactif. La diminution de l'angle de contact provoque la réduction du champ de diffusion et par conséquent un ralentissement de la vitesse d'étalement.

1.1.3. Mouillage du carbone par Si liquide

Nous avons porté dans le tableau 1.1 les résultats de la littérature les plus significatifs concernant les angles de contact d'équilibre du silicium sur différents types de graphite au voisinage de la température de fusion de Si.

	Whalen (1975)	Li (1995)	Naidich (1981)	Dezellus (2005)
Carbone vitreux	40° - 50°	10° - 40° ($R_a < 5\text{nm}$)		35° ($R_a < 5\text{nm}$)
Graphite polycristallin			15°	
Graphite pyrolytique	5° - 15°			
Graphite pseudo-monocristallin				$\leq 40^\circ$ ($R_a = 2\text{-}4\text{ nm}$)

Tableau 1.1. Angle de contact d'équilibre du silicium liquide sur des matériaux carbonés. La valeur moyenne de la rugosité (R_a) est indiquée quand celle-ci est donnée par l'auteur.

L'angle de contact mesuré par Dezellus [Dezellus et al., 2005] sur carbone vitreux sous vide secondaire est en accord acceptable avec les valeurs obtenues par Whalen et Anderson [Whalen et al., 1975] ainsi qu'avec la valeur la plus élevée mesurée par Li [Li et al., 1995]. Ces valeurs sont proches des valeurs de 30°-45° mesurées par différents auteurs pour Si sur SiC monocristallin [Rado et al., 1999]. Comme Li, Dezellus [Dezellus et al., 2005] a également obtenu dans le cas d'une expérience sur C_v un angle de contact proche de 10° mais il a montré que cette valeur était due à des microfuites produites dans le four. En effet, l'oxygène peut, même à de très faibles teneurs, diminuer de façon significative la tension de

surface du Si [Niu et al., 1998] entraînant ainsi une diminution de θ . Sur du graphite polycristallin ou pyrolytique, l'angle de contact semble plus faible, ce qui est probablement dû à la forte rugosité (de l'ordre du micron) de ce type de substrat. Dans le cas du graphite polycristallin, qui présente en général une porosité ouverte relativement importante (de 10 à 20%), l'infiltration du liquide dans la porosité provoque une diminution du volume de la goutte, ce qui est susceptible de conduire à la mesure d'angles de recul plutôt que d'angles d'avance. Enfin, une expérience réalisée par Dezellus sur un substrat de graphite pseudo-monocristallin a été interrompue avant l'obtention d'un angle stationnaire, parce que le silicium a pénétré entre les feuillets du graphite en provoquant sa destruction.

Concernant la cinétique d'étalement, Dezellus [Dezellus et al., 2005] a déposé, in situ, une goutte de silicium sur un substrat de carbone vitreux, et filmé l'évolution de sa forme en fonction du temps. Les courbes $R(t)$ et $\theta(t)$ obtenues (Fig1.9) sont similaires à celles observées pour l'alliage modèle Cu-Si (Fig1.7) avec cependant deux différences :

- Le temps de mouillage est pour le silicium pur de seulement 50 secondes, très inférieur au temps d'étalement d'environ 2000 secondes observé pour l'alliage Cu-40at% Si à 1250°C. Ce résultat est dû à l'augmentation de l'activité thermodynamique du silicium mais aussi et surtout à l'augmentation de la température de 1250°C à 1420°C.
- Avec le silicium pur, on met clairement en évidence un deuxième régime d'étalement linéaire ayant lieu à $\theta_N < 48^\circ$ à vitesse d'étalement bien plus faible que l'étalement quasi linéaire observé à $\theta_N > 48^\circ$.

Ce régime d'étalement lent a été attribué par Dezellus [Dezellus, thèse-2000] à un changement de configuration à la ligne triple : avant la transition, le liquide peut accéder directement à la surface du substrat et réagir avec lui par un processus de dissolution (qui a lieu à l'interface carbone/liquide) et de croissance (qui a lieu à l'interface liquide/SiC). Après la transition, il n'y a plus de contact direct entre le liquide et le substrat, et la réaction ne peut continuer que par diffusion du carbone à travers la couche de réaction (Fig1.10).

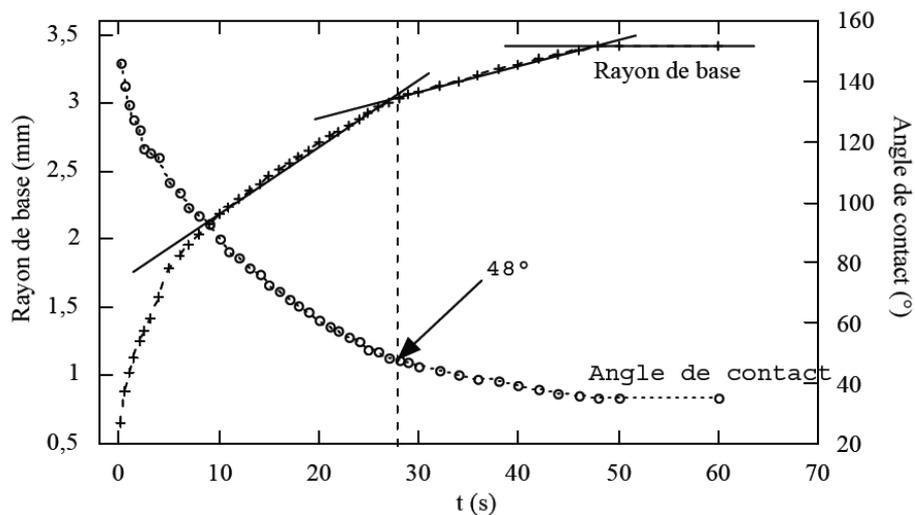


Figure 1.9. Cinétique d'étalement d'une goutte de Si sur C_v à 1420°C sous vide secondaire. La méthode expérimentale utilisée est la "goutte déposée". [Dezellus et al., 2005].

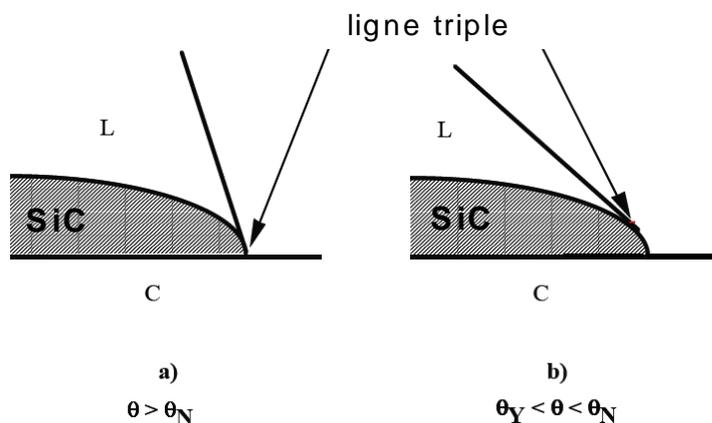


Figure 1.10. Evolution de la configuration locale du système à la ligne triple lors de la transition du régime d'étalement quasi-linéaire (a) au régime à vitesse d'étalement constante (b) (θ_Y est l'angle d'équilibre du liquide sur le produit de réaction, et θ_N est l'angle quand la courbe $R(t)$ change de pente) [Dezellus, thèse-2000].

Dezellus a réalisé des observations de l'interface réactive sur des sections transversales mais aussi en vue de dessus, après avoir dissout la goutte de Si par une attaque acide. Il a ainsi trouvé qu'au centre de l'interface, où le liquide a contacté directement le substrat solide, la microstructure était équiaxe, tandis que dans les parties de l'interface correspondant au régime quasi-linéaire, la microstructure devenait colonnaire (dendritique).

1.2 Infiltration

1.2.1 Force motrice et vitesse d'infiltration

Les solides poreux ont une microstructure complexe que l'on ne peut pas décrire par des pores cylindriques droits à section constante. Les pores ne sont pas droits mais en zig-zags, leur section varie sensiblement d'un pore à l'autre ainsi que le long d'un pore, et leurs parois ne sont pas lisses mais rugueuses. Toutefois, afin de décrire de façon simple les phénomènes élémentaires intervenant lors de l'infiltration, nous utiliserons le modèle d'un pore droit, de forme cylindrique et de section constante πr^2 (Fig1.11).

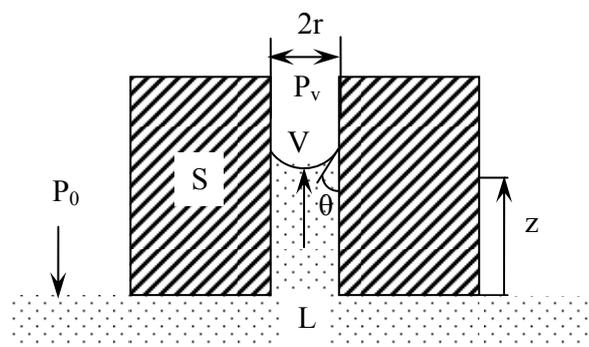


Figure 1.11. Infiltration capillaire non réactive. Le remplissage se fait du bas vers le haut. L, S, V sont les phases liquide, solide et vapeur, respectivement. La flèche indique la direction dans laquelle s'exerce la pression capillaire.

La variation de l'énergie libre totale du système ΔF entre les positions du front d'infiltration à $z = z$ et $z = 0$ s'écrit :

$$\Delta F = F(z) - F(z=0) = (\sigma_{SL} - \sigma_{SV})2\pi r z + \left(\frac{z}{2} \cdot \rho \cdot g\right) \pi r^2 z - (P_0 - P_v) \pi r^2 z \quad (1.9)$$

où P_0 est la pression exercée sur le liquide à l'entrée du pore et P_v la pression dans la phase vapeur en avant du front d'infiltration.

En remplaçant $(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})$ par son égal $-\sigma_{LV} \cdot \cos\theta$ (où θ est l'angle de contact d'équilibre) et en posant $\frac{d(\Delta F)}{dz} = 0$, on obtient l'équation suivante donnant la remontée capillaire à l'équilibre z_{eq} :

$$z_{eq} \cdot \rho \cdot g - \frac{2 \cdot \sigma_{LV} \cdot \cos\theta}{r} = P_0 - P_v \quad (1.10)$$

Dans cette équation, on reconnaît la pression hydrostatique P_h (premier terme) et la pression capillaire P_c (deuxième terme).

En prenant les valeurs typiques $\sigma = 1 \text{ J/m}^2$, $r = 5 \text{ }\mu\text{m}$ et $\rho = 5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, on trouve pour $\theta = 0$ et $P_0 = P_v$, $z_{eq} = 8 \text{ m}$. Dans toute application faisant intervenir une différence de niveau très inférieure à 8 m, l'expression de la pression intervenant lors de l'infiltration se réduit à celle de la pression capillaire (Fig1.12).

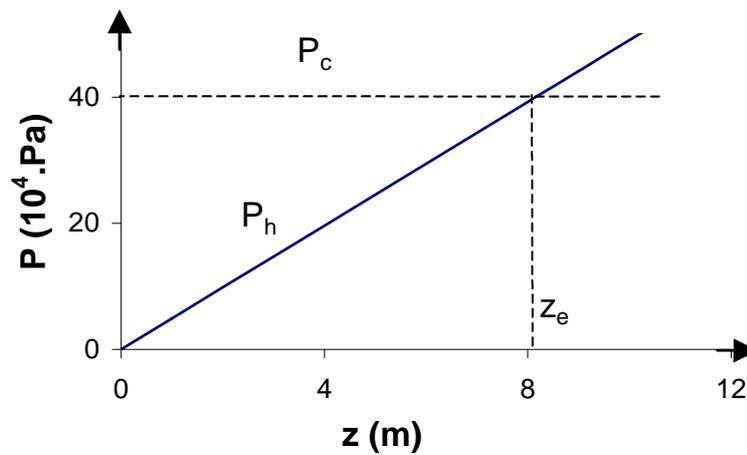


Figure 1.12. Détermination de la remontée capillaire d'équilibre en l'absence de pression extérieure. P_c est la pression capillaire ($\theta < 90^\circ$) et P_h la pression hydrostatique.

Si $\theta > 90^\circ$, la pression capillaire s'oppose à la remontée et pour obtenir une ascension du liquide il faut appliquer une pression extérieure, $P_0 - P_v > |P_c|$. L'infiltration sous pression est une méthode utilisée pour fabriquer des composites à matrice métallique et à renfort de particules ou de fibres de céramique [Mortensen, 2000; Garcia-Cordovilla et al., 1999].

Pour des liquides mouillants ($\theta \ll 90^\circ$) l'infiltration a lieu de façon spontanée. Dans ce cas, en admettant que l'écoulement dans les pores est du type laminaire, la vitesse d'infiltration U_{inf} est donnée, pour $z \ll z_e$ (c'est-à-dire pour $P_h \ll P_c$), par :

$$U_{inf} = \frac{dz}{dt} = -\frac{1}{\eta} \cdot \frac{r^2}{8} \cdot \frac{dp}{dz} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{r^2}{8} \cdot \frac{P_c}{z} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{r}{4} \cdot \frac{\sigma \cos \theta}{z} \quad (1.11)$$

Après intégration de cette équation, une fois par rapport à z et ensuite par rapport au temps, en prenant $z = 0$ à $t = 0$, on obtient :

$$z^2 = \left[\frac{r \sigma \cos \theta}{2\eta} \right] t = k \cdot t \quad (1.12)$$

Cette équation, connue sous le nom d'équation de Washburn [Washburn, 1921], montre que dans le cas d'une infiltration induite par la pression capillaire et limitée par la résistance visqueuse, la distance d'infiltration est une fonction parabolique du temps.

La figure 1.13 présente un exemple de résultats obtenus pour l'infiltration spontanée d'un laitier dans un matériau réfractaire à base de MgO de porosité ouverte 31% (pores dans le domaine de 10-100 μ m) [Mukai et al., 2001]. Dans ce travail, la progression du front d'infiltration a été suivie in situ, par rayons X.

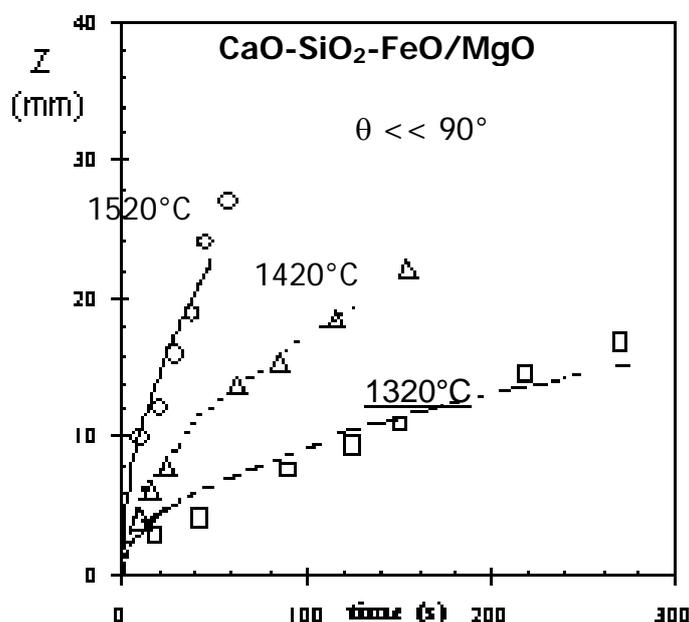


Figure 1.13. Courbes de variation en fonction du temps de la hauteur d'infiltration du laitier (CaO-SiO₂-FeO) dans une préforme poreuse de MgO, à différentes températures. L'infiltration est spontanée ($\theta \ll 90^\circ$ et $P_0 - P_v = 0$). [Mukai et al., 2001].

La complexité de la microstructure des solides poreux fait que le rayon r dans l'équation 1.12 n'est pas égal au rayon moyen de la distribution des rayons des pores. Dans la pratique, on utilise dans cette équation un *rayon effectif* des pores r_{eff} qui est déterminé en appliquant la loi d'infiltration parabolique $z(t)$ pour un liquide organique mouillant dont on connaît la viscosité, la tension de surface et l'angle de contact sur le solide constituant la préforme. La pente de la droite $z^2(t)$ permet alors d'obtenir r_{eff} , une grandeur caractéristique de la préforme (Fig1.14). On constate que r_{eff} peut être sensiblement plus faible (jusqu'à un facteur 10 [Bougiouri et al., 2006]) que la valeur moyenne de r . Ceci signifie que l'écoulement du liquide dans un milieu poreux est pour l'essentiel déterminé par les petits pores où la résistance visqueuse est maximale et la vitesse d'infiltration minimale (eq 1.11).

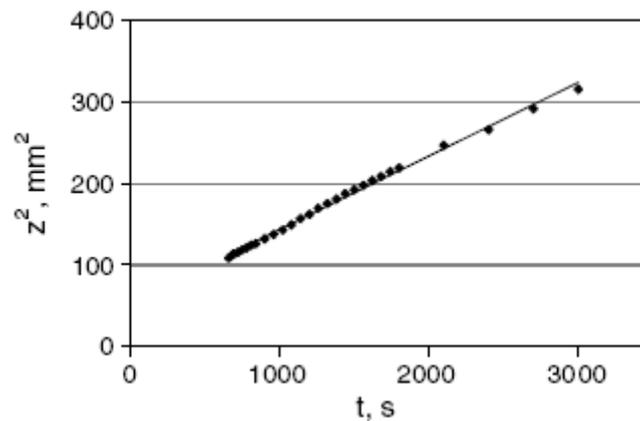


Figure 1.14. Carré de la distance d'infiltration en fonction du temps, obtenu pour le polyéthylène-glycol afin de déterminer la valeur r_{eff} d'une préforme de carbone à l'aide de l'équation 1.12. [Bougiouri et al., 2006].

L'équation 1.10 prévoit pour le système modèle de la figure 1.11 une infiltration spontanée pour $\theta < 90^\circ$. Dans la pratique les pores ne sont pas cylindriques et leur section n'est pas constante. Ainsi, dans l'exemple de la figure 1.15, l'infiltration ne conduit pas seulement au remplacement d'une surface du type solide-vapeur par une surface du type solide-liquide, mais aussi à une *augmentation* de la surface liquide-vapeur, augmentation qui conduit à une diminution de la force motrice d'infiltration. Pour cette raison, l'infiltration totale d'une préforme poreuse sous l'effet des seules forces capillaires a lieu pour $\theta < \theta^*$ où θ^* est une valeur "seuil" inférieure à 90° . Des modèles élaborés en faisant différentes approximations sur la forme des pores ont conduit à des valeurs de θ^* allant de 85° à 50° [Trumble, 1998; Kaptay et al, 2005].

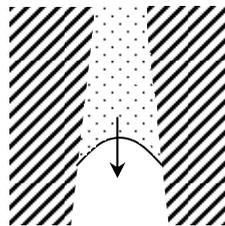


Figure 1.15. Infiltration dans un pore de section variable.

1.2.2 Infiltration de préformes de carbone par Si et ses alliages

Bien qu'il existe de très nombreux travaux publiés sur l'élaboration du carbure de silicium "chimiquement lié" ou encore des composites C/SiC par infiltration réactive de préformes de carbone, il n'y a que deux études expérimentales qui ont porté sur la cinétique d'infiltration de préformes de carbone par le silicium liquide [Einset, 1996 et 1998; Sangswan et al., 1999]. Nous décrirons ces études par la suite et nous présenterons aussi brièvement une autre publication [Asthana et al., 2002] où l'auteur propose une modification de l'équation de Washburn permettant de prendre en compte l'effet de la réaction.

Einset [Einset, 1996 et 1998] a réalisé des expériences d'infiltration de préformes constituées d'un mélange de particules de carbone et de SiC. Les préformes ont été alimentées en silicium liquide par l'intermédiaire d'un feutre de carbone reliant la préforme à une source de silicium (Fig1.16).

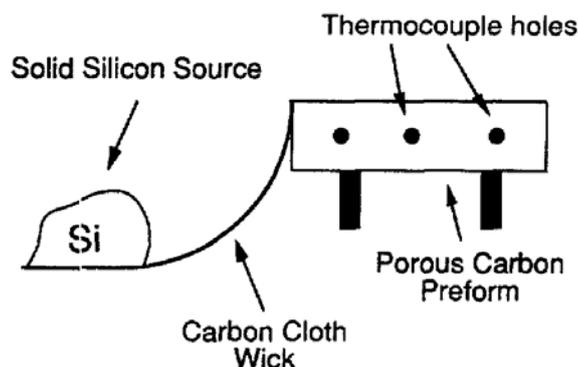


Figure 1.16. Système utilisé par Einset [Einset, 1998] pour étudier l'infiltration du silicium (schématique).

Pour obtenir les courbes $z(t)$, cet auteur a inséré des thermocouples dans la préforme à différentes distances de leur entrée et enregistré l'effet thermique indiqué par le thermocouple au moment du passage du front d'infiltration (Fig1.17). Einset a déterminé le rayon effectif de ses préformes en étudiant la cinétique d'infiltration de plusieurs liquides organiques. Connaissant r_{eff} de ses préformes ainsi que les valeurs de la tension de surface σ et de la viscosité η du silicium, prises dans la littérature, Einset obtient pour la constante parabolique de Si (eq1.12) la valeur $k_{\text{th}}=8.10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ en prenant $\cos\theta \cong 1$. Cet auteur a justifié ce choix par le fait que les angles de contact de Si sur les particules de C et SiC constituant les préformes étaient suffisamment faibles ($\theta \ll 90^\circ$) pour prendre en première approximation $\cos\theta \cong 1$.

(Notons que l'étalement du Si sur SiC est non-réactif tandis que celui sur le carbone est réactif, ce fait important n'étant pas pris en considération dans l'analyse de Einset [Einset, 1996]). La valeur $k_{th}=8.10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ est supérieure d'un facteur 250 à la valeur $k_{exp}=3,2.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ obtenue expérimentalement à une température nominale proche de la température de fusion du silicium. A partir d'une idée avancée dès 1990 par Messner et Chiang [Messner et al., 1990], Einset [Einset, 1996] attribue cette différence à la diminution de r_{eff} en arrière du front, due à la réaction.

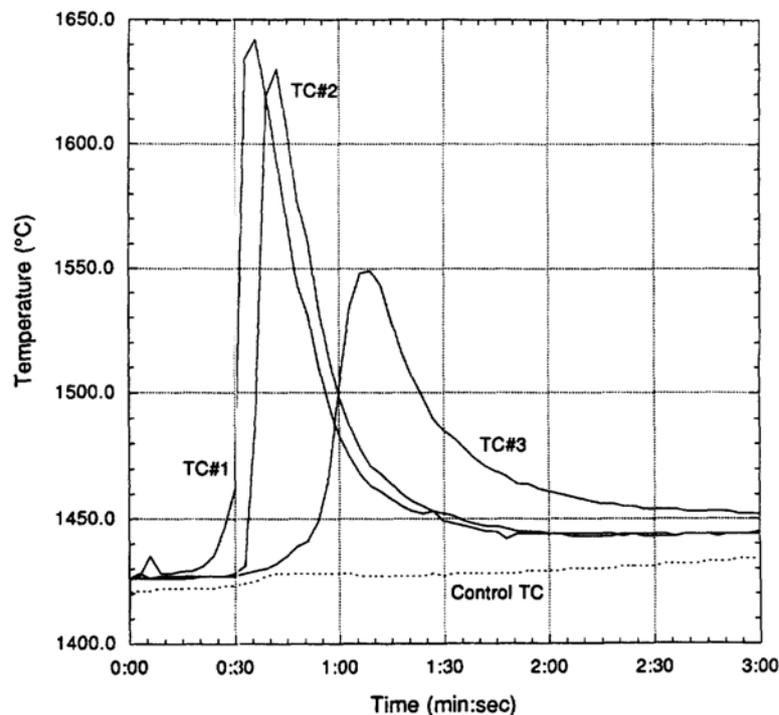


Figure 1.17. Températures indiquées par trois thermocouples insérés dans une préforme, situés à 0,2; 1,2 et 2,85 cm de l'entrée de la préforme. [Einset, 1998].

Sangsuwan et al. [Sangsuwan et al., 1999] ont également réalisé des mesures de vitesse d'infiltration en insérant, comme Einset, des thermocouples à différentes distances du front. Avant l'immersion de la préforme dans le bain de Si fondu, la préforme est maintenue à 5 mm de la surface du bain pendant environ 30 minutes afin de permettre l'homogénéisation de la température (Fig1.18). Les expériences sont réalisées sous flux d'argon à 1515°C.

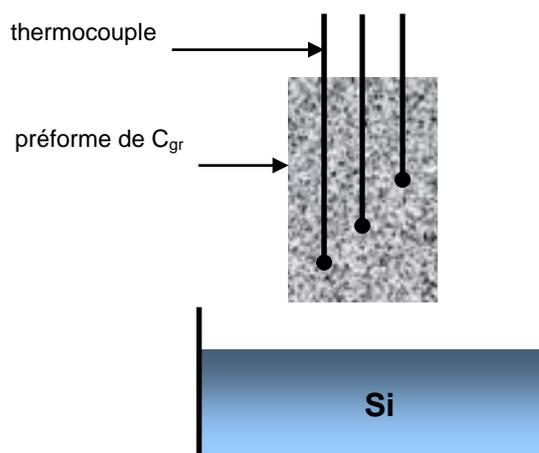


Figure 1.18. Système utilisé par Sangsuwan et al. [Sangsuwan et al., 1999] pour étudier l'infiltration du silicium (schématisation).

La figure 1.19 présente la réponse des thermocouples lors de l'immersion. On remarque un réchauffement très important, surtout au voisinage de l'entrée de la préforme où ΔT atteint 500°C . De plus, l'infiltration est très rapide, puisque le décalage du maximum de température indiqué par les thermocouples est seulement de quelques secondes. La vitesse d'infiltration (Fig1.20) diminue rapidement en fonction de la distance d'infiltration, ce qui permet à ces auteurs de conclure que leurs résultats sont en accord *qualitatif* avec le modèle de Washburn.

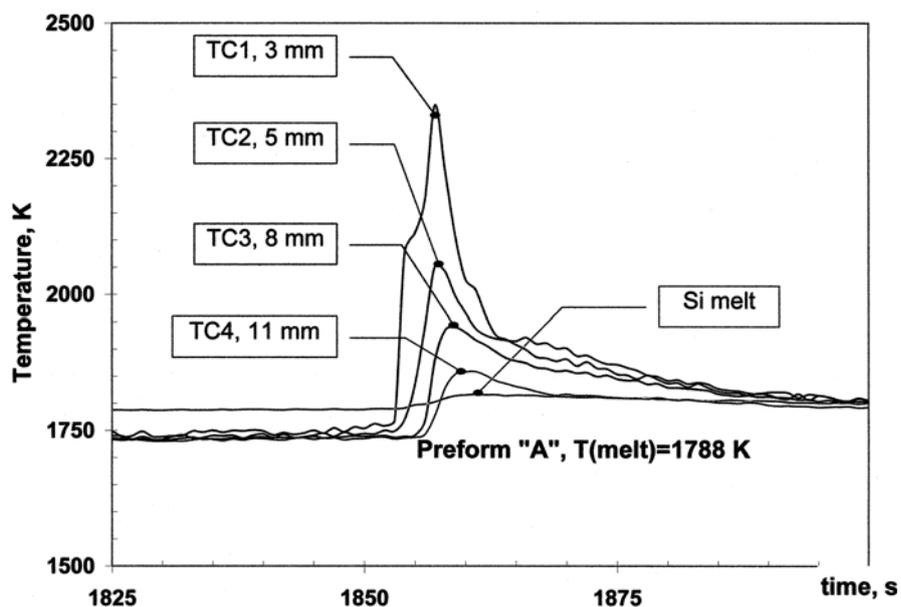


Figure 1.19. Températures indiquées par quatre thermocouples insérés dans une préforme, situés à 3; 5; 8 et 11 mm de l'entrée de la préforme. [Sangsuwan et al., 1999].

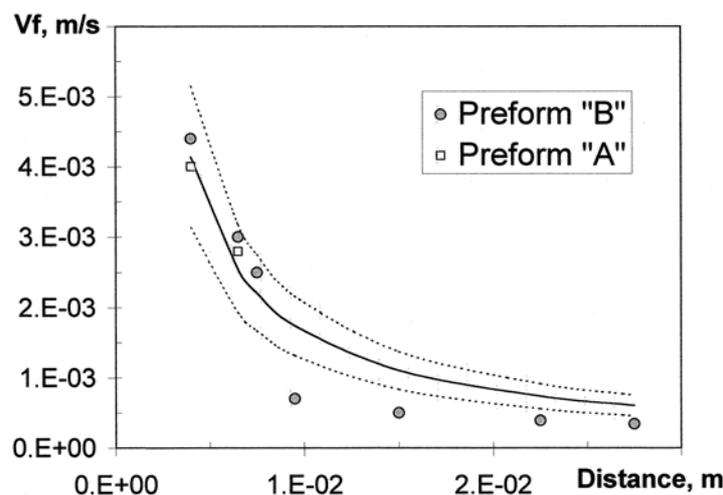


Figure 1.20. Variation de la vitesse d'infiltration en fonction de la distance parcourue par le silicium depuis l'entrée de la préforme. [Sangsuwan et al., 1999].

En résumé, dans les études de Einset et de Sangsuwan et al. [Einset, 1996 et 1998; Sangsuwan et al., 1999], l'infiltration réactive est décrite par deux processus découplés, une infiltration rapide non réactive, suivie par la réaction de formation de SiC en arrière du front d'infiltration. D'après ces auteurs, la vitesse d'infiltration serait contrôlée par la résistance visqueuse du liquide, et la distance d'infiltration serait donnée par la loi parabolique de Washburn.

Asthana [Asthana, 2002] a analysé l'infiltration réactive en général, mais aussi plus particulièrement pour le couple Si/C. Cet auteur a proposé de ne pas prendre l'angle de contact θ dans l'équation 1.12 comme une constante mais comme un paramètre variant en fonction du temps. Asthana a introduit dans l'équation de Washburn une fonction $\theta(t)$ du type exponentiel dont les paramètres ont été ajustés sur les courbes $\theta(t)$ obtenues par des expériences de mouillage réalisées avec des gouttes de dimensions millimétriques. Cet auteur a conclu que la non prise en considération d'une variation de θ en fonction du temps conduit pour les systèmes réactifs à une surestimation des distances d'infiltration calculées par l'équation de Washburn.

Récemment, une approche différente de l'infiltration réactive a été proposée par des chercheurs de SIMaP/LTPCM et comparée avec les résultats expérimentaux obtenus pour l'infiltration des alliages Ni-Si dans des préformes de carbone [Voytovych et al., 2008]. Les résultats expérimentaux obtenus pour ces alliages dans la configuration de la "goutte posée" (voir chapitre 2) ont montré que la vitesse d'infiltration était indépendante du temps et variait

fortement en fonction de la température (Fig1.21). Il a été conclu que l'infiltration réactive des alliages NiSi n'est pas limitée par la résistance visqueuse mais par la réaction de formation de SiC sur les parois des pores au front d'infiltration.

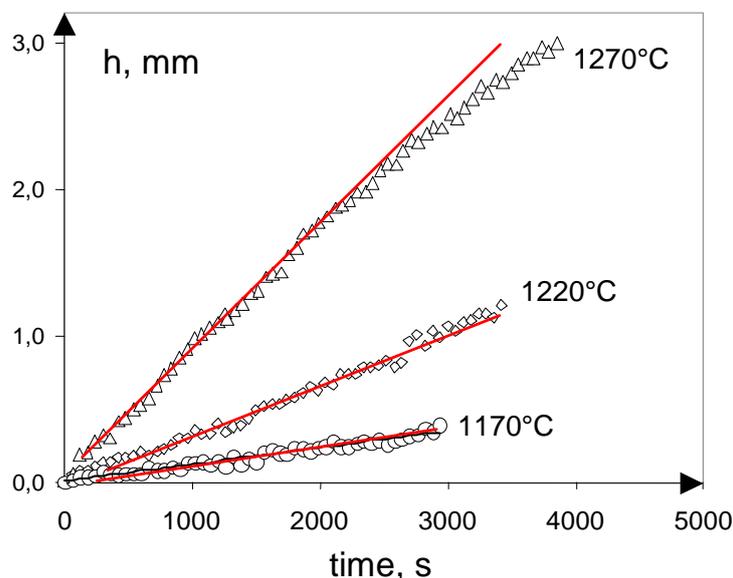


Figure 1.21. Distances d'infiltration en fonction du temps à trois températures pour un alliage Ni – 47at%Si dans une préforme de carbone. [Voytovych et al., 2008].

Notons toutefois que les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail concernent un alliage de Si et non pas Si pur. De plus, la température des expériences est sensiblement inférieure aux températures de 1450°C-1650°C utilisées généralement pour les expériences d'infiltration du silicium pur. Dans le chapitre 2, nous ferons des expériences d'infiltration avec du silicium permettant de conclure sur le phénomène qui gouverne l'infiltration spontanée dans le couple Si/C (écoulement visqueux ou cinétique réactionnelle).

Le silicium peut pénétrer dans des préformes de C et réagir avec ce matériau non seulement par infiltration liquide mais aussi par diffusion gazeuse dans les pores. Nous n'allons pas détailler ce type d'infiltration. Nous nous limiterons à citer, comme exemple, l'étude de Wang et al. [Wang et al., 2004] qui ont réalisé des infiltrations réactives de Si dans des préformes de carbone à la fois par voie liquide et par voie gazeuse. Les expériences, réalisées sous un vide de 20 Pa (vide primaire), ont montré que jusqu'à 1650°C l'infiltration gazeuse ne peut pas conduire à une infiltration complète des préformes, même après 420 minutes, du fait d'une vitesse d'infiltration trop faible. Une infiltration complète par voie gazeuse n'a été obtenue qu'à 1750°C et 1850°C.

1.3 Réactivité

Dans cette partie nous présenterons les études sur la formation de carbure de silicium par réaction entre le Si liquide et le carbone. Ces études portent sur la microstructure de la couche de SiC formée à l'interface, sur sa cinétique de croissance et sur le mécanisme opérant.

1.3.1. Aspects thermodynamiques

Le diagramme de phases Si-C est particulièrement simple (Fig1.22). Il fait intervenir un seul composé quasi-stœchiométrique, le carbure de silicium SiC, qui se décompose à 2545°C. Il existe aussi un eutectique très déporté du côté de Si à une température inférieure à la température de fusion de Si d'une dizaine de degrés.

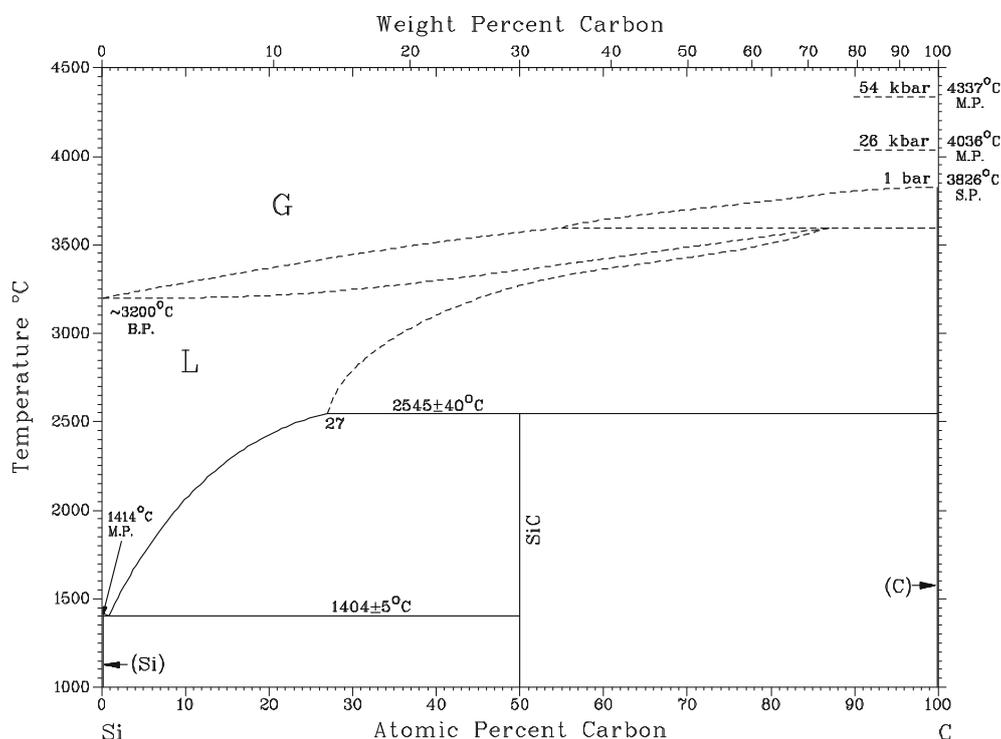


Figure 1.22. Diagramme de phases du système Si-C. [Binary Alloy Phase Diagrams, 1990].

La solubilité du carbone dans Si liquide, déterminée par plusieurs auteurs, a donné lieu à un article de revue de Durand et al. [Durand et al., 1999]. Les différentes valeurs sont

présentées sur la figure 1.23. On constate des écarts jusqu'à deux ordres de grandeur à une température proche de la température de fusion de Si, T_f^{Si} . La raison probable de cette dispersion est que le carbone analysé dans certaines de ces expériences n'est pas du carbone dissout mais provient de particules de SiC détachées des creusets de graphite ou de creusets de SiC ou encore de particules de SiC résultant d'une pollution par la phase vapeur. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces types de pollution aux chapitres 2 et 3.

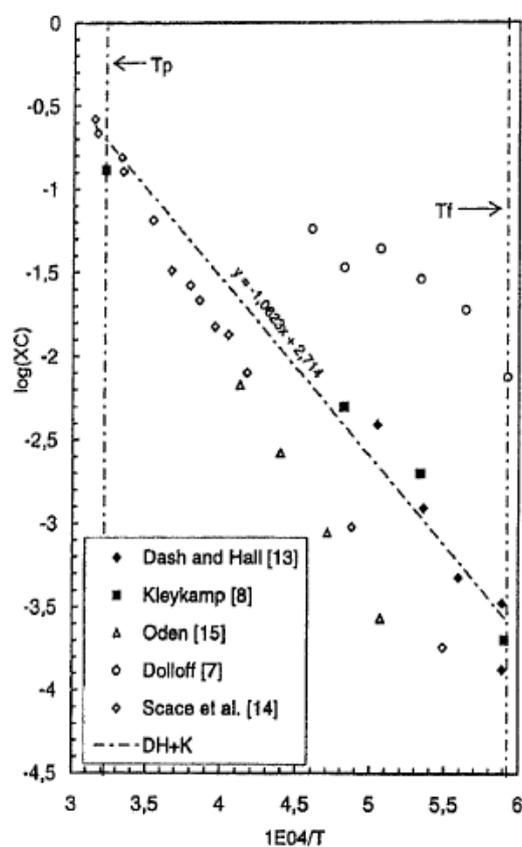


Figure 1.23. Mesures expérimentales de la solubilité du carbone dans Si liquide. X_C est une fraction molaire, T_f est la température de fusion et T_p est la température eutectique ($\text{SiC} + \text{C} + \text{Si}_{l(\text{éq})}$). [Durand et al., 1999].

Durand et al. ont analysé les résultats de la littérature et ont tracé la droite présentée sur la figure 1.23 en tenant compte seulement de certains de ces résultats considérés comme les plus fiables. La droite obtenue conduit, pour la fraction molaire du carbone dans le liquide en équilibre avec SiC, à l'expression :

$$\log X_C^l = 2,714 - \frac{10623}{T(\text{K})} \quad (1.13)$$

Ceci donne à la température de fusion du Si (1685K) :

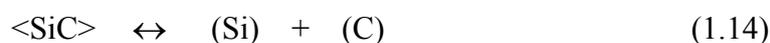
$$X_C^L(T_f^{Si}) = 260 \cdot 10^{-6}$$

Pour ce qui est de la solubilité du carbone dans Si solide, la valeur retenue par Durand et al. est :

$$X_C^{<Si>}(T_f^{Si}) = 9 \cdot 10^{-6}$$

Dans une autre publication [Durand et al., 2000], Durand et al. ont montré, par le calcul, que les valeurs de la solubilité du carbone dans le binaire Si-C n'étaient pratiquement pas modifiées par la présence d'oxygène dissout dans Si. Ceci est une conclusion raisonnable puisque la fraction molaire maximale de l'oxygène dans Si liquide à sa température de fusion n'est que de $60 \cdot 10^{-6}$. En effet, il est bien connu que l'effet d'un soluté B sur le logarithme népérien du coefficient d'activité d'un autre soluté A est proportionnel à l'énergie d'interaction soluté A-soluté B et à la fraction molaire de B. De façon générale, si deux solutés A et B sont très dilués dans un solvant, l'effet des interactions A-B sur leur solubilité est négligeable.

Enfin, nous donnons ci-dessous une évaluation de l'enthalpie libre partielle d'excès du carbone infiniment dilué dans Si, faite par Koltsov [Koltsov, thèse-2005] à partir de la réaction :



où les parenthèses signifient que les espèces sont en solution. En prenant pour l'enthalpie libre standard de formation de SiC à partir de Si liquide et de C solide la valeur de -50265 J/mole et pour l'enthalpie libre de fusion du graphite à T_f^{Si} la valeur de 76064 J/mole, Koltsov obtient l'expression :

$$\Delta G_{C(Si)}^{xs} = - (126329 + 13943 \cdot \ln X_C^L) \quad (1.15)$$

Pour $X_C^L = 2,6 \cdot 10^{-4}$, nous trouvons :

$$\Delta G_{C(Si)}^{xs} \cong -11232 \text{ J/mole} \quad (1.16)$$

Cette valeur indique que les interactions entre Si et C dans le liquide sont modérées. A partir de cette donnée, on peut calculer l'enthalpie libre de dissolution du carbone solide dans Si liquide à T_f^{Si} : $76064 - 11232 \cong +64832$ J/mole. On constate que, contrairement aux affirmations de certains auteurs [Ness et al., 1986], la dissolution du carbone dans Si est un processus endothermique et non pas exothermique.

A l'aide de la valeur de $+64832$ J/mole, nous pouvons calculer la fraction molaire du carbone dissout dans Si en *équilibre métastable* avec le carbone solide :



Pour $T = T_f^{Si} = 1685K$, nous obtenons $X_C^L \cong 0,01$ soit une valeur 40 fois plus élevée que pour le carbone dissout en équilibre avec SiC.

1.3.2. Microstructure et cinétique de croissance de la couche réactionnelle

Les études de réactivité de la littérature concernent deux types d'interfaces :

- des interfaces formées sur la surface de contact entre le silicium liquide et le substrat (ou le creuset) de graphite, que nous appellerons par la suite "interfaces externes". Il s'agit le plus souvent d'études réalisées avec du carbone non poreux (carbone vitreux) et plus rarement avec du graphite.
- des interfaces formées à l'intérieur de préformes poreuses de carbone infiltrées par Si, que nous appellerons "interfaces internes".

Dans le tableau 1.2 nous donnons une liste des principaux travaux de la littérature sur ce sujet. Pour chaque publication nous précisons le type d'interface, le type de carbone, la température et la durée des expériences, l'atmosphère utilisée, les moyens de caractérisation employés et le type d'information obtenue.

De façon générale, les publications citées décrivent l'interface réactionnelle comme une bicouche [Deike et al., 1995; Fitzner et al., 1983; Mlungwane et al., 2009; Pampuch et al., 1986; Schulte-Fischedick et al., 2002; Zolfrank et al., 2005]. *La couche I*, du côté du carbone, est considérée comme le résultat d'un processus de dissolution du carbone et de précipitation de SiC. Cette couche est constituée de grains de dimensions submicroniques. *La couche II* est formée du côté du silicium par un processus de dissolution des petits grains de SiC de la couche I suivi par la re-précipitation de SiC sous la forme de gros cristaux facettés (5-10 μ m) (Fig1.24). Notons toutefois que Favre et al. [Favre et al., 2003] ne font pas de distinction entre les couches I et II tandis que Zhou et al. [Zhou et al., 1995] ont remarqué la formation d'une couche continue de SiC et de gros cristaux facettés situés non pas à l'interface mais dans le silicium. Enfin, Li et al. [Li et al., 1996] ont bien observé la couche II mais ont conclu que celle-ci se forme non pas pendant le palier isotherme, mais pendant le refroidissement, à partir du carbone dissout dans Si.

Le travail de Deike et al. [Deike et al., 1995] présente un intérêt particulier. En effet, à partir de profils de concentration réalisés par microanalyse X, cet auteur a mis en évidence

que la couche I n'était pas du SiC mais qu'elle contenait aussi du Si libre. Il a proposé que la couche I se forme par infiltration réactive des micro-porosités présentes dans le graphite.

Auteur, Année	Interface	Type de carbone	T°C (temps)	Atmosphère	Moyens d'observation	Type d'information sur la couche réactionnelle
Deike, [1983]	externe	C _v , graphite	1500	Ar	MEB, microanalyse X	microstructure, cinétique de croissance
Fitzer, [1983]	externe	C _v	1600,1800	Ar	MEB	cinétique de croissance
Favre, [thèse - 2003]	externe	C _v , graphite	1500,1600	Ar	MEB	cinétique de croissance
Li, [1996]	externe	C _v	1430 (60-150 min)	Ar	MEB	microstructure
Ness, [1986]	interne	C+SiC	?	?	MEB, MET	microstructure, relations d'épitaxie
Mlungwane, [2009]	externe	diamant	1450-1500 (20-150 min)	Ar	MEB	microstructure
Pampuch, [1987]	interne	fibres	1500	vide primaire (1,33 Pa)	MEB	microstructure
Schulte-Fischedick, [2002]	interne	fibres	1650	vide	MEB, MET, DRX	microstructure
Zhou, [1995]	externe	C _v	1430 -1510	Vide (0,1 torr)	MEB	microstructure, cinétique de croissance
Zolfrank, [2004 ; 2005]	interne	carbone "bio"	1350,1550 (4, 60, 300 min)	vide	MEB, MET, DRX	microstructure

Tableau 1.2. Tableau récapitulatif des travaux de la littérature concernant la réaction entre le silicium liquide et des substrats carbonés. MET : Microscope électronique à transmission, MEB : Microscope électronique à balayage, DRX : Diffraction de rayons X.

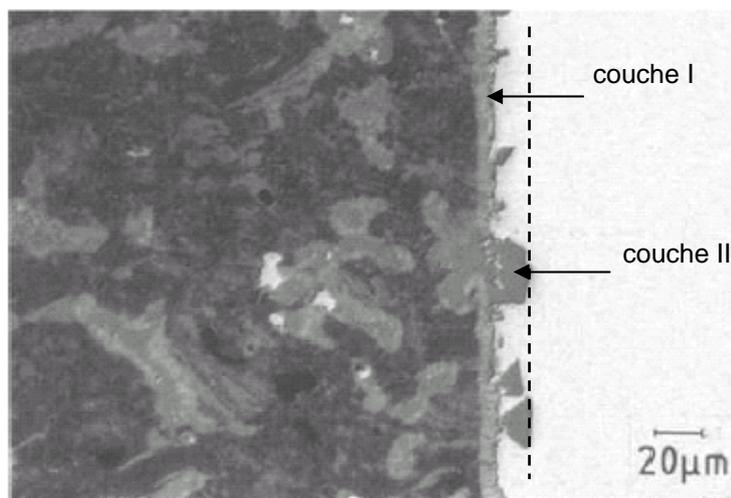


Figure 1.24. Interface réactionnelle entre Si et graphite après 10 minutes à 1500°C [Deike et al., 1995]. Pour ce temps court, la couche II n'est pas complète.

Pour ce qui est de la cinétique d'épaississement de la bicouche réactionnelle, elle serait contrôlée par la diffusion du carbone dans le carbure de silicium formé, conduisant pour l'épaisseur e à une variation du type $e \sim t^n$ avec $n=1/2$ (croissance parabolique [Fitzer et al., 1983; Favre, thèse-1999], Fig1.25) ou $n=1/4$ ([Zhou et al., 1995], Fig1.26).

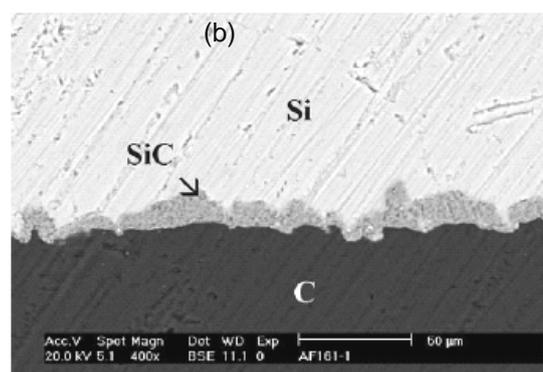
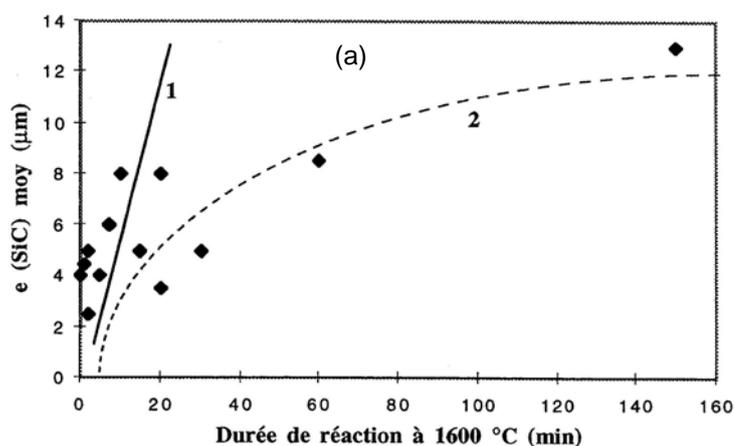


Figure 1.25. (a) Epaisseur moyenne de la couche de SiC en fonction de la durée de réaction à 1600°C. Ces expériences sont réalisées par mise en contact directe du silicium et du carbone vitreux à 1600°C. D'après Favre, la croissance parabolique de la couche serait précédée, aux temps faibles ($t < 20$ min), par une croissance linéaire. (b) Couche réactionnelle entre Si et C_v observée par Favre pour $t = 90$ min à 1600°C. A ce temps, la couche apparaît homogène. [Favre, thèse-1999].

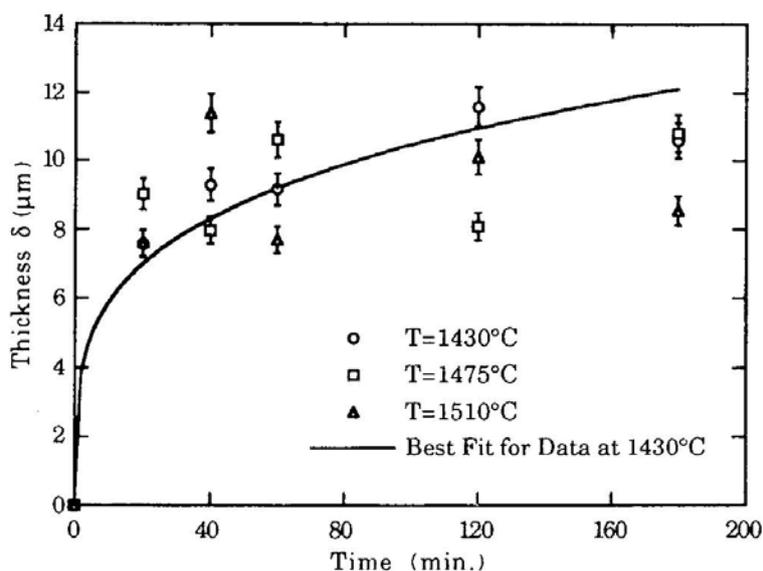


Figure 1.26. Epaisseur de la couche réactionnelle (Si sur C_v) en fonction du temps. La courbe tracée par l'auteur est la courbe ajustant le mieux les résultats à 1430°C. On remarque l'absence d'effet significatif de la température sur l'épaisseur dans le domaine 1430°C-1510°C. [Zhou et al., 1995].

Notons toutefois que les mesures réalisées par Deike et al. [Deike et al., 1995] avec du carbone vitreux à 1500°C n'ont pas confirmé les études précédentes et ont par contre montré qu'après une croissance initiale rapide, l'épaisseur de la couche ne varie pratiquement pas pendant 3000 minutes (Fig1.27). Avec du graphite polycristallin, ayant un taux de porosité ouverte proche de 10%, l'épaisseur semble augmenter pendant environ 500 minutes pour se stabiliser autour de 20-25 μm [Deike et al., 1995]. Cependant, pour ce type de carbone, l'écart type de e est particulièrement élevé puisqu'il représente 30 à 40% de la valeur de e . Nous reviendrons sur ces résultats de Deike et al. au chapitre 2, quand nous les comparerons à nos propres résultats.

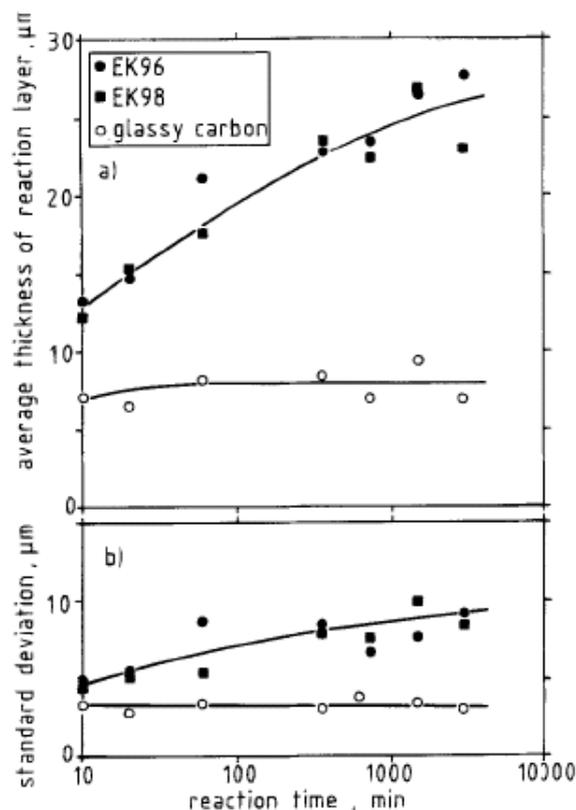


Figure 1.27. Cinétique de croissance de la couche réactionnelle formée par Si sur C_v et sur deux types de graphite poreux à 1500°C. (a) Valeur moyenne de l'épaisseur e . (b) Ecart type de e . [Deike et al., 1995].

Nous terminons cette partie bibliographique avec les études récentes de Zolfrank et al. [Zolfrank et al., 2005]. Ces auteurs ont réalisé la caractérisation de couches réactionnelles formées dans des préformes de carbone dérivées de bois infiltrées sous vide. Une de ces expériences a été réalisée à 1350°C, température à laquelle Si est à l'état solide. Zolfrank et al. ont mis en évidence que le silicium s'est infiltré dans la porosité de la préforme par voie gazeuse et a réagi dans certaines plages en formant du carbure de silicium nanostructuré (Fig1.28).

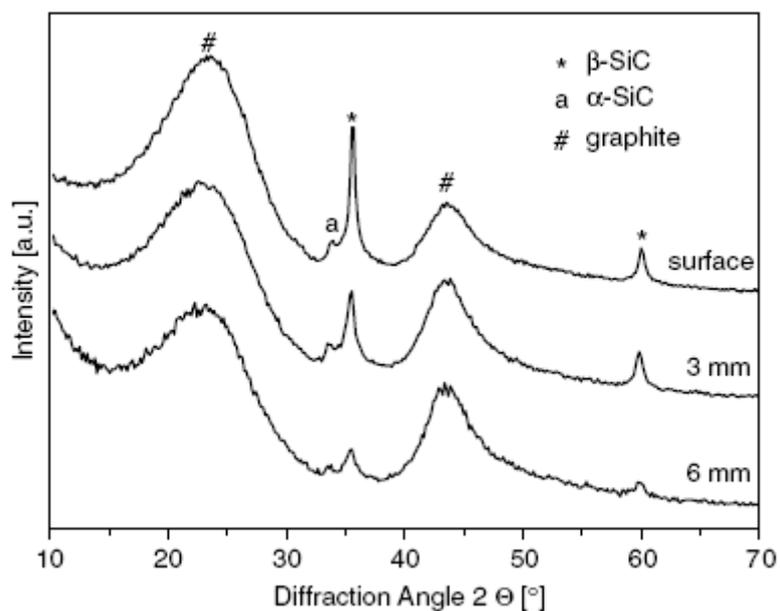


Figure 1.28. Analyse par diffraction de rayons X de préformes de carbone après infiltration par la phase vapeur du Si à 1350°C pendant 30 minutes sous vide. Le pic caractéristique de β -SiC est apparu lors de l'analyse de la surface de la préforme, mais son intensité diminue en fonction de la distance de la surface. [Zolfrank et al., 2005].

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté de façon succincte les aspects généraux concernant les phénomènes de mouillage et d'infiltration dans les matériaux "haute température". Puis nous avons décrit avec plus de détails les résultats de la littérature pour le mouillage et l'infiltration de différents types de carbone par le silicium fondu.

Pour ce qui est du mouillage, Dezellus [Dezellus et al., 2002] a montré que le bon mouillage par Si liquide du carbone vitreux ou du graphite était dû à la formation à l'interface du composé SiC mouillable par Si. Cet auteur a également montré que la cinétique d'étalement dans ce système n'était pas limitée par la résistance visqueuse mais par la cinétique de la réaction de formation de SiC à la ligne triple.

En règle générale, l'infiltration de préformes poreuses de carbone par du silicium fondu a été analysée à l'aide de l'équation de Washburn établie pour une infiltration non-réactive limitée par la résistance visqueuse. Deux modifications de l'équation de Washburn ont été proposées pour prendre en compte l'effet de la réaction, en introduisant des lois de variation en fonction du temps, soit du rayon de pores ([Einset et al., 1996; Messner et al., 1990]), soit de l'angle de contact θ ([Asthana, 2002]).

Dans une approche différente de l'infiltration réactive, proposée dans un travail récent réalisé au SIMaP [Voytovych et al., 2008], par analogie avec le mouillage réactif, la vitesse d'infiltration est supposée être limitée par la réaction au front d'infiltration. Ce modèle a interprété correctement les résultats expérimentaux obtenus à des températures proches de 1200°C pour l'infiltration d'alliages réactifs NiSi dans des préformes de carbone. Un des objectifs du présent travail sera de vérifier si ce modèle est aussi valable pour Si pur qui fait intervenir des températures bien supérieures à celles explorées pour les alliages NiSi.

Enfin plusieurs travaux expérimentaux ont mis en évidence des augmentations importantes (jusqu'à plusieurs centaines de degrés) de la température au front d'infiltration dues à la chaleur dégagée par la réaction de formation de SiC.

La réactivité entre le Si fondu et le carbone a donné lieu à un grand nombre de

publications portant sur la microstructure de la couche réactionnelle ou encore sur la cinétique de croissance de cette couche.

Les résultats expérimentaux concernant la microstructure semblent converger (avec quelques variantes) vers une description de la zone réactionnelle en deux couches : une couche micro (ou nano)-cristallisée formée par un processus de dissolution du carbone et de précipitation de SiC lors du premier contact entre le Si fondu et le carbone, et une couche constituée de gros cristaux facettés de SiC, formée par un processus de dissolution-reprécipitation du SiC de la couche micro-cristallisée.

L'épaisseur de cette "bicouche" augmente rapidement en fonction du temps pendant les 20 premières minutes, puis beaucoup plus lentement. Cette croissance a été décrite par des lois du type $e \sim t^n$, avec suivant les auteurs, $n=1/2$ ou $n=1/4$, voire même $n=0$. La croissance de la bicouche est supposée être limitée par la diffusion du carbone dans les joints de grains du SiC.

References

- Asthana R., Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33A, p.2119.
- Binary Alloy Phase Diagrams, T.B. Massalski editor, 2nd ed., Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.
- Blake T.D., Dynamic Contact Angles and Wetting Kinetics, in : Wettability, Ed. J.C. Berg, Marcel Dekker Inc., New York, 1993, p.251.
- Bougiouri V., Voytovych R., Rojo-Calderon N., Narciso J., Eustathopoulos N., Scripta Materialia, 2006, 54, p.1875.
- Cassie A. B. D., Discussion of the Faraday Society, 1948, 3, p.11.
- Cox R.G., Journal of Fluid Mechanics, 1986, 168, p.169.
- Deike R., Schwerdtfeger K., J. Electrochem. Soc., 1995, 142, p.609.
- Dezellus O., Thèse INP Grenoble, France, 2000.
- Dezellus O., Hodaj F., Eustathopoulos N., Acta Mater., 2002, 50, p.4741.
- Dezellus O., Hodaj F., Eustathopoulos N., Journal of European Ceramic Society, 2003, 23, p.2797.
- Dezellus O., Jacques S., Journal of Materials Science, 2005, 40, p.2307.
- Durand F., Duby J.C., Journal of Phase Equilibria, 1999, 20, p.61.
- Durand F., Duby J.C., Journal of Phase Equilibria, 2000, 21, p.130.
- Einset O., J. Am. Ceram. Soc, 1996, 72 (2), p.333.
- Einset O., Chemical Engineering Science, 1998, 53, p.1027.
- Eustathopoulos N., Acta Mater, 1998, 46 (7), p.2319.
- Eustathopoulos N., Nicholas M., Drevet B., Wettability at high temperatures, Pergamon Materials Series, v. 3, Oxford.: Pergamon, 1999.
- Favre A., Thèse Université de Savoie, France, 1999.
- Favre A., Fuzellier H., Suptil J., Ceramics International, 2003, 29, p.235.
- Fitzer E., Gadow R., Proc. of International Symposium on Ceramic Components for Engine, 1983, Japan, p.561.
- Garandet J.P., Drevet B., Eustathopoulos N., Scripta Materialia, 1998, 38 (9), p.1391.
- Garcia-Cordovilla C., Louis E., Narciso J., Acta Mater., 1999, 47, p.4461.
- Kaptay G., Barczy T., J. Mater. Sci., 2005, 40, p.2532.
- Koltsov A., Thèse INP Grenoble, France, 2005, p.223.
- Landry K., Eustathopoulos N., Acta Mater., 1996, 44, p.3923.

-
- Li J.G., Hausner H., *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, 32 (3), p.377.
 - Li J.G., Hausner H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79 (4), p.873.
 - Messner R.P., Chiang Y.M., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73 (5), p.1193.
 - Mlungwane K., Sigalas I., Herrmann M., Rodriguez M., *Ceramics International*, 2009, 35, p.2435.
 - Mortensen A., Drevet B., Eustathopoulos N., *Scripta Materialia*, 1997, 36, p.645
 - Mortensen A., Hodaj F., Eustathopoulos N., *Scripta Mater.*, 1998, 38 (9), p.1411.
 - Mortensen A., In : Kelly A., Zweben C. Editors, *Comprehensive Composite Materials, Melt Infiltration of Metal Matrix Composites*, vol.3. Oxford: Pergamon; 2000, p.521.
 - Mukai K., Tao Z., Goto K., Li Z., Takashima T., *Trans. JWRI*, 2001, 30, p.443.
 - Naidich Yu.V., Zabuga W., and Perevertailo V., *Adgeziya Raspl. Pajka Mater.*, 27, 1992, p.23.
 - Ness J.N., Page T.F., *Journal of Materials Science*, 1986, 21, p.1377.
 - Neumann A. W., Good R. J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1972, 38 (2), p.341.
 - Niu Z., Mukai K., Shiraishi Y., Hibiya T., Kakimoto K., Koyama M., In : Crakow, Eustathopoulos N., Sobczak N. Editors, *Foundry Research Institute, Proceedings of the Second International Conference on High Temperature Capillarity*, 1998, p.175.
 - Pampuch R., Walasek E., Bialoskorski J., *Ceramics International*, 1986, 12, p.99.
 - Protsenko P., Kozlova O., Voytovich R., Eustathopoulos N., *J. Mater. Sci.*, 2008, 43, p.5669.
 - Rado C., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N., *Scripta Mater.*, 1999, 42, p.203.
 - Saiz E., Tomsia A.P., *Nature Materials*, 2004, 3 (12), p.903.
 - Sangsuwan P., Tewari S.N., Gatica J.E., Singh M., Dickerson R., *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1999, 30B, p.933.
 - Schulte-Fischedick J., Zern A., Mayer J., Rühle M., Frieß M., Krenkel W., Kochendörfer R., *Materials Science and Engineering*, 2002, A332, p.146.
 - Shuttleworth R., Bailey G.L.J., *Discuss. Faraday Soc.*, 1948, 3, p.16.
 - Trumble K.P., *Acta Mater.*, 1998, 46, p.2363.
 - Voytovich R., Bougiouri V., Rojo-Calderon N., Narciso J., Eustathopoulos N., *Acta Materialia*, 2008, 56, p.2237.
 - Wang Y., Tan S., Jiang D., *Carbon*, 2004, 42, p.1833.
 - Warren J.A., Boettinger W.J., Roosen A.R., *Acta Mater.*, 1998, 46, p.3247.

- Washburn E.W., Am. Phys. Soc., 1921, 17, p.374.
- Wenzel R.N., Ind. Eng. Chem., 1936, 28 (8), p.988.
- Whalen, T.J., Anderson A.T., J. Am. Ceram. Soc, 1975, 58 (9-10), p.396.
- Yin L., Murray B.T, Singler T.J., Acta Materialia, 2006, 54, p.3561.
- Zhou H., Singh R.N., J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78 (9), P.2456.
- Zolfrank C., Sieber H., J. Am. Ceram. Soc., 2005, 88 (1), P.51.

Sommaire du chapitre 2

Chapitre 2 : Interactions Si liquide–graphite poreux	48
2.1 Méthode expérimentales et matériaux	48
2.1.1 Installations expérimentales.....	48
2.1.2 Matériaux et protocole expérimental.....	51
2.1.3 Système d’acquisition du profil de la goutte et calcul de la hauteur du silicium infiltré.....	54
2.1.4. Caractérisations post-mortem.....	58
2.2. Résultats expérimentaux et interprétation	58
2.2.1 Mouillage.....	58
2.2.2 Cinétique d’infiltration.....	62
2.2.3 Comparaison entre l’infiltration et le mouillage.....	67
2.2.4 Effet de la température - Energie d’activation d’infiltration.....	70
2.2.5 Effet de la chaleur de la réaction.....	74
2.2.6 Influence du transport de Si par la phase vapeur.....	75
2.2.7 Effet de l’état de surface du graphite.....	78
2.2.8 Influence du type de graphite.....	79
2.3 Réactivité	83
2.3.1 Interface externe.....	83
2.3.2 Interfaces internes.....	91
2.4 Influence sur les propriétés des matériaux en contact	96
2.4.1 Pollution du silicium.....	96
2.4.2 Comportement mécanique du graphite pendant l’infiltration.....	97
Conclusions	100
Références	103

Chapitre 2 : Interactions Si liquide-graphite poreux

Dans ce chapitre, nous étudions les interactions entre le silicium liquide et le graphite poreux, à savoir le mouillage, l'infiltration et la réactivité. L'essentiel du travail a été réalisé en utilisant le graphite 2020 de la société Carbone Lorraine, mais des expériences ont aussi été faites avec d'autres types de graphite.

2.1 Méthode expérimentale et matériaux

La configuration expérimentale utilisée est celle de la "goutte posée". Cette méthode consiste à placer un petit morceau du matériau à fondre sur un substrat plan et horizontal et à chauffer l'ensemble jusqu'à une température supérieure à la température de fusion (Fig2.1).

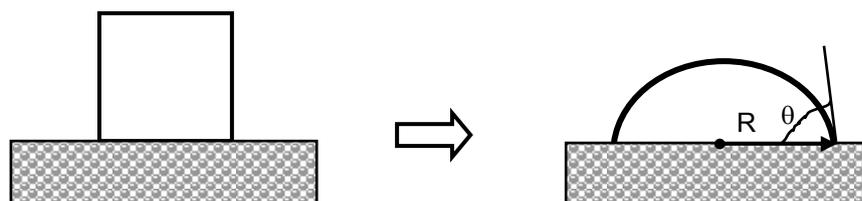


Figure 2.1. Méthode de la goutte posée.

Par la suite, on suit l'évolution du profil de la goutte formée à l'aide d'un système vidéo relié à un ordinateur, ce qui permet d'accéder à chaque instant au rayon de la goutte à sa base R , à l'angle de contact θ et au volume de la goutte V .

2.1.1 Installations expérimentales

Les expériences ont été réalisées principalement dans deux installations que nous dénommerons "four Alumine" et "four Visco".

Four de mouillage «alumine»

Le schéma du four alumine situé au SIMAP est représenté sur la figure 2.2. Il est constitué principalement d'un tube d'alumine chauffé à l'extérieur par une résistance de carbure de silicium et relié à un dispositif de vide. La température maximale d'utilisation est de 1450°C. Le chauffage est réglé en PID. La mesure de la température est assurée par un thermocouple Platine-Platine Rhodié 10% placé sous le substrat. La précision sur la mesure est de $\pm 3^\circ\text{C}$.

Le dispositif de pompage est constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile. Chacune des pompes est surmontée d'un piège à azote liquide permettant de limiter les remontées d'huile soit dans la pompe secondaire, soit dans l'enceinte du four. Ce groupe de pompage permet de travailler avec un vide de l'ordre de 1.10^{-4} Pa dans le tube alumine lors des paliers en température.

Une alimentation en gaz neutre est placée à l'extrémité opposée au groupe de pompage et permet soit d'effectuer des balayages afin d'améliorer le vide, soit de travailler sous gaz statique. Le gaz neutre utilisé est l'hélium (hélium C, Air liquide contenant initialement moins de 3 ppm d' H_2O , 2 ppm d' O_2 et 1.5 ppm de C_nH_m).

L'enceinte est munie à ses deux extrémités de hublots permettant d'éclairer la goutte par un côté et de la filmer de l'autre.

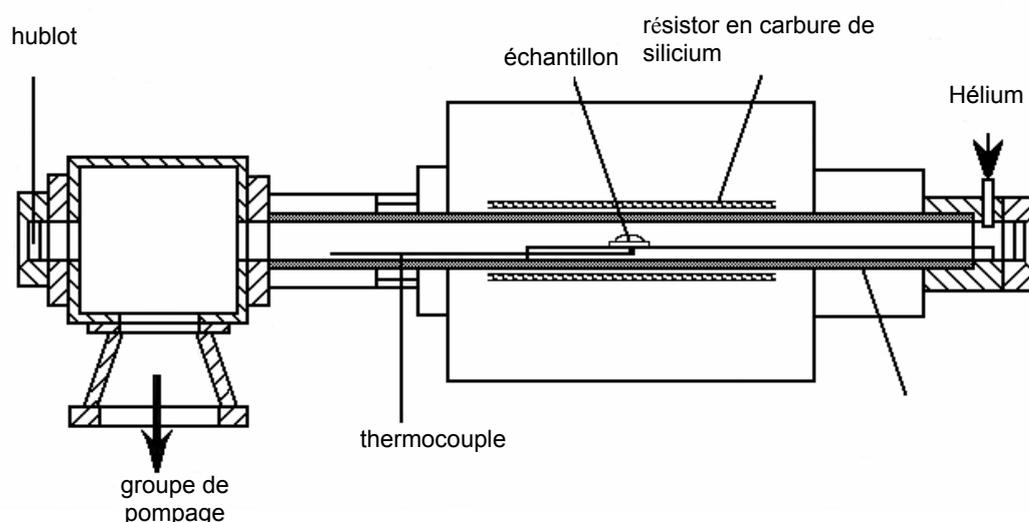


Figure 2.2. Schéma du four de mouillage alumine.

Four «Visco»

Le schéma du four Visco est représenté sur la figure 2.3. Ce four est chauffé par induction et permet de monter jusqu'à des températures de l'ordre de 1600°C.

La chambre de chauffage est constituée principalement :

- d'une platine en graphite (numéro 7 sur la figure 2.3), équipée à l'intérieur d'un thermocouple de type B (Platine-Platine Rhodié 10%) qui sert à réguler la température (numéro 2). La platine est portée par un moteur qui peut supporter des charges jusqu'à 20 Kg.
- d'un suscepteur (numéro 3) et d'un "chapeau" en graphite (numéro 4), qui ont une forme de cylindre percé sur une même section par trois fentes. Une de ces fentes sert à suivre l'expérience *in situ* à l'aide d'une caméra reliée à un magnétoscope et à un écran de télévision. La fente opposée sert à illuminer l'échantillon par une source de lumière mais nous n'utiliserons pas cette source parce qu'aux températures élevées de notre étude (supérieures à 1400°C) le rayonnement propre du silicium est suffisant. Enfin, la troisième fente est utilisée pour mesurer la température à l'aide d'un pyromètre bichromatique qui donne la température de la goutte avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$ (cette valeur a été obtenue en détectant la température de fusion de fer (1536°C)).

Le chauffage se fait par le rayonnement du suscepteur, qui est lui même chauffé par induction à l'aide d'une spire (numéro 5). L'isolement est assuré par le chapeau en graphite (numéro 4), fermé à sa base par une pièce également en graphite (numéro 6).

L'enceinte est reliée à un groupe de pompage primaire et secondaire permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar. Les expériences sont réalisées sous argon de pureté commerciale (qui, comme l'Hélium, contient quelques ppm d'H₂O, d'O₂ et d'hydrocarbures) en régime dynamique (quelques litres par minute).

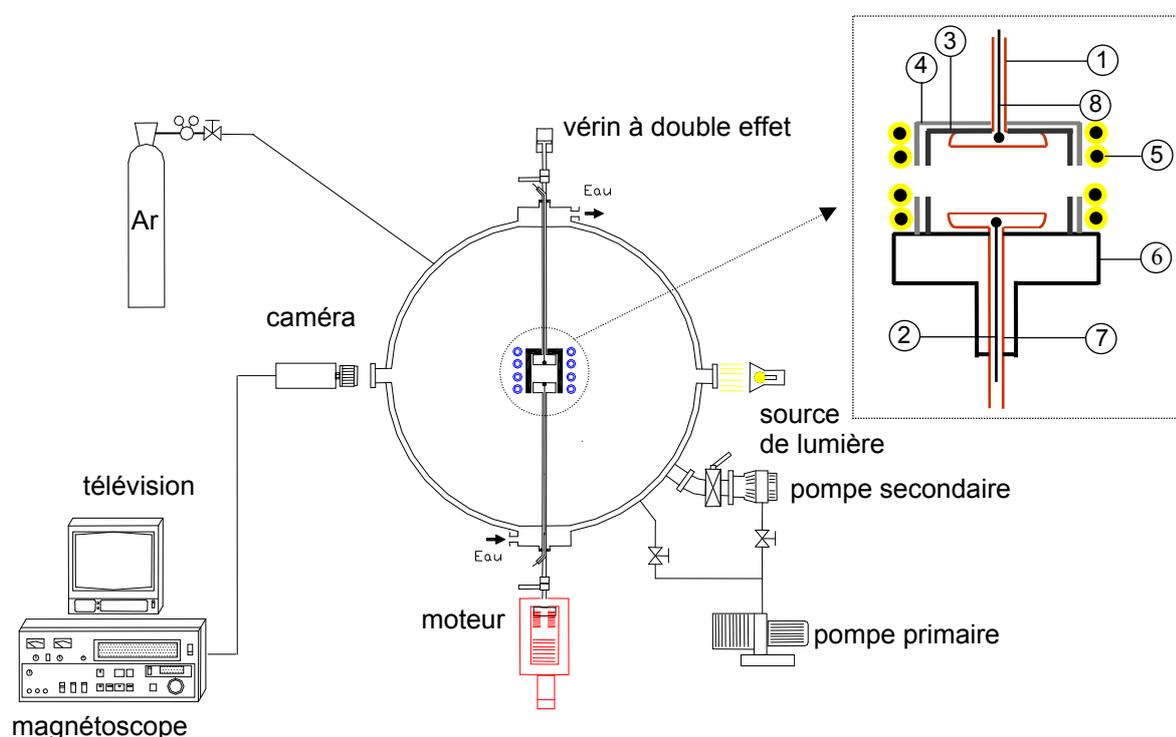


Figure 2.3. Schéma du four Visco. (1,7) platines en graphite, (2, 8) thermocouples, (3) suscepteur en graphite, (4) isolant en graphite, (5) spire, (6) pièce en graphite. Le 3^{ème} hublot, permettant la mesure de la température par le pyromètre optique (non indiqué sur le schéma), est situé sur un axe perpendiculaire au plan du papier.

2.1.2 Matériaux et protocole expérimental

Les expériences de goutte posée ont été faites avec du silicium de qualité microélectronique (moins de 20 ppb d'impuretés totales) prélevé sur un barreau de Si monocristallin de type N (<100>). Avant l'expérience, la pièce de silicium est attaquée avec de l'acide fluorhydrique pendant quelques minutes afin d'éliminer la couche d'oxyde, puis nettoyée avec de l'eau distillé (3 fois), et ensuite aux ultrasons dans de l'éthanol.

Dans le tableau 2.1, nous présentons les caractéristiques des différentes nuances de graphites utilisées dans nos expériences de goutte posée. Les graphites notés 2020, 6505 et 2450 sont des graphites commerciaux fournis par la société Carbone Lorraine Composants. Le graphite noté "Alicante" est un graphite non commercial fourni par J. Narciso et N. Calderon de l'Université d'Alicante. Enfin, le graphite POCO AXZ-5Q (appelé par la suite graphite POCO) est aussi un graphite commercial à pores fins et porosité totale élevée, proche de 30%.

L'essentiel des expériences a été réalisé en utilisant le graphite 2020 contenant moins de 20 ppm d'impuretés. La distribution en taille des pores de ce graphite est donnée sur la figure 2.4.

	2020	6505	2450	Alicante	POCO AXZ- 5Q
ρ (g/cm ³)	1,77	1,73	1,86	1,39	1,5 – 1,6 (1,7)
Fraction de pores α_p	0,15	0,22	\cong 0,13	0,36	0,32 (\cong 0,28)
\bar{d}_{pores} (μm)	2,3	13,1	1,3	4,6	(0,72)
Résistance à la flexion (Mpa)	41 – 45	15	56	6,3	40
Rugosité, R_a (μm)	0,77	3,9	0,64	–	2,08

Tableau2.1. Caractéristiques (données par les fournisseurs) des différents graphites étudiés. Pour le graphite POCO, les valeurs entre parenthèses (ρ , α_p et \bar{d}_{pores}) ont été mesurées par porosimétrie au mercure par G. de Combarieu de Carbone Lorraine [de Combarieu].

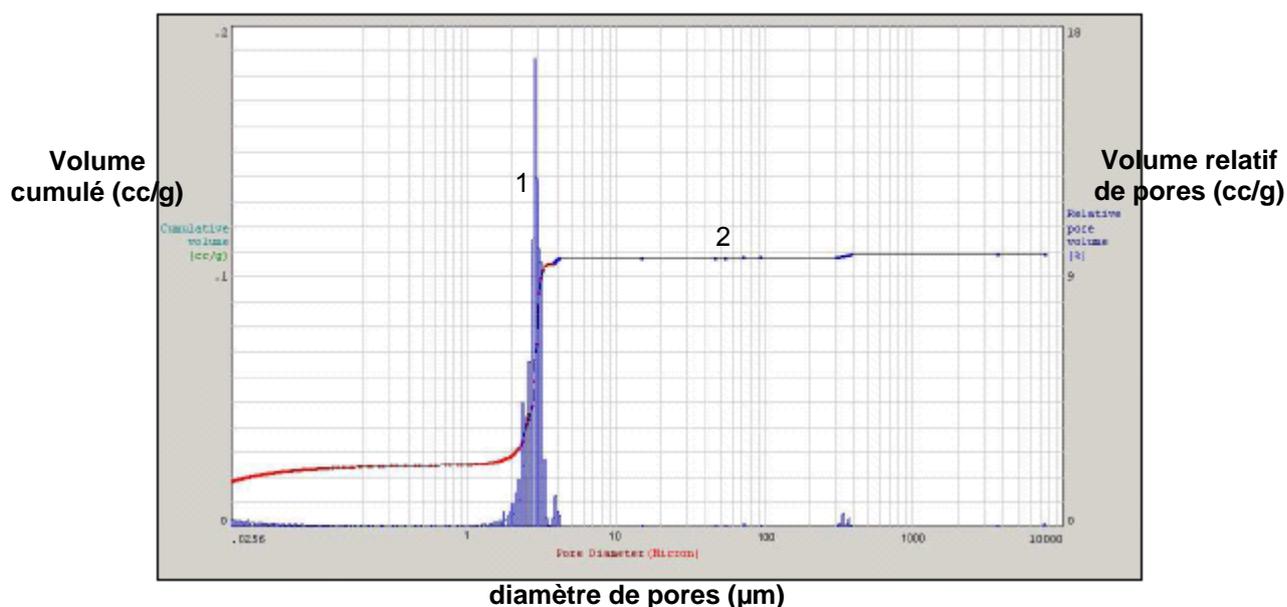


Figure 2.4. Distribution des diamètres des pores du graphite 2020. (1) Histogramme (échelle de droite), (2) distribution cumulative (échelle de gauche).

L'échantillon de graphite a été découpé à la scie dans un bloc. Les essais de goutte posée sont réalisés sur la surface brute de découpe de rugosité moyenne $R_a = 0,77 \mu\text{m}$ (d'autres états de surface ont été utilisés, ils seront précisés dans le paragraphe 2.2.7). Avant l'expérience, le graphite est nettoyé aux ultrasons (3 fois, chaque fois 5 minutes, dans un solvant d'éthanol) et recuit. Le recuit consiste à chauffer le graphite sous vide secondaire ($\cong 10^{-6}$ mbar) jusqu'à 1250°C puis sous gaz neutre (He ou Ar) jusqu'à 1430°C (Fig2.5).

Les expériences d'infiltration sont réalisées en utilisant le cycle schématisé sur la figure 2.6. La montée de la température sous vide a pour but de favoriser la désorption des gaz éventuellement adsorbés sur les parois des pores du graphite. Le palier à 1380°C est réalisé pour permettre l'homogénéisation de la température. Enfin, la montée finale vers la température de l'expérience (T_p) est faite rapidement, afin de minimiser le temps entre le début fusion du Si et l'arrivée à la température du palier, T_p .

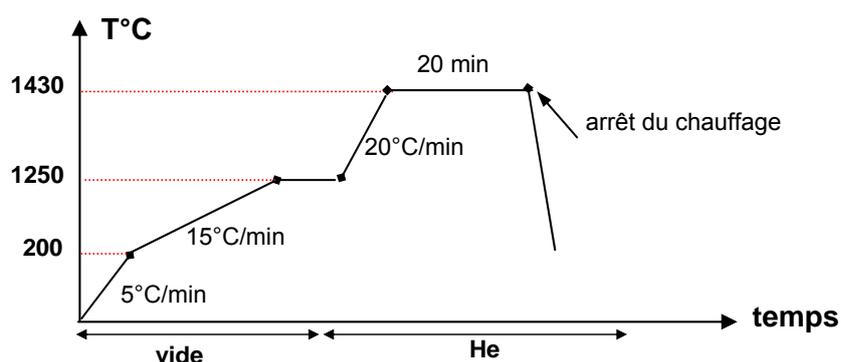


Figure 2.5. Cycle de température utilisé pour le recuit du graphite.

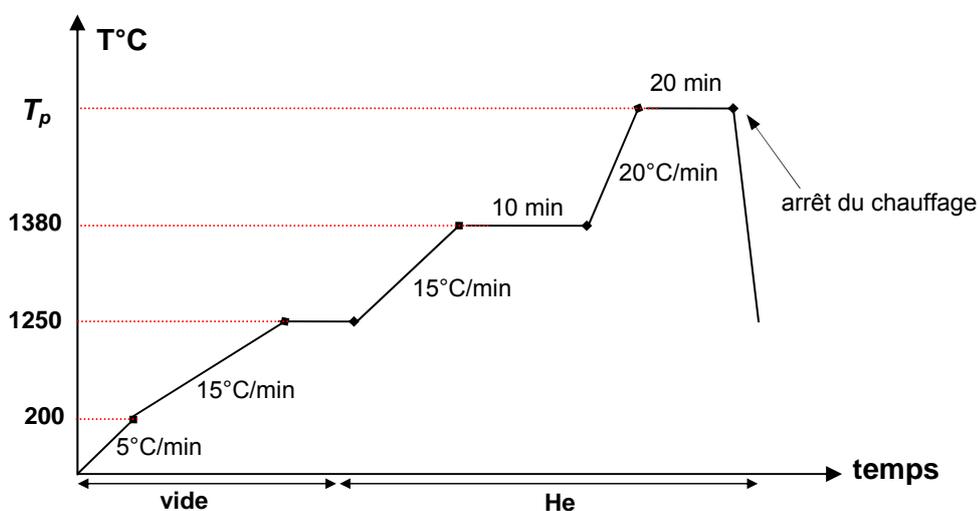


Figure 2.6. Cycle de température utilisé pour les expériences d'infiltration.

2.1.3. Système d'acquisition du profil de la goutte et calcul de la hauteur du silicium infiltré.

Pour visualiser et enregistrer le profil de la goutte, l'échantillon est éclairé par une source lumineuse placée à une extrémité du four (cependant, pendant l'expérience, le rayonnement propre de la goutte suffit pour sa visualisation). A son autre extrémité, et dans l'axe optique, est placé un objectif photographique constitué d'un zoom 70-210 mm, d'un soufflet et d'une bague allonge.

Les images de la goutte sont enregistrées par l'intermédiaire d'une caméra CCD noir et blanc munie d'un objectif décrit précédemment et reliée à un ordinateur avec une carte d'acquisition d'images et d'un logiciel de traitement et d'analyse d'image DSA-1 (Drop Shape Analysis) de la société KRÜSS.

L'enregistrement du profil de la goutte peut être réalisé pendant l'expérience en utilisant des vitesses adaptées (inférieures ou égales à la vitesse maximale fixée par la caméra CCD : 25 images/s) soit directement sur le disque dur de l'ordinateur sous forme d'une succession d'images en format *bmp* assemblées dans un fichier vidéo en format *avi*, soit en enregistrant toutes les images par un magnétoscope sous forme d'un film sur une cassette vidéo. L'enregistrement sur une cassette vidéo permet aussi de conserver à faible coût (et avec une bonne qualité) l'ensemble de l'expérience réalisée avec la même fréquence d'échantillonnage que la fréquence vidéo (25 images par seconde). Le stockage direct dans l'ordinateur peut saturer le disque dur lors de l'expérience et provoquer ainsi la perte des données. Le film enregistré sur une cassette vidéo peut être numérisé par le logiciel DSA-1 (succession d'images en format *bmp* assemblées dans le fichier vidéo en format *avi*) sans perte de qualité d'image.

Le logiciel DSA-1 comprend plusieurs méthodes qui permettent de déterminer les angles de contact ainsi que les dimensions linéaires de la goutte pour décrire le profil de la goutte. Pour notre part nous avons utilisé soit la méthode «Young-Laplace», soit la méthode dite de la «tangente».

La méthode Young-Laplace est la plus compliquée, mais théoriquement la plus exacte pour calculer l'angle de contact. Pour cela, la méthode utilise le profil complet de la goutte. L'ajustement du profil est fait en vérifiant, à chaque point du profil, l'égalité entre la pression capillaire (proportionnelle à σ_{LV} et à la courbure moyenne à ce point) et la pression hydrostatique. Connaissant le profil de la goutte, nous pouvons calculer à chaque instant le

volume de celle-ci. L'angle de contact est obtenu en calculant la tangente au profil de la goutte au point d'intersection avec la ligne de base. Connaissant l'agrandissement de l'image et la masse spécifique du liquide, la tension de surface peut aussi être déterminée (cependant, ce calcul n'est précis que pour des gouttes ayant un angle de contact supérieur à 90°). Cette méthode suppose que le profil de la goutte est symétrique.

Si le logiciel DSA-1 n'arrive pas à tracer un profil compatible avec l'équation de Young-Laplace (du fait, par exemple, d'un contraste blanc-noir insuffisant (Fig2.7)), on peut utiliser pour mesurer l'angle θ la méthode des tangentes. Cette méthode utilise les parties du profil de la goutte situées près de la ligne triple (les longueurs explorées sont typiquement quelques centaines de microns à partir de la ligne triple), ajustées par une fonction polynomiale du type $y = a + bx + cx^{0.5} + d/\ln x + e/x^2$. En effet, cette forme (qui est purement empirique, sans fondement physique) a été jugée par le constructeur, après de multiples essais, comme la plus apte pour représenter le profil. Une fois l'ajustement fait, l'angle de contact est obtenu en calculant la tangente à l'intersection du profil de la goutte avec la ligne de base. Cette méthode peut être appliquée aux gouttes quelle que soit leur masse, mais par contre elle demande une excellente qualité d'image, surtout près de la ligne triple.

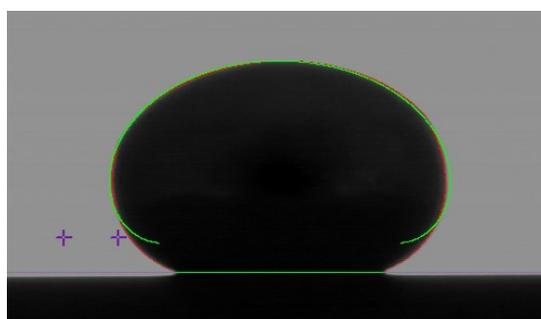


Figure 2.7. Application de la méthode Young-Laplace.

Quand le logiciel DSA-1 n'était pas utilisable, nous avons déterminé les dimensions linéaires (θ , d) manuellement, et calculé le volume de la goutte en supposant que sa forme est une calotte sphérique, ce qui donne :

$$V = \frac{\pi R^3}{3} \cdot \frac{(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{\sin^3\theta} \quad (2.1)$$

L'approximation de calotte sphérique est bien vérifiée quand la hauteur de goutte est inférieure à la "longueur capillaire" définie par :

$$a = \left(\frac{2 \cdot \sigma_{LV}}{\rho \cdot g} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Pour déterminer l'agrandissement, on divise le diamètre d de la goutte à sa base à la température expérimentale juste avant de commencer le refroidissement par le diamètre de la goutte solidifiée mesuré à froid. En effet, nous avons vérifié que pour le système Si/C ni la solidification ni la rétraction de la goutte au cours du refroidissement ne modifient d .

Calcul de la hauteur infiltrée de Si

La figure 2.8 présente un exemple de courbes de variation en fonction du temps du diamètre de la goutte $d = 2R$ et du volume total de la goutte V .

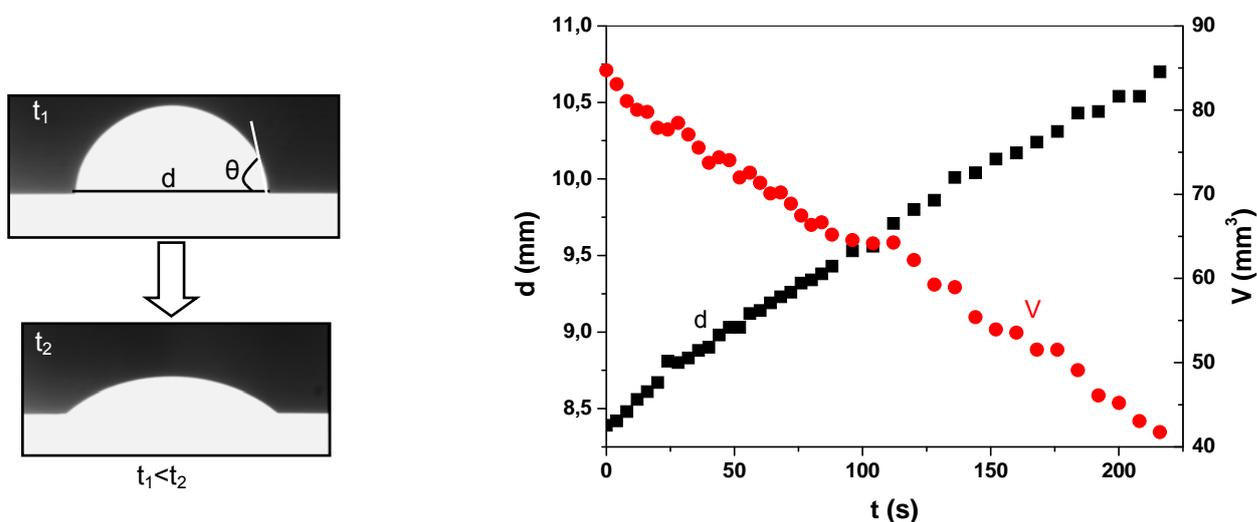


Figure 2.8. Variation en fonction du temps du diamètre d de la goutte et de son volume V ($t = 0$ correspond à la fusion totale du silicium).

Comme représenté sur la figure 2.9, on peut déterminer à chaque instant la hauteur h_{Si} de Si infiltré en divisant le volume infiltré $V_{inf} = V^0 - V$ par l'aire de la surface de contact ($\pi d^2/4$) et accéder à la distance d'infiltration h du liquide dans le graphite poreux en divisant h_{Si} par α_{Si} (α_{Si} représente la fraction volumique du Si infiltré dans le graphite).

Dans le cas d'une infiltration non réactive d'un liquide, α_{Si} est tout simplement égal à la fraction volumique des pores α_p , mais pour l'infiltration réactive de Si ceci n'est plus vrai comme il sera discuté plus loin (voir paragraphe 2.3.2).

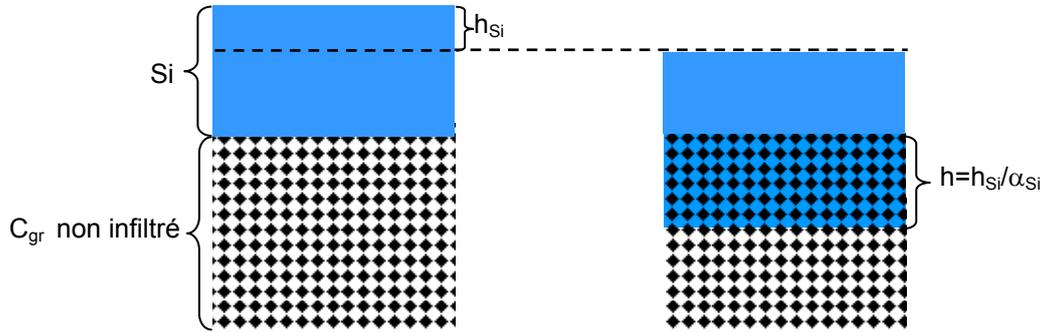


Figure 2.9. Colonne de Si liquide et de graphite d'aire de contact unitaire. h_{Si} représente l'abaissement du niveau du Si dû à l'infiltration entre $t = 0$ (à gauche) et t (à droite), tandis que h représente la distance d'infiltration du Si dans le graphite poreux.

Dans la pratique la variation de la hauteur d'infiltration avec le temps est calculée à l'aide d'une approche numérique. Pour cela, l'infiltration est supposée s'effectuer dans une seule direction perpendiculaire à l'interface goutte/substrat.

Si l'infiltration commence à $t = 0$ où le rayon de la goutte est R_0 et le volume apparent est V_0 , alors le volume infiltré pendant un temps $\Delta t = t_1 - t_0$ à travers la section πR_1^2 est $\Delta V_1 = V_0 - V_1$, ce qui conduit à une profondeur d'infiltration $\Delta h_1 = \frac{1}{\alpha_{Si}} \frac{\Delta V_1}{\pi R_1^2}$. Pour une nouvelle étape, on répète le calcul avec le même Δt . Une expérience typique (durée totale de 10 minutes) nécessite une centaines d'étapes. La hauteur d'infiltration $h(t)$ pour un temps t est donnée par l'expression :

$$h(t) = \frac{1}{\alpha_{Si}} \sum_{i=1}^n \frac{V_{i-1} - V_i}{\pi R_i^2} \quad (2.3)$$

$$\text{avec } h(0) = 0$$

En Annexe 1, nous présentons une analyse des différentes sources d'erreur sur h . L'analyse montre que l'erreur sur h est élevée (jusqu'à plusieurs dizaines de %). Pour cette raison, pour évaluer la vitesse d'infiltration, il est préférable d'utiliser la valeur de h mesurée après l'expérience sur des sections métallographiques (h^*). Cependant, les courbes $h(t)$ déduites de l'expression 2.3 gardent tout leur intérêt pour déterminer le type de dépendance en fonction du temps (linéaire, parabolique...) de la profondeur d'infiltration.

2.1.4. Caractérisations post-mortem

Après l'expérience, chaque échantillon de goutte posée est tout d'abord examiné par microscopie optique pour vérifier l'axisymétrie de la goutte solidifiée, puis il est enrobé dans de la résine et tronçonné à l'aide d'un disque diamanté d'épaisseur 0,15 mm. L'enrobage préliminaire des échantillons est souhaitable pour éviter leur rupture éventuelle lors de la découpe. Après découpe, les échantillons sont ré-enrobés et polis, tout d'abord avec du papier de SiC de taille de grains 800 et 1200 (afin d'aplanir la surface), puis avec des pâtes diamantées ayant des tailles de grains de 15, 6, 3 et 1 μm .

Les échantillons sont examinés tout d'abord au microscope optique (de résolution maximale $\times 2000$). Ce microscope est relié à un appareil photo et à un ordinateur qui permet, à l'aide d'un logiciel, de prendre des microphotographies numériques. Puis les échantillons sont observés au microscope électronique à balayage (MEB) LEO Stereoscan 440 muni d'un spectromètre de rayons X à sélection d'énergie (EDXS) permettant une microanalyse semi-quantitative.

2.2 Résultats expérimentaux et interprétation

2.2.1 Mouillage

La Figure 2.10 présente un exemple de fusion et d'étalement du silicium pour une expérience de goutte posée réalisée à 1460°C avec du graphite 2020 dans le four de mouillage.

L'enthalpie de fusion du silicium est très élevée (elle est trois fois plus élevée que celle du nickel, un métal avec une température de fusion proche de la température de fusion du silicium), ce qui conduit à un temps de fusion du morceau de silicium relativement long (environ 100 secondes). Il est important de noter que la fusion commence à la base de l'échantillon, puis l'interface solide/liquide se propage vers son sommet. *Par conséquent, l'infiltration du silicium dans le graphite poreux est possible dès le début de la fusion.* Notons que pendant la fusion, l'augmentation du diamètre d ne résulte pas uniquement du processus d'étalement mais aussi (et surtout) de l'augmentation du volume de silicium fondu.

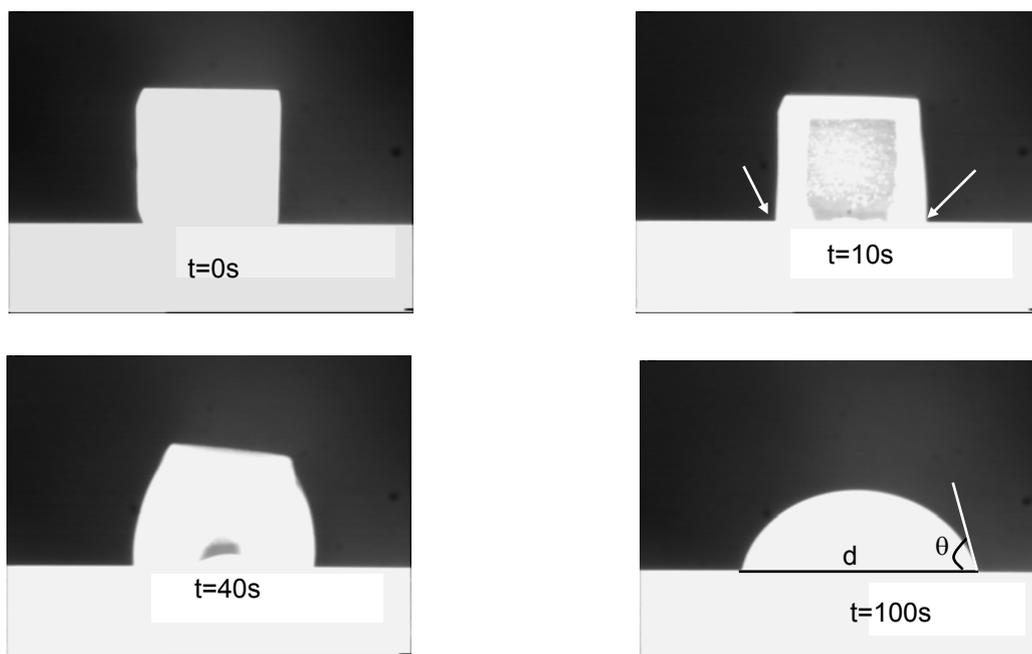


Figure 2.10. Fusion et étalement d'une goutte de silicium à 1460°C. $t = 0$ est le temps du début de fusion. Les flèches à $t = 10$ s indiquent la fusion de Si à la base.

Après la fusion complète du silicium, le diamètre de la goutte à sa base d augmente à vitesse pratiquement constante pendant environ 200 secondes puis il ne varie pratiquement plus en fonction du temps (Fig2.11).

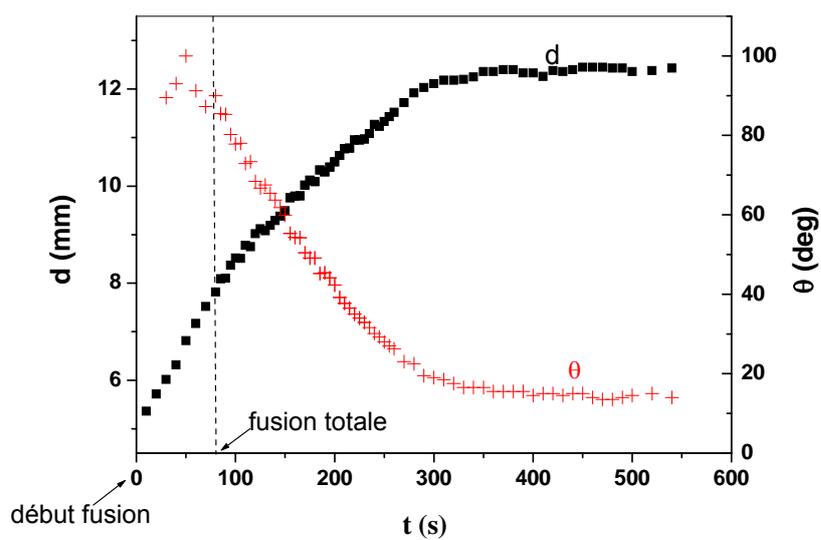


Figure 2.11. Courbes de mouillage $d(t)$ et $\theta(t)$ sur le graphite 2020 à 1460°C.

L'angle de contact final θ_F dans cette expérience est de 15° tandis que la vitesse d'étalement U_{et} est de $9\mu\text{m/s}$. Pour l'ensemble des expériences réalisées avec du graphite 2020, θ_F se situe entre 15° et 20° et U_{et} entre 5 et $10\mu\text{m/s}$. Ces vitesses sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux vitesses d'étalement non-réactif de métaux ($\sim 0,5\text{ m/s}$ [Eustathopoulos et al., 1999; Saiz et al., 2004], voir chapitre 1, paragraphe 1.1.1). Nous en déduisons que, comme pour le carbone vitreux (voir paragraphe 1.1.3), l'étalement sur le graphite est gouverné par la réaction de formation du SiC. La figure 2.12 montre une couche de carbure de silicium présente à l'interface dès la fusion complète du silicium.

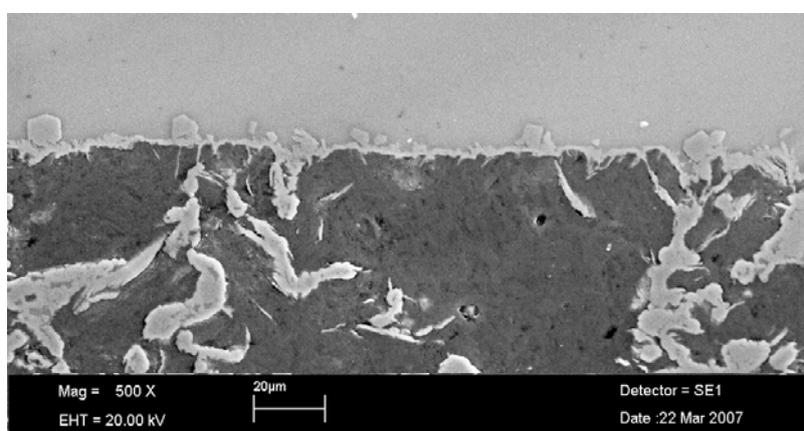


Figure 2.12. Image MEB de l'interface 114 s après le début de fusion du Si (température du palier : 1430°C). Graphite 2020.

Toutefois, quand on compare nos résultats avec ceux obtenus par Dezellus sur C_v [Dezellus et al., 2005] (Fig1.9) nous remarquons deux différences essentielles : l'angle de contact sur C_v est de 35° , bien supérieur aux valeurs sur C_{gr} ; d'autre part, U_{et} est en moyenne 5 fois plus élevée sur C_v que sur C_{gr} .

La différence entre les valeurs de θ_F peut être expliquée par les facteurs évoqués déjà par Dezellus, à savoir la forte rugosité des substrats de graphite et leur porosité. Quant à la vitesse d'étalement, elle est sensible à la structure du graphite car elle dépend du processus de détachement atomique à l'interface C/Si, et il est raisonnable de penser que ce processus est énergiquement plus favorable pour le C_v que pour le C_{gr} . Mais il est important aussi de noter que nos expériences ont été réalisées sous gaz neutre tandis que celles de Dezellus ont été effectuées par la technique de la "goutte déposée" sous vide secondaire (Fig2.13). Or on ne peut pas exclure que, lors de la formation de la goutte au bout du capillaire (Fig2.13a), et avant sa déposition sur le substrat, des atomes du Si émis par la surface de la goutte réagissent

avec le substrat, en formant des précipités de SiC (ce processus est aussi possible pendant l'étalement, Fig2.13b). La présence de ces précipités ne pourrait qu'augmenter la vitesse d'étalement. Nous présenterons plus loin (dans le paragraphe 2.1.6) des résultats qui sont en faveur de cette explication.

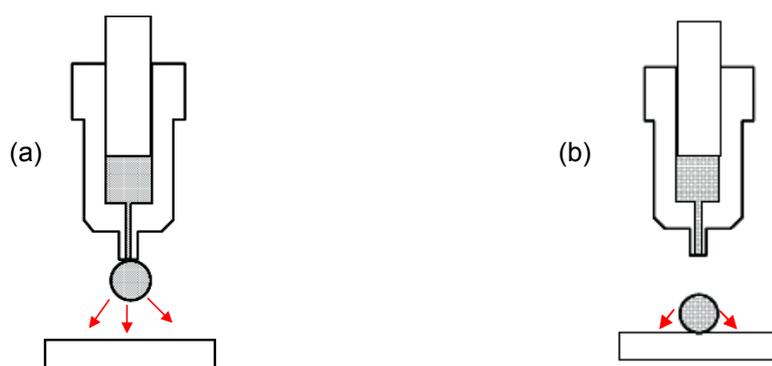


Figure 2.13. Schéma de la technique de la goutte déposée utilisée par Dezellus [Dezellus, thèse-2000]. Les atomes émis par la goutte peuvent conduire au changement de la chimie de surface du substrat.

La figure 2.14a présente une vue de dessus de la goutte solidifiée de Si. La mesure du diamètre maximal de la goutte dans deux directions perpendiculaires a conduit à un rapport de ces diamètres s'écartant de l'unité de 5%. Nous avons effectué ce type de mesures sur plusieurs gouttes solidifiées et confirmé que la déviation de la circonférence de la goutte à sa base par rapport à un cercle était proche ou inférieure à 5%. Sur la même figure, nous pouvons distinguer autour de la ligne triple nominale une auréole de plusieurs centaines de micromètres de largeur. Cette auréole se forme après l'équilibre de mouillage (c'est-à-dire à $t > 300s$, Fig2.11), par infiltration du liquide dans la porosité du substrat en avant de la ligne triple. Par la suite, nous appellerons ce phénomène "mouillage secondaire".

La figure 2.14b présente une vue de dessus de la goutte solidifiée de l'expérience présentée sur la figure 2.8. Dans ce cas, l'expérience a été arrêtée avant l'équilibre de mouillage et pour cette raison on n'observe pas de mouillage secondaire.

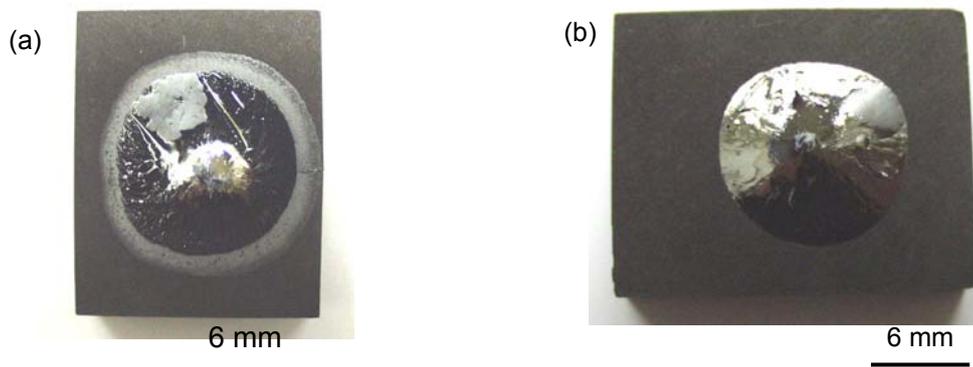


Figure 2.14. Gouttes solidifiées : (a) après 540 secondes à 1460°C, (b) après 312 secondes à 1430°C.

2.2.2 Cinétique d'infiltration

La figure 2.15 présente les résultats d'une expérience réalisée à 1430°C, pour le mouillage (en haut) et l'infiltration (en bas) du Si dans un graphite 2020. La fusion complète du silicium a lieu à $t = 95$ s. Le volume de la goutte ne peut donc être calculé qu'à partir de ce temps. Or, du fait que la fusion du morceau de Si commence à sa base, le silicium s'infiltré dans le graphite dès le début de fusion. Il est clair que la hauteur de Si infiltrée h_{Si} calculée de cette façon est sous-estimée, mais cette erreur n'affecte pas la forme de la courbe $h(t)$.

Sur la figure 2.16, nous montrons les résultats de deux expériences réalisées à la même température. La reproductibilité est satisfaisante. Dans les deux cas, après une augmentation plus rapide pendant les premières secondes, h_{Si} augmente par la suite *linéairement* en fonction du temps. Comme nous pouvons le vérifier sur la figure 2.17, il n'est pas possible de représenter les résultats expérimentaux par une loi du type parabolique.

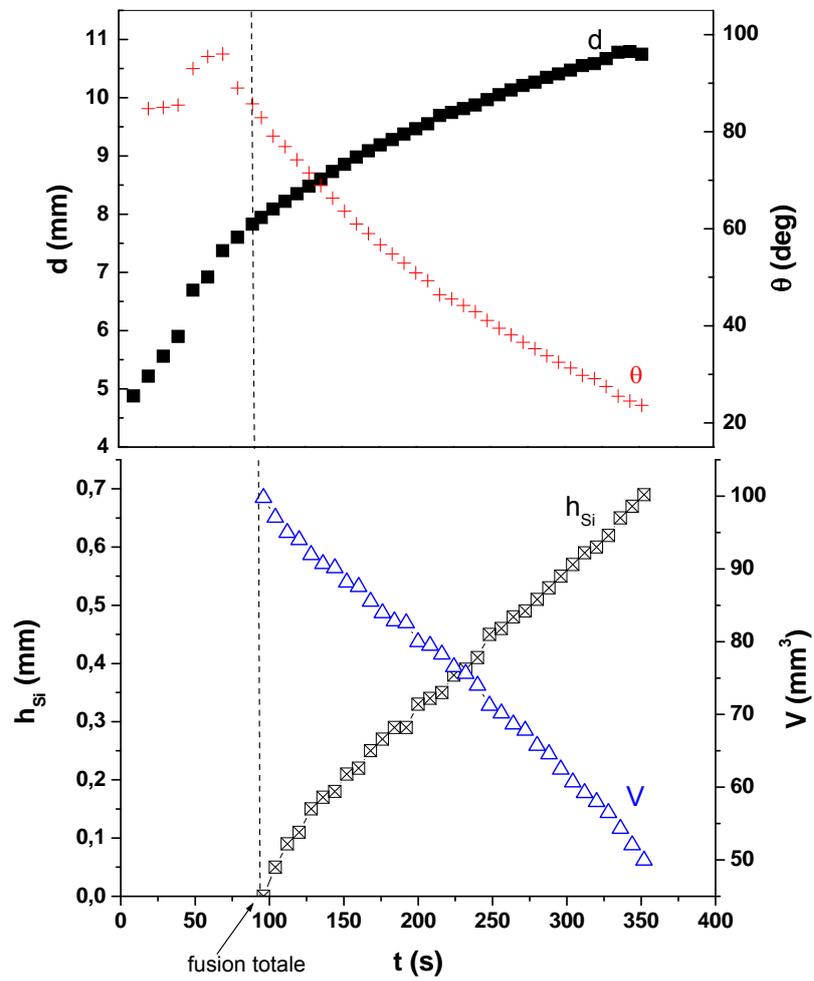


Figure 2.15. Courbes de mouillage (en haut) et d'infiltration (en bas) pour une expérience réalisée à 1430°C avec du graphite 2020 ($t = 0$ correspond au début de fusion).

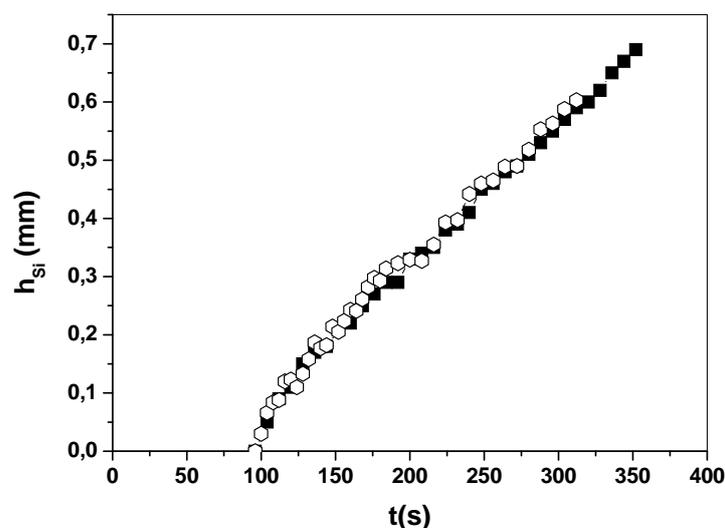


Figure 2.16. Comparaison des valeurs de h_{Si} pour deux expériences réalisées avec du graphite 2020 à 1430°C.

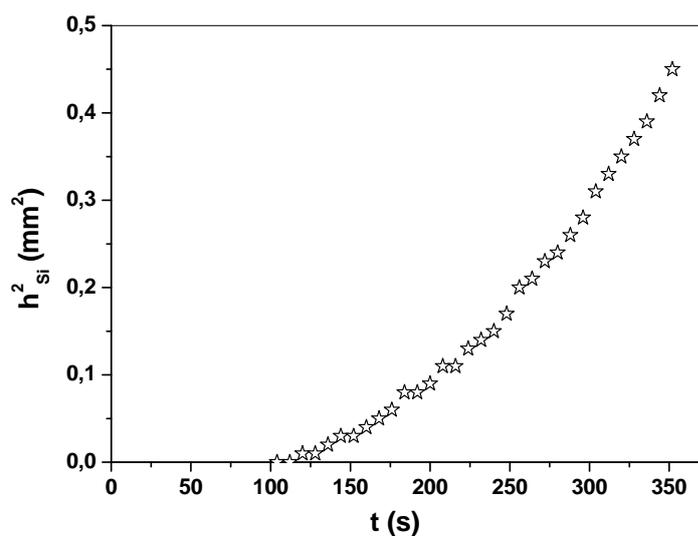


Figure 2.17. h_{Si}^2 en fonction du temps (résultats de l'expérience décrite sur la figure 2.15).

La figure 2.18 présente pour deux expériences réalisées à la même température (1430°C), la zone infiltrée après 114 et 312 secondes. Les dimensions de la zone infiltrée augmentent en fonction du temps mais sa forme reste globalement la même. Elle est constituée d'une partie centrale où la profondeur h^* est pratiquement constante, et d'une partie périphérique où la profondeur diminue continuellement et tends vers zéro à l'approche de la surface initiale du graphite (notons que nous utilisons le symbole h^* pour désigner la profondeur d'infiltration mesurée directement sur les micrographies par rapport au symbole h

utilisé pour la profondeur calculée à partir du volume infiltré, comme indiqué au paragraphe 2.1.3).

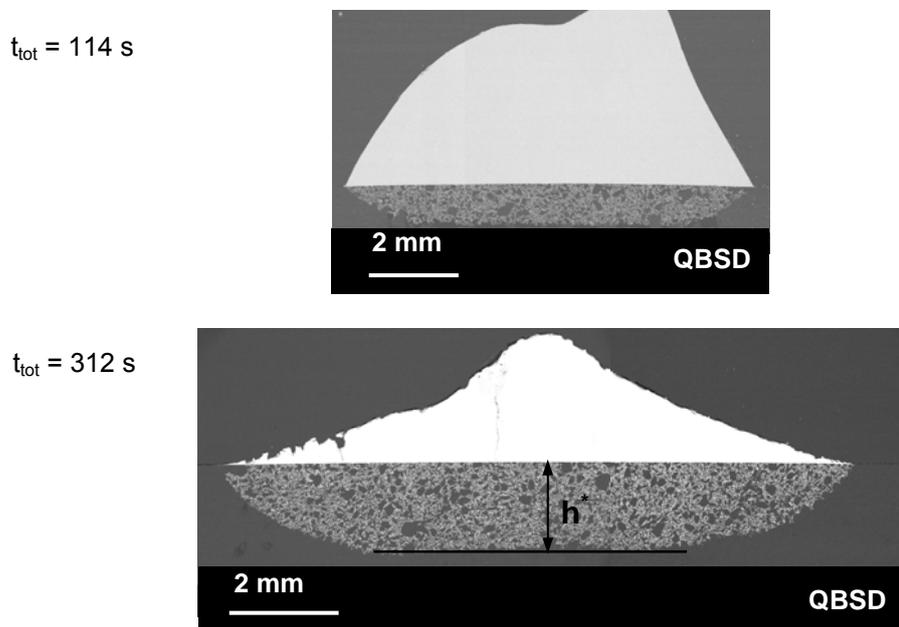


Figure 2.18. Variation de la forme de la zone infiltrée en fonction du temps à 1430°C. (a) 114 s et (b) 312 s (images MEB). Graphite 2020.

La figure 2.19 présente de façon schématique la zone infiltrée. Le diamètre de la partie plane de la base de cette zone correspond au diamètre de la goutte $2R_0$ au début de la fusion. Le diamètre supérieur de la zone infiltrée est égal au diamètre final $2R_F$ de la base de la goutte. Pour toute valeur $R < R_0$, la profondeur d'infiltration est à sa valeur maximale parce que le temps d'infiltration correspondant est le plus long. Entre R_0 et R_F , la profondeur d'infiltration diminue continuellement et devient égale à zéro à $R = R_F$ où le temps d'infiltration est égal à zéro. En d'autres termes, la forme de la zone infiltrée résulte de la variation du temps d'infiltration le long de l'interface initiale Si/graphite.

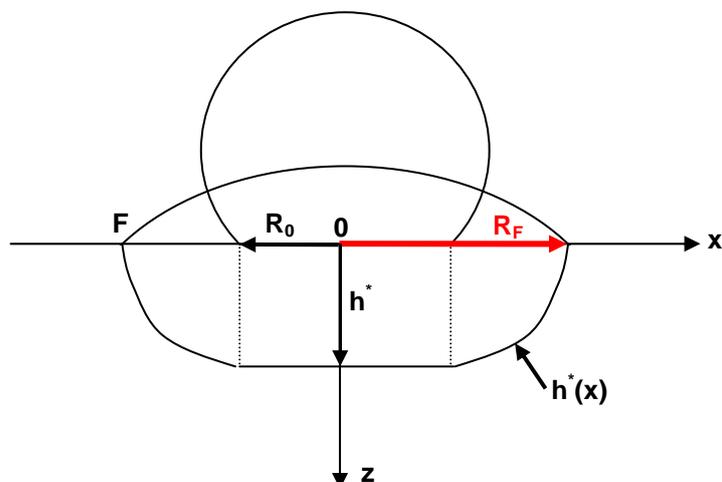


Figure 2.19. Représentation schématique de la forme de la zone infiltrée.

Sur la figure 2.20, nous présentons les résultats $h_{Si}(t)$ pour une expérience réalisée à 1460°C. Cette température est légèrement supérieure à celle de 1430°C des expériences relatives aux résultats donnés sur la figure 2.16. Nous observons qu'à 1460°C, après un temps d'infiltration de 350 secondes, h_{Si} devient pratiquement constant. Ceci résulte du phénomène de fermeture des pores à l'entrée du graphite.

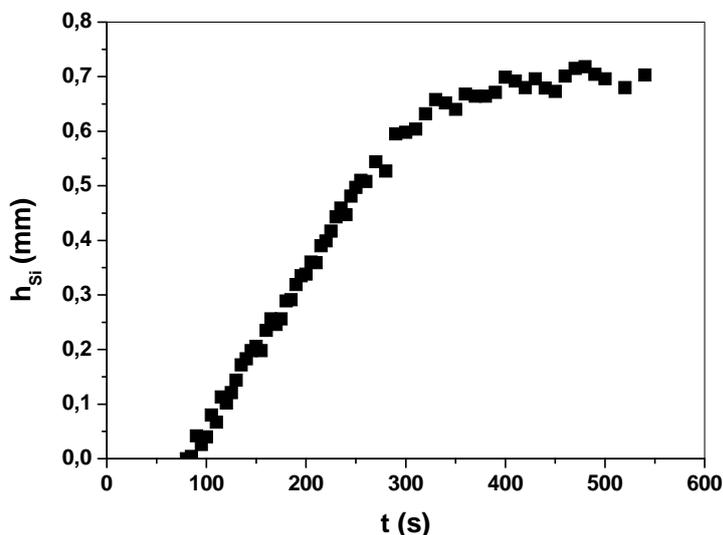


Figure 2.20. Hauteur de silicium infiltré en fonction du temps pour une expérience réalisée à 1460°C avec du graphite 2020. Les courbes de mouillage correspondantes sont données sur la figure 2.11.

La figure 2.21 présente la zone infiltrée pour cette expérience. Cette zone suscite deux remarques : (i) tout d'abord, à $R = R_F$ la profondeur d'infiltration n'est plus égale à zéro. Ceci est dû au fait que dans cette expérience l'infiltration a duré 350 secondes (Fig2.20) tandis que

l'équilibre de mouillage a été atteint en 300 secondes (Fig2.11). Donc pendant 50 secondes, l'infiltration a continué aussi bien sur la surface du graphite que perpendiculairement à cette surface donnant lieu à ce que nous avons appelé "mouillage secondaire". (ii) La deuxième remarque concerne la forme de la zone infiltrée. En effet, un léger minimum de h^* apparaît sur cette zone, situé au milieu de sa base. Nous attribuons ce minimum au phénomène de fermeture de pores à l'interface silicium/graphite. Ce phénomène commencerait donc au milieu de cette interface, et ceci pour deux raisons :

- La première est liée à la microstructure de la couche réactionnelle à l'interface silicium/graphite. En effet, il a été démontré [Landry 1996] qu'au milieu de l'interface, la couche a une microstructure équiaxe, formée par germination et croissance lors du premier contact entre le silicium liquide et le carbone, tandis que sur la périphérie (partie correspondant à R_F-R_0 (Fig2.19)), la croissance est colonnaire. Or la perméabilité de ces deux microstructures au silicium liquide n'est pas la même. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 2.3.1.
- La deuxième raison est liée à un effet de "bord" : l'infiltration dans la périphérie résulte non seulement d'une pénétration du liquide perpendiculairement à l'interface initiale, mais aussi parallèlement à celle-ci.

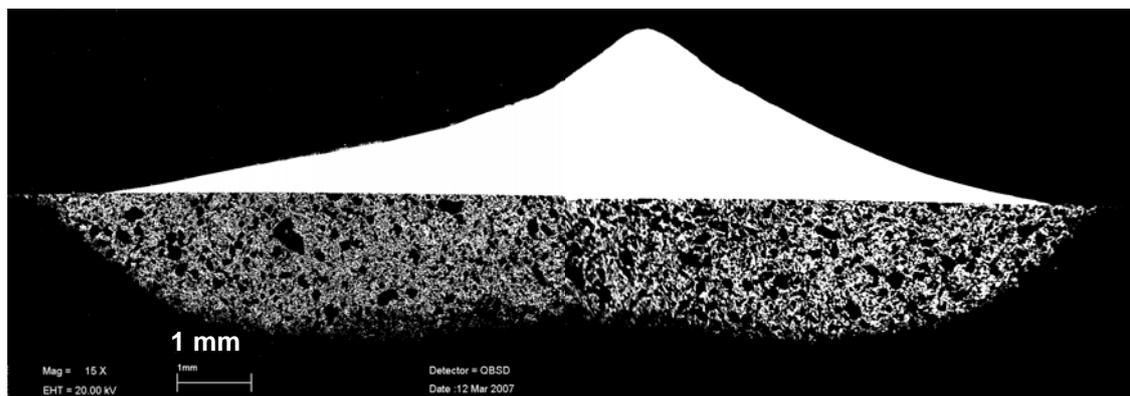


Figure 2.21. Zone infiltrée après un temps d'infiltration de 350s à 1460°C. Un léger minimum de h^* apparaît au milieu de la zone infiltrée (image MEB).

2.2.3 Comparaison entre l'infiltration et le mouillage

Nous avons vu au paragraphe 1.1.1 que dans les systèmes non-réactifs, l'infiltration spontanée a lieu pour des angles de contact d'équilibre inférieurs à un angle seuil θ^* dont la

valeur se situe entre 50° à 85° suivant la forme des pores. Pour un système réactif, ce critère reste valable mais en prenant comme angle d'équilibre l'angle de contact sur le produit de réaction, ici le SiC. Pour le système Si/C nous avons vu que cet angle se situe entre 30° et 45° , ce qui explique l'infiltration spontanée observée.

Concernant la cinétique d'infiltration, elle est linéaire, comme la cinétique d'étalement en régime "quasi-linéaire". Sur le tableau 2.2, nous avons porté pour trois expériences réalisées avec du graphite 2020 la vitesse d'étalement U_{et} (relevée sur la partie linéaire des courbes de mouillage $R(t)$) et la vitesse d'infiltration U_{inf} . Celle-ci est prise égale à h^*/t_{inf} où h^* est mesurée directement sur les micrographies et t_{inf} est le temps d'infiltration. Notons que t_{inf} peut être différent du temps total d'un palier isotherme si pendant ce palier le phénomène de fermeture des pores a lieu.

Dans le cas où la zone infiltrée présente des extremas, h^* correspond à sa valeur maximale. Nous donnons aussi, sur le tableau, la valeur minimale de h^* . Pour l'expérience 5, la qualité du contraste pendant la partie finale de l'expérience, associée à un volume visible de la goutte très faible, n'a pas permis de déterminer le temps d'infiltration. Pour cette expérience nous avons donc obtenu seulement une limite inférieure pour U_{inf} .

Nous remarquons dans la dernière colonne du tableau 2.2 que le rapport U_{inf}/U_{et} est inférieur à 1 mais proche de cette valeur. Il est donc légitime de penser que les deux processus, mouillage et infiltration, résultent d'un même phénomène, à savoir la croissance du SiC à la ligne triple graphite-Si liquide-gaz (Fig2.22).

N° exp	T(°C)	t_{inf} (s)	h^* (μm)	h^*_{min} (μm)	U_{inf} ($\mu\text{m/s}$)	U_{et} ($\mu\text{m/s}$)	U_{inf}/U_{et}
2	1430	312	1650	-	5,29	5,54	0,95
5	1430	< 540	2065	1994	> 3,82	5,48	> 0,72
8	1460	350	1850	1650	5,73	8,67	0,66

Tableau 2.2. Comparaison des vitesses d'étalement et d'infiltration pour trois expériences réalisées avec du graphite 2020.

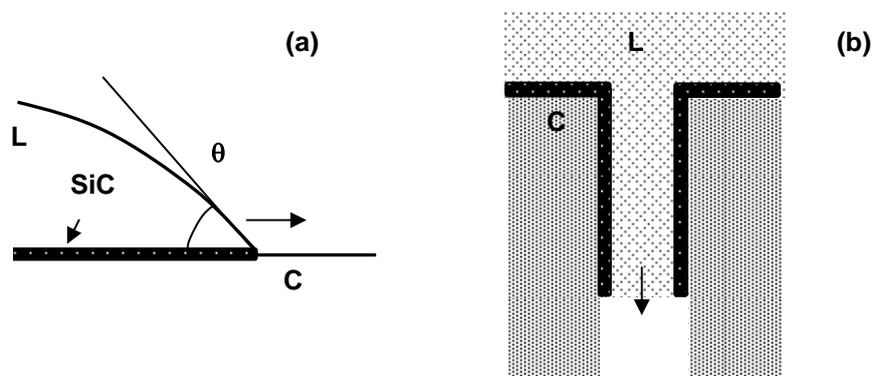


Figure 2.22. Présentation schématique des deux processus contrôlés par la réaction : (a) mouillage, et (b) infiltration. A noter que les dimensions sont différentes, millimétrique pour le cas (a) et micronique pour le cas (b).

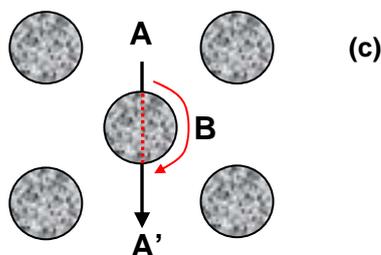


Figure 2.22c. Définition de la tortuosité d'un milieu poreux. A cause de la présence des particules, pour passer du point A au point A' un fluide doit parcourir une distance $ABA' > AA'$.

Pourquoi le rapport U_{inf}/U_{et} est-il inférieur à 1 ? Pour expliquer ce résultat, que nous avons vérifié pour tous les graphites étudiés dans ce travail (voir également le paragraphe 2.2.6), nous faisons l'hypothèse raisonnable que la vitesse de croissance du SiC à la ligne triple est la même sur la surface du graphite pendant le mouillage, et à l'intérieur des pores pendant l'infiltration. Cependant, les distances parcourues par le liquide en surface et à l'intérieur du graphite ne sont pas les mêmes parce que *la tortuosité* est différente. Nous rappelons que la tortuosité est définie par le rapport entre la distance réelle parcourue par un fluide entre deux points et la distance géométrique entre ces deux points (Fig2.22c). Du fait qu'à l'intérieur du graphite poreux le silicium liquide doit contourner les particules du graphite pour avancer, la tortuosité du graphite à l'intérieur est supérieure à celle en surface, ce qui conduit à une vitesse d'infiltration plus faible que U_{et} .

2.2.4 Effet de la température – Energie d'activation d'infiltration

Nous avons étudié l'effet de la température sur l'infiltration au CEA dans le four à induction "Visco". L'avantage de ce four est de pouvoir explorer des températures supérieures à 1460°C, température limite du four du SIMaP. L'inconvénient est que la conception du dispositif au CEA ne permet pas de suivre de façon suffisamment précise la variation temporelle du profil de la goutte pour pouvoir obtenir la cinétique d'infiltration *in situ*. Par conséquent, nous pourrions dans ce cas évaluer uniquement une vitesse moyenne d'infiltration en mesurant sur des coupes métallographiques la profondeur d'infiltration pour un temps d'expérience donné.

La figure 2.23 présente la variation en fonction du temps de la température mesurée par le pyromètre optique lors d'une montée à la température de palier $T_p = 1473^\circ\text{C}$.

Nous avons réalisé cette montée avec la vitesse maximale possible afin de minimiser le temps entre la température de fusion (le mouillage et l'infiltration commencent dès le début de fusion) et T_p . Malgré ceci on constate que ce temps, noté δt , est de 45 secondes, ce qui est loin d'être négligeable devant la durée totale de l'infiltration (180 secondes). Pour l'expérience à $T_p = 1582^\circ\text{C}$, le transitoire de température est même plus long que le palier à cette température. Il est à noter que le transitoire de température existe aussi (et il est même plus important) dans les expériences réalisées dans le four de mouillage au SIMaP dès que la température de palier était bien supérieure à T_f^{Si} . Ainsi pour l'expérience réalisée à $T_p = 1460^\circ\text{C}$, nous avons trouvé $\delta t = 250$ s (dont 100 s pour la fusion de Si et 150 s pour la montée de T_f^{Si} à 1460°C). Par conséquent le vrai temps d'infiltration à **1460°C** dans cette expérience était de $t_{\text{tot}} - \delta t = 350 - 250 = 100$ s. Pour l'expérience à $T_p = 1473^\circ\text{C}$ réalisée dans le four Visco selon le profil thermique illustré sur la figure 2.23, le vrai temps d'infiltration à 1473°C était de $180 - 45 = 135$ s.

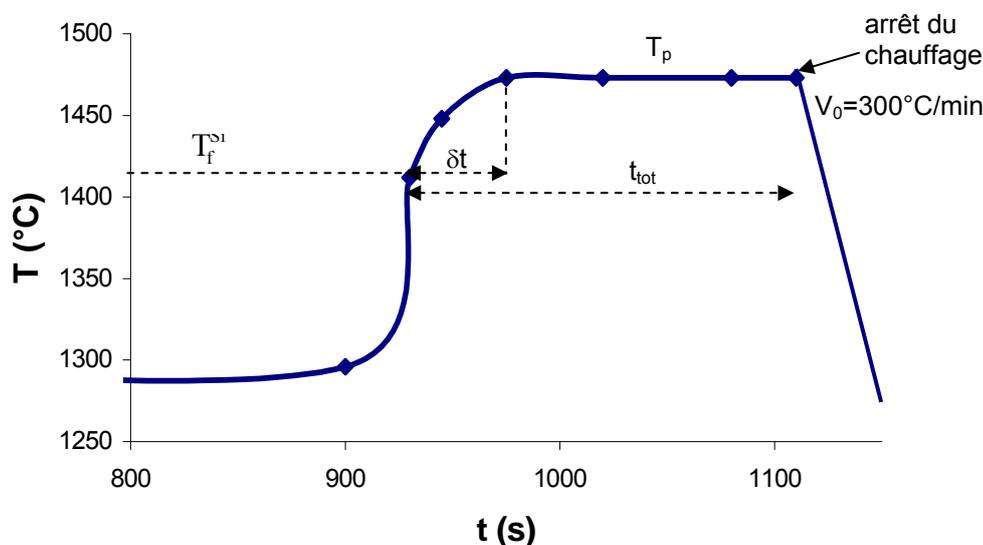


Figure 2.23. Courbe de température en fonction du temps enregistrée dans le four Visco lors d'une montée à la température de palier $T_p = 1473^\circ\text{C}$.

Ces calculs permettent d'expliquer une bonne partie des différences de profondeur d'infiltration observées dans les deux installations pour des températures de palier T_p voisines, à savoir 2,42 mm dans le four Visco ($T_p = 1473^\circ\text{C}$) et 1,85 mm dans le four de mouillage ($T_p = 1460^\circ\text{C}$, tableau 2.2).

Compte tenu de ces remarques, nous avons pris en compte, pour évaluer l'énergie d'activation d'infiltration E_{inf} , uniquement des résultats obtenus dans le four Visco (tableau 2.3). Pour cela, nous avons utilisé les distances d'infiltration maximales (Fig2.24). En effet, comme nous l'avons déjà remarqué, la présence d'un minimum de h^* résulte du phénomène de fermeture des pores qui commence au milieu de l'interface. Ceci explique d'ailleurs pourquoi il est possible d'obtenir des valeurs de h_{min}^* à 1582°C plus faibles qu'à 1473°C . En effet, la valeur de h^* à laquelle la fermeture de pores a lieu résulte de la compétition entre deux types de croissance, la croissance de SiC à la ligne triple parallèlement aux parois des pores et la croissance de SiC en arrière du front d'infiltration perpendiculairement aux parois de pores.

Dans le tableau 2.3, nous avons calculé la vitesse d'infiltration pour deux cas limites. Dans le premier cas on considère que l'infiltration a lieu à T_p , sans transitoire de temps ($t_{\text{inf}} = t_{\text{tot}}$). Dans le deuxième cas on considère que l'infiltration n'a lieu qu'à T_p ($t_{\text{inf}} = t_{\text{tot}} - \delta t$).

L'énergie d'activation E_{inf} est calculée à partir du diagramme d'Arrhenius en utilisant les valeurs moyennes \bar{U}_{moy} obtenues à partir de ces deux vitesses (Fig2.25).

Nous trouvons $E_{inf} = 344 \pm 100$ KJ/mole. E_{inf} est donc supérieure d'un ordre de grandeur à l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux de silicium ($\cong 30$ KJ/mole) [Battezzati et al., 1989], confirmant de nouveau que l'infiltration est contrôlée par la réaction et non pas par l'écoulement visqueux dans les pores. A noter que pour l'infiltration des alliages Ni-Si dans du graphite poreux, une valeur de 277 KJ/mole a été trouvée dans le domaine de 1170°C-1270°C [Voytovytych et al., 2008].

T°C	t_{tot} (s)	δt (s)	h^* (mm)	h^*_{min} (mm)	h^* / t_{tot} ($\mu\text{m/s}$)	$h^* / (t_{tot}-\delta t)$ ($\mu\text{m/s}$)	\bar{U}_{inf} ($\mu\text{m/s}$)
1415	225	9	1,63	1,63	7,24	7,55	7,40 \pm 0,15
1425	210	16	1,87 \pm 0,034	1,7	8,90	9,64	9,27 \pm 0,37
1473	180	45	2,425 \pm 0,075	2,05	13,47	17,96	15,71 \pm 2,2
1582	96	72	2,68 \pm 0,08	1,65	27,92	111,67	69,80 \pm 42

Tableau 2.3. Influence de la température sur la vitesse d'infiltration (four Visco). A une température donnée, h^* est la valeur moyenne de h^* à gauche et à droite. En prenant successivement $t_{inf} = t_{tot}$ et $t_{inf} = t_{tot} - \delta t$, on obtient une limite inférieure et supérieure de la vitesse d'infiltration U_{inf} à cette température.

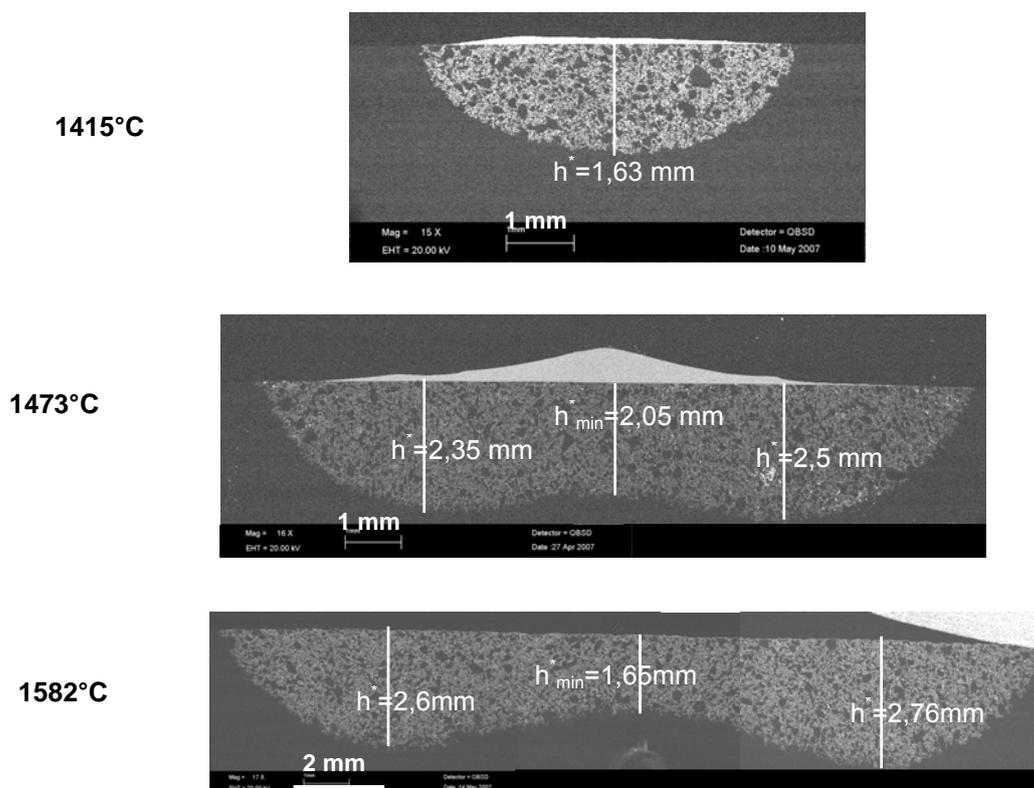


Figure 2.24. Distances d'infiltration obtenues à 1415°C ($t_{\text{tot}} = 225\text{s}$), 1473°C ($t_{\text{tot}} = 240\text{s}$) et 1582°C ($t_{\text{tot}} = 96\text{s}$). (Images MEB).

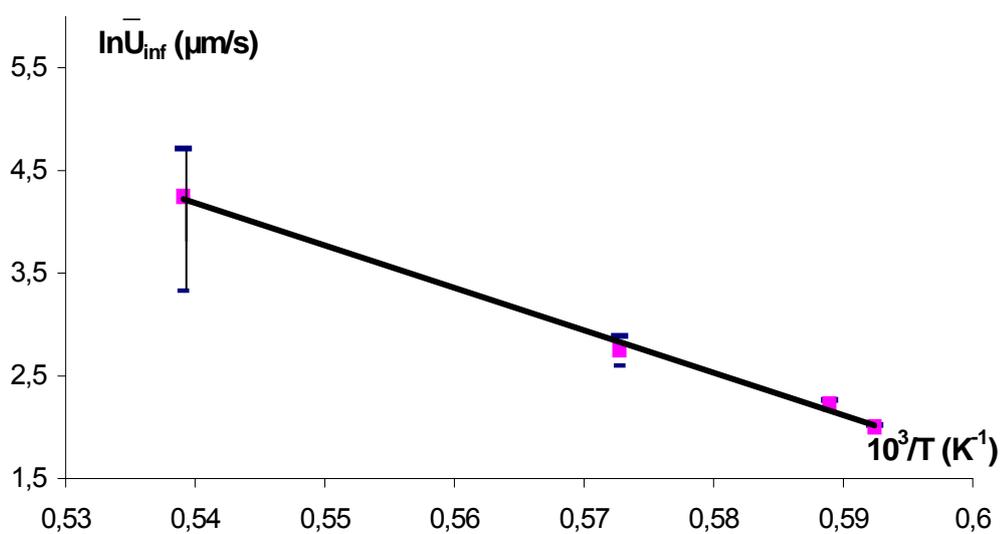


Figure 2.25. Détermination de l'énergie d'activation d'infiltration (résultats obtenus dans le four Visco, voir tableau 2.3).

2.2.5 Effet de la chaleur de la réaction

Nous avons vu au chapitre précédent (paragraphe 1.2.2) que certains auteurs ont observé une augmentation brutale et très importante de la température (Fig1.19), augmentation attribuée à la chaleur de la réaction. Notons que les vitesses d'infiltration évaluées par ces auteurs sont de quelques mm par seconde (Fig1.20), soit 100 à 1000 fois supérieures à celles mesurées par nous mêmes à des températures de palier en principe proches. Comment expliquer des différences si importantes de vitesse d'infiltration ? Pour répondre à cette question, nous avons dans un premier temps réalisé des expériences d'infiltration spécifiques en insérant dans le substrat en graphite un thermocouple à 3 mm de l'interface (Fig2.26).

La figure 2.27 présente la température mesurée sous la goutte en fonction du temps pour deux expériences, l'une avec du silicium (courbe continue) et l'autre sans silicium (courbe en pointillés). Sur cette figure, nous pouvons distinguer facilement l'écart de température dû à la fusion de Si, phénomène fortement endothermique, mais aucun phénomène exothermique n'est visible sur la partie de la courbe où le seul processus est l'infiltration.

Nous concluons que dans cette expérience l'effet thermique est négligeable. Nous avons vérifié que cette conclusion reste valable à d'autres températures (1430°C) et avec d'autres types de graphite, graphite POCO et graphite 2450 (voir en Annexe 2, les expériences 17 et 18).

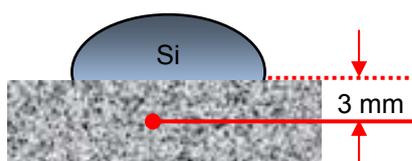


Figure 2.26. Schéma de la configuration utilisée dans nos expériences pour déterminer l'effet de la chaleur de la réaction.

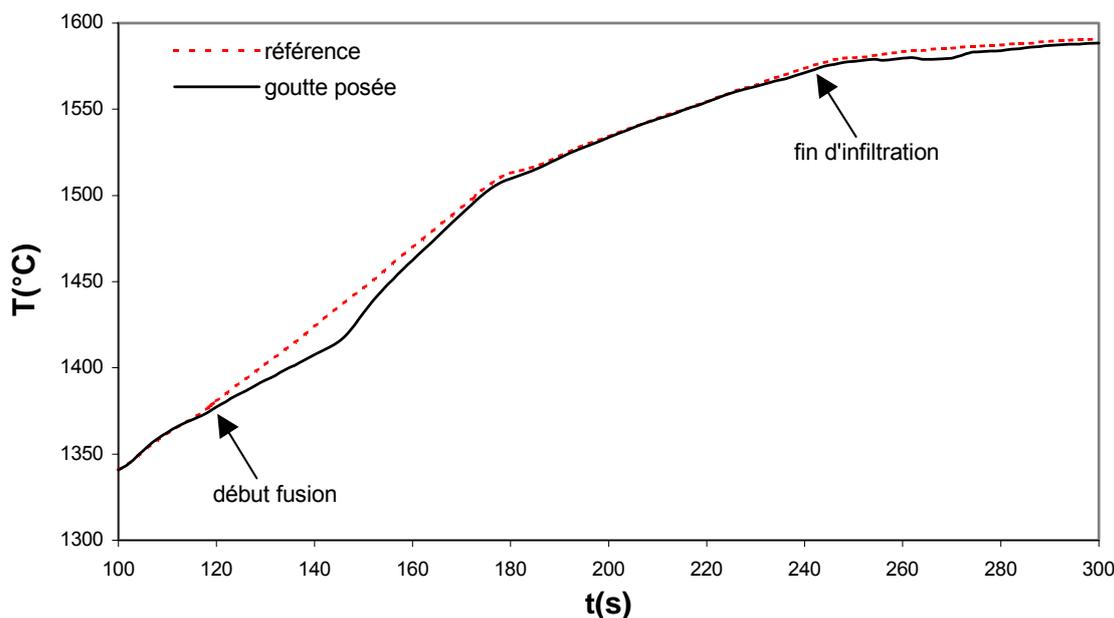


Figure 2.27. Températures indiquées par le thermocouple inséré dans le substrat en graphite 2020 lors de deux montées à 1580°C, l'une en présence de Si, l'autre sans Si.

La question est de savoir pourquoi on obtient un résultat si différent du résultat obtenu par Sangsuwan et al [Sangsuwan et al., 1999] ? Ces auteurs ont rapporté qu'avant d'introduire leur bloc de graphite instrumenté dans le silicium fondu, ils l'ont laissé pendant 30 minutes à la température de l'expérience (1515°C) juste au-dessus du bain afin d'homogénéiser la température. Nous pensons que pendant cette période les parois des pores du graphite ont été modifiées par réaction avec des atomes de Si pénétrant dans les pores par diffusion gazeuse (Fig2.28). De ce fait, au moment de l'immersion, une infiltration très rapide (du type non-réactif) a eu lieu, accompagnée d'une réaction sur une grande surface et dans un temps très court, responsable des pics marqués de température observés (Fig1.19). Le rôle du transport de Si par la phase vapeur sur l'infiltration est mis en évidence par les expériences décrites au paragraphe suivant.

2.2.6 Influence du transport de Si par la phase vapeur

Nos expériences d'infiltration ont été faites à des températures situées entre 1430°C et 1600°C. A ces températures élevées, l'évaporation de silicium n'est plus négligeable. Les atomes de silicium peuvent alors s'infiltrer dans les pores par diffusion gazeuse et réagir avec le graphite sur les parois des pores en avant du front d'infiltration du silicium liquide

(Fig2.28). Si ce phénomène de "diffusion réactive" exerce une influence sur l'infiltration du silicium liquide, cette influence devrait être beaucoup plus marquée quand l'expérience est faite sous vide que quand elle est faite sous une atmosphère de gaz neutre.

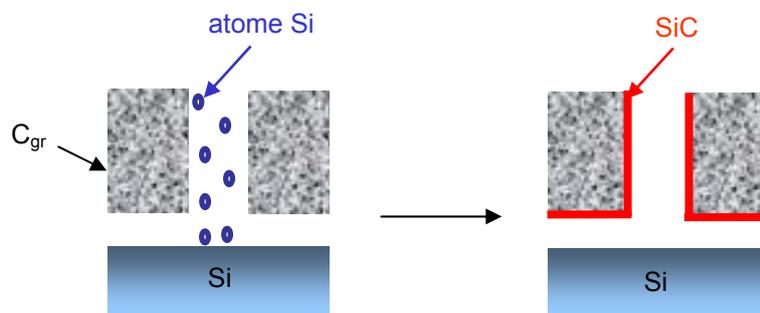


Figure 2.28. Formation de SiC dans les pores de graphite par diffusion réactive de Si en phase vapeur.

Pour vérifier ce point, nous avons introduit dans un creuset en graphite un morceau de Si solide, face à une plaquette de carbone vitreux C_v placée sur le sommet du creuset, donc loin du silicium (Fig2.29). L'ensemble est porté à 1391°C , température légèrement inférieure à la température de fusion de Si (1412°C) pendant 15 minutes sous He. Une 2^{ème} expérience est faite à la même température de 1391°C sous vide secondaire ($\cong 10^{-6}$ mbar) et une 3^{ème} expérience est faite sous vide secondaire à une température plus faible (1200°C). Après les expériences, les plaquettes de carbone vitreux sont transférées dans une chambre d'analyse XPS et les faces des plaquettes exposées au Si sont analysées par cette technique.

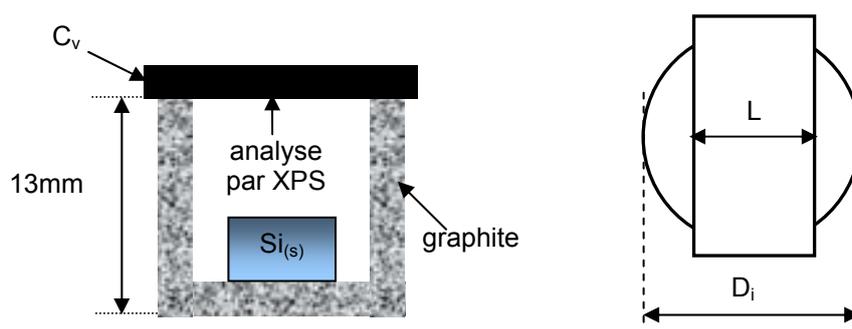


Figure 2.29. Configuration utilisée pour étudier le phénomène d'évaporation-condensation réactive du silicium. (a) Vue latérale du creuset contenant le silicium couvert partiellement par une plaquette de C_v . (b) Vue du creuset et de la plaquette par dessus : la largeur L de la plaquette est inférieure au diamètre intérieur D_i du creuset.

La figure 2.30 montre que quand l'expérience est réalisée à 1391°C sous He, le pic caractéristique du carbone 1s a exactement la même énergie de liaison que le pic du carbone

dans une expérience de référence réalisée sans silicium. Donc sous He aucune modification mesurable par XPS de la surface du carbone n'a été observée. Quand l'expérience est réalisée sous vide secondaire, le signal obtenu présente trois différences remarquables : (I) le pic est déplacé vers une énergie typique du carbone du carbure de silicium, (II) l'intensité du signal est faible, (III) il existe un épaulement provenant du carbone sous la couche du carbure de silicium. Sachant que la résolution en profondeur de la technique XPS est de 5-10 nm, les informations (II) et (III) montrent que l'épaisseur de la couche formée de SiC est de quelques nanomètres.

Pour l'expérience sous vide à 1200°C, température à laquelle la pression de vapeur de Si est 100 fois plus faible qu'à 1391°C, on retrouve le signal initial de C indiquant qu'à 1200°C la cinétique de formation du carbure de silicium sur le carbone vitreux est négligeable.

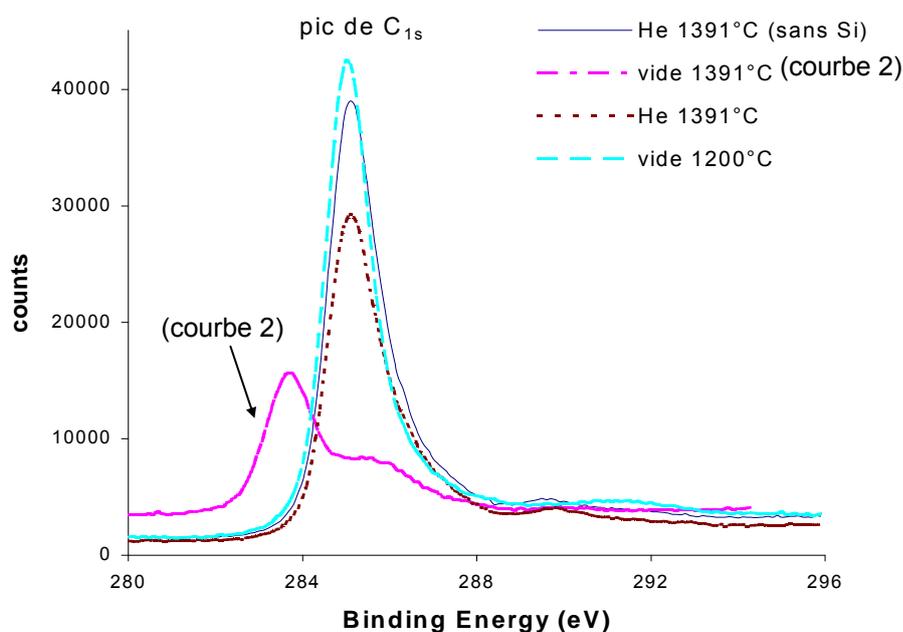


Figure 2.30. Analyse XPS pour 4 échantillons de C_v à différentes températures et phases vapeur.

Les expériences précédentes montrent que le mécanisme d'évaporation-condensation réactive de Si sur carbone est bien effectif sous vide à des températures proches de la température de fusion de Si. Cette conclusion est confirmée par deux expériences de goutte posée (Fig2.31) réalisées à 1430°C avec le même cycle de chauffage (Fig2.6), le même type de graphite et la même masse de silicium, mais l'une sous He, et l'autre sous vide secondaire. Pour l'expérience sous vide, dès le début de la fusion, l'angle de contact est bien mouillant, comme sur le carbure de silicium, ce qui n'est pas le cas pour l'expérience sous He. A temps

d'infiltration égal, on peut vérifier que le volume infiltré est bien plus grand pour l'expérience sous vide que pour l'expérience sous He. Ceci est confirmé par la caractérisation post mortem de la zone infiltrée pour un temps d'infiltration comparable : h^* sous vide est de 2600 μm , valeur bien supérieure à celle obtenue sous He (1650 μm).

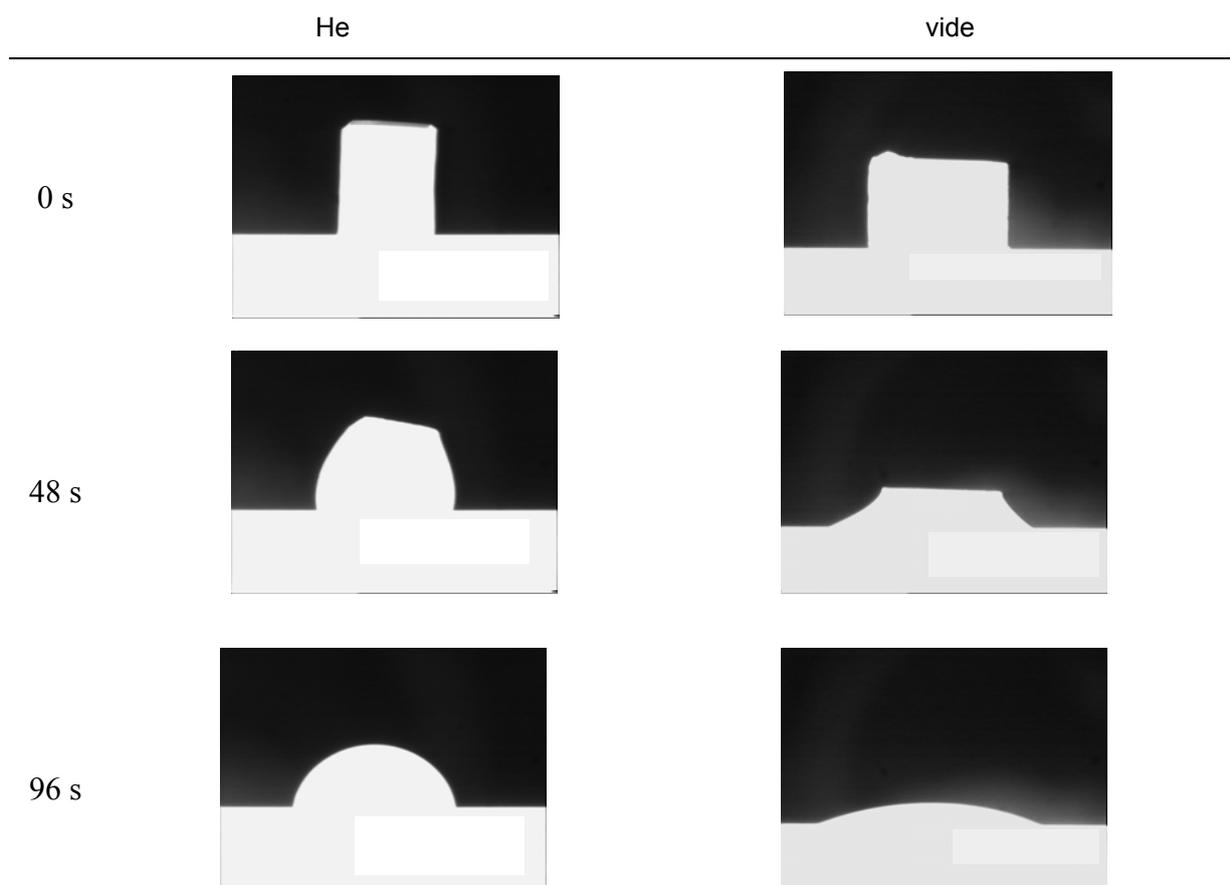


Figure 2.31. Expériences de goutte posée réalisées à 1430°C l'une sous He (à gauche), l'autre sous vide secondaire (à droite). ($t = 0$ correspond au début de la fusion de Si). (1 mm représente en réalité 0,4 mm).

2.2.7 Effet de l'état de surface du graphite

Sur la figure 2.32, nous présentons les zones infiltrées dans deux substrats de graphite poreux 2020 présentant des états de surface différents. Pour l'un il s'agit d'un graphite avec un état de surface brut de découpe ($R_a = 0,77 \mu\text{m}$), comme dans toutes les expériences précédemment citées. L'autre est un graphite poli ($R_a = 0,13 \mu\text{m}$). Les deux substrats ont été

prélevés sur le même barreau de graphite 2020 (mais ce barreau était différent de celui utilisé dans les expériences précédentes).

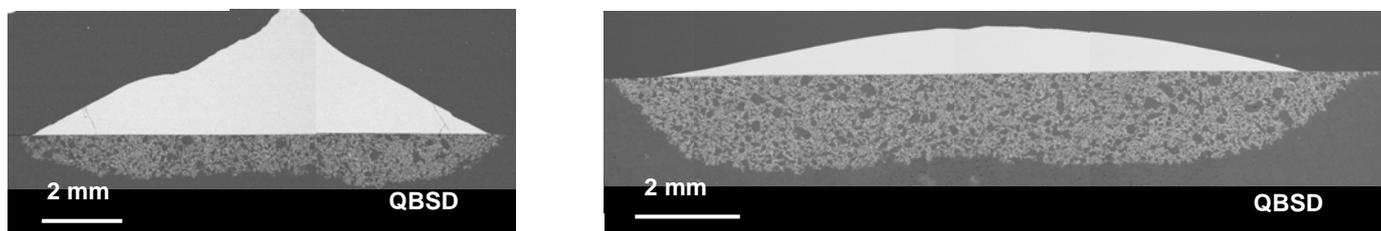


Figure 2.32. Comparaison entre (a) un graphite 2020 poli, $R_a = 0,13 \mu\text{m}$, et un graphite non poli (brut de découpe, $R_a = 0,77 \mu\text{m}$). (Images MEB).

Les vitesses d'infiltration sont relativement proches mais le temps d'infiltration pour le graphite poli est inférieur d'un facteur 2 à celui du graphite rectifié (tableau 2.4). De toute évidence, les grains de graphite arrachés lors du polissage obstruent partiellement les pores conduisant à leur fermeture prématurée lors de l'infiltration.

Etat de surface	t_{tot} (s)	t_{inf} (s)	h^* / h^*_{min} (μm)	U_{inf} ($\mu\text{m/s}$)	U_{et} ($\mu\text{m/s}$)	$U_{\text{inf}}/U_{\text{et}}$
Graphite poli ($R_a = 0,10\mu\text{m}$)	600	315	1210 / 900	3,84	8,64	0,44
Graphite rectifié ($R_a \cong 0,77\mu\text{m}$)	1800	600	1810 / 1580	3,02	7,08	0,43

Tableau 2.4. Influence de l'état de surface sur la fermeture des pores et la vitesse d'infiltration.

2.2.8 Influence du type de graphite

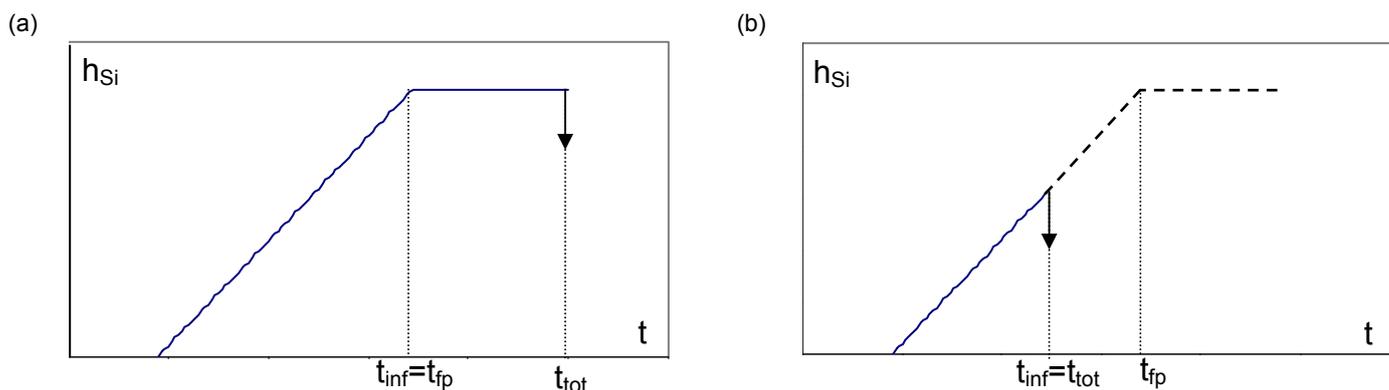
Des expériences d'infiltration ont été réalisées en utilisant les quatre autres types de graphite figurant dans le tableau 2.1. Nous ne présenterons pas de résultats pour les graphites 6505 et "Alicante" parce que les substrats ont éclaté pendant l'infiltration (voir le paragraphe 2.4).

Dans le tableau 2.5, nous présentons les résultats pour les graphites POCO et 2450 comparativement à ceux pour le graphite de référence 2020. La caractéristique commune des

graphites POCO et 2450 est qu'ils ont des pores sensiblement plus petits que le 2020 (d'un facteur 2 à 3). La différence essentielle entre les graphites POCO et 2450 est leur porosité totale (plus élevée d'un facteur 2,5 pour le graphite POCO, tableau 2.5).

Type de graphite	d_{moy} (μm)	α_p	t_{tot} (s)	t_{inf} (s)	U_{inf} ($\mu\text{m/s}$)	U_{et} ($\mu\text{m/s}$)	U_{inf}/U_{et}
POCO	0,72	0,30	1200	400	1,65	8,13	0,20
			600	350	1,66	9,06	0,18
2450	1,3	0,126	600	420	2,67	9,55	0,28
2020	2,3	0,15	312	312	5,29	5,54	$0,80 \pm 0,15$

Tableau 2.5. Influence du type de graphite sur la fermeture des pores et la vitesse d'infiltration à 1430°C. Les différents temps sont définis sur la figure adjacente. A noter que pour le graphite 2020, la fermeture des pores à 1430°C a lieu à $t \cong 500$ à 600 secondes (suivant l'état de surface du graphite).



Définition pour une expérience : du temps total (t_{tot}), du temps d'infiltration (t_{inf}) et du temps de fermeture de pores (t_{fp}). Dans le cas (a), le temps d'infiltration a été imposé par la fermeture de pores. Dans le cas (b), l'expérience a été interrompue avant la fermeture de pores.

Comme sur le graphite 2020, après fusion totale du Si, l'étalement sur les graphites POCO et 2450 a lieu à vitesse pratiquement constante (Fig2.33). Mais celle-ci est supérieure d'un facteur 1,5 à la vitesse d'étalement sur le graphite 2020. Quant à la zone infiltrée, elle présente des extrema marqués (Fig2.34). De toute évidence, ces extrema résultent d'une fermeture de pores qui a lieu rapidement dans la partie centrale de la zone infiltrée. Ce phénomène est à l'origine du changement de pente, limité mais perceptible, observé sur les courbes $h_{Si}(t)$ (Fig 2.33). En effet, avant le point A, l'infiltration a lieu de façon homogène sur toute l'interface tandis que par la suite seule l'infiltration à partir de la périphérie de

l'interface est possible.

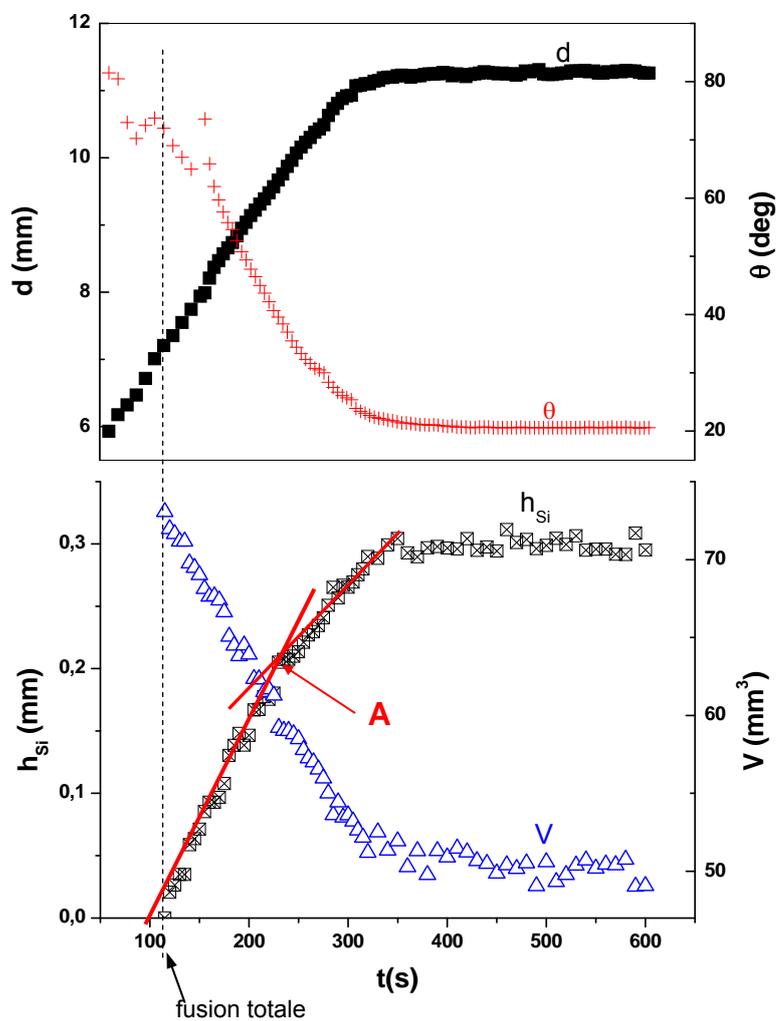


Figure 2.33. Résultats de mouillage (en haut) et d'infiltration (en bas) pour un graphite POCO à 1430°C ($t_{\text{tot}} = 10$ min).

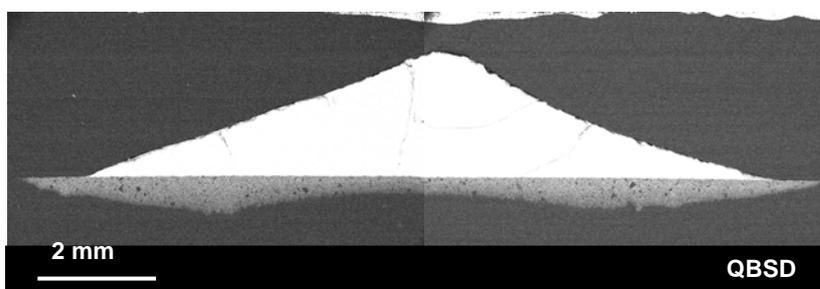


Figure 2.34. Zone infiltrée dans le graphite POCO pour une expérience à 1430°C pendant $t_{\text{tot}} = 10$ min. (Image MEB).

L'effet le plus important du type de graphite est sur la vitesse d'infiltration (inférieure

d'un facteur 3 par rapport au graphite 2020) et sur le rapport U_{inf}/U_{et} dont la valeur est très inférieure à celle pour le graphite 2020 (d'un facteur 3 à 4). Nous attribuons ces résultats à une tortuosité accrue des graphites à petits pores. Pour expliquer cet effet, nous représentons sur la figure 2.35a un gros pore (la distribution de taille de pores pour le graphite POCO (Fig2.36) indique la présence d'un pourcentage significatif de pores avec des diamètres de plusieurs microns). Dans ce cas l'infiltration, par croissance du SiC sur les parois des pores, ne conduit pas à la fermeture de ce pore qui continuera à laisser passer le liquide pendant un certain temps. Si le diamètre du pore est inférieure à $2e$ (où e est l'épaisseur du SiC sur les parois des pores, Fig2.35b), le pore sera immédiatement fermé et le liquide sera dévié latéralement pour chercher un passage par des gros pores ($d \gg 2e$). Dans ce cas, la longueur réelle de la trajectoire pour que le liquide passe du point A au point A' sera bien plus élevée que dans le cas (a).

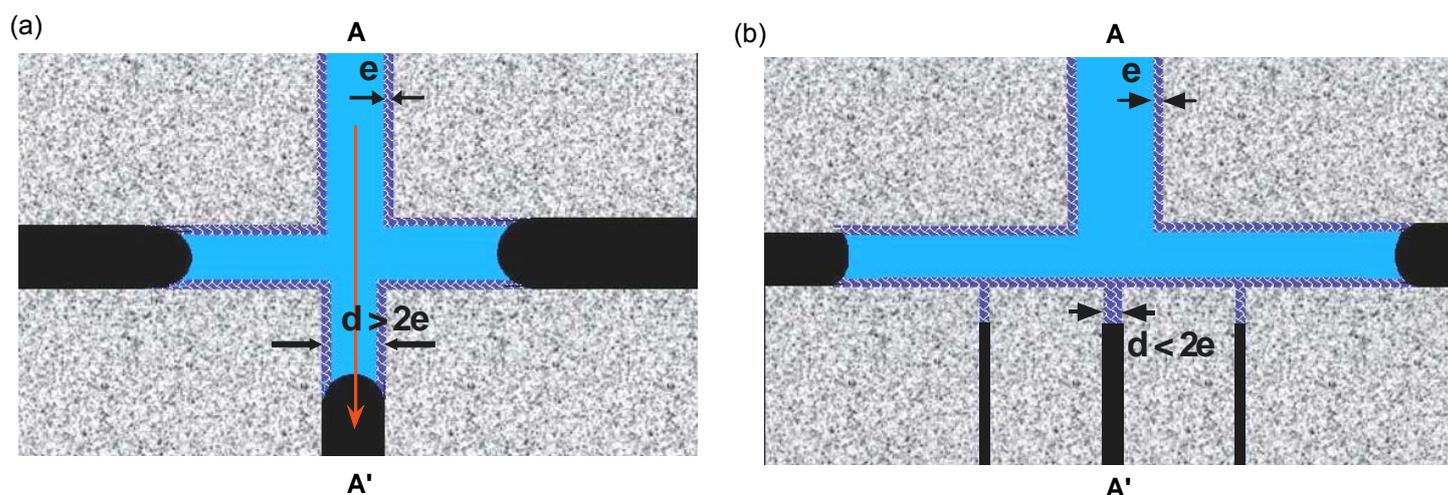


Figure 2.35. Représentation schématique du parcours du liquide au voisinage immédiat du front d'infiltration, dans le cas d'un graphite à gros pores (a) et à petits pores (b).

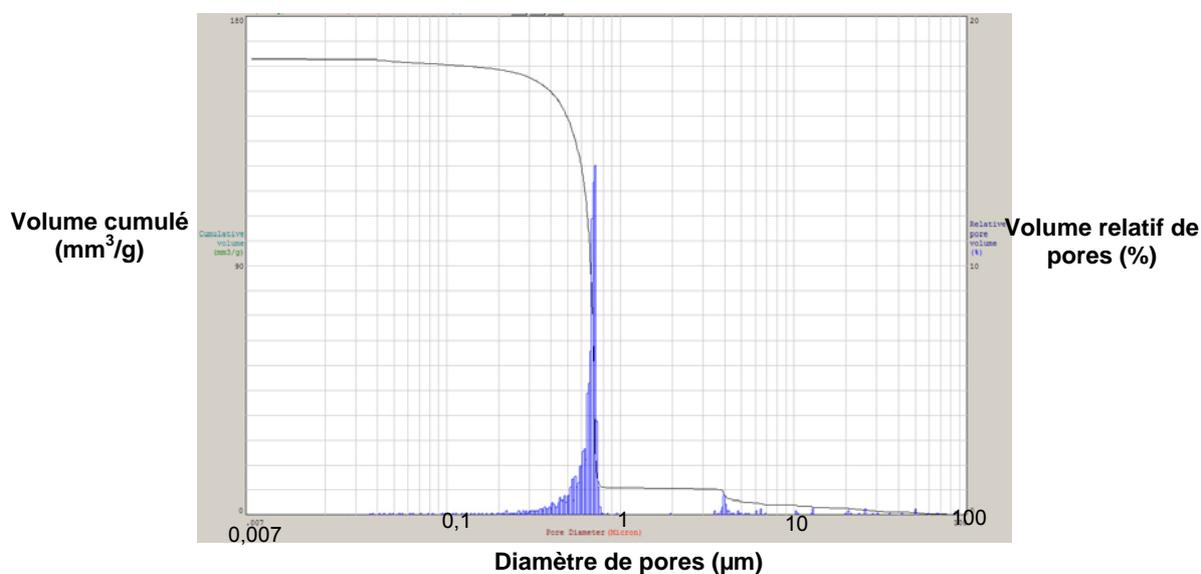


Figure 2.36. Distribution des diamètres des pores du graphite POCO.

2.3 Réactivité

2.3.1 Interface externe

La réactivité à l'interface externe Si/C_{gr} présente un grand intérêt parce que la microstructure de la zone réactionnelle affecte sa perméabilité au Si liquide et peut ainsi influencer le processus d'infiltration. Par ailleurs, l'épaisseur de cette zone détermine dans une large mesure la résistance à l'oxydation du graphite siliciuré par voie liquide (voir chapitre 3).

Rapidement après la fusion de la goutte à sa base, l'interface est recouverte d'une couche continue (couche I) de produit de réaction, de 1-2 microns d'épaisseur (Fig2.37). Nous remarquons également, sur la micrographie de la figure 2.37, la présence de deux cristaux facettés qui ont poussé sur la couche I. Le nombre de ces cristaux augmente en fonction du temps et de la température formant en dernier lieu une deuxième couche, la couche II (Fig2.38). Pendant la formation de la couche II, la couche I s'épaissit sensiblement ($e_1 \cong 3-4 \mu\text{m}$).

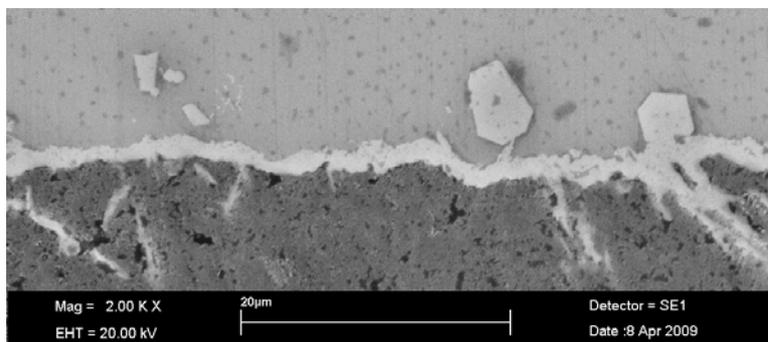


Figure 2.37. Interface externe pour une expérience de 114 s à 1430°C. Graphite 2020.

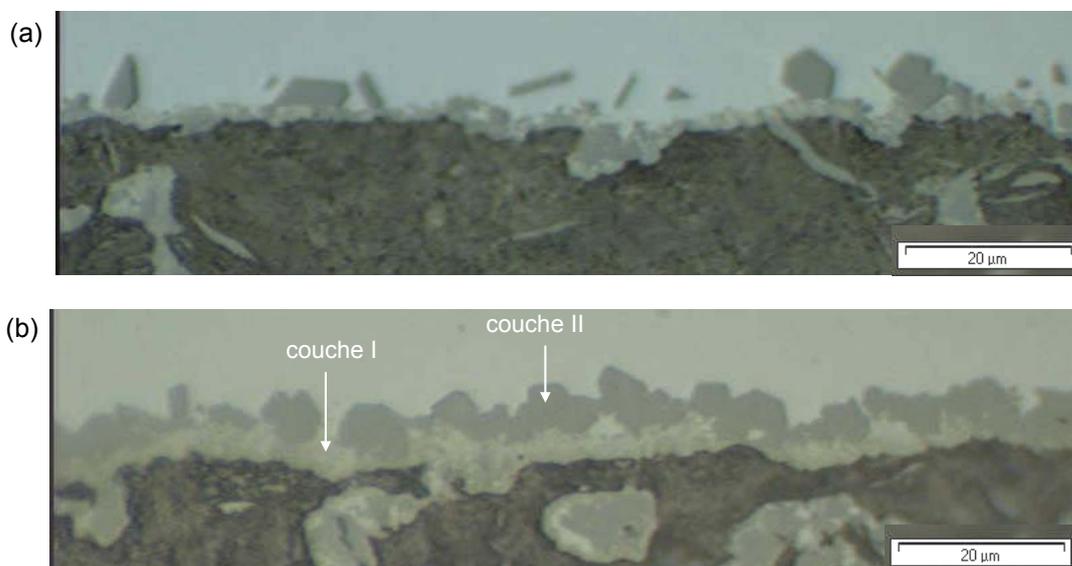


Figure 2.38. Interface externe dans le cas du graphite 2020 : (a) $T = 1415^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{tot}} = 225$ s et (b) $T = 1473^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{tot}} = 180$ s (images optiques).

Ce qui est vrai pour le graphite 2020 l'est aussi pour le graphite POCO (Fig2.39). Quel que soit le type de graphite, il existe un net contraste entre les couches I et II, sauf après des expériences de longue durée (Fig2.40).

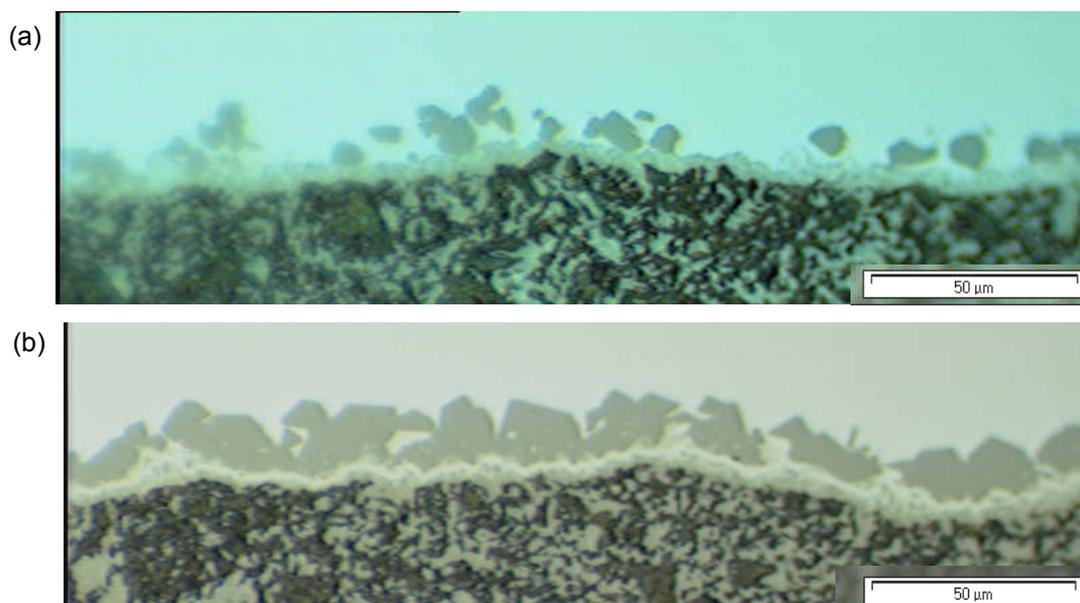


Figure 2.39. Interface externe dans le cas du graphite POCO : (a) $T = 1430^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{tot}} = 10$ min, (b) $T = 1430^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{tot}} = 20$ min (images optiques).

Pour savoir si la zone réactionnelle continue à s'épaissir après le remplissage de la couche II, nous avons réalisé un nombre limité de mesures de l'épaisseur totale de la zone pour les deux types de graphite. La méthode utilisée pour obtenir e est illustrée sur la figure 2.40. Pour le graphite 2020, nous avons évité les zones formées au-dessus de pores (pour cette raison la mesure 9 a été rejetée). Pour le graphite POCO, ce point est peu important parce que la dimension des pores est faible devant l'épaisseur de la couche réactionnelle.

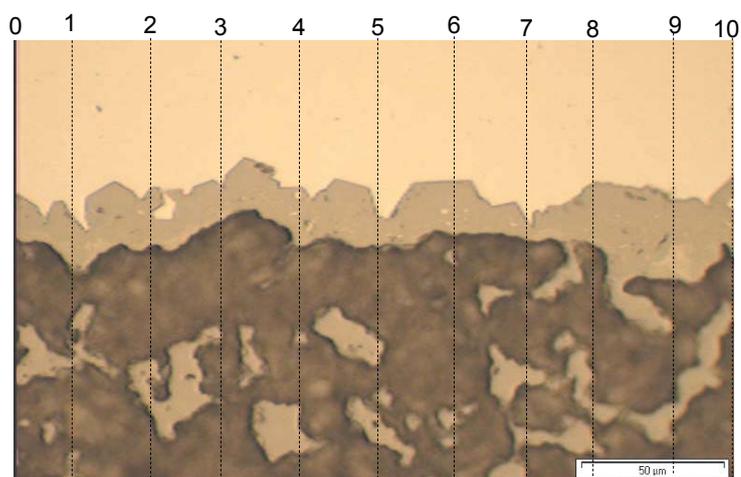


Figure 2.40. Interface externe, $T = 1500^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{tot}} = 6$ h (image optique). Graphite 2020.

Comme le montrent les résultats du tableau 2.6, après un épaississement rapide qui a lieu jusqu'à environ 20 minutes, l'épaisseur de la zone réactionnelle ne varie pratiquement plus ni en fonction du temps, ni en fonction de la température et ceci jusqu'à 1500°C (ceci reste aussi vrai jusqu'à 1600°C). Le seul effet de la température est d'accélérer l'homogénéisation de la microstructure de la zone réactionnelle : après 2h à 1500°C, il n'est plus possible de distinguer les deux couches et l'on obtient une microstructure proche de celle montrée sur la figure 2.40.

Nos résultats du tableau 2.6 sont en accord avec ceux obtenus par Deike (Fig1.27, paragraphe 1.3.2) avec des substrats de carbone vitreux. En effet, cet auteur a obtenu une valeur maximale de e d'une dizaine de microns atteinte en une vingtaine de minutes. Cette valeur ne change plus en fonction du temps à 1500°C et ceci pendant plusieurs dizaines d'heures. Toutefois, avec des substrats de graphite, cet auteur observe une variation de e pendant quelques centaines de minutes, ce qui n'est pas conforme à nos résultats. Nous attribuons cette différence à l'erreur sur e que l'on peut faire due aux pores remplis de Si situés au voisinage de la surface. Pour notre part, nous avons évité systématiquement de réaliser des mesures de e sur les parties de l'interface situées près d'une porosité (Fig2.40).

Pour déterminer la cause du contraste observé aux temps courts entre les couches I et II nous avons réalisé plusieurs profils de concentration du silicium à travers l'interface. Un exemple est donné sur la figure 2.41 où la partie A se trouve dans le silicium solidifié, la partie B dans un cristal facetté de SiC, et la partie C dans la couche I. Nous remarquons que la concentration en Si diminue de A à B (le rapport d'intensité étant $I_B/I_A \cong 0,72$) puis qu'elle augmente légèrement mais significativement au point C ($I_C/I_A \cong 0,84$). Par conséquent, la couche I contient du Si libre, ce qui confirme les résultats de Deike [Deike et al., 1995].

L'homogénéisation de la zone réactionnelle observée aux temps longs conduit à la disparition de la couche I, comme le montrent les profils de la figure 2.42 ($I_B/I_A = 0,69$).

Graphite 2020			Graphite POCO	
1460°C, 9 min	1500°C, 2 h	1500°C, 6 h	1430°C, 20 min	1500°C, 30 min
10,9 ± 3 μm	17,6 ± 6 μm	16,7 ± 5 μm	16 ± 4 μm	15,3 ± 3,5 μm

Tableau 2.6. Effet de la température et du temps sur l'épaisseur totale de la zone réactionnelle (couches I et II).

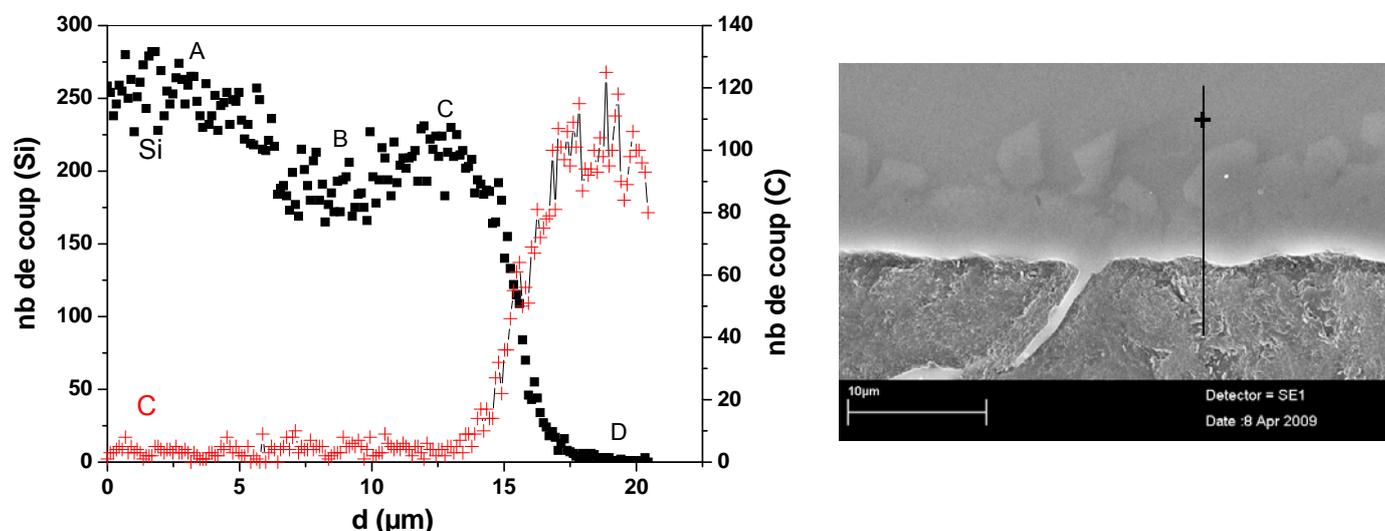


Figure 2.41. Profils de concentration à travers la zone réactionnelle (image métallographique à droite) formée à 1473°C en un temps de 180 s.

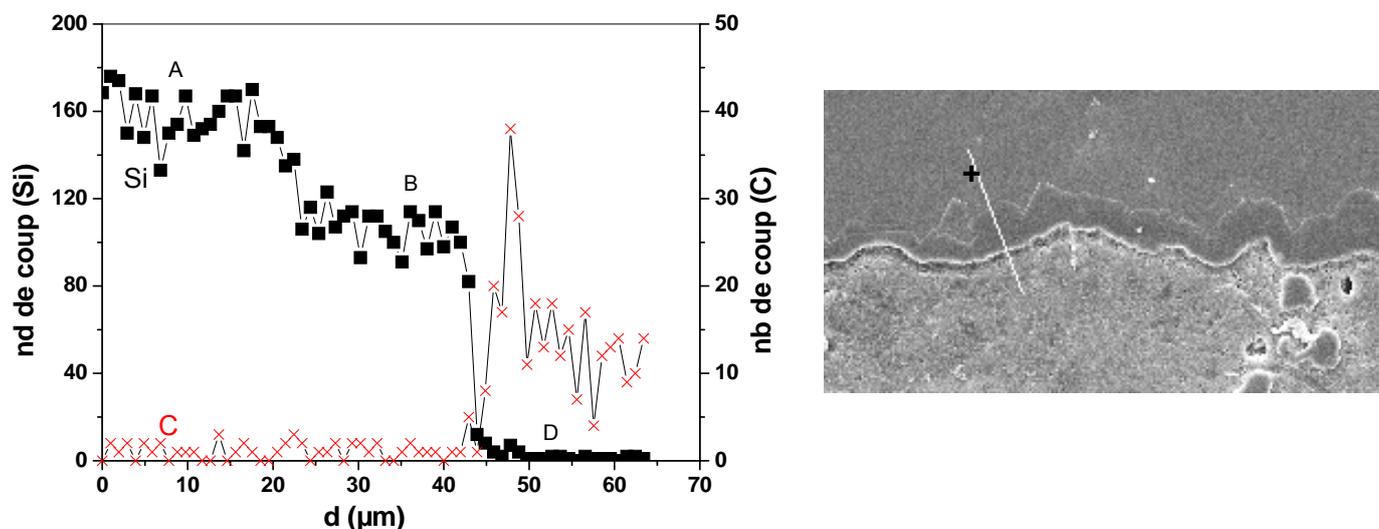


Figure 2.42. Profils de concentration à travers la zone réactionnelle (image métallographique à droite) formée à 1500°C en un temps de 6h.

L'analyse du mécanisme réactionnel à l'interface Si/C avec les graphites 2020 et POCO est rendue difficile par la porosité de ces graphites. Pour faire face à cette difficulté, nous avons réalisé une expérience de mouillage à 1430°C pendant 10 minutes avec du carbone vitreux, matériau sans porosité ouverte (Fig2.43). Puis nous avons examiné au MEB la microstructure de l'interface réactionnelle au milieu de celle-ci (où, comme il a été montré par

Dezellus [Dezellus, thèse-2000] cette microstructure est équiaxe) et à sa périphérie (microstructure colonnaire).

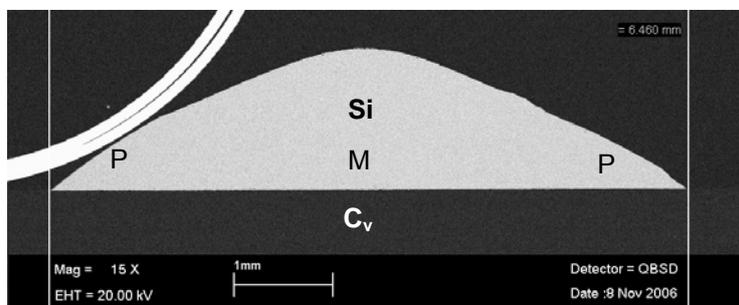


Figure 2.43. Image d'une goutte de Si sur du C_v après une expérience à 1430°C pendant 10 minutes.

La figure 2.44 présente les zones réactionnelles au milieu de l'interface et à la périphérie. Comme pour les graphites polycristallins, nous distinguons les couches I et II mais de plus, nous observons sous la couche I des "poches" notées I^* . Dans la zone colonnaire, ces poches sont bien développées et à certains endroits commencent à coalescer en formant une sous couche I^* continue (Fig2.45). Dans la zone colonnaire, la couche I est très fine (épaisseur inférieure au micron).

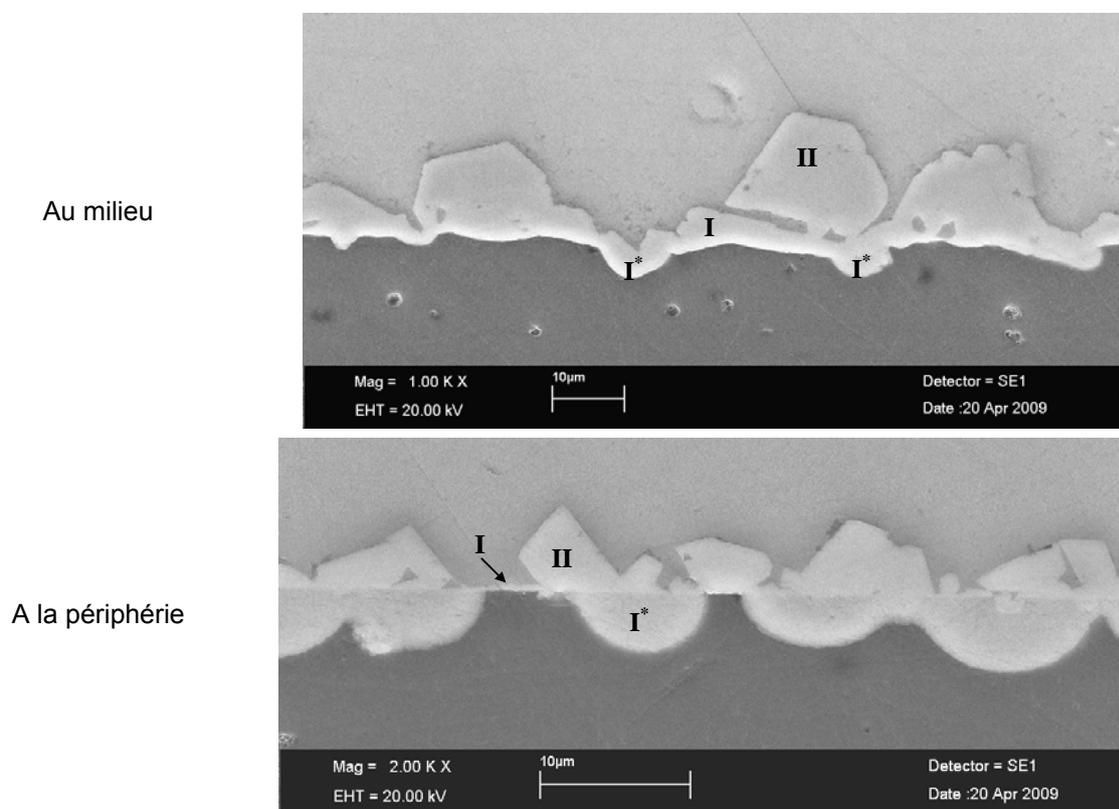


Figure 2.44. Interface réactionnelle pour le couple Si/C_v , 1430°C , $t = 10 \text{ min}$ (images MEB). Au milieu (zone équiaxe) et à la périphérie (zone colonnaire).

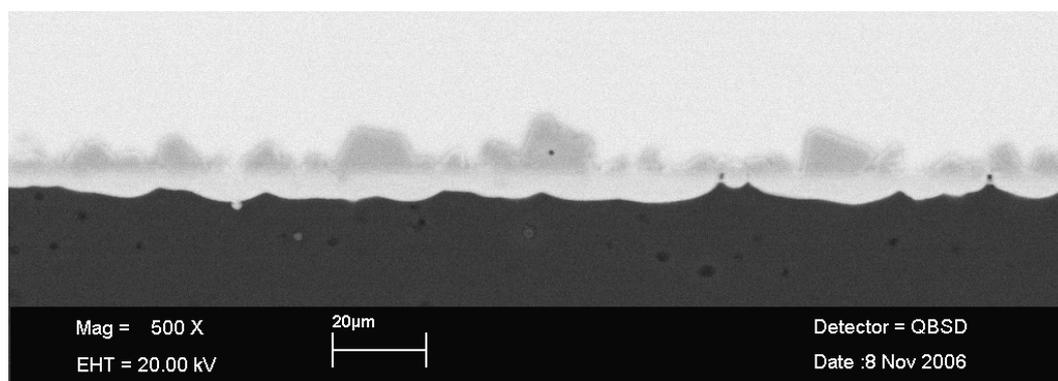


Figure 2.45. Interface réactionnelle dans la zone colonnaire pour le couple Si/C_v. Dans cette partie de l'interface, les poches ont coalescé en formant une couche continue. T = 1430°C et t = 10 min.

La figure 2.46 présente les profils de concentration réalisés à travers la zone réactionnelle dans la partie colonnaire de l'interface. Comme pour le graphite 2020, un enrichissement en Si est obtenu entre les cristaux facettés de SiC (couche II) et le graphite.

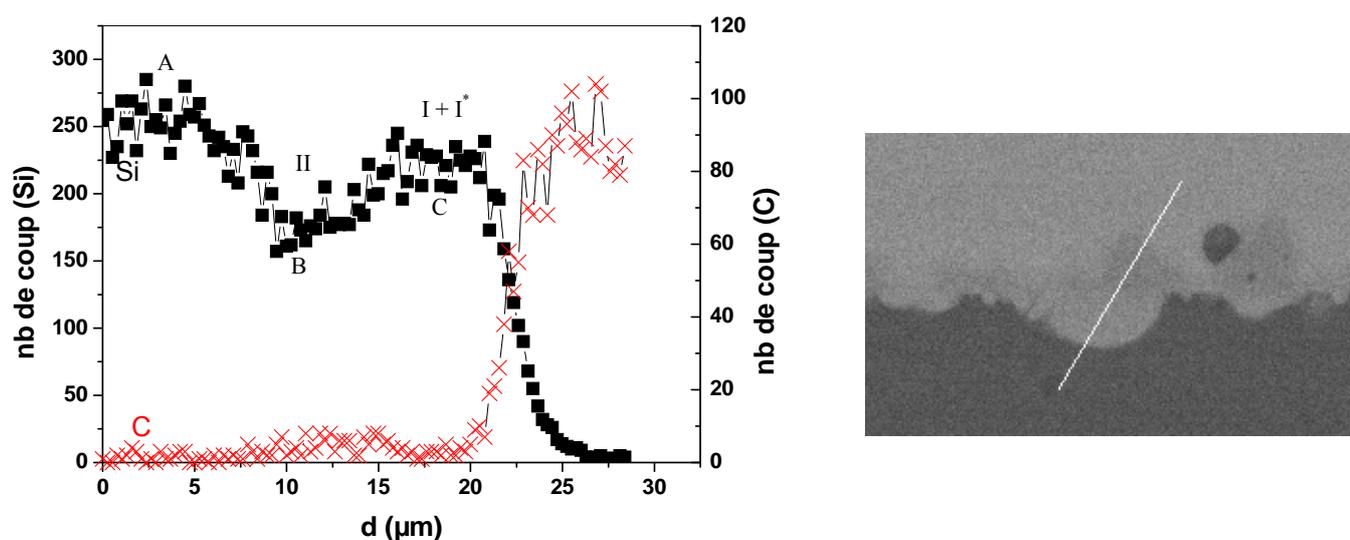


Figure 2.46. Profils de concentration à travers l'interface réactionnelle du couple Si/C_v (image métallographique à droite). Bien que très affaibli par l'absorption de son rayonnement caractéristique, le signal du carbone présente une augmentation significative en B (couche II) par rapport à A et C.

A partir de l'ensemble des résultats obtenus et des caractérisations effectuées, la croissance de la zone réactionnelle au milieu de l'interface est présentée de façon schématique sur la figure 2.47. Dans un premier temps, une couche équiaxe (couche I de la figure 2.44) de SiC est formée rapidement par un processus de dissolution de C et de précipitation de SiC (état 2). Par la suite, le liquide peut encore contacter le carbone à travers des pores existant dans la couche équiaxe (état 3). Ceci conduit à la formation sous cette couche de poches de

liquide, tandis que le carbone dissout diffuse vers l'extérieur de la couche où il réagit avec Si pour former de gros cristaux facettés de SiC (état 4). La coalescence des poches liquides conduit à la formation d'une sous-couche continue qui contient du Si libre (état 5). Le facteur critique pour l'épaississement de la zone réactionnelle est donc la perméabilité au Si de la couche équiaxe, c'est-à-dire la densité et les dimensions des pores dans cette couche. Une fois la couche II complétée, l'épaississement de la zone réactionnelle s'arrête et le seul changement dans la microstructure de la zone réactionnelle produit par le recuit est la disparition des petits cristaux équiaxes en faveur des gros cristaux facettés, ce qui en dernier lieu conduit à la couche homogène de la figure 2.40. L'absence d'épaississement mesurable de la couche aux temps longs (tableau 2.6) résulte des très faibles valeurs du coefficient de diffusion du carbone dans les joints de grain de SiC (voir Annexe 3). Nous constatons que l'épaississement par diffusion intergranulaire d'une couche externe d'épaisseur initiale $e_0 = 17 \mu\text{m}$ est négligeable même après plusieurs heures de contact.

Le mécanisme décrit sur la figure 2.47 est similaire à celui évoqué par Jacquier [Jacquier et al., 2002] pour interpréter leurs résultats de réactivité d'alliages AlSi avec du graphite à 1100°C pour des temps de 1-48 h. A noter que dans ce dernier système les phénomènes sont encore plus complexes parce que la réaction interfaciale conduit localement à une variation de la concentration en Si, faisant ainsi varier la vitesse de dissolution mais aussi le type de produit de réaction (Al_4C_3 en plus du SiC).

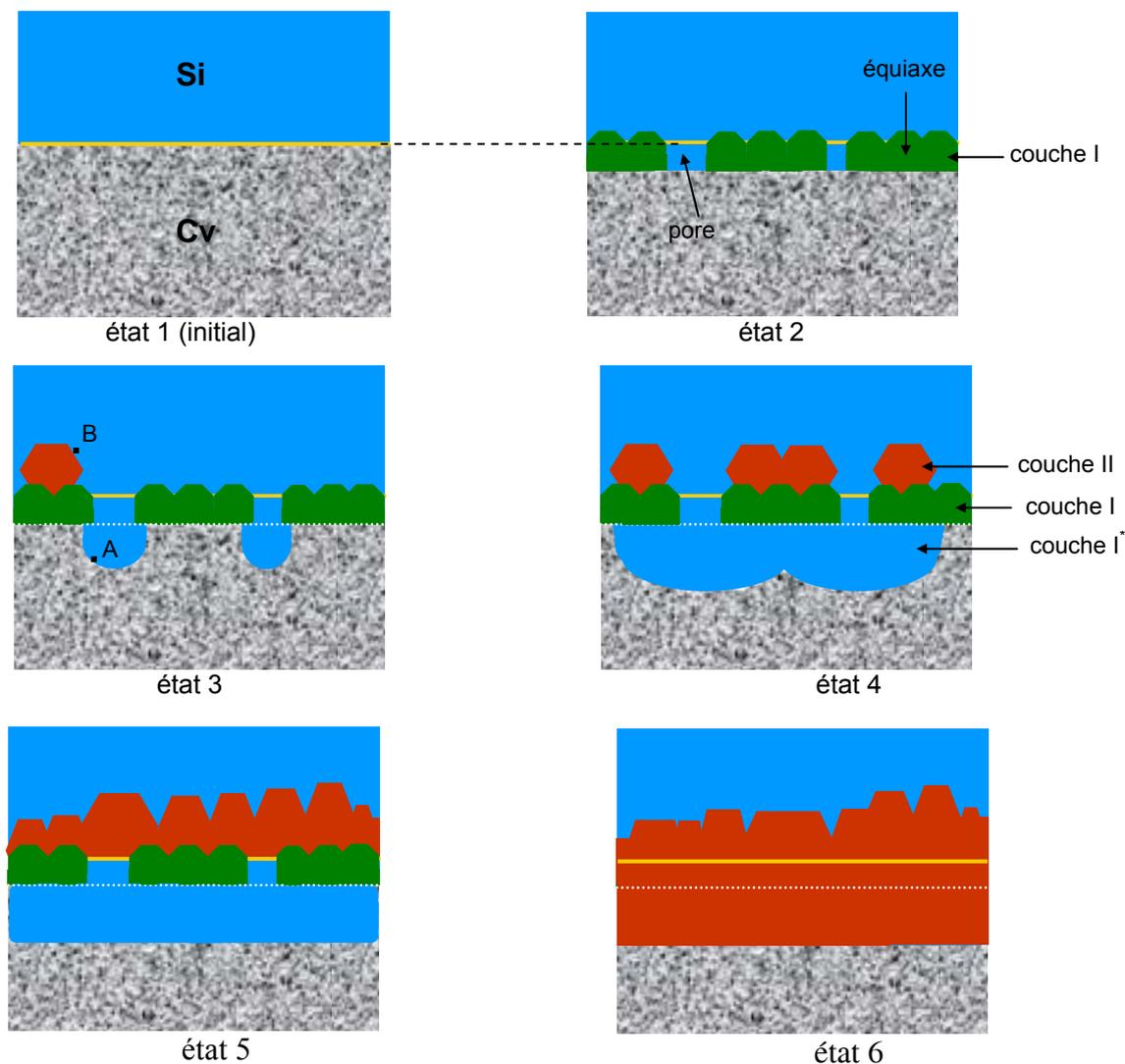


Figure 2.47. Mécanisme réactionnel à l'interface externe Si/C. La ligne jaune définit l'interface initiale (avant toute réaction).

2.3.2 Interfaces internes

L'infiltration du silicium dans le graphite poreux a lieu par formation d'une fine couche de SiC sur les parois des pores. En arrière du front d'infiltration, la réaction entre le graphite et le silicium continue et conduit, en dernier lieu, à la fermeture des pores à l'entrée du substrat. Pour observer l'évolution de la microstructure de la zone infiltrée, nous avons privilégié la microscopie optique qui permet de mieux visualiser les trois constituants du système à savoir le graphite, le carbure de silicium et le silicium libre.

La figure 2.48 présente une plage de la zone infiltrée pour une expérience réalisée au voisinage de la température de fusion de Si avec un temps total (240 s) bien inférieur au temps de fermeture de pores pour ce type de graphite (8-10 minutes). Nous pouvons voir qu'une fraction importante de pores est déjà transformée en SiC, surtout dans les petits pores. Ceci est compatible avec l'étude de la réactivité à l'interface externe qui a montré que la vitesse réactionnelle est élevée pendant les premières minutes de contact. Néanmoins à ce stade, il reste encore dans les pores beaucoup de Si non-réagi, ce qui assure la poursuite de l'infiltration.

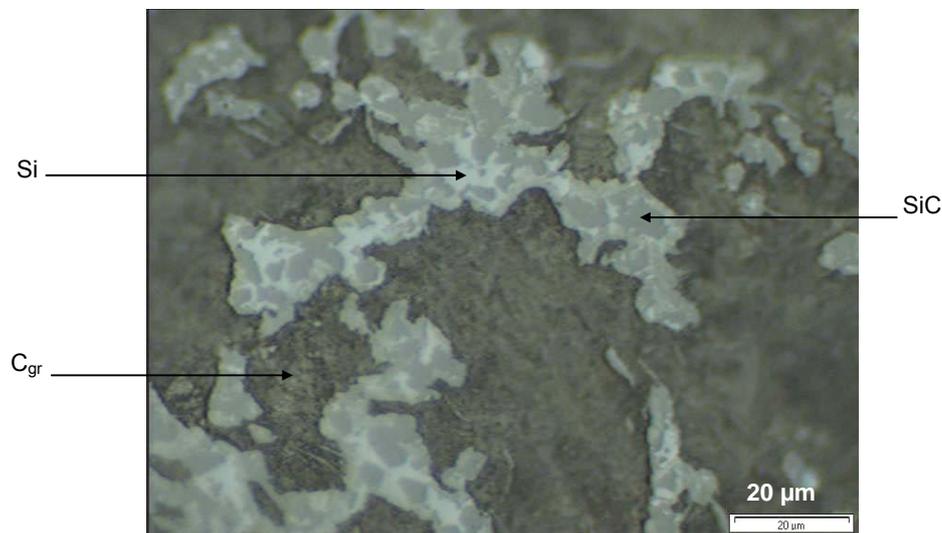


Figure 2.48. Zone infiltrée après 240 secondes à 1415°C. Graphite 2020 (Microscopie optique).

Pour un temps proche mais supérieur au temps de fermeture de pores, le silicium non-réagi est minoritaire mais sa fraction reste significative, surtout dans les gros pores (diamètre proche ou supérieur à 20 µm) (Fig2.49).

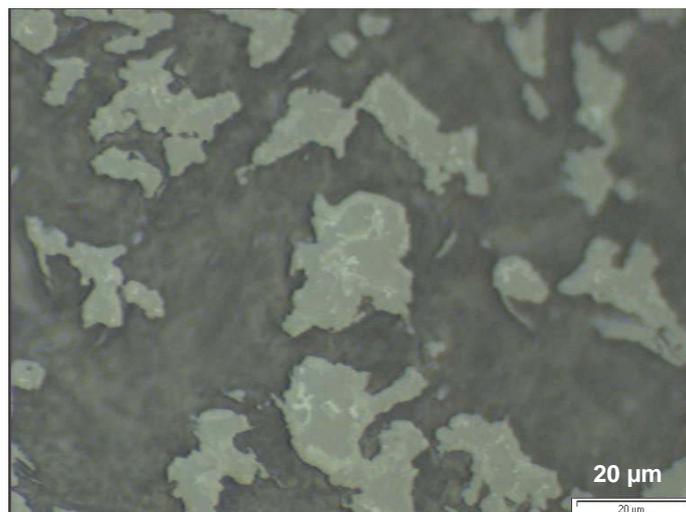


Figure 2.49. Zone infiltrée après 540 secondes à 1460°C. Dans cette expérience, la fermeture des pores a lieu après 350 secondes. Graphite 2020 (Microscopie optique).

En augmentant le temps et/ou la température (mais nous avons vérifié que l'effet de la température est bien plus marqué que celui du temps), la fraction du Si non-réagi diminue et après 2 h à 1500°C, les pores sont remplis presque exclusivement de SiC (Fig2.50). Il n'y a qu'au centre de particules de SiC formées dans les gros pores où l'on peut encore détecter des inclusions microniques de Si non-réagi.

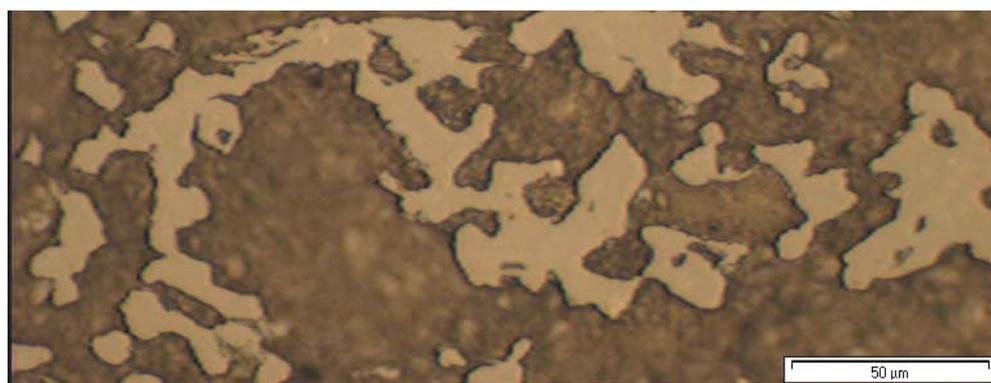


Figure 2.50. Zone infiltrée après 2 heures à 1500°C. Graphite 2020 (Microscopie optique).

Pour quantifier le degré de conversion du graphite en SiC dans la zone infiltrée, nous avons utilisé, de façon ponctuelle, la technique d'analyse d'images. Le principe de cette technique est de transformer une image MEB en électrons rétrodiffusés (Fig2.51 à gauche) en une image binaire (Fig2.51 à droite) formée de deux contrastes (dans notre cas le noir est le graphite non réagi et le blanc est le carbure de silicium). Les images binaires sont balayées

horizontalement et verticalement, et à l'aide d'un programme qui calcule automatiquement la fraction surfacique des "particules" blanches (carbure de silicium), on obtient la fraction volumique du carbure de silicium. Compte tenu du faible contraste, nous avons confondu le silicium non-réagi avec du carbure de silicium. Pour minimiser l'erreur due à cette approximation, nous avons utilisé un échantillon pour lequel le temps de l'expérience est proche du temps de fermeture de pores.

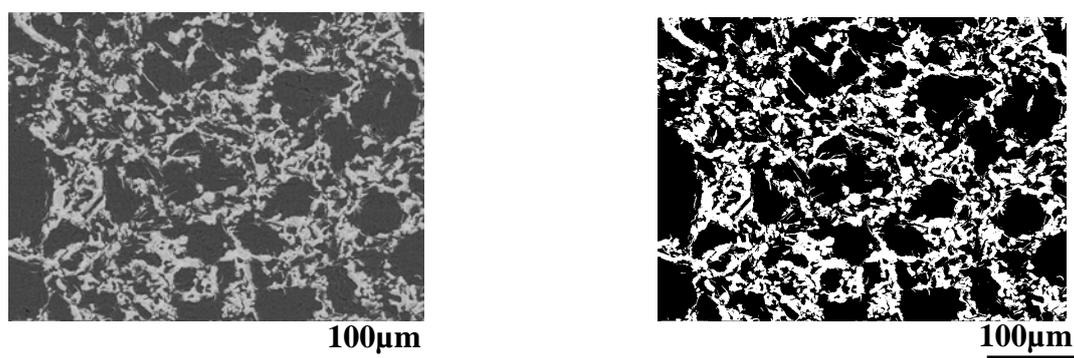


Fig2.51 Analyse d'images : image MEB en électrons rétrodiffusés (à gauche) et image binarisée (à droite). T = 1430°C, 9 min, graphite 2020.

L'analyse de la fraction surfacique du SiC, α_{SiC} , de trois plages différentes prises à des distances croissantes de l'interface initiale a conduit aux valeurs 0,29, 0,33 et 0,28 avec en moyenne $\alpha_{SiC} = 0,30$. Notons que pour tous les échantillons étudiés, nous n'avons pas trouvé de différences observables "à l'œil nu" de degré de conversion entre le haut et le bas de la zone infiltrée ; nous avons trouvé uniquement des différences entre les petits et les gros pores. Connaissant α_{SiC} on peut calculer la fraction volumique équivalente de Si infiltré :

$$\alpha_{Si} = \alpha_{SiC} \times (V_m(Si)/V_m(SiC)) = 0,30 \times (11,6/12,5) = 0,28 \quad (2.4)$$

où V_m représente le volume molaire des composants Si ($11,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et SiC ($12,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

On constate que α_{Si} est très supérieur à la fraction volumique de pores, α_p ($\alpha_p = 0,15$, tableau 2.1). Ceci est dû au changement de volume pendant la réaction entre C_{gr} ($V_m = 5,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et Si pour donner du SiC (Fig2.52). Ce résultat explique pourquoi le calcul de la profondeur d'infiltration h à partir de h_{Si} et α_p introduit une erreur importante.

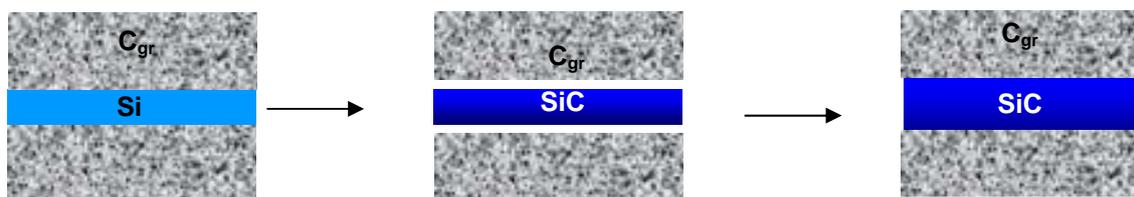


Figure 2.52. La variation du volume due à la réaction correspond à la formation de vide. Si le pore communique avec une source de silicium, ce vide sera envahi par du liquide frais qui réagira à son tour avec le graphite. La fraction effective du Si dans la région infiltrée est par conséquent supérieure à α_p .

Il est intéressant de comparer la valeur $\alpha_{SiC} = 0,30 (\pm 0,03)$ obtenue par analyse d'images avec la valeur que l'on peut calculer en supposant que tout le Si infiltré est consommé. Pour cela nous considérons un volume V^0 de graphite poreux, constitué initialement de $\alpha_p \times V^0$ de vide (volume total des pores) et de $(1-\alpha_p) \times V^0$ de graphite dense, et nous supposons que ce volume reste constant après infiltration et réaction. Pour obtenir la valeur $\alpha_{SiC} = V_{SiC}/V^0$ on doit calculer le volume V_{SiC} du SiC dans la zone considérée. Pour former V_{SiC} on doit consommer un volume de C_{gr} égal à $V_{SiC} \times [V_m(C_{gr}) / V_m(SiC)]$.

Par conséquent :

$$V^0 = V_{SiC} + \text{volume de graphite non réagi}$$

$$= V_{SiC} + \{V^0 \times (1-\alpha_p) - V_{SiC} \times [V_m(C_{gr}) / V_m(SiC)]\}$$

d'où

$$\alpha_{SiC} = V_{SiC} / V^0 = \alpha_p / \{1 - [V_m(C_{gr}) / V_m(SiC)]\}$$

et

$$\alpha_{SiC} = 1,786 \times \alpha_p \quad (2.5)$$

En prenant $\alpha_p = 0,15$ on obtient $\alpha_{SiC} = 0,268$. Cette valeur est compatible avec la valeur de $0,30 (\pm 0,03)$ obtenue par analyse d'image, laquelle, rappelons-le, est légèrement surestimée puisque nous avons comptabilisé en tant que SiC le silicium non-réagi.

Comme nous le verrons dans le chapitre 3, le taux de conversion en SiC du graphite est un facteur important pour la résistance à l'oxydation du graphite siliciuré. Pour augmenter α_{SiC} on a intérêt à employer un graphite à α_p élevé (conformément à l'équation 2.5) et à petits pores (pour pouvoir faire réagir tout le silicium infiltré). Ce deux critères sont remplis par le graphite POCO (tableau 2.1), ce qui explique la microstructure à très forte conversion du graphite en SiC (Fig2.53). L'inconvénient avec le graphite POCO est que ses petits pores entraînent un arrêt rapide de l'infiltration et donc de faibles profondeurs infiltrées.

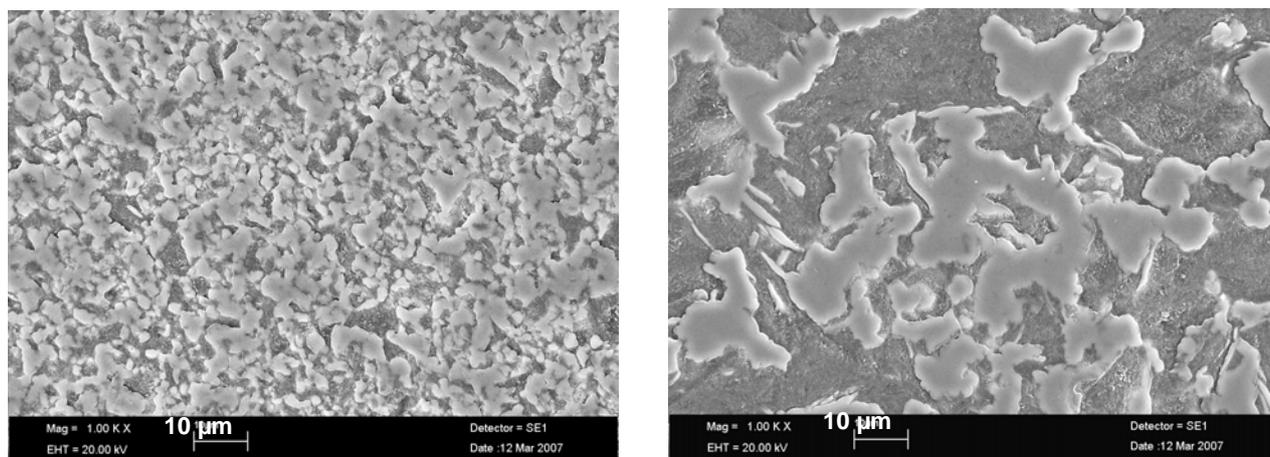


Figure 2.53. Microstructure des zones infiltrées des graphites : POCO, à gauche ($T = 1430^{\circ}\text{C}$, 20 min) et 2020, à droite ($T = 1460^{\circ}\text{C}$, 9 min). (Images MEB).

2.4 Influence sur les propriétés des matériaux en contact

2.4.1 Pollution du silicium

Le silicium au contact du graphite sera pollué par le carbone dissous mais l'observation montre qu'il l'est aussi par des cristaux de carbure de silicium dont la forme et les dimensions sont proches de ceux constituant la couche II (on voit en particulier sur les figures 2.37 et 2.54 la faible surface de contact de certains de ces cristaux sur la couche I). Les cristaux facettés de SiC semblent peu adhérents sur la couche I et pénètrent souvent dans le bain de silicium. Ce phénomène a lieu avec les graphites 2020 et POCO aux temps courts, c'est-à-dire tant que la couche II n'est pas remplie.

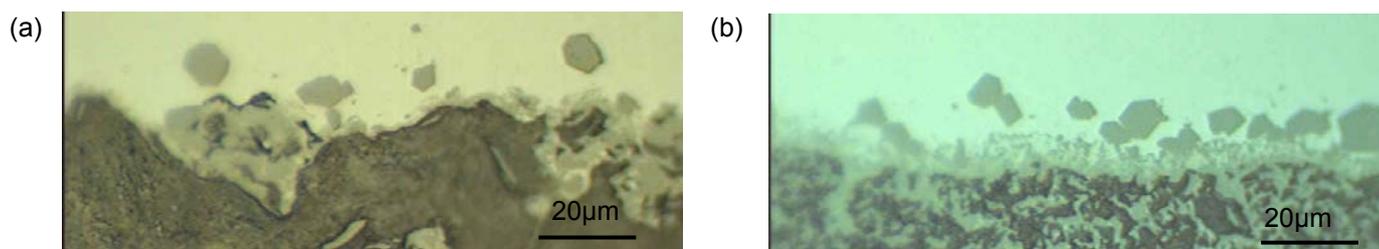


Figure 2.54. Micrographies de l'interface Si/graphite à 1430°C . (a) Graphite 2020 ($t_{\text{tot}} = 114\text{s}$), (b) graphite POCO ($t_{\text{tot}} = 600\text{s}$). Microscopie optique.

Une fois la couche II remplie, un recuit à plus haute température modifie la microstructure de la zone réactionnelle en la rendant plus homogène mais ne fait plus apparaître le phénomène d'émission de particules (Fig2.55 et Fig2.40).

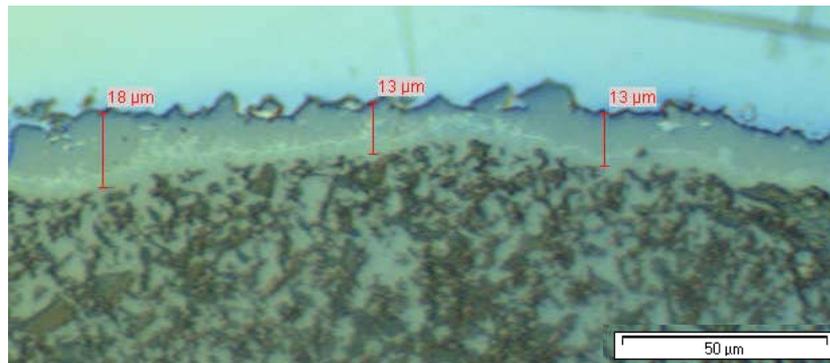


Figure 2.55. Interface Si/C_{gr} (POCO) après 20 min à 1430°C, puis 30 min à 1500°C. Microscopie optique.

2.4.2 Comportement mécanique du graphite pendant l'infiltration

La réaction de formation du SiC génère des contraintes qui peuvent conduire à la fissuration du graphite pendant l'infiltration. Les fissures ainsi créées favorisent localement l'infiltration, comme le montre la figure 2.56 où l'on voit que la zone infiltrée est plus profonde du côté des fissures. La présence de silicium dans les fissures atteste que la fissuration a été produite lors de l'infiltration et non pas pendant le refroidissement. A noter que dans le cas du graphite 2020 la fissuration n'a pas été la règle mais l'exception.

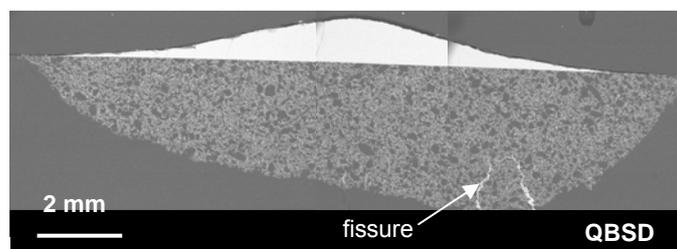


Figure 2.56. Micro-fissure remplie de Si près du front d'infiltration (graphite 2020, T = 1430°C, 10 min). (Images MEB).

La figure 2.57 présente la cinétique d'infiltration dans le graphite 6505. Après 110 s, la courbe $h_{Si}(t)$ a brutalement changé de pente, puis le liquide a été complètement "absorbé" par le substrat. Après l'expérience, nous avons constaté que le substrat a éclaté en plusieurs morceaux (Fig2.58a), tandis que la zone infiltrée a gardé sa forme mais avec une importante fissuration (Fig2.58b).

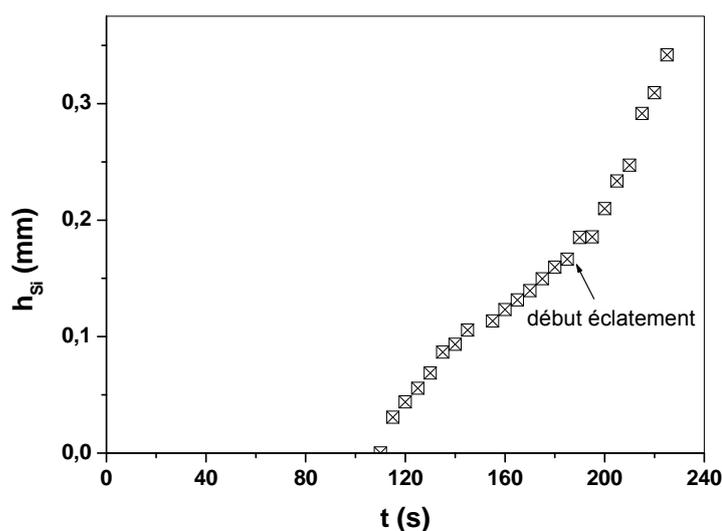


Figure 2.57. Cinétique d'infiltration pour le graphite 6505 ($T = 1430^{\circ}\text{C}$, 4 min).

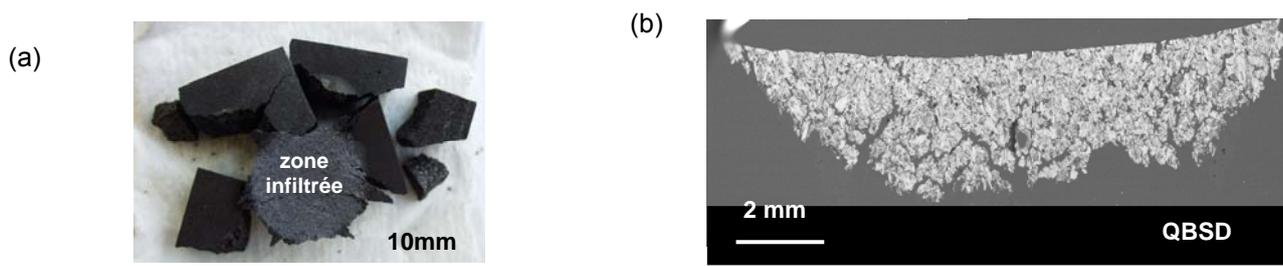


Figure 2.58. (a) Photo du substrat 6505 après expérience et (b) image MEB de la zone infiltrée.

De même que le graphite 6505, le graphite «Alicante» a éclaté dès les premiers instants de l'infiltration (Fig2.59).

Ce comportement est lié à la faible résistance mécanique des graphites 6505 et "Alicante" (tableau 2.1). Le graphite POCO a une résistance mécanique bien plus élevée que les deux graphites précédents, c'est pourquoi on n'a pas observé de phénomène de fissuration pendant l'infiltration pour ce type de matériau. Par contre, dans ce graphite, nous avons

observé au voisinage du front d'infiltration de petites fissures vides (de quelques microns de largeur), apparues de toute évidence pendant le refroidissement, du fait de la différence entre les coefficients de dilatation du graphite et du "composite" constitué par la zone infiltrée.

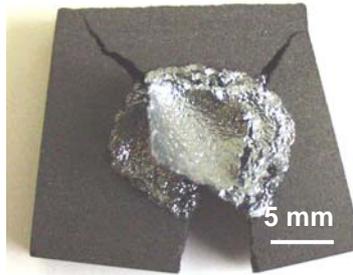


Figure 2.59. Photo du substrat de graphite "Alicante" après l'expérience.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos résultats sur les interactions entre le Si fondu et différents types de graphite et l'influence de ces interactions sur les propriétés des deux matériaux en contact.

Concernant le **mouillage**, nous avons montré que l'étalement du Si sur le graphite sous gaz neutre a lieu à vitesse pratiquement constante. Les valeurs de cette vitesse (quelques microns par seconde aux températures proches de T_f^{Si}) sont très inférieures (de 5 ordres de grandeur) à celles des métaux non réactifs. Ces deux résultats permettent de conclure sans ambiguïté qu'aussi bien le degré final de mouillage que la cinétique d'étalement sont dans ce système contrôlés par la réaction de formation du carbure de silicium. Cette conclusion est la même que celle tirée par Dezellus et al. à partir d'expériences réalisées sur des substrats de carbone vitreux sous vide secondaire [Dezellus et al., 2005]. Cependant les vitesses mesurées par Dezellus sont supérieures d'un demi-ordre de grandeur aux vitesses mesurées dans notre étude. Nous avons montré que l'essentiel de cette différence provenait du fait que sous vide secondaire l'étalement de la goutte n'est pas uniquement déterminé par la réaction à la ligne triple mais aussi par un phénomène d'évaporation-condensation de Si qui peut affecter la chimie superficielle du substrat *en avant* de la ligne triple.

La **cinétique d'infiltration** de Si dans des préformes de graphite poreux a été interprétée jusqu'ici par une infiltration non réactive, limitée par la résistance visqueuse et décrite par la loi d'infiltration parabolique de Washburn, suivie par la réaction de conversion du graphite en SiC en arrière de la ligne triple. Nos résultats expérimentaux obtenus dans le domaine 1415°C-1600°C sous gaz neutre ne vérifient pas ce modèle : (i) la loi d'infiltration est linéaire et non parabolique, (ii) l'énergie d'activation d'infiltration est supérieure d'un ordre de grandeur à l'énergie d'activation d'écoulement visqueux, et (iii) les vitesses d'infiltration sont inférieures mais très proches des vitesses d'étalement, quel que soit le type de graphite ($0,2 < U_{inf}/U_{et} < 1$). Nous avons donc conclu que la vitesse d'infiltration dans ce système est déterminée par la vitesse de croissance du produit de réaction sur les parois des pores au front d'infiltration.

Le type de graphique a une influence significative sur la vitesse d'infiltration essentiellement par sa *tortuosité*, paramètre qui dépend de façon critique des dimensions des pores. Mais l'effet le plus important des dimensions des pores est sur le phénomène de fermeture des pores à l'entrée de la préforme due à la réaction. Les petits pores favorisent ce phénomène et de ce fait limitent la profondeur d'infiltration.

Les conclusions précédentes sont valables pour $T \leq 1600^\circ\text{C}$ et une atmosphère de gaz neutre. En effet, sous vide secondaire, un phénomène d'évaporation/condensation de Si en avant du front d'infiltration peut modifier la chimie de surface en transformant une infiltration réactive et lente en une infiltration non-réactive et comparativement rapide. C'est dans ce cas particulier que la chaleur libérée par la réaction de formation de SiC peut conduire aux augmentations brutales et importantes de température au front d'infiltration constatées par certains auteurs.

Pour aborder **la réactivité** entre le Si liquide et le graphite, nous avons distingué la réactivité à l'interface externe de celle à l'intérieur du graphite infiltré. Pour l'interface externe, nous avons parlé de *zone réactionnelle* plutôt que de couche réactionnelle, pour souligner la complexité de la microstructure interfaciale. Nous avons trouvé que l'épaisseur totale de la zone réactionnelle augmente rapidement pendant les premières minutes de contact, puis, à partir d'environ 20 minutes, ne varie plus en fonction du temps et ceci quelle que soit la température jusqu'à 1600°C . En effet, aux temps courts, la couche micro-cristallisée de SiC formée initialement à l'interface est perméable au silicium liquide, ce qui permet la continuation de la réaction par diffusion du carbone de l'interface de dissolution C solide/(Si,C) liquide vers l'interface de croissance (Si,C) liquide/SiC solide. Aux temps longs, la zone réactionnelle n'est plus perméable au Si liquide, et pour cette raison seule sa microstructure évolue et tend vers une couche réactionnelle homogène constituée de gros cristaux de carbure de silicium.

Conformément aux résultats obtenus sur la réactivité à l'interface externe, la conversion du graphite en SiC à l'intérieur de la zone infiltrée se réalise, pour l'essentiel, pendant les toutes premières minutes de contact. L'emploi de graphites à petits pores permet d'atteindre la valeur maximale possible de conversion du graphite en SiC pour un taux de porosité donné. Toutefois, les graphites à petits pores conduisent à une fermeture rapide des pores et donc à

une faible profondeur d'infiltration. Ceci est un inconvénient quand on cherche à obtenir sur la surface de graphite une zone siliciurée par immersion dans du Si fondu (voir chapitre 3).

Les interactions entre le Si et le graphite polycristallin sont à l'origine d'une **pollution** de Si en particules de SiC, en plus de la pollution due au carbone dissout. Nous avons montré que la pollution en particules est produite pendant les tous premiers instants de contact, avant que l'épaisseur de la couche réactionnelle se stabilise. Par conséquent, des contacts prolongés entre le Si et le graphite en *conditions isothermes* n'augmentent pas ce type de pollution. D'autre part, l'infiltration réactive de Si dans le graphite crée des contraintes internes qui peuvent conduire à l'apparition de **fissures** pendant l'infiltration. Ce phénomène est particulièrement marqué pour des graphites à faible résistance mécanique (graphites à gros pores et à porosité totale élevée) pour lesquels l'infiltration conduit à l'éclatement du matériau.

Références

- Battezzati L., Greer A., *Acta Met.*, 1989, 37, p.1791.
- de Combarieu G., *Carbone Lorraine Composants*
- Deike R., Schwerdtfeger K., *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, p.609.
- Dezellus O., Thèse INP Grenoble, France, 2000.
- Dezellus O., Jacques S., Hodaj F., Eustathopoulos N., *Journal of Materials Science*, 2005, 40, p.2307.
- Eustathopoulos N., Nicholas M., Drevet B., *Wettability at high temperatures*, Pergamon Materials Series, v.3, Oxford.: Pergamon, 1999.
- Hon M.H., Davis R.F., *Journal of Materials Science*, 1979, 14, p.2411.
- Jacquier C., Chaussende D., Ferro G., Viala J.C., Cauwet F., *Journal of Materials Science*, 2002, 37, p.3299.
- Landry K., Eustathopoulos N., *Acta Mater.*, 1996, 44, p.3923.
- Saiz E., Tomsia A.P., *Nature Materials*, 2004, 3 (12), p.903.
- Sangsuwan P., Tewari S.N., Gatica J.E., Singh M., Dickerson R., *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1999, 30B, p.933.
- Voytovich R., Bougiouri V., Rojo-Calderon N., Narciso J., Eustathopoulos N., *Acta Materialia*, 2008, 56, p.2237.

Sommaire du chapitre 3

Chapitre 3 : Comportement à haute température du graphite siliciuré	106
3.1 Méthodes de siliciuration	106
3.1.1 Siliciuration par immersion.....	106
3.1.2 Siliciuration par diffusion gazeuse réactive.....	110
3.2 Etude de l'oxydation du graphite siliciuré	112
3.2.1 Méthode expérimentale.....	112
3.2.2 Résultats	114
A- Graphite siliciuré par immersion dans Si fondu.....	114
B- Graphite siliciuré par voie gazeuse.....	120
3.2.3 Interprétation.....	127
A- Transition oxydation passive-oxydation active.....	127
B- Cinétique d'épaississement du film d'oxyde.....	130
C- Dégradation du film passif.....	135
3.3. Corrosion du graphite par Si liquide	142
3.3.1 Corrosion par Si sous-saturé.....	142
3.3.2 Corrosion du silicium sous gradient de température.....	144
Conclusions	149
Références	151

Comportement à haute température du graphite siliciuré

L'objectif de cette partie du travail était d'étudier la résistance à l'oxydation et à la corrosion par le silicium liquide du *graphite préalablement siliciuré*, c'est-à-dire du graphite couvert par une couche de carbure de silicium. La siliciuration a été obtenue par deux voies différentes, la voie liquide qui fait intervenir des expériences d'immersion du graphite dans Si fondu, et la voie gazeuse qui permet d'obtenir la conversion du graphite en SiC par diffusion réactive de l'oxyde volatil SiO dans le réseau des pores du graphite. La siliciuration par voie liquide a été faite par nous-mêmes tandis que la siliciuration par voie gazeuse a été réalisée par Carbone Lorraine. Dans les deux cas, le graphite utilisé est le graphite 2020. Il faut noter que les résultats obtenus dans le chapitre 2 ont montré que pour la voie liquide (mais nous pensons que ceci est également vrai pour la voie gazeuse), le graphite POCO à porosité élevée et taille de grains faible était le graphite pouvant conduire après siliciuration à une résistance maximale à l'oxydation. Toutefois, l'impossibilité d'élaborer des creusets de grande dimension avec ce graphite nous a amené à ne pas retenir ce matériau pour la suite du travail.

Dans ce chapitre nous décrirons brièvement les méthodes de siliciuration, puis nous présenterons les résultats des essais d'oxydation et leur interprétation, et nous finirons par les essais de corrosion par le silicium fondu. Contrairement aux essais de goutte posée, qui sont réalisés dans des conditions quasi-isothermes en utilisant des quantités de liquide très faibles par rapport au solide, les essais de corrosion font intervenir des rapports de volume liquide/surface solide élevés ainsi que des gradients de température.

3.1 Méthodes de siliciuration

3.1.1 Siliciuration par immersion

Comme nous le verrons par la suite, la résistance à l'oxydation du graphite siliciuré (**qui sera noté par la suite Gr(Si)**) est pour une bonne part assurée par la couche réactionnelle externe de carbure de silicium. Nous avons donc intérêt à obtenir les couches externes les plus épaisses possible et homogènes en épaisseur et en microstructure. Conformément à nos résultats de réactivité (section 2.3.1), nous avons réalisé des expériences d'immersion (Fig3.1) à 1500°C pendant 2h. Ces expériences consistent à immerger une pièce de graphite tenue par

une tige en forme de T (Fig3.2) également en graphite dans un bain de silicium fondu. Le problème majeur posé par cette opération est l'assemblage entre la tige et la pièce de graphite. Cet assemblage doit permettre d'obtenir une pièce complètement siliciurée sur toutes les faces y compris la face d'assemblage. Nous avons décidé de le réaliser par brasage, en utilisant comme brasure le silicium pur.

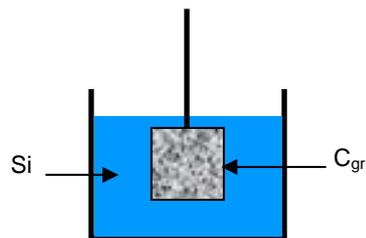


Figure 3.1. Siliciuration du graphite par immersion dans un bain de Si (schématique).

L'utilisation du silicium comme brasure présente un double intérêt. Tout d'abord, le silicium mouille bien le graphite. Puis le silicium fait partie du système d'étude ; par conséquent son emploi n'introduit pas de pollution supplémentaire dans ce système. Mais l'emploi du joint brasé à une température supérieure à la température de fusion du silicium est problématique. Pour faire face à cette difficulté nous avons minimisé après brasage la quantité du silicium libre (non réagi) dans le joint en l'expulsant du joint par l'application d'une pression comme décrit en Annexe 4. On obtient ainsi un joint brasé constitué par du SiC et des cavités (Fig3.3). L'ensemble brasé a gardé son intégrité mécanique pendant le refroidissement ainsi que pendant les expériences ultérieures d'immersion.

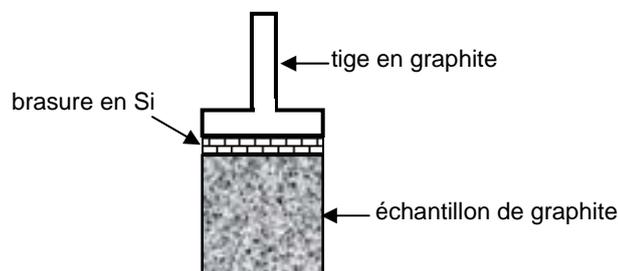


Figure 3.2. Principe de brasage.

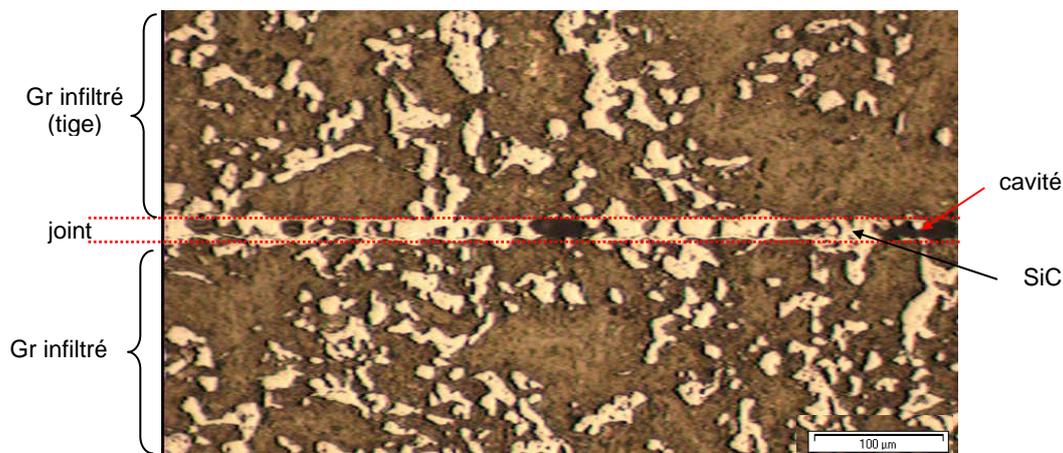


Figure 3.3. Microstructure d'un joint graphite/graphite brasé par Si à 1500°C. Image optique.

Les expériences de siliciuration par immersion sont réalisées dans un four appelé "Béatrice", schématisé sur la figure 3.4. C'est un four à induction dont le chauffage se fait par le rayonnement de deux suscepteurs en graphite situés en dessus et en dessous du creuset. Le dispositif utilisé permet de fondre le silicium dans un creuset et de porter le silicium fondu à la température choisie avant d'immerger dans le bain la pièce de graphite brasée sur une tige mobile. Le silicium employé dans ces expériences est de pureté "microélectronique", contenant de l'ordre de 6 ppb de carbone.

Pour réaliser ce type d'expériences, nous portons le four à la température de siliciuration puis après l'homogénéisation de la température (10–20 min), nous immergeons le graphite dans le silicium liquide.

La figure 3.5 présente une partie d'une pièce de graphite siliciurée par immersion à 1500°C dans Si contenu dans un creuset de C_v. Nous remarquons la présence d'une zone infiltrée de plusieurs centaines de microns sur toute la surface de la pièce. La couche externe sur cette zone infiltrée est montrée sur la figure 3.6 (cette photo est prise sur la face inférieure de la pièce où une goutte de silicium a été retenue lors de l'émersion).

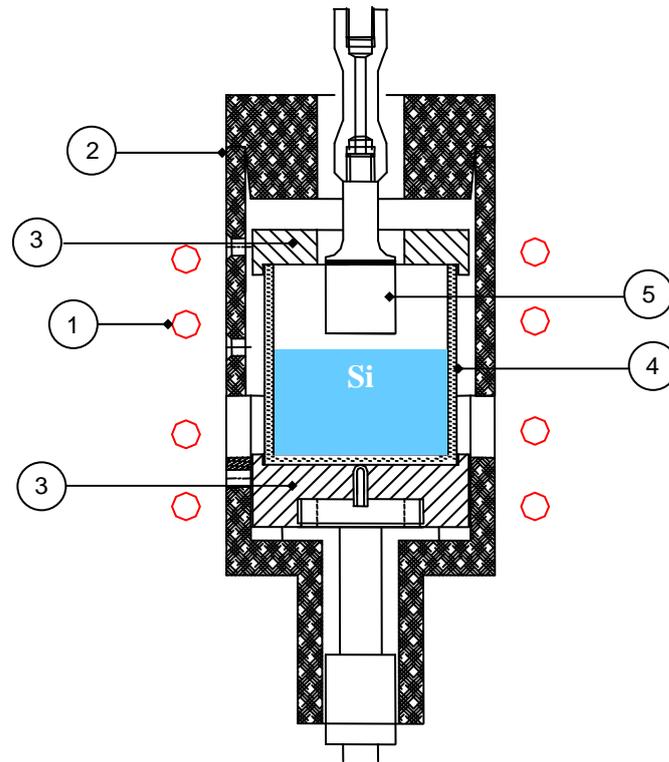


Figure 3.4. Four utilisé pour les expériences de corrosion du graphite par le silicium fondu. 1 : Spire, 2 : Isolant en graphite, 3 : Suscepteur en graphite, 4 : Creuset, 5 : Echantillon de graphite.

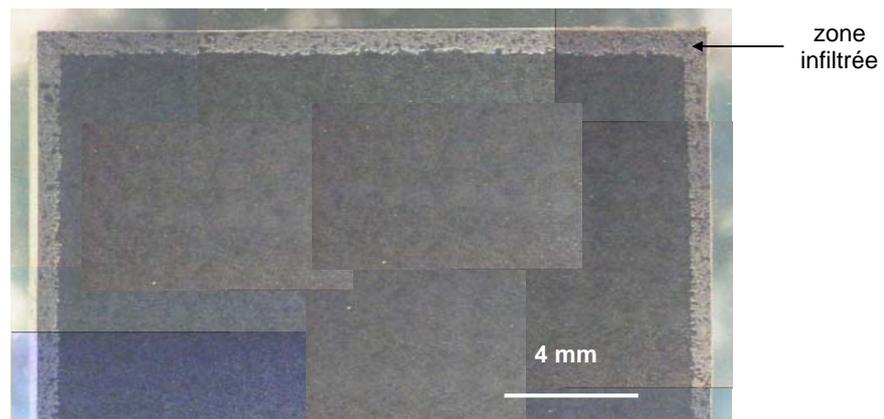


Figure 3.5. Coupe transversale d'une pièce siliciurée à 1500°C. Image binoculaire.

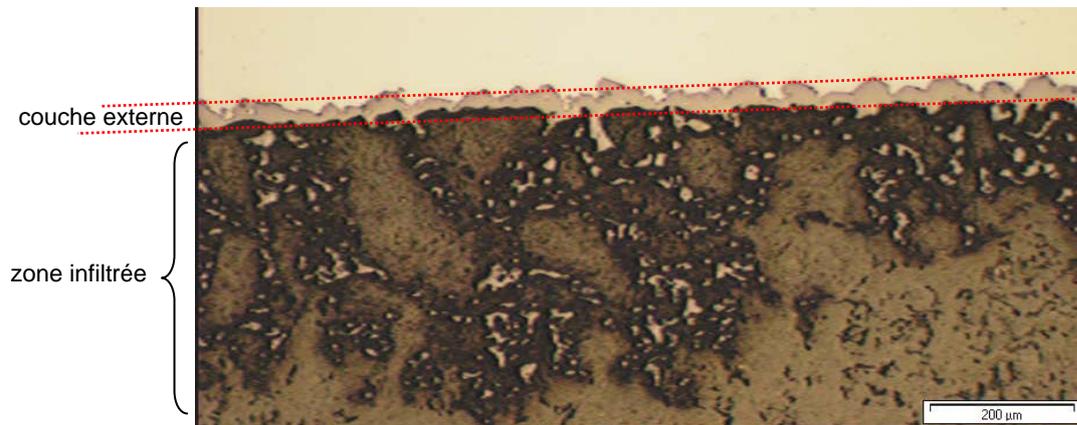


Figure 3.6. Microstructure du graphite siliciuré par voie liquide. Image optique.

3.1.2 Siliciuration par diffusion gazeuse réactive

Cette voie de siliciuration a été explorée par Carbone Lorraine. La méthode consiste à "enterrer" la pièce à siliciurer dans un mélange de poudre de silice et de carbure de silicium et à porter l'ensemble à haute température (typiquement 2000°C) sous flux d'argon (Fig3.7).

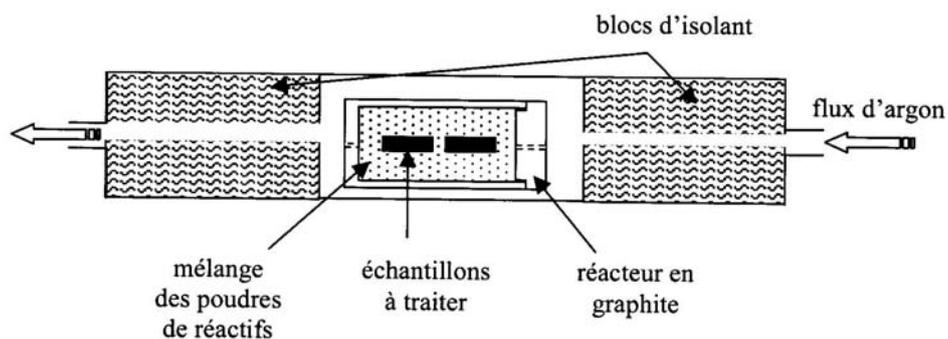


Figure 3.7. Schéma du four de siliciuration par voie gazeuse [Le Stum, 2009].

Dans une première étape, le gaz SiO est généré par la réaction entre les grains de silice et de SiC :



Puis le SiO diffuse à l'intérieur du réseau des pores du graphite et réagit avec lui en le convertissant en SiC :



L'avancement de cette réaction nécessite l'évacuation vers l'extérieur du CO. Ceci est favorisé par le fait que la réaction 3.2 est accompagnée par une réduction de volume. En effet, la formation d'une mole de SiC ($V_m = 12,5 \text{ cm}^3/\text{mole}$) est faite en consommant 2 moles de graphite, soit $2 \times 5,5 = 11 \text{ cm}^3/\text{mole}$. En effectuant un calcul similaire au calcul fait pour la siliciuration par Si liquide (voir section 2.3.2), nous obtenons pour la fraction volumique du SiC formé α_{SiC} l'expression :

$$\alpha_{\text{SiC}} = 8,33 \times \alpha_p \quad (3.3)$$

La constante numérique 8,33 est ici bien supérieure à la constante 1,786 reliant α_{SiC} et α_p dans le cas d'une conversion par Si liquide. Ceci est dû au fait que la formation d'une mole de SiC nécessite la consommation de 2 moles de graphite quand elle a lieu par la réaction 3.2 et seulement d'une mole de graphite quand elle a lieu par réaction avec Si liquide. D'après l'expression 3.3, la valeur minimale de α_p pour obtenir une conversion totale du graphite en SiC dense est $1/8,33 = 12\%$ (cette valeur est de 56% pour une siliciuration par voie liquide).

La figure 3.8a présente une coupe transversale d'un échantillon de graphite 2020 infiltré par SiO. Cette figure montre la région proche de la surface. Nous distinguons sur la surface externe une couche continue de SiC dont l'épaisseur fluctue entre 20 et 100 microns. Dans cette couche, on peut également distinguer (en couleur jaune) des inclusions de quelques microns, qui sont du silicium pur. Sous cette couche et sur une profondeur de quelques centaines de microns, la microstructure est composite, SiC-graphite. Enfin, plus en profondeur on trouve la microstructure typique du graphite poreux. Un agrandissement de la zone proche de la surface montre qu'en fait la couche "continue" de SiC contient des particules de graphite non-transformé ainsi que des inclusions de silicium (Fig3.8b). De toute évidence, le silicium provient de la réaction secondaire $\langle C \rangle + [\text{SiO}] \rightarrow (\text{Si}) + [\text{CO}]$.

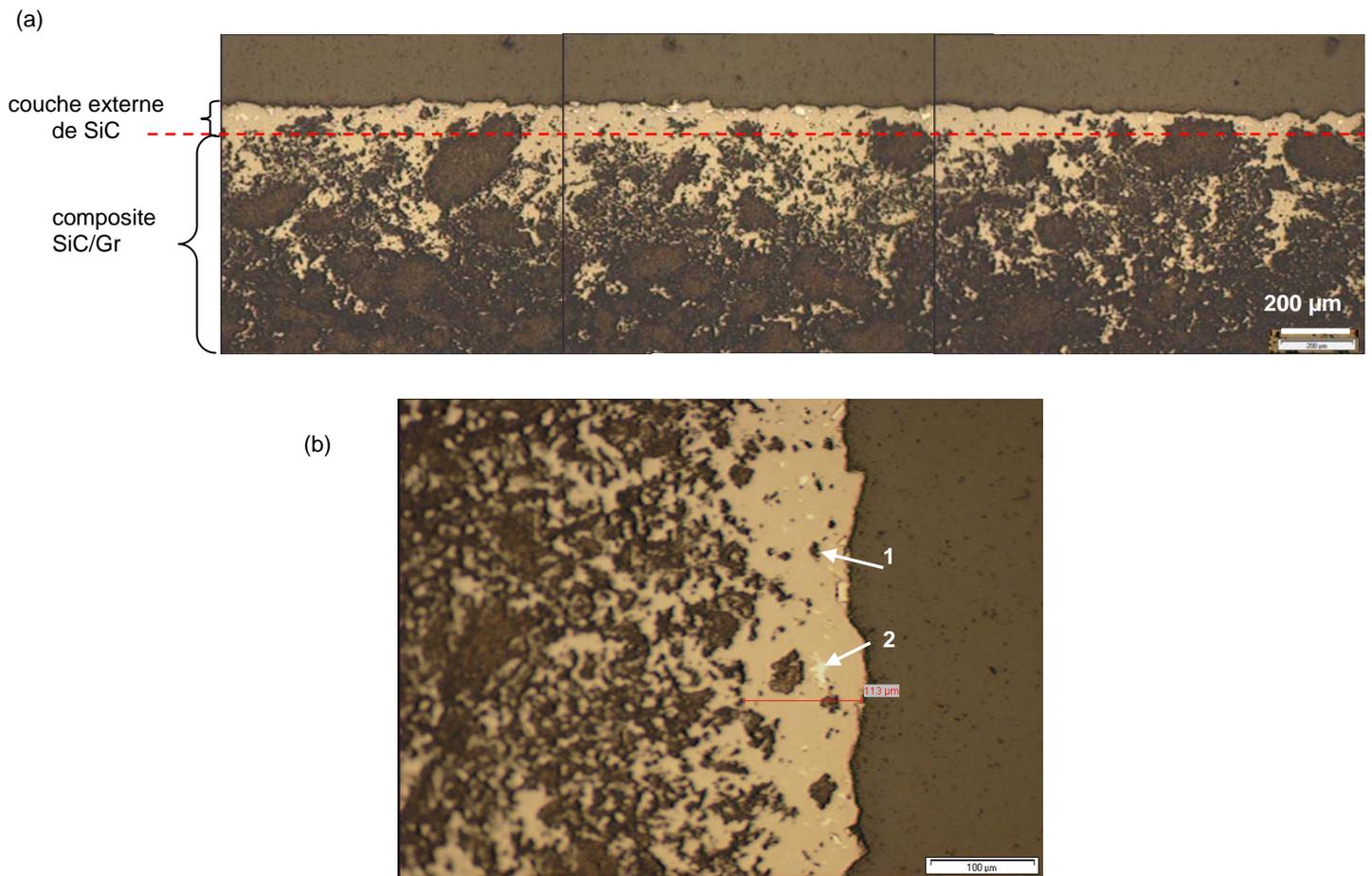


Figure 3.8. Microstructure du graphite siliciuré par voie gazeuse proche de sa surface. La flèche 1 indique une particule de graphite non transformé et la flèche 2 une inclusion de silicium.

3.2 Etude de l'oxydation du graphite siliciuré

3.2.1 Méthode expérimentale

La méthode d'étude consiste à placer le graphite siliciuré dans la zone isotherme d'un four tubulaire vertical en alumine (appelé "four Pyrox", de diamètre intérieur 70 mm et de hauteur utile 600 mm), et à exposer cet échantillon à un débit d'air sec pendant un certain temps. Le four utilisé est schématisé sur la figure 3.9. Pour toutes les expériences, nous avons utilisé un débit d'air propre (type alphasgaz1, contenant moins de 3ppm d'eau) de 0,5 litre/minute.

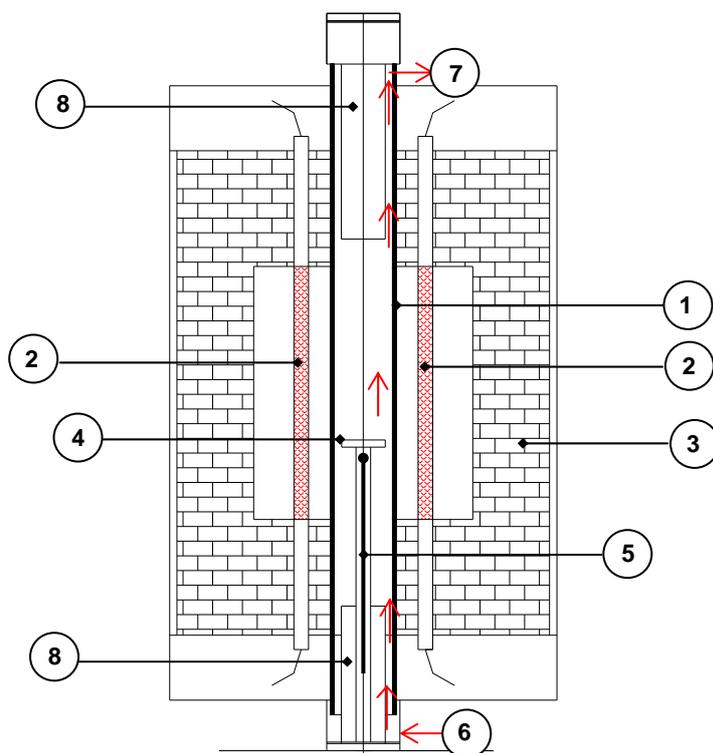


Figure 3.9. Four utilisé pour les expériences d'oxydation. 1 : Parois en alumine, 2 : Résistance de chromite de lanthane, 3 : Isolant, 4 : Porte échantillon en alumine, 5 : Thermocouple de mesure, 6 : Entrée d'air, 7 : Sortie d'air, 8 : Bouchons. L'isolant et les bouchons sont en béton réfractaire alumineux.

L'expérience consiste à réaliser une succession de maintiens isothermes à la température choisie pendant des durées définies. Après chaque maintien, l'ensemble est refroidi et l'échantillon est pesé avec une microbalance électronique pour mesurer la prise ou la perte de masse de l'échantillon avec une précision de 0,5 mg (Fig3.10).

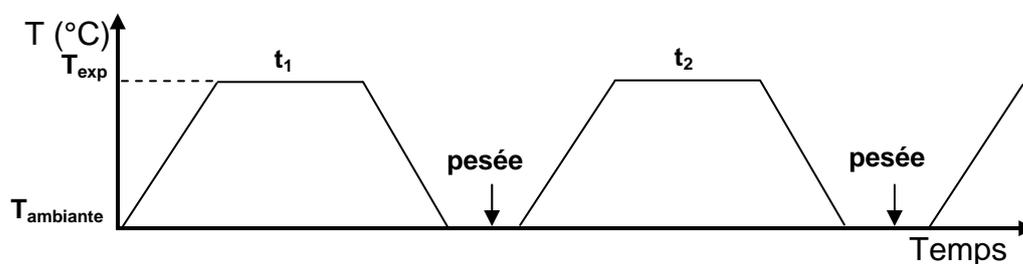


Figure 3.10. Cycles de chauffage appliqués pour les expériences d'oxydation du graphite siliciuré.

Dans le cas des échantillons siliciurés par voie liquide, l'essai d'oxydation est précédé d'une préparation qui consiste à (Fig3.11) :

- Réaliser le brasage de la tige en graphite avec le graphite à siliciurer (Annexe 4)
- Réaliser la siliciuration comme il est décrit en paragraphe 3.1.1
- Découper l'échantillon du côté de la tige près du joint brasé (Fig3.11a)
- Eliminer le graphite situé au dessus du joint brasé (Fig3.11b). Pour cela, nous réalisons une oxydation sous air à 800°C pendant environ 40 heures. Cette opération permet de brûler le graphite de la tige qui se situe au dessus du joint brasé. En principe, cette opération n'affecte pas les autres faces de la pièce du graphite parce qu'elles sont protégées par une couche étanche de SiC.

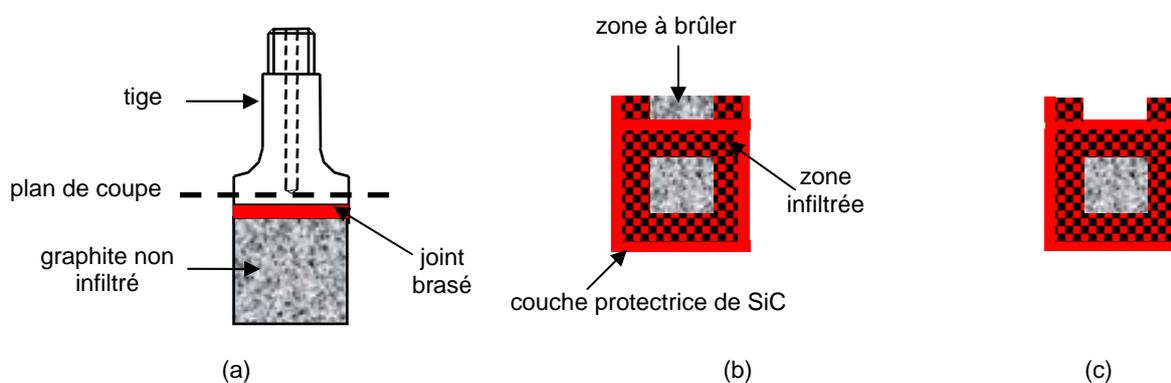


Figure 3.11. Les différentes étapes de préparation d'un échantillon siliciuré par voie liquide en vue d'un test d'oxydation.

3.2.2 Résultats

A- Graphite siliciuré par immersion dans Si fondu

Le tableau 3.1 donne la variation de masse pour quatre cycles successifs réalisés à 1550°C. Pour chaque cycle, nous notons des observations faites à la binoculaire, observations capables de révéler des défauts (trous, fissures, arrachements) de dimension supérieure à quelques dizaines de microns. Après 3h à 1550°C, nous observons une prise de masse tandis qu'après un deuxième cycle de 14h nous avons obtenu une perte de masse faible mais significative. Cette perte est amplifiée lors des cycles suivants. L'expérience a été arrêtée après le 4^{ème} cycle.

Oxydation d'un échantillon parallélépipédique de masse initiale, $m_0 = 7785$ mg				
cycle	durée (h)	variation de masse		remarques
		Δm (mg)	$(\Delta m \times 100)/m_0$ (%)	
1	3h	+ 60	+ 0,77	pas de défaut
2	14h	- 80	- 1,03	//
3	14h	- 332	- 4,26	trous sur la surface brasée
4	14h	- 916	- 11,76	//

Tableau 3.1. Variation de masse d'un échantillon siliciuré par immersion pour quatre cycles successifs à 1550°C.

Les figures 3.12a et 3.12b montrent la zone superficielle en deux endroits différents sur une coupe métallographique réalisée après le dernier cycle. Dans les deux cas, nous observons que la couche externe de SiC est couverte d'un film continu de quelques microns d'épaisseur que nous identifions à de la silice : c'est ce film "passif" qui est responsable de la résistance à l'oxydation du carbure de silicium à haute température. La silice provient de l'oxydation de SiC. On remarque également la forte variation de l'épaisseur de la couche externe de SiC.

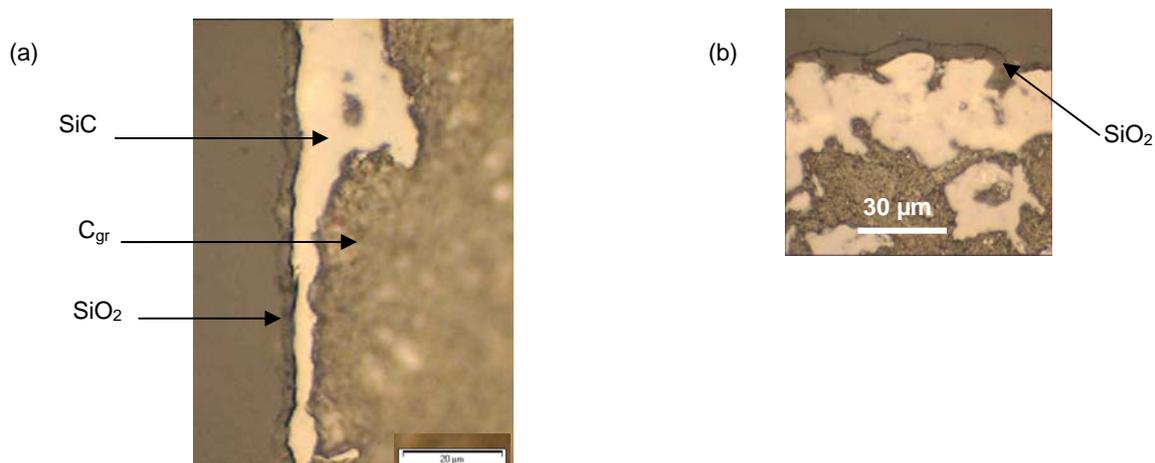


Figure 3.12. Couche de SiC oxydé à 1550°C pendant 45h. Images optiques.

L'inspection complète de l'échantillon à l'issue des 4 cycles a mis en évidence deux types de défauts :

- **Sur la face brasée**, plusieurs trous sont observés. La découpe de l'échantillon perpendiculairement à cette face met en évidence un énorme trou (plusieurs dizaines

de millimètres) du côté de la face brasée de l'échantillon (Fig3.13). La présence de ce défaut est sans doute liée aux conditions de brasage (il est probablement dû à la très faible épaisseur de la couche de SiC formée dans le joint brasé) et par conséquent elle n'est pas significative pour la résistance à l'oxydation du graphite siliciuré : seul le comportement des faces latérales B, C et de la face du fond D est important.

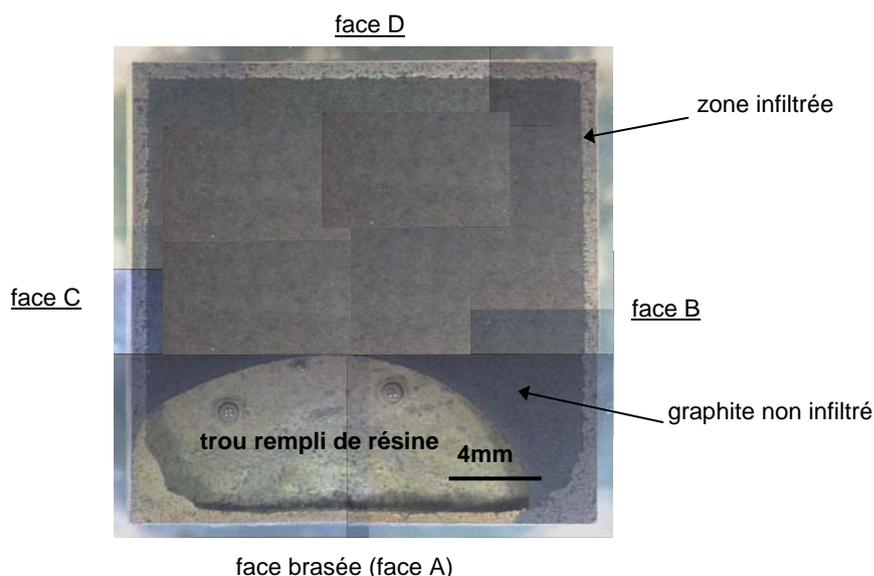


Figure 3.13. Image du plan de coupe perpendiculaire à la face brasée. Image binoculaire.

- Sur l'ensemble des autres faces (B, C, D), un seul trou est présent sur une face latérale (Fig3.14). Il est à signaler que ce trou était déjà visible en surface après le cycle 3 (tableau 3.1). Sa forme et ses dimensions après le cycle 4 ont été révélées en réalisant une découpe de l'échantillon passant par ce trou (Fig3.15). Nous remarquons que l'attaque du matériau n'est pas homogène mais qu'elle a été faite à partir de deux points de la surface et qu'elle a conduit tout d'abord à l'élimination de la zone infiltrée (zone composite constituée de particules de SiC et de graphite) avant d'attaquer l'intérieur du matériau en graphite poreux. Les points d'attaque correspondent probablement à des endroits de la surface où l'épaisseur de la couche protectrice de SiC est bien plus faible que l'épaisseur moyenne. En effet, si dans l'ensemble des échantillons explorés l'épaisseur moyenne de la couche externe de SiC est de 15 microns environ, nous avons vérifié que dans certains endroits cette épaisseur pouvait atteindre seulement quelques microns. Des exemples sont donnés sur les figures 3.12a et 3.16.

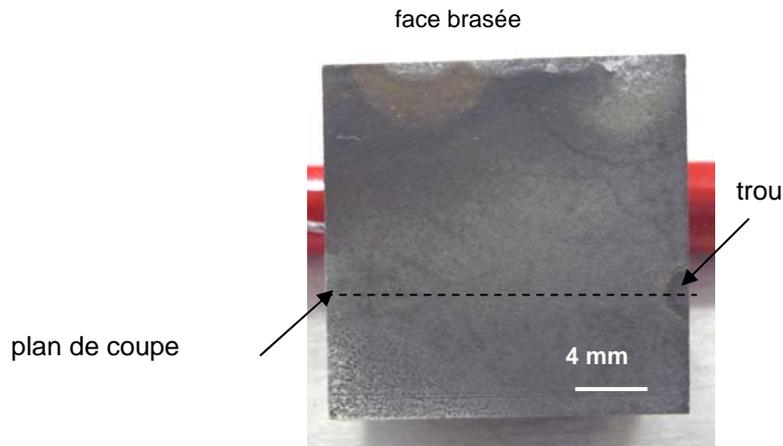


Figure 3.14. Photos avant découpe de échantillon oxydé après 4 cycles sous air sec à 1550°C. Image binoculaire.

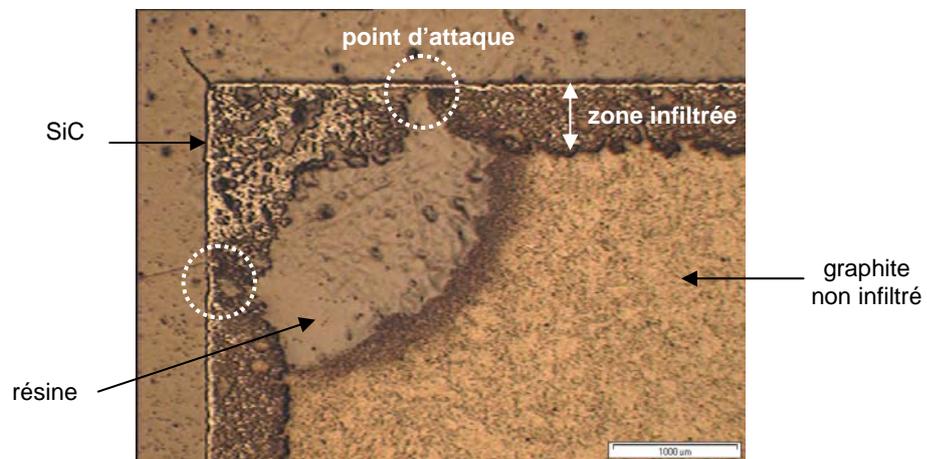


Figure 3.15. Section passant par un défaut situé sur une face latérale. Les cercles blancs indiquent les points d'attaque. Image optique.

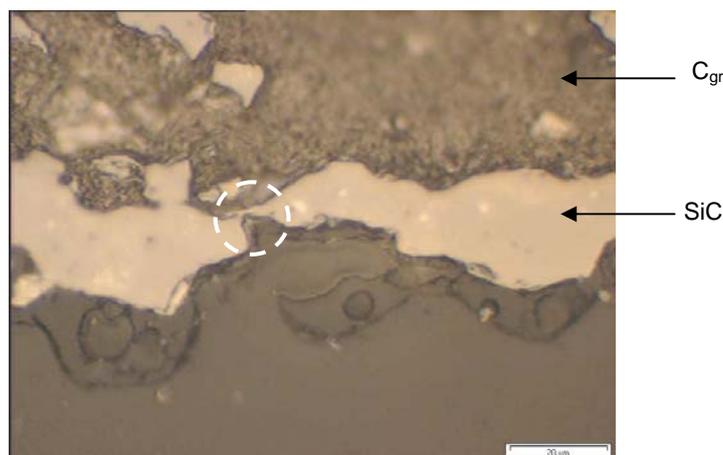


Figure 3.16. Exemple de zone où l'épaisseur de la couche protectrice de SiC est de quelques microns. Image optique.

Les pertes de masse de l'échantillon pendant le quatrième cycle d'oxydation sont appréciables (plus de 10%, tableau 3.1). A partir des dimensions des deux trous formés d'une part sur la face brasée et d'autre part sur la face latérale de la pièce, nous avons estimé que ce dernier trou était responsable de seulement 1% de la perte totale de masse. Les 99% étaient donc dus au trou formé sur la face brasée. En définissant comme durée de vie d'une pièce de Gr(Si) le temps nécessaire pour que l'oxydation atteigne la partie non infiltrée, nous pouvons conclure que la durée de vie du graphite siliciuré par immersion se situe entre 31 et 45 h, mais qu'elle est bien plus proche de 45h.

Une deuxième expérience d'oxydation a été réalisée en utilisant le même nombre de cycles et la même durée par cycle, que pour l'expérience présentée dans le tableau 3.1. Nous avons trouvé le même résultat, à savoir le développement, à partir de $t \cong 45$ h d'une zone attaquée de quelques centaines de microns de profondeur (Fig3.17a). Les figures 3.17b et 3.17c montrent la surface de l'échantillon aux points 1 et 2 respectivement. Au point 1, la couche réactionnelle extérieure est encore présente sur la surface, tandis qu'au point 2 cette couche a été éliminée : dans ce cas, l'oxydation a lieu dans la zone composite graphite-SiC.

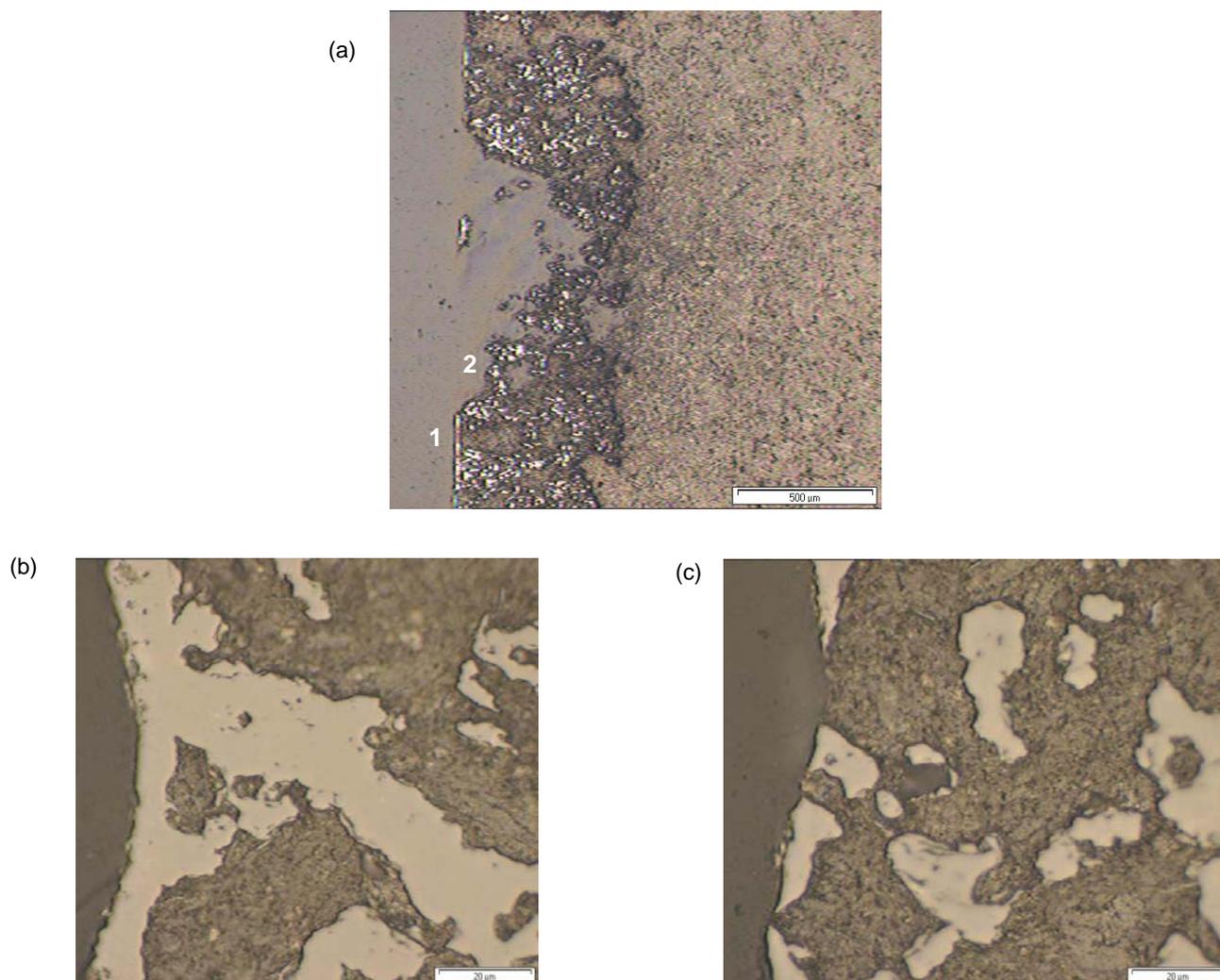


Figure 3.17. Expérience d'oxydation à 1550°C, 4 cycles de temps total 45h. Après le 4^{ème} cycle, un seul trou s'est développé sur une face significative (a) (un trou macroscopique est observé à partir de la face brasée qui est une face non significative). (b) Surface de la pièce au point 1. (c) Surface au point 2.

En conclusion, les mesures de perte de masse et les caractérisations métallographiques des échantillons ont mis en évidence que tant que l'oxydation n'a pas atteint le graphite non infiltré, les variations de masse (positives aux temps courts, négatives aux temps longs) restent très faibles (inférieures à 1%) même après plusieurs dizaines d'heures à 1550°C sous air sec. Dans un premier temps, le matériau est dans des conditions d'oxydation passive de SiC due à la formation sur sa surface d'une couche protectrice de silice. Quand la couche continue de carbure de silicium est épuisée, l'oxygène peut attaquer le graphite de la zone infiltrée, mais lentement car les pores sont bouchés par du carbure de silicium (oxydation 2D). Quand la zone infiltrée est épuisée, l'oxygène peut attaquer le graphite poreux, en diffusant

dans les pores (oxydation 3D) ce qui conduit rapidement à des trous de plusieurs millimètres et à des pertes de masse élevées.

B- Graphite siliciuré par voie gazeuse

Dans le tableau 3.2, nous donnons les résultats d'oxydation d'un échantillon qui a subi cinq cycles successifs à des températures allant de 650°C à 1600°C. Après chaque cycle, nous donnons la variation de masse de l'échantillon, et les observations faites à la binoculaire.

Oxydation d'un échantillon parallélépipédique de masse initiale, $m_0 = 7848,3$ mg					
cycle	T(°C)	durée (h)	variation de masse		remarques
			Δm (mg)	$(\Delta m \times 100)/m_0$ (%)	
1	650	5	0*	0	pas de défaut
2	1350	5	+ 4	+ 0,05	//
3	1500	5	+ 7,6	+ 0,10	//
4	1600	5	- 16,3	- 0,21	un trou
5	1600	20	- 825,9	- 10,52	plusieurs trous

Tableau 3.2. Variation de masse d'un échantillon siliciuré par voie gazeuse pendant cinq cycles successifs à différentes températures (* : Δm inférieure à la précision de la balance, soit < 0,5 mg).

Les résultats montrent une légère prise de poids jusqu'à 1500°C puis, à 1600°C, on observe une perte de poids qui devient très importante après 20h de maintien à cette température. Quand on observe l'échantillon après le dernier cycle, on constate la formation de plusieurs trous dont certains ont des dimensions millimétriques (Fig3.18a). Nous avons sectionné cet échantillon le long d'un trou et nous avons trouvé une cavité à l'intérieur du graphite (Fig3.18b).

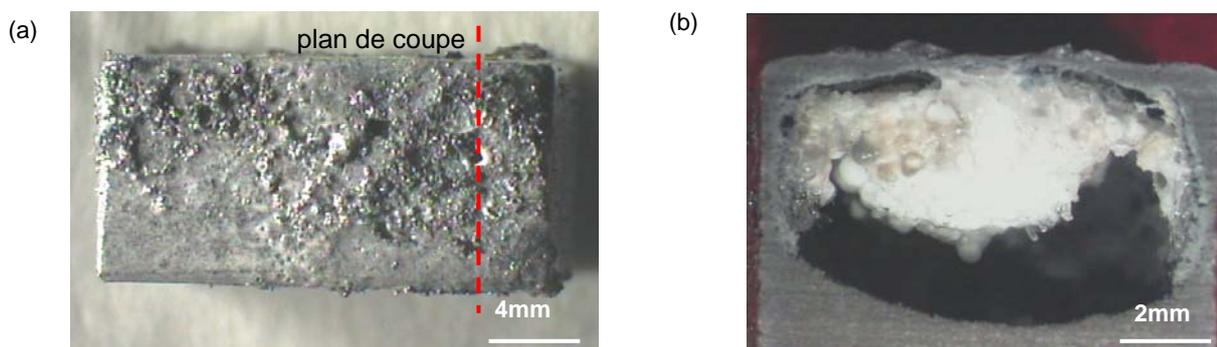


Figure 3.18. Photos de l'échantillon après cinq cycles à différentes températures allant de 600°C jusqu'à 1600°C. (a) Vue en-dessus. (b) Vue de la section passant par un trou. Images binoculaire.

C'est donc la corrosion du graphite poreux (non infiltré) à l'intérieur de l'échantillon qui est à l'origine de ces pertes de poids importantes mesurées à 1600°C.

Une première conclusion est qu'à 1600°C la résistance à l'oxydation du graphite siliciuré par voie gazeuse est très limitée (de l'ordre de 5 heures).

Notons qu'aussi bien cette expérience que les expériences suivantes n'ont pas révélé de différence significative d'aspect et de nombre de défauts entre les différentes faces de l'échantillon. Ceci montre que le processus d'oxydation n'est pas contrôlé par la diffusion de l'oxygène dans la phase gazeuse. Si tel était le cas, on aurait observé un comportement très différent entre la face sur laquelle l'échantillon a été posé dans le porte échantillon du four et les autres faces de l'échantillon (on présente en Annexe 5 un simple bilan de masse montrant que la quantité d'oxygène apportée par le gaz est largement supérieure à celle nécessaire à la formation d'une couche passivante de silice de quelques microns).

L'expérience suivante a été réalisée à une température constante égale à 1550°C. On constate une prise de poids après le premier et le 2^{ème} cycle, et des pertes de poids significatives après les 4^{ème} et 5^{ème} cycles (voir Tableau 3.3).

Oxydation d'un échantillon parallélépipédique de masse initiale, $m_0 = 7834,8$ mg				
cycle	durée (h)	variation de masse		remarques
		Δm (mg)	$(\Delta m \times 100)/m_0$ (%)	
1	3	+ 6,5	+ 0,083	pas de défaut
2	14	+ 11,6	+ 0,148	//
3	14	- 0,9	- 0,011	//
4	26	- 15,9	- 0,20	//
5	17	- 20	- 0,255	trous de $\sim 100\mu\text{m}$

Tableau 3.3. Variation de masse d'un échantillon siliciuré par voie gazeuse pendant cinq cycles successifs à 1550°C .

Après chacun des quatre premiers cycles, l'observation à la binoculaire n'a pas révélé la présence, sur la surface, de trous visibles à la binoculaire. Mais après le dernier cycle on a observé la formation de trous de quelques centaines de microns de diamètre.

La figure 3.19 montre la surface de l'échantillon dans une partie sans trous. Nous pouvons distinguer la couche passive de silice de $20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur environ, couvrant la surface. A l'intérieur de cette couche, nous notons la présence d'une bulle. Nous reviendrons plus loin sur l'origine des bulles.

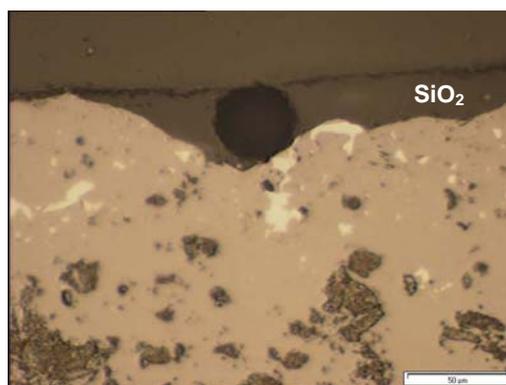


Figure 3.19. Partie saine d'un échantillon siliciuré par voie gazeuse après oxydation pendant $t_{\text{total}} = 74$ heures à 1550°C . Image optique.

Sur la figure 3.20, nous montrons une zone superficielle de l'échantillon dans une partie contenant des trous. Ces trous se forment dans la zone composite SiC+graphite et ils correspondent à des grains de graphite brûlés au contact de l'air. Nous avons constaté la présence de tels trous jusqu'au voisinage immédiat du graphite non infiltré. Ceci signifie que

la durée de vie à 1550°C sous air sec de ce graphite siliciuré est proche du temps total d'oxydation de cette expérience, soit 75 heures environ.

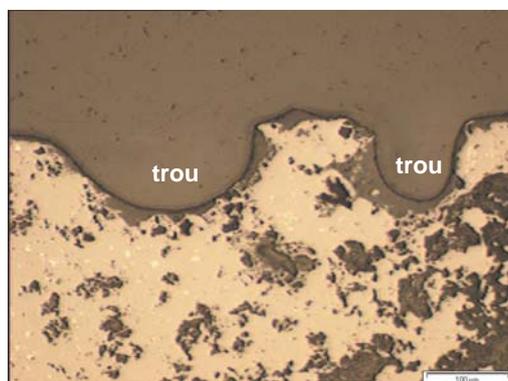


Figure 3.20. Partie corrodée de l'échantillon montré en figure 3.19. Image optique.

Sur la figure 3.21, nous avons présenté les résultats du tableau 3.3 en portant la variation cumulée de la masse de l'échantillon (rapportée à l'unité d'aire) en fonction du temps *total* d'oxydation. La courbe obtenue permet de localiser sans ambiguïté les deux régimes précédemment définis, à savoir la prise de masse correspondant à l'oxydation passive aux temps "courts" ($t < 20$ h) et la perte de masse indiquant la perméabilité de la couche passive aux temps "longs" ($t > 30$ h).

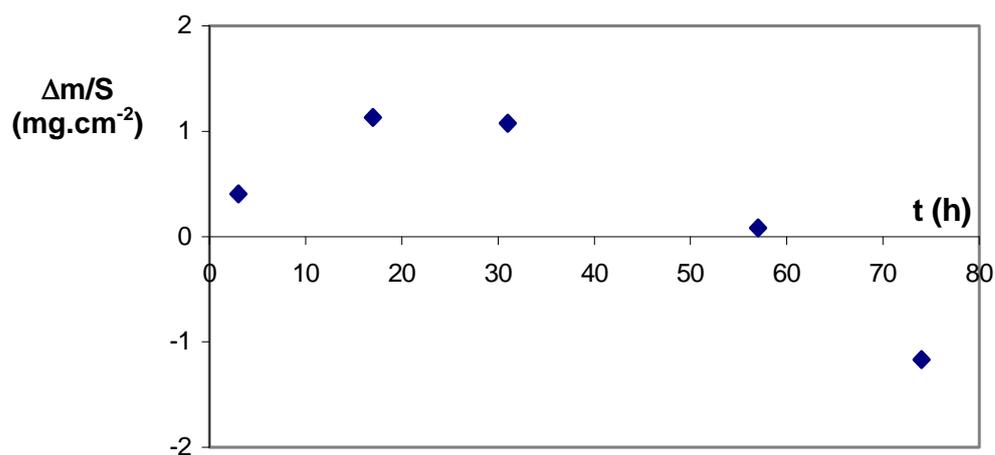


Figure 3.21. Variation cumulée, en fonction du temps total d'oxydation, de la masse par unité de surface d'un échantillon parallélépipédique à 1550°C. S représente l'aire du parallélépipède.

Deux autres expériences ont été faites à la même température (1550°C) et avec le même type de graphite siliciuré mais cette fois sous forme de creuset (diamètre extérieur 50 mm, hauteur 50 mm et masse $m_0 = 133$ g). Notons que l'oxydation pour cette géométrie est moins uniforme que pour les échantillons parallélépipédiques (on oxyde moins bien l'intérieur du creuset que l'extérieur).

Le tableau 3.4 présente les résultats obtenus pour l'un des creusets (les résultats pour l'autre sont donnés sur la figure 3.22). Pour pouvoir comparer avec les résultats obtenus précédemment avec les échantillons parallélépipédiques, nous présentons sur la figure 3.22 les variations cumulées de masse par unité d'aire en fonction du temps cumulé d'oxydation. On observe un accord acceptable des résultats, indiquant que le changement de géométrie n'affecte pas la qualité du revêtement reflétée par sa résistance à l'oxydation. Mais cet accord ne doit pas faire oublier que l'oxydation des creusets ne se fait pas de façon très homogène.

Oxydation d'un creuset de masse initiale, $m_0 = 132,8486$ g				
cycle	durée (h)	variation de masse		remarques
		Δm (mg)	$(\Delta m \times 100)/m_0$ (%)	
1	17	+ 89,9	+ 0,068	pas de défaut
2	14	- 3,4	- 0,0026	//
3	24	- 87,4	- 0,066	trous de ~ 100 μm

Tableau 3.4. Variation de masse d'un creuset siliciuré par Carbone Lorraine lors de l'oxydation en trois cycles successifs à 1550°C.

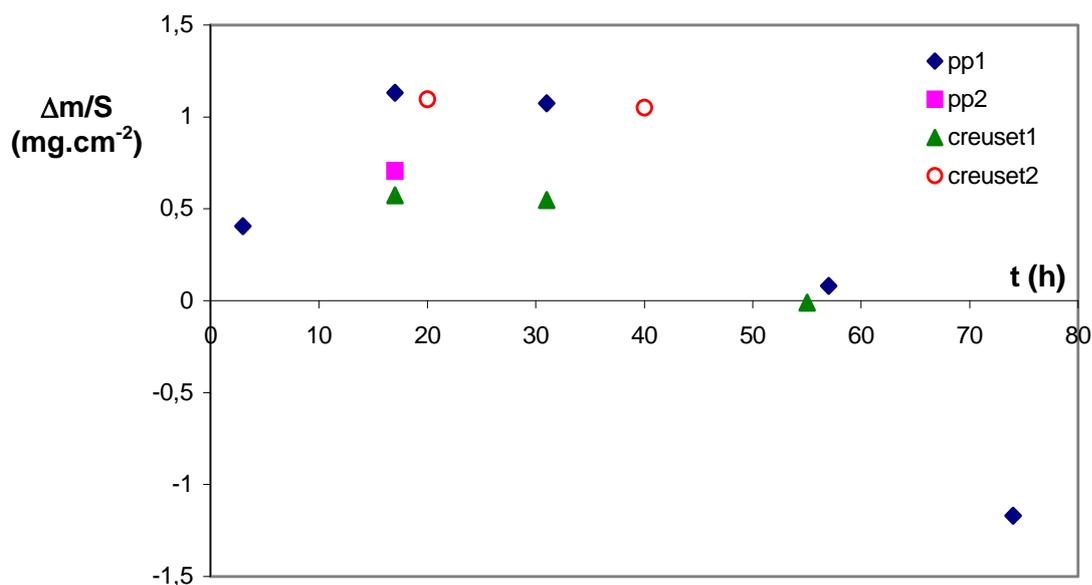


Figure 3.22. Variation de masse par unité d'aire du Gr(Si) en fonction du temps total d'oxydation à 1550°C. « pp » indique des échantillons parallélépipédiques.

La figure 3.23 présente de façon schématique les trois étapes successives d'oxydation mises en évidence sur les deux types d'échantillons siliciurés par voie liquide et gazeuse, tandis que le tableau 3.5 résume les résultats obtenus en termes de *durée de vie* du graphite siliciuré par immersion ou par voie gazeuse. Nous rappelons que nous avons défini la durée de vie comme étant le temps à partir duquel l'oxydation d'un échantillon atteint sa partie non-protégée, à savoir le graphite poreux non-infiltré (Fig3.23). Ces résultats montrent une durée de vie supérieure pour le graphite siliciuré par voie gazeuse. Ceci semble logique sachant que l'épaisseur de la couche extérieure de SiC est de 20-100 μm pour ce type de siliciuration et de seulement 5-25 μm pour la siliciuration par voie liquide (Fig3.6 et Fig3.8). Nous remarquons aussi qu'une augmentation de la température de 1550°C à 1600°C conduit à une détérioration importante de la résistance du matériau à l'oxydation puisque la durée de vie est alors diminuée d'un ordre de grandeur.

échantillon		$T_{\text{oxydation}}(^{\circ}\text{C})$	nombre de cycles	$t_{\text{total}} \text{ (h)}$	durée de vie (h)
forme	type de siliciuration				
parallélépipédique	voie liquide	1550	4	45	$\cong 45$
parallélépipédique	voie liquide	1550	4	45	$\cong 45$
parallélépipédique	voie gazeuse	1550	5	74	$\cong 74$
parallélépipédique	voie gazeuse	650-1600	5	40	$\cong 5 \text{ à } 1600^{\circ}\text{C}$
creuset	voie gazeuse	1550	3	55	> 55
creuset	voie gazeuse	1550	2	40	> 40

Tableau 3.5. Résumé des essais d'oxydation du graphite 2020 siliciuré (débit d'air sec 0,5 litre/minute).

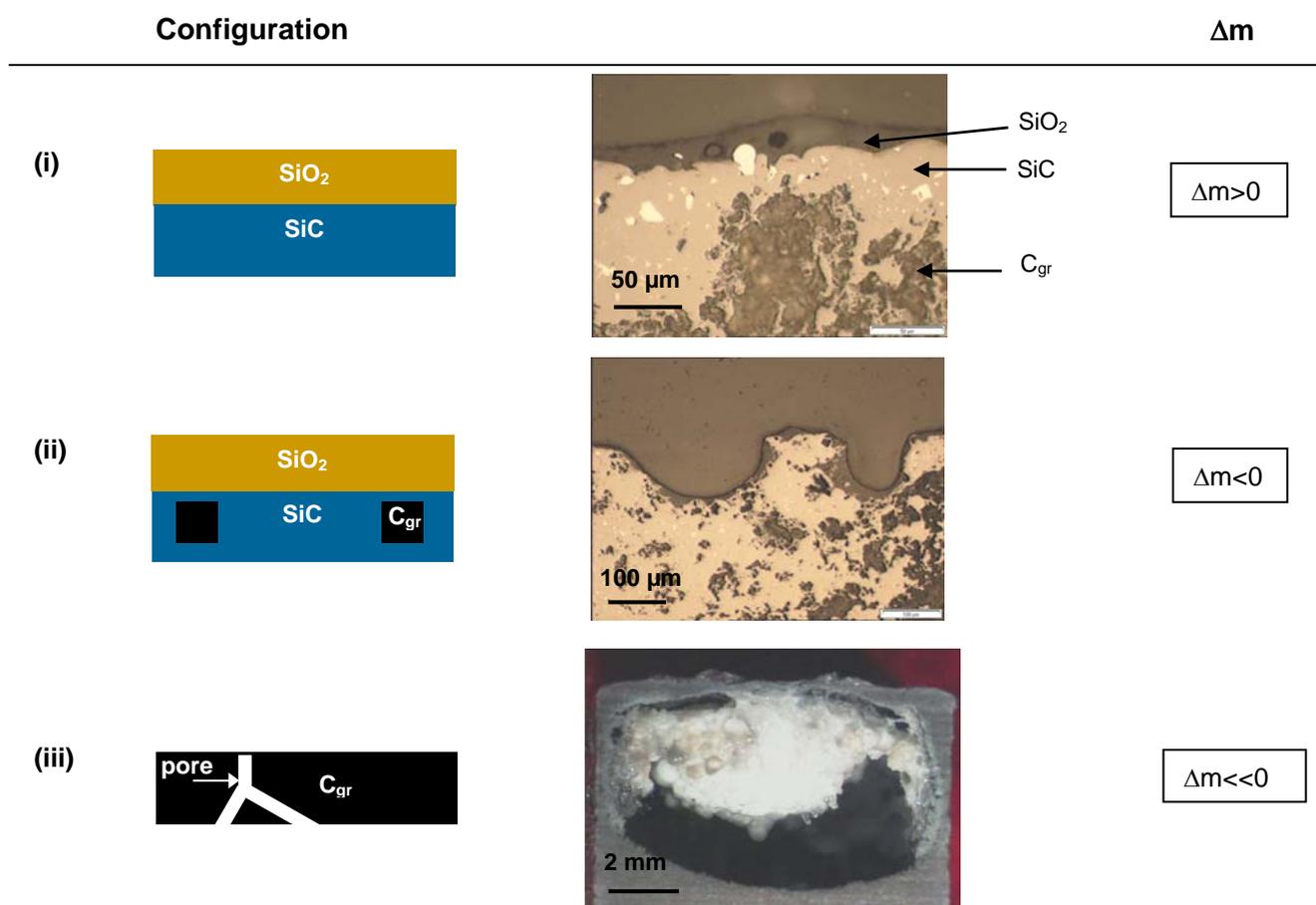


Figure 3.23. Trois étapes consécutives d'oxydation observées durant les cycles de chauffage : (i) interface silice/SiC dans la couche externe, (ii) zone composite (graphite-SiC), (iii) graphite poreux (zone non infiltrée). La première étape conduit à une prise de masse, la deuxième à une perte de masse mais limitée, enfin la dernière génère une perte de masse élevée. Images optiques.

3.2.3 Interprétation

L'interprétation de nos résultats sera faite en s'appuyant sur les nombreux travaux de la littérature consacrés à l'oxydation du carbure de silicium massif.

A- Transition oxydation passive – oxydation active

L'oxydation passive du carbure de silicium correspond à des conditions de température, de pression partielle d'oxygène P_{O_2} et de pression totale P_t conduisant à la présence sur la surface de SiC d'un film continu de silice. La continuation du processus d'oxydation suppose alors la diffusion de l'oxygène dans le film, sa réaction avec SiC à l'interface $SiO_{2(s)}/SiC_{(s)}$ et l'évacuation, par diffusion, des produits de cette réaction $SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$ (Fig3.24b). Par opposition, l'oxydation active (Fig3.24c) correspond à l'absence de couche passivante.

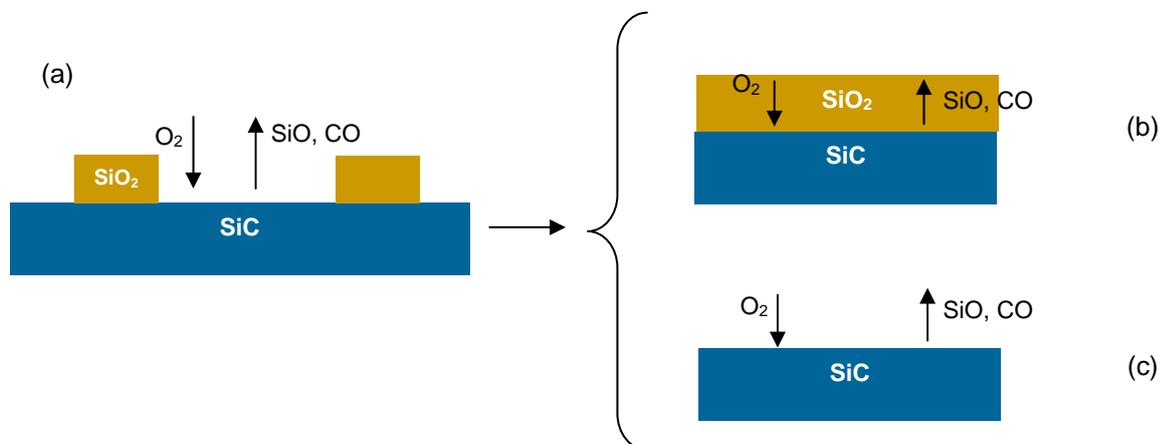


Figure 3.24. Présentation schématique de trois états de la surface de SiC oxydé correspondant à trois régimes d'oxydation. Régime transitoire actif-passif (a), régime passif (b) et régime actif (c).

La transition oxydation passive-oxydation active a été étudiée initialement pour le silicium solide. Nous décrivons cette transition en Annexe 6. Pour le carbure de silicium, cette transition sera discutée en considérant deux flux, le flux incident d'oxygène, fonction de $P_{O_2}^f$ dans le four, et le flux émis en oxygène sous la forme de deux espèces gazeuses $SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$. Ces espèces sont issues de la réaction :



La variance thermodynamique de cette réaction est égale à 2. Si la seule source de $\text{SiO}_{(g)}$ et $\text{CO}_{(g)}$ dans le système étudié est la réaction 3.4, nous aurons :

$$P_{\text{SiO}} = 3 \times P_{\text{CO}} \quad (3.5)$$

Dans ces conditions, l'équilibre 3.4 sera complètement défini si l'on fixe la température du système. La pression de $\text{SiO}_{(g)}$ à l'équilibre sera alors donnée par l'expression :

$$P_{\text{SiO}}^{\text{eq}} = \left[3 \times \exp\left(-\frac{\Delta G_0^4}{RT}\right) \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3.6)$$

où ΔG_0^4 est l'énergie standard de Gibbs de la réaction 3.4.

La pression d'oxygène à l'équilibre pourrait être calculée connaissant l'énergie standard de Gibbs de la réaction $\langle \text{SiO}_2 \rangle \rightarrow [\text{SiO}] + \frac{1}{2} [\text{O}_2]$ (Fig3.26).

Sous vide secondaire, c'est-à-dire en régime de transport en phase vapeur dit "thermomoléculaire", le flux d'oxygène émis par la surface (Fig3.24a) est donné par l'expression :

$$J_{\text{O}}^- = \alpha \left[\frac{P_{\text{SiO}}^{\text{eq}}}{(2\pi M_{\text{SiO}} RT)^{\frac{1}{2}}} + \frac{P_{\text{CO}}^{\text{eq}}}{(2\pi M_{\text{CO}} RT)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (3.7)$$

où α est un "coefficient de collage" qui prend en compte un écart éventuel du système par rapport à l'équilibre. Dans ce qui suit, α sera pris égal à 1 ce qui conduit au calcul de la valeur maximale du flux. Notons qu'aux températures proches ou supérieures à la température de fusion du silicium, où la mobilité atomique des espèces sur les surfaces solides devrait être élevée, l'approximation $\alpha = 1$ peut être considérée comme réaliste. En tenant compte de l'égalité 3.5, l'équation 3.7 devient :

$$J_{\text{O}}^- = \frac{P_{\text{SiO}}^{\text{eq}}}{(2\pi RT)^{\frac{1}{2}}} \times \left(\frac{1}{\sqrt{M_{\text{SiO}_2}}} + \frac{1}{3\sqrt{M_{\text{CO}}}} \right) \quad (3.8)$$

Par ailleurs, le flux incident d'oxygène est égal à :

$$J_{\text{O}}^+ = 2 \times \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{f}}}{(2\pi M_{\text{O}_2} RT)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.9)$$

où $P_{\text{O}_2}^{\text{f}}$ est la pression partielle d'oxygène dans le four. En comparant les expressions 3.8 et 3.9, nous déduisons la condition de transition d'oxydation active en oxydation passive sous vide secondaire :

$$P_{O_2}^f > (0,6) \times P_{SiO}^{eq} \rightarrow \text{oxydation passive} \quad (3.10)$$

Nous allons maintenant examiner comment le critère 3.10 se modifie si l'expérience a lieu sous flux d'un gaz neutre contenant de l'oxygène à la pression $P_{O_2}^f$ (Fig3.25).

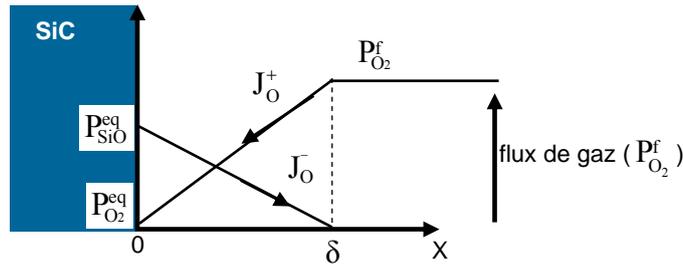


Figure 3.25. Schéma de la variation des pressions partielles de SiO et d'O₂ dans la couche limite de diffusion d'épaisseur δ à l'interface SiC/gaz.

Dans ce cas, le flux d'oxygène arrivant sur la surface du SiC par diffusion dans une couche limite d'épaisseur δ s'écrit :

$$J_O^+ = 2 \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{P_{O_2}^f - P_{O_2}^{eq}}{\delta} \quad (3.11)$$

où $P_{O_2}^{eq} \cong 0$ (voir Fig3.25). De même, le flux partant d'oxygène (flux de SiO et CO) est donné par l'expression :

$$J_O^- = \frac{D}{RT} \frac{1}{\delta} (P_{SiO}^{eq} + P_{CO}^{eq}) = \frac{4}{3} \frac{D}{RT} \frac{P_{SiO}^{eq}}{\delta} \quad (3.12)$$

où D est le coefficient de diffusion des espèces SiO et CO supposé égal. Pour la question discutée ici, la connaissance de δ n'est pas nécessaire, puisque ce qui intéresse est le rapport J^+/J^- . Par ailleurs, les valeurs de coefficient de diffusion des gaz biatomiques sont peu différentes ($D_{SiO}/D_{O_2} = 1,64$ [Jacobson, 1993]). Dans ces conditions, la condition pour la transition d'oxydation active en passive en régime diffusif s'écrit :

$$P_{O_2}^f > (1,1) \times P_{SiO}^{eq} \rightarrow \text{oxydation passive} \quad (3.13)$$

Les conditions 3.10 et 3.13 montrent que quel que soit le régime de transport, thermomoléculaire ou diffusif :

$$\text{si } P_{O_2}^f \gg P_{SiO}^{eq} \rightarrow \text{oxydation passive} \quad (3.14)$$

La figure 3.26 présente la variation en fonction de la température du logarithme décimal de $P_{\text{SiO}}^{\text{eq}}$, correspondant à l'équilibre 3.4 (expression 3.6), ainsi que de $P_{\text{O}_2}^{\text{eq}}$.

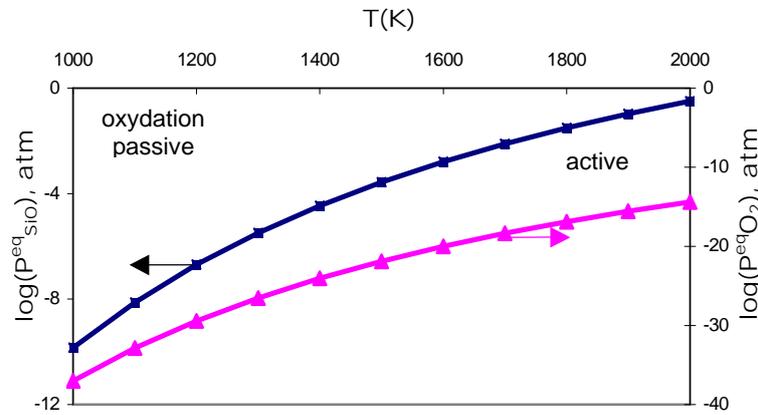


Figure 3.26. Variation en fonction de la température de la pression partielle du monoxyde de silicium et de la pression partielle de l'oxygène, à l'équilibre thermodynamique pour un système triphasé SiC/SiO₂/gaz.

Nos expériences d'oxydation ont été faites à 1823K, température pour laquelle le calcul donne $P_{\text{SiO}}^{\text{eq}} \cong 0,036$ atm. Cette valeur est à comparer avec la pression partielle d'oxygène de l'air utilisé, $P_{\text{O}_2}^f = 0,2$ atm. Nous constatons que ces valeurs vérifient bien l'inégalité 3.14.

Nos conditions $(T, P_{\text{O}_2}^f)$ sont donc celles d'une oxydation passive, mais elles sont proches des conditions de la transition passive \rightarrow active prévues par le calcul.

B- Cinétique d'épaississement du film d'oxyde

Bien qu'il n'y ait pas d'unanimité sur le processus limitant la croissance du film passif, l'article de revue de Jacobson [Jacobson, 1993] montre que la majorité des auteurs considère que le processus limitant est la diffusion de l'oxygène dans le film (Fig3.27).

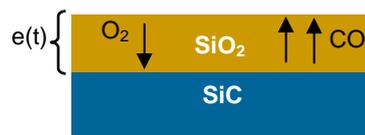


Figure 3.27 Schéma du SiC dans le régime passif.

Deux régimes de diffusion ont été mis en évidence, un régime à basse température et à faible énergie d'activation ($\cong 120 \text{ KJ.mole}^{-1}$) et un régime à haute température à énergie d'activation élevée ($\cong 300 \text{ KJ.mole}^{-1}$) (Fig3.28).

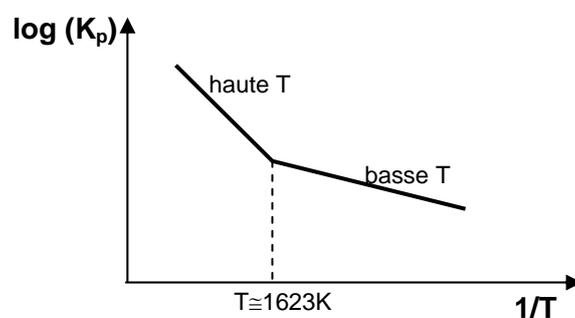


Figure 3.28. Variation du logarithme de la constante parabolique en fonction de $1/T$ (schématique).

A basse température ($T < 1623\text{K}$), l'espèce diffusant est l'oxygène moléculaire et la constante K_p de la loi parabolique d'épaississement

$$e^2 = K_p \times t \quad (3.15)$$

est proportionnelle à $P_{\text{O}_2}^f$. A $T > 1623\text{K}$, l'oxygène diffuse sous forme ionique et dans ce cas l'on montre que K_p ne dépend que très faiblement de $P_{\text{O}_2}^f$, en accord avec les résultats expérimentaux [Zheng et al., 1990 ; Kofstad, 1966]. Nous allons maintenant comparer les résultats de nos expériences d'oxydation avec ceux de la littérature donnés sous la forme de droites $\log (K_p) = f(1/T)$ (Fig3.29).

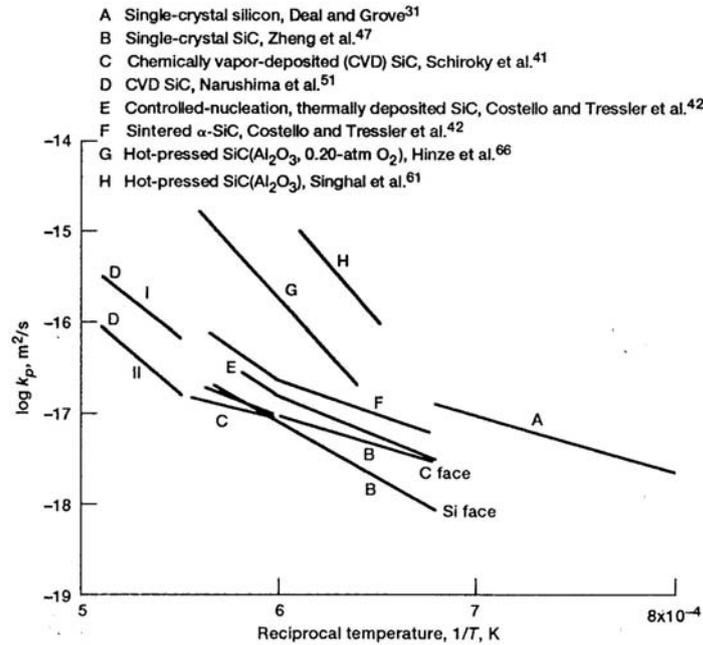
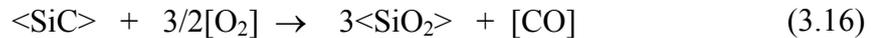


Figure 3.29. Résultats de la littérature pour la constante parabolique K_p , cités dans la revue de Jacobson [Jacobson, 1993].

Pour cela, nous devons transformer la prise de masse Δm que nous avons mesurée en épaisseur de la couche d'oxyde formée. Nous rappelons que la réaction d'oxydation



conduit à une augmentation de la masse de l'échantillon de 20 g par mole de SiC transformé. Sachant que la surface totale d'un échantillon parallélépipédique S est égale à 1600 mm^2 et que la densité de la silice ρ_{SiO_2} est $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$, nous pouvons calculer l'épaisseur de la silice formée sur l'échantillon :

$$e_{SiO_2} = \frac{\Delta m}{\rho_{SiO_2} \times S} \cdot \frac{M_{SiO_2}}{20} \quad (3.17)$$

où M_{SiO_2} est la masse molaire de la silice (60 g.mol^{-1}).

Sur la figure 3.30, nous avons porté les valeurs de e obtenues dans le domaine de l'oxydation passive ($t \leq 20h$) pour deux expériences réalisées à $1550^\circ C$ avec des échantillons parallélépipédiques. Pour la première de ces expériences, nous donnons deux valeurs de e , pour 3 h et pour 17 h (qui est la somme du temps de deux cycles de 3 h et 14 h). La deuxième expérience a consisté en un seul cycle de 17 h. Les valeurs de e pour un temps total de 17 h diffèrent de près de 50%. Nous nous sommes demandés si cette différence était due au cyclage.

En effet, le cyclage peut créer lors du refroidissement des défauts dans le film passif dus aux contraintes thermomécaniques.

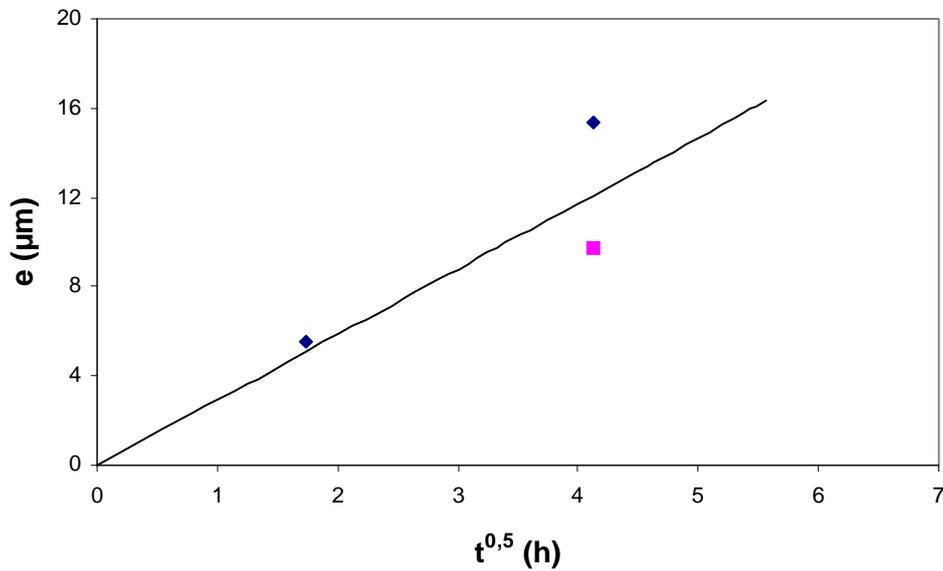


Figure 3.30. Evaluation de la cinétique d'épaississement de la couche de silice dans nos expériences réalisées à 1550°C.

L'effet du cyclage thermique sur la résistance à l'oxydation du SiC a été étudié par Opila [Opila et al., 1993] qui montre que les résultats d'une expérience avec des cycles de 5 heures sont les mêmes que les résultats d'une expérience isotherme (Fig3.31). Cette discussion montre que l'écart entre les points expérimentaux observé pour $t = 17\text{h}$ (2 cycles) et $t = 17\text{h}$ (1 cycle) résulte de la dispersion des résultats et non pas d'un effet du cyclage.

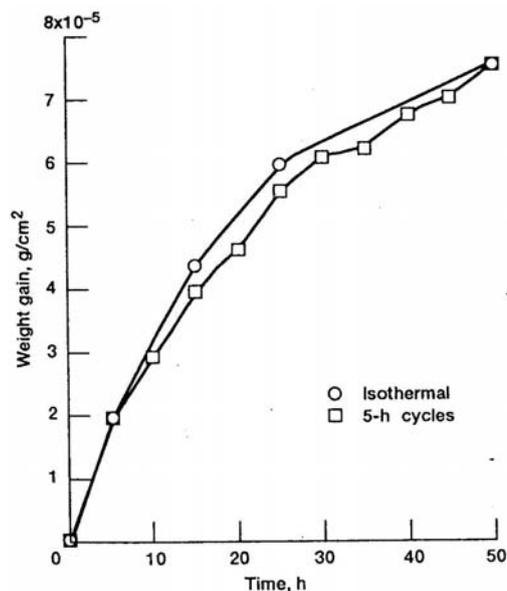


Figure 3.31. Prise de masse du SiC fritté lors d'une oxydation avec des cycles de 5h et d'une oxydation isotherme à 1500°C [Opila et al, 1993].

La pente de la droite de la figure 3.30 donne pour K_p la valeur de $2,4 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur se situe entre les valeurs extrêmes de la littérature (Fig3.29), 5×10^{-17} à $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, mesurées pour différents type de SiC (fritté, CVD, ou encore SiC monocristallin) dans le domaine des températures élevées.

En utilisant notre valeur de K_p , nous avons calculé le temps critique (t^*) pour consommer tout le SiC de la couche externe. Pour cela, nous avons pris pour e_{SiC} la valeur de 20 μm qui est la valeur minimale de la couche externe pour le graphite siliciuré par voie gazeuse (voir paragraphe 3.1.2). Sachant qu'une couche d'un micron de SiC qui réagit avec l'oxygène conduit à la formation de $V_m(\text{SiO}_2)/V_m(\text{SiC}) = 2,2 \mu\text{m}$ de silice (V_m étant le volume molaire), alors 20 microns de SiC transformés complètement en silice conduiraient à une couche de 44 microns. En introduisant cette valeur dans l'équation $e^2 = K_p \times t$ avec $K_p = 2,4 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, nous trouvons $t^* = 224\text{h}$. Ce temps est bien supérieur au temps de 30h qui correspond expérimentalement à la diminution de $\Delta m/S$ (Fig3.21).

Ce décalage entre les valeurs expérimentale et théorique montre qu'aux temps longs, d'autres processus interviennent, qui sont à l'origine de ces pertes de masse précoces. Nous allons considérer successivement la volatilisation de la silice et sa réduction par le SiC sous-jacent (Fig3.32).

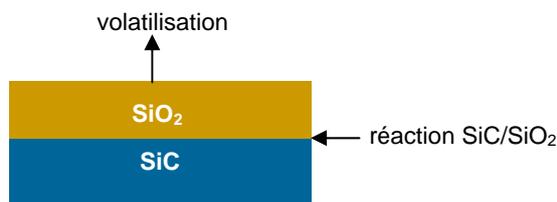
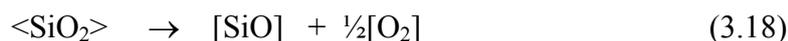


Figure 3.32. Schéma du SiC dans le régime passif.

C- Dégradation du film passif

C.1- Volatilisation de la silice

La volatilisation peut avoir lieu, pour l'essentiel, par l'intermédiaire de deux réactions :



En régime thermomoléculaire, le flux d'évaporation s'écrit

$$J_{\text{ev}} = \frac{1}{V_m} \frac{de}{dt} = - \frac{P_{\text{SiO}_x}^{\text{eq}}}{(2\pi M_{\text{SiO}_x} RT)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.20)$$

tandis qu'en régime diffusif

$$J_{\text{ev}} = \frac{1}{V_m} \frac{de}{dt} = - \frac{D_{\text{SiO}_x}}{RT} \frac{P_{\text{SiO}_x}^{\text{eq}}}{\delta} \quad (3.21)$$

où V_m est le volume molaire de la silice ($V_m = 27,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$). D_{SiO_x} représente ici le coefficient de diffusion en phase vapeur de l'espèce SiO_x ($\text{SiO}_{2(\text{g})}$ ou $\text{SiO}_{(\text{g})}$) et δ est l'épaisseur de la couche limite de diffusion dont la valeur, évaluée en Annexe 7, est de 4,3 mm.

La figure 3.33 présente la variation en fonction de la température du logarithme décimal de la pression d'équilibre des espèces $\text{SiO}_{2(\text{g})}$ et $\text{SiO}_{(\text{g})}$. Comme le montrent les réactions 3.18 et 3.19, seule la valeur de $P_{\text{SiO}}^{\text{eq}}$ dépend de la pression partielle en oxygène du four, $P_{\text{O}_2}^f$. Aussi, pour cette espèce, nous donnons les courbes pour trois valeurs différentes de $P_{\text{O}_2}^f$.

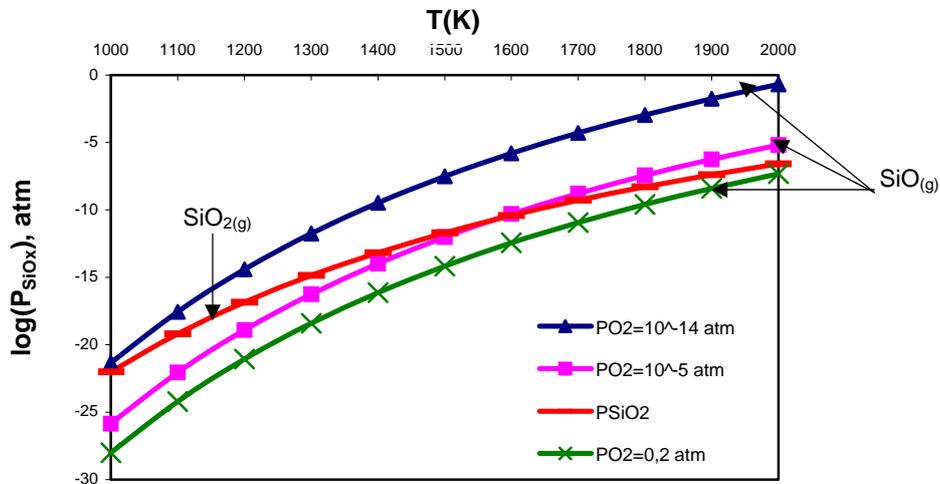


Figure 3.33. Variation, en fonction de la température, de la pression partielle d'équilibre des espèces $\text{SiO}_{2(g)}$ et $\text{SiO}_{(g)}$ issues de la volatilisation de la silice. Celle de $\text{SiO}_{(g)}$ est donnée pour trois pressions partielles d'oxygène typiques d'un vide secondaire (10^{-14} atm), d'un gaz neutre (10^{-5} atm) et de l'air (0,2 atm).

Le tableau 3.7 résume les résultats d'érosion Δe pour $t = 100\text{h}$ à deux températures, 1850K et 1700K. Sous air ($P_{\text{O}_2}^f = 0,2$ atm), l'espèce gazeuse majoritaire est la silice gazeuse. Dans ce cas, la vitesse d'érosion de la couche de silice est négligeable quelle que soit la température. Il en est de même pour une expérience réalisée dans un four où le gaz porteur est un gaz neutre à $P_{\text{O}_2}^f = 10^{-5}$ atm. Mais quand on travaille à faible $P_{\text{O}_2}^f$ (valeur typique d'un vide secondaire), les vitesses d'érosion sont élevées (de l'ordre de $0,3 \text{ mm.s}^{-1}$ à 1850K et de $2 \mu\text{m.s}^{-1}$ à 1700K) et l'on peut considérer qu'à ces températures et $P_{\text{O}_2}^f$, la silice n'est pas stable et l'oxydation du SiC est du type actif. Ce résultat signifie aussi qu'à ces faibles valeurs de $P_{\text{O}_2}^f$, des couches de silice formées sur SiC dans le domaine des basses températures seront rapidement évaporées à plus haute température.

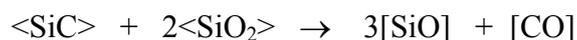
P _{o₂} ^f (atm)	régime de transport	1850 K			1700 K		
		espèce majoritaire	P _{SiOx} (atm)	Δe (100h) nm	espèce majoritaire	P _{SiOx} (atm)	Δe (100h) nm
0,2	diffusif	SiO ₂ (g)	1,86×10 ⁻⁸	44	SiO ₂ (g)	4,79×10 ⁻¹⁰	1,24
10 ⁻⁵	diffusif	SiO(g)	2,57×10 ⁻⁷	600	SiO(g)	1,38×10 ⁻⁹	3,57
10 ⁻¹⁴	diffusif	SiO(g)	8,9×10 ⁻³	1,8×10 ⁷	SiO(g)	4,79×10 ⁻⁵	1,1×10 ⁵
10 ⁻¹⁴	Thermomoléculaire	SiO(g)	8,9×10 ⁻³	1,33×10 ¹¹	SiO(g)	4,79×10 ⁻⁵	0,75×10 ⁹

Tableau 3.7. Ce tableau présente l'épaisseur d'érosion (Δe) à deux températures (1850K et 1700K) pour différentes pressions d'oxygène dans le four.

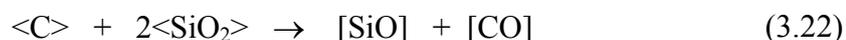
En conclusion, concernant la résistance à l'oxydation du graphite siliciuré sous air à 1550°C, la volatilisation de la silice a un effet négligeable sur la dégradation du film passif, et n'est pas à l'origine des pertes de masse observées pour t > 30h (Fig3.21).

C.2- Réaction entre la silice et le SiC

La silice formée à l'interface peut être réduite par SiC suivant la réaction suivante qui est la même que la réaction 3.4 :



En réalité, on doit prendre aussi en compte la réaction 3.22 entre la silice et le carbone et ceci même quand il n'y a pas de contact direct entre la silice et une particule de graphite :



En effet, compte tenu des faibles distances qui séparent la couche de silice et les particules de graphite situées dans la zone infiltrée (Fig3.35), le carbure de silicium peut être considéré en équilibre thermodynamique avec le graphite (voir diagramme de phases, paragraphe 1.3.1). Ce point est important parce que, comme le montrent les courbes calculées sur la figure 3.34, la réaction entre le carbone et la silice conduit à une augmentation limitée mais significative (d'un facteur 4) de la pression de gaz par rapport à la réaction entre SiC_(s) et SiO_{2(s)}. Dans nos expériences, la réaction interfaciale est mise en évidence par la formation de nombreuses bulles dans la couche de silice (Fig3.35).

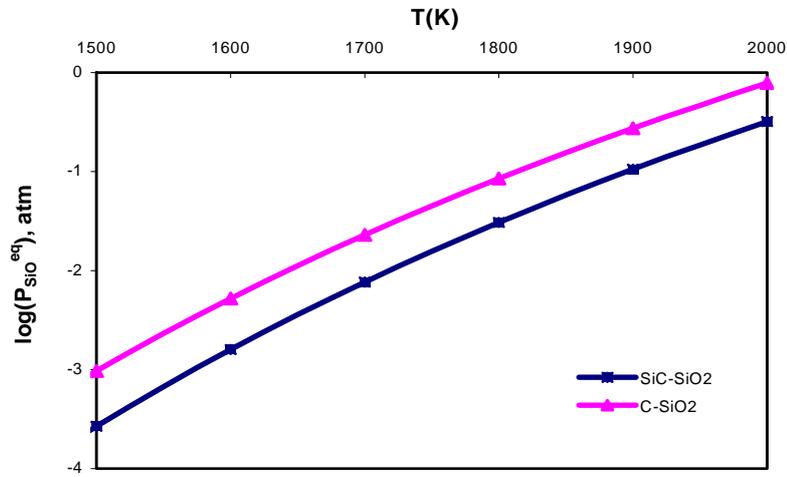


Figure 3.34. Comparaison de la pression d'équilibre du monoxyde de silicium obtenue pour le système triphasé SiC-SiO₂-SiO et le système C-SiO₂-SiO.

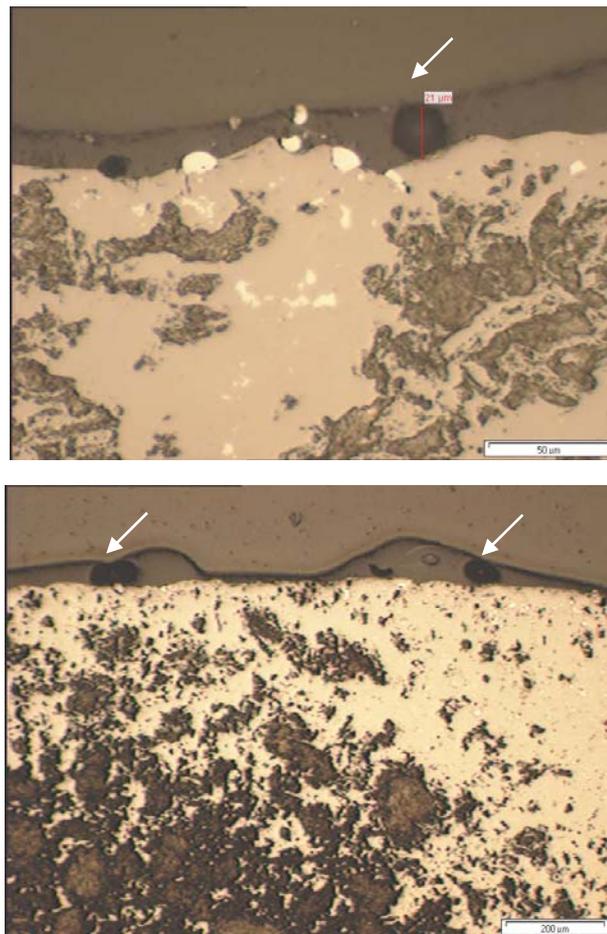


Figure 3.35. Formation de bulles (indiquées par des flèches blanches) dans la couche de silice à 1550°C sous air. Images optiques.

De ce qui précède, nous concluons que le comportement du graphite siliciuré sous air à 1550°C est dicté par deux réactions antagonistes qui ont lieu à l'interface SiO₂/SiC :

- (i) l'oxydation passive du SiC, accompagnée par une prise de masse de l'échantillon. Sa vitesse, limitée par la diffusion de l'oxygène dans le film passif, diminue fortement en fonction du temps ($\frac{de}{dt} \approx \frac{1}{e(t)}$). Notons que quand $t \rightarrow 0$, l'épaisseur de la couche tends aussi vers zéro, et la vitesse de croissance tend vers une limite supérieure déterminée par la diffusion de l'oxygène dans la couche limite gazeuse (droite B, Fig3.36).
- (ii) la réaction de réduction de SiO₂ par le SiC saturé en carbone (droite C, Fig3.36) qui est accompagnée par une perte de masse.

Aux temps courts, le processus prédominant est l'oxydation de SiC tandis que pour $t > t^*$, le processus prédominant est la réduction de la silice par le carbone (Fig3.37). D'après nos résultats (Fig3.21), t^* se situe entre 20h et 30h.

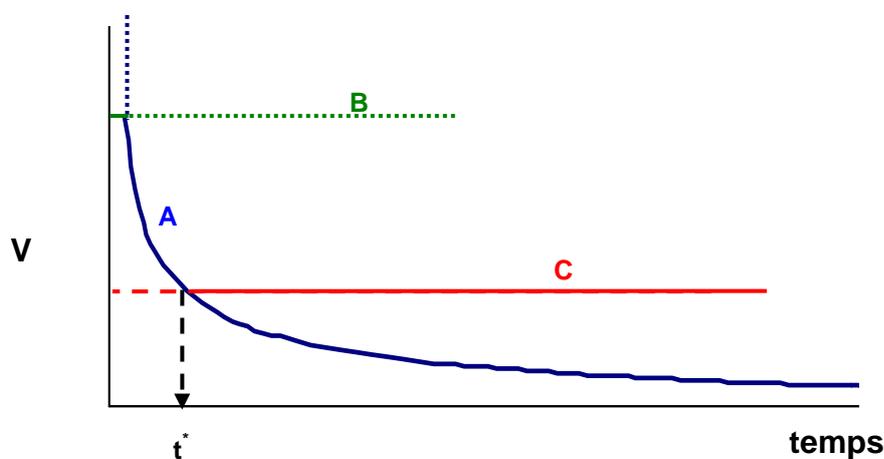


Figure 3.36. Comportement du graphite siliciuré sous air à 1550°C (schématique). A : vitesse de croissance de la couche passive en fonction du temps, B : vitesse de croissance initiale de SiO₂ limitée par le flux de diffusion de l'oxygène dans le gaz, C : vitesse de réduction de la silice à l'interface SiO₂-SiC saturé en carbone.

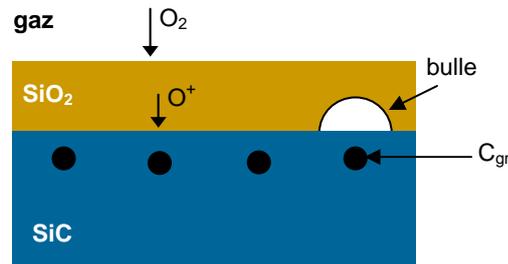


Figure 3.37. A l'interface SiO_2/SiC deux réactions antagonistes ont lieu : L'oxydation du SiC par l'oxygène diffusant à partir de la phase vapeur et la réduction de la silice par le graphite avoisinant. Quand la réduction devient prépondérante ($t > t'$) l'accumulation de SiO et CO à l'interface conduit à la formations de bulles.

Dans la suite, nous ferons deux remarques concernant la formation de bulles et leur effet sur l'oxydation du matériau :

(i) La présence de bulles témoigne de l'accumulation à l'interface SiO_2/SiC des espèces issues de la réaction 3.22 et ceci à une pression totale supérieure à la pression extérieure de 1 bar :

$$P_{\text{SiO}}^{\text{eq}} + P_{\text{CO}}^{\text{eq}} = 2P_{\text{SiO}}^{\text{eq}} > 1 \text{ atm} \quad (3.24)$$

L'examen de la courbe calculée $P_{\text{SiO}}^{\text{eq}}(T)$ de la figure 3.34 pour l'équilibre 3.22 montre que la condition 3.24 est satisfaite seulement à partir de 1950K tandis qu'expérimentalement nous avons bien observé la formation de bulles dès 1823K. Nous attribuons ce désaccord entre le calcul et l'expérience à l'incertitude sur les valeurs des grandeurs thermodynamiques utilisées dans nos calculs. En effet, des courbes calculées en utilisant d'autres bases de données conduisent à $2P_{\text{SiO}}^{\text{eq}} = 1 \text{ atm}$ pour une température de 1800K [Goto et al., 2002 ; Jacobson, 1993] (Fig3.38). Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que d'autres auteurs (voir par exemple [Schirocky et al., 1986]) ont observé la formation de bulles à des températures proches de 1550°C pour du SiC saturé en carbone obtenu par CVD.

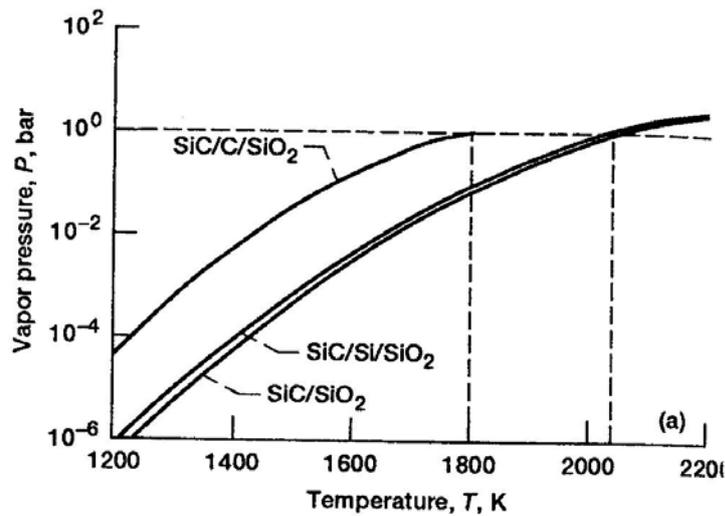


Figure 3.38. Pression totale des produits de la réaction à différentes interfaces (SiC/SiO_2 , SiC/Si/SiO_2 , SiC/C/SiO_2) en fonction de la température [Jacobson, 1993].

(ii) La formation des bulles n'est pas seulement un révélateur de la réduction de la silice à l'interface SiO_2/SiC . Elle peut aussi contribuer à la consommation de la zone siliciurée en mettant directement en contact, en certains points "faibles" du revêtement, l'air avec une particule de graphite. Ceci conduira à la combustion totale de cette particule comme illustré par le schéma de la figure 3.39. Si la bulle est formée à l'interface SiO_2/SiC , nous aurons alors de nouveau un processus d'oxydation passive du SiC suivi d'un processus de formation de bulles et ainsi de suite.



Figure 3.39. Les bulles mettent l'air en contact direct soit avec une particule de graphite (A), soit avec du SiC (B). Dans le premier cas, il y aura combustion du graphite tandis que dans l'autre la couche de silice se cicatrisera.

3.3 Corrosion du graphite par Si liquide

Nous étudions ici la réactivité entre le graphite siliciuré et non siliciuré et le Si fondu. Comme nous l'avons précisé dans l'introduction de ce chapitre, les expériences réalisées dans cette partie diffèrent des expériences de goutte posée sur deux points. Tout d'abord les essais de corrosion mettent en œuvre des quantités de liquide élevées par rapport au solide, puis ils font intervenir des gradients de température. Sur ces deux points, les essais de corrosion se rapprochent des conditions qui existent dans les opérations d'élaboration du silicium photovoltaïque.

3.3.1 Corrosion par Si sous-saturé en C

La première expérience réalisée dans le four "Béatrice" (voir paragraphe 3.1.1) a consisté à immerger à 1550°C pendant un temps très court (1 minute) une pièce de graphite nu 2020. Le silicium utilisé est de grande pureté (quelques ppb de C) ; il est par conséquent sous-saturé en carbone. Pour éviter toute pollution en carbone provenant du creuset, la fusion du silicium a eu lieu dans un creuset de silice revêtu par une couche de nitrure de silicium. Seule la partie inférieure de la pièce est immergée (quelques millimètres), la partie supérieure et la tige restant en dehors du bain. Ceci permet de diminuer encore le rapport surface de graphite immergé sur volume de Si liquide. L'atmosphère utilisée est une pression statique ($P \cong 1,1$ atm) d'argon de pureté commerciale (argon contenant quelques ppm d'oxygène et d'eau). Après retour à la température ambiante, nous avons caractérisé la partie immergée de la surface de la pièce de graphite mais aussi la surface libre du silicium solidifié ainsi que l'interface Si/creuset (le lingot de Si a pu être démoulé).

On voit sur la figure 3.40, que même après une minute, une couche de SiC de plusieurs microns a été formée sur le graphite (Fig3.40a). Par ailleurs à l'interface Si/creuset, aussi bien au fond du creuset que sur ses parois latérales, nous avons observé des cristaux discrets de carbure de silicium (Fig3.40b). Leur forme et leur dimension, quelques dizaines de microns, indiquent clairement qu'ils se sont formés à la température de l'expérience et non pas au cours du refroidissement. Sur la surface libre du silicium, ces cristaux forment même une couche continue (Fig3.40c). Dans cette couche, on observe la présence de particules d'une deuxième phase, en gris foncé. La microanalyse X montre que cette phase est constituée de silicium et

d'azote. Il s'agit donc de nitrure de silicium qui provient, de toute évidence, du revêtement du creuset.

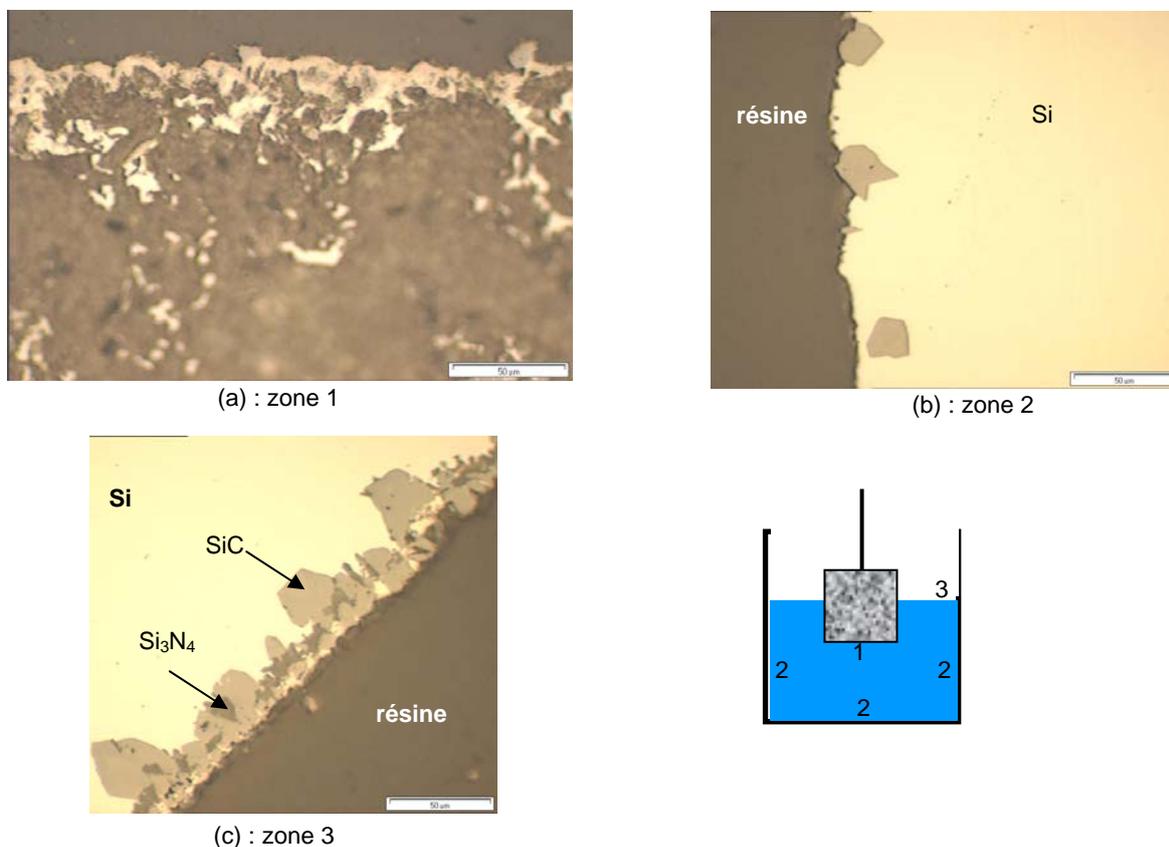


Figure 3.40. Expérience de corrosion du graphite nu par le silicium sous-saturé pendant un temps de contact d'une minute. On observe la formation : d'une couche continue de SiC sur la surface de la partie immergée de l'échantillon de graphite (a), de cristaux discrets à l'interface Si/creuset (b), et d'une couche continue de SiC sur la surface libre Si/Ar (c). Dans cette couche, on trouve des inclusions de nitrure de silicium. Images optiques.

Une hypothèse est que les cristaux de surface de SiC proviennent du carbone fourni par l'atmosphère du four. En effet, l'activité du carbone dans le four "Béatrice" est élevée puisqu'aussi bien le susceptible que les isolants de ce four sont en graphite. Ce carbone peut transiter par la phase vapeur sous la forme de monoxyde de carbone formé avec l'oxygène contenu dans l'argon (quelques ppm). Le SiC peut alors se former par la réaction :



En utilisant les données de la référence JANAF, nous trouvons pour cette réaction à 1700K qu'à l'équilibre $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}} \cong 19$.

Pour vérifier l'hypothèse d'une pollution par la phase vapeur, nous avons répété la même expérience que précédemment mais sans immerger le graphite dans le bain. La seule source

de carbone est, dans ce cas, le carbone venant de l'atmosphère du four. Les micrographies de la figure 3.41 montrent la formation de cristaux discrets de SiC sur les parois latérales et au fond du creuset, et la formation d'une couche continue sur la surface du silicium près du creuset. Il est donc clair que tous ces cristaux sont dus au carbone provenant du four.

Nous concluons que le four "Béatrice" (mais aussi le four du même type "Visco") ne permet pas d'étudier sous atmosphère d'argon, l'interaction entre le graphite et le Si sous-saturé en carbone. Compte tenu de cette conclusion, les expériences suivantes ont porté sur l'effet du gradient de température.

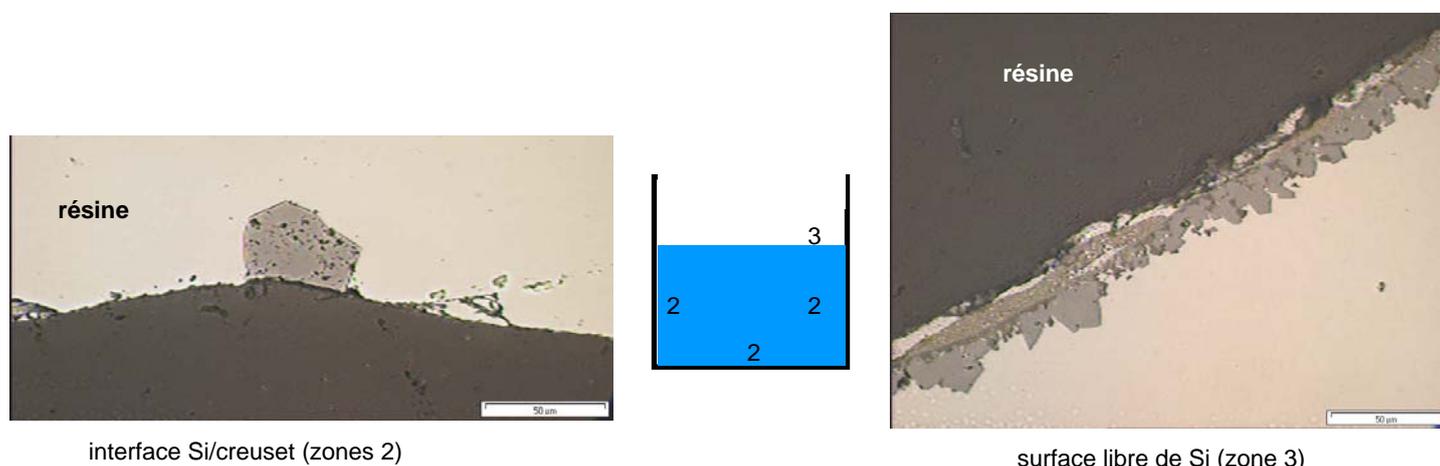


Figure 3.41. Cette expérience est identique à la précédente (Fig3.40), sauf qu'ici il n'y a pas eu immersion de la pièce de graphite. On observe la formation : de cristaux discrets à l'interface Si/creuset (à gauche), et d'une couche continue de SiC sur la surface libre de Si (à droite). Images optiques.

3.3.2 Corrosion par Si sous gradient de température

Ces expériences n'ont pas nécessité l'emploi d'un dispositif spécifique (four à gradient de température imposé par exemple). En effet, pendant nos expériences d'élaboration par immersion de Gr(Si), nous avons constaté que des gradients de température faibles mais significatifs existaient dans la partie "isotherme" du four "Béatrice". Pour mesurer ce gradient, nous avons, dans une expérience dédiée, remplacé dans le dispositif de ce four la tige portant l'échantillon par un tube de graphite fermé dans sa partie inférieure dans lequel nous avons introduit un thermocouple platine-platine 10% rhodium et nous avons déplacé le tube le long

d'un axe vertical. Pour une température de palier de 1500°C, nous avons trouvé, en moyenne, un gradient de 3°/cm, soit pour une hauteur de liquide de 3 cm une différence d'une dizaine de degrés entre la surface du liquide et le fond du creuset (des mesures de températures effectuées dans un creuset de Gr(Si) rempli de Si liquide ont confirmé cette valeur de 10°).

Une première expérience a été réalisée à 1500°C en immergeant une pièce de graphite nu 2020 dans du Si liquide contenu dans un creuset en C_v. Etant donné la pollution du Si en C par la phase vapeur (pendant l'homogénéisation du bain) mais aussi par le creuset, on peut raisonnablement penser que lors de l'immersion le silicium était saturé en carbone. Pour compenser la faible valeur du gradient de température (on peut penser que dans l'élaboration du Si il existe des gradients de température bien plus élevés), nous avons utilisé des temps d'interaction silicium-graphite longs (6 heures dans cette expérience). L'examen de l'interface dans les parties supérieure et inférieure de la pièce met en évidence des différences significatives de morphologie (Fig3.42) : en haut, la couche réactionnelle est comparativement mince et peu facettée tandis qu'en bas, elle est plus épaisse (d'un facteur 2) et plus facettée (morphologie de croissance). Notons qu'à 1500°C, une différence de température à l'interface SiC/Si de 10° correspond à une variation de solubilité du C dans Si de seulement 40 ppm at. Mais l'effet de cette faible variation devient significatif parce que la durée de l'expérience est longue.

Haut

|

bas

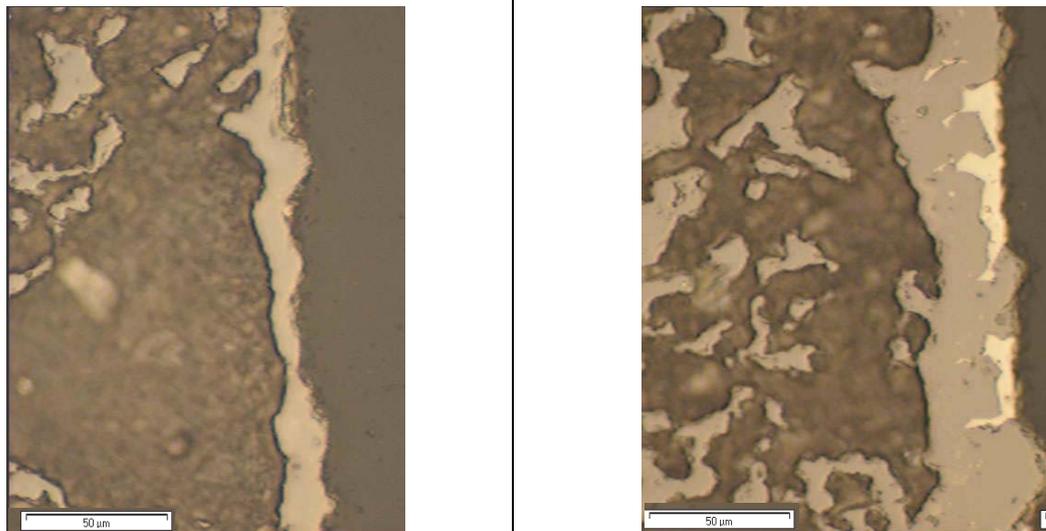


Figure 3.42. Microstructure de la couche réactionnelle en haut de l'échantillon et en bas après 6h à 1500°C. Le film jaune sur la micrographie prise "en bas" est dû à une couche d'épaisseur micrométrique de Si liquide retenue sur la surface rugueuse du graphite siliciuré lors de l'émersion. Images optiques.

L'expérience suivante a été réalisée en utilisant un creuset de graphite préalablement siliciuré par voie gazeuse. Le creuset a été partiellement rempli de silicium et maintenu à 1500°C pendant 7 heures. Après solidification, l'ensemble creuset + lingot a été découpé perpendiculairement à la surface libre de silicium. Cette façon de procéder permet de caractériser à la fois l'interface Gr(Si)/Si et de vérifier l'existence, éventuellement, d'une pollution de Si par des cristaux de SiC. Les observations, illustrées sur la figure 3.43, ont tout d'abord permis de vérifier que le revêtement de SiC reste stable au contact de Si fondu. Par ailleurs, le même phénomène de dissolution (en haut) et de précipitation (en bas) est observé (Fig3.43). Nous remarquons en particulier la formation dans la partie "froide" de plusieurs dendrites facettées de SiC poussant vers le centre du liquide. Certains de ces cristaux sont détachés du creuset en polluant le silicium (des cristaux similaires devaient sans doute exister aussi dans l'expérience précédente mais ils ont dû rester dans le lingot de Si que nous n'avons pas exploré).

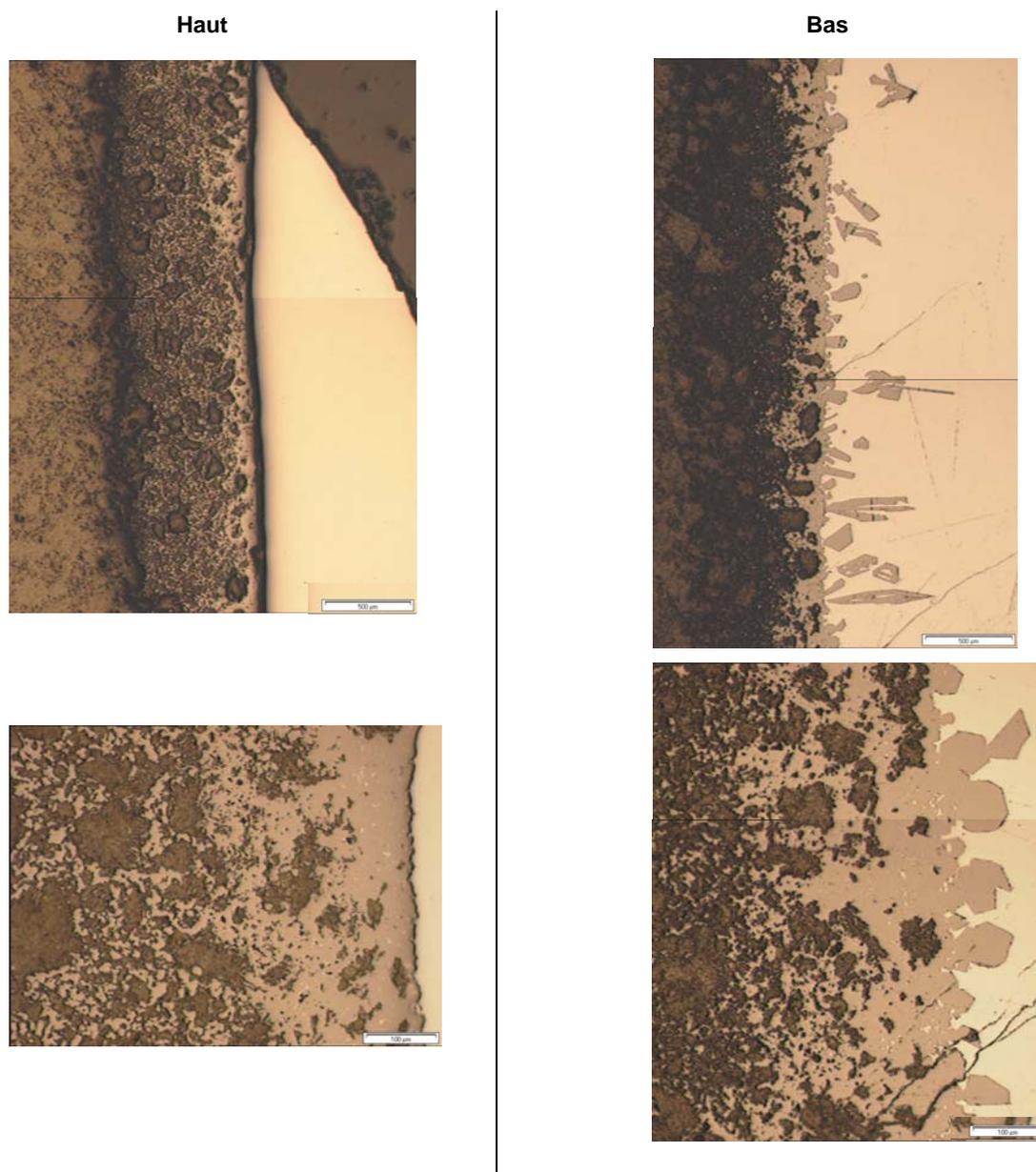


Figure 3.43. Images des parois d'un creuset de graphite siliciuré par voie gazeuse après contact avec du Si à 1500°C pendant 7h. Nous observons de nouveau une microstructure typique d'un processus de dissolution (en haut) et de croissance (en bas).

Une deuxième expérience du même type a été faite avec un creuset en C_v soumis à deux cycles d'interaction avec Si liquide de 6 heures chacun. La micrographie (Fig3.44a) concerne une partie du creuset près de la surface libre du silicium. Le point A marqué par une corrosion du creuset sur une distance d'environ 100 μm correspond à la position de la ligne triple [creuset-Si fondu-gaz] pendant le deuxième cycle de 6 heures. Cette corrosion du creuset n'est pas due à une nette dissolution du creuset dans le silicium sous-saturé parce que, comme nous l'avons démontré précédemment, le silicium se sature rapidement en carbone provenant de la phase vapeur. La corrosion observée correspond donc à un transfert de carbone du haut

vers le bas du creuset. Ceci est cohérent avec la forme de l'interface SiC/bain, non-facettée dans la partie haute (Fig3.44b) et bien facettée dans la partie inférieure du creuset (Fig3.44c et d).

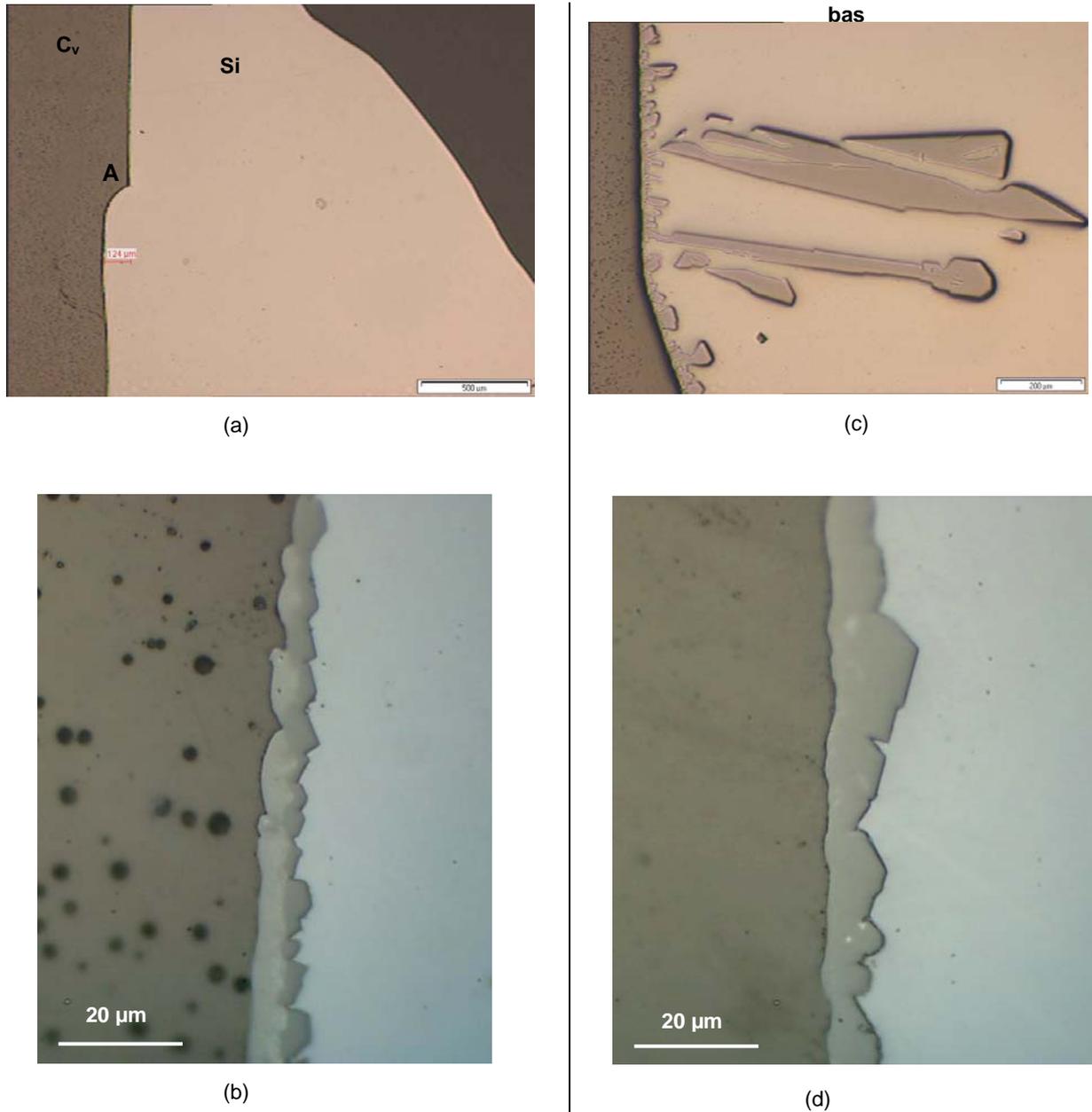


Figure 3.44. Images des parois d'un creuset de carbone vitreux après contact avec du Si à 1500°C pendant 2 cycles de 6 h chacun. Images optiques.

Conclusions

Dans ce chapitre nous avons présenté et interprété nos résultats sur la résistance à l'oxydation et à la corrosion par le silicium liquide du graphite siliciuré.

Le graphite a été siliciuré par deux voies, une voie gazeuse (Carbone Lorraine) et une voie liquide (nous-même). Dans les deux cas, on obtient un matériau constitué de trois zones, une couche externe contenant essentiellement du carbure de silicium (quelques dizaines de microns), une zone dense de composite SiC/graphite (quelques centaines de microns) et enfin du graphite poreux (non-infiltré).

L'oxydation du graphite siliciuré a été étudiée essentiellement à 1550°C sous flux d'air, en mesurant la variation de masse Δm des échantillons pendant des cycles de quelques heures à une vingtaine d'heures chacun.

Nous avons mis en évidence trois régimes successifs : (i) une prise de masse du type parabolique, correspondant à la formation d'un film passif de silice sur le carbure de silicium de la couche externe, puis (ii) une perte de masse modérée correspondant à l'oxydation de la zone composite (en particulier à la combustion du graphite de cette zone), et enfin (iii) une perte de masse importante quand l'oxydation atteint la zone non infiltrée où une oxydation rapide a lieu par diffusion de l'oxygène dans la porosité ouverte du graphite.

Sur le plan des mécanismes, nous avons montré que le comportement du carbure de silicium (de la couche externe ou du SiC de la zone composite) résultait de deux réactions antagonistes ayant lieu à l'interface SiO_2/SiC : l'oxydation du SiC par l'oxygène diffusant dans SiO_2 à partir de l'air (réaction prépondérante aux faibles épaisseurs de silice, c'est-à-dire aux temps courts) et la réduction de la silice par le carbure de silicium ou encore par le graphite voisin (réaction l'emportant aux épaisseurs élevées, c'est-à-dire aux temps longs).

Sur la plan pratique, les meilleurs résultats, en termes de "durée de vie" (que nous avons définie comme étant le temps pour que l'oxydation atteigne la partie poreuse du matériau) ont été obtenus avec du graphite siliciuré par voie gazeuse qui conduit à une couche externe plus épaisse (d'un facteur 5) que la siliciuration par voie liquide. D'autre part, nous avons montré l'extrême sensibilité des résultats vis-à-vis de la température : l'augmentation de la

température de 1550°C à 1600°C conduit en effet à une diminution de la durée de vie d'un ordre de grandeur.

Concernant la corrosion par le silicium fondu, dans des expériences de longue durée (> 1 heure), nous avons tout d'abord montré qu'il y avait peu, ou pas, de différence entre le graphite nu et le graphite préalablement siliciuré. Ceci est un résultat logique sachant que l'infiltration *in situ* a lieu rapidement dès la mise en contact entre le graphite et le silicium. Par ailleurs, nous avons mis en évidence que des écarts de température pouvaient provoquer un phénomène de dissolution (dans la partie "chaude") et de re-précipitation (dans la partie "froide") du carbure de silicium avec deux conséquences néfastes : la corrosion du creuset, et la pollution du silicium en particules de SiC.

On peut penser que dans les différentes opérations de purification du Si, il existe des gradients de température élevés qui, associés à des mouvements convectifs puissants, pourraient amplifier fortement ces deux effets néfastes.

Pour éviter ces phénomènes de corrosion et de pollution, il est nécessaire d'éviter le contact direct entre le graphite et le silicium liquide en appliquant sur le graphite un revêtement imperméable au silicium.

Références

- Goto T., Homma H., Hirai T., *Corrosion Science*, 2002, 44, p.359.
- Jacobson N., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76, p.3.
- Kofstad, *High-Temperature Oxidation of Metals*, New York, 1966, p.125.
- Le Stum M., De Combarieu G., *Projet ANR/SICLADES, Carbone Lorraine Composants*, Janvier 2009
- Nist-Janaf Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph N°9 Fourth Edition, American Chemical Society – American Institute of Physics, New York, 1998.
- Opila E.J., Fox D.S., Barrett C.A., "Cyclic Oxidation of Monolithic SiC and Si₃N₄ Materials", 17th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics (Paper No. ECDCB 93-44), Cocoa Beach, FL, 1993.
- Raider S.I., Flitsch R., Aboaf J.A., Pliskin W.A., *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 123, p.560.
- Schiroky G.H., Price R.J., Sheehan J.E., Rept. No. GA-A18696, *Ganologies, Inc.*, San Diego, CA, 1986.
- Zheng Z., Tressler E., Spear K.E, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137, p.2812.

Conclusions et perspectives

Le présent travail a porté sur les interactions entre le silicium liquide et le graphite poreux et sur la résistance à l'oxydation et à la corrosion par le silicium fondu du graphite siliciuré. Nous présenterons tout d'abord nos conclusions sur les aspects fondamentaux de nos recherches, puis celles sur les aspects plus appliqués.

Sur le plan de la recherche fondamentale, nos efforts ont porté sur l'étude **des interactions capillaires** (mouillage, infiltration) entre le silicium et le graphite. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de la goutte posée, qui est la méthode classiquement employée pour étudier le mouillage. Son utilisation, dans le présent travail, pour suivre l'infiltration s'est avérée particulièrement intéressante parce qu'elle a fourni sans ambiguïté deux informations importantes concernant ce phénomène, à savoir la loi d'infiltration et le temps de fermeture des pores. De plus, cette méthode permet de comparer les vitesses de mouillage et d'infiltration déterminées dans une même expérience.

Pour *le mouillage* du silicium sur des substrats de graphite, nous avons pour l'essentiel confirmé le mécanisme proposé en 2005 par Dezellus pour le couple silicium/carbone vitreux, à savoir une cinétique d'étalement contrôlée par le processus réactionnel localisé à la ligne triple. Toutefois, nous avons montré (et ceci, à notre connaissance, pour la première fois) qu'un processus d'évaporation-condensation réactive pouvait avoir lieu en avant de la ligne triple, influençant ainsi la vitesse d'étalement.

Concernant *l'infiltration* du graphite par le silicium liquide, les résultats obtenus et leurs analyses ont conduit à une description de l'infiltration réactive dans ce système très différente de celle admise dans la littérature : l'infiltration n'est pas limitée par la friction visqueuse mais par la réaction à la ligne triple au front d'infiltration. Ceci se traduit par une cinétique d'infiltration qui est linéaire et dont l'énergie d'activation est supérieure d'un ordre de grandeur à celle de l'écoulement visqueux du silicium. La microstructure du graphite affecte l'infiltration de plusieurs manières. Ainsi, la vitesse d'infiltration dépend de la tortuosité du graphite poreux, définie essentiellement par la dimension des pores. La dimension des pores détermine aussi le "temps de fermeture des pores", et par voie de conséquence la distance maximale d'infiltration. Pour ce qui est du degré de transformation du graphite en carbure de silicium dans la zone infiltrée, il dépend à la fois de la dimension des pores et de la porosité totale du graphite. Ces deux paramètres, dimensions de pores et porosité totale, déterminent

aussi la résistance mécanique du graphite poreux et de ce fait conditionnent le comportement du matériau sous l'effet des contraintes engendrées par la réaction *pendant l'infiltration* : dans le cas d'un graphite à faible résistance, ces contraintes peuvent faire éclater le matériau.

Parallèlement à l'étude des interactions capillaires, une recherche spécifique a porté sur **la réactivité à l'interface** silicium liquide – graphite, un sujet sur lequel les résultats de la littérature sont contradictoires. Il convient tout d'abord de bien faire la distinction entre la réactivité à la ligne triple, responsable du mouillage et de l'infiltration, et la réactivité derrière la ligne triple (ou tout simplement la réactivité interfaciale) qui détermine la fermeture des pores ainsi que le degré de transformation du graphite en carbure de silicium dans la zone infiltrée. Cette même réactivité interfaciale intervient lors de la fusion du silicium dans des creusets au cours des différentes phases de la purification. Or, les réactivités à la ligne triple et derrière cette ligne ne sont pas les mêmes. En effet, à la ligne triple, le liquide peut contacter directement le substrat solide sans barrière de diffusion. Pour le système Si/C, le processus limitant la formation de SiC à cet endroit particulier est la dissolution du graphite dans le silicium liquide. Derrière la ligne triple, une couche réactionnelle est formée et la poursuite de la réaction nécessite la diffusion des espèces réactives à travers cette couche. Pour le système Si/C, nous avons montré que l'épaississement de la couche réactionnelle est rapide tant que cette couche est perméable au silicium liquide. Pour des temps supérieurs à environ 10^3 secondes, la couche interfaciale n'est plus perméable au Si liquide, et seule sa microstructure continue à évoluer tandis que son épaisseur reste pratiquement constante. Nous avons vérifié ce comportement jusqu'à des températures proches de 1600°C et pour des temps de plusieurs heures.

La résistance à l'oxydation du graphite préalablement siliciuré a été étudiée à l'aide d'un test simple de prise de masse Δm sous flux d'air sec à des températures de 1500°C - 1600°C . Les résultats obtenus ont mis en évidence la présence, sur la courbe $\Delta m(t)$, d'un maximum que nous avons interprété à l'aide de deux réactions antagonistes qui ont lieu à l'interface "enterrée" SiO_2/SiC : la réaction d'oxydation de SiC par l'oxygène diffusant à l'interface à partir de la phase vapeur, et la réaction de réduction de SiO_2 par le carbure de silicium, ou encore par le carbone fourni par les particules de graphite situées au voisinage de cette interface. Pour faire cette interprétation, nous nous sommes basés sur le concept classique de transition "oxydation active \rightarrow oxydation passive" établi en faisant appel à l'équilibre triphasé $\text{SiO}_2/\text{SiC}/\text{O}_2(\text{gaz})$: à une température donnée T il existe une valeur critique de la pression

partielle de l'oxygène P_{O_2} dans la phase vapeur au dessus de laquelle un film passivant de silice est formé sur SiC. Dans notre cas, nous avons montré que pour un couple de valeurs (T , P_{O_2}) pour lequel l'oxydation est du type passif, il existe aussi une *épaisseur* critique du film de silice au dessus de laquelle l'oxydation devient active : à partir de cette épaisseur le flux d'oxygène arrivant à l'interface "enterrée" SiO_2/SiC devient inférieur au flux partant sous la forme des espèces gazeuses SiO et CO.

Sur un plan pratique, la première conclusion tirée de nos recherches était de définir la microstructure optimale du graphite à siliciurer par voie liquide afin d'obtenir la résistance maximale à l'oxydation à chaud : c'est un graphite à petits grains et à forte porosité qui permet d'avoir une conversion maximale du graphite en carbure de silicium dans la zone infiltrée. On peut alors obtenir une microstructure constituée d'une matrice de SiC (matériau résistant à l'oxydation) contenant des particules isolées de graphite. Ce type de graphite existe bien (un exemple traité dans le présent travail était un graphite Poco à taux de porosité élevé) mais il présente deux inconvénients majeurs : il est cher pour l'application visée et il ne peut pas être utilisé pour fabriquer des creusets de grandes dimensions. Pour ces raisons, le reste de notre programme a été effectué avec un graphite 2020 qui présentait le compromis le plus intéressant entre les impératifs économiques et les caractéristiques de la zone infiltrée par voie liquide.

Quel que soit le type de siliciuration, par voie gazeuse ou par voie liquide, le matériau obtenu est constitué de trois zones : une couche externe contenant essentiellement du carbure de silicium (quelques dizaines de microns), une zone dense de composite SiC/graphite (quelques centaines de microns) et enfin du graphite poreux (non-infiltré). Mais l'épaisseur de la couche externe de SiC dans le graphite siliciuré par voie gazeuse est plus élevée, d'un demi-ordre de grandeur, que l'épaisseur de cette couche dans le graphite siliciuré par voie liquide. Ceci explique pourquoi la durée de vie du matériau (que nous avons définie comme étant le temps pour que l'oxydation atteigne la partie poreuse du graphite) était supérieure d'un facteur 1,5 à 2, pour le graphite siliciuré par voie gazeuse. Il convient toutefois de remarquer que si la durée de vie dépend forcément de l'épaisseur moyenne de la couche externe, elle dépend aussi des fluctuations de cette épaisseur le long de la surface. Nous avons en effet mis en évidence que la dégradation de la couche siliciurée commence à certains endroits où l'épaisseur de la couche externe était minimale. En toute rigueur, il serait préférable d'obtenir des couches externes moins épaisses mais présentant moins de

fluctuations d'épaisseur.

Un autre résultat important est l'extrême sensibilité du matériau à des variations relativement faibles de la température d'oxydation. En effet, une augmentation de la température de 1550°C à 1600°C a provoqué une diminution de la durée de vie du matériau d'un ordre de grandeur. Ceci un résultat logique sachant que sous air sec, ces températures sont très proches de la transition "oxydation passive → oxydation active". Du point de vue de la durabilité sous atmosphère oxydante des creusets siliciurés de graphite, *le contrôle de la température du bain fondu est donc d'une importance cruciale.*

Dans des conditions isothermes, l'interaction du silicium liquide avec des creusets en graphite préalablement siliciurés ne conduit pas à une pollution du bain fondu en particules de SiC, pollution qui, par contre, a lieu aux tous premiers instants de contact dans le cas de creusets en graphite nu. Toutefois, dans la pratique de purification du silicium, il est plus que probable que les conditions ne sont pas isothermes. Et nous avons montré que des gradients de températures étaient à l'origine d'un phénomène de dissolution/précipitation du SiC conduisant à la fois à *une corrosion du creuset* et à *une forte pollution* du Si en particules de SiC. Dans ces conditions, le comportement du graphite siliciuré est peu ou pas différent du comportement du graphite "non siliciuré". Pour éviter ces phénomènes de corrosion et de pollution, il est nécessaire d'éviter le contact direct entre le graphite et le silicium liquide en appliquant sur le graphite un revêtement imperméable au silicium.

Perspectives

Le présent travail a mis en évidence, à l'aide d'expériences ponctuelles, le rôle du transport du Si par la phase vapeur sur la mouillabilité et l'infiltration. Il serait intéressant de quantifier et modéliser ce phénomène par une étude plus complète en faisant varier les paramètres principaux à savoir la température et la taille des pores du graphite. Cette étude pourrait être faite à la fois sous vide secondaire et sous gaz neutre afin de déterminer l'influence respective, sur l'infiltration, de deux processus : la diffusion réactive gazeuse en avant du front d'infiltration et la réaction à la ligne triple. Les courbes distance d'infiltration-temps devraient se situer entre deux limites physiques, une limite inférieure, correspondant à l'infiltration contrôlée par la réaction à la ligne triple (infiltration "linéaire" que nous avons précisément étudiée dans ce travail) et une limite supérieure correspondant à l'infiltration contrôlée par l'écoulement visqueux du liquide dans les pores (infiltration parabolique).

Sur le même sujet de l'infiltration réactive, nos résultats ont montré l'absence d'effet significatif de la réaction exothermique sur le champ thermique au voisinage du front d'infiltration. Cependant, nos essais de goutte posée ont été réalisés avec un rapport de volume liquide/solide faible. Dans cette configuration, le solide en avant du front de réaction peut évacuer rapidement la chaleur et réduire tout réchauffement local. Il serait intéressant, voire même nécessaire, de réaliser des mesures de ΔT en faisant varier de façon significative (d'au moins trois ordres de grandeur) le rapport de volume liquide/solide.

Dans notre étude, nous avons conclu que la siliciuration préalable du graphite n'améliore pas de façon significative sa résistance à la corrosion par le silicium liquide dans des conditions non-isothermes. Une voie qui nous semble intéressante à explorer dans le cas de bains de Si chargés en oxygène est la préoxydation du graphite siliciuré. Des calculs préliminaires que nous avons effectués montrent qu'une couche de silice en contact direct avec un bain de silicium résisterait mieux à la corrosion que le graphite siliciuré. Pour une géométrie et un niveau de convection donnés, la corrosion par Si sera d'autant plus importante que la solubilité de la couche solide dans Si liquide est élevée et que la diffusivité de l'espèce dissoute est grande. Or, à des températures proches de 1500°C, la solubilité maximale de l'oxygène dans le silicium est 6 fois plus faible que celle du carbone. Par ailleurs, d'après l'équation de Stokes-Einstein, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le silicium est inférieur d'un ordre de grandeur au coefficient de diffusion du carbone. Ces deux facteurs, solubilité et diffusivité, jouent donc dans le même sens, c'est-à-dire dans le sens d'une dissolution bien moindre de la couche oxydée.

Sommaire des Annexes

Annexe 1	Evaluation de l'erreur sur h_{Si}	160
Annexe 2	Effet de la chaleur de la réaction dans le cas des graphites 2450 et POCO	162
Annexe 3	Epaississement de la couche interfaciale de SiC par diffusion aux joints de grain	163
Annexe 4	Brasage graphite/graphite	166
Annexe 5	Bilan de masse : oxygène dans le débit d'air/oxygène dans la couche de la silice	170
Annexe 6	Oxydation du silicium : transition oxydation passive → oxydation active	171
Annexe 7	Estimation de l'épaisseur de la couche limite	174
Annexe 8	Liste des communications faites sur ce travail à ce jour	176

Annexe 1 : Evaluation de l'erreur sur h_{Si}

Les courbes $h_{Si}(t)$ permettent en principe de déterminer la vitesse d'infiltration et la distance d'infiltration. Toutefois, ces déterminations font intervenir plusieurs approximations associées à des erreurs parfois importantes :

- (i) Une première source d'erreur est due à l'hypothèse d'une goutte axisymétrique, hypothèse faite implicitement quand on calcule le volume infiltré et le diamètre de la goutte à sa base à partir du profil de la goutte. Expérimentalement, nous avons trouvé que le rapport de deux diamètres perpendiculaires mesurés après solidification s'écartait de l'unité de 5% en moyenne. L'erreur sur la quantité $h_{Si} = 4 \times V_{inf} / \pi d^2$ est donc de 5%.
- (ii) Contrairement au diamètre de la goutte à sa base d et à l'angle de contact θ , la hauteur h_{Si} ne peut être calculée qu'après la fusion complète de Si qui nécessite un certain temps (noté t_F). Dans le four de mouillage (four "alumine"), $t_F \cong 90-100$ secondes. Or l'infiltration a lieu dès le début de fusion (car la fusion commence à la base de la goutte, voir Fig2.10) et l'infiltration pendant 100 secondes est loin d'être négligeable : l'expérience de la figure 2.18 montre qu'en 114 s $h^* = 700 \mu m$, ce qui représente environ 30% de la distance d'infiltration totale avant la fermeture des pores.
- (iii) La distance d'infiltration à l'instant t (avec $t = 0$ à la fusion complète de Si) s'écrit donc : $h(t) = h(t=0) + h_{Si}(t) / \alpha_{Si}$. Or nous avons vu que α_{Si} n'est pas égal à α_p mais que sa valeur est sensiblement supérieure à α_p . α_{Si} peut être estimé soit à partir de α_{SiC} (la fraction de SiC formé dans la zone infiltrée) mesurée par analyse d'image, soit théoriquement par l'expression suivante établie à partir de l'équation 2.5 :

$$\alpha_{Si} = 1,657 \times \alpha_p \quad (A.1.1)$$

Or aussi bien l'une que l'autre de ces méthodes introduisent des erreurs systématiques qui peuvent dépasser les 10%.

- (iv) Enfin, nous devons également tenir compte du fait que l'analyse effectuée considère que la zone infiltrée est un cône tronqué. Si dans beaucoup de cas cette approximation semble raisonnable (voir par exemples les images de la figure 2.18), dans d'autres cas elle l'est moins (c'est le cas d'une infiltration rapidement

stoppée au milieu, introduisant de ce fait un minimum prononcé dans le profil de la zone infiltrée, voir figure 2.34).

L'analyse précédente des différentes sources d'erreur intervenant dans la mesure *in situ* de la quantité h_{Si} montre que cette quantité n'est pas précise. Pour cette raison, nous avons préféré évaluer la distance d'infiltration directement sur des sections métallographiques. La vitesse d'infiltration *moyenne* est alors calculée à partir de h^* et du temps d'infiltration t_{inf} . Par exemple, les résultats $h_{Si}(t)$ de la figure 2.16 conduisent, en prenant $\alpha_{Si} = 0,28$, à une vitesse d'infiltration $\frac{1}{\alpha_{Si}} \frac{dh_{Si}}{dt} = 7,8 \mu\text{m/s}$, valeur bien supérieure à $h^*/t_{inf} = 5,30 \mu\text{m/s}$. Quant à la méthode de suivi *in situ*, celle-ci garde tout son intérêt parce qu'elle fournit, et ceci sans ambiguïté, deux informations majeures. Tout d'abord elle permet de déterminer le type de dépendance de l'infiltration $h(t)$ et de tirer ainsi des conclusions sur le mécanisme limitant, puis, pour les expériences où le phénomène de fermeture des pores a lieu, $h_{Si}(t)$ permet de déterminer le temps d'infiltration t_{inf} et ceci à l'aide d'une seule expérience.

Annexe 2 : Effet de la chaleur de la réaction dans le cas des graphites 2450 et POCO

Avec les graphites 2450 et POCO, nous avons vérifié l'effet de la chaleur de la réaction en mesurant la différence de température ΔT entre la température d'un thermocouple situé dans le substrat de graphite à environ 2 mm de la goutte (noté T_1 sur la figure 1) et la température du thermocouple de régulation situé au dessous d'une plaquette d'alumine qui supporte le système substrat graphite/goutte de Si (noté T_2 sur la figure 1).

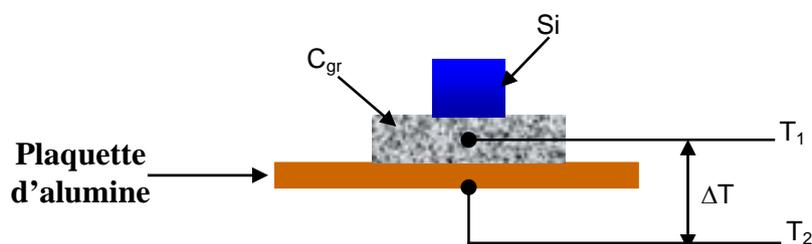


Figure 1. Schéma de la configuration utilisée dans nos expériences pour déterminer l'effet de la chaleur de la réaction.

Les courbes $\Delta T(t)$ pour les graphites 2450 et POCO obtenues lors d'une montée à 1430°C (Fig.2) mettent en évidence un pic endothermique mais aucun pic exothermique n'a été observé.

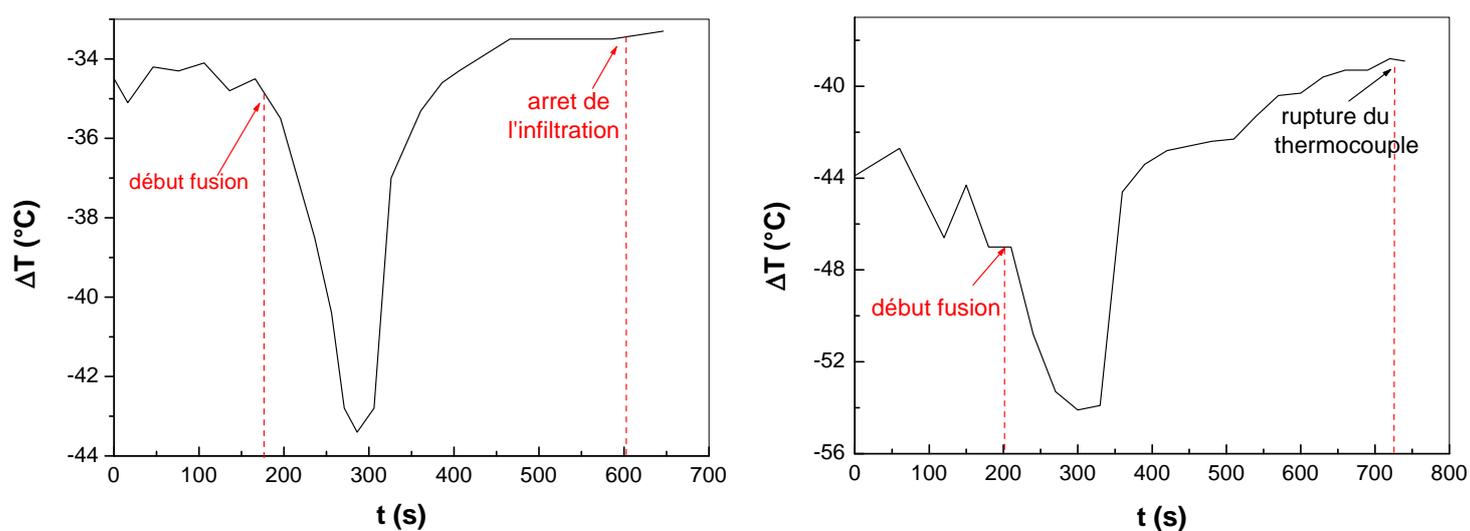


Figure 2. Courbes de température enregistrées pour des montées à 1430°C . La courbe de gauche est relative au graphite 2450 et celle de droite au POCO (avec le POCO, l'infiltration ne s'est pas arrêtée à cause d'une fissure créée par accident).

Annexe 3 : Epaissement de la couche interfaciale de SiC par diffusion aux joints de grains

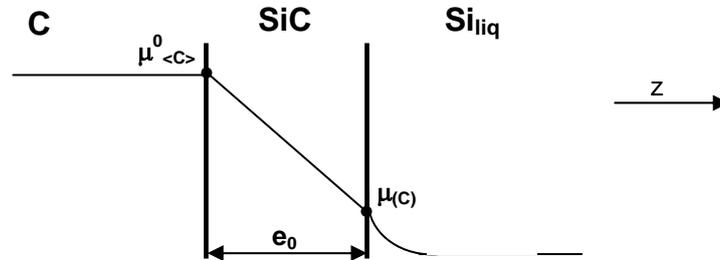


Figure 1. Schéma du profil de carbone dans C-SiC-Si_{liq}.

La diffusion de Si et C dans SiC a été étudiée par Hon et al. [Hon, 1979 ; Hon, 1980] entre 1850°C et 2275°C. Ces travaux ont montré que le carbone diffuse beaucoup plus vite que le silicium, et aussi que le flux d'atomes transporté par diffusion intergranulaire est beaucoup plus élevé que le flux atomique transporté par diffusion intracristalline.

D'après Van Loo [Van Loo et al., 1989] le flux de diffusion du carbone dans SiC peut s'écrire sous la forme :

$$J_C = -D_C \frac{x_C(1-x_C)}{RTV_m} \left(\frac{d\mu_C}{dz} \right) \quad (\text{A.3.1})$$

où x_C est la fraction molaire du carbone dans SiC, V_m le volume molaire de SiC (en m³/mole d'atomes), D_C le coefficient d'autodiffusion de C dans SiC et μ_C le potentiel chimique du carbone.

Pour évaluer le gradient de potentiel chimique du carbone dans la couche de SiC, nous faisons l'approximation classique d'un profil linéaire :

$$\frac{d\mu_C}{dz} \approx \frac{\Delta\mu_C}{e} \quad (\text{A.3.2})$$

où $\Delta\mu_C$ est la différence entre le potentiel du C dissous dans le silicium liquide, $\mu_{(C)}$ et le potentiel chimique du carbone dans le graphite, $\mu_{<C>}$. Pour $\mu_{<C>}$, nous prendrons la valeur pour le graphite pur :

$$\mu_{<C>} = \mu_{<C>}^0 \quad (\text{A.3.3})$$

Le potentiel $\mu_{(C)}$ sera exprimé en fonction de l'activité du carbone dans le silicium, écrite en prenant deux états de référence différents, le graphite liquide pur et le graphite solide pur :

$$\mu_{(C)} = \mu_{(C)}^0 + RT \ln a_{(C)} = \mu_{<C>}^0 + RT \ln a_{(C)}^* \quad (\text{A.3.4})$$

Nous avons ainsi :

$$\Delta\mu = RT \ln a_{(C)}^* \quad (\text{A.3.5})$$

A partir des équations A.3.1, A.3.2 et A.3.5, nous obtenons :

$$J_C = -D_C \frac{x_C(1-x_C)}{V_m} \frac{\ln a_{(C)}^*}{e} \quad (\text{A.3.6})$$

Pour calculer l'activité $a_{(C)}^*$, nous exprimerons la condition d'équilibre de la réaction entre le carbone dissout et le silicium, qui a lieu à l'interface SiC/liquide :



et nous prendrons pour ΔG^0 de cette réaction, le ΔG^0 de la réaction suivante :



A l'équilibre thermodynamique, la réaction A.3.7 donne :

$$\Delta G_{R.7} = 0 = \Delta G_{R.8}^0 + RT \ln \frac{1}{a_{(C)}^*} \quad (\text{A.3.9})$$

Nous obtenons :

$$\ln a_{(C)}^* = \frac{\Delta G_{(R.8)}^0}{RT} \quad (\text{A.3.10})$$

Un simple bilan de masse permet de relier le flux de diffusion à la vitesse d'épaississement de/dt :

$$J_C = \frac{x_C}{V_m} \frac{de}{dt} \quad (\text{A.3.11})$$

En remplaçant J_C par son expression A.3.6, nous obtenons après intégration :

$$e^2(t) = [D_C \ln \frac{1}{a_{(C)}^*}] t \quad (\text{A.3.12})$$

Dans le cas d'une diffusion intergranulaire (D_C représente alors le coefficient de diffusion aux joints de grain), cette expression s'écrira :

$$e^2(t) = [D_C \frac{2\delta}{d} \ln \frac{1}{a_{(C)}^*}] t \quad (\text{A.3.13})$$

où d est le diamètre moyen des grains et δ l'épaisseur du joint de grains. A partir de l'expression A.3.13, on calcule l'augmentation d'épaisseur Δe pour une couche d'épaisseur initiale e_0 :

$$\frac{\Delta e}{e_0} = \left(1 + \frac{\beta}{e_0^2}\right)^{0,5} - 1 \quad (\text{A.3.14})$$

où β est égal à $[D_c \frac{2\delta}{d} \ln \frac{1}{a_{(C)}^*}] (t - t_0)$.

L'application numérique (Tableau 1) est faite en prenant $d = 10 \mu\text{m} = 10^{-5} \text{ m}$, $\delta = 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, $e_0 = 17 \mu\text{m}$, $t_0 = 20$ minutes (voir paragraphe 2.3.1).

$(\Delta e/e_0) \times 100$			
t(min)	T = 1412°C $D_c = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $a_{(C)}^* = 0,014$	T = 1500°C $D_c = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $a_{(C)}^* = 0,020$	T = 1600°C $D_c = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $a_{(C)}^* = 0,035$
120	0,02%	0,1%	0,8%
360	0,06%	0,4 %	2,8%

Tableau 1. Variation de l'épaisseur de la couche externe par rapport à l'épaisseur initial $e_0 = 17 \mu\text{m}$ à différentes températures et temps ($d_{\text{grain}} = 10 \mu\text{m}$).

Nous constatons que l'épaississement par diffusion intergranulaire d'une couche externe d'épaisseur initiale $e_0 = 17 \mu\text{m}$ est négligeable, même après plusieurs heures de contact.

Références

- Hon M. H., Davis R.F., Journal of Materials Science, 1979, 14, p.2411.
- Hon M. H., Davis R.F., Journal of Materials Science, 1980, 15, p.2073.
- Van Loo F.J.J., Bastin G.F., Metall. Trans. A, 1989, 20, p.403.

Annexe 4 : Brasage graphite / graphite

Le dispositif utilisé pour le brasage graphite-graphite avec du silicium est schématisé sur la figure 1. Il est constitué pour l'essentiel de deux porte-échantillons en graphite. Dans la partie creuse du porte-échantillon bas, on insère la pièce de graphite à assembler. Dans la partie creuse du porte-échantillon haut, on insère la tige de graphite. Le porte-échantillon haut est relié à un vérin à double effet qui fonctionne sous air comprimé. La température est mesurée par deux thermocouples insérés dans le porte-échantillon bas et dans la tige respectivement.

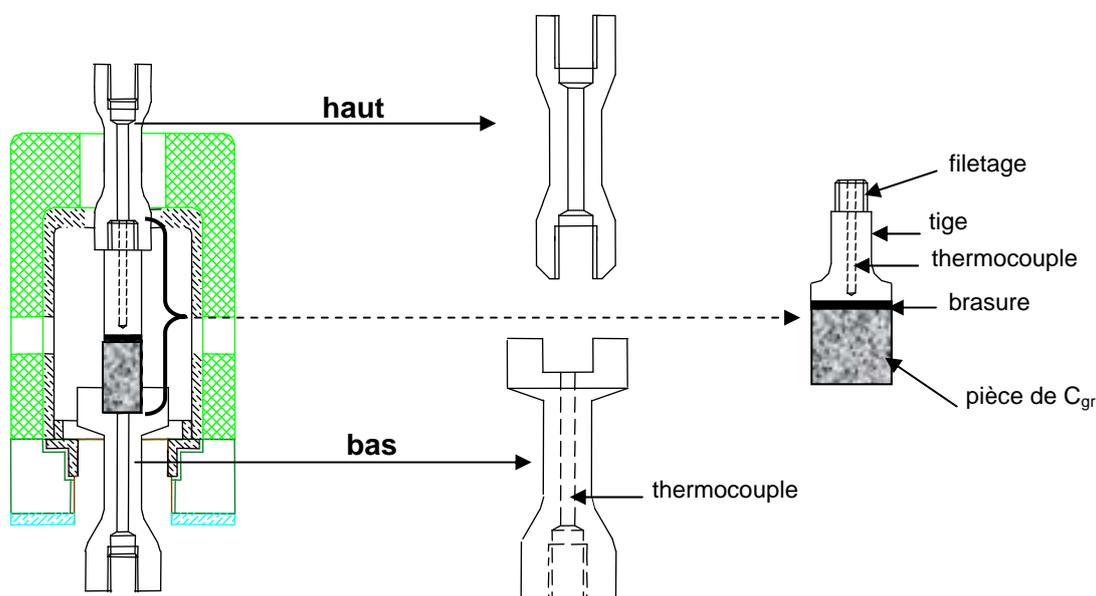


Figure 1. Schéma du dispositif à deux porte-échantillons utilisé pour le brasage tige/pièce de graphite. Seule la partie centrale du dispositif est représentée (four "Visco").

La première expérience de brasage réalisée sous Ar dynamique en plaçant entre les pièces à braser des plaquettes de silicium (5 plaquettes de dimensions $20 \times 20 \times 0,5 \text{ mm}^3$) a consisté à réaliser deux paliers de température. Le premier palier, effectué à 1465°C pendant 25 minutes, avait pour but de permettre au silicium situé dans le joint de s'infiltrer. A la fin de ce palier, une pression est appliquée en déclenchant le piston du vérin pour expulser le silicium libre restant dans le joint. Le deuxième palier a été réalisé à 1600°C pendant 3h afin de favoriser la "maturation" de la couche de SiC formée aux deux interfaces silicium/tige et silicium/pièce de graphite. Par la suite, le système a été refroidi lentement ($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) jusqu'à 600°C puis le chauffage a été interrompu. Après le retour à la température ambiante, on constate une bonne tenue mécanique du joint.

La figure 2 présente une image, prise au microscope optique, du joint et des zones adjacentes de graphite infiltrées par du silicium.

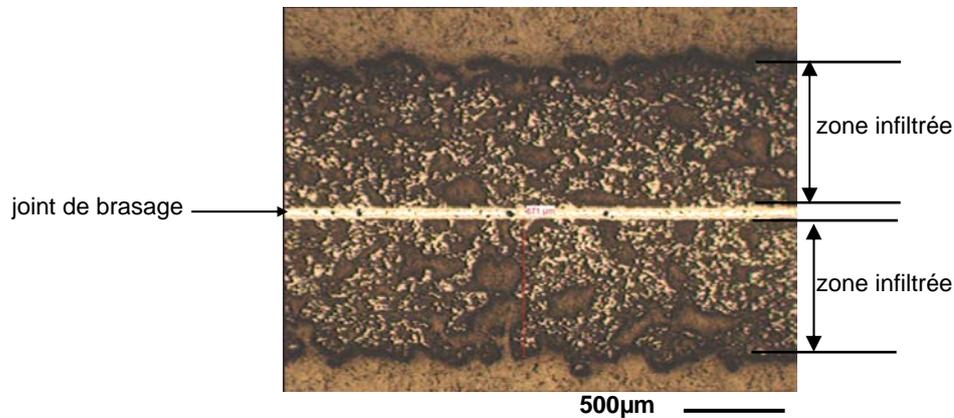


Figure 2. Joint obtenu avec une pression appliquée en fin du premier palier (image optique).

La figure 3 présente un agrandissement du joint. On voit les deux couches réactionnelles aux interfaces graphite/brasure, le silicium non réagi, ainsi qu'un nombre limité de cavités.



Figure 3. Agrandissement du joint montré en figure 2.

Il est clair que la pression exercée n'a pas permis d'expulser du joint tout le silicium en excès, bien que cette pression ($\cong 2.10^5$ Pa) était supérieure à la pression capillaire P_c . En effet, pour deux plans à la distance d , $P_c = \frac{2 \times \sigma \times \cos\theta}{d}$. En prenant $\theta \cong 40^\circ$, $\sigma = 0,8$ N/m et $d \cong 10 \mu\text{m} = 10^{-5}$ m, nous obtenons $P_c = 1,2 \times 10^5$ Pa. En fait, le rapprochement des deux surfaces de graphite dans cette expérience a été limité par le contact des deux couches réactionnelles. En effet, si l'épaisseur de ces couches est en moyenne de 15 microns, cette épaisseur peut localement atteindre 25 μm , ce qui conduit à une épaisseur du joint de l'ordre de 50 μm .

Pour parvenir à une élimination maximale du Si non réagi, nous avons appliqué une pression de 2,5 atmosphères à l'aide du vérin *dès la fusion du silicium* avant l'épaississement des couches réactionnelles. La durée du premier palier à 1460°C est de 10 minutes et celle du second à 1600°C est de 300 minutes.

Lors de la sortie du four et des opérations de découpe et de polissage, nous avons remarqué que les assemblages obtenus par cette voie présentaient une intégrité mécanique. Sur la micrographie de la figure 4, les zones colorées représentent les zones infiltrées par le silicium des deux côtés du joint. La pression appliquée a de toute évidence conduit à l'expulsion d'une bonne partie du silicium du côté gauche du joint. Pendant le maintien en température, le silicium expulsé s'est infiltré dans le graphite à partir de la surface latérale gauche de la pièce.

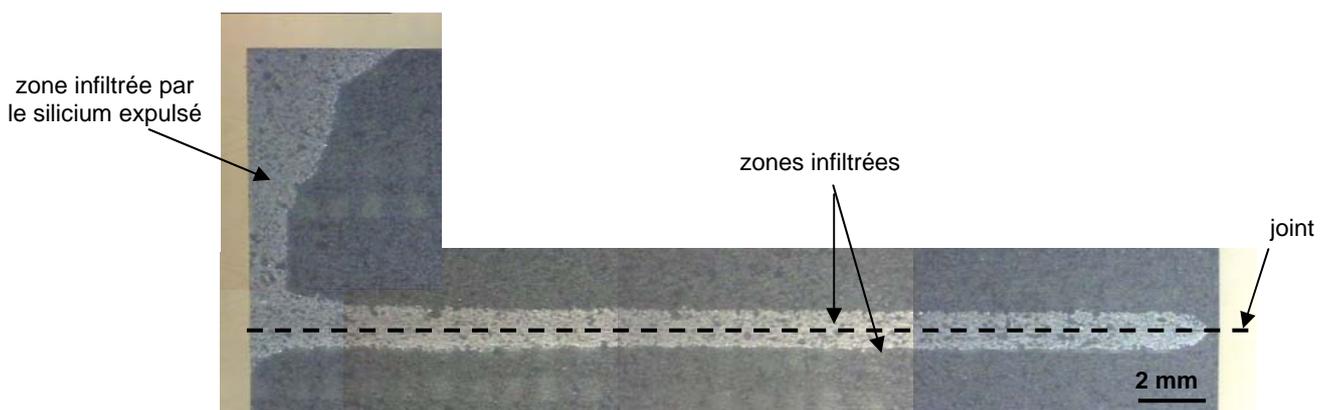


Figure 4. Brasage réalisé en exerçant une pression de 2,5 atm dès la fusion du silicium. A cette échelle, le joint proprement dit n'est pas visible. Les zones claires représentent des zones infiltrées par le silicium (image binoculaire).

La micrographie de la figure 5 présente la microstructure du joint et des zones adjacentes. Le joint est constitué de carbure de silicium ainsi que de cavités. L'épaisseur du joint est de 10 à 20 μm suivant l'expérience et l'endroit considéré le long du joint.

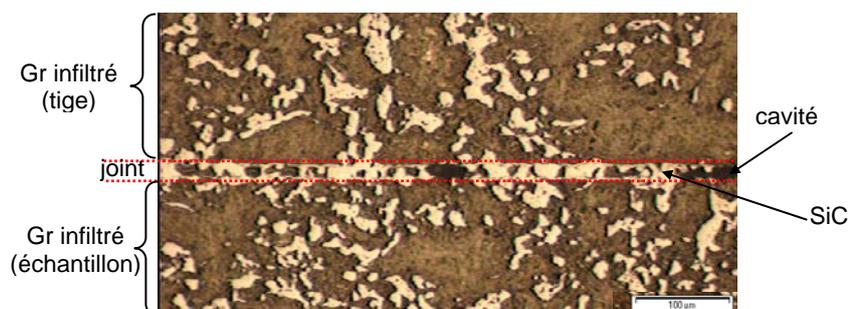


Figure 5. Microstructure d'un joint graphite/graphite brasé par Si à 1500°C. Image optique.

La présence de ces cavités témoigne du manque localement de silicium libre. Ceci est dû à l'expulsion d'une bonne partie de Si par l'emploi de la pression, mais aussi au fait que le silicium libre restant dans le joint est "aspiré" par la porosité du graphite adjacent (les forces capillaires dues à cette porosité sont supérieures à la force capillaire retenant le silicium dans le joint).

Suite à ces résultats, nous avons optimisé cette méthode de brasage en optant pour un seul palier à 1500°C pendant 2 heures. Ce couple de température et de temps s'est avéré suffisant pour transformer complètement le silicium dans le joint (voir aussi la section 2.3.1). Cette méthode de brasage homogène du graphite a conduit à des assemblages gardant leur intégrité mécanique après des expériences réalisées ultérieurement jusqu'à 1600°C. La figure 6 présente un exemple d'une zone brasée à l'une des extrémités du joint (a) et à son milieu (b), après une expérience d'immersion dans Si fondu à 1500°C pendant six heures.

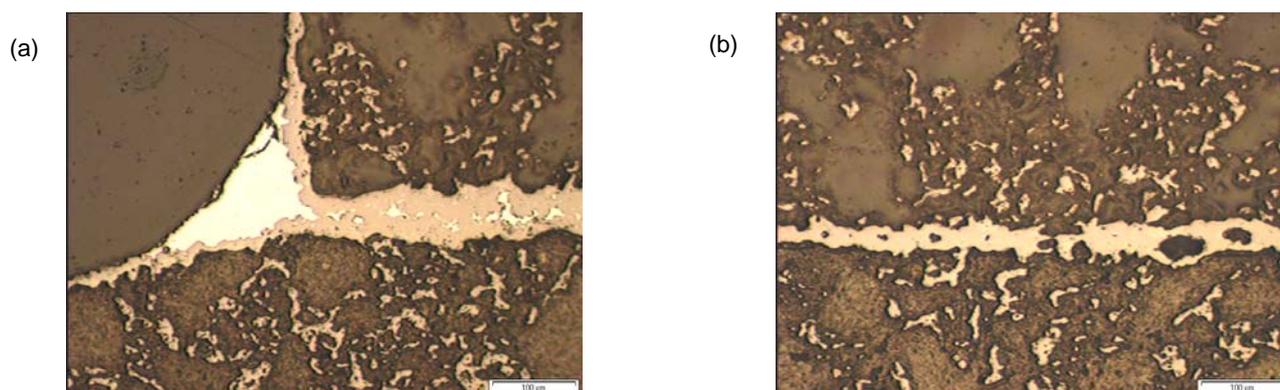


Figure 6. Joint brasé à l'une de ses extrémités (a) et en son milieu (b), après une expérience de siliciuration à 1500°C pendant 6h (images optiques).

Annexe 5 : Bilan de masse : oxygène dans le débit d'air / oxygène dans la couche de la silice

Tous les essais d'oxydation du graphite siliciuré ont été faits avec un débit d'air de $0,5 \text{ l.min}^{-1}$, ce qui correspond à un débit d'oxygène de $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$.

Pour l'expérience à 1550°C avec du graphite siliciuré par voie gazeuse, nous avons déterminé la loi parabolique d'épaississement de la silice :

$$e_{\text{SiO}_2}^2 = 2,410^{-15} (m^2.s^{-1}) \times t \quad (\text{A.5.1})$$

En dérivant l'équation (A.5.1), on obtient la vitesse d'épaississement de la silice :

$$\frac{de_{\text{SiO}_2}}{dt} = \frac{2,410^{-15}}{2e_{\text{SiO}_2}} [m/s] \quad (\text{A.5.2})$$

Par ailleurs, la vitesse de consommation de l'oxygène (en mole/s) est reliée à la vitesse d'épaississement de la couche de silice par l'équation :

$$U_{\text{O}_2} = \frac{3}{2} \frac{S}{V_m(\text{SiO}_2)} \frac{de_{\text{SiO}_2}}{dt} \quad (\text{A.5.3})$$

En remplaçant dans cette équation $\frac{de_{\text{SiO}_2}}{dt}$ par son expression A.5.2 et en introduisant le débit d'oxygène utilisé pour ces expériences, nous pouvons calculer la valeur critique e^* au dessous de laquelle le débit d'oxygène n'est plus suffisant. Pour les échantillons parallélépipédiques ($S = 16 \text{ cm}^2$), nous obtenons $e^* = 0,01 \text{ nm}$. Cette valeur très faible indique que dans la pratique, le débit utilisé est largement suffisant (une couche de cette épaisseur se forme déjà à la température ambiante au contact de l'air). Pour le creuset ($S = 156,70 \text{ cm}^2$), nous avons $e^* = 0,12 \text{ nm}$, et nous aboutissons à la même conclusion.

Annexe 6 : Oxydation du silicium : transition oxydation passive → oxydation active

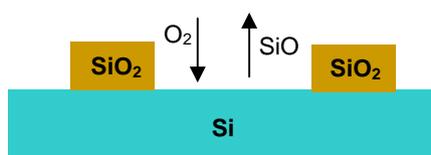


Figure 1. Configuration de la surface du silicium en régime transitoire.

De même que pour le carbure de silicium, quel que soit le régime de transport, thermomoléculaire ou diffusif, la condition pour la transition d'oxydation active en oxydation passive du silicium s'écrit :

$$P_{O_2}^f > P_{SiO}^{eq} \rightarrow \text{oxydation passive} \quad (\text{A.6.1})$$

(l'inégalité exacte pour le silicium dans le régime thermomoléculaire est $P_{O_2}^f > 0,4 P_{SiO}^{eq}$, et dans le régime diffusif $P_{O_2}^f > 0,8 P_{SiO}^{eq}$). La seule différence est que P_{SiO}^{eq} est, dans le présent cas, la pression de $SiO_{(g)}$ pour l'équilibre monovariant :



Les valeurs de P_{SiO}^{eq} et $P_{O_2}^{eq}$ calculées pour la réaction A.6.2 sont données sur la figure 2 en fonction de la température. A 1700K, température proche du point de fusion du silicium, nous voyons que pour une pression partielle d'oxygène dans le four $P_{O_2} < 10^{-2}$ atm, l'oxydation de Si sera du type actif. Ceci correspond en particulier à l'atmosphère d'un gaz neutre de pureté commerciale ($P_{O_2} \cong 10^{-5}$ atm) et à toute atmosphère obtenue par une pompe secondaire, voire primaire.

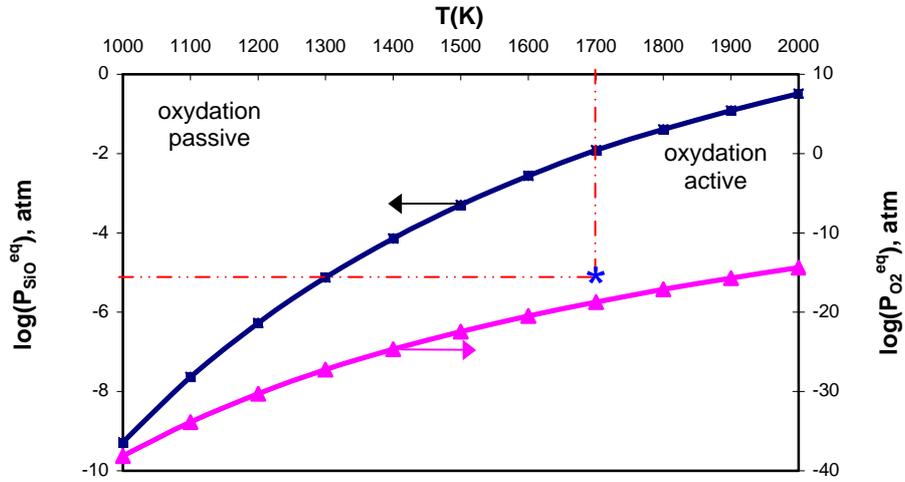


Figure 2. Variation, en fonction de la température, des pressions partielles du monoxyde de silicium et d'oxygène à l'équilibre thermodynamique pour le système triphasé(Si-SiO₂-gaz).

Plaçons nous maintenant dans des conditions ($P_{O_2}^f$, T) d'oxydation active qui s'écrit :



Nous allons calculer la pression d'oxygène d'équilibre à la surface du silicium liquide soumis à des flux d'oxygène, l'un incident J_o^+ , l'autre partant J_o^- . En présence d'un gaz porteur, le flux incident s'écrit :

$$J_o^+ = 2 \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{P_{O_2}^f - P_{O_2}^{eq}}{\delta} \cong 2 \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{P_{O_2}^f}{\delta} \quad (A.6.4)$$

et le flux partant :

$$J_o^- = \frac{D_{SiO}}{RT} \frac{P_{SiO}^{eq}}{\delta} \quad (A.6.5)$$

Nous supposons que l'état en surface de Si est un état stationnaire, ce qui implique :

$$J_o^+ = J_o^- \quad (A.6.6)$$

Par ailleurs, la condition d'équilibre en surface permet d'écrire :

$$P_{SiO}^{eq} = K_3 \times (P_{O_2}^{eq})^{\frac{1}{2}} \quad (A.6.7)$$

où K_3 est la constante d'équilibre de la réaction A.6.3. En substituant les équations A.6.4 et A.6.5 dans l'équation A.6.6, on obtient :

$$P_{O_2}^f = \frac{1}{2} \frac{D_{SiO}}{D_{O_2}} \times P_{SiO}^{eq} \quad (A.6.8)$$

En remplaçant l'équation A.6.8 dans A.6.7, nous obtenons :

$$P_{O_2}^{eq} = \left(2 \frac{D_{O_2}}{D_{SiO}} \frac{P_{O_2}^f}{K_3} \right)^2 \quad (A.6.9)$$

La figure 3 présente la variation, en fonction de $P_{O_2}^f$, de la pression d'équilibre d'oxygène *sur la surface du silicium fondu*. A 1700K, la valeur maximale de $P_{O_2}^f$ ($\cong 10^{-2}$ atm) correspond à l'équilibre triphasé (Si-SiO₂-gaz) (voir figure 2), c'est-à-dire au silicium saturé en oxygène.

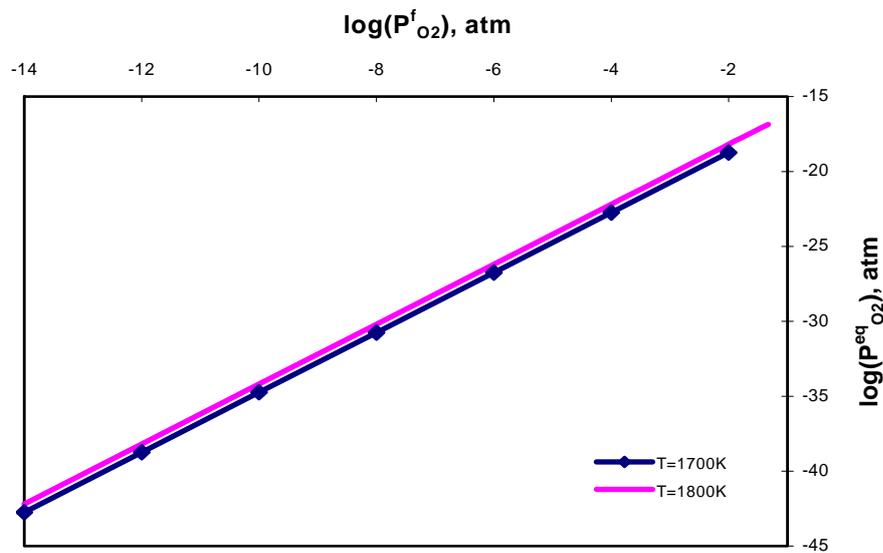


Figure 3. Variation de la pression d'équilibre de l'oxygène à la surface du silicium en fonction de la pression partielle de l'oxygène dans le four.

Annexe 7 : Estimation de l'épaisseur de la couche limite

Pour faire cette estimation, nous suivons la même méthode que Maillard [Maillard, thèse INPG-2008].

Le nombre de Sherwood est donné par :

$$\text{Sh} = \frac{L_c \times K}{D_{\text{diff}}} \quad \text{A.7.1}$$

où L_c est une longueur caractéristique du système, K un coefficient de transfert, et D_{diff} le coefficient de diffusion des espèces dans le gaz.

En remplaçant $K = \frac{D_{\text{diff}}}{\delta}$ par sa valeur dans l'équation A.7.1, on obtient l'épaisseur de la couche limite :

$$\delta = \frac{L_c}{\text{Sh}} \quad \text{A.7.2}$$

Pour une géométrie sphérique, le nombre de Sherwood [Incropera et al., 1996] est donné par :

$$\text{Sh} = 2 + 0,6 \times \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad \text{A.7.3}$$

où Re est le nombre de Reynolds, $\text{Re} = V_f \times d \times \rho / \eta$, et Sc est le nombre de Schmidt, $\text{Sc} = \eta / \rho \times D_{\text{diff}}$ (V_f est la vitesse du fluide, ρ sa densité, η sa viscosité dynamique, D_{diff} le coefficient de diffusion des espèces, et d le diamètre du tube du four).

La densité de l'air sec et sa viscosité dynamique [Hirschfelder et al., 1965] sont données par :

$$\rho = 1,293 \times \frac{273}{273 + T(^{\circ}\text{C})} \quad [\text{Kg.m}^{-3}] \quad \text{A.7.4}$$

$$\eta = \frac{1,458 \times 10^{-6} \times T^{\frac{3}{2}}}{110,4 + T(\text{K})} \quad [\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}] \quad \text{pour } 100 \text{ K} < T < 2000 \text{ K} \quad \text{A.7.5}$$

Application numérique :

Pour un tube de 70 mm de diamètre et un débit d'air de 0,5 litre.min⁻¹, la vitesse de l'air est égale à 2,1 × 10⁻³ m.s⁻¹. Sachant que $\rho(1850\text{K}) = 0,19 \text{ Kg.m}^{-3}$, $\eta(1850\text{K}) = 5,92 \times 10^{-5} \text{ Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, et $D_{\text{diff}} = 6,1 \times 10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, on obtient à partir des équations précédentes le nombre de Sherwood pour une géométrie sphérique : $\text{Sh}(1850\text{K}) \cong 2,3$. Le nombre de Reynolds correspondant est $\text{Re}(1850\text{K}) = 0,47$, bien inférieur à la valeur critique 10³. Il s'agit donc bien d'un écoulement laminaire.

Finalement, en prenant L_c égale à la hauteur de l'échantillon parallélépipédique de 10 mm, l'épaisseur de la couche limite pour une vitesse de $2,1 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ de l'air est égale à 4,3 mm. Notons que si l'on considère une vitesse égale à zéro (atmosphère d'un gaz statique), nous avons $Sh = 2$ et $\delta = 5 \text{ mm}$.

Références

- Maillard O., Thèse, INPG, 2008, France.
- Incropera F.P., Dewitt D.P., Fundamentals of Heat and Mass Transfer, fourth ed., John Wiley & Sons, 1996, p.374.
- Hirschfelder J.O., Curtis C.F., Bird R.B., Molecular Theory of Gases and Liquids, second ed., John Wiley, New York, 1965.

Annexe 8 : Liste des communications faites sur ce travail à ce jour

A- Publications

1. "Wetting and adhesion of Si on Si₃N₄ and BN substrates", Drevet B., Voytovytsch R., Israel R., Eustathopoulos N., Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29, p.2363.
2. "Kinetics of reactive infiltration of porous graphite by Si", Israel R., Voytovytsch R., Eustathopoulos N., Drevet B., Camel D., soumis à Scripta Materialia
3. "Capillary interactions between molten silicon and porous graphite", Israel R., Voytovytsch R., Protsenko P., Drevet B., Camel D., Eustathopoulos N., soumis à Journal of Materials Science

B- Communications

1. "Behavior of silicided graphite crucibles under an oxidizing atmosphere and in contact with liquid silicon", Israel R., De Combarieu G., Drevet B., Camel D., Eustathopoulos N., Raymond O., Communication Orale, 3rd International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, SINTEF/NTNU, Trondheim, Norway, 3-5 June, 2009.
2. "Interaction between molten silicon and porous graphite ", Israel R., Voytovytsch R., Protsenko P., Drevet B., Camel D., Eustathopoulos N., Communication Orale, 6th International Conference on High Temperature Capillarity, Athens, Greece, 6-9 May, 2009.
3. " Interaction Silicium-Carbone lors de l'élaboration du silicium photovoltaïque par voie liquide ", Camel D., Drevet B., Eustathopoulos N., Voytovytsch R., Israel R., Martinuzzi S., Perichaud I., De Combarieu G., Raymond O., Communications Orale et Poster, Séminaire Solaire Photovoltaïque, 16-17 décembre 2008, Marseille, France.

4. " Etude de l'infiltration réactive du graphite par le silicium fondu ", Israel R., Voytovytsch R., Eustathopoulos N., Drevet B., Camel D., Communication orale, Journées de la Société Française de Métallurgie et des Matériaux (SF2M), 4-6 Juin 2008, Paris, France.
5. " Use of SiC reaction layer as contact material during liquid processing of photovoltaic silicon ", Camel D., Drevet B., Israel R., Eustathopoulos N., Voytovytsch R., Martinuzzi S., Perichaud I., Berger D., Leclercq B., Présentation Poster, Colloque National Electricité solaire photovoltaïque, 20-22 mars 2007, Aix-les-Bains, France.

C- Brevets

1. "Matériau à architecture multicouche, dédié à une mise en contact avec du silicium liquide", Brevet français 08 55972 (déposé le 05/09/2008 par le CEA et le CNRS), Inventeurs : Garandet J.P., Camel D., Drevet B. (CEA) et Eustathopoulos N., Israel R. (SIMaP).
2. "Procédé d'assemblage de pièces carbonées par brasage réfractaire", Brevet français 08 55970 (déposé le 05/09/2008 par le CEA et l'INPG), Inventeurs : Garandet J.P., Camel D., Drevet B. (CEA) et Eustathopoulos N., Israel R. (SIMaP).

RESUME

L'objectif de ce travail a été de proposer une méthode permettant d'augmenter la résistance à l'oxydation et à la corrosion par Si liquide des creusets de graphite utilisés dans la purification de Si métallurgique pour obtenir Si de qualité photovoltaïque. La Thèse est constituée de deux parties. Dans la première partie, nous étudions les interactions capillaires (mouillage, infiltration, réactivité) Si/graphite, et l'effet de ces interactions sur la pollution de Si et sur l'intégrité mécanique du graphite. Dans la deuxième partie nous mettons au point un traitement de siliciuration du graphite et nous montrons que ce traitement confère au graphite une résistance remarquable à l'oxydation à haute température.

MOTS CLES : silicium photovoltaïque, graphite, infiltration, réactivité, siliciuration, oxydation, corrosion

SUMMARY

The aim of this study has been to propose a method allowing to increase the resistance to oxidation and to corrosion by liquid Si of graphite crucibles used in the purification of metallurgical Si to get solar grade Si. The Thesis is consisted of two parts. In the first part, we study capillary interactions (wetting, infiltration, reactivity) between liquid Si and graphite, and the effect of these interactions on the Si pollution and graphite mechanical integrity. In the second part, we develop a siliciding treatment of graphite, and show that this treatment provides graphite with a remarkable oxidation resistance at high temperature.

KEY WORDS : photovoltaic silicon, graphite, infiltration, reactivity, silicidation, oxidation, corrosion

CEA-INES/RDI, LITEN/DTS/LCS, 50 av. du Lac Léman,
73377 le Bourget du Lac, France

SIMaP/PHELMA, INPG, D. U., BP 75, 38402 St. Martin
D'Hères, France