



HAL
open science

Élaboration et caractérisation d'une nouvelle matrice céramique pour CMC par réaction solide-gaz activée et expansive.

Laurine Nouvian

► To cite this version:

Laurine Nouvian. Élaboration et caractérisation d'une nouvelle matrice céramique pour CMC par réaction solide-gaz activée et expansive.. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0187 . tel-02466966

HAL Id: tel-02466966

<https://theses.hal.science/tel-02466966>

Submitted on 4 Feb 2020

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

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

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ de BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Laurine NOUVIAN**

Ingénieur ENSCBP

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

**Elaboration et caractérisation d'une nouvelle matrice céramique pour
CMC par réaction solide-gaz activée et expansive**

Sous la direction de : Yann LE PETITCORPS et Jérôme ROGER

Soutenue le 23 Octobre 2018,

Membres du jury :

M. Heinz Jean-Marc	Professeur, INP Bordeaux (ICMCB)	Président du jury
M. Tessier Franck	Directeur de Recherche, Université de Rennes I (ISCR)	Rapporteur
M. Turenne Sylvain	Professeur, Ecole Polytechnique Montréal (EPM)	Rapporteur
Mme. Clerambourg Aurélia	Ingénieure Safran Ceramics	Examinatrice
M. Eberling-Fux Nicolas	Ingénieur Safran Ceramics	Examineur
M. Roger Jérôme	Maître de Conférences, Université de Bordeaux (LCTS)	Directeur
M. Le Petitcorps Yann	Professeur, Université de Bordeaux (LCTS)	Co-directeur

Résumé

Parmi les différents procédés d'élaboration d'un composite à matrice céramique (CMC), peu d'entre eux permettent d'obtenir un matériau dont la densité dépasse 90%, hormis la Melt Infiltration (MI). Le but de cette thèse est donc d'élaborer une nouvelle matrice céramique pour obtenir un CMC avec une porosité résiduelle inférieure à 10%. En se basant sur le procédé présenté par Peter Greil en 1992, cette matrice est élaborée selon un procédé hybride combinant d'une part la voie liquide et d'autre part la voie solide. Ainsi, une charge réactive pulvérulente, composée d'un mélange de TiSi_2 et de Ni, a été associée à une résine précéramique. Lors de sa nitruration, la poudre s'expande et compense le retrait volumique de la résine. Par pyrolyse de la résine et nitruration de la poudre, sous diazote, une matrice type nitrure est formée. L'additif métallique ajouté, Ni, favorise la nitruration de la poudre qui, sans son ajout, demeure partiellement nitrurée : Du Si libre subsiste dans la matrice, et détériore les propriétés du matériau. Un certain nombre de paramètres influe sur cette réaction : la granulométrie de la poudre, la méthode de broyage, la teneur en nickel, les impuretés, la mise en forme ou encore la durée et la température du traitement thermique. L'ensemble de ces paramètres a été étudié afin d'élaborer la matrice souhaitée. Cette nouvelle matrice a ensuite été caractérisée afin d'étudier l'évolution de sa porosité, ainsi que son comportement physico-chimique tel que sa résistance à l'oxydation ou sa stabilité thermique. Enfin, la faisabilité d'un composite a été étudiée pour conclure ces travaux de recherche.

Mots-clés : CMC ; matrice ; charge réactive ; nitruration ; TiSi_2 ; Ni ; résine précéramique ; expansion volumique

Abstract

Among the various processes for producing a ceramic matrix composite (CMC), few of them make it possible to obtain a material whose density exceeds 90%, except for Melt Infiltration (MI). The aim of this thesis is to develop a new ceramic matrix to develop a CMC with a residual porosity of less than 10%. Based on the process presented by Peter Greil in 1992, this matrix is developed using a hybrid process combining both the liquid and the solid paths. Thus, a powdered reactive filler composed of a mixture of TiSi_2 and Ni has been associated with a preceramic resin. During its nitridation, the powder expands and compensates for the volume shrinkage of the resin. By pyrolysis of the resin and nitridation of the powder, under nitrogen, a nitride type matrix is formed. The metal additive, Ni, promotes the nitridation of the powder which, without its addition, remains partially nitride: Free Si remains in the matrix, and deteriorates the properties of the material. Several parameters influence this reaction: the particle size of the powder, the grinding method, the nickel content, the impurities, the shaping or the duration and the temperature of the heat treatment. All these parameters have been studied in order to elaborate the desired matrix. This new matrix was then characterized in order to study the evolution of its porosity, as well as its physicochemical properties such as its resistance to oxidation or its thermal stability. Finally, the feasibility of a composite was studied to complete this work.

Keywords : CMC ; matrix ; reactive filler ; nitridation ; TiSi_2 ; Ni ; preceramic resin ; volume expansion

*« Ce qui sauve c'est de faire un pas. Encore un pas. C'est toujours le même pas que
l'on recommence. »*

Antoine de Saint-Exupéry

Remerciements

Un peu moins de trois années se seront écoulées pour mener à bien ce travail de thèse : il faut au moins ça pour parvenir au bout de cette aventure, aussi riche scientifiquement qu'humainement. Si riche d'ailleurs qu'elle semble contenir l'équivalent de bien plus que seulement 3 ans ! Malgré les difficultés, je ne garderais que le meilleur : les connaissances accumulées, la persévérance qu'il a fallu entretenir et les rencontres qui amènent les nombreux remerciements qui suivent.

Financée par Safran Ceramics, cette thèse s'est déroulée au sein du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) à Pessac. Je remercie donc d'une part Safran Ceramics, et en particulier Eric Bouillon (Directeur scientifique à Safran Ceramics), mais aussi les deux directeurs successifs du laboratoire que j'ai pu côtoyer durant mon passage : Francis Teyssandier et Gérard Vignoles. Je remercie également les personnes de la partie administrative, Roger Fischer et Florence Croizer pour leur aide, en particulier pour organiser nos déplacements ou commander du matériel.

En second lieu, je souhaite remercier les membres de mon jury de thèse, qui ont évalué mon travail. C'est avec beaucoup de plaisir que j'ai soutenu ce travail sous l'œil de mon président du jury, Jean-Marc Heinz, qui aura été directeur de l'ENSCBP durant mon cursus en école mais également membre de mon jury de grand oral. Je remercie évidemment également Sylvain Turenne et Franck Tessier, qui ont fait le déplacement, avec plus ou moins de kilomètres à parcourir.

Merci à Yann Le Petitcorps et Jérôme Roger pour avoir accepté de me prendre pour doctorante, et m'avoir accompagnée et encadrée durant ces trois années. Nos discussions ont toujours été riches d'enseignement, mais aussi agréables et bienveillantes lorsque nous abordions des sujets moins professionnels. Je me sens désormais bien moins perdue devant des diagrammes thermodynamiques et ma culture scientifique déborde des diverses anecdotes que vous avez pu me raconter grâce à vos expériences.

Ces remerciements s'adressent ensuite à Aurélia Clerambourg et Nicolas Eberling-Fux pour l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de ma thèse. Ils ont toujours su m'orienter pour répondre aux exigences industrielles, tout en accordant de l'importance à la compréhension et au côté plus « académique » de ces travaux. Ils ont par ailleurs toujours été disponibles pour répondre à mes questions, et chercher des solutions lorsque les moyens au laboratoire flanchaient.

Un passage par le LCTS est également le moyen d'apprendre à utiliser un certain nombre d'appareils, sous les regards (parfois soucieux) de Muriel et de Julien, que je souhaite eux aussi remercier. Avec mon départ et la disparition de mes mauvaises ondes, peut-être que la DRX se portera mieux. Merci également à Hervé et Julien pour leurs expertises sur les préparations d'échantillons.

Je voudrais aussi beaucoup remercier les stagiaires qui m'auront aidé à terminer cette thèse dans les temps : Valentin Bois et Nicolas Biscay. Je salue d'une part leur efficacité au travail, leur autonomie, leur gentillesse mais aussi leurs talents pour le foot ! Je vous souhaite de poursuivre les parcours brillants que vous avez déjà entamé et qui devraient vous mener à votre tour à être appelé « Docteur ».

Qu'auraient enfin été ces années sans la présence de toutes les amitiés qui sont nées entre les murs de ce laboratoire... A la fois avec ceux que je n'aurais pas eu la chance de voir beaucoup au laboratoire, ayant débuté leurs thèses 2 ans avant moi : Adrien, Rémi, Paulo et surtout Morgan. Peut-être ne liras-tu

jamais ces remerciements mais je n'oublierais pas tout le soutien et les heures d'écoute que tu m'as accordé dans un passage difficile de cette période, dont tu m'as aidé à sortir, c'est certain.

Mais aussi avec les doctorants un peu moins vieux et que j'ai toujours la chance de voir pour certains dans un cadre plus détendu : Simon, avec qui « on a bien rigolé », et ça continue ; Caroline, qui m'a transmis les rudiments de la gestion du labo 314 ; Solène et Coraline.

Evidemment, je ne peux que remercier mes compagnons de promotion doctorante : Inès, ma super voisine de bureau et qui aura été bien plus que ça car je peux aujourd'hui te compter parmi mes amis proches et pour cause, Mandy, inébranlable, forte et toujours présente, Pic et Poc, pour rire, avoir des œufs frais et cultiver des arbres fruitiers, Vince et Nico, pour me faciliter le boulot avec ImageJ et ouvrir son appartement à nos soirées, Anthony, déjà compagnon de promotion à l'école et enfin Amandine.

Je remercie finalement les doctorants et autres contractuels arrivés après moi : Manon, Clémence, Hélo, Marie, Gaétan, Léonard et Felana, que ce soit pour les moments entre filles, les discussions, et tout le reste.

Le laboratoire, bien que fourni en doctorants mais pas que, recèle de personnalités hors du commun que je voudrais aussi remercier : Cricri, pour toute ton affection bien cachée sous tes airs grognons, et toutes les fois où tu auras ouvert la porte du laboratoire pour moi ; Malard, pour les moments de relâchement à la cafétaria autour de sujets variés (mais pas tant que ça), pour ta grande réactivité lors des sollicitations techniques et pour le prêt inconditionnel de ton trousseau de clés ; Seb, pour tous les fours que tu m'as réparé et ta gentillesse en toutes circonstances ; Arnaud, pour ton incroyable disponibilité, ton écoute et ton patience souvent mise à rude épreuve.

Je conclurai en remerciant ma famille, loin des yeux mais pas loin du cœur : mes parents, toujours là pour me soutenir, me reconforter, me consoler et me donner confiance en moi ; mes sœurs, dans des contrées lointaines mais toujours à mes côtés pour avancer sur nos chemins de chercheuses (à nous 3, on en couvre des domaines...). Merci aussi à Camille, ma meilleure amie, présente depuis maintenant un paquet d'années, jamais embêtée par mes histoires et jamais loin pour me remonter le moral. Un dernier merci à Max, arrivé dans ma vie pour le meilleur moment de la thèse (la rédaction !) et qui m'accompagne avec patience dans mes hauts et mes bas depuis.

Sommaire

Chapitre 1 : Etat de l'art et presentation du sujet	1
I. Les matériaux composites à matrice céramique (CMC).....	2
1. Définition	2
2. Description des constituants d'un CMC	3
2.1. La matrice.....	3
2.2. Les fibres	3
2.3. L'interphase.....	6
3. Procédés usuels d'élaboration	6
II. Propriétés des matrices type nitrures (TiN, Si ₃ N ₄) et carbure de silicium.....	8
1. Résistance à l'oxydation	8
2. Propriétés thermomécaniques.....	10
III. Procédés d'élaboration de matrices nitrures TiN et Si ₃ N ₄	12
1. Voie gazeuse	12
2. Voie liquide	13
3. Voie solide	16
Conclusion partielle.....	18
IV. Procédé d'élaboration hybride : Principe de Peter Greil.....	18
V. Présentation du sujet	21
1. Nitruration de TiSi ₂ pur.....	21
2. Cinétique de la réaction.....	24
3. Activation de la nitruration par ajout d'un additif métallique	28
4. Résine précéramique.....	33
4.1. Choix de la résine	33
4.2. Résine polyvinylsilazane : Durazane 1800.....	35
5. Objectifs et démarche	37
Chapitre 2 : Moyens, techniques et méthodes	39
I. Préparation de la poudre	40
1. Broyage et granulométrie.....	40
2. Mise en suspension	46
2.1. Stabilité d'une suspension	47
2.2. Tests de sédimentation	48

II.	Compaction	50
III.	Four de nitruration	52
IV.	Mesures de porosité.....	56
1.	Pycnométrie à hélium.....	56
2.	Porosimètre à mercure.....	58
3.	Ascension capillaire : Washburn.....	61
V.	Analyses chimiques et structurales.....	64
1.	Diffraction des rayons X.....	64
2.	Microscope électronique à balayage (MEB).....	65
VI.	Analyse thermique.....	66
1.	Analyse thermogravimétrique.....	66
2.	Dilatometre.....	68
3.	Four de traitement gazeux : vieillissement sous argon et oxydation sous air.....	70
Chapitre 3 : Nitruration de la charge réactive.....		71
I.	Etude du mécanisme	72
1.	Couple de diffusion $TiSi_2/Ni$	72
2.	Cinétique de conversion.....	78
2.1.	Influence de la granulométrie et de la composition de la poudre à 1100°C.....	78
2.2.	Lissage des courbes par utilisation d'un logiciel de programmation (Python)	82
II.	Etude paramétrique et optimisation du procédé	84
1.	Composition de la poudre	84
2.	Influence des impuretés	87
3.	Répartition du nickel dans la charge	94
4.	Exothermicité de la réaction.....	96
5.	Conditions opératoires du traitement thermique.....	99
III.	Evolution de la porosité et densification	110
Conclusion partielle.....		116
Chapitre 4 : système charge-résine.....		117
I.	Mise en œuvre d'une résine précéramique précurseur de Si_3N_4 (Durazane 1800).....	118
1.	Caractéristiques de la résine Durazane 1800	118
2.	Pyrolyse modèle de la résine : pyrolyse au sein d'un cru de charge non réactive à l'azote (TiN) 121	
3.	Combinaison de la résine avec la charge réactive $TiSi_2+Ni$	126

3.1.	Pyrolyse de la résine et nitruration de la charge	126
3.2.	Accès du gaz jusqu'au cœur de l'échantillon durant la nitruration	128
3.3.	Interactions du nickel avec la résine	135
II.	Formation du TiN.....	138
1.	Atmosphère de pyrolyse.....	138
III.	Perspectives.....	141
1.	Utilisation d'une autre résine précéramique	141
2.	Nitruration sous ammoniac.....	142
3.	Poudre core-shell TiSi ₂ /Ni.....	143
	Conclusion partielle.....	144
	Chapitre 5 : Elaboration d'un composite et Propriétés physico-chimiques.....	147
I.	Elaboration d'un composite	148
II.	Comportement thermochimique de la matrice	152
1.	Dilatation thermique	152
2.	Vieillissement de la matrice.....	154
2.1.	Vieillissement sous argon à 1200°C.....	154
2.2.	Conclusion partielle sur les essais sous argon à 1200°C	160
2.3.	Vieillissement sous argon à 1450°C.....	161
2.4.	Discussion des résultats	166
2.5.	Conclusion partielle sur les essais de vieillissement de la matrice	169
3.	Oxydation de la matrice	169
3.1.	Oxydation sous air reconstitué à 1200°C	169
3.2.	Oxydation sous air reconstitué à 1450°C	180
3.3.	Bilan sur l'oxydation de la matrice	184
	Conclusion partielle.....	185
	Conclusion	187
	Annexes.....	201
	Annexe 1 : Etude de la résine SMP10 précurseur de SiC	202
1.1.	Caractéristiques de la résine	202
1.2.	Association de la charge avec la résine SMP10.....	206
	Annexe 2 : Melt Infiltration de TiSi ₂ dans la matrice nitrurée.....	209
	Annexe 3 : Deuxième nitruration à 1400°C d'un échantillon pyrolysé puis nitruré à 1060°C	213

INTRODUCTION

Dans le contexte actuel, la diminution des coûts liés à la consommation de carburants ainsi que la réduction des émissions d'agents polluants sont des enjeux majeurs pour l'industrie aéronautique. L'allégement des pièces et l'amélioration du rendement des moteurs sont des solutions pour diminuer la consommation du carburant. Cela implique d'une part de développer des matériaux plus légers que ceux employés actuellement, et d'autre part, d'augmenter la température d'utilisation des moteurs pour en améliorer le rendement. Jusqu'à présent, les superalliages sont les matériaux les plus utilisés, toutefois, ils ont une température maximale d'utilisation limitée à 1100°C. Par ailleurs, leur densité reste également un inconvénient puisqu'elle demeure relativement élevée (environ 8,2 pour l'Inconel). C'est dans ce contexte que le développement des composites à matrice céramique a vu le jour.

Les composites à matrice céramique (CMC) sont désormais destinés à remplacer progressivement lesdits superalliages dans les années à venir. Ce sont des matériaux thermostructuraux : Ils présentent à la fois une faible densité mais aussi des propriétés thermomécaniques élevées qui permettent leur utilisation dans les zones chaudes des moteurs. Ils sont alors capables de résister à des températures élevées, atteignant jusqu'à 1400°C, en environnement oxydant et sans système de refroidissement. Les composites à matrice céramique sont des matériaux constitués d'une préforme fibreuse et d'une matrice céramique assurant la cohésion du matériau. La matrice transmet notamment les efforts mécaniques aux fibres tout en assurant leur protection vis-à-vis des éléments extérieurs.

L'élaboration de ces matériaux soulève toutefois un certain nombre d'interrogations sur leur durabilité, leur fiabilité mais aussi sur les coûts que cela implique. Il existe de nombreuses voies d'élaboration de composites à matrice céramique. La technique la plus couramment utilisée actuellement est l'infiltration en phase gazeuse, appelée CVI pour « Chemical Vapor Infiltration ». La densification du matériau est alors obtenue par un dépôt de matière au sein d'une structure poreuse. Ce procédé, bien que très répandu, est complexe et nécessite des temps de mise en œuvre longs et qui sont coûteux. De ce fait, leur utilisation est jusqu'à ce jour principalement limitée au domaine militaire en ce qui concerne l'aéronautique. L'élargissement de leur utilisation au domaine civil demande des réductions de coûts pour être envisageable.

L'objectif de ce travail de thèse est le développement d'un procédé hybride, alternatif à la CVI, afin d'élaborer de nouvelles matrices céramiques réfractaires et résistantes à de hautes températures (2700°F soit environ 1500°C).

En décembre 2006, un projet de 4 ans, doté d'un budget de 13M€ a été lancé. Ce programme, nommé NaCoMat (Nano Composite Materials), est un programme de recherche et technologie proposé par l'association de 29 partenaires industriels et universitaires du secteur aéronautique. Le but de ce programme était alors de développer une nouvelle génération de matériaux thermostrostructuraux pour différents types d'applications (freinage, aéronautique ou encore nucléaire). Ainsi, l'élaboration de ces matériaux devait permettre de répondre aux nouvelles exigences de progrès induites par les contraintes de coût, de performance ou d'environnement. Le développement d'un procédé bas coût de type voie liquide a donc été démarré. En 2009, en particulier, le procédé hybride qui fait l'objet de cette thèse a commencé à être étudié dans le travail de thèse de Simon Le Ber, au sein du LCTS.

L'objet de la présente thèse est d'étudier en détails la synthèse d'une nouvelle matrice de type nitrure élaborée à partir du nouveau procédé hybride, combinant la méthode PIP (Polymer Infiltration Pyrolysis) et la voie solide réactive. Une charge réactive, le TiSi_2 , choisie pour son expansion volumique au cours de sa nitruration et conduisant à la formation de TiN et de Si_3N_4 , est associée à une résine précéramique dont le retrait volumique doit être compensé par le gain volumique de la charge nitrurée. Il est attendu que les matériaux obtenus possèdent des performances semblables à ce qu'il est possible de faire par voie CVI, que ce soit en termes de propriétés thermomécaniques mais également en termes de densité et de porosité résiduelle. La préforme employée, quant à elle, est constituée de fibres High Nicalon S. Elle présente une porosité initiale d'environ 45%, du fait de sa pré-densification par CVI. Cette préforme est alors remplie par injection de la poudre réactive et imprégnation de résine, puis traitée à haute température sous azote afin de transformer la charge et la résine en une matrice contenant les nitrures.

Le premier chapitre de ce mémoire présente un état de l'art, décrivant à la fois les composites à matrice céramique mais aussi les différents procédés d'élaboration existants à ce jour. Ce chapitre décrit par ailleurs les bases du procédé mis en œuvre dans ces travaux. A l'issue de cet état de l'art, le sujet est défini et les objectifs sont donnés.

Le second chapitre présente quant à lui les différents moyens, techniques et méthodes utilisés pour mener à bien ce travail de recherche.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de la réaction solide-gaz mise en jeu dans l'élaboration de cette nouvelle matrice type nitrure. Le mécanisme et la cinétique de la réaction, puis les conditions d'élaboration sont exposées.

Le quatrième chapitre est consacré à la mise en œuvre du procédé dans son ensemble. La voie liquide ainsi que la voie solide réactive sont combinées pour obtenir un matériau le plus dense possible.

Le cinquième chapitre présente les propriétés physico-chimiques de la nouvelle matrice mise au point. La faisabilité d'un composite contenant cette matrice a également été évaluée.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART ET PRESENTATION DU SUJET

I.	Les matériaux composites à matrice céramique (CMC).....	2
1.	Définition.....	2
2.	Description des constituants d'un CMC.....	3
2.1.	La matrice.....	3
2.2.	Les fibres.....	3
2.3.	L'interphase.....	6
3.	Procédés usuels d'élaboration.....	6
II.	Propriétés des matrices type nitrures (TiN, Si ₃ N ₄) et carbure de silicium.....	8
1.	Résistance à l'oxydation.....	8
2.	Propriétés thermomécaniques.....	10
III.	Procédés d'élaboration de matrices nitrures TiN et Si ₃ N ₄	12
1.	Voie gazeuse.....	12
2.	Voie liquide.....	13
3.	Voie solide.....	16
	Conclusion partielle.....	18
IV.	Procédé d'élaboration hybride : Principe de Peter Greil.....	18
V.	Présentation du sujet.....	21
1.	Nitruration de TiSi ₂ pur.....	21
2.	Cinétique de la réaction.....	24
3.	Activation de la nitruration par ajout d'un additif métallique.....	28
4.	Résine précéramique.....	33
4.1.	Choix de la résine.....	33
4.2.	Résine polyvinylsilazane : Durazane 1800.....	35
5.	Objectifs et démarche.....	37

I. Les matériaux composites à matrice céramique (CMC)

1. Définition

Un matériau composite est un solide issu de l'assemblage d'au moins deux matériaux distincts, qui bénéficie de par cette association de propriétés différentes de celles de ses constituants pris isolément. Il se compose généralement d'une structure primaire, le renfort, enrobée d'une matrice assurant la cohésion du matériau (Naslain, 1985).

Les matériaux composites se divisent en trois catégories selon la nature de la matrice : les composites à matrice organique (CMO), les composites à matrice métallique (CMM) et enfin les composites à matrice céramique (CMC) (Donaldson & Miracle, 2001) (Rosso, 2006).

Dans le cas des composites à matrice céramique, le renfort peut se présenter sous la forme de particules, de fibres courtes ou bien d'une préforme fibreuse. Dans ce cas, la matrice céramique qui l'enrobe permet d'une part de transmettre les efforts mécaniques aux fibres, mais aussi d'assurer la protection de celles-ci vis-à-vis de l'environnement extérieur. L'utilisation de la céramique comme matrice du composite permet de bénéficier du module d'élasticité et de la résistance mécanique de la céramique, tout en limitant son caractère fragile, grâce à la présence d'une interphase aux interfaces fibre/matrice, destinée à limiter la propagation des fissures en les déviant ou en les arrêtant. L'interphase, qui joue le rôle de fusible mécanique, permet ainsi de retarder l'endommagement des fibres lors de la rupture du composite.

L'intérêt des matériaux composites à matrice céramique de type carbure ou oxyde réside dans leur légèreté, leur résistance mécanique, surtout à haute température, ainsi que leur résistance en environnement oxydant à chaud. Ce sont ces propriétés qui font du CMC un matériau intéressant pour des secteurs comme l'aéronautique, dans les parties chaudes des moteurs, par exemple, et dans le nucléaire, pour réaliser des conteneurs de déchets nucléaires notamment (Christin, 2002) (Fantozzi, Le Gallet, & Nièpce, 2011). Sa faible densité permet de réduire la consommation de carburant lorsqu'il est utilisé en tant que composant dans un avion, grâce à la réduction du poids des pièces qu'il compose.

La suite de cette partie est consacrée à la description des constituants couramment employés dans l'élaboration des composites à matrice céramique, ainsi qu'aux procédés d'élaboration classiquement utilisés actuellement pour les réaliser. En particulier, ce sont les composites de type non-oxyde qui seront décrits dans la suite de ce chapitre. Si les composites de type non-

oxyde sont les plus couramment utilisés à l'heure actuelle, les composites de type oxyde restent des solutions envisageables pour des températures d'utilisation moins élevées (inférieures à 1000°C).

2. Description des constituants d'un CMC

2.1. La matrice

Le but de la matrice est d'assurer la cohésion du matériau, de protéger les fibres du milieu extérieur et de les maintenir en place. Les premiers CMC élaborés furent les composites C/C, composés à la fois de fibres et d'une matrice en carbone (Christin, 2002) (Christin, 2005). Ce sont des matériaux possédant de très bonnes tenues thermomécaniques et un fort coefficient de friction à haute température (Blanco, Bermejo, Marsh, & Menendez, 1997) (Krenkel & Henke, 1999) mais dont l'oxydation rapide dès 450°C limite leur utilisation aux atmosphères neutre et réductrice. C'est pourquoi d'autres matrices ont été développées, avec une réactivité moindre vis-à-vis de l'oxygène. La principale d'entre elles est celle à base de carbure de silicium, bien que de nombreuses autres matrices de type carbure (TiC, Mo₂C...) ou nitrure (TiN, Si₃N₄, AlN...) puissent être également utilisées pour former des CMC. Si les propriétés réfractaires et non réactives des céramiques en font des matériaux intéressants pour constituer une matrice, le coefficient de dilatation thermique s'avère également être un paramètre critique pour son utilisation au sein du composite. En effet, afin d'éviter au maximum l'existence de contraintes résiduelles néfastes à la tenue mécanique du matériau, les coefficients de dilatation thermique de la matrice et du renfort se doivent d'être les plus proches possibles.

2.2. Les fibres

Les fibres principalement employées pour l'élaboration des composites non-oxydes sont de deux types : Ce sont des fibres en carbone, ou bien des fibres en carbure de silicium (Naslain, 2004). Compte-tenu de leur rôle au sein du composite, ces fibres doivent posséder une masse volumique faible, une contrainte à la rupture élevée ainsi qu'une forte résistance au fluage, tout en étant tissables, grâce à leur faible diamètre (environ 10 µm) afin de pouvoir réaliser des pièces de formes complexes. Les fibres en SiC présentent un vrai intérêt du fait de leur résistance à l'oxydation. Depuis les années 80, trois générations de fibres SiC ont vu le jour,

principalement grâce à la commercialisation de celles-ci par Nippon Carbon. Le précurseur utilisé pour ces fibres reste toutefois le même, il s'agit du polycarbosilane (PCS). Dans un premier temps, le polymère fondu à 300°C est filé sous atmosphère inerte. Il est ensuite réticulé pour obtenir au sein de la fibre une structure tridimensionnelle, et enfin, la fibre céramique finale est obtenue par pyrolyse sous atmosphère inerte entre 1100 et 1300°C (Naslain, 2004).

La nécessité de développer plusieurs générations de fibre SiC provient du taux d'oxygène présent dans les fibres à l'issue de la pyrolyse. La teneur auparavant de 12% en masse en oxygène dans les fibres de première génération a été considérablement diminuée, atteignant moins de 1% en masse pour les fibres de deuxième génération. La présence d'oxygène était en effet problématique puisqu'elle rend la fibre instable thermiquement, celle-ci se dégradant à partir de 1100°C dans le cas des fibres de première génération, majoritairement composées par une phase amorphe Si-C-O. La fibre de seconde génération se compose quant à elle de nanocristaux de SiC et de C libre aux joints de grains, ce qui la rend stable jusqu'à 1350°C, bien que la présence du C libre détériore la résistance à l'oxydation et la stabilité chimique (Takeda, et al., 1999). C'est un changement dans la méthode de réticulation du précurseur qui aura permis la transition entre la première et la seconde génération de fibres. Enfin, les fibres de troisième génération, dites fibre Hi-Nicalon type S, ne contiennent pratiquement plus d'oxygène et sont ainsi constituées essentiellement de SiC pur. Elles présentent ainsi les meilleures performances en termes de résistance à l'oxydation et au fluage, et peuvent être utilisées à des températures supérieures à 1400°C. D'autres fabricants que Nippon Carbon sont apparus sur le marché au fil des années, comme par exemple UBE Industries (fibres Tyranno), ou encore COI Ceramics (fibres Sylramic).

Le Tableau 1 qui suit regroupe les différentes caractéristiques de toutes ces fibres.

<i>Fibres SiC</i>	<i>Rapport C/Si (at.)</i>	<i>Taux d'oxygène (%massique)</i>	<i>Contrainte à rupture (GPa)</i>	<i>Module d'Young (GPa)</i>	<i>Masse volumique (g.cm⁻³)</i>	<i>Diamètre moyen (μm)</i>	<i>Prix (\$ US/kg)</i>
<i>Nicalon</i>	1,31	11,7	3,0	220	2,55	14	2000
<i>Hi-Nicalon</i>	1,39	0,5	2,8	270	2,74	14	8000
<i>Tyranno TE</i>	1,59	5,0	3,4	206	2,55	11	N/A
<i>Hi-Nicalon S</i>	1,05	0,2	2,6	420	3,05	12	13000
<i>Tyranno SA</i>	1,08	< 1	2,8	380	3,10	7,5	5000
<i>Sylramic</i>	N/A	0,8	3,2	400	3,05	10	10000
<i>Sylramic iBN</i>	N/A	N/A	3,5	400	3,05	10	> 10000

Tableau 1: Quelques propriétés des fibres Nicalon, Tyranno et Sylramic (Hinoki, Lara-Curzio, & Snead, 2003) (Bunsell & Piant, 2006)

Les fibres qui constituent les préformes employées dans cette thèse sont les fibres Hi-Nicalon type S fabriquées par Nippon Carbon.

A partir des fibres élaborées, il est possible de former des fils constitués d'environ 500 fibres. Puis, les fils sont tissés et organisés dans l'espace afin d'obtenir des rubans, des nappes, ou encore des tissus. Il existe différents types de tissus selon la méthode de tissage. Quelques exemples sont donnés dans la figure suivante (Figure 1).

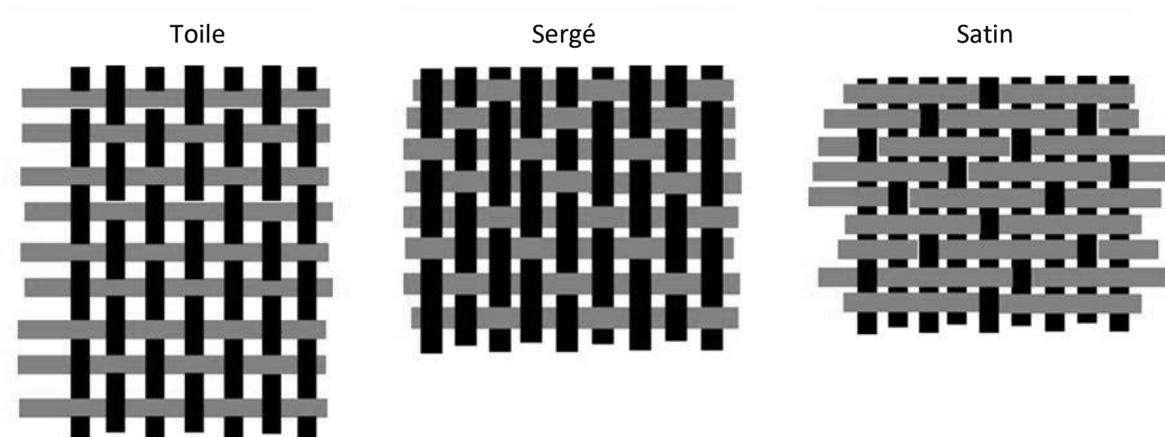


Figure 1: Exemple de motifs de tissage

Les tissus 2D peuvent ensuite être empilés pour obtenir des textures 3D en reliant les strates formées par les tissus. Pour relier ces strates, il est possible de procéder à un aiguilletage : des fibres de la strate supérieure sont transférées dans les couches inférieures, dans la troisième direction. Les préformes 3D peuvent également être obtenues par tissage. Il est enfin possible

d'élaborer des textures 4D en positionnant des baguettes de fibres selon les 4 diagonales d'un cube.

2.3. L'interphase

Les fibres du composite sont par ailleurs revêtues d'un dépôt nommé interphase, dont l'objectif est de diminuer les interactions chimiques avec la matrice, de favoriser la déviation des fissures au sein de la matrice, ou encore de protéger les fibres du milieu extérieur. L'interphase est déposée sur les fibres par CVD/CVI, sa nature étant dépendante du précurseur utilisé. Son épaisseur varie entre 100 nm et 500 nm. Deux interphases sont couramment utilisées : le pyrocarbone (PyC) et le nitrure de bore (BN) constituent les interphases améliorant le mieux les propriétés mécaniques du composite (Fantozzi, Le Gallet, & Nièpce, 2011).

3. Procédés usuels d'élaboration

Différents procédés existent pour obtenir une matrice céramique dans un composite. Trois voies principales ont été développées.

La voie gazeuse CVD/CVI (Chemical Vapor Deposition/Infiltration) conduit à un dépôt de phase solide céramique sur un substrat massif ou au sein des pores d'un substrat poreux, grâce à la réaction d'un mélange de précurseurs gazeux (Choy, 2003). Les températures employées dans ce procédé sont généralement comprises entre 900°C et 1100°C, ce qui rend le procédé compatible avec l'utilisation des fibres céramiques Nicalon, l'infiltration se faisant également sous pression réduite ($P < 10$ kPa) pour permettre la densification à cœur. Cette méthode n'aboutit cependant pas à des matériaux très denses, la porosité résiduelle étant comprise entre 10 et 15% à l'issue de l'élaboration. En effet, un gradient de concentration des espèces gazeuses apparaît entre la surface et le cœur du substrat, induit par des phénomènes de diffusion malgré la basse pression : Le dépôt se développe préférentiellement à la surface du matériau poreux, refermant alors la porosité et diminuant la diffusion des espèces à cœur. Les conditions de température et de pression sont des paramètres critiques dans ce type de procédé, et les temps d'élaboration sont souvent longs, rendant la méthode coûteuse.

En voie liquide, deux techniques sont à disposition pour élaborer une matrice céramique. La première consiste à imprégner la préforme fibreuse par un polymère formant un résidu

céramique après réticulation et pyrolyse (Jones, Szweda, & Petrak, 1999) (Ziegler, Richter, & Suttor, 1999) (Greil P. , 2000). Cette méthode est appelée méthode PIP pour « Polymer Impregnation Pyrolysis ». Elle nécessite cependant de renouveler l'opération d'imprégnation à plusieurs reprises pour obtenir un matériau assez dense, du fait du retrait volumique du polymère au cours de la pyrolyse, créant de la porosité résiduelle (entre 10 et 15%). Une densification totale est impossible. La seconde méthode fait elle aussi intervenir une imprégnation, mais cette fois d'un élément fondu via la Melt Infiltration (MI). Lors de l'élaboration de composite à matrice SiC, c'est le silicium fondu qui est employé (Naslain, 2004) (Mühlratzer, 1999). Le procédé est plus rapide et donc moins coûteux que ceux évoqués précédemment, toutefois, il nécessite des températures élevées puisque la température de fusion du silicium est de 1414°C. Une variante consiste à charger la préforme avec une poudre de carbone. Ainsi, le silicium fondu réagit avec le C pour former du SiC, la dénomination de la méthode étant ainsi la RMI pour « Reactive Melt Infiltration » (Popper & Davies, 1961) (Forrest, Kennedy, & Shennan, 1970). La porosité résiduelle à la fin du procédé, correspondant à la porosité fermée ou à la porosité inaccessible lors de la mesure, est seulement de l'ordre de 5%, au sein du composite final. L'inconvénient de cette voie réside dans la présence de Si libre au sein de la matrice, et les fibres employées doivent pouvoir résister à la fois à la température de traitement, ainsi qu'à l'interaction avec le silicium liquide.

Enfin, il existe également la voie céramique aussi appelée voie solide (Naslain, 2004). Elle consiste à injecter de la poudre céramique au sein de la préforme, puis de procéder à un frittage naturel de l'ensemble pour obtenir un composite consolidé et relativement dense (environ 10 à 15% de porosité résiduelle). Il est impossible d'appliquer une pression sur la préforme pour faciliter la densification sans risquer de dégrader les fibres, c'est pourquoi une porosité résiduelle notable subsiste. Pour procéder à l'injection de cette poudre, il est nécessaire de préparer une barbotine, c'est-à-dire de mettre en suspension la poudre céramique dans un liquide qui sera ensuite filtré au cours de l'injection.

II. Propriétés des matrices type nitrures (TiN , Si_3N_4) et carbure de silicium

Le travail de recherche de cette thèse portant sur l'élaboration d'une matrice à base de nitrures, il est important d'évaluer les propriétés relatives à ces matériaux, et notamment de les comparer avec la matrice usuellement employée dans les CMC, à savoir le SiC.

1. Résistance à l'oxydation

Les composites à matrice céramique sont des matériaux destinés à être utilisés à des températures élevées dans un environnement souvent oxydant et parfois humide, il est donc nécessaire que ces derniers possèdent de bonnes propriétés vis-à-vis de leur environnement, et notamment, une bonne résistance à l'oxydation à chaud. Les composites sont d'autant plus sensibles à l'oxydation lorsqu'apparaissent les fissures matricielles ou bien que le matériau est poreux, l'oxygène pouvant accéder aisément au cœur du matériau et ainsi le dégrader rapidement.

Le Si_3N_4 et le SiC ont sensiblement le même comportement à l'oxydation : il existe deux régimes d'oxydation, dépendant de la température et de la pression partielle en oxygène (Heuer & Lou, 1990) (Hirai, Niihara, & Goto, 1980) (Narushima, Goto, Hirai, & Iguchi, 1997). Lorsque la température est comprise entre 1000°C et 1500°C avec une pression partielle en oxygène supérieure à 100 kPa, l'oxydation du SiC est passivante : la matrice SiC développe en effet une couche de silice SiO_2 à sa surface, ralentissant l'oxydation, en refermant par ailleurs les éventuelles fissures. Ce dernier phénomène permet de maintenir les fibres et l'interphase protégées de l'environnement extérieur. Lorsque la pression partielle en oxygène est plus faible, c'est l'oxydation active du matériau qui survient, provoquant la volatilisation des produits de réaction $\text{SiO}_2(\text{g})$ et $\text{CO}(\text{g})$. Enfin, lorsque la température est inférieure à 1000°C , la vitesse d'oxydation étant faible, le SiC résiste bien à l'oxydation, toutefois, cela ne permet pas aux fissures d'être bouchées. De la même façon, l'oxydation de Si_3N_4 suit l'un de ces deux régimes, selon la température et la pression partielle en oxygène. Narushima présente de manière pertinente l'étude de la transition entre le régime d'oxydation active et le régime d'oxydation passive à la fois pour Si_3N_4 et pour SiC (Narushima, Goto, Hirai, & Iguchi, 1997). Il reste cependant difficile d'établir un réel comparatif entre les deux matériaux. En effet, la transition

entre les deux régimes dépend à la fois de la température et de la pression partielle en oxygène, mais également de la technique d'élaboration du matériau, ou encore de l'atmosphère employée. La température à laquelle débute l'oxydation de Si_3N_4 est estimée à environ 1350°C (Pierson, 1996). Sa résistance à l'oxydation est ainsi comparable voire même supérieure à celle du SiC .

La cinétique d'oxydation de Si_3N_4 a été bien étudiée à des températures inférieures à 1300°C , du fait de son utilisation pour la production de matériaux semi-conducteurs. Peu d'études ont été menées sur la phase cristalline Si_3N_4 formée par CVD hormis par Rosolowski et Greskovich qui ont mesuré l'oxydation à 1410°C et 1550°C de Si_3N_4 cristallin auparavant élaboré par CVD (Rosolowski, Greskovich, & Prochazka, 1975). Pour cela, des échantillons épais d'environ $300\ \mu\text{m}$ ont été placés à haute température sous air, et retirés périodiquement pour évaluer la quantité de SiO_2 formée. La variation massique croît linéairement de $0,05\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ au bout de 2 h à $0,35\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ au bout de 18h, à 1410°C . Bien que la couche d'oxyde, composée de α -cristobalite, formée à la surface de l'échantillon, soit fissurée, elle semble adhérente à la surface du matériau. A 1550°C , le taux d'oxydation est inférieur à celui mesuré à 1410°C . Cependant cette différence serait liée en partie à la différence de rugosité des échantillons. A 1550°C sous air, la variation massique serait inférieure à $0,01\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$ (Rosolowski, Greskovich, & Prochazka, 1975). Cette valeur est très inférieure aux seules autres valeurs trouvées dans la littérature. En comparaison, l'oxydation de matériaux élaborés par Hot Pressing (HP) et contenant 5% m de MgO est de $1\ \text{mg}/\text{cm}^2$ au bout de 100h à 1100°C (Deeley, Herbert, & Moore, 1961). D'autres sources indiquent une variation de $0,11\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$ à 1400°C sans spécifier le type de céramique (CVD ou HP) (Gray, 1957). D'autres matériaux poreux, élaborés par frittage semblent également posséder des taux d'oxydation plus élevés que ceux obtenus sur les échantillons élaborés par CVD.

Une étude a ensuite été menée par Toshio Hirai (Hirai, Niihara, & Goto, 1980). Dans celle-ci, les matrices ont été élaborées par CVD sur un substrat graphite, à partir de mélange de SiCl_4 , NH_3 et H_2 . Trois types de dépôt sont obtenus : un dépôt cristallin ($T_{\text{dépôt}} = 1400^\circ\text{C}$), un dépôt amorphe I ($T_{\text{dépôt}} = 1300^\circ\text{C}$) et un dépôt amorphe II ($T_{\text{dépôt}} = 1200^\circ\text{C}$). Ces différents dépôts ont été ensuite oxydés sous oxygène pur à 0,1 MPa, à température constante, comprise entre 1550°C et 1650°C . Les deux mécanismes ont ainsi été mis en évidence pour l'oxydation : le premier correspond à une oxydation passive du fait de la formation d'un film protecteur SiO_2 qui génère une prise de masse. Il se produit pour le dépôt cristallin entre 1550°C et 1650°C , entre 1550°C et 1630°C pour le dépôt amorphe I, et à 1580°C pour le dépôt amorphe II. Le

second mécanisme se produit à 2000°C sous oxygène pur, à 35 kPa et correspond à une oxydation active au cours de laquelle SiO gazeux est formé et induit donc une perte de masse.

L'oxydation de TiN est quant à elle différente. L'oxydation de TiN survient dès 800°C provoquant la formation de rutile TiO₂ (Pierson, 1996). La cinétique d'oxydation dépend une nouvelle fois de la concentration et de la pression partielle en oxygène, ainsi que du taux d'humidité de l'air. Toutefois, l'association des deux nitrures peut ainsi sembler bénéfique, notamment pour l'oxydation de TiN. L'oxydation de composites de type TiN-Si₃N₄ a en effet été étudiée (Gao, Li, Kusunose, & Niihara, 2004). Entre 600 et 1000°C, seule l'oxydation de TiN en rutile se produit, générant des fissures dans le matériau. Au-delà de 1000°C, les deux nitrures sont oxydés. Le mécanisme dépend quant à lui de la température à laquelle l'oxydation est faite. De plus, l'oxydation de Si₃N₄ est d'autant plus importante que la taille des grains de TiN est importante. Pour de faible teneur en TiN (<30% massique) dans le composite, le gain massique induit par l'oxydation du matériau est peu modifié par rapport à celui du matériau Si₃N₄ pur. Le taux d'oxydation augmente significativement lorsque la proportion en TiN excède 30% en masse.

2. Propriétés thermomécaniques

Les propriétés thermomécaniques sont des caractéristiques indispensables pour évaluer la performance d'un matériau dans le cadre de son utilisation à haute température (Pierson, 1996). Pour cela, différentes propriétés sont évaluées : la température de fusion, le coefficient de dilatation linéaire, le module de Young, ou encore la conductivité thermique. La dureté Vickers est également intéressante : un matériau dur est plus fragile et donc moins résistant à la fissuration. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de ces propriétés pour les nitrures TiN et Si₃N₄ ainsi que pour le SiC (Tableau 2).

Matériaux	Température de fusion (°C)	Densité	CDT linéaire ($10^{-6}K^{-1}$)	Module de Young (GPa)	Dureté Vickers (GPa)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
SiC- β	2545 (décomp.)	3,2	3,8	430-475	24,5-28,2	43-145
Si ₃ N ₄ (*)	1900	2,8-3,2	3,18	260-330	16-18	25-36
TiN	2950	5,40	9,35	251	18-21	19,2

Tableau 2: Propriétés thermomécaniques du SiC et des nitrures TiN et Si₃N₄ (Pierson, 1996)

(*) La structure cristallographique n'est pas précisée, celle formée dans ces travaux se trouve être la forme hexagonale, c'est-à-dire β -Si₃N₄.

Ces valeurs donnent des informations sur le matériau dense or la porosité influe sur ces propriétés. Les indications apportées par ces données sont les suivantes :

- Les nitrures possèdent des températures de fusion élevées, et même supérieures à celle du SiC en ce qui concerne TiN, cependant, leurs conductivités thermiques sont plus faibles, ce qui peut conduire à l'apparition de gradients thermiques lors de leur utilisation.
- Le module d'Young des nitrures est plus faible que celui du SiC.
- En ce qui concerne les autres propriétés, le SiC est souvent un intermédiaire entre TiN et Si₃N₄. Or, la matrice élaborée est constituée des deux nitrures, il est donc possible que le matériau résultant possède des propriétés intermédiaires. Ainsi, la densité et le coefficient thermique de dilatation de la matrice nitrure pourraient s'approcher de ceux du SiC, notamment du fait de la proportion importante en Si₃N₄.
- Enfin, la dureté des nitrures est plus faible que celle du SiC, ce qui les rend plus résistants à la fissuration que ce dernier.

Des essais seront menés afin de vérifier ces hypothèses sur les matériaux élaborés. L'objectif est d'obtenir des performances suffisantes pour des applications à haute température, et avoir ainsi un matériau alternatif au SiC.

III. Procédés d'élaboration de matrices nitrures TiN et Si₃N₄

1. Voie gazeuse

L'élaboration de dépôt de nitrure de titane (TiN) par CVD est bien connue. Il existe deux systèmes possibles couramment utilisés pour former le dépôt de TiN : TiCl₄-N₂-H₂ et TiCl₄-NH₃-H₂. Dans le premier système, la température de dépôt est comprise entre 900 et 1200°C. Un dépôt homogène et pur peut être obtenu à une température de 1000°C. Pour le second système, la température de travail est plus basse, entre 500°C et 700°C, tout en sachant qu'un dépôt exempt d'un excès d'ions Cl est obtenu pour des températures plutôt comprises entre 600 et 700°C. La cinétique du dépôt et sa microstructure sont influencées par la pression, la température et le débit en précurseur. Cette cinétique a été étudiée notamment par D. Kuo et K. Huang (Kuo & Huang, 2001). Le taux de croissance du dépôt croît jusqu'à se stabiliser lorsque la concentration de TiCl₄ est augmentée, c'est-à-dire que la pression partielle du gaz est augmentée, et ce lorsque la température et les pressions partielles des autres gaz H₂ et N₂ varient aussi. Seule la pression partielle de N₂ influence la vitesse du dépôt. De même, la vitesse de dépôt augmente lorsque la température du dépôt atteint 1000°C, puis diminue rapidement à 1200°C. Ce phénomène s'explique par la réversibilité des réactions chimiques. Le dépôt de TiN par CVD à partir du système TiCl₄-H₂-N₂ est endothermique. Par ailleurs, le dépôt peut avoir tendance également à se former sur les parois chaudes du réacteur plutôt que sur le substrat dont la température est plus basse que celle des parois. C'est ce qui explique que la vitesse de dépôt diminue lorsque la température de dépôt augmente, le phénomène de dépôt sur les parois étant majoré par l'effet de la température.

La matrice céramique telle que le nitrure de silicium (Si₃N₄), quant à elle, se trouve être particulièrement intéressante pour des utilisations à haute température dans, par exemple, les turbines, du fait de ses propriétés thermiques et mécaniques supérieures à haute température. Il est notamment important d'évaluer son comportement en oxydation à des températures supérieures à 1400°C. Le matériau massif Si₃N₄ élaboré par CVD se trouve être plus stable à haute température que le matériau Si₃N₄ fritté, d'où l'intérêt de la méthode.

La CVD est en effet l'un des procédés les plus efficaces pour élaborer des matrices Si₃N₄ pures et denses, et ce à relativement basse température (Niihara & Hirai, 1976). Les matrices obtenues par CVD sont amorphes ou cristallines, selon leurs conditions de dépôt (Hirai, Niihara, & Goto, 1980).

L'article de Toshio Hirai décrit la méthode pour élaborer un cru Py-Si₃N₄ (Pyrolytic Si₃N₄), ainsi que l'effet des conditions de dépôt sur les structures surfaciques des dépôts amorphes et cristallins, et certaines de ses propriétés. Plusieurs conditions de dépôt entrent en jeu : la température du dépôt, la vitesse de descente en température (relaxation des contraintes générées lors du dépôt), la pression, la distance entre l'arrivée des gaz et le substrat dans le four et enfin, la durée du dépôt. Des échantillons massifs amorphes et cristallins de Py-Si₃N₄ sont ainsi préparés. L'épaisseur maximale de dépôt amorphe obtenue est de 4,2 mm et de 4,6 mm pour le dépôt cristallin. La structure dépend essentiellement des conditions de dépôt T_{dépôt} et P_{totale}. Les dépôts amorphes sont élaborés à relativement basse température, entre 1100 et 1200°C. A 1300°C, les dépôts amorphes sont élaborés pour P_{totale} comprise entre 10 et 40, et 80 et 300 Torr, tandis que le dépôt cristallin l'est entre 40 et 70 Torr. Les dépôts cristallins correspondent à la structure basse température α-Si₃N₄.

Une étude a ensuite été menée par Toshio Hirai (Hirai, Niihara, & Goto, 1980). Dans celle-ci, les matrices ont été élaborées par CVD sur un substrat graphite, à partir du mélange de SiCl₄, NH₃ et H₂. Trois types de dépôt sont obtenus : un dépôt cristallin (T dépôt = 1400°C), un dépôt amorphe I (T dépôt = 1300°C) et un dépôt amorphe II (T dépôt = 1200°C). Ces différents dépôts ont été ensuite oxydés sous oxygène pur à 0,1 MPa, à température constante, comprise entre 1550°C et 1650°C (cf. p.10).

Malgré l'intérêt évident de la méthode CVD en termes de pureté et de densité, la méthode reste complexe et onéreuse. La voie liquide est quant à elle très intéressante car de nombreuses résines précéramiques permettent de former des matrices céramiques telles que Si₃N₄, tout en ayant des durées de traitement raisonnables, des températures de traitement relativement basses, et sans nécessité d'avoir une pression réduite (Bocanegra-Bernal & Matovic, 2009). L'intérêt de la voie liquide réside dans la multitude de céramiques qu'il est possible d'élaborer, le nombre de précurseurs précéramiques étant pratiquement illimité.

2. Voie liquide

Comme évoquée précédemment, la densification par voie liquide fait référence à deux procédés : l'imprégnation par un métal en fusion, sans réaction (MI : Melt Infiltration) ou avec réaction (RMI : Reactive Melt Infiltration) ; et l'imprégnation par un polymère suivie de la pyrolyse de celui-ci (PIP). La méthode PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) est utile à la

fois pour l'élaboration de composites à matrices céramiques, mais aussi pour l'élaboration de certains revêtements. Trois étapes sont nécessaires : l'imprégnation du précurseur, la réticulation *in situ* et la pyrolyse conduisant à la céramique (Kotani, Inoue, Kohyama, Katoh, & Okamura, 2003) (Dong, Katoh, Kohyama, Schwab, & Snead, 2002). Cependant, lors de la pyrolyse du précurseur, le retrait volumique est considérable (30%). Il est alors nécessaire de répéter plusieurs fois les opérations pour obtenir un matériau dense, dont la porosité pourrait être comparable à celle obtenue par CVI (Ziegler, Richter, & Suttor, 1999). Une dernière étape de traitement thermique à haute température peut être ajoutée afin de cristalliser la céramique obtenue après pyrolyse. Le plus souvent, la résine est introduite dans la préforme par imprégnation sous pression réduite, ou bien par le procédé de Resin Transfer Molding (RTM), qui consiste à injecter la résine sous pression dans la préforme disposée dans un moule (Naslain, 2004). Ensuite, le rendement et la composition du matériau obtenu dépendent du précurseur utilisé, ainsi que des conditions de réticulation et de pyrolyse.

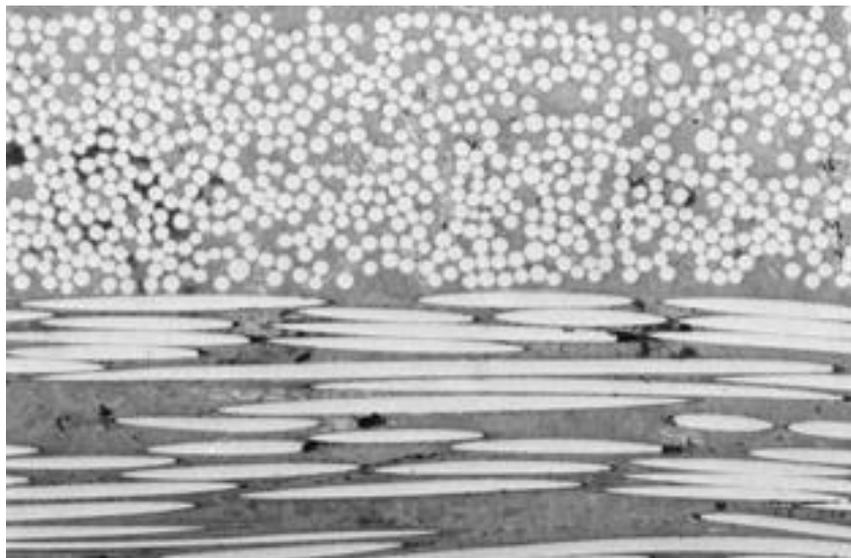


Figure 2: Micrographie optique d'un CMC obtenu par 14 cycles PIP effectués avec un polysilazane sur une préforme en fibres Nicalon (Jones, Szveda, & Petrak, 1999)

Le tableau suivant (Tableau 3) recense quelques polymères intéressants et le produit de leur pyrolyse (Greil P. , 2000).

<i>Polymère</i>		<i>Température / atmosphère</i>	<i>Produit</i>	<i>Rendement céramique</i>
[-Si-Si-]	méthylsilane	950°C / Ar	SiC	0,85
	méthylvinylsilane	1000°C / Ar	SiC	0,83
[-Si-C-]	silaéthylène	1200°C / N ₂	SiC	0,87
	titanocarbosilane	1300°C / N ₂	SiC _x O _y Ti _z	0,75
[-Si-N-]	hydridosilazane	1200°C / N ₂	Si ₃ N ₄	0,74
	hidridométhylsilazane	1000°C / Ar	Si _{1,7} CN _{1,5}	0,72
	méthylsilazane	800°C / NH ₃	Si ₃ N ₄	0,85
	vinylsilazane	1200°C / N ₂	SiC _x N _y / C	0,85
	vinylsilazane	1000°C / N ₂	Si ₃ N ₄	0,85
	cyclométhylsilazane	1000°C / Ar	Si ₃ N ₄ / SiC	0,88

Tableau 3: Quelques polymères précéramiques pour l'élaboration de CMC (Greil P. , 2000) (Le Ber, 2011)

La composition initiale du précurseur détermine la composition de la céramique finale. Les polymères de type polysilazane contenant des unités (Si-N) sont des précurseurs de choix pour accéder à la céramique Si₃N₄ (Yuan, 2013). Le choix du précurseur dépend ensuite de son rendement céramique, qui doit être important afin de limiter le retrait volumique et la libération de molécules volatiles. De plus, les polymères linéaires sont préférables car plus flexibles une fois réticulés. Pour l'élaboration de CMC, c'est par ailleurs les précurseurs à base de silicium qui sont les plus intéressants, bien qu'ils puissent également contenir d'autres éléments comme le bore ou encore le titane (Mutin & Boury, 2001).

Parmi les nombreux polymères générant Si₃N₄ lors de la pyrolyse, le perhydropolysilazane (PHPS) est le précurseur le plus adapté pour former une céramique très pure, du fait de son caractère thermodurcissable et de sa composition à base uniquement d'atomes Si, N et H. Lors de la pyrolyse du PHPS, la décomposition du polymère s'accompagne d'une perte de dihydrogène et d'une cristallisation de la céramique Si₃N₄, à 1000°C (Isoda, et al., 1992). La limitation majeure de l'utilisation de cette résine est qu'elle nécessite des conditions particulières d'utilisation : très réactive avec l'oxygène présent dans l'air, elle doit impérativement être manipulée sous atmosphère neutre, et ce, à toutes les étapes de son utilisation.

3. Voie solide

Afin d'élaborer un composite à matrice céramique, il est aussi possible d'imprégner des poudres céramiques au sein de la préforme afin de former la matrice du matériau. Des poudres de SiC, de nitrures ou d'oxydes sont généralement employées (Le Ber, 2011). La mise en suspension des poudres dans un liquide est toutefois indispensable. La suspension doit être homogène, stable et avec une proportion de poudre la plus élevée possible afin de combler au mieux la porosité de la préforme (Eberling-Fux, 2006). Une suspension concentrée et peu visqueuse permet d'atteindre un taux de remplissage suffisant de la préforme (Fantozzi, Le Gallet, & Nièpce, 2011). La stabilité de la suspension peut nécessiter l'ajout d'un dispersant et/ou l'ajustement du pH. La stabilisation d'une suspension signifie que les particules solides ne peuvent plus flocculer, c'est-à-dire s'assembler pour former des amas. Une dispersion stable implique qu'il n'y a pas de variation au cours d'un temps suffisant (temps limité), ni dans le nombre total, ni dans la distribution en taille des particules. C'est l'étape la plus importante dans la réalisation des suspensions. S'agissant de la dispersion de poudres très fines, il y a création d'une interface liquide-solide extrêmement étendue : un tel système présente un fort excès d'énergie libre, il est donc thermodynamiquement instable. Ce système tend, *a priori*, à évoluer vers un état plus stable de sorte que la floculation tend inévitablement à se manifester au sein de toute suspension, d'où le besoin de stabiliser la suspension.

Deux facteurs de déstabilisation sont connus : la gravité conduisant à la sédimentation (les particules les plus grosses ne peuvent rester en suspension), et le mouvement brownien (collisions entre les particules). *A contrario*, les facteurs favorisant la stabilisation sont la répulsion électrostatique (modification des propriétés électriques superficielles des grains de solide) et la répulsion stérique (Fantozzi, Le Gallet, & Nièpce, 2011).

Une fois la suspension stabilisée et utilisable, plusieurs techniques existent pour remplir la préforme (Le Ber, 2011). L'imprégnation sous pression réduite constitue la solution la plus simple. L'électrophorèse peut aussi être employée pour faire pénétrer la suspension. Cette technique a été développée pour combler au maximum la porosité des préformes, y compris la porosité intrafils, et ce en se servant de la charge électrostatique des particules mises en suspension (Eberling-Fux, 2006) (Besra & Liu, 2007).

La densification du matériau peut être poursuivie par une étape de frittage libre naturel permettant de consolider la matrice formée à la suite de l'imprégnation. Durant le frittage, le

transport des espèces par diffusion en surface et en volume se produit et permet d'atteindre la densification (Fantozzi, Le Gallet, & Nièpce, 2011). Les grains de poudre sont chauffés sans pour autant atteindre la fusion ce qui conduit au soudage des grains entre eux.

Généralement, les pièces en Si_3N_4 sont produites à partir de poudres par des techniques telles que la RS (Reaction-Sintering) c'est-à-dire par frittage réactif ou par HP (Hot Pressing). De nombreuses études ont montré que l'oxydation des matrices Si_3N_4 issues de RS et de HP est influencée par la porosité et la présence des additifs de frittage.

Une autre méthode décrite consiste à faire une synthèse par combustion ou en utilisant le procédé de synthèse à auto-propagation à haute température, appelé couramment procédé SHS (Self-propagating High temperature Synthesis) (Mossino, 2004) (Munir & Anselmi-Tamburini, 1989). Avec un tel système, il n'est pas utile de passer par l'emploi d'une barbotine. La synthèse de composites Si_3N_4 -TiN-SiC par SHS est particulièrement intéressante par rapport à notre étude puisque les phases nitrures obtenues sont les mêmes, le SiC en plus, que celles que nous obtenons par notre procédé (Han, Chen, Du, & Wood, 2000).

La synthèse de composites Si_3N_4 -TiN-SiC par SHS est faite à partir de compacts du mélange de poudres TiSi_2 et TiSi_2/SiC (rapport massique 65 / 35). Le système est placé sous azote à haute pression, entre 10 et 130 MPa. La réaction de nitruration complète sous haute pression d'azote se décompose en deux sous-réactions : $2\text{TiSi}_2 + \text{N}_2 = 2\text{TiN} + 4\text{Si}$ et $3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$. La phase TiN formée dans la première réaction diminue la température de combustion dans la seconde étape, ce qui facilite la nitruration du Si pur. Cependant, le liquide eutectique entre Si et TiSi_2 (composition eutectique à 16%at de Ti et $T_{\text{eutectique}} = 1330^\circ\text{C}$) forme une structure « core-shell » ce qui ralentit la nitruration de TiSi_2 et Si. Cette réaction est quasi complète et la matrice obtenue ne contient que quelques traces de Si libre.

L'étude de la faisabilité de préparation de composites Si_3N_4 -TiN par SHS a été menée par He Wanbao et Zhang Baolin (Wanbao & Baolin, 2004). Pour cela, un mélange de poudres de Si, Si_3N_4 , Ti et Y_2O_3 a été utilisé. La poudre α - Si_3N_4 ajoutée joue le rôle de charge inerte et de diluant. L'ajout de poudre Y_2O_3 permet quant à lui de contrôler le rapport entre les deux formes cristallines de Si_3N_4 , α et β , formées à l'issue de la combustion sous azote. En effet, Y_2O_3 forme un liquide Y-Si-O-N à haute température, ce qui accélère la transition de phase α - β et la croissance granulaire via un processus de dissolution-re-précipitation. La formation de TiN se produit plus promptement que celle de Si_3N_4 , mais la totalité de la poudre réagit malgré tout pour former le composite Si_3N_4 -TiN, sans résidu de Ti ou de Si pur. Cette méthode de synthèse

a également été évaluée par Kh. V. Manukyan et S.L. Kharatyan (Manukyan & Kharatyan, 2007) en partant cette fois de poudres Ti_5Si_3 , $TiSi$ ou $TiSi_2$. Avant de procéder à des essais expérimentaux, la faisabilité a été étudiée à partir de calculs thermodynamiques réalisés avec ISMAN-THERMO. Les calculs montrent qu'il est difficile de nitrurer complètement le silicium, et du Si libre subsiste, quelle que soit la poudre utilisée. Ensuite, en prenant en compte le point de fusion du siliciure et la proportion en espèce fusible (Si), Ti_5Si_3 est le meilleur candidat pour les essais. Les essais préliminaires de combustion valident ce choix puisque $TiSi$ et $TiSi_2$ brûlent dans les conditions opératoires choisies. Le composite a ainsi pu être élaboré à partir de Ti_5Si_3 .

Conclusion partielle

Chacun des procédés présentés possède des avantages et des inconvénients. La CVD permet d'obtenir des composés denses et purs, cependant la technique demeure complexe et onéreuse. La voie liquide est facile à mettre en œuvre, et propose un large choix dans la composition finale de la céramique produite, mais il est impossible d'obtenir une céramique dense du fait du retrait des résines. Enfin, afin de répondre à la problématique du sujet, c'est-à-dire élaborer une nouvelle matrice de type nitrure, il a été choisi de s'orienter vers un procédé hybride, basé sur le principe de Peter Greil, et décrit dans la partie suivante.

IV. Procédé d'élaboration hybride : Principe de Peter Greil

Le procédé étudié dans cette thèse est un procédé mixte dans lequel la densification par voie liquide (PIP) est associée à l'utilisation d'une charge réactive. Plus particulièrement, l'élaboration de ces nouvelles matrices repose sur le principe proposé par Peter Greil (Greil & Seibold, 1992) (Greil P. , 1998). C'est en 1992 que Peter Greil suggère dans ses travaux d'introduire des charges réactives dans la préforme, destinées à réagir au contact de l'atmosphère de pyrolyse intervenant dans le procédé PIP (Figure 3). Ces charges forment ainsi de nouvelles phases avec un accroissement de volume. Le retrait volumique de la résine précéramique utilisée pour l'élaboration du composite dans le procédé PIP est alors compensé par le gain volumique de cette charge réactive, ce qui réduit la porosité finale du matériau. Ce

procédé est alors baptisé AFCOP pour « Active Filler Controlled Polymer Pyrolysis » (Vijay, Biju, & Devasia, 2016) (Figure 3).

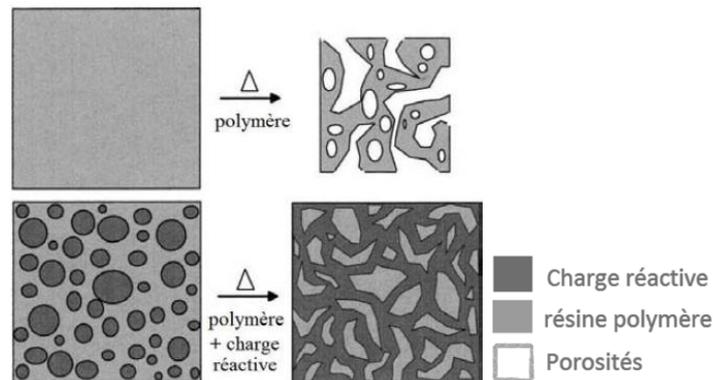


Figure 3: Cycle de Peter Greil (Greil & Seibold, 1992) (Greil P. , 1998)

Le choix de la charge réactive est déterminé par le gaz envisagé, l'effet de la température sur la réactivité, la nature des nouvelles phases formées et le gain de volume requis. De nombreuses charges réactives ont été étudiées par Peter Greil telles que : AlB_2 , CrSi_2 et TiSi_2 . Peter Greil a notamment évalué la variation volumique de ces nombreuses charges lors de leurs réactions avec les gaz issus de la pyrolyse de la résine. Le tableau (Tableau 4) suivant résume ces valeurs de variations volumiques selon le type de réaction :

Specific volume changes of active fillers (1%)				
Reactant	C(s)	C(g)	N ₂ (g)	O ₂ (g)
Ti	-24	+14	+8	+78
Zr	-21	+9	+3	+40
Mo	-5	+22		
Al	+9	+53	+26	+28
B	-7	+20	+142	
Si	-30	+7	+13	+88
MoSi ₂	-4	+48		
CrSi ₂	-7	+54	+23	+69
TiSi ₂	-10	+47	+53	+171

Tableau 4: Variation volumique de charges réactives

Il est alors possible de choisir la charge selon l'atmosphère de pyrolyse envisagée, le gain volumique souhaité ou la nature du produit recherchée. Sous azote, c'est le bore qui génère le gain volumique le plus important lorsqu'il se nitrure en BN, tandis que par réaction avec le C(g), c'est Al qui engendre le gain volumique le plus élevé. Des réactions d'oxydation peuvent aussi être envisagées pour produire des oxydes, les gains volumiques de l'oxydation étant les plus élevés.

Les travaux de Peter Greil ont par la suite été réutilisés à de nombreuses reprises par d'autres scientifiques, cherchant à limiter le retrait volumique d'une résine précéramique par l'ajout d'une charge. C'est le cas de R. Jones dont la publication de 1999 porte sur l'élaboration de matériaux Si-C-N-O à partir de polymères comme les polysilanes, les polysiloxanes, les polysilazanes et des systèmes hybrides incluant des hétéros atomes tels que le bore (Jones, Szweda, & Petrak, 1999). La solution polymère est choisie sur deux critères : elle doit avoir une faible viscosité afin de faciliter son imprégnation au sein de la préforme, et une température de pyrolyse de l'ordre de 1200°C. En particulier, la résine précéramique employée dans cet article est le hydridopolysilazane (HPZ), et la charge ajoutée : α -Si₃N₄ ou β -SiC. La charge peut influencer le module de la matrice et ses propriétés thermiques. La préforme est imprégnée à plusieurs reprises pour former un composite aussi dense que possible. Le nombre de cycles pour obtenir une porosité résiduelle inférieure à 5% dépend ensuite de la porosité et de la nature de la préforme. Ici, ce nombre de cycles est compris entre 12 et 16, la préforme utilisée étant un satin de 8, composé de fibres de type Ceramic Grade Nicalon SiC ou de Hi-Nicalon SiC.

D'autres charges de type réactif comme Al ou Ti ont également été testées, toujours en combinaison avec des résines précéramiques de type polysilazane (Stantshev, Frieb, Kochendörfer, & Krenkel, 2001) ou de type polysiloxane (Akkas, Öveçoglu, & Tanoglu, 2006) (Xie, Wang, & Chen, 2006) (Kim & Kim, 2007). Il était ainsi envisageable de former les nitrures TiN et AlN, ainsi que les carbures TiC et Al₄C₃. Cependant, seuls les nitrures ont été formés lors des traitements thermiques.

Ce procédé est également utilisé pour élaborer des dépôts sur des matériaux tels que l'acier, afin par exemple de produire des outils de découpe. J. Torrey étudie en 2008 un polysiloxane pyrolysé sous air avec une charge réactive : le poly(hydridomethylsiloxane) (PHMS) avec TiSi₂ submicronique comme agent expansif (30% vol. ajouté au PHMS) (Torrey & Bordia, 2008). Cette combinaison permet ainsi de faire un dépôt sur de l'acier par dip-coating.

De cette étude bibliographique découle le choix d'une charge réactive : TiSi₂. Le but est ainsi de former les deux nitrures TiN et Si₃N₄, dont les propriétés sont avantageuses pour les applications visées, et ce à partir d'un seul composé. Par ailleurs, c'est également la charge réactive possédant la prise de masse et de volume expérimentales (+53%) les plus importantes par réaction avec l'azote : Il est ainsi espéré qu'un matériau suffisamment dense soit obtenu en l'associant avec une résine comme le présentent les travaux de Peter Greil. La résine envisagée devra également permettre de former un résidu céramique de type nitrure afin de ne pas multiplier le nombre de composé au sein du matériau et limiter ainsi les réactivités.

V. Présentation du sujet

La réaction de la charge est une réaction solide-gaz : Le solide étant la poudre de TiSi_2 et le gaz étant N_2 à pression atmosphérique.

La réaction correspondant à la nitruration de cette charge est donc la suivante : $\text{TiSi}_2 + \frac{11}{6} \text{N}_2 \rightarrow \text{TiN} + \frac{2}{3} \text{Si}_3\text{N}_4$, et cette charge est associée à une résine précéramique elle aussi génératrice de Si_3N_4 . Cette réaction de nitruration de TiSi_2 conduit à la formation des phases désirées TiN et Si_3N_4 . La température de fusion de TiN est de l'ordre de 3000°C , tandis que Si_3N_4 se décompose à une température proche de 1900°C , sous azote. Lorsque la réaction est totale, les calculs théoriques indiquent un gain massique de 49,4% tandis que le gain volumique atteint 58,7%. Ces gains sont évidemment légèrement inférieurs dans la pratique (gains expérimentaux présentés Tableau 4) du fait d'une nitruration qui peut être incomplète, ou de la présence d'impuretés qui ne réagissant pas, diminuent le taux de conversion.

Il est important de noter que le principe de Peter Greil (Greil & Seibold, 1992) (Greil P. , 1998), bien que juste, permet difficilement d'obtenir une céramique dense. Les réactions sont longues et limitées, ce qui a notamment été observé dans la thèse réalisée par Simon Le Ber en 2011 (Le Ber, 2011) et est expliqué ci-après.

1. Nitruration de TiSi_2 pur

L'analyse thermodynamique réalisée sur la base des données de la littérature permet de déterminer la nature des phases obtenues à l'issue de l'action du diazote sur la poudre de TiSi_2 .

Le système ternaire Ti-Si-N a été étudié dans une gamme de température proche de 1100°C . De nombreux auteurs, tels que Paulasto et Wakelkamp (Paulasto, Kivilahti, & Loo, 1995) (Wakelkamp, 1991), ont proposé des diagrammes ternaires pour ce système, qui diffèrent cependant. La discussion est notamment axée sur l'existence ou non des conodes TiN-Si et $\text{TiSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$. Les deux diagrammes distincts dans les équilibres TiN-Si et $\text{TiSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$, proposés par Wakelkamp (Wakelkamp, 1991) d'une part, et Paulasto (Paulasto, Kivilahti, & Loo, 1995) d'autre part, sont représentés ci-dessous (Figure 4, Figure 5).

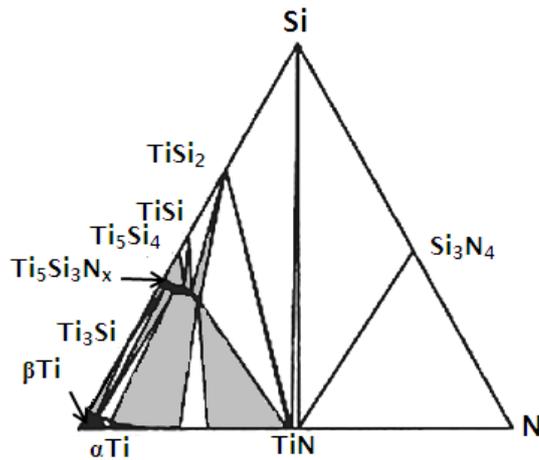


Figure 4: Diagramme ternaire à 1100°C proposé par Wakelkamp

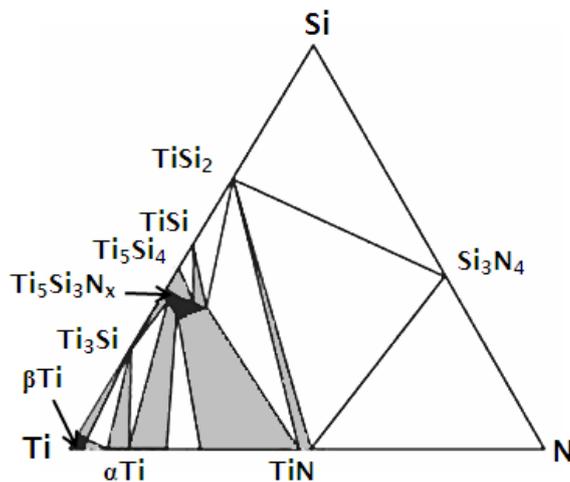


Figure 5: Diagramme ternaire à 1100°C proposé par Paulasto

A partir d'expériences mettant en œuvre différents couples de diffusion, Wakelkamp a proposé un diagramme à 1100°C représenté en Figure 4. Selon ses expériences, aucune réaction n'est observée pour le couple TiN/Si après 100 h de traitement sous vide à 1100°C. Paulasto propose cependant une autre approche dans laquelle la nitruration de TiSi_2 donnerait simultanément les nitrures TiN et Si_3N_4 sans formation de Si libre. Les expériences de Paulasto ont ainsi abouti au tracé du diagramme ternaire représenté en Figure 5. Ce diagramme présente les conodes $\text{TiSi}_2\text{-TiN}$ et $\text{TiSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ à 1100°C. Il se trouve que le diagramme réel est celui donné par Paulasto (Paulasto, Kivilahti, & Loo, 1995). Les résultats de Wakelkamp (Wakelkamp, 1991) s'expliquent par de la nitruration partielle de TiSi_2 avec N_2 aboutissant à la formation de TiN et Si, dans un état métastable. Le TiN formé limite la diffusion de l'azote et empêche la formation de Si_3N_4 . Lorsque la réaction est totale, un état stable est atteint, avec la formation de Si_3N_4 et TiN .

Il existe en effet deux processus réactionnels, faisant suite à l'existence des deux états stable et métastable possibles du système. L'état métastable correspond à la nitruration partielle de TiSi_2 menant à la formation de TiN et Si selon l'équation : $\text{TiSi}_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiN}(\text{s}) + 2 \text{Si}(\text{s})$. La variation massique maximale théorique s'élève alors à 12,4%. Dans l'état stable correspondant à la nitruration totale de TiSi_2 , l'équation est celle-ci : $\text{TiSi}_2(\text{s}) + \frac{11}{6} \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiN}(\text{s}) + \frac{2}{3} \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$. La variation massique maximale théorique, très supérieure, s'élève alors à 49,4%.

Pour cette étude, la réaction souhaitée est bien celle de la nitruration totale. La présence de Si libre conduit à une détérioration des propriétés de résistance mécanique du matériau qu'il faut chercher à éviter, car le Si possède une température de fusion moins élevée ce qui cause des phénomènes de fluage à haute température. De plus, une réaction incomplète conduit à une porosité plus importante puisque le gain volumique n'est pas maximal.

La nitruration de TiSi_2 dans les travaux menés par Justine Boullé (Boullé, 2012) au cours de son stage est cependant partielle et limitée comme le traduisent les micrographies ci-dessous (Figure 6). Lorsque le grain est gros, la réaction étant davantage limitée, du TiSi_2 existe encore à la fin du traitement thermique, TiN s'est formé à la surface et du Si libre est donc généré également en périphérie du grain de TiSi_2 (Figure 6, a). Lorsque la granulométrie est plus faible, la réaction, bien que toujours partielle, est plus avancée, et TiSi_2 est entièrement converti en TiN et Si .

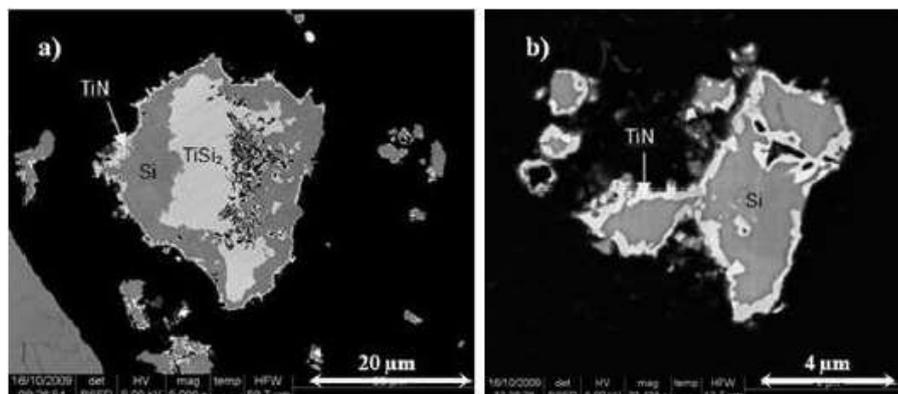


Figure 6: Micrographie d'un grain de TiSi_2 en microscopie électronique à balayage après un traitement de nitruration sous azote de 40h à 1100°C (Boullé, 2012)

En effet, les effets de la taille des grains, de la température et de la durée de la nitruration ont aussi été observés au cours du stage de Justine Boullé (Boullé, 2012). Des essais ont été menés sur des poudres dont la granulométrie était respectivement de $1,4 \mu\text{m}$ et de $4,5 \mu\text{m}$, à 1000°C et à 1100°C . Ces essais ont permis de mettre en évidence la formation rapide de TiN

dans tous les cas. Cependant, lorsque la taille des grains est diminuée, la cinétique de formation de Si_3N_4 devient plus rapide et le gain massique augmente, sans pour autant atteindre une conversion totale. Ces résultats montrent ainsi que des grains de petite taille sont plus facilement nitrurés. Ils permettent également de valider les hypothèses formulées par Paulasto (Paulasto, Kivilahti, & Loo, 1995) concernant le diagramme de phase du système puisqu'à 1000°C et 1100°C , il est possible bien que difficilement d'obtenir le composé Si_3N_4 du fait de la très lente réaction.

Pour conclure sur l'étude du système Ti-Si-N, la nitruration de Si est difficile à 1100°C , du fait de la croissance de TiN à la surface des grains de TiSi_2 perturbant la nitruration. La nitruration partielle de TiSi_2 aboutit alors à la formation de grains de Si libre recouvert d'une couche de TiN.

2. Cinétique de la réaction

Afin de mieux appréhender et de mieux comprendre la réaction qui se produit lors de la nitruration de la poudre utilisée dans ces travaux, la cinétique de la réaction a aussi été étudiée.

Le taux de conversion d'une réaction de type solide-gaz est généralement décrite par la loi suivante (Khawam & Flanagan, 2006) (Rode, Orlicki, & Hlavacek, 1994) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (\text{Equation 1})$$

Avec : A le facteur pré exponentiel ; E_a l'énergie d'activation ; T la température ; R la constante des gaz parfaits ; $f(\alpha)$ la fonction du modèle réactionnel et α le taux de conversion de la réaction.

Lors d'une analyse gravimétrique, le taux de conversion est défini ainsi :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (\text{Equation 2})$$

Avec : m_0 la masse initiale ; m_t la masse à l'instant t et m_∞ la masse finale.

Dans le cas de données cinétiques isothermes, les paramètres cinétiques (A , E_a) sont obtenus à partir de la loi énoncée ci-dessus (Equation 1). Dans le cas d'une réaction non isotherme, l'équation est modifiée par l'expression suivante :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (\text{Equation 3})$$

Avec : $\frac{d\alpha}{dT}$ le taux de conversion non isotherme, $\frac{d\alpha}{dt}$ le taux de conversion isotherme et $\frac{dT}{dt}$ le taux de chauffe (β).

La forme différentielle du taux de conversion non isotherme est ainsi écrite :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{-(E_a/RT)} f(\alpha) \quad (\text{Equation 4})$$

En séparant les variables et en intégrant les équations, les formes intégrales des lois de réactions isothermes et non isothermes sont respectivement obtenues selon les expressions :

$$g(\alpha) = A e^{-(E_a/RT)} t \quad (\text{Equation 5})$$

Et :

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-(E_a/RT)} dT \quad (\text{Equation 6})$$

Où $g(\alpha)$ est l'intégrale du modèle réactionnel, défini par :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (\text{Equation 7})$$

De nombreux modèles existent ensuite pour décrire les réactions. Le tableau ci-dessous (Tableau 5) liste certains de ces modèles et les formes différentielles et intégrales qui y sont liées. Déterminer la loi cinétique régissant une réaction permet de connaître le modèle associé, et ainsi, de décrire le mécanisme réactionnel de la réaction. Trois catégories de modèles se détachent dans le tableau : les modèles de germination, les modèles de contraction géométriques et les modèles d'ordre réactionnel. Différentes lois existent ensuite pour chaque catégorie, selon la réaction mise en jeu. Dans le cas de réaction complexe, il est possible que la cinétique de la réaction soit décrite par plusieurs lois successives, et donc plusieurs étapes dans le mécanisme.

model	differential form $f(\alpha) = 1/k \, d\alpha/dt$	integral form $g(\alpha) = kt$
nucleation models		
power law (P2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
power law (P3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
power law (P4)	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Avrami–Erofeev (A2)	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami–Erofeev (A3)	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avrami–Erofeev (A4)	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Prout–Tompkins (B1)	$\alpha(1 - \alpha)$	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] + c^a$
geometrical contraction models		
contracting area (R2)	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
contracting volume (R3)	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
diffusion models		
1-D diffusion (D1)	$1/(2\alpha)$	α^2
2-D diffusion (D2)	$-[1/\ln(1 - \alpha)]$	$((1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)) + \alpha$
3-D diffusion–Jander (D3)	$[3(1 - \alpha)^{2/3}]/[2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})]$	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
Ginstling–Brounshtein (D4)	$3/[2((1 - \alpha)^{-1/3} - 1)]$	$1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
reaction-order models		
zero-order (F0/R1)	1	α
first-order (F1)	$(1 - \alpha)$	$- \ln(1 - \alpha)$
second-order (F2)	$(1 - \alpha)^2$	$[1/(1 - \alpha)] - 1$
third-order (F3)	$(1 - \alpha)^3$	$(1/2)[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$

^a Constant of integration.

Tableau 5: Modèles cinétiques (Khawam & Flanagan, 2006)

Il existe peu d'articles portant sur la nitruration du TiSi₂ cependant, il est possible de décomposer la réaction en la décrivant comme résultant de la réaction de nitruration du Ti et du Si, avec l'azote sous forme gazeuse. Il se trouve par ailleurs que ces deux réactions fonctionnent sur des mécanismes et des lois cinétiques semblables (Atkinson, Moulson, & Roberts, 1976) (Maalmi, Varma, & Strieder, 1998) (Wu, King, Lee, & Chen, 1982).

Trois étapes décrivent le mécanisme de formation de Si₃N₄ par réaction de Si solide avec N₂ gazeux :

- Transport du gaz jusqu'à la surface des grains de Si par diffusion gazeuse
- Chimisorption du gaz à la surface des grains de Si conduisant à la formation de grains de Si₃N₄ par mécanisme de germination-croissance
- Formation d'une couche de nitrure à la surface des grains, conduisant à une détérioration de la diffusion des espèces, et donc à une diminution du taux de conversion.

Ce mécanisme est aussi observé pour la nitruration du titane (Rode & Hlavacek, 1995) (Pivkina, Put, Frolov, & Schoonman, 1996) (Li, Lv, Chen, Liu, & Bai, 2015). Toutefois, les vitesses de formation des deux nitrures diffèrent. La formation du TiN est bien plus rapide que celle de Si₃N₄. La diffusion du gaz à travers la couche formée à la surface des grains se trouvent être l'étape limitante de la réaction. La nitruration du TiSi₂ a ainsi été étudiée au LCTS par J. Roger (Roger, Maillé, & Dourges, 2014).

- La réaction débute tout d'abord par la nitruration du Ti conduisant à la formation préférentielle de TiN à la surface des grains, selon le mécanisme de germination-croissance déjà évoqué auparavant. La formation d'un film continu de TiN à la surface du grain provoque une limitation de la diffusion de N à travers cette couche jusqu'au cœur du grain riche en Si.
- Par effet Kirkendall, qui correspond au déplacement des plans atomiques, des porosités apparaissent à travers les grains de TiN formés, créant un nouvel accès des gaz jusqu'au Si se trouvant au cœur du grain. Le Si peut ainsi réagir très lentement au cœur du grain pour former la seconde phase, Si_3N_4 . Le phénomène conduit cependant à un délitement des grains.

Afin de décrire la réaction, deux modèles cinétiques ont été utilisés. Expérimentalement, les courbes présentées en Figure 7 ont été obtenues. Elles sont issues des mesures thermogravimétriques faites sur une poudre de TiSi_2 dont la granulométrie est de $1,4 \mu\text{m}$. La nitruration de cette poudre a été faite à différentes températures afin de comprendre l'influence de la température sur le taux de conversion de la réaction. La granulométrie a également été un facteur évalué, les mesures ayant également été menées sur une poudre de granulométrie plus importante, de l'ordre de $4,5 \mu\text{m}$. Comme cela avait été évoqué, une diminution de la granulométrie augmente la réactivité de la poudre, et les taux de conversion obtenus sont plus élevés avec une granulométrie fine. Il existe néanmoins un effet d'amortissement aux plus hautes températures du fait de la réaction rapide en surface du lit de poudre qui crée une couche de nitrure limitant la diffusion du gaz.

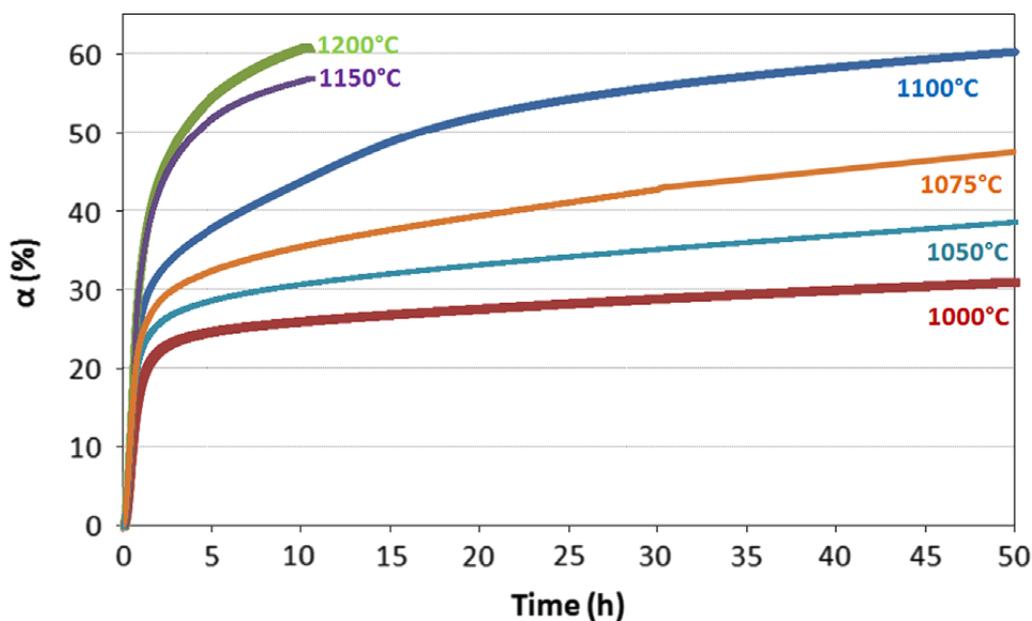


Figure 7: Taux de conversion du TiSi_2 ($d_{50} = 1,4 \mu\text{m}$) au cours du temps en fonction de la température de nitruration (Roger, Maillé, & Dourges, 2014)

Les courbes possèdent une première partie pratiquement linéaire en début de réaction, avec une pente importante, puis une seconde partie, où la courbe devient parabolique. Ce sont ces deux parties qui correspondent chacune à un modèle cinétique différent. La première partie de la courbe peut être décrite par un modèle type Avrami-Erofeev (A2), tandis que la partie parabolique est décrite par l'équation de Johnson-Melch-Avrami (JMA). Les équations associées à ces modèles sont rappelées ci-dessous :

$$f(\alpha) = 2(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1/2} \quad (\text{A2})$$

$$\alpha(t) = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (\text{JMA})$$

Compte-tenu des difficultés à nitrurer entièrement la charge TiSi_2 , des essais ont été menés sur des additifs métalliques susceptibles d'améliorer la réactivité de la charge. Les additifs métalliques étudiés ont été choisis pour leur capacité à former un liquide eutectique avec le silicium. La diffusion des gaz étant meilleur dans un liquide que dans un solide, un liquide eutectique permettrait d'améliorer la nitruration du silicium et de favoriser la croissance cristalline.

3. Activation de la nitruration par ajout d'un additif métallique

L'ajout d'un additif a été envisagé afin de promouvoir les réactions de nitruration et ainsi d'atteindre une nitruration totale en évitant la présence résiduelle de TiSi_2 et la formation de Si libre. La présence de TiSi_2 n'est pas réellement gênante puisque c'est un composé dont la température de fusion est élevée (supérieure à 1500°C), mais sa présence traduit un gain volumique moins important que dans le cas d'une nitruration totale. Lors de la réaction de nitruration, l'additif doit lui aussi se nitrurer ou à défaut, générer un composé réfractaire stable. Plusieurs additifs tels que le nickel, le cobalt, le fer ou l'aluminium ont été testés (Ripoche, 2013). Les résultats n'ont toutefois pas tous été concluants : La nitruration rapide de l'aluminium à la surface du grain crée une couche constituant une barrière de diffusion pour les gaz, bloquant la nitruration de TiSi_2 . L'ajout de fer ou de cobalt n'améliore par ailleurs que très peu la nitruration. L'ajout de nickel constitue quant à lui un réel intérêt. Le diagramme binaire Ni-Si (Figure 8) et le diagramme ternaire Si-Ti-Ni (Figure 9) sont représentés ci-dessous afin de l'expliquer.

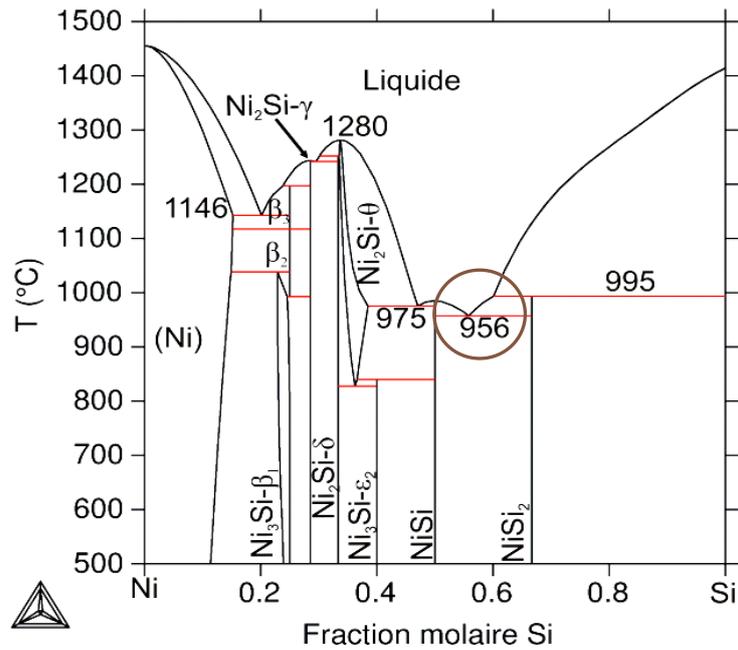


Figure 8: Diagramme binaire Ni-Si [Calcul ThermoCalc]

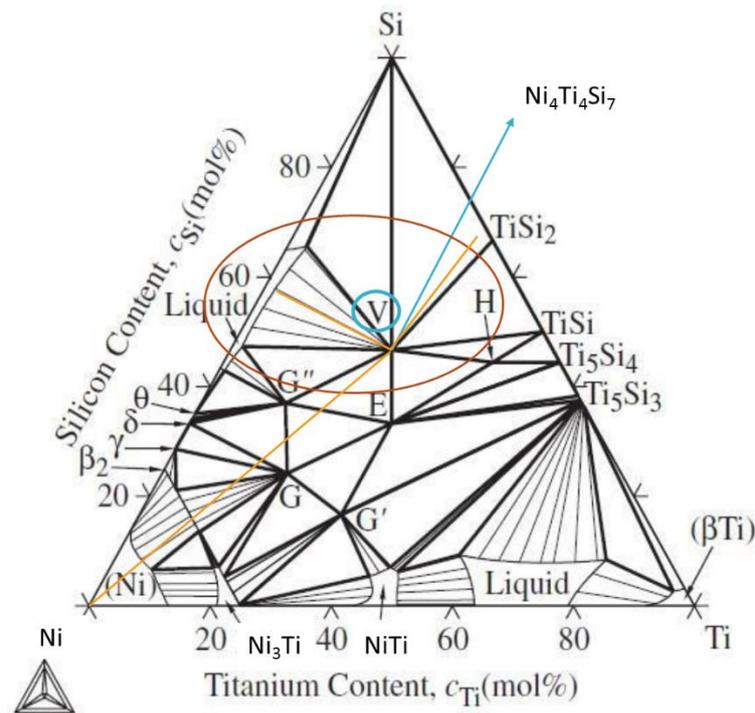
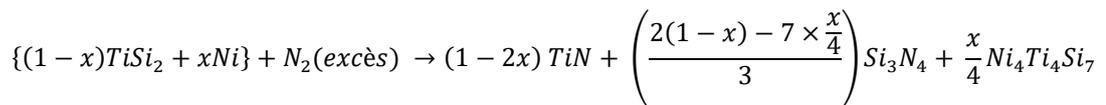


Figure 9: Diagramme ternaire du système Ti-Ni-Si à 1100°C [Calcul ThermoCalc]

Il existe sur le diagramme binaire Ni-Si un eutectique à 956°C. Ce liquide eutectique plus riche en silicium provient de la réaction de Ni et TiSi_2 , et va faciliter le contact entre le silicium et l'azote, puisque la diffusion des gaz et du silicium est plus rapide dans un liquide que dans un solide. Lorsque le titane provenant du TiSi_2 se niture en premier, du silicium libre est généré. Ce silicium peut alors former le liquide eutectique NiSi avec le nickel, qui peut lui-

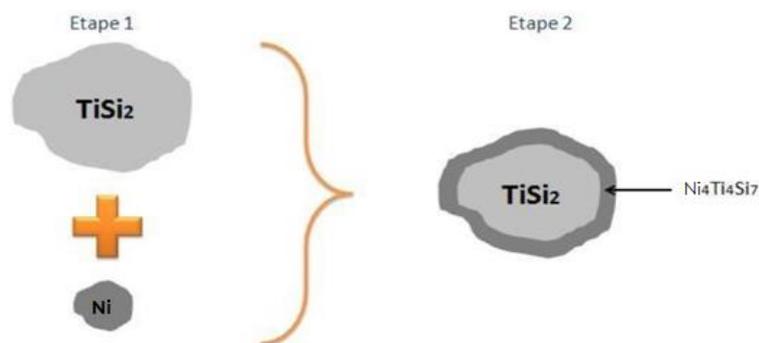
même alors permettre au silicium de se nitrurer. La réaction du silicium avec l'azote forme le composé Si_3N_4 . Il est alors possible de prévenir l'apparition de la couche continue de TiN et ainsi de faciliter la réaction totale du silicium présent. Le nickel, contrairement au cobalt et au fer, permet la formation d'un eutectique, d'où sa sélection, car la température de nitruration dans ces travaux est inférieure à la température de formation des eutectiques formés par Si avec le fer et le cobalt.

La réaction qui a lieu avec ajout de nickel est la suivante, où x est le pourcentage molaire de nickel :



Cette réaction en présence de Ni conduit à la formation de $Ni_4Ti_4Si_7$, un composé ternaire réfractaire avec une température de fusion élevée, de l'ordre de $1600^\circ C$.

Ce composé se trouve par ailleurs être le point de départ de la réaction de nitruration. En effet, lors de l'étape de broyage des poudres de $TiSi_2$ et de Ni, un mélange intime des deux poudres est créé. Les grains de Ni forment idéalement une fine pellicule à la surface des grains de $TiSi_2$ (Etape 1, Figure 10). Lors de la montée en température durant le traitement thermique, cette couche de nickel réagit rapidement à la surface du grain de $TiSi_2$ formant le composé ternaire $Ni_4Ti_4Si_7$ (Etape 2, Figure 10). A $1100^\circ C$ sous atmosphère d'azote, $Ni_4Ti_4Si_7$ se décompose en TiN et en liquide eutectique NiSi (Etape 3, Figure 10). Le liquide favorise la diffusion de l'azote qui réagit ainsi avec le silicium libre pour former Si_3N_4 (Etape 4, Figure 10). A partir de ce moment, le grain initialement de $TiSi_2$ est converti progressivement et la nitruration se poursuit jusqu'à ce qu'il ne subsiste que du TiN, du Si_3N_4 et du composé ternaire $Ni_4Ti_4Si_7$ (Etape 5, Figure 10). Le mécanisme avec ses différentes étapes est représenté sur le schéma ci-dessous (Figure 10).



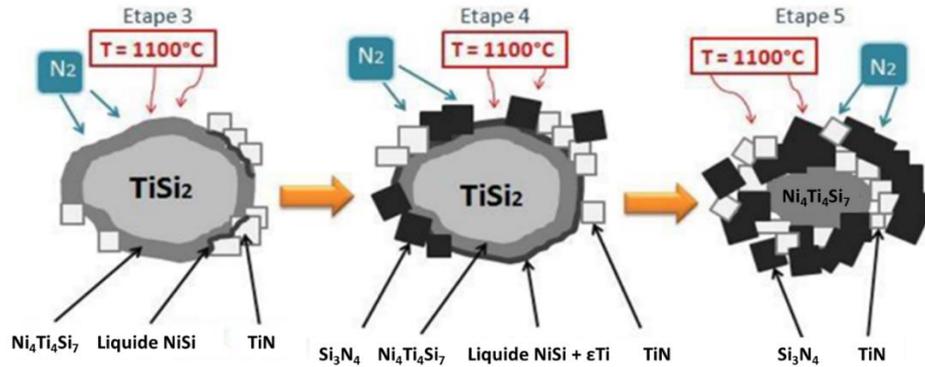


Figure 10: Mécanisme réactionnel au cours de la nitruration d'un mélange TiSi_2 et Ni (Lozano, 2015)

A l'issue de la nitruration du TiSi_2 , le composé ternaire peut également réagir avec le diazote en générant TiN et Si_3N_4 , induisant un appauvrissement en Ti et en Si. Cela amène à un déplacement de l'équilibre et à l'apparition de composés tels que $\text{Ni}_{49}\text{Si}_{37}\text{Ti}_{14}$ et NiTiSi (point G'' et E, Figure 9) ou encore $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ (point G, Figure 9), dont les températures de fusion sont respectivement de 1362°C , 1769°C et 1792°C .

En résumé, l'ajout de cet additif améliore la réactivité du système et rend possible une nitruration totale de TiSi_2 . Le matériau obtenu à la fin du traitement thermique est plus massif et plus dense. Il faut éviter cependant la surnitruration au risque de former un composé ternaire avec le nickel moins réfractaire.

La suite du travail mené par Brice Ripoche (Ripoche, 2013) a consisté à déterminer la quantité optimale de nickel à ajouter pour obtenir une nitruration totale. Lorsque le nickel se trouve en défaut dans le système, du Si libre et du TiSi_2 subsistent au sein de la céramique. Au contraire, lorsque le nickel est en excès, le Si libre et le TiSi_2 ne sont plus présents à la fin du traitement thermique, mais un nouveau composé, NiSi , apparaît. L'apparition de NiSi provient du défaut de titane, et empêche la formation du composé ternaire. La formation de NiSi est à éviter, car sa température de fusion est trop basse, étant de l'ordre de 990°C . La nitruration de la poudre a été étudiée pour une composition molaire en nickel allant de 2,5 à 25% mol. La granulométrie de la poudre est estimée à environ $3 \mu\text{m}$ (d_{50}). Les résultats sont résumés dans le tableau suivant (Tableau 6):

Proportion en nickel (%mol)	Taux d'azote (%mol)	Absence de Si	Absence de NiSi	Absence de TiSi ₂
2,5	37,2	✗	✓	✗
5,0	42,5	✗	✓	✗
7,5	41,5	✓	✓	✗
10,0	42,8	✓	✓	✓
12,5	45,1	✓	✓	✓
15,0	44,8	✓	✓	✓
17,5	39,8	✓	✗	✓
20,0	44,4	✓	✗	✓
25,0	20,6	✓	✗	✓

Tableau 6: Influence de la composition en Ni sur la nitruration (Ripoche, 2013)

La composition molaire en nickel recherchée est celle pour laquelle la nitruration est maximale, sans présence de Si libre, de NiSi ou de TiSi₂ résiduel. Pour cela, le travail mené a montré que l'ajout de nickel doit être compris entre 10%mol et 15%mol. La composition volumique finale calculée pour une composition à 10%mol en Ni est alors de 66% en Si₃N₄, 26% en TiN et 8% en Ni₄Ti₄Si₇. Le gain volumique maximal théorique est de 50,8% et le gain volumique expérimental s'élève quant à lui à 45,5% l'écart étant en partie lié aux impuretés présentes.

Les micrographies suivantes correspondent à des compositions de 10%mol, 12,5%mol et 15%mol en Ni, c'est-à-dire les compositions optimales pour la nitruration (Figure 11).

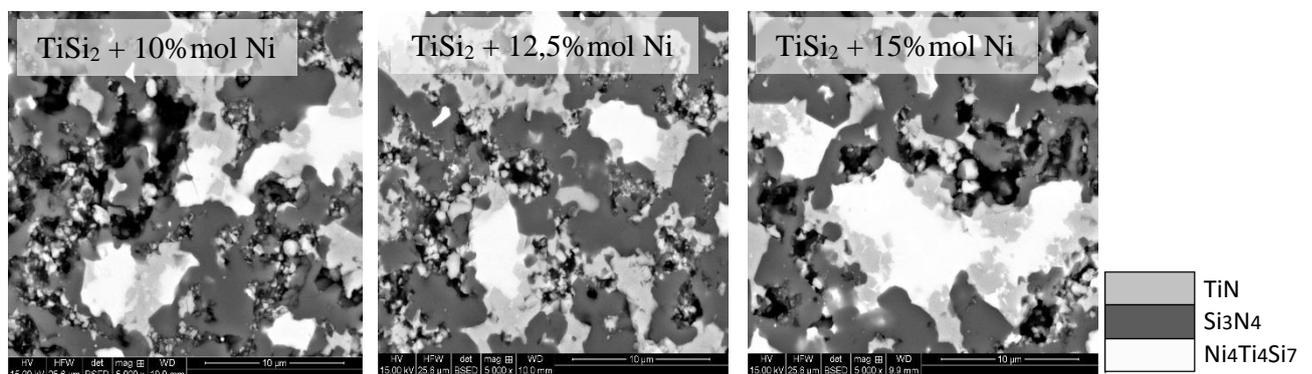


Figure 11: Micrographies au microscope électronique à balayage (BSED) de la matrice nitrurée (Ripoche, 2013)

Il faut cependant noter que l'ajout de nickel diminue le gain massique et volumique car celui-ci ne se nitrure pas. En effet, le tracé du gains massique et volumique théoriques selon la proportion en nickel est donné ci-dessous (Figure 12).

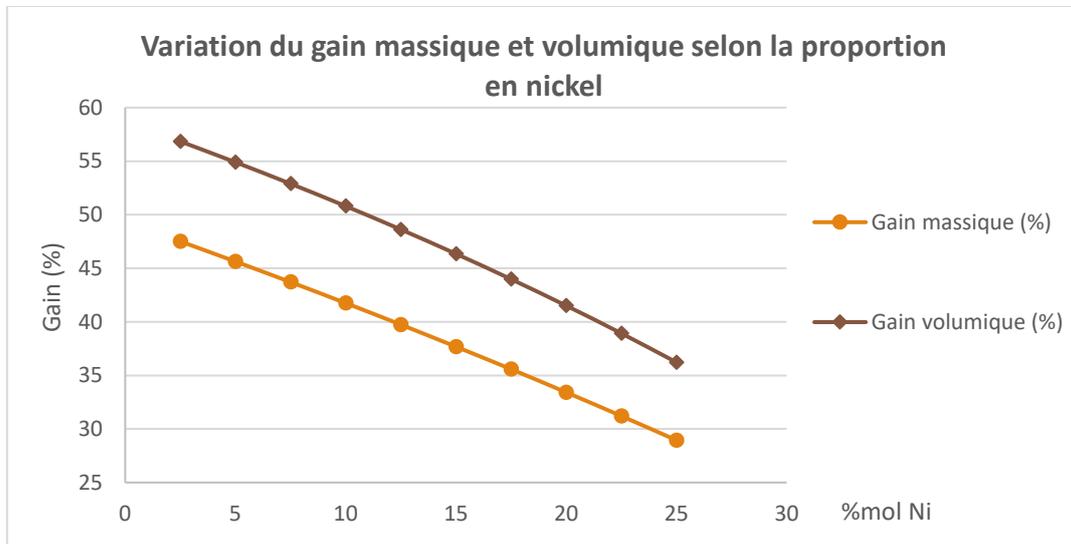


Figure 12: Variation des gains massique et volumique en fonction de la composition en Ni

Le gain volumique étant supposé compenser le retrait de la résine précéramique et ainsi diminuer la porosité du matériau, il est nécessaire d'avoir un gain volumique maximal. Dans ces conditions, la composition en nickel retenue par la suite fut de 10%mol. Cela sous-entend par conséquent un gain massique maximal théorique de 41,8% et volumique maximal théorique de 50,8%.

4. Résine précéramique

4.1. Choix de la résine

Peu de travaux ont pour le moment été menés sur les résines précéramiques utilisées dans le cadre d'un cycle Peter Greil. Selon les travaux de Peter Greil (Greil & Seibold, 1992) (Greil P. , 1998), de nombreuses résines précéramiques sont pourtant envisageables, telles que les résines polymères de type methylpolysiloxane, polycarbosilanes ou encore polysilazanes.

Le choix des résines précéramiques se porte sur des résines génératrices de Si_3N_4 , compte tenu du type de céramiques considéré : L'objectif est de limiter le nombre de phases différentes composant la matrice, ce nombre étant déjà relativement élevé du fait du système employé. Dans l'un de ses articles (Greil & Seibold, 1992), Peter Greil décrit les décompositions

pyrolytiques de ces résines, indiquant la formation de carbures tel que SiC ou TiC. La résine de type methylpolysiloxane a également été utilisée par Simon Le Ber (Le Ber, 2011) dans sa thèse, cette résine s'avérant être celle dont le rendement céramique était le plus élevé, à environ 65%. Cependant, la pyrolyse de cette résine produit des résidus carbonés et l'interaction entre la résine et la matrice est telle que lors du retrait dans la préforme, des fissures apparaissent et de nombreuses porosités subsistent entre les fibres et la matrice. Le mouillage semble par ailleurs insuffisant entre les fibres et la résine, ce qui engendre des porosités intrafils non comblées.

Une autre résine précéramique a retenu notre attention. Il s'agit de la résine de type polysilazane. Cette résine fait d'ailleurs l'objet d'étude de la thèse de Sheng Yuan menée en 2013 (Yuan, 2013) sur l'élaboration de revêtements de nitrure (h-BN et Si₃N₄) par pyrolyse de polymère précéramique. C'est également la résine précéramique utilisée au cours du stage de Thomas Lozano (Lozano, 2015). Bien que la répartition de la résine ne soit pas toujours homogène dans le composite, l'ajout de cette résine permet de réduire les porosités, augmentant ainsi la densité du matériau. Un inconvénient persiste pourtant, concernant l'interaction poudre/résine, qui, si elle est élevée, perturbe la nitruration des grains de TiSi₂. Les précéramiques perhydropolysilazanes, des résines dérivées du polysilazanes, semblent particulièrement adaptées à notre étude, d'après les résultats présentés par Sheng Yuan, puisqu'elles seraient déjà utilisées avec ajout de charge de type TiSi₂ pour diminuer le retrait du précurseur. Le perhydropolysilazane est le précurseur le plus simple et le plus utilisé pour les revêtements de Si₃N₄. C'est un polymère constitué d'atomes de silicium, d'azote et d'hydrogène. Sa structure chimique n'est pas vraiment connue, d'autant plus qu'elle dépend de sa réactivité en température induisant le dégagement de dihydrogène (Isoda, et al., 1992) (Yuan, 2013). Quelques structures sont proposées et représentées ci-dessous (Figure 13). Le fournisseur mentionné par l'auteur de la thèse est Clariant.

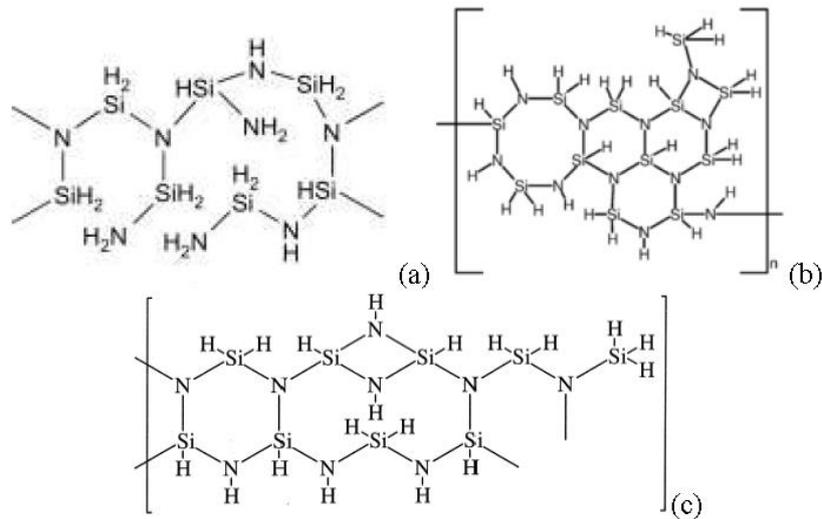


Figure 13: Structures proposées pour le PHPS (Yuan, 2013)

Il est donc possible de choisir parmi les trois résines citées au-dessus : le polyvinylsilazane, le perhydropolysilazane et le methylpolysiloxane. Il a été choisi de travailler sur le polyvinylsilazane. Le perhydropolysilazane se trouve être très instable en contact avec l'air, et le laboratoire ne dispose pas de moyens adaptés pour utiliser cette résine sans aucun contact avec l'air, à un moment ou un autre du procédé. Le methylpolysiloxane a également été écarté, celui-ci apportant d'avantage d'oxygène au sein de la matrice lors de sa pyrolyse.

4.2. Résine polyvinylsilazane : Durazane 1800

Les polymères de type polysilazane contenant des unités (Si-N) sont des précurseurs céramiques de choix pour générer Si_3N_4 . Ce type de précurseurs forme une phase amorphe à 800-1200°C, dans laquelle le silicium est lié au carbone et/ou à l'azote pour former des tétraèdres $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ avec $0 \leq x \leq 4$ (Moraes, 2000). La formation de cristaux apparaît à des températures excédant 1400°C lors d'un traitement sous atmosphère neutre (Nguyen, 2011). L'existence de carbone libre au sein de la matrice peut induire une diminution des propriétés thermostructurales du matériau, ce carbone étant susceptible de subir une oxydation active mais également des réactions de carboréduction qui conduisent à la formation de SiC : Le Si provient alors de la décomposition de Si_3N_4 . Il est à noter que bien que cette résine permette de produire Si_3N_4 , elle est génératrice de céramique de type SiCN, c'est-à-dire qu'il y a également formation de SiC et de C libre, qui sont cependant minoritaires.

La résine choisie anciennement commercialisée par Clariant sous la nomenclature HTT1800, est aujourd'hui fournie par Merck sous le nom de Durazane 1800. Il s'agit d'un polyvinylsilazane. La structure de la molécule est donnée dans la figure ci-dessous (Figure 14).

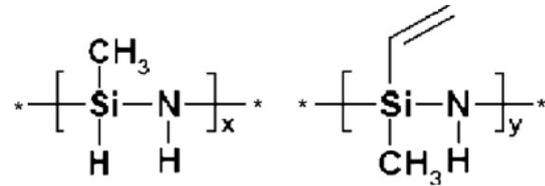


Figure 14: Formule chimique du polyvinylsilazane Durazane 1800

Dans le cas de la résine Durazane 1800, le produit obtenu est amorphe entre 850°C et 1600°C, avec un rendement céramique de 70%. Les cristaux de α -SiC, β -SiC (minoritaires) et α -Si₃N₄ sont obtenus entre 1600°C et 2000°C (Nguyen, 2011).

La résine subit un cycle impliquant d'une part une étape de réticulation, puis une étape de pyrolyse (Nguyen, 2011). La réticulation permet en effet d'éviter la perte des espèces organosiliciées de faible masse molaire lors de l'étape de pyrolyse, ce qui débouche sur un rendement céramique plus important. Cette réticulation peut se faire par voie chimique, en ajoutant un amorceur chimique tel que le dicumyl peroxyde, ou bien par traitement thermique. La seconde voie est préférée pour contrôler davantage la composition et la structure finale du résidu céramique.

Trois étapes se produisent lors de la pyrolyse sous atmosphère inerte du polysilazane :

- (1) Entre 150°C et 220°C, il y a départ des oligomères volatils de faible masse molaire ;
- (2) Entre 220°C et 400°C, l'ammoniac et le dihydrogène issus de réactions de déshydrocouplage et de transamination, entraînent un dégagement gazeux ;
- (3) Passé 400°C, le polymère est converti en céramique et des gaz comme le méthane ou le dihydrogène sont formés par rupture de liaison C-C ou C-H.

Si le polysilazane semble adapté au sujet, les interactions pouvant exister entre la charge réactive et le polymère restent inconnues. La notion de mouillage est notamment déterminante pour l'utilisation combinée de ces deux constituants.

5. Objectifs et démarche

L'état de l'art sur la nitruration de TiSi_2 démontre une réelle difficulté à parvenir à une nitruration complète. C'est notamment le principal problème rencontré par Simon Le Ber dans sa thèse. Les efforts menés sur la granulométrie ont permis de démontrer qu'il était possible d'augmenter la réactivité en diminuant la taille des grains sans parvenir à atteindre une réaction totale. La découverte de l'intérêt d'un ajout en nickel a beaucoup permis d'avancer, sans pour autant optimiser le protocole en jouant sur les deux facteurs à la fois : granulométrie et composition de la poudre. Les objectifs de cette thèse sont donc d'une part d'optimiser le procédé pour aboutir à une conversion complète de la charge dont la granulométrie est adaptée à l'infiltration dans la préforme, de parvenir ensuite à l'associer à une résine précéramique, puis d'élaborer cette matrice au sein d'une préforme afin d'obtenir un CMC. Enfin, l'étude doit également permettre de décrire le matériau, en termes de propriétés et de performance.

Le cycle de préparation de notre matériau est le suivant :

- Elaboration de la barbotine contenant la charge pulvérulente réactive micronique, comprenant l'additif Ni
- Imprégnation de la préforme par la charge puis par la résine précurseur
- Traitement thermique de pyrolyse de la résine puis de nitruration de la charge
- Caractérisations physico-chimiques du matériau obtenu
- Optimisation des conditions d'élaboration et du procédé vis-à-vis des résultats obtenus

A l'issue de cette élaboration, la porosité résiduelle du composite recherchée doit être inférieure à 10%. Concernant l'utilisation du composite, l'objectif fixé est que le matériau puisse résister à des températures supérieures à 1480°C (Gamme 2700F de Safran Ceramics). Ces critères restent des objectifs d'intérêts, et des optimisations doivent être menées à travers la caractérisation et la compréhension des processus pour connaître les véritables propriétés du matériau obtenu. Parmi les caractérisations prévues, il y a :

- L'identification des phases formées après traitement thermique, les gains en masse et en volume qui en découlent
- Le contrôle de l'homogénéité de la matrice, c'est-à-dire le contrôle de sa microstructure (l'additif introduit avec la charge réactive doit être réparti de manière homogène dans la matrice afin d'obtenir une homogénéité des phases présentes)
- Le contrôle de la taille des grains de poudre et le pontage entre ces grains

- La stabilité thermique et chimique, c'est-à-dire la tenue à haute température sous atmosphère neutre et la tenue à l'oxydation à chaud
- Les propriétés mécaniques, des constituants d'une part et du composite d'autre part.

CHAPITRE 2 : MOYENS, TECHNIQUES ET METHODES

I.	Préparation de la poudre	40
1.	Broyage et granulométrie	40
2.	Mise en suspension	46
2.1.	Stabilité d'une suspension.....	47
2.2.	Tests de sédimentation	48
II.	Compaction	50
III.	Four de nitruration	52
IV.	Mesures de porosité	56
1.	Pycnométrie à hélium	56
2.	Porosimètre à mercure	58
3.	Ascension capillaire : Washburn	61
V.	Analyses chimiques et structurales	64
1.	Diffraction des rayons X	64
2.	Microscope électronique à balayage (MEB).....	65
VI.	Analyse thermique	66
1.	Analyse thermogravimétrique	66
2.	Dilatometre	68
3.	Four de traitement gazeux : vieillissement sous argon et oxydation sous air	70

Ce chapitre expose les différents moyens expérimentaux utilisés au cours de la thèse, d'une part pour élaborer ; et d'autre part, pour caractériser les matériaux obtenus. La méthodologie de travail mise en place a permis de découper l'étude en quatre phases :

- (1) Une première portant sur la préparation de la poudre est relative à la fois à la maîtrise de sa granulométrie et de sa composition chimique ;
- (2) La seconde porte sur la nitruration de la poudre compactée, c'est-à-dire l'élaboration de la matrice issue uniquement de la nitruration de la poudre ;
- (3) Puis, la troisième porte à la fois sur l'association poudre - résine et l'élaboration d'un composite.

Ces trois premières phases constituent la mise en place du procédé d'élaboration.

- (4) Il a ensuite été nécessaire de caractériser le matériau final : sa composition en phases, sa porosité, sa résistance à l'oxydation et sa tenue mécanique.

Les moyens utilisés pour chacune de ces étapes sont donc décrits dans la suite de cette partie, ainsi que les méthodes associées, afin d'interpréter et d'exploiter les données expérimentales obtenues à l'issue des différents essais réalisés.

I. Préparation de la poudre

1. *Broyage et granulométrie*

La charge réactive, un mélange de TiSi_2 et de Ni, n'étant pas directement disponible commercialement, sa préparation a été effectuée au laboratoire. Deux fournisseurs ont été identifiés pour la poudre de TiSi_2 : Neyco et Alfa Aesar. Ces poudres ont une pureté de 99,5% (%massique), cependant, leurs granulométries diffèrent. La poudre commercialisée par Neyco présente une granulométrie moyenne de $44 \mu\text{m}$ contre une granulométrie moyenne de $74 \mu\text{m}$ pour la poudre Alfa Aesar. La poudre Neyco a été la première poudre utilisée dans ces travaux. Cependant, malgré des données fournisseurs identiques, la poudre fournie par Neyco semble contenir davantage d'impuretés que la poudre Alfa Aesar, qui a donc été privilégiée ensuite. L'effet des impuretés sera notamment expliqué et détaillé dans la suite de ce mémoire (Chapitre 3 : Nitruration de la charge, partie II : Optimisation du procédé, sous-partie 2 : influences des impuretés).

Le tableau suivant établit un comparatif des deux poudres (Tableau 7):

<i>Poudre</i>	<i>Neyco</i>	<i>Alfa Aesar</i>
<i>d₅₀ (données fournisseur)</i>	44 µm	74 µm
<i>d₅₀ (mesures)</i>	20 µm	93 µm
<i>S_{BET} (mesures)</i>	0,3 m ² /g	0,2 m ² /g
<i>Pureté (données fournisseurs)</i>	99,5%	99,5%
<i>Nature des impuretés (données fournisseurs) **</i>	Fe 0,05%, Pb < 4 ppm	Aucune donnée
<i>Analyse chimique élémentaire (mesures) **</i>	Non réalisée	W 0,22%, O 0,11%, Fe 0,015%, Al 0,007%, Ca 0,006%, Autres <0,15% (*)

Tableau 7: Caractéristiques des poudres de TiSi₂ commerciales

(*) : Autres éléments compris dans le bilan minéral : Ag, As, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cu, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Sb, Se, Sn, Sr, V, Zn, Zr < 0,005% pour chacun.

(**) %massique

Il est à noter que les données fournies par les fournisseurs ne mentionnent pas le MoSi₂ comme impuretés, qui est pourtant visible de façon notable au cours des essais avec la poudre fournie par Neyco. Aucune mesure n'a cependant été réalisée pour connaître précisément la proportion de MoSi₂ présente.

Concernant la poudre de nickel, elle provient du fournisseur Strem Chemical, avec une granulométrie moyenne comprise entre 3 et 7 µm, et une pureté de 99,9% (%massique).

En plus de permettre un mélange homogène des deux poudres, de TiSi₂ et de Ni, le broyage doit également permettre de diminuer la granulométrie des poudres initiales. Les granulométries des poudres sont en effet assez importantes, ce qui représente deux inconvénients dans le cadre de l'étude. D'une part, les poudres sont destinées à être imprégnées au sein d'une préforme fibreuse pour obtenir un composite. Pour cela, la dimension des grains doit être de l'ordre du micromètre. D'autre part, les études menées dans les travaux de Simon Le Ber (Le Ber, 2011) ou au cours du stage de Thomas Lozano (Lozano, 2015) ont permis de mettre en évidence l'amélioration de la réactivité de la poudre avec l'augmentation de sa surface spécifique. L'objectif du broyage des poudres est donc d'obtenir une poudre submicronique composée de TiSi₂ et de Ni. Une discussion sur la composition sera également menée.

Plusieurs voies ont été considérées durant le stage de Thomas Lozano pour le broyage des poudres afin d’avoir un mélange de poudre submicronique : le vibro-broyage, l’attrition, l’attrition couplée à une centrifugation, le broyage dans un broyeur à billes (Emax de Retsch).

Les granulométries des poudres issues des différents broyages sont répertoriées dans le tableau ci-dessous (Tableau 8).

<i>Techniques de broyage</i>	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	<i>Remarques</i>
<i>Vibro-broyé</i>	1,1	3,9	11,3	Particules jusqu’à 30 μm
<i>Attrité</i>	0,3	0,5	0,9	Particules proches de 20 μm
<i>Attrité et centrifugé</i>	0,4	0,6	0,9	Particules jusqu’à 2 μm
<i>Broyeur Emax</i>	0,4	0,8	1,6	Particules jusqu’à 3 μm

Tableau 8: Granulométries de la poudre selon la technique de broyage employée

Compte tenu du besoin, l’appareil le plus approprié pour le broyage est le broyeur à billes Emax, avec des billes de 500 μm de diamètre. Bien que la granulométrie obtenue par attrition et centrifugation soit également satisfaisante, la durée du broyage est trop longue et les pertes sont trop importantes pour que ce moyen soit retenu.



Figure 15: Photo du broyeur Emax de Retsch

Le mécanisme de broyage de l'Emax réunit les avantages des différents types de broyeurs : impact à haute fréquence (vibro-broyeur), friction intensive (broyeur à disques) et les mouvements circulaires contrôlés des bols (broyeur planétaire à billes), ce qui le rend très performant à la fois dans le résultat obtenu et dans les durées de broyage nécessaires. La combinaison de ces avantages est générée par la forme ovale et le mouvement des bols de

broyage. Les supports des bols de broyage sont montés respectivement sur deux disques qui tournent dans le même sens, en conséquence, les bols se déplacent sur une trajectoire circulaire sans modifier leur orientation (Figure 16). L'interaction de la géométrie des bols et le mouvement provoque une forte friction entre les billes de broyage, le matériau de l'échantillon et les parois du bol ainsi que l'accélération rapide qui permet l'impact des balles avec une grande force sur l'échantillon aux extrémités arrondies des bols. Ceci améliore de façon significative le mélange des particules résultantes dans des tailles beaucoup plus petites et une distribution plus étroite des tailles de particules que ce qu'il a été possible d'atteindre dans des broyeurs à billes jusqu'à présent.

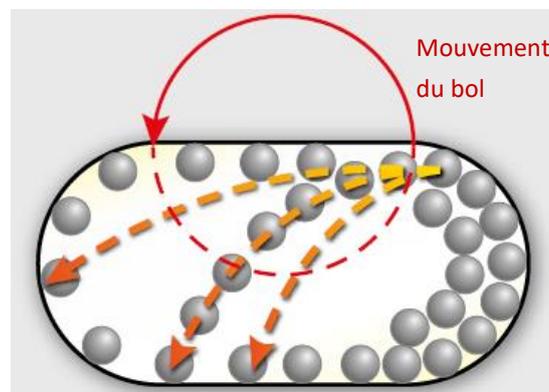


Figure 16: Mouvement des billes de broyage à l'intérieur du bol (données Retsch)

Ainsi, les avantages du broyage avec le broyeur Emax sont aussi visibles au niveau du rendement de conversion lors de la nitruration. Une granulométrie fine conduit à une importante surface de réaction, ce qui sous-entend une meilleure nitruration et un meilleur gain volumique. Bien que les granulométries des poudres broyées avec l'attriteur puis centrifugées, ou avec broyeur Emax soient comparables, il semble que la régularité de la surface des grains soit meilleure avec le broyeur Emax, permettant des compacités supérieures et une nitruration plus importante.

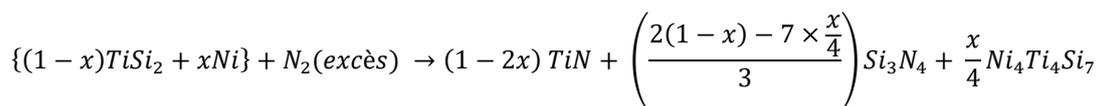
L'efficacité du broyage dépend du nombre de tours par minute que font les bols à l'intérieur de la machine ainsi que de la durée du broyage. La composition du mélange étudié est celle retenue à partir des travaux précédents, soit 90%mol en $TiSi_2$ et 10%mol en Ni. Le choix de la composition sera expliqué dans la suite de ces travaux. Les résultats donnés par le broyeur selon le programme employé étant inconnus, trois programmes différents ont d'abord été testés. Pour chacun des programmes, 10 g de mélange de poudre sont introduits dans chaque bol de broyage en zircone, au nombre de deux dans le broyeur. A ces 10 g s'ajoutent 55 g de billes de zircone de 500 μm de diamètre et 10 mL d'heptane comme solvant. Les trois

programmes diffèrent au niveau de la vitesse des bols : le premier se fait à 2000 tours/min, le second à 1500 tours/min et le dernier à 1000 tours/min. Lors d'un cycle de broyage, des échantillons de poudre sont prélevés au bout de 15 minutes à 2 h, et la granulométrie de chaque lot est contrôlée grâce au granulomètre laser à disposition dans le laboratoire, à savoir le granulomètre Fritsch Analysette 22 Nanotec Plus.

Une pastille, d'un diamètre de 10 mm et de compacité d'environ 60%, provenant de chaque lot est aussi faite afin d'effectuer un cycle de traitement thermique de nitruration dans un four tubulaire, balayé par un flux d'azote à pression atmosphérique. Le programme du traitement thermique se décompose en trois parties : une montée en température à 20°C/min jusqu'à 1100°C, un palier de 25 h à 1100°C puis la descente en température à 20°C/min jusqu'à température ambiante. La variation massique après nitruration est mesurée afin de déterminer le taux de conversion de la nitruration, et ainsi de choisir la granulométrie et le programme pour obtenir un rendement maximal.

Afin de déterminer le taux de conversion de la réaction, la variation de masse expérimentale est comparée à la prise de masse théorique attendue dans le cas d'une nitruration totale, c'est-à-dire un taux de conversion de 100%.

Pour rappel, l'équation de la réaction est la suivante, où x est le pourcentage molaire en nickel :



$$\text{Alors : } m_{TiSi_2} = (1-x) \times M_{TiSi_2} \text{ et } m_{Ni} = x \times M_{Ni}$$

$$m_{Ni_4Ti_4Si_7} = \frac{x}{4} \times M_{Ni_4Ti_4Si_7}$$

$$m_{TiN} = (1-2x) \times M_{TiN}$$

$$m_{Si_3N_4} = \left(\frac{2(1-x) - 7 \times \frac{x}{4}}{3}\right) \times M_{Si_3N_4}$$

Avec M_X la masse molaire du composé X.

Enfin :

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{max.th.} = \left(\left(\frac{m_{Ni_4Ti_4Si_7} + m_{TiN} + m_{Si_3N_4}}{m_{TiSi_2} + m_{Ni}} \right) - 1 \right) \times 100$$

Il est ainsi possible de calculer la valeur de la variation massique maximale théorique selon la composition de la poudre. Puis, le taux de conversion est donné par la formule :

$$Taux\ de\ conversion = \frac{\Delta m_{exp}}{m_0 \times \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{max.th.}} \times 100$$

Les résultats expérimentaux obtenus sont les suivants :

Programme de broyage	Durée du broyage	d_{50} (μm)	d_{max} (μm)	Porosité initiale	Porosité finale	Taux de conversion
Broyage à 2000 tours/mn	15 min	0,7	2	40%	22%	84%
	30 min	0,7	2	34%	22%	87%
	30 min	0,7	2	39%	24%	75%
	45 min	0,6	1,8	40%	28%	85%
	60 min	0,2	0,8	38%	33%	57%
	120 min	0,6	1,9	39%	24%	81%
Broyage à 1500 tours/mn	15 min	0,6	1,8	41%	34%	89%
	30 min	0,6	1,6	21%	20%	77%
	45 min	0,5	1,5	40%	26%	87%
Broyage à 1000 tours/mn	15 min	0,8	3	32%	16%	82%
	30 min	1,1	3	36%	21%	82%
	45 min	0,6	1,8	36%	19%	83%

Tableau 9: Caractéristiques des échantillons et de la nitruration selon le programme de broyage

La porosité initiale est déterminée à partir de la mesure du volume vrai de l'échantillon faite par pycnométrie à hélium sur l'appareil AccuPyc 1340 de Micromeritics (cf. IV. Mesures de porosité).

Si les résultats obtenus au niveau de la granulométrie et de la nitruration pour les échantillons broyés à 1000 tours/min et 1500 tours/min ne semblent pas moins bons que ceux obtenus avec une vitesse de 2000 tours/min, la quantité de poudre broyée exploitable n'en demeure pas moins différente. Les broyages à 1000 tours/min et 1500 tours/min sont moins efficaces, et une quantité significative de poudre (50%) est perdue lors du tamisage à 20 μm , celle-ci n'étant pas suffisamment réduite en taille. Lors des broyages à 2000 tours/mn et pour des durées de broyage longues, c'est-à-dire de 1 à 2 h, la poudre atteint une granulométrie extrêmement fine, puis un phénomène d'agglomération intervient. C'est ce qu'il est possible d'observer pour les broyages de 1 et 2 h. Bien que la diminution de la taille des grains favorise la réactivité, une granulométrie trop fine, en moyenne de 0,2 μm comme celle obtenu après 1 h

de broyage, induit une mauvaise nitruration. Une couche de nitrures se forme de manière très rapide à la surface du lit de poudre en ATG mais aussi du compact dans le traitement au four, bloquant la diffusion du gaz à cœur, et stoppant alors la réaction. Le taux de conversion se retrouve largement diminué comparativement à des poudres plus grossières, autour de $0,7 \mu\text{m}$, dont le taux de conversion atteint en moyenne 85%. Les taux de conversion restent toutefois ici indicatifs car ils sont également influencés par le taux de compaction de l'échantillon, ces derniers étant dispersés, du fait de la méthode de préparation. Les critères de sélection du programme demeurent essentiellement liés à la granulométrie de la poudre obtenue, et au rendement du broyage.

Vis-à-vis de ces critères, c'est un broyage à 2000 tours/min durant 30 minutes qui a été retenu pour préparer la poudre. Les caractéristiques de la poudre issue du broyage sont ainsi données ci-dessous. La surface spécifique de la poudre présentée dans ce tableau a été déterminée par la méthode BET. Les granulométries ont quant à elle été mesurées grâce au granulomètre du laboratoire (Tableau 10, Figure 17).

Broyage	$d_{10} (\mu\text{m})$	$d_{50} (\mu\text{m})$	$d_{90} (\mu\text{m})$	$d_{\text{max}} (\mu\text{m})$	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$
2000 tours/min, 30 minutes	0,4	0,7	1,1	2	6,7

Tableau 10: Caractéristiques de la poudre préparée

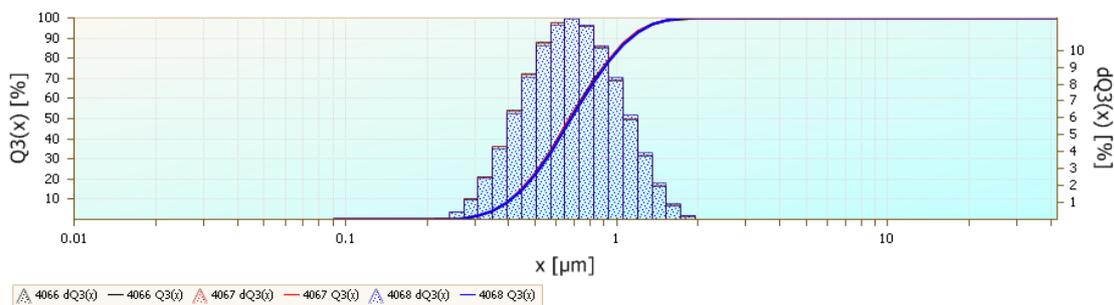


Figure 17: Distribution granulométrique de la poudre préparée

2. Mise en suspension

L'élaboration du composite nécessite d'imprégner une préforme fibreuse par la charge réactive qui composera la matrice une fois la nitruration faite. Pour cela, la poudre de $\text{TiSi}_2 + \text{Ni}$ doit être mise en suspension puis elle est imprégnée sous vide ou bien injectée. L'utilisation d'une suspension au cours d'un tel procédé nécessite que la suspension soit stable et homogène

au moins durant le temps de l'imprégnation. Il a donc fallu mettre au point une suspension stable durant au minimum une heure.

2.1. Stabilité d'une suspension

La stabilité d'une suspension est estimée selon trois critères : la sédimentation, la rhéologie et la zétamétrie. Les tests de sédimentation sont des essais simples à mettre en place et fiables pour connaître le niveau de stabilité d'une dispersion de poudre dans un solvant.

La sédimentation des particules est décrite par la loi de Stokes, donnant l'expression de la vitesse V de sédimentation par gravitation (g) d'une particule sphérique de diamètre d et de densité ρ , en suspension dans un liquide de densité ρ_0 et de viscosité η_0 :

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

Ainsi, plus la vitesse de sédimentation est faible et plus la suspension peut être considérée comme stable. Quant au volume de sédiment, il est mesuré au terme du test de sédimentation, au cours duquel la suspension est laissée dans un tube à essai sous conditions contrôlées, et lorsque le front de sédimentation n'évolue plus. Une colonne de liquide, limpide, est observable au-dessus du sédiment. Il suffit alors de mesurer la hauteur L de sédiment afin de connaître la fraction volumique sédimentaire de la barbotine, donnée par le rapport L/L_0 où L_0 est la hauteur de la barbotine versée au début de l'essai dans le tube. Plus le volume de sédiment est faible, et plus la suspension est stable. En effet, lorsque les particules se déposent au fond du tube, elles peuvent s'agglomérer, provoquant la formation de particules plus grosses et de formes irrégulières. Plus lourdes, elles tombent plus rapidement au fond du tube, en amassant d'autres particules. Le sédiment qui en résulte est plus ouvert et son volume est donc plus important. Lorsque la suspension est plus stable, les particules n'ont pas cette tendance à former des agglomérats. Elles tombent ainsi moins rapidement au fond du tube, et le sédiment est plus dense.

Les essais de sédimentation permettent de comparer entre elles les suspensions afin de déterminer la plus stable. Cela reste toutefois des estimations qualitatives. La rhéologie et la zétamétrie sont des techniques quantitatives, mais qui n'ont pu être utilisées au cours de ces travaux, du fait de l'indisponibilité des appareils au sein du laboratoire.

2.2. Tests de sédimentation

Dans un premier temps, il s'agit de définir dans quel solvant la poudre est la plus stable. Trois solvants ont été testés : l'eau, l'éthanol et l'acétone. A noter cependant qu'il serait préférable d'utiliser un solvant le moins volatil possible, afin de garder une concentration constante au cours du procédé. Dans ce sens, l'eau est à privilégier, l'éthanol est considéré dans un second temps, et l'acétone demeure le solvant le moins enclin à être utilisé, notamment pour des temps d'imprégnation relativement longs.

Les premiers essais de solvants ont été faits en préparant des suspensions chargées à 20% vol avec la poudre préparée comme décrit précédemment, dans les solvants envisagés. Après un rapide mélange mécanique, la barbotine est soumise durant 5 minutes aux ultrasons, puis disposée dans un tube à essai ensuite laissé au repos afin d'observer son évolution. L'éthanol est le solvant dans lequel la poudre reste dispersée de façon stable durant plusieurs heures. L'acétone est un solvant envisageable, bien que la stabilité soit moins bonne. L'eau est quant à elle un très mauvais solvant pour la poudre qui sédimente au bout d'à peine quelques minutes.

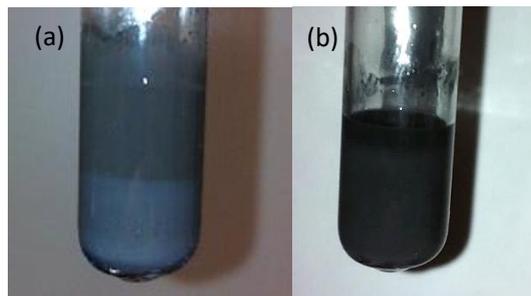


Figure 18 : Essais de sédimentation après 1h au repos (a) dans l'eau (b) dans l'éthanol

L'acétone a été écartée puisqu'elle n'est pas le solvant le plus stabilisant pour la barbotine et il s'agit du solvant le plus volatil. Afin de remédier au problème de la volatilité de l'éthanol, les essais ont été continués avec un mélange eau-éthanol, ce qui permet d'avoir un milieu dispersant moins volatil et qui conserve la stabilité de la dispersion. Les proportions choisies sont 70% vol. en éthanol et 30% vol. en eau. Dans ces proportions, la température d'ébullition du mélange est légèrement supérieure à la température d'ébullition de l'éthanol pur, la stabilité de la dispersion est conservée (Figure 19).

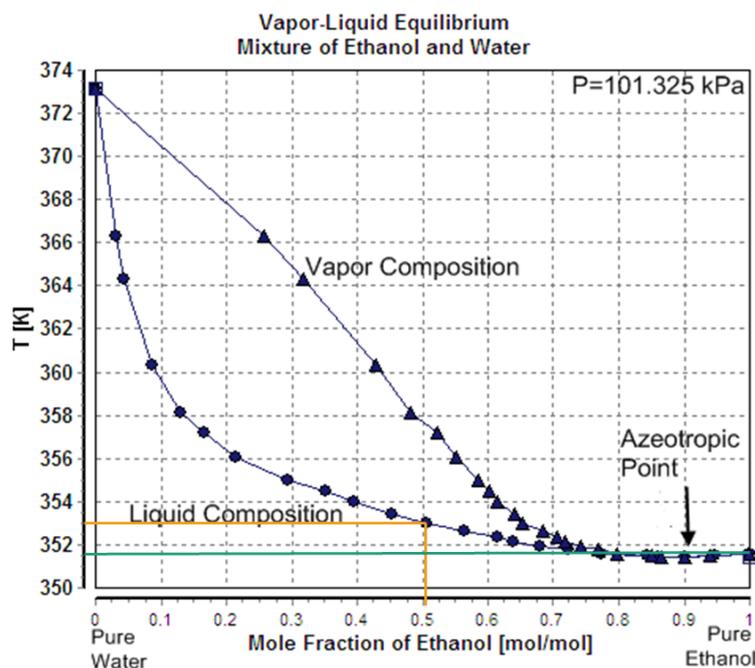


Figure 19: Diagramme binaire isobare du système eau-éthanol

Une fois le solvant choisi, le taux de charge a été diminué à 10%vol afin d’obtenir une barbotine moins visqueuse, un des critères nécessaires pour faciliter son injection au sein d’une préforme. Des nouveaux essais de sédimentation ont été menés afin d’évaluer la durée de stabilité de cette suspension moins chargée. La sédimentation, ainsi qu’une démixtion se produisent au bout de 30 minutes. Afin de palier ce problème, deux solutions ont été proposées : changer la valeur du pH ou bien ajouter un dispersant. Trois dispersants ont été testés : le polyéthylène imine (PEI : $H(NHCH_2)_n NH_2$), le polyéthylène glycol (PEG : $H(OC_2H_4)_n OH$), et le CP213 (ester phosphorique). Aucune des solutions testées n’a cependant fonctionné et la sédimentation et/ou la démixtion intervient toujours après 15 à 30 minutes.

En considérant les paramètres modifiés dans les essais précédents, il apparait que la diminution de la stabilité de la barbotine soit causée par la diminution du taux de charge. Les essais ont une nouvelle fois été réalisés avec une suspension chargée à 15%vol. Sans autre modification, cette nouvelle suspension est davantage stable par rapport à la suspension chargée à 10%vol, et la démixtion ne se produit qu’après 1 heure. Une modification du pH ne parvient pas à améliorer ce résultat. Toutefois, un dispersant se détache : l’ajout de 1%*m* de PEI permet d’améliorer efficacement la stabilité de la suspension, celle-ci demeurant stable durant environ 7 heures.

La suspension mise au point et utilisée au cours des travaux est donc la suivante : il s'agit d'une suspension de poudre $\text{TiSi}_2 + \text{Ni}$ chargée à 15% vol dans un mélange 70% vol éthanol et 30% vol eau, avec ajout de 1% m de PEI.

II. Compaction

La première partie de la thèse ayant été dédiée à l'étude de la matrice issue de la nitruration de la poudre, il a fallu mettre en forme la poudre sous la forme de compacts de poudre. Le pastillage a été la méthode choisie dans un premier temps. Il constitue un moyen simple et rapide de compacter la poudre pour obtenir des pastilles qu'il est ensuite possible de traiter thermiquement dans le four tubulaire. Toutefois, si ce moyen de mise en forme est pratique pour des essais préliminaires, il est nécessaire de préparer les compacts dans des conditions qui se rapprocheront de celles utilisées pour l'élaboration du composite. L'empilement des grains entre eux est un facteur de variation dans la nitruration, et cet empilement est directement influencé par la méthode de compaction de la poudre.

Pour élaborer des composites, deux moyens sont à disposition : le procédé APS (Aspiration de Poudre Submicronique) ou bien un système permettant d'injecter la poudre au sein d'une préforme. La méthode APS permet de remplir une préforme en introduisant une charge au sein de ses porosités, grâce à l'application d'une pression sur la face supérieure de l'échantillon, et la présence d'une dépression au niveau de la partie inférieure (Figure 20). Ce procédé convient également pour l'élaboration de cruds de poudre, c'est-à-dire de compacts, c'est pourquoi il a été choisi pour élaborer les compacts dans le cadre de ces travaux. La méthode nécessite par ailleurs de mettre la poudre en suspension dans un solvant. C'est cette suspension qui une fois débarrassée de son solvant par aspiration, permet d'obtenir le compact de poudre. Le procédé est illustré ainsi (Figure 20) :

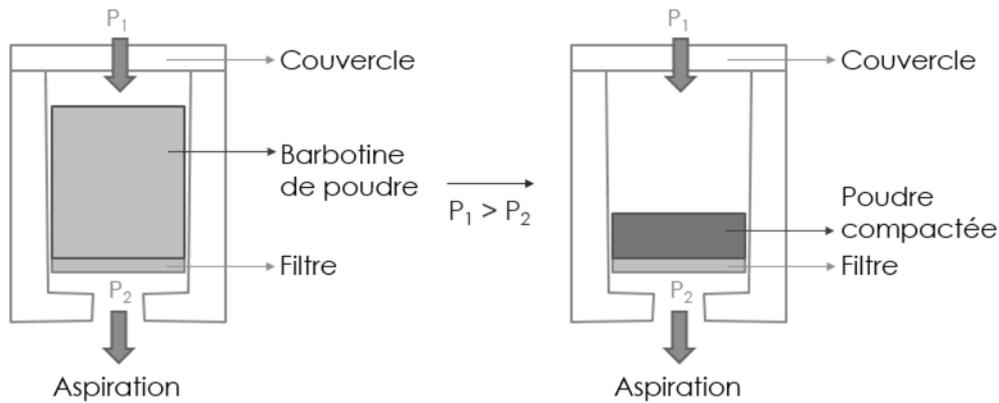


Figure 20: Schéma du dispositif APS

Selon la méthode de compaction employée, l'empilement des grains de poudre et le taux de compaction diffèrent. Par pastillage, la poudre est très compactée, et le taux de compaction du cru formé atteint en moyenne 60%. Ce taux est légèrement inférieur dans le cas d'une mise en forme par APS, atteignant en moyenne 50%.

Lorsqu'il s'agit d'élaborer un composite par APS, une préforme fibreuse est disposée dans le moule sur le filtre. La poudre est alors aspirée en remplissant la préforme se trouvant en dessous de la suspension. Alors que le solvant traverse la préforme, les particules sont retenues au sein de la préforme grâce au filtre disposé sous celle-ci. Les préformes fibreuses mises à disposition pour cette étude sont des tissages tridimensionnels de type interlock de fibres de carbure de silicium Hi-Nicalon S, revêtues d'une interphase en PyC de 100 nm et d'un dépôt de SiC utilisé pour pré-densifier la préforme de 100 μm . Compte-tenu de l'étape de pré-densification, la porosité de la préforme est donc d'environ 45%.

Ce tissage est représenté ci-dessous (Figure 21) :

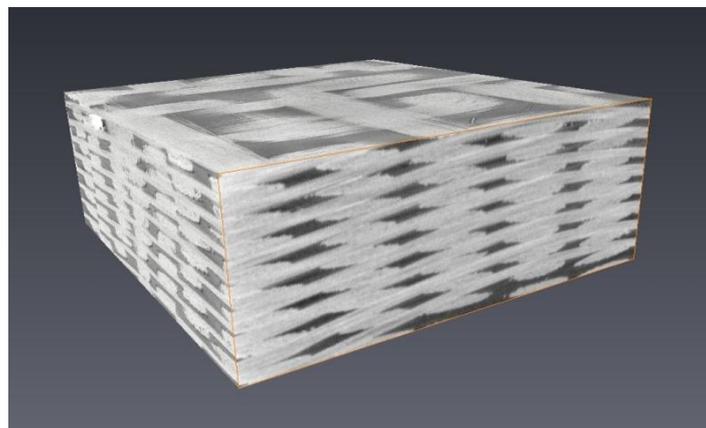


Figure 21 : Reconstruction d'images obtenues par tomographie X d'une préforme fibreuse de type Interlock

Les fibres Hi-Nicalon S qui composent la préforme ont été revêtues d'une interphase en pyrocarbone (PyC) par une étape de CVI réalisée à partir d'un mélange d'hydrocarbures légers tels que le méthane CH_4 ou le propane C_3H_8 , sous pression réduite et à des températures comprises entre 900 et 1100°C. Une deuxième étape de CVI vient renforcer et pré-densifier la structure grâce au dépôt d'une couche de SiC, obtenu à partir de MéthylTrichloroSilane (MTS) en présence d'hydrogène dans des conditions de dépôt similaire à celle employées pour le dépôt du PyC.

III. Four de nitruration

La nitruration de la poudre a lieu au cours d'un traitement thermique à haute température sous flux d'azote, à pression atmosphérique. Pour procéder à ce traitement thermique, l'échantillon est placé au sein d'un four tubulaire capable de monter à la température requise, ici jusqu'à 1100°C, et disposant d'une entrée de gaz, en l'occurrence du diazote. Les premiers essais ont ainsi été faits dans des fours tubulaires classiques, avec des tubes en quartz, programmés pour suivre le cycle voulu à l'aide d'un régulateur de température Eurotherm. Il s'est cependant rapidement avéré que ces fours possédaient une zone chaude dans laquelle la température excédait largement la température de consigne, et ne disposant pas d'un système de mesure à l'intérieur du four, il était impossible de connaître les fluctuations de température, ni même de situer la zone chaude dans celui-ci. Or, la cinétique de la nitruration est particulièrement sensible à la température du traitement, et il est important de pouvoir la vérifier à chaque instant au cours de l'essai. De ce fait, un four a été spécifiquement mis en place, afin de répondre à cette problématique.

Les caractéristiques de ce moyen d'élaboration sont les suivantes :

- Ligne de gaz disponible : N_2
- Température maximale : 1100°C
- Chauffage résistif
- Tube en alumine de diamètre $\Phi=60$ mm

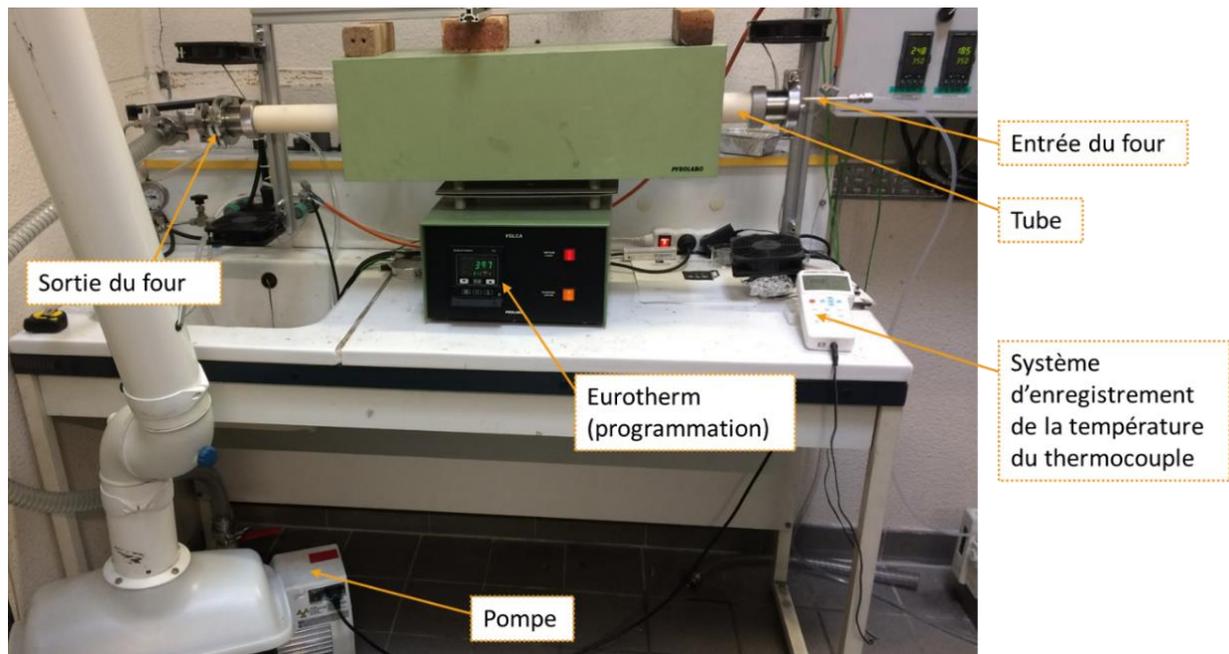


Figure 22: Photo du four utilisé

Par ailleurs, ce four dispose d'un passage étanche dans le flasque situé en amont du four, au niveau de l'entrée du gaz. Ce passage étanche permet le passage d'un thermocouple, mesurant ainsi la température à l'intérieur du tube. Compte tenu des températures d'utilisation du four, le thermocouple choisi est un thermocouple de type K. Afin d'utiliser au mieux le four, un profil thermique a été réalisé dans un premier temps. Pour cela, le thermocouple a été placé dans le four depuis l'entrée de celui, et déplacé jusqu'à l'autre extrémité. La température a été relevée tous les centimètres afin d'établir le profil thermique. La température de consigne imposée lors des mesures est de 1080°C. Cette opération a été réalisée à cinq reprises. Le profil thermique du four déterminé est le suivant (Figure 23) :

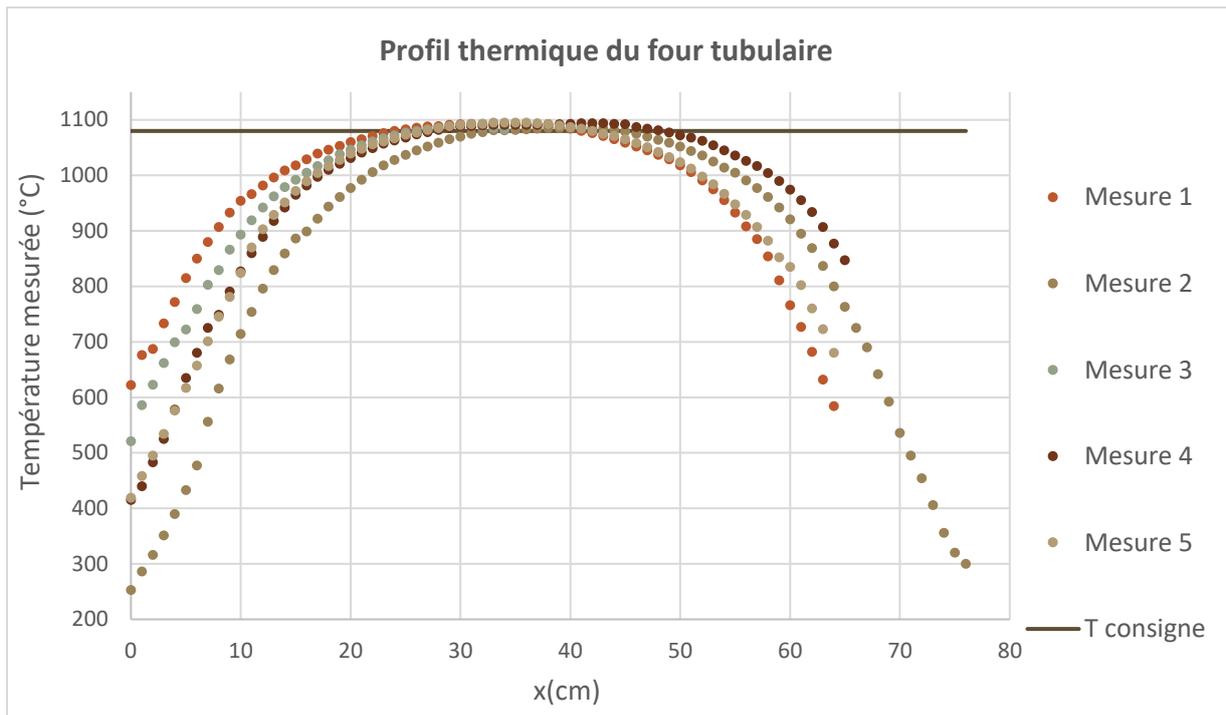


Figure 23: Profil thermique du four tubulaire utilisé

Ce profil est utile pour déterminer la taille de la zone chaude du four, et sa position. Pour ce four, la zone chaude se situe ainsi entre 30 et 40 cm à partir de l'entrée du four. La température dans cette zone est stable et homogène. Il faut cependant remarquer que la température dans cette zone n'est pas la température demandée en consigne. Selon le thermocouple, la température de la zone chaude pour une consigne de 1080°C s'élève en réalité à environ 1090°C.

Dans un second temps, connaissant dorénavant la position de la zone chaude dans le four, la stabilité de la température dans cette zone a été testée. Le thermocouple a été placé à 35 cm de l'entrée, soit au milieu de la zone chaude, et la température a été mesurée tout au long d'un cycle thermique. L'enregistrement est le suivant (Figure 24).

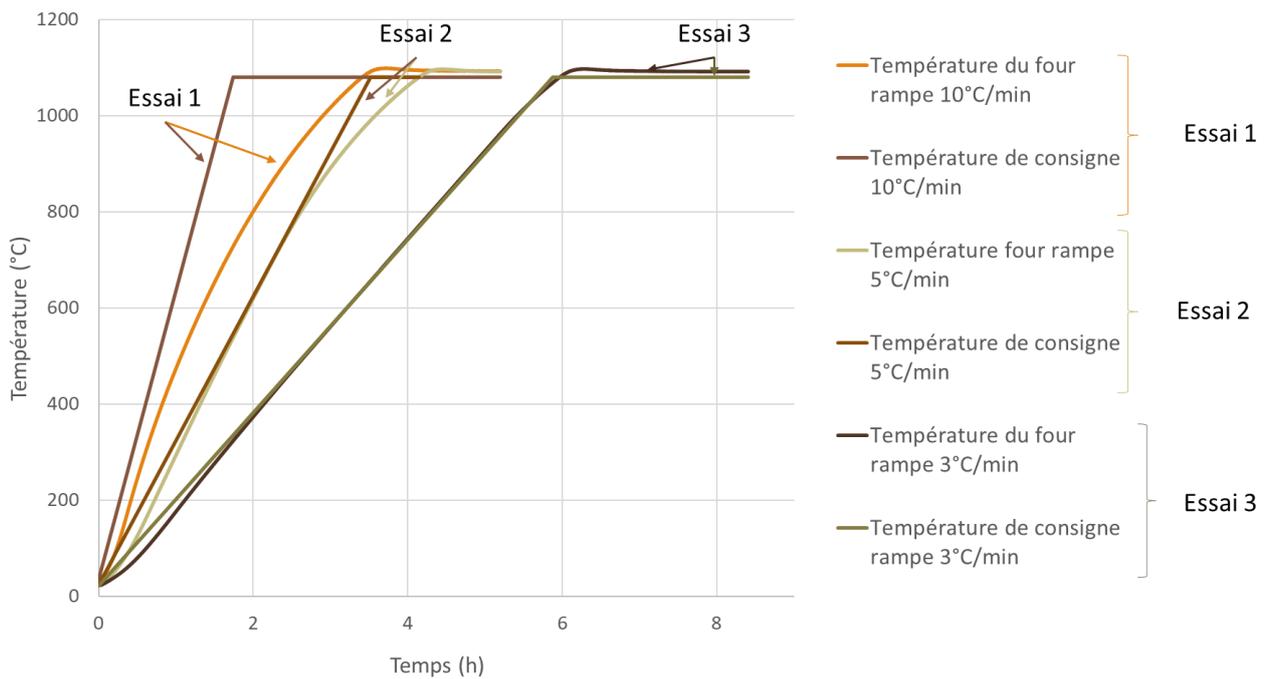


Figure 24: Profil thermique de la zone chaude au cours du traitement thermique

Le programme comprend toujours un palier de 4 h à 1080°C. Lorsque le four atteint sa température maximale correspondant à ce palier, la température réelle dans le four est stable, bien que toujours supérieure à la température de consigne. Pour une température de consigne de 1080°C, la température réelle dans la zone chaude est d'environ 1090°C. Plusieurs rampes de montée ont par ailleurs dû être testées, afin que la température dans le four suive correctement la température de consigne, même avec un léger décalage d'au plus 10°C. Une rampe de montée de 10°C/min est bien trop rapide. Le four n'atteint la température de palier qu'avec un retard de près de deux heures, ce qui ampute ces deux heures à la durée de palier demandée. Avec une rampe de montée de 5°C/min, le retard est moindre, mais ce retard par rapport à la consigne est encore de presque une heure. La rampe de montée doit être fixée à 3°C/min pour que la température de consigne soit respectée et que la durée du palier soit celle voulue.

Les mesures ayant été faites à l'aide d'un thermocouple, il a été nécessaire de vérifier également la fiabilité des mesures de cet instrument. Pour cela, des anneaux de contrôle thermique ont été utilisés (anneaux PTCR-LTH, Ferro). En évaluant le retrait volumique de cet anneau, il est possible de connaître la température maximale vue par l'anneau. Cette température a été évaluée à 1091°C sur le palier, avec l'anneau, ce qui correspond bien aux mesures faites avec le thermocouple.

Un anneau a également été utilisé pour essayer de déterminer les gammes de températures atteintes dans le four précédent. Ne connaissant pas la durée effective du palier à la température de consigne, puisqu'il n'est pas possible de mesurer la température réelle au cours du temps, notamment dans les rampes de montée, la température dans le four tubulaire utilisé précédemment est évaluée entre 1107°C et 1117°C. Cette mesure a été faite cette fois aussi pour une température de consigne sur le palier de 1080°C, ce qui signifie un delta en température d'au moins 27°C, ce qui est extrêmement élevé compte-tenu de la sensibilité de la réaction à la température. Cette différence significative entre la température de consigne et la température réelle pourrait être à l'origine des fluctuations dans les résultats obtenus en début de thèse.

Les essais sont alors faits de façon à placer les échantillons dans la zone chaude déterminée précédemment, avec des rampes de montée en température de 3°C/min, et en suivant la température réelle au cours du temps grâce au thermocouple placé proche de l'échantillon.

IV. Mesures de porosité

1. Pycnométrie à hélium

La pycnométrie à hélium est une technique destinée à mesurer le volume vrai d'un solide. Les molécules d'hélium remplissent rapidement les pores du solide sans se fixer sur les parois. La mesure est ainsi réalisée : le gaz est injecté à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis il est détendu dans une enceinte de mesure dans laquelle l'échantillon a été placé. La pression du gaz dans l'enceinte contenant le solide est également mesurée, et la relation suivante issue de l'application de la loi de Mariotte est utilisée pour déterminer le volume vrai de l'échantillon :

$$V_{\text{échantillon}} = V_0 - V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

Avec : V_0 le volume de l'enceinte de mesure, V_1 le volume de l'enceinte de référence, P_1 la pression du gaz dans l'enceinte de référence et P_2 la pression du gaz dans l'enceinte de mesure.

Connaissant le volume vrai de l'échantillon, la porosité peut être calculée en comparant cette valeur de volume vrai avec le volume géométrique (apparent) de l'échantillon selon l'expression :

$$Porosité = \frac{V_{géométrique} - V_{vrai}}{V_{géométrique}}$$

La mesure du volume vrai associée à la mesure de la masse de l'échantillon permet également de déterminer la densité vraie du matériau. En ce qui concerne la valeur de porosité, la mesure du volume géométrique de l'échantillon peut cependant induire une erreur relative liée à l'imprécision de la mesure d'une des dimensions, du fait de l'état de surface de l'échantillon. L'incertitude relative sur la mesure du volume géométrique est d'environ 5%, ce qui se traduit également par une incertitude relative sur la porosité de l'ordre de 5%.

Le laboratoire possède trois pycnomètres à hélium, des modèles AccuPyc de Micromeritics, chacun disposant d'une ou plusieurs tailles de cellule de mesure, dont le schéma et la photo sont donnés ci-dessous (Figure 25).

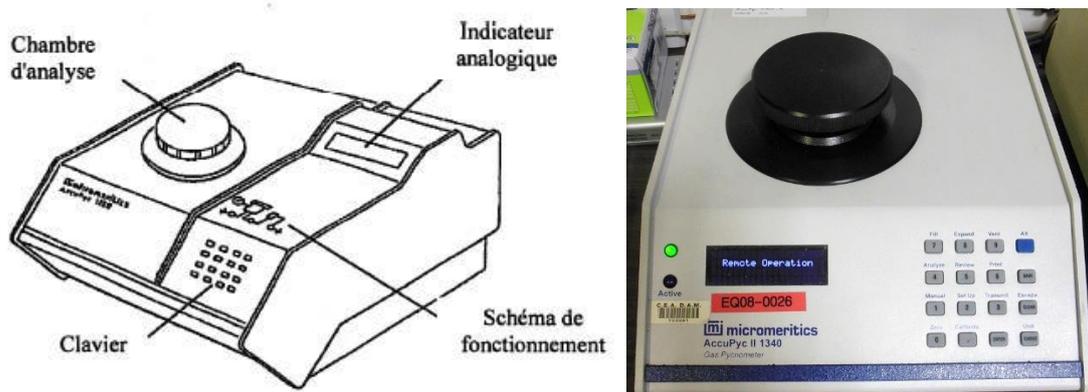


Figure 25: Schéma et photo du pycnomètre

Trois volumes de cellules de mesure sont ainsi à disposition : 1 cm³, 10 cm³ ou 35 cm³. La cellule est choisie selon les dimensions de l'échantillon dont on souhaite évaluer la porosité, la cellule devant être remplie par l'échantillon au minimum à 10% de son volume pour obtenir une mesure fiable du volume vrai. Compte-tenu de la taille des échantillons élaborés au cours de ces travaux, seules les cellules de 1 cm³ et de 10 cm³ ont été utilisées.

2. Porosimètre à mercure

La porosimétrie à mercure est une deuxième technique employée dans le but de décrire et de quantifier le réseau poreux d'un échantillon massif. Elle fournit, en plus d'une mesure de la porosité, des informations supplémentaires que ne fournit pas la pycnométrie à hélium, à savoir la distribution de la taille des pores au sein du solide sur lequel la mesure est faite. Lors d'une mesure, du mercure, un liquide non mouillant et non réactif, pénètre au sein des pores de l'échantillon. L'angle de contact du mercure avec les échantillons étant supérieur à 90°, le mercure ne pénètre pas spontanément les pores du matériau par capillarité, il est donc nécessaire d'appliquer une pression pour générer l'intrusion du mercure dans le massif. Suite à l'intrusion, le diamètre des pores est ensuite exprimé selon la loi de Washburn :

$$D = -\frac{1}{P} \times 4\gamma \cos \theta$$

Avec : D le diamètre des pores, P la pression appliquée, γ la tension de surface du mercure et θ l'angle de contact du mercure avec le matériau.

Plus la taille du pore est faible, et plus la pression appliquée doit être importante pour que le mercure pénètre à l'intérieur. La mesure effectuée par l'appareil porte à la fois sur le volume de mercure injecté, et sur la pression appliquée. L'ensemble de ces deux valeurs permet de remonter à la description de la structure poreuse du matériau.

L'échantillon est placé dans une cellule d'analyse en verre dotée d'une tige capillaire revêtue d'une gaine métallique externe, appelée pénétromètre, illustré en Figure 26. Ce revêtement métallique permet alors de mesurer l'évolution de la capacité entre celui-ci et la colonne de mercure (conducteur métallique), ce qui donne une valeur de la variation du volume, associée à la pression appliquée à chaque instant.

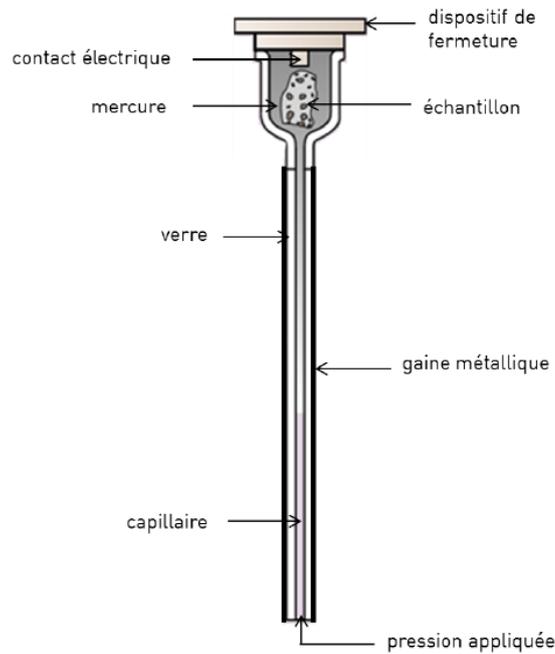


Figure 26: Schéma du pénétromètre utilisé pour la porosimétrie à mercure

Le pénétromètre est tout d'abord placé dans la chambre basse pression et la cellule est mise sous vide. La chambre se remplit ensuite de mercure jusqu'à ce que le mercure rentre également au sein du pénétromètre. La pression appliquée est augmentée progressivement, de 2 MPa à environ 100 MPa, et le volume de mercure est mesuré à chaque pas de pression. Cette première phase effectuée, le pénétromètre est ramené à pression atmosphérique, il est sorti de la chambre basse pression, toujours rempli de mercure, afin d'être pesé puis placé dans la seconde chambre de mesure, la chambre haute pression. Les mesures sont alors faites de 10^5 Pa à 340 MPa, grâce à la transmission de la pression par de l'huile. L'ensemble des mesures de volume cumulé de mercure et la pression associée permettent de remonter à la fois à la densité du matériau, à sa porosité et enfin à la distribution de la taille des pores.

Le porosimètre utilisé dans cette étude est le modèle AutoPoreIV 9500 de Micromeritics Instrument Corporation (Figure 27).

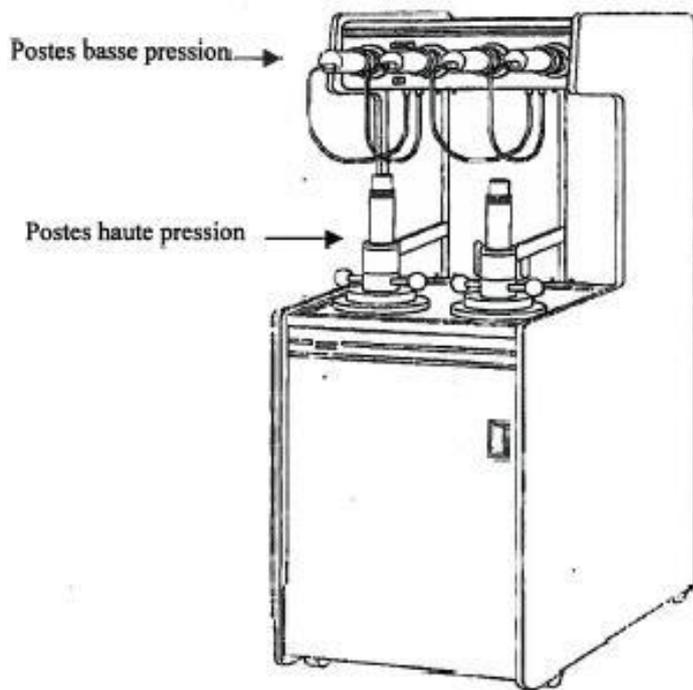


Figure 27: Schéma et photo du porosimètre à mercure

Il est important de préciser que l'exploitation des résultats en porosimétrie à mercure peut être délicate. D'une part, le mercure ne peut pénétrer dans la porosité fermée du matériau, et d'autre part, les pressions élevées appliquées peuvent entraîner la rupture des parois de pores fermés, ce qui peut fausser les interprétations. Ensuite, l'analyse par porosimétrie mercure est une analyse destructive, car il restera toujours du mercure au sein de l'échantillon même après extraction.

Enfin, il est judicieux de coupler les données issues des analyses faites par porosimétrie à mercure avec celles faites par pycnométrie à hélium afin de déterminer la porosité de l'échantillon. Cela permet notamment de s'affranchir des erreurs relatives liées à la mesure du volume géométrique. L'expression de la porosité est la suivante :

$$Porosité = 1 - \frac{\text{densité apparente}}{\text{densité vraie}}$$

La densité apparente est obtenue par la porosimétrie à mercure, tandis que la densité vraie est issue de l'exploitation des données de pycnométrie à hélium.

3. Ascension capillaire : Washburn

Les mesures d'ascension capillaire constituent la dernière technique de caractérisation du réseau poreux d'un massif. Elles visent à déterminer une taille caractéristique des pores du matériau, alors assimilés à un capillaire. A partir de cette dimension, notée d_{eff} , et de certaines données de la porosimétrie à mercure, il est possible de définir certaines caractéristiques pour décrire la porosité de l'échantillon.

En considérant que la porosité ouverte se décrit comme un réseau de pores interconnectés, il est possible de définir deux grandeurs pour décrire ce réseau : le d_{col} et le d_{coeur} . Le d_{col} représente le diamètre des connections entre les pores, et le d_{coeur} est le diamètre des pores.

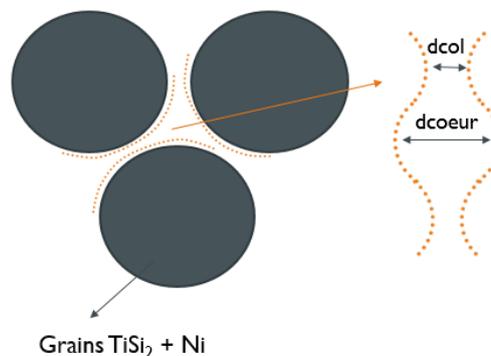


Figure 28: Schéma du réseau poral avec la description du d_{col} et du d_{coeur}

Le d_{coeur} est obtenu grâce à la porosimétrie à mercure. Il correspond à la valeur de tailles de pores pour laquelle le volume de mercure entré dans l'échantillon vaut la moitié du volume total de mercure qui rentre au cours d'un cycle d'intrusion. Les mesures d'ascension capillaire permettent avec l'aide de l'équation de Washburn quant à elles de déterminer une valeur d_{eff} représentant le diamètre du capillaire qui modéliserait la porosité d'un échantillon.

La relation qui lie ensuite d_{col} , d_{eff} et d_{coeur} est la suivante :

$$d_{eff} = \frac{1}{3} \times (d_{col} + d_{coeur})^2 \times \frac{1}{d_{col} \times \left(1 + \left(\frac{d_{col}}{d_{coeur}}\right)^3\right) + d_{coeur} \times \left(1 + \left(\frac{d_{coeur}}{d_{col}}\right)^3\right)}$$

Les essais en Washburn permettent de déterminer une valeur de d_{eff} , correspondant au diamètre du capillaire auquel peut être assimilé l'échantillon, à partir de la quantité de solvant qui parvient à monter à l'intérieur de cet échantillon. Pour déterminer d_{eff} , le montage consiste à suspendre un échantillon dont l'extrémité du bas affleure légèrement dans un solvant

mouillant. Puis, la masse de solvant qui monte dans l'échantillon est mesurée au cours du temps, celui-ci étant suspendu à une balance (Figure 29).

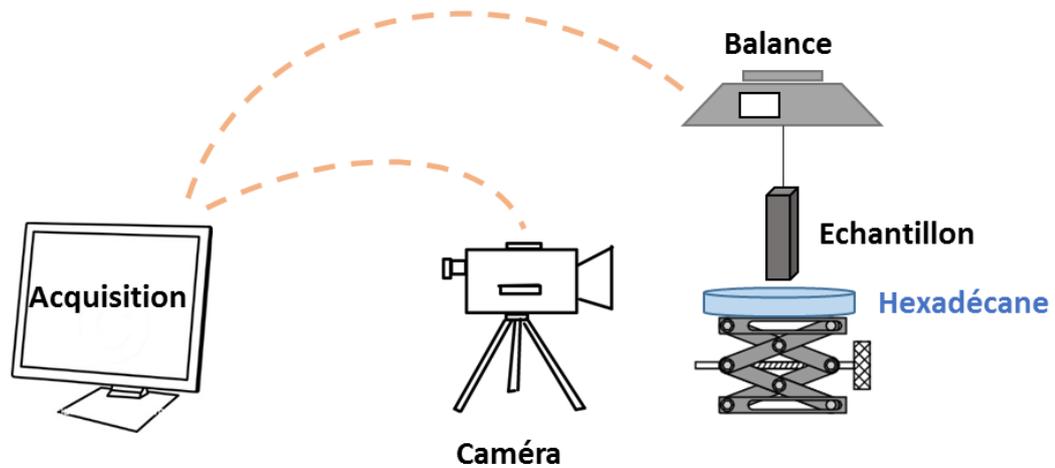


Figure 29: Schéma du montage d'ascension capillaire

Connaissant l'évolution de la masse, il est possible de déterminer la contribution en masse du ménisque, qui correspond en fait à la différence de masse entre la masse mesurée lorsque l'échantillon est rempli de solvant, et la masse lorsque l'échantillon est toujours rempli du solvant, mais qu'il ne plonge plus dans celui-ci. Le solvant utilisé dans ces travaux est l'hexadécane, du fait de sa mouillabilité totale sur les matériaux.

L'allure d'une courbe obtenue lors d'un essai est la suivante (Figure 30) :

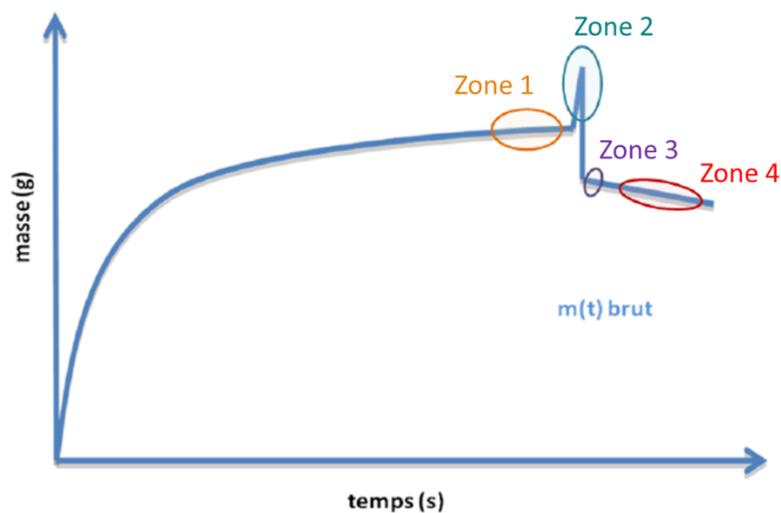


Figure 30: Courbe type de suivi de masse lors d'un essai d'ascension capillaire

Les zones caractéristiques sont alors définies ainsi :

- **Zone 1** : zone de fin d'imprégnation ;

- **Zone 2** : En sortant l'échantillon du solvant, un pont de liquide se forme entre eux, provoquant une tension qui se traduit par un gain de masse, qui correspond au pic sur la courbe ;
- **Zone 3** : Il n'y a plus de contact entre l'échantillon et le solvant. La masse mesurée correspond à la masse de l'échantillon remplie du solvant. Elle est inférieure à celle mesurée à la fin de l'imprégnation puisqu'il n'y a plus la contribution en masse du ménisque ;
- **Zone 4** : Perte de masse due à l'évaporation du solvant au sein de l'échantillon imprégné.

Puis, lorsque les mesures sont exploitables selon l'équation de Washburn, le tracé du carré de la différence entre la masse mesurée et la masse du ménisque permet d'obtenir une droite linéaire. C'est la pente de cette droite qui intervient alors dans l'expression conduisant au d_{eff} :

$$d_{eff} = \frac{4 \times \vartheta \times pente}{\sigma \times \mu^2 \times e^2 \times l^2 \times \rho^2}$$

Avec : ϑ = viscosité dynamique du solvant ; σ = tension de surface du solvant ; μ = masse volumique du solvant ; e = épaisseur de l'échantillon ; l = largeur de l'échantillon ; ρ = porosité de l'échantillon.

Les essais d'ascension capillaire permettent donc de déterminer expérimentalement le d_{eff} décrivant le réseau poral du matériau. L'intérêt est ainsi d'utiliser la relation entre d_{col} , d_{eff} et d_{coeur} pour obtenir une valeur également du d_{col} , dernière inconnue du système. Connaître ces trois valeurs permet de décrire le réseau poral du matériau : à la fois le diamètre moyen des pores, mais également le diamètre moyen des cols qui les relie.

C'est en combinant les trois techniques d'analyse, la pycnométrie à hélium, la porosimétrie à mercure et les mesures d'ascension capillaire, qu'il est possible de décrire dans son ensemble le réseau poral du matériau.

Dans ces travaux, il est intéressant de pouvoir décrire l'évolution du réseau poral des compacts au cours de la nitruration ou au cours d'un cycle « Peter Greil » complet, lorsque la résine est associée à la charge réactive. Cela permet de comprendre comment et où la porosité se crée lors de la pyrolyse de la résine, et comment elle se referme lors de la nitruration, quand

la charge s'expand. Les analyses sont également quantitatives puisqu'elles conduisent à l'obtention d'informations telles que la taille des pores ou le taux de porosité.

V. Analyses chimiques et structurales

1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse des phases cristallines, telles que les métaux ou les céramiques. Cette analyse conduit à l'obtention d'un diffractogramme, liant l'intensité à l'angle 2θ , dont il est possible d'extraire plusieurs informations : les phases en présence, leurs structures cristallines, mais aussi l'évolution de celles-ci en comparant les diffractogrammes à différents stades de préparation du matériau, ainsi que la taille des cristallites. Pour cela, un faisceau de rayons X est projeté sur l'échantillon, et un détecteur permet de récupérer les rayons diffractés au sein du matériau cristallin. L'appareil utilisé au laboratoire est un diffractomètre Bruker D8 Advance à anticathode de Cu (Figure 31).



Figure 31: Photo du diffractomètre RX

La configuration du diffractomètre est de type « Bragg-Brentano », ce qui signifie que l'échantillon est placé horizontalement et est fixe, tandis que le tube à rayons X et le détecteur bouge symétriquement par rapport à l'axe vertical centré sur l'échantillon (Figure 32).

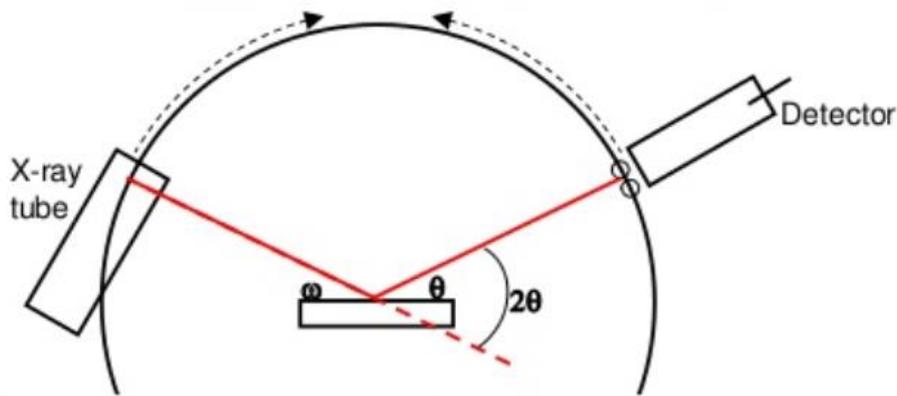


Figure 32: Montage de type "Bragg-Brentano" dans un dispositif de DRX

La loi de Bragg est la suivante :

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

Avec : d la distance entre deux plans cristallographiques (nm) ; θ le demi-angle de déviation (c'est-à-dire entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ; n l'indice de réfraction ; λ la longueur d'onde des rayons X (nm).

Les différents pics de diffraction obtenus sont ensuite attribués aux phases cristallines présentes au sein du matériau, chacune d'entre elles possédant une signature propre, référencées dans une base de données.

L'identification des phases est importante pour savoir si la nitruration est partielle, complète, ou bien s'il y a sur-nitruration. Lorsqu'elle est partielle, il est possible de détecter le Si libre résiduel ou encore le TiSi_2 lorsque la réaction est très peu avancée. Lorsque la réaction est complète, il n'y a plus de Si libre ni de TiSi_2 et les phases TiN , Si_3N_4 et $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ sont présentes. Enfin, lorsque la charge est sur-nitrurée, le composé NiSi est présent au détriment du composé ternaire $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$. L'analyse DRX permet donc de suivre l'évolution de la nitruration afin d'ajuster les conditions opératoires pour obtenir les phases voulues.

2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le laboratoire dispose d'un MEB FEI Quanta 400 FEG V3 doté de deux détecteurs : un détecteur d'électrons secondaires (SE) permettant d'observer la topographie de l'échantillon et un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) permettant d'observer le contraste chimique (Figure 33). Il est également possible d'utiliser la spectroscopie d'électrons par sélection d'énergie

(EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) permettant de quantifier les éléments détectés dans le matériau. Cette quantification est notamment utile pour identifier les phases en présence, en complément des analyses effectuées par DRX. Certaines phases peuvent être difficiles à identifier, il est donc judicieux de combiner la DRX et les pointés EDS. C'est notamment le cas pour les impuretés présentes dans la charge réactive. Il est possible d'identifier des composés tels que MoSi_2 en quantifications EDS, tandis que la quantité est insuffisante pour être détectée en DRX. Par ailleurs, l'observation au MEB permet également de vérifier l'homogénéité de la matrice en faisant des cartographies élémentaires.



Figure 33: Photo du MEB

La tension d'accélération a été fixée à 10 kV afin d'exciter les électrons du titane. Afin de pouvoir effectuer des mesures EDS, le temps mort doit se situer entre 20 et 40%. La taille du spot est alors fixée à 3,5 et le diaphragme objectif à 4 pour se placer dans de bonnes conditions de mesures.

VI. Analyse thermique

1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'évaluer les taux de conversion de réaction grâce au suivi de l'évolution de la masse du réactif au cours du temps à une température fixe, ou en fonction de la température. Différents types de réaction peuvent ainsi être observés, selon l'atmosphère employée au cours de l'essai : N_2 , Ar, O_2 , air, vide. L'ATG a ainsi été une technique employée pour évaluer le taux de nitruration de la charge réactive ainsi que pour définir les modèles cinétiques associés à la réaction, en faisant varier différents paramètres, tels

que la température du palier, ou la granulométrie de la poudre traitée. L'appareil utilisé pour les analyses thermogravimétriques est le modèle TAG24 de Setaram (Figure 34).



Figure 34: Photo de l'appareil pour ATG

Le dispositif est constitué d'une microbalance mesurant avec précision la variation de masse induite au cours du traitement thermique. Cette variation est mesurée grâce à l'écart entre le point d'équilibre du fléau et le point de ce fléau à un instant t : l'échantillon est suspendu à un des côtés du fléau, dans une nacelle en alumine. Le point d'équilibre est déterminé au début de l'essai en plaçant une nacelle vide en contrepoids du fléau, et en ajoutant de petits plombs si nécessaire.

Ensuite, le protocole suivi pour les mesures comprend une première étape de vide, puis le cycle thermique est fait sous argon ou azote. La montée en température suit une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température de palier choisie. La durée du palier est choisie selon l'essai réalisé, puis la descente suit elle aussi une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à température ambiante. Les échantillons employés sont généralement des poudres. La quantité de poudre utilisée pour un essai est d'environ 50 mg.

2. Dilatomètre

Le dilatomètre est un dispositif permettant de réaliser des analyses thermomécaniques sur les matériaux. Lorsque certains matériaux sont chauffés ou refroidis, ils subissent des changements structuraux, comme des changements de structure cristalline, des changements de phases ou encore des changements de comportement ou de résistance mécanique. L'intérêt du dilatomètre est alors de mesurer la déformation d'un échantillon sous contrainte en fonction de la température à laquelle il se trouve. Cette contrainte peut être de trois sortes : compression, traction ou flexion.

Les mesures de dilatation thermique ont été faites au sein de l'ICMCB (Bordeaux), avec l'aide de Dominique Denux. Bien que le laboratoire dispose également d'un dilatomètre, la faible teneur en oxygène dans le dispositif, du fait de micro-fuites sur les lignes de gaz, suffit à oxyder l'échantillon en surface, ce qui fausse la mesure. La couche d'oxyde qui se forme provoque une variation d'épaisseur qui perturbe la mesure de la déformation.

Ainsi, le dispositif mis à disposition par l'ICMCB pour les mesures est illustré par le cliché dans la Figure 35. L'appareil employé est un dilatomètre différentiel Netzch 402ED. Le protocole suivi pour les mesures comprend une première étape de vide, puis le cycle thermique est fait sous argon (bouteille, Ar type alpha 1) avec un débit de 2 à 3 L/h. La montée en température suit une rampe de 5°C/min jusqu'à 900°C, puis la descente suit elle aussi une rampe de 5°C/min jusqu'à température ambiante. La force du palpeur n'est pas réglable sur ce dispositif, mais correspond à environ 20 g/m².

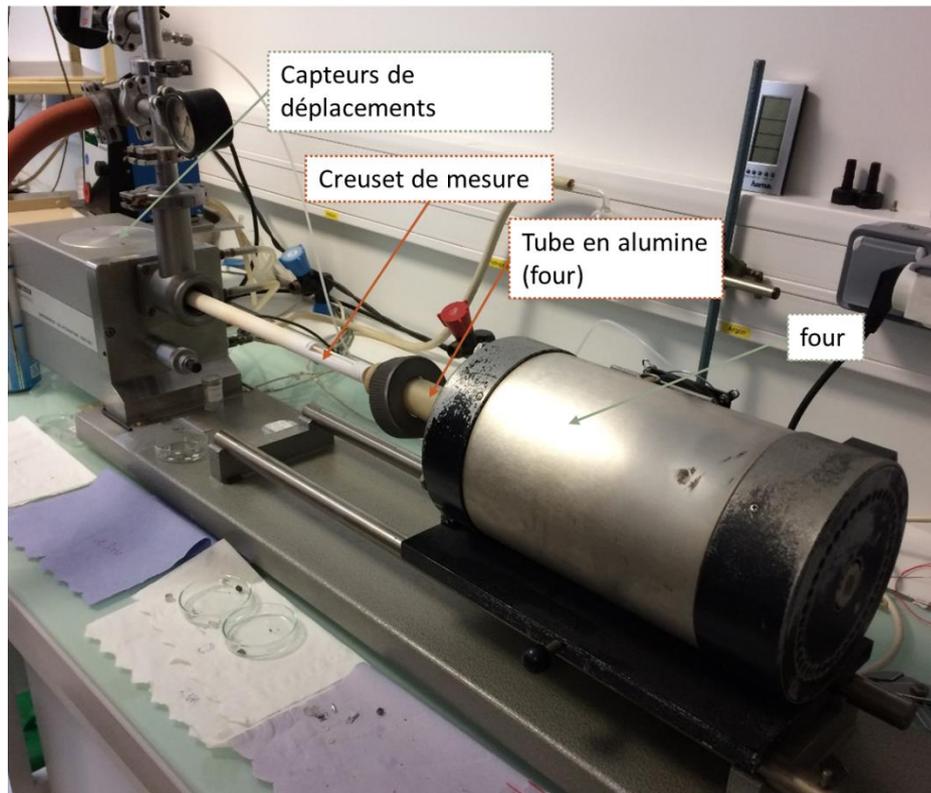


Figure 35: Photo du dilatomètre Netzch 402ED

Il se compose d'une enceinte contenant le dispositif de chauffage résistif, qui est la partie mobile de l'ensemble. Le tube du four est en alumine. Les essais peuvent être réalisés sous différentes atmosphères : argon, ou azote. Ensuite, la partie fixe comprend les capteurs de déplacement, la tige contenant les palpeurs et le thermocouple. A l'extrémité de cette tige, les deux palpeurs sont mis en parallèle, leurs extrémités étant au même niveau. La photographie suivante montre cette partie de l'appareil (Figure 36) :

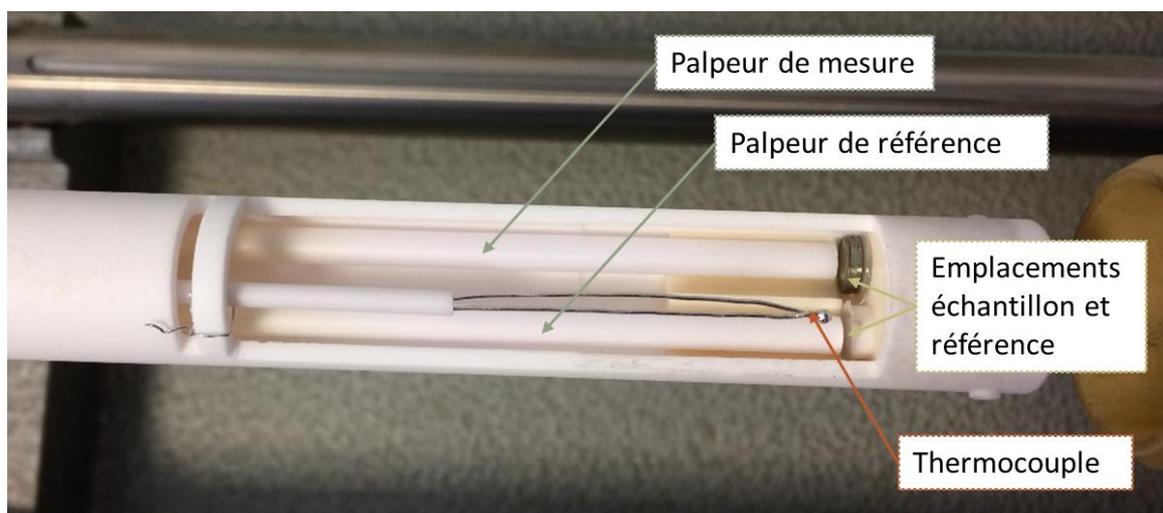


Figure 36: Creuset de mesure du dilatomètre

3. Four de traitement gazeux : vieillissement sous argon et oxydation sous air

La stabilité thermique de la matrice est évaluée grâce à des essais à haute température réalisés sous différentes atmosphères : argon lorsqu'il s'agit d'étudier le vieillissement de la matrice, air reconstitué lorsqu'il s'agit d'étudier l'oxydation. Ces essais ont ainsi été réalisés dans un second four disposant de plusieurs entrées de gaz, reliées à des débitmètres volumiques, et capable de monter jusqu'à 1500°C. Ces débitmètres permettent de faire des mélanges gazeux, avec un débit maximal pour chaque gaz de 100 cm³.min⁻¹. Le four dispose d'un système de chauffage résistif et la température est réglée grâce à un système Eurotherm. La température dans la zone chaude est connue grâce à un thermocouple inséré dans le tube du four, en alumine et de diamètre $\Phi=60$ mm, via un passage étanche situé à l'entrée du four. La zone chaude du four mesure une vingtaine de centimètres. Enfin, le four est illustré dans la figure qui suit (Figure 37) :

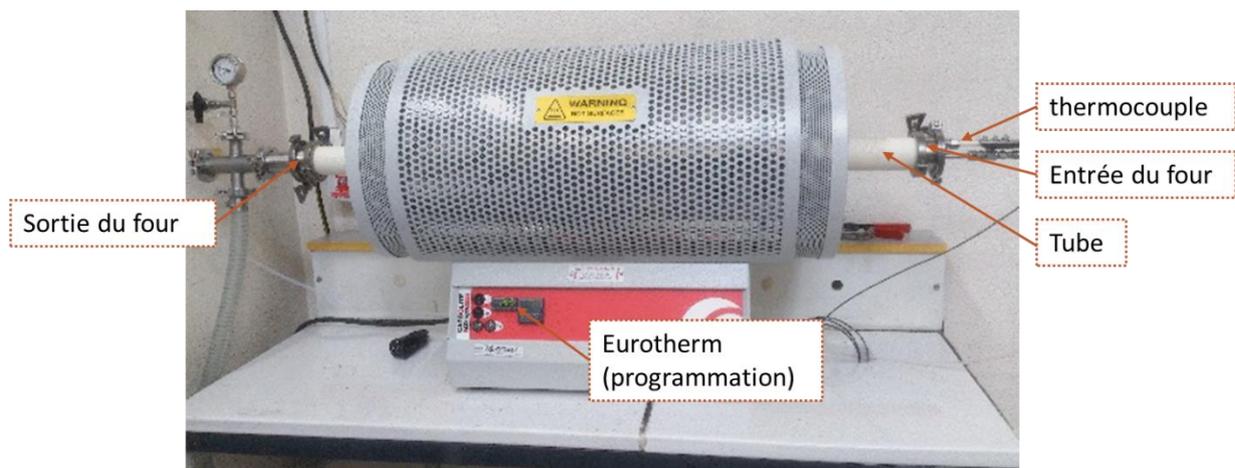


Figure 37: Photo du four utilisé pour les traitements gazeux de vieillissement et d'oxydation

CHAPITRE 3 : NITRURATION DE LA CHARGE REACTIVE

I.	Etude du mécanisme.....	72
1.	Couple de diffusion TiSi_2/Ni	72
2.	Cinétique de conversion.....	78
2.1.	Influence de la granulométrie et de la composition de la poudre à 1100°C.....	78
2.2.	Lissage des courbes par utilisation d'un logiciel de programmation (Python)	82
II.	Etude paramétrique et optimisation du procédé	84
1.	Composition de la poudre	84
2.	Influence des impuretés.....	87
3.	Répartition du nickel dans la charge	94
4.	Exothermicité de la réaction	96
5.	Conditions opératoires du traitement thermique	99
III.	Evolution de la porosité et densification.....	110
	Conclusion partielle.....	116

Ce chapitre est dédié à l'étude de la réaction de nitruration de la charge. Les études préliminaires effectuées au sein du laboratoire sur le sujet ont permis de démontrer l'intérêt du procédé, c'est-à-dire utiliser une charge réactive qui gagne en volume lors de sa réaction ; et d'amorcer l'étude du rôle du nickel dans le système choisi. Cette compréhension a été poussée afin de connaître le mécanisme d'action du nickel, et ainsi mettre au point un procédé d'élaboration de la matrice par réaction de la charge qui soit robuste. Il s'agit donc d'affiner le contrôle du processus en identifiant les facteurs influents ou perturbateurs. Pour cela, les différents éléments qui peuvent influencer sur la maîtrise du procédé ont été évalués : les impuretés contenues dans la poudre commerciale, la répartition du nickel dans la poudre après broyage, ou encore le caractère exothermique de la nitruration ($\Delta G_r (1100^\circ\text{C}) = -231 \text{ kJ/mol}$). Connaissant leur impact, les conditions temps-température sont ensuite ajustées. Les premiers essais ont alors été réalisés à des températures entre 1080°C et 1100°C , c'est-à-dire dans les conditions de température mises en avant dans les travaux préliminaires. Les variations dans les températures de traitement sont induites par de légers ajustements liés aux moyens de chauffe employés.

I. Etude du mécanisme

1. Couple de diffusion TiSi_2/Ni

Si un mécanisme a déjà été présenté dans le premier chapitre, un certain nombre d'expériences a été mené afin de corroborer l'hypothèse faite sur l'action du nickel dans le processus de nitruration.

Une interface Ni/TiSi_2 a été élaborée afin de comprendre les étapes qui se succèdent au cours de la nitruration de TiSi_2 en présence de l'additif Ni . Cette interface a été réalisée par frittage SPS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), par les frittages successifs d'une couche de poudre commerciale de TiSi_2 (Neyco) puis d'une couche de poudre de Ni . La couche de TiSi_2 est frittée à 1250°C durant 10 minutes, sous une pression de 80 MPa, et représente 2 mm d'épaisseur environ. La couche de Ni est quant à elle frittée à 850°C durant 3 minutes, sous 80 MPa, et mesure 1 mm d'épaisseur. Deux séries d'expériences ont ensuite été menées : Une série de traitements thermiques de 1, 2, 3 et 4 h à 1080°C sous argon, et une série de traitements thermiques de 1, 2, 3 et 4 h à 1080°C sous azote. L'effet de

la nitruration est ainsi évalué ainsi que celui de la température avec les traitements sous azote. A noter que bien que le traitement ait été fait sous atmosphère nitrurante, la configuration n'est pas tout à fait semblable à ce qui se produit lors de la nitruration de la poudre : Ici, le nickel est largement excédentaire, et le matériau est dense : Deux facteurs qui influencent largement le phénomène de nitruration. Ces couples de diffusion permettent toutefois d'avoir une vision élargie des phases qui peuvent être formées selon la composition choisie.

Après traitement, les échantillons ont été observés au microscope à balayage électronique en mode rétrodiffusé. Des quantifications EDS et WDS ont également été effectuées afin de déterminer les proportions des différentes espèces. Connaissant les pourcentages de chaque élément, il est possible de déterminer les phases en présence en utilisant le diagramme ternaire du système Ti-Ni-Si : Les points de chaque composition élémentaire y

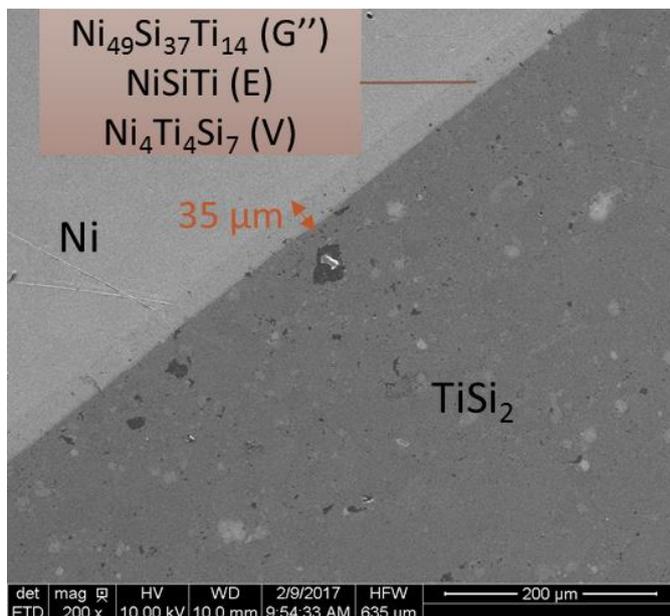


Figure 38: Cliché MEB de l'interface TiSi₂/Ni après frittage

sont reportés, ce qui permet ainsi de connaître les phases en équilibre correspondant à cette composition en éléments. L'objectif est notamment de vérifier dans quelle mesure le liquide eutectique se forme pour améliorer la nitruration.

Avant tout traitement thermique, et après frittage, l'interface est illustrée par le cliché ci-contre (Figure 38).

Il est possible d'observer entre les couches de TiSi₂ et de Ni l'apparition d'une couche : la composition élémentaire indique que celle-ci est composée de trois phases en équilibre qui sont G'', E et V. Ces composés sont apparus du fait de la température de frittage élevée, atteignant 1250°C pour friter d'une part TiSi₂, et 850°C pour le frittage du Ni. Etant donné que les phases contiennent les trois éléments, elles sont apparues lors du dernier frittage, c'est-à-dire lors du frittage du Ni.

Après traitement thermique à 1080°C, de nouvelles strates sont visibles au niveau de l'interface Ni/TiSi₂. Quelle que soit la durée du traitement thermique, pour la même atmosphère, les strates qui se forment à l'interface sont identiques, c'est-à-dire qu'elles ont les mêmes compositions, ce qui était prévisible, toutefois, leurs épaisseurs augmentent légèrement

lorque le traitement thermique est plus long. Les observations faites sur les échantillons traités thermiquement durant 3 h à 1080°C sous argon et sous azote sont présentées sur les Figure 39 (a) et (b) :

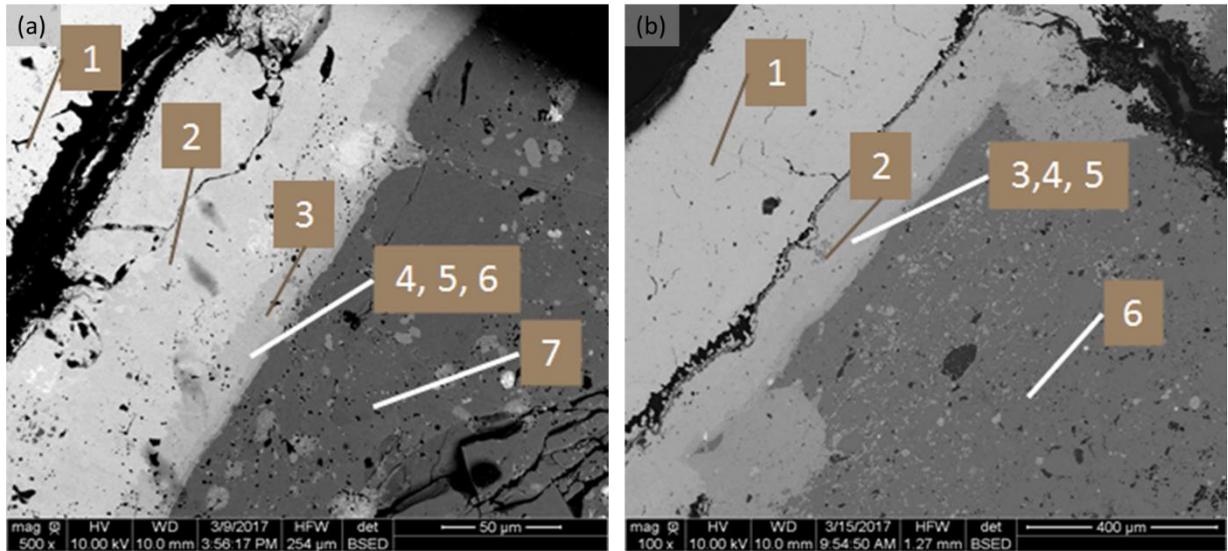


Figure 39: Interface Ni/TiSi₂ après traitement thermique 3h à 1080°C (a) sous argon et (b) sous azote

Chaque numéro figurant sur les clichés correspond à une strate avec une composition particulière. La strate 1 correspond au Ni, tandis que la strate 7 dans la Figure 39 (a) et la strate 6 dans la Figure 39 (b) correspondent au TiSi₂. Certaines d'entre elles, comme les strates 4, 5 et 6, sont de faibles épaisseurs. Ces trois strates ne représentent qu'une quinzaine de microns. Un grossissement plus important permet toutefois de les distinguer, comme le montre les clichés de la Figure 40.

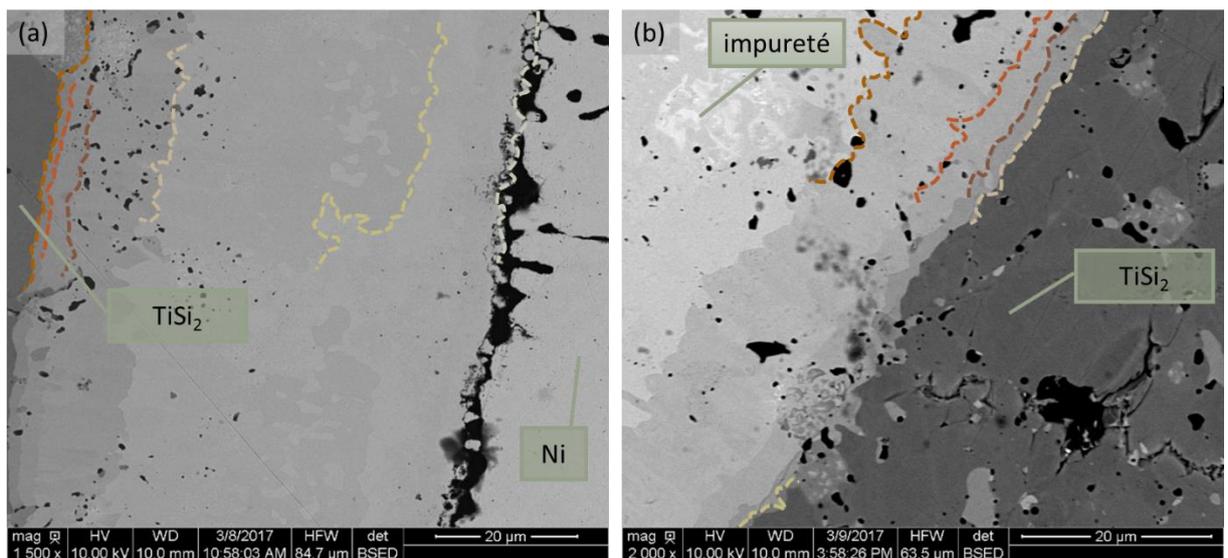


Figure 40: Interfaces Ni/TiSi₂ après traitement thermique à 1080°C sous argon durant (a) 1h et (b) 3h

Ces compositions sont représentées sur le diagramme ternaire à 1100°C ci-après, ce qui permet de tracer un chemin de diffusion entre les compositions de ces strates. Les chemins ne sont pas exactement les mêmes selon que le traitement a été fait sous argon ou sous azote, bien qu'il existe tout de même des similitudes. Parmi les espèces formées, des phases attendues sont retrouvées telles que le composé ternaire $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$, le liquide NiSi ou encore du Si libre témoignant de la réaction du Ti avec l'azote à la faveur de fissures ou de porosités Kirkendall, avant celle du Si . A noter que la présence du composé Ni_2Si peut être, comme il l'était supposé, induite par un excès de Ni , puisqu'il est identifié au niveau de la 2^{ème} strate, c'est-à-dire la couche en contact direct avec la couche initiale de Ni .

Il est aussi important de noter que lorsque le traitement est fait sous azote, le TiN est détecté au niveau de la fissure visible entre la strate 1 et la strate 2. Le composé Si_3N_4 n'est pas détecté, sa formation n'étant pas favorable du fait de la présence du Ni métallique. L'échantillon est dense, ce qui limite beaucoup l'accès des gaz jusqu'à l'interface, expliquant que les nitrures soient peu visibles, d'autant plus que TiN étant passivant, il empêche lui aussi la formation du second nitrure Si_3N_4 .

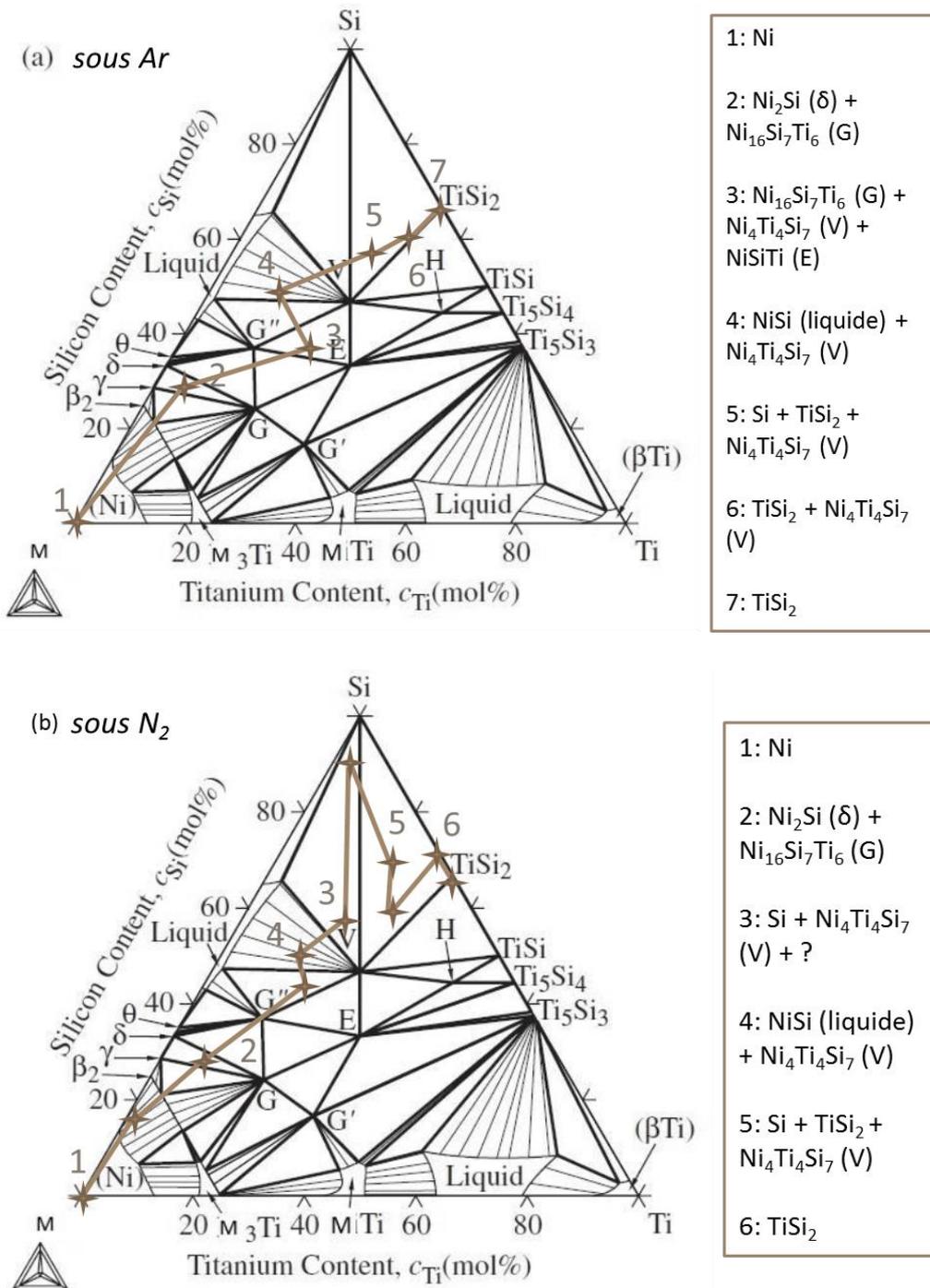


Figure 41: Chemin de diffusion dans l'interface TiSi₂/Ni traitée (a) sous argon et (b) sous azote à 1100°C

Lorsque la composition avoisine 10% mol en Ni dans la poudre utilisée, les phases formées dans un premier temps sont celles décrites dans les strates 5, 6 et 7 : Ce résultat est la simple lecture de la composition correspondante sur ce diagramme ternaire. Cela signifie que lors du traitement thermique sous azote, les composés TiN, Ni₄Ti₄Si₇ et du Si libre sont formés à l'interface Ni/TiSi₂ du système, dans les conditions où le Ni n'étant pas en excès, il est entièrement consommé. Puis, du fait de la consommation du Ti, c'est la composition donnée

par la strate 4 qui apparait, avec le liquide NiSi, conduisant à la formation de Si_3N_4 par le biais de la dissolution du Si dans le liquide.

Si les couples de diffusion permettent d'observer les chemins de diffusion entre TiSi_2 et Ni, il est important d'observer également la nitruration au niveau de la charge réactive contenant 10%mol en Ni. C'est pourquoi un cliché d'un grain complètement nitruré est présenté dans la Figure 42. La formation du Si_3N_4 a bien lieu depuis le liquide qui quant à lui se transforme en $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ solide à la fin de la réaction: la phase Si_3N_4 est visible à la périphérie du $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ (Figure 42). Les grains de TiN, de petites tailles, se trouvent un peu plus éloignés du cœur du grain, répartis un peu partout au sein de la matrice formée.

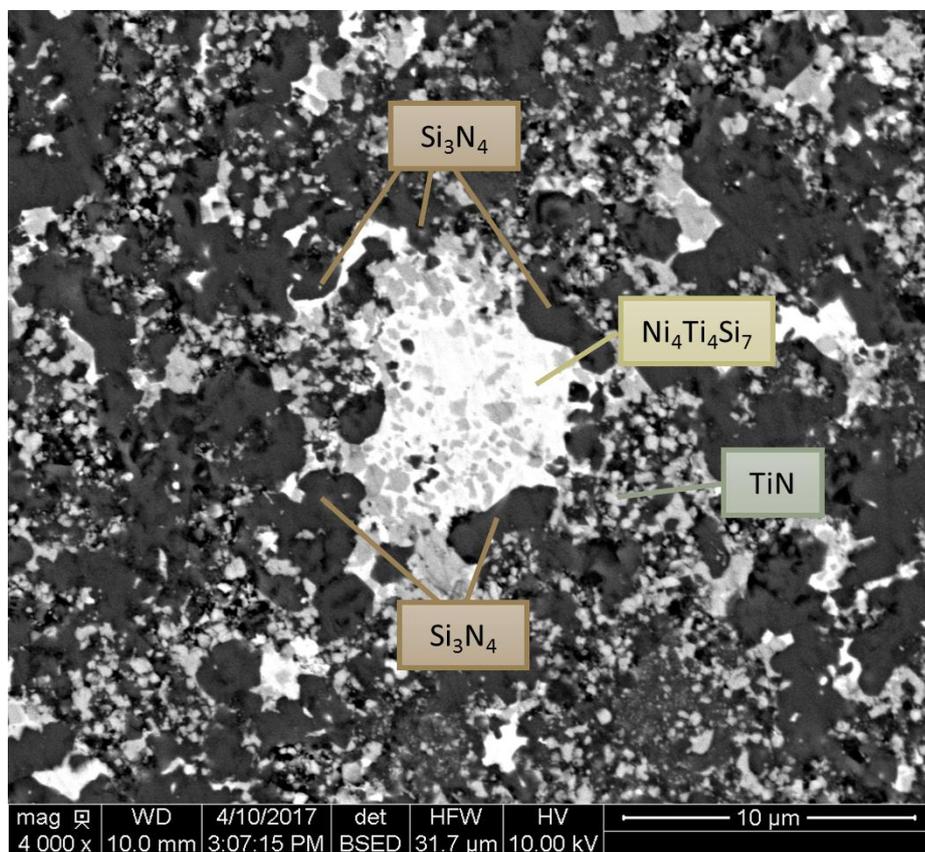


Figure 42: Cliché MEB d'un grain de charge complètement nitruré

A cœur du grain, c'est le composé ternaire, entouré des grains de nitrures, qui subsiste. Ce composé, initialement à la surface du grain, se retrouve au cœur à mesure que les grains de nitrures se forment par diffusion du Ti et du Si à la surface.

Cette étude permet ainsi de confirmer le mécanisme proposé dans le chapitre 1 de ce manuscrit.

2. Cinétique de conversion

La cinétique de nitruration de TiSi_2 pur a été présentée dans la première partie de cette thèse. Il s'agit maintenant d'étudier l'effet du Ni sur la cinétique de nitruration de la charge TiSi_2 .

2.1. Influence de la granulométrie et de la composition de la poudre à 1100°C

Dans un premier temps, la cinétique a été étudiée à une température de réaction fixée à 1100°C. Deux paramètres ont ensuite été modifiés pour déterminer leurs influences : d'une part la granulométrie de la poudre, et d'autre part la composition en nickel. Deux granulométries ont été étudiées : 0,7 μm et 3 μm . La granulométrie à 0,7 μm correspond aux conditions dans lesquelles les travaux sont menés dans cette thèse, tandis que la granulométrie à 3 μm correspond à la granulométrie employée dans les travaux précédents, notamment par Brice Ripoché ou encore dans les publications produites par le LCTS sur le sujet. Ensuite, trois compositions en Ni ont été évaluées : 10% mol, 12,5% mol et 15% mol. Pour rappel, la présence du liquide eutectique au cours de la réaction, du fait de l'ajout de Ni, favorise la diffusion des espèces et donc augmente la cinétique de la réaction. La figure suivante (Figure 43) représente l'évolution des taux de conversion en fonction du temps de poudres de TiSi_2 pures ainsi que de mélanges $(1-x)\text{TiSi}_2 + x\text{Ni}$ où $x = 0,100 ; 0,125$ et $0,150$. Il est possible de distinguer trois allures de courbes.

Pour la granulométrie fine de 0,7 μm , les poudres contenant 10% mol et 12,5% mol en nickel présentent une conversion très rapide et pratiquement complète (~95%). Le taux de conversion, malgré une conversion complète, n'atteint pas les 100% : cet écart correspond aux impuretés dans la poudre qui ne réagissent pas, et qui diminue donc légèrement le gain massique par rapport à la valeur associée à une réaction totale. La pente de la courbe au début de la réaction est très importante, et un palier est atteint après à peine 4 h de traitement. Lorsque la poudre est plus grossière, à 3 μm , la réaction se fait plus lentement, et la pente est donc moindre, et ce quel que soit le pourcentage en nickel. Par ailleurs, pour cette granulométrie à 3 μm , plus la charge contient du nickel, et plus elle réagit vite, bien que la différence soit assez faible entre la composition à 12,5% mol et celle à 15% mol. Enfin, lorsque la charge ne contient pas de nickel, le taux de conversion atteint rapidement un palier correspondant à un taux de conversion de 35% à 40%. Cette allure est aussi celle de la courbe de la poudre de 0,7 μm contenant 15% mol en nickel : un excès en nickel détériore la cinétique de la réaction, au point que la réaction se

produit même moins bien que sans ajout. La réaction, rapide au début de l'expérience du fait de la présence du NiSi, ralentit rapidement car le TiN, en se formant très vite, vient passiver l'échantillon et ainsi bloquer la poursuite de la nitruration. C'est ce qui explique le ralentissement de la réaction et le faible taux de conversion obtenu sur le palier.

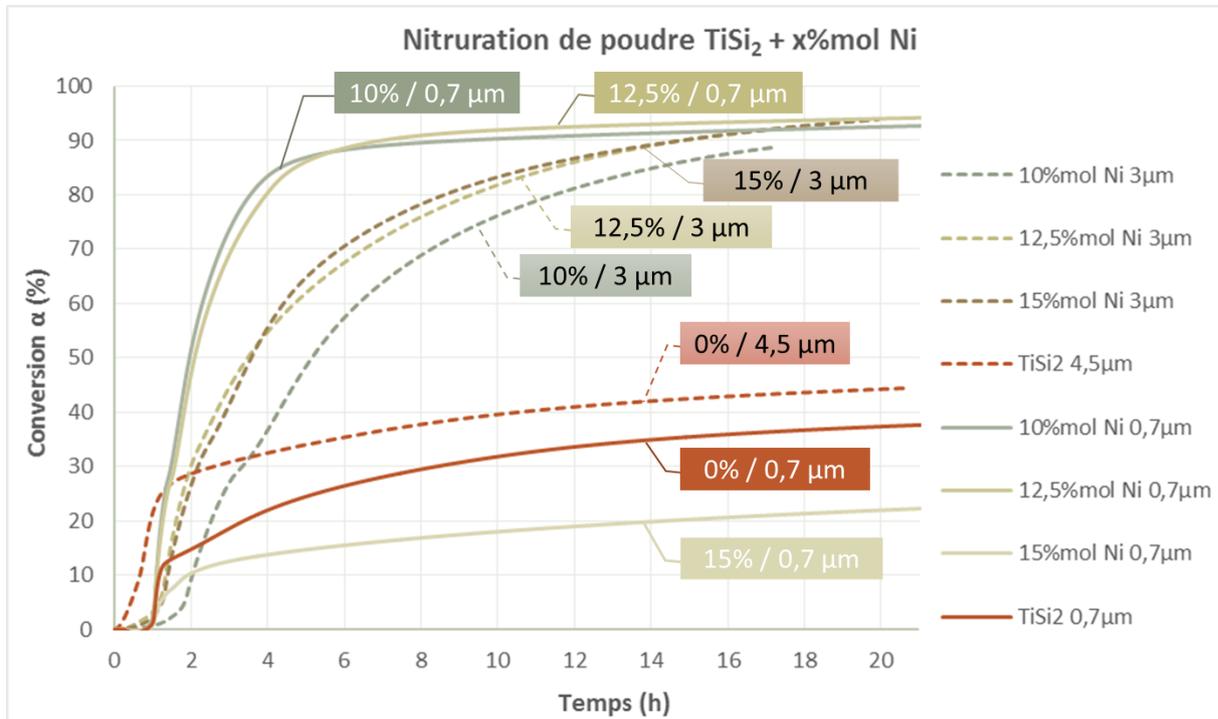


Figure 43: Taux de conversion de la nitruration au cours du temps en fonction de la granulométrie et de la composition de la charge

Différents modèles cinétiques théoriques ont été testés afin d'identifier lequel est superposable aux courbes obtenues expérimentalement. Les modèles testés sont ceux présentés dans le premier chapitre. Cette méthode a notamment été utilisée dans le cas de la nitruration de la poudre de granulométrie moyenne de 3 μm , les courbes étant plus faciles à étudier. Il est en effet possible de décomposer ces courbes en trois parties dont chacune correspond à un modèle spécifique. La nitruration est décrite par la succession de trois étapes correspondant à trois comportements cinétiques (Figure 44).

Dans un premier temps, la réaction est initiée selon une loi A2 (Figure 44, 1). L'expression de la loi est rappelée ci-dessous :

$$f(\alpha) = 2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2} \quad (\text{A2}) \quad (\text{Equation 1})$$

La réaction se poursuit avec la propagation de la germination des nitrures, c'est-à-dire selon une loi du même type (A2) mais dont la constante cinétique est différente et plus élevée (Figure 44, 2). Enfin, une cinétique de type D3, correspondant à un modèle de limitation par la

diffusion 3D (D3 - Jander) permet de décrire l'allure amortie de la fin des courbes (Figure 44, 3). Son expression est elle aussi rappelée ci-après :

$$f(\alpha) = \frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2(1-(1-\alpha)^{1/3})} \text{ (Equation 2)}$$

Les tracés des lois ont été superposés aux courbes expérimentales sur la Figure 44, en pointillés. La loi de type A2 met également en avant un mécanisme de germination instantanée, en accord avec l'étude bibliographique et les conclusions tirées précédemment quant au mécanisme de la réaction. C'est l'apparition des grains de nitrures se formant depuis la périphérie vers le cœur du grain, qui finit par limiter la diffusion des espèces et donc l'arrêt de la réaction. Ce phénomène de limitation est d'autant plus important lorsque la réaction avance, puisque cela implique l'expansion volumique des grains de la poudre. Cette limitation survient toutefois lorsque la réaction est très avancée (~90% de conversion).

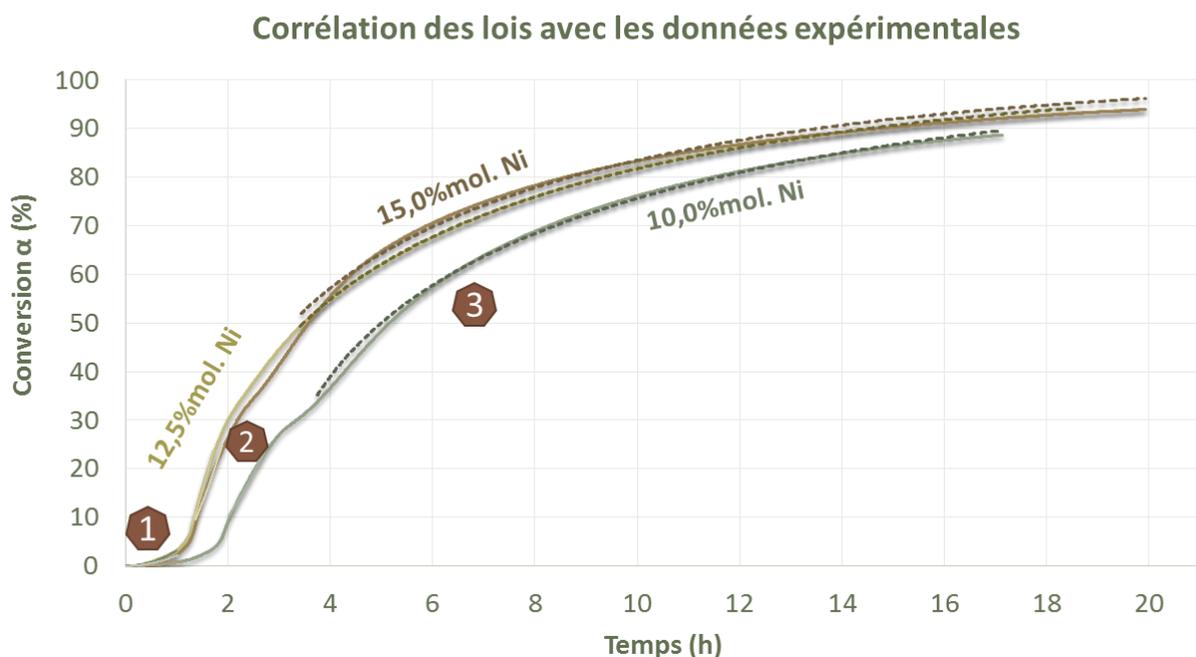


Figure 44: Superposition des tracés théoriques et expérimentaux

Ensuite, il est utile de noter que la loi D3 correspondant à la loi de Jander est une loi empirique. Les coefficients de corrélation des droites issus du modèle D3 étant toutefois très proches de 1, ils traduisent bien la bonne corrélation des valeurs expérimentales avec le modèle (Figure 45).

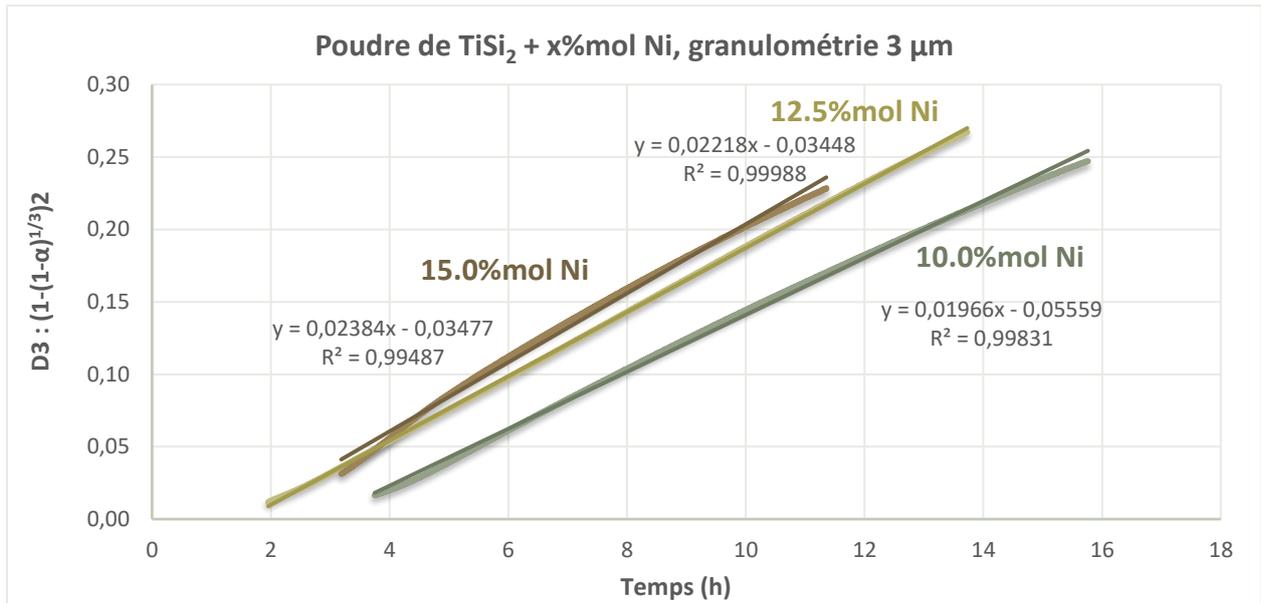


Figure 45: Loi cinétique D3 pour la poudre de granulométrie 3 μ m

En reprenant l'expression de la loi cinétique D3, il est possible de donner l'expression de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps :

$$\alpha(t) = 1 - \left[1 - (at + b)^{1/2} \right]^3 \quad (\text{Equation 3})$$

Avec a et b les coefficients déterminés par les régressions linéaires. En résumé, selon la composition de la poudre:

Composition en nickel x	a	b
10%mol	0,01966	-0,05559
12,5%mol	0,02218	-0,03448
15%	0,02384	-0,03477

Tableau 11: Valeurs des coefficients de la régression linéaire en fonction de la composition en Ni

Les coefficients b sont relativement proches quelle que soit la composition, tandis que le coefficient a, c'est-à-dire la pente des droites, augmente lorsque la proportion en Ni augmente. Cela se traduit par un taux de conversion d'autant plus élevé que la proportion en Ni est importante.

La cinétique pour la poudre dont la granulométrie moyenne est de 0,7 μ m est différente de celle à 3 μ m et il est complexe de déterminer les processus en début de réaction. L'étude menée sur la poudre plus fine, de 0,7 μ m, est plus difficile car la cinétique devient si rapide qu'il devient très difficile de discerner les différentes étapes successives et les différents régimes cinétiques à partir des courbes. Les modèles ne semblent correspondre que sur de très courtes périodes de

l'essai, les transitions étant plus longues. Bien que la granulométrie soit plus fine, il est raisonnable de penser que le mécanisme n'est pas modifié, et que seules les constantes de vitesse changent. Avec une granulométrie de 3 µm, la cinétique étant plus lente, il est plus facile de contrôler le process en comparaison à un process mené avec une granulométrie plus fine. Il est important de rappeler que le choix de granulométrie se porte sur une granulométrie submicronique afin de pouvoir élaborer le composite : Seule une granulométrie submicronique permet de remplir la préforme, de gros grains ne pouvant pénétrer dans la porosité de la préforme.

2.2. Lissage des courbes par utilisation d'un logiciel de programmation (Python)

Lorsque les courbes expérimentales ne sont plus aisément corrélées à des modèles cinétiques théoriques, comme dans le cas de synthèse rapide type SHS, une autre méthode consiste à utiliser une expression mathématique comportant un certain nombre d'inconnues et à lisser les tracés à l'aide d'un programme (Rode & Hlavacek, 1995). Une fois le lissage effectué, le programme fournit également les paramètres jusqu'alors inconnus de l'équation mathématique. Cette forme générique, présentée par Rozenband et Vaganova et reprise dans la publication de Rode et Hlavacek est la suivante :

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \delta^{-n} e^{-l\delta} k_0 e^{-E/RT} \quad (\text{Equation 4})$$

Avec : k_0 la constante cinétique ; E l'énergie d'activation ; δ l'épaisseur de produits formés ; et l et n les paramètres inconnus.

Puis, à partir de cette première équation, en supposant que la taille des particules est assimilée à une taille effective et que leur géométrie est sphérique, les expressions suivantes sont introduites :

$$r_e = \frac{3}{\rho S_{BET}} \quad (\text{Equation 5})$$

$$X = 1 - \left(\frac{r}{r_e}\right)^3 \quad (\text{Equation 6})$$

$$\delta = r_e - r \quad (\text{Equation 7})$$

Avec : X le taux de conversion (mesurable, contrairement à δ) ; ρ la densité du réactif ; S_{BET} la surface BET de la poudre réactive et r_e la taille effective des particules.

L'expression (4) devient alors :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3}{r_e^{1+n}} (1-X)^{2/3} \times \left[1 - (1-X)^{1/3}\right]^{-n} e^{-lr_e[1-(1-X)^{1/3}]} k_0 e^{-E/RT} \quad (\text{Equation 8})$$

A partir des données expérimentales, les paramètres inconnus l , n , k_0 et E sont déterminés par régression non-linéaire. Les différentes lois nécessitent que le paramètre n prenne des valeurs discrètes (0, 1 ou 2). Il devient ainsi possible de décrire n'importe quelle courbe expérimentale par son expression mathématique, cependant cela représente un inconvénient majeur : Cette expression n'est pas corrélée à un mécanisme réactionnel précis. Cela signifie que la courbe est décrite mathématiquement mais pas physiquement ou chimiquement. Compte-tenu des difficultés rencontrées avec l'analyse des courbes pour la granulométrie à $0,7 \mu\text{m}$, cette méthode d'exploitation de mesures a été mise en œuvre. Les résultats sont les suivants :

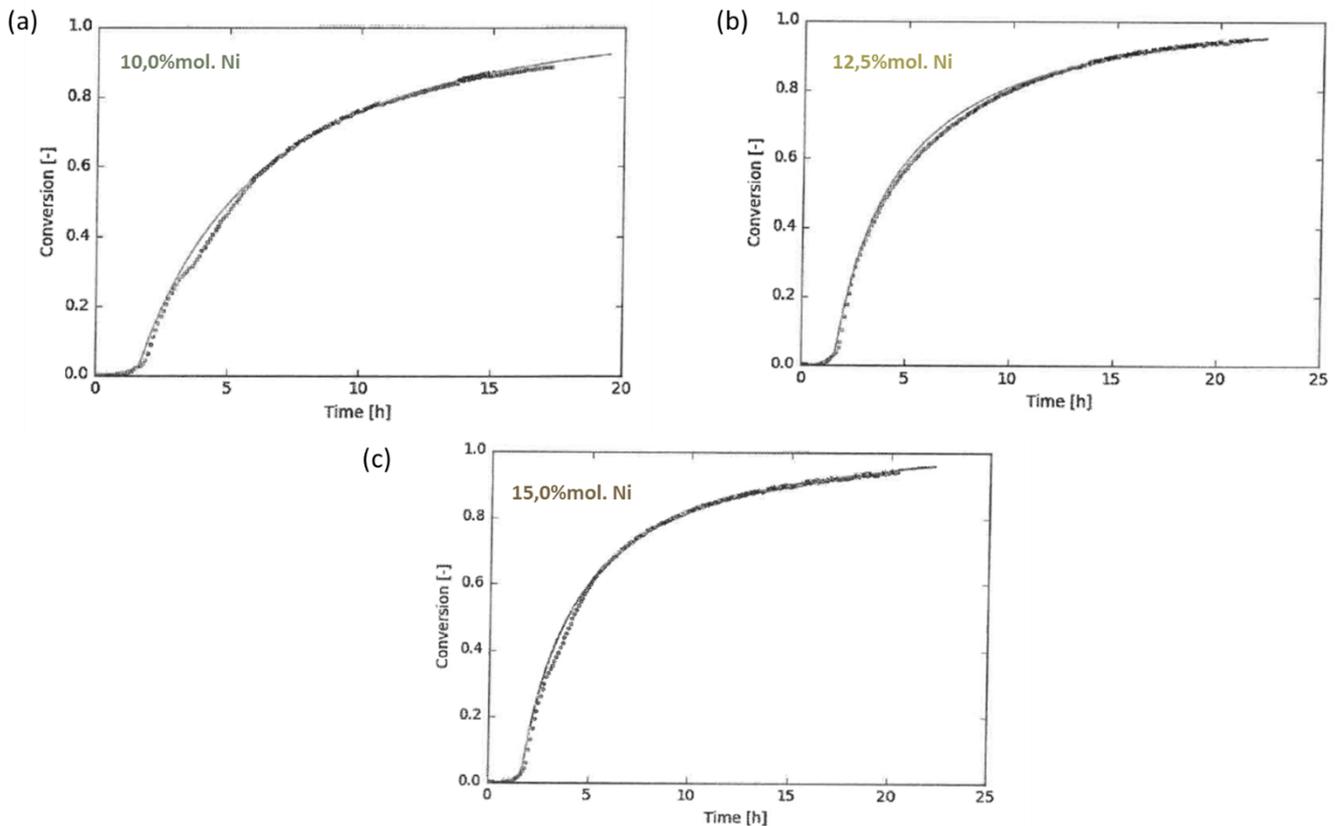


Figure 46: Tracés des courbes expérimentales et théoriques empiriques correspondantes des taux de conversion à 1100°C pour les composition (a) 10%mol, (b) 12,5%mol et (c) 15%mol en Ni

Les courbes en pointillés correspondent aux données expérimentales, tandis que les courbes en ligne continue correspondent au tracé issu de la résolution de l'équation. Étant donné que les inconnues sont déterminées afin d'avoir corrélation entre expérience et théorie, la correspondance entre les courbes est évidemment juste. Par ailleurs, l'intégralité de la courbe

est donnée par une seule équation, il n'est plus utile de décomposer la courbe expérimentale pour la décrire comme une succession de régimes cinétiques. Cette description manque toutefois de sens et l'exploitation demeure difficile. Toutefois, cette exploitation conduit à l'obtention des valeurs caractéristiques liées à la courbe telles que l'énergie d'activation ou la constante cinétique. Ces valeurs sont utiles pour comparer les cinétiques et juger de l'influence des paramètres qui ont été variés au cours des essais. Comme pour la granulométrie de 3 μm , la constante de vitesse augmente lorsque la composition en nickel augmente, tandis que l'énergie d'activation diminue.

II. Etude paramétrique et optimisation du procédé

Un certain nombre de facteurs peuvent influencer la nitruration de la charge, conduisant à la formation de la phase indésirable NiSi_x , ou bien à une nitruration partielle, induisant la présence de Si libre au sein de la matrice. Le but de ce travail d'optimisation du procédé est de déterminer dans quelles conditions il est possible de former les phases nitrures et le composé ternaire $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$, sans présence du Si libre ou du NiSi_x . La granulométrie souhaitée est de l'ordre de 1 μm , comme cela a été expliqué dans le chapitre 2. Il s'agit maintenant d'évaluer l'impact de la composition, des impuretés et de l'exothermicité de la nitruration, afin d'identifier le rôle de ces paramètres. Une étude paramétrique est ensuite menée pour déterminer les conditions opératoires temps-température pour la nitruration de la charge. Encore une fois, les températures des traitements ont été légèrement ajustées selon les essais menés afin de se placer dans des conditions de nitruration, ces conditions pouvant varier du fait d'une variabilité au niveau des fours employés. Les derniers essais menés sur l'influence de la température ont quant à eux été menés dans des conditions bien plus maîtrisées, avec l'utilisation d'un four bien instrumenté (présenté dans le Chapitre 2).

1. Composition de la poudre

La charge réactive est un mélange de poudre de TiSi_2 et de Ni, dont les proportions déterminent les phases qui seront formées à la température de traitement thermique. Compte tenu du diagramme ternaire à 1100°C, il est attendu que la composition eutectique recherchée, NiSi , se forme avec un pourcentage de 5 à 15% molaire. C'est notamment ce qui ressort de

l'étude menée sur le couple de diffusion TiSi_2/Ni , présentée au début de ce chapitre. Toutefois, lorsque le nickel est ajouté en excès, il subsiste un composé type NiSi_x à l'état solide une fois le traitement thermique terminé. Or, le composé NiSi_x formé n'est pas stable à haute température. Sa température de décomposition est d'environ 990°C . C'est le composé ternaire $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$, dont la température de fusion est d'environ 1600°C , qui doit être obtenu à la fin de la nitruration pour conserver la stabilité du matériau final à haute température. Il s'agit donc de réguler la réaction afin d'obtenir le composé ternaire et non NiSi_x en fin de réaction, sa formation pouvant provenir également d'une sur-nitruration de la charge. Afin de vérifier la fourchette de composition dans laquelle il est possible d'obtenir les phases désirées, c'est-à-dire TiN , Si_3N_4 et $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$, sans présence de Si libre ou de NiSi_x , différentes compositions du mélange de poudre ont été testées.

Ces observations et ces expériences ayant déjà été faites dans les travaux de Brice Ripoche (Ripoche, 2013), l'objectif est surtout de vérifier si la gamme de composition demeure la même, malgré un changement dans la technique de broyage et de la taille des grains. La diminution de la granulométrie induit une augmentation de la réactivité et donc un risque de dérive de la réaction. D'une part, la poudre utilisée par Brice Ripoche était plus grossière, avec une taille moyenne des grains de l'ordre de $3\ \mu\text{m}$, et d'autre part, la poudre étant attritée, la géométrie et donc la surface spécifique des grains étaient différentes de celles obtenues par le broyage à haute énergie effectué avec le broyeur Emax de Retsch. La composition en Ni a varié de 5 à 15% mol avec un pas de 2,5% mol. Une référence sans ajout de Ni a également été faite. Pour chaque lot de poudre, des échantillons sous forme de pastilles ont été nitrurés dans un four tubulaire. Le programme a été fixé d'après les résultats issus des travaux précédents, c'est-à-dire qu'il comprend des rampes de montée et de descente à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, et un palier à 1100°C de 30 h. La poudre libre a également été nitrurée par ATG, suivant le même cycle thermique, afin de vérifier le taux de conversion de la nitruration lorsque la poudre n'est pas compactée. Les résultats sont donnés dans le Tableau 12:

Echantillons (pastillés)	Poudre initiale			Porosité initiale (pycno He)	Taux de conversion		Porosité finale (pycno He)
	Composition en Ni (%mol)	d ₅₀ (μm)	d _{max} (μm)		Nitruration four tubulaire	Nitruration par ATG (poudre libre)	
TS1-1	0%	0,7	3,6	42%	71%		24%
TS1-2				42%	70%		25%
TSN18-1	5%	1	3,5	40%	81%	86%	22%
TSN18-2				40%	81%		21%
TSN19-1	7,5%	0,5	1,8	40%	85%	90%	25%
TSN19-2				39%	85%		23%
TSN20-1	10%	0,6	2	41%	(76%)*	93%	27%
TSN20-2				42%	87%		25%
TSN21-1	12,5%	0,7	2	39%	(70%)*	95%	29%
TSN21-2				39%	90%		22%
TSN22-1	15%	1,4	5 à 10	41%	50%	61%	34%
TSN22-2				41%	52%		14%

Tableau 12: Caractéristiques des échantillons selon la composition en nickel de la charge

* : Four endommagé au cours du traitement thermique, ce qui signifie que la température du traitement n'était plus de 1100°C, d'où des taux de conversion plus bas et incohérents avec ce qui était attendu.

Sans ajout de Ni, la réaction est partielle. Malgré une variation massique non négligeable, la phase Si₃N₄ n'est pas formée et du Si libre est présent dans toute la matrice. Ce résultat confirme ce qui était annoncée dans la littérature, et valide également les résultats présentés dans les travaux précédents menés au LCTS.

Ensuite, les taux de conversion calculés pour chaque composition à partir des gains massiques, les analyses par DRX ainsi que les quantifications faites par EDS permettent d'estimer la gamme dans laquelle la nitruration est optimale, c'est-à-dire pour une composition comprise entre 7,5% et 12,5%mol en Ni. C'est en effet pour ces compositions que le taux de conversion est le plus élevé et que la teneur en azote détectée est la plus importante. Ces résultats sont identiques à ceux de Brice Ripoché (Ripoché, 2013).

Un des aspects notables concernant l'ajout du nickel est également son effet sur le broyage et donc la granulométrie : la quantité de Ni influence le broyage du mélange des poudres. Lorsque la quantité est faible (5%mol), le broyage est moins efficace qu'avec un ajout un peu plus important (7,5%mol) en Ni, car la granulométrie finale est plus grossière. Puis, lorsque la quantité de Ni (ajout de plus de 7,5%mol) est augmentée, l'efficacité du broyage diminue à nouveau et la granulométrie est de plus en plus grossière. Ce type de phénomène a été décrit par Dongdong Gu (Gu, Meinerds, Hagedorn, Wissenbach, & Poprawe, 2010) dans la littérature, concernant le broyage à haute énergie de TiC/Ti. Le broyage se fait par une succession d'étapes, alternant des mécanismes de fracturation des particules, avec des

mécanismes de soudage à froid provoquant l'augmentation du nombre d'agglomérats. En augmentant la durée du broyage, les caractéristiques de la poudre et sa composition chimique se stabilisent, grâce à un équilibre entre les deux types de mécanismes. Il faut donc faire attention à ce type de phénomène lors de la préparation de la charge.

2. Influence des impuretés

Que ce soit la poudre fournie par Neyco ou celle fournie par Alfa Aesar, ces deux poudres contiennent des impuretés. Le type d'impuretés et leurs teneurs ont été présentés dans le chapitre 2, dans la partie portant sur la préparation des poudres. L'objectif est donc de vérifier les conséquences de ces impuretés dans le procédé d'élaboration, c'est-à-dire d'examiner leurs effets éventuels sur la réaction de nitruration. Des échantillons ont donc été réalisés à partir de deux lots de poudre Neyco (respectivement notées TSNe1 et TSNe2), d'un lot de poudre Alfa Aesar (TSAA) ainsi qu'à partir de poudre de TiSi_2 (TSLCTS) synthétisée directement au laboratoire par fusion d'un compact de poudre de titane et de silicium. Chacune de ces poudres a été broyée dans les mêmes conditions, avec pour composition 10%mol en nickel et une granulométrie d'environ $1 \mu\text{m}$. Puis des échantillons issus de chaque poudre ont été nitrurés à 1100°C durant 30 h sous flux d'azote. Les poudres broyées ont été analysées par DRX afin de voir si des impuretés pouvaient être identifiées (Figure 47).

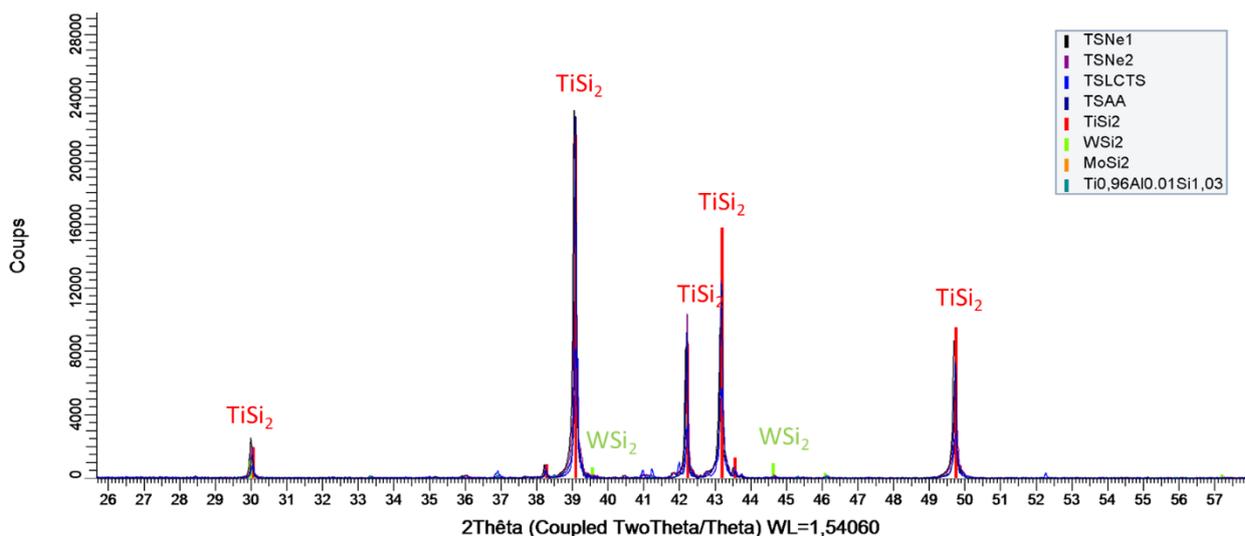


Figure 47: Diffractogrammes des poudres fournies par Neyco, Alfa Aesar et synthétisée au LCTS

La poudre produite par Neyco est celle contenant le plus d'impuretés. Les impuretés retrouvées dans cette poudre commerciale sont des éléments tels que : Fe, Ni, Cu, Mo, W ou

encore Al. Bien que ce soit difficilement visible car ils se trouvent en faible quantité, il est possible d'identifier certains de ces éléments qui apparaissent sous forme de siliciures, comme WSi_2 ou $MoSi_2$. Ces derniers sont également visibles en microscopie électronique. Aucune impureté n'est détectée dans la poudre produite par Alfa Aesar. Il est évident que des impuretés sont présentes, elles ne sont cependant pas en quantité suffisante pour être révélées par analyse DRX. Toutes les poudres contiennent également le composé Ti_5Si_3 , un des produits qui se forme lors de la synthèse de $TiSi_2$ et qui reste sous forme de traces. C'est d'ailleurs un composé qui est bien présent dans la poudre synthétisée au laboratoire. Cette dernière contient également des traces d'Al formant un composé ternaire avec le silicium et le titane, provenant du creuset en alumine utilisé dans la synthèse, sous forme de traces.

La poudre TSAA est celle pour laquelle les renseignements sont les moins fournis quant à la nature des impuretés qu'elle contient. Le taux de pureté est le même que la poudre TSNe, toutefois la fiche fournisseur de Neyco indique les impuretés possibles. La DRX n'étant pas plus riche en information, une analyse chimique élémentaire a été faite sur la poudre TSAA, moins polluée que la poudre TSNe. Les résultats sont donnés dans le Tableau 13:

<i>Impuretés (%)</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>H (ppm)</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>W</i>	<i>Si</i>	<i>Autres*</i>
<i>Poudre TSAA</i>	<0,005	0,017	0,11	21	0,007	0,006	0,015	0,025	0,22	Majeur	<0,15

Tableau 13: Analyse chimique élémentaire de la poudre TSAA

* Les autres éléments compris dans le bilan minéral (30 éléments) sont : Ag, As, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cu, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Sb, Se, Sn, Sr, V, Zn, Zr avec une teneur <0,005% pour chacun.

Les teneurs potentielles en carbone, azote, oxygène et hydrogène sont déterminées sur un analyseur élémentaire LECO par combustion sèche et dosage par spectroscopie IR. Après minéralisation des échantillons, les teneurs élémentaires des autres impuretés et polluants sont déterminés via un spectromètre d'émission atomique avec plasma à couplage inductif, ICP AES. Cette analyse confirme la faible teneur en impuretés de la poudre TSAA.

Connaissant mieux les impuretés présentes dans chaque poudre, les taux de conversion et les phases formées ont été étudiés comparativement selon la poudre de $TiSi_2$ initiale employée. La poudre synthétisée au LCTS (TSLCTS) est considérée comme une référence vis-à-vis des poudres commerciales, du fait de sa faible teneur en impuretés.

Dans un premier temps, les poudres de différentes compositions ont été préparées une nouvelle fois à partir du lot de poudre TSNe2. Les résultats sont résumés dans le Tableau 14 présenté ci-dessous.

Echantillons (pastillés)	Composition en Ni (%mol)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{max} (μm)	Taux de conversion	
						Nitruration four tubulaire	Nitruration par ATG (poudre libre)
TSN23-1	7,5%	0,4	1,2	8,5	12	87%	96%
TSN23-2						87%	
TSN24-1	10,0%	0,5	1,3	15,1	15,1	88%	93%
TSN24-2						87%	
TSN25-1	10,0%	0,4	1	2,5	10	87%	93%
TSN25-2						87%	
TSN26-1	12,5%	0,5	1,3	3,1	10	91%	97%
TSN26-2						90%	

Tableau 14: Caractéristiques des échantillons préparés à partir de la poudre TSNe2

La première observation concerne la granulométrie de la poudre après broyage. Malgré un broyage dans des conditions identiques, il existe des particules plus grosses dans ces poudres contrairement aux poudres préparées à partir du premier lot TSNe1, lorsque les valeurs de d_{max} mesurées par granulométrie sont comparées. La poudre de ce second lot contient elle-même davantage de gros grains que le premier, par mesure granulométrique. Ce sont ces grains qui sont retrouvés après broyage à des tailles d'environ 10 μm . Le problème est aisément résolu en tamisant grossièrement la poudre initiale dans un tamis à 100 μm afin d'écarter ces grains de grande taille. De cette façon, les taux de conversion sont dans le même ordre de grandeur.

Le changement de lot n'a pas influencé la conversion. Seule la composition à 10%mol en nickel a été préparée pour tester les poudres Alfa Aesar et celle synthétisée au laboratoire. Comme pour la poudre Neyco, le taux de conversion de la réaction atteint des valeurs avoisinant 90%.

Quelle que soit la poudre initiale, les taux de conversion sont semblables, attestant d'une nitruration quasi-complète de la charge. Les taux n'atteignent jamais 100% malgré cela, toujours du fait de la présence des impuretés qui représentent une masse inerte et qui diminuent ainsi les gains massiques sur lesquels sont basés les calculs des taux de conversion. Le caractère quasi-complet de la réaction est également vérifié en analyse DRX et en observations et quantifications EDS avec le microscope électronique à balayage. Pourtant, bien que tout le TiSi_2 ait réagi, formant les phases Si_3N_4 et TiN , ce n'est pas le composé ternaire qui est observé, mais une phase très riche en Ni, et ne contenant pas de Ti. Par ailleurs, les grains contenant le Ni ont aussi tendance à former des agglomérats au sein de la matrice dans le cas des échantillons préparés à partir de la poudre TSNe1 et TSNe2, comme l'illustrent les clichés de la Figure 48: des

grandes nappes riches en Ni se sont formés (en blanc), leur taille variant d'une vingtaine à une centaine de microns, dans la matrice élaborée.

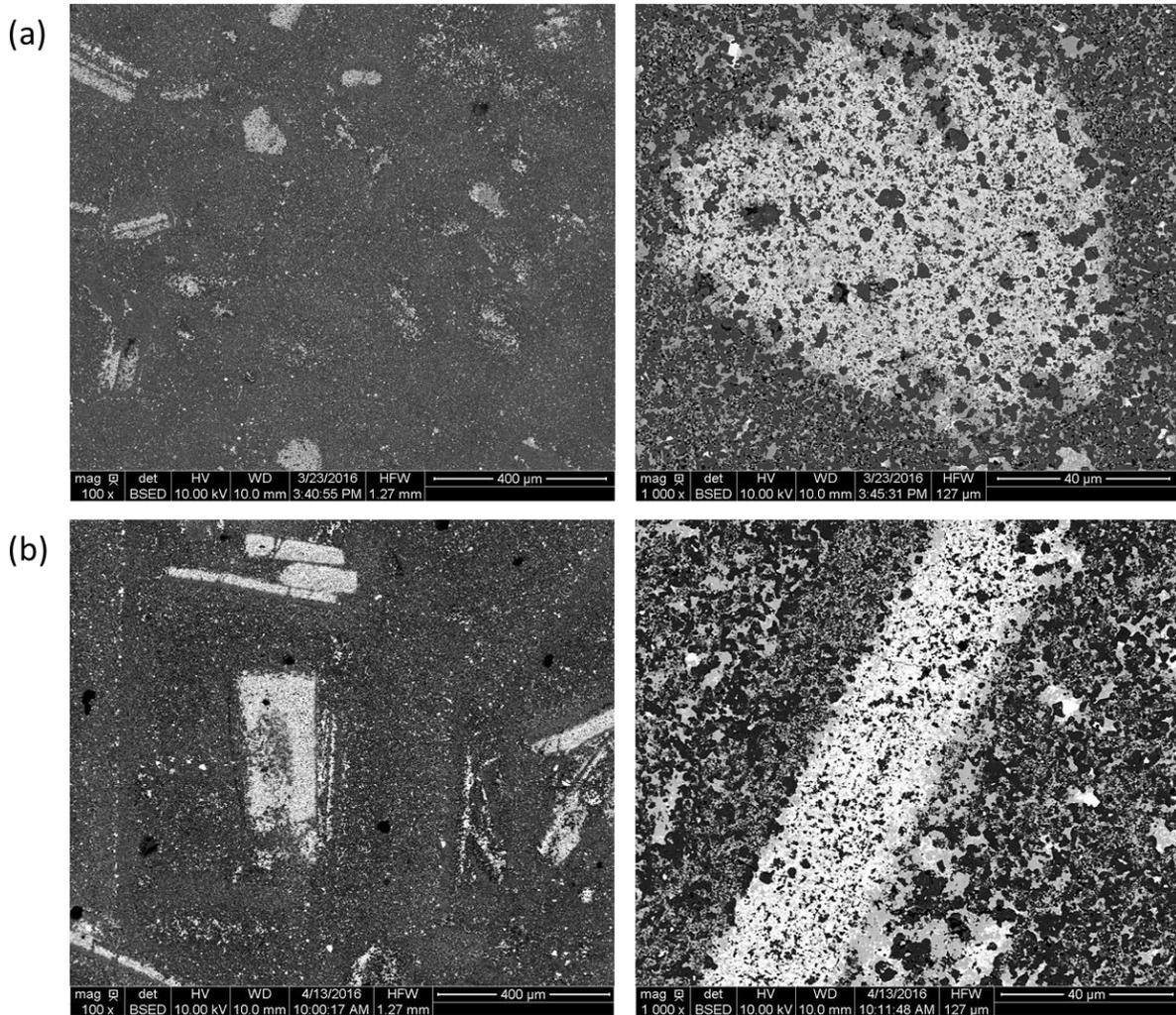


Figure 48: Clichés MEB des échantillons pastillés préparés avec les poudres (a) TSNe1 et (b) TSNe2 avec 10%mol en nickel contenant des impuretés au sein des agglomérats visibles

En procédant à des pointés EDS, ces nappes révèlent leur importante teneur en nickel et en silicium, c'est-à-dire une composition NiSi_x .

Il devient également possible de distinguer un autre composé lors des observations des échantillons préparés avec la poudre Neyco, visible sur la Figure 49 : MoSi_2 . Cette impureté est présente de manière récurrente dans les échantillons issus de la poudre Neyco, quel que soit le pot dont provienne la poudre.

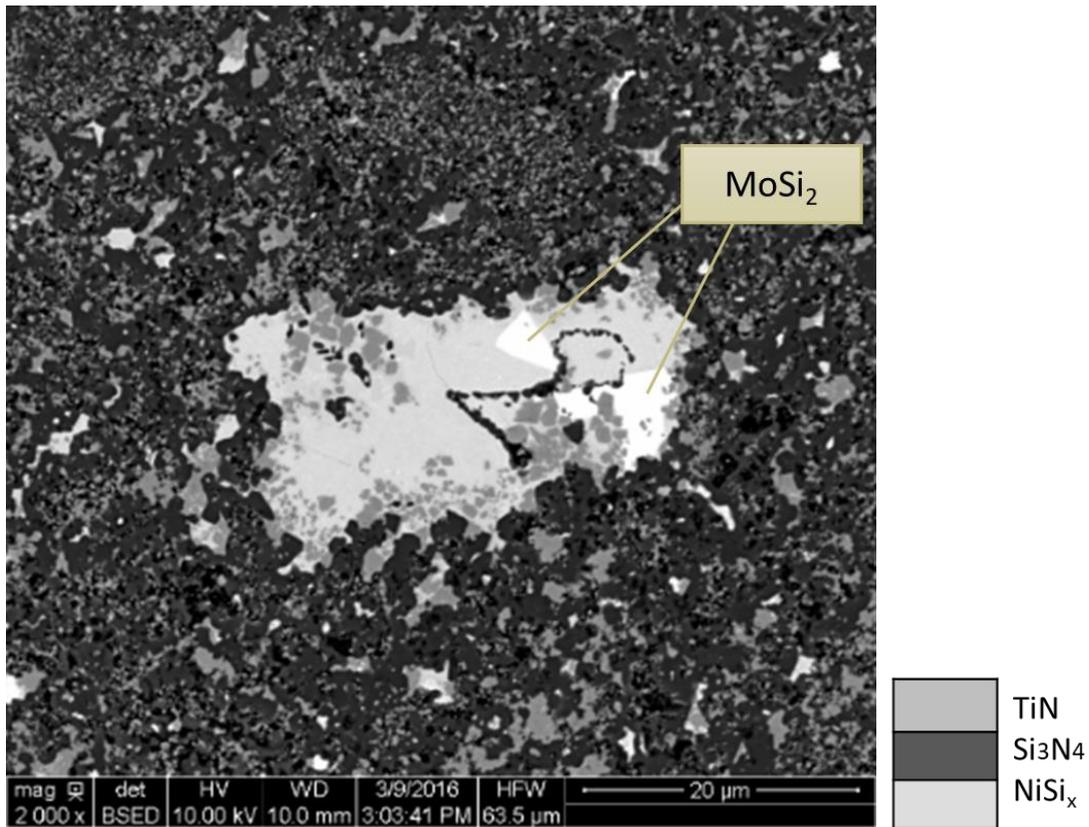


Figure 49: Cliché MEB de la matrice nitrurée préparée avec la poudre Neyco et contenant le composé NiSi_x

A partir de ces premières constatations, l'utilisation des poudres fournies par Alfa Aesar et synthétisée au laboratoire doit permettre de déterminer dans quelle mesure les impuretés impactent l'homogénéité de la matrice et la formation ou non de Ni_2Si au détriment du composé ternaire : la poudre Alfa Aesar et la poudre synthétisée au LCTS ne contiennent pas ou peu d'impuretés.

Premièrement, il faut rappeler que les échantillons nitrurés à partir de ces deux poudres présentent des taux de conversion identiques à ceux des échantillons préparés avec la poudre Neyco. Ensuite, les clichés pris au MEB montrent cette fois que les matrices sont plus homogènes, sans agglomérats où se concentrent la phase contenant le Ni (Figure 50). L'absence de nappes concentrées en nickel dans ces matrices tend à prouver que ces nappes sont la conséquence des impuretés.

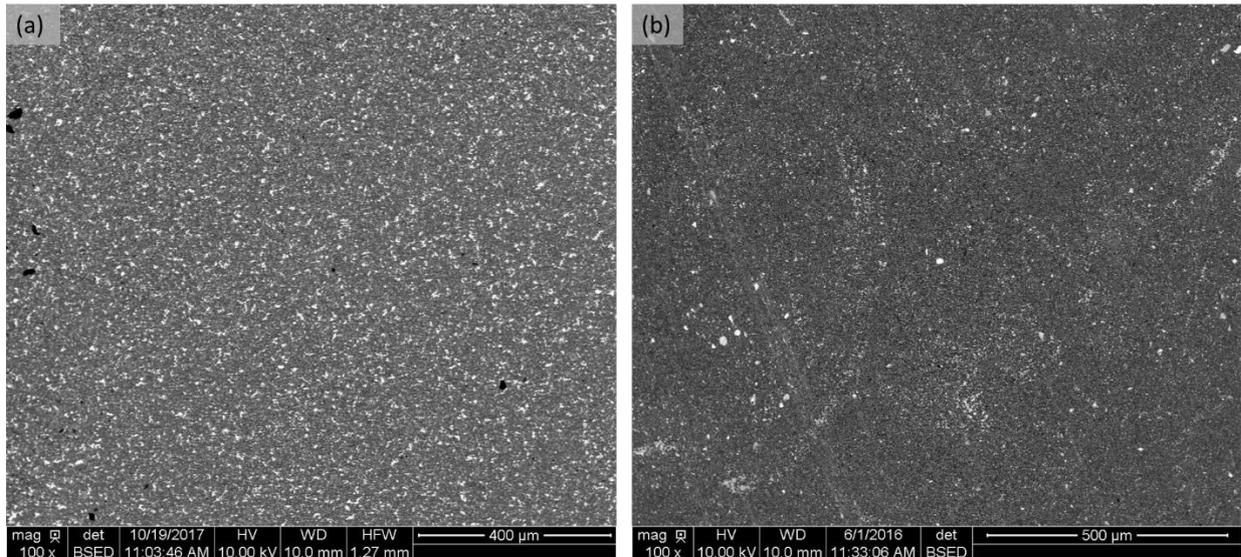


Figure 50: Clichés MEB des matrices nitrurées préparées à partir des poudres (a) TSAA et (b) TSLCTS

Pourtant, même dans les matrices homogènes, et sans impuretés, le composé ternaire n'est toujours pas présent au sein de la matrice, puisque c'est une nouvelle fois la phase NiSi_x qui est détectée sous forme d'agglomérats de petite taille (Figure 51).

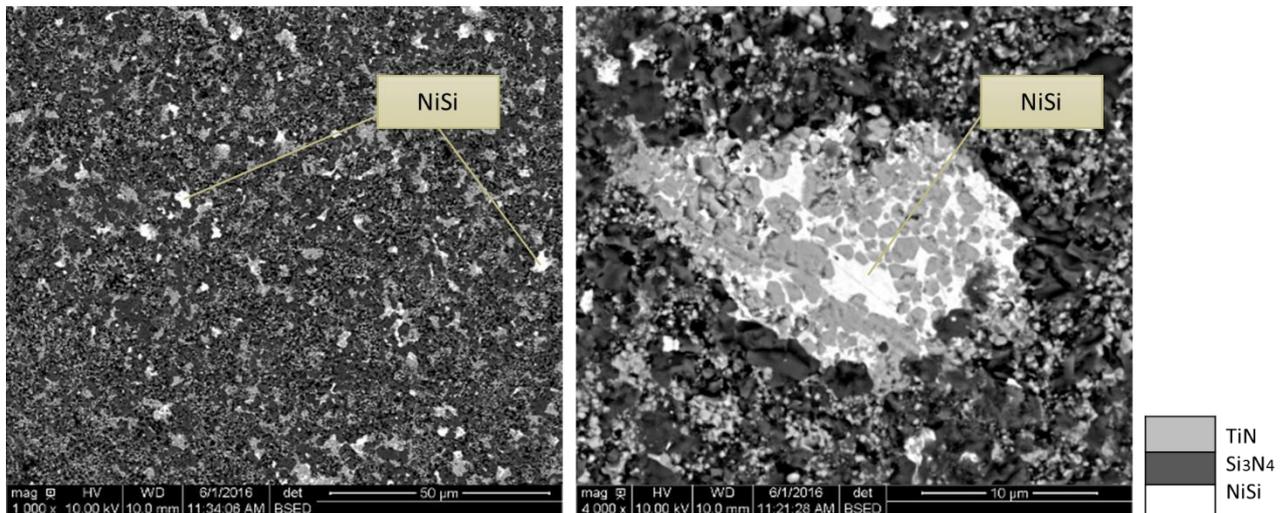


Figure 51: Clichés MEB de la matrice nitrurée préparée avec la poudre TSLCTS

En conclusion, les impuretés ont tendance à induire la formation des agglomérats à leurs contacts, avec la phase contenant le nickel. A noter que les impuretés concernées sont en particulier les impuretés qui ne peuvent se nitrurer ou réagir : les siliciures (MoSi_2) et les oxydes (Al_2O_3 par exemple). C'est pourquoi des zones riches en nickel apparaissent dans les échantillons faits à partir des poudres TSNe1 et TSNe2. Ce ne sont malgré tout pas les impuretés qui induisent la formation de NiSi plutôt que le composé ternaire, puisque la phase NiSi_x est

présente même en l'absence d'impuretés. Leur absence permet seulement d'éviter la formation d'agglomérats au sein de la matrice.

Par ailleurs, il a également été démontré que la présence des agglomérats était largement induite par la technique de mise en forme de l'échantillon. En effet, en passant par une mise en forme par APS (technique présentée dans le chapitre 2), les matrices élaborées sont bien plus homogènes. Les clichés ci-dessous ont été pris sur un échantillon élaboré par APS à partir de la poudre TSNe2 (Figure 52).

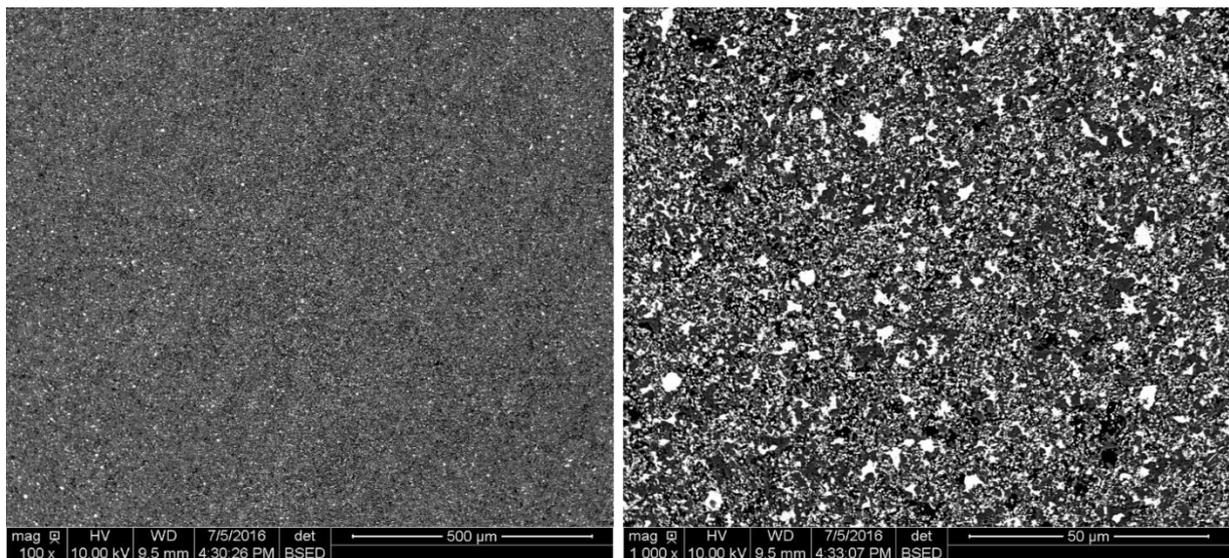


Figure 52: Clichés MEB de la matrice préparée avec la poudre TSNe2 par APS et nitrurée

Plus particulièrement, l'étape clé de la mise en forme par APS est la mise en suspension de la poudre. Lorsque la poudre est dispersée dans son solvant, une étape de sonification est faite afin de casser les agglomérats pouvant exister dans la suspension. Les agglomérats se forment du fait de la petite taille des grains, et du caractère magnétique du nickel. Ce sont ces agglomérats qui sont à l'origine de l'hétérogénéité de la matrice lorsqu'elle est préparée par pastillage à partir de la poudre sèche. Lorsque les agrégats sont supprimés, la matrice obtenue est homogène.

L'apparition des nappes riches en nickel est donc la résultante à la fois de la présence d'impuretés mais aussi de l'existence d'agglomérats initiaux riches en Ni. Quant à la composition de ces nappes, elle n'est pas induite par la présence des impuretés. Il est nécessaire d'étudier les autres paramètres pouvant agir sur le procédé pour comprendre ce qui provoque l'apparition ou non du composé NiSi plutôt que le composé ternaire désiré. Toutes les poudres étudiées sont utilisables dans le procédé, à condition de procéder à une mise en forme par APS,

ou du moins une mise en forme passant par l'emploi d'une suspension de poudre afin de supprimer les agrégats riches en Ni provoquant l'hétérogénéité de la matrice.

3. Répartition du nickel dans la charge

L'existence des agrégats dans la poudre broyée pouvant être à l'origine de l'hétérogénéité de la matrice, la répartition du nickel dans la poudre broyée a été évaluée. En effet, en ce qui concerne les interrogations sur la composition de la phase contenant le nickel, il a été vu précédemment qu'un excès local de Ni peut conduire à la présence de NiSi_x .

Un contrôle de la répartition du nickel a donc été mené sur la poudre utilisée. Pour cela, la poudre a été observée à différents stades de sa préparation. Les échantillons prélevés pour être caractérisés au MEB sont les suivants :

- La poudre tout juste broyée, directement prélevée dans le bol de broyage
- La poudre restante dans le tamis, dont la granulométrie est supérieure à $20\mu\text{m}$
- La poudre tamisée et prête à être utilisée pour l'élaboration de crus

Ces observations doivent permettre de mettre en évidence un excès local en nickel dans la poudre finale, ou encore une perte de nickel dans les tamis s'ils existent. Les clichés ci-dessous correspondent à chaque échantillon inspecté (Figure 53).

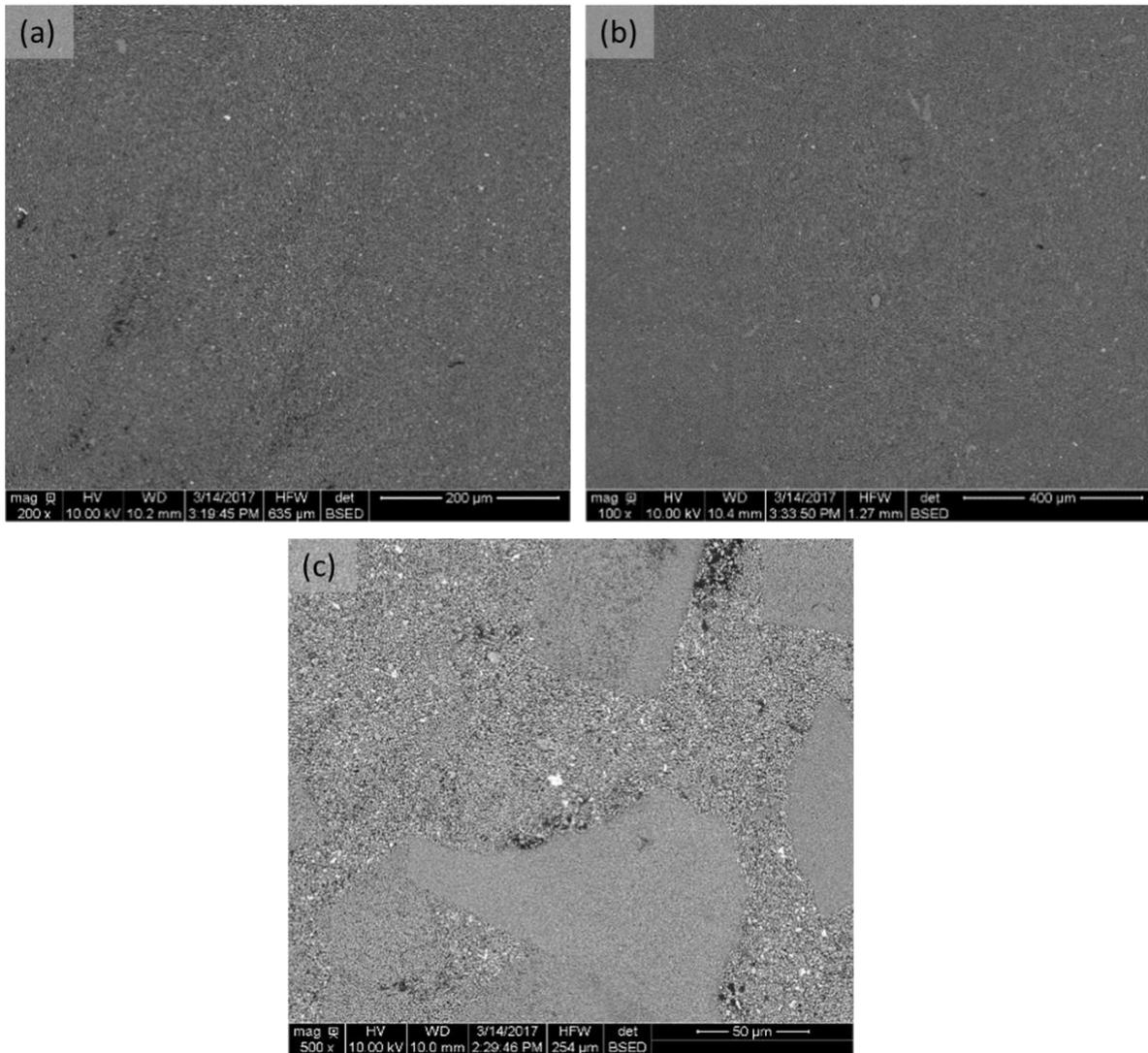


Figure 53: Clichés MEB de la poudre prélevée (a) dans le bol après broyage, (b) dans le tamis à 20µm, (c) après tamisage, puis pressée avant observation au MEB

Il apparait que le nickel est réparti de manière homogène, le taux de nickel détecté lors des quantifications chimiques (EDS) est identique en tout point de l'échantillon observé. Aucun excès en nickel ne semble visible localement, et les poudres prélevées dans le bol ou dans le tamis ne contiennent pas plus de nickel que la poudre finale. Il n'existe donc pas de perte de nickel au cours de la préparation de la poudre. A noter que la poudre finale est toutefois hétérogène au niveau de la répartition des populations des grains de différentes tailles. Certaines zones contiennent majoritairement les plus gros grains, tandis que d'autres zones contiennent en majorité la poudre la plus fine.

Par conséquent, il est exclu que la formation du NiSi_x soit causée par une mauvaise répartition du nickel dans la matrice.

Les billes de broyage ont également été inspectées afin de vérifier qu'un excès de nickel n'existe pas dans la poudre qui reste à la surface des billes, ce qui traduirait une perte de Ni dans la poudre finale (Figure 54).

Aucune trace d'excès de Ni n'a été détectée sur la surface des billes. La composition de la poudre qui revêt la bille est identique à celle de la poudre finale. L'hypothèse d'une perte de nickel dans les appareils de broyage est donc exclue elle aussi.

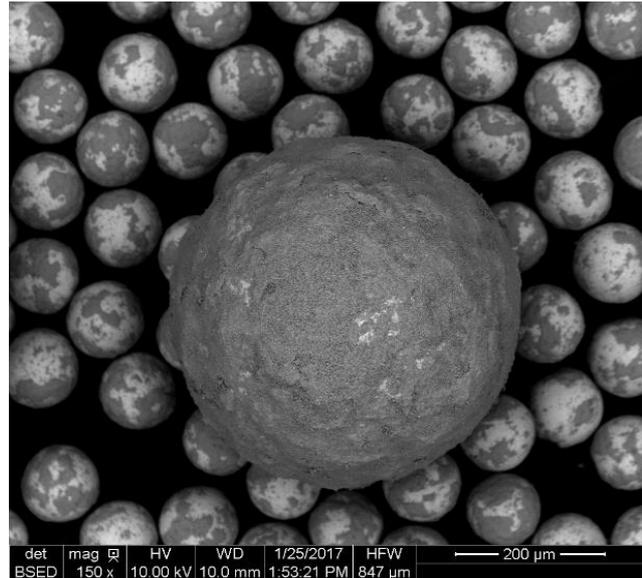


Figure 54: Billes de broyage usagées (500 μm de diamètre pour la bille en premier plan, billes de 100 μm pour celles en arrière-plan)

La poudre ayant été contrôlée à tous les stades de sa préparation, il semble que la répartition du nickel ne soit pas un facteur mis en cause dans la formation du NiSi_x . Ainsi, il est admis pour la suite que le nickel est réparti de manière homogène dans la poudre et que la composition de la poudre est bien de 10%mol, le nickel n'étant pas perdu au cours des différentes manipulations sur la poudre.

4. Exothermicité de la réaction

Un autre paramètre considéré concerne l'exothermicité de la réaction. De la chaleur est dégagée au cours de la nitruration de la poudre, or, la température est un paramètre influençant énormément la conversion de la charge, d'autant plus que la cinétique de conversion est rapide (cf. courbes de conversion). Une augmentation de la température induite par l'exothermicité est susceptible de provoquer une dérive de la réaction, ce qui expliquerait l'apparition du NiSi_x . Ainsi, l'apparition du composé NiSi_x serait l'effet d'une déviation du mécanisme de conversion du fait d'une forte exothermicité de la réaction. Afin de s'assurer de l'absence d'un tel effet, une série de mesure a été menée sur différents types d'échantillons. En effet, cette exothermicité soupçonnée pourrait notamment être liée à une compacité élevée et une grande surface de réaction de l'échantillon, puisque le phénomène est plus important dans le cas d'échantillons

pastillés et donc davantage compacts en comparaison à des crus APS ou des préformes imprégnées de poudre.

Deux échantillons (environ 1 g) de chaque sorte ont été testés soit : 2 échantillons pastillés, 2 crus formés par APS, 2 morceaux de préforme de composite imprégné de poudre. Le cycle thermique utilisé est semblable à celui utilisé lors de la nitruration, avec un palier plus court puisque l'objectif n'est pas d'obtenir une nitruration complète, mais seulement d'observer les variations de température de l'échantillon lorsqu'il se niture. Le programme est donc le suivant :

- Rampe de montée en température de 20°C/min jusqu'à 1100°C
- Palier de 1 h à 1100°C
- Descente en température à 20°C/min jusqu'à 20°C

L'objectif est de mesurer la température au niveau de l'échantillon au cours de sa nitruration. Pour cela, l'échantillon est placé dans un four disposant d'un passage étanche permettant de placer un thermocouple au contact de l'échantillon et d'enregistrer la température mesurée pour la comparer avec la température du four. L'exothermicité est mise en évidence si la température au niveau de l'échantillon est supérieure à celle du four.

Le schéma du dispositif est le suivant (Figure 55):

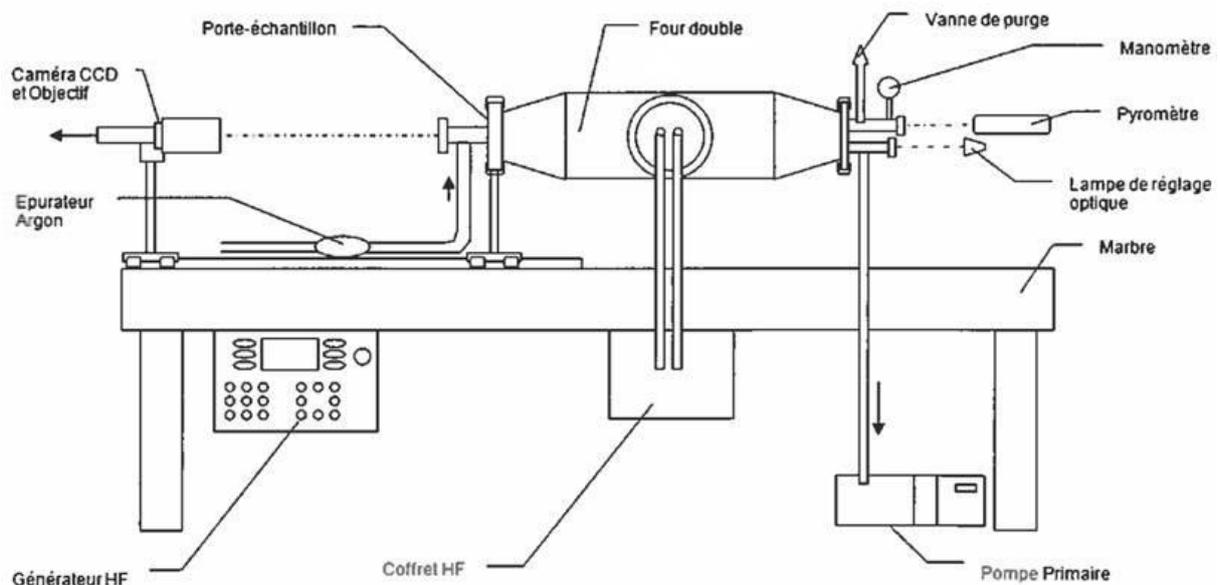


Figure 55: Schéma du four

Le moyen utilisé est un four inductif à parois froides, capable de monter très rapidement en température (jusqu'à 400°C/min), à des températures allant jusqu'à 1800°C. Il est possible

de travailler sous deux atmosphères à pression atmosphérique : argon ou azote. Le dispositif est composé d'une enceinte à double paroi fermée par deux hublots à ses extrémités, afin de permettre d'un côté la visée pyrométrique (Ircon MODLINE 5). Dans l'enceinte, un porte échantillon permet de placer le suscepteur en graphite dans lequel l'échantillon est placé. Ce suscepteur vient se placer au centre de la bobine d'induction du four une fois celui-ci fermé.

Un creuset et un suscepteur spécifiques sont employés ici puisqu'ils sont percés afin de laisser passer le thermocouple jusqu'à l'échantillon (Figure 56).

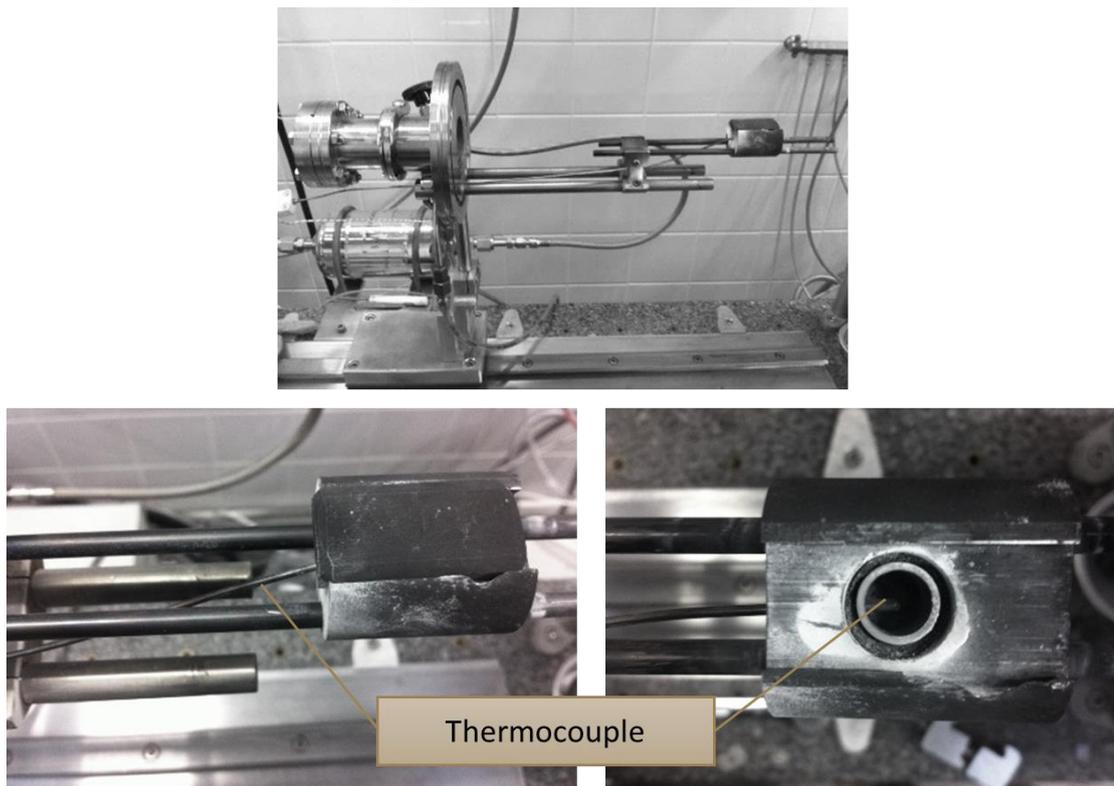


Figure 56: Photographies du creuset utilisé dans le four

Quels que soient les échantillons, les mesures n'ont révélé aucune exothermicité. La température de l'échantillon reste constante à 1100°C tout au long du palier, sans augmentation notable de sa température. La réaction ne produit donc pas une chaleur suffisante pour perturber la conversion de la charge. Cette absence de perturbation est une bonne chose compte-tenu de la difficulté à contrôler un procédé dans le cas d'une forte exothermicité.

Jusque-là, un certain nombre de facteurs ont été évalués afin de voir leur impact sur la réaction mise en jeu lors du traitement thermique après avoir fixé la composition de la poudre à un mélange contenant 10% mol en nickel, avec une granulométrie moyenne de l'ordre du micron. L'existence d'impuretés affecte l'homogénéité de la matrice lors d'une mise en forme par pastillage. L'imprégnation de la préforme étant effectuée par APS, l'effet des impuretés est

dissipé par la mise en suspension au cours de laquelle la sonification casse les agglomérats présents. Bien que ces agglomérats existent au sein de la poudre après broyage, ils ne traduisent pas une mauvaise répartition du nickel dans la charge réactive. Leur présence n'altère donc pas non plus la réactivité de la poudre. Enfin, l'exothermicité de la nitruration n'apparaît pas susceptible d'influencer le procédé, celle-ci n'entraînant pas de hausse notable de la température au sein de l'échantillon.

Sachant qu'il est possible de s'affranchir de ces paramètres, il s'agit désormais de travailler sur les deux seuls paramètres mis en jeu dans la réaction : le temps et la température du traitement thermique. Il serait également possible de travailler sur la pression d'azote, mais le four n'étant pas équipé d'un système de régulation, le travail se limite ici à travailler sous flux continu d'azote, à pression atmosphérique. Les essais sont réalisés sur des échantillons préparés par APS, et consolidé durant 1 h à 900°C sous argon afin de leur assurer une certaine tenue, nécessaire à leur manipulation.

5. Conditions opératoires du traitement thermique

Au cours de la thèse, un certain nombre d'essais ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de la durée et de la température du traitement thermique permettant de contrôler la nitruration de la charge. Les premiers essais de nitruration ont été faits dans les conditions établies au cours des travaux précédents, notamment durant le stage de Brice Ripoche, à savoir des traitements longs, de 30 à 40 h, à température élevée, 1100°C. Ces conditions opératoires étaient toutefois établies pour une charge plus grossière, puisque la taille moyenne des grains était alors de 3 μm , avec des grains dont la taille pouvait atteindre une dizaine de microns. Ayant démontré que la formation du NiSi_x était induite uniquement par le traitement thermique effectué, le travail porte dorénavant sur les conditions dans lesquelles le composé ternaire est formé, et non le composé NiSi_x , tout en assurant une nitruration complète afin d'éviter la présence de Si résiduel.

Dans un premier temps, une première étude paramétrique a été menée afin d'ajuster grossièrement les conditions de temps et de température. La charge employée est toujours un mélange de 90% mol en TiSi_2 et de 10% mol. en Ni, avec une granulométrie moyenne de 1 μm . Les échantillons ont été nitrurés durant 5 à 25 h, à 4 températures différentes : 1000°C, 1050°C, 1080°C et 1100°C. Les montées et descentes en température sont effectuées avec des rampes

de 10°C/min. Le taux de conversion pour chaque condition de traitement thermique a ainsi été mesuré. Le graphique ci-dessous (Figure 57) décrit leur évolution.

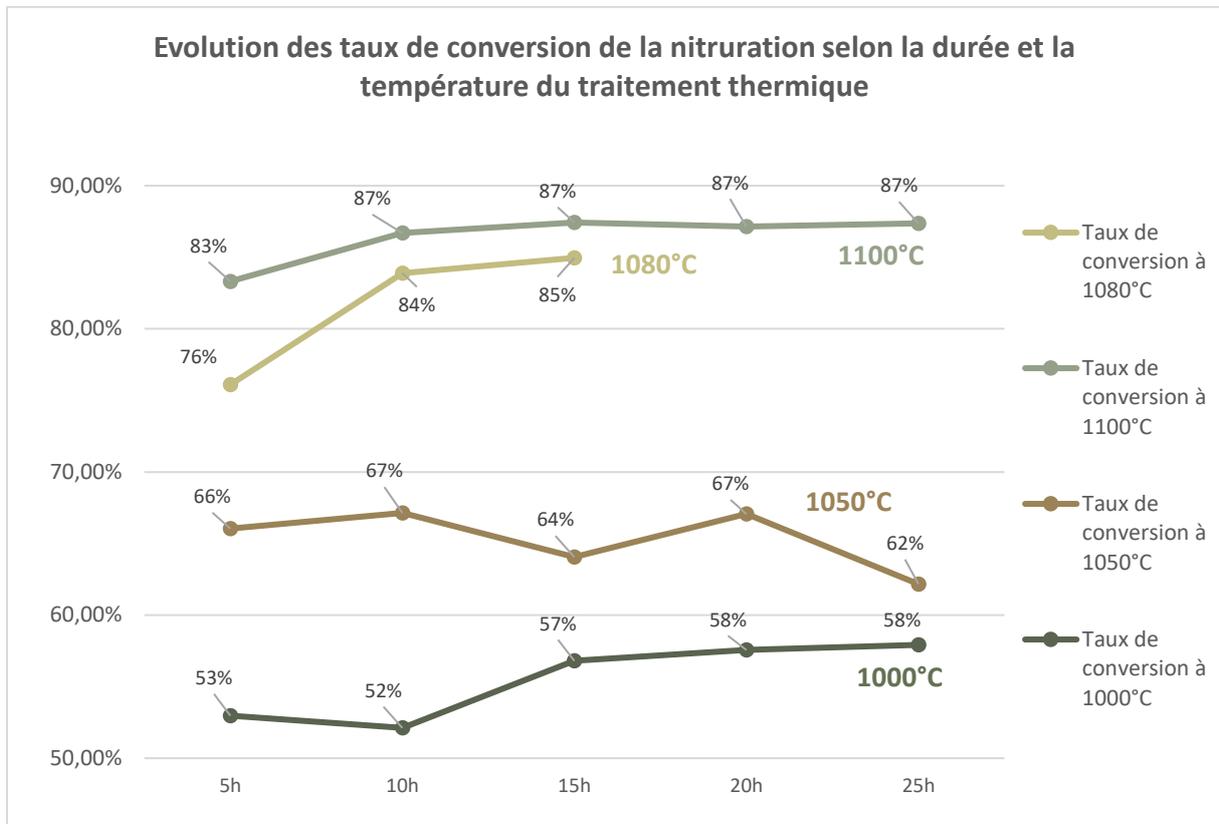


Figure 57: Evolution du taux de conversion selon le traitement thermique effectué (poudre contenant 10%mol en Ni, avec $d_{50} = 1\mu\text{m}$)

La différence en termes de conversion se fait ressentir à partir de 1080°C. Lorsque la réaction est faite à 1000°C, les taux de conversion restent assez faibles et la réaction est limitée. Le taux de conversion au bout de 25 h de traitement à 1000°C est à peine plus élevé que le taux de conversion obtenu après 5 h. La tendance est la même pour une température de traitement de 1050°C. Le taux de conversion évolue peu entre 5 et 25 h de traitement, il est néanmoins légèrement plus important qu'à 1000°C. En prenant en compte les fluctuations de quelques pourcents liés aux légères différences entre les échantillons, il est acceptable de dire qu'entre 5 et 25 h de traitement à 1000°C et 1050°C, les taux de conversion sont relativement constants, la réaction se fait et est très lente. Au-delà de 1050°C, pour les deux autres températures, soit 1080°C et 1100°C, la réaction n'est pas encore limitée après 5 h : C'est pourquoi le taux de conversion augmente encore un peu, puis se stabilise à partir de 10 à 15 h de chauffage. Par ailleurs, les taux de conversion sont également plus élevés puisqu'ils sont de l'ordre de 85% une fois la réaction terminée, ce qui correspond à une nitruration considérée comme complète jusqu'alors.

L'effet de la température est bien mis en évidence : Plus la température est élevée, plus la réaction est rapide, et plus elle est importante. Cela démontre également qu'il est essentiel de travailler à des températures supérieures à 1050°C pour espérer atteindre une complète nitruration de la poudre réactive. Enfin, la durée du traitement peut être limitée à 10 h.

Par ailleurs, le second point à vérifier demeure les phases formées à l'issue de ces traitements. Les diffractogrammes ci-dessous (Figure 58) correspondent aux échantillons traités 5 h et 25 h à 1000°C et 1050°C.

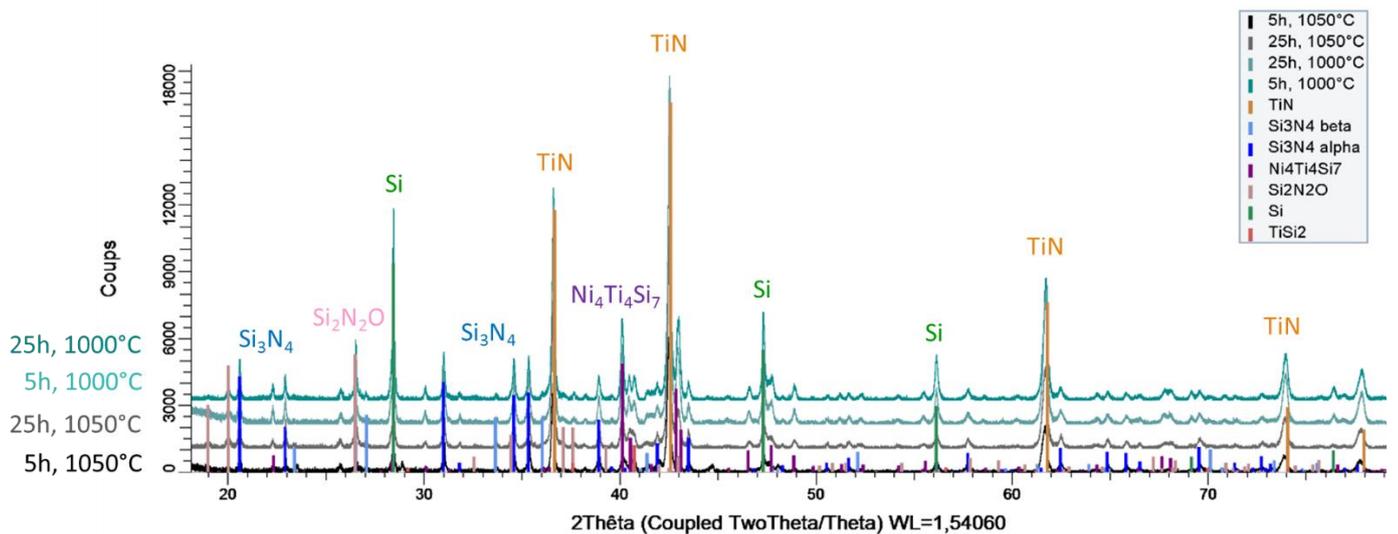


Figure 58: Diffractogrammes des échantillons nitrurés à 1000°C et 1050°C durant 5h et 25h

Les pics du Si libre ressortent très nettement, bien que ceux correspondant au Si_3N_4 soient également présents. Comme il était possible de s'y attendre aux vues des taux de conversion, d'environ 55% à 65%, les échantillons ne sont que partiellement nitrurés. Même avec un temps long, la température demeure insuffisante et la réaction est bien trop lente pour parvenir à atteindre une nitruration complète. Cependant, il est intéressant de constater qu'avec cette nitruration partielle, les pics du composé ternaire sont visibles et il n'existe pas de NiSi_x au sein de la matrice formée.

Pour les deux températures de 1080°C et 1100°C, les diffractogrammes ont été comparés pour les durées de 5 h, 10 h et 15 h. Les diffractogrammes pour les échantillons traités à 1080°C sont représentés ci-dessous (Figure 59).

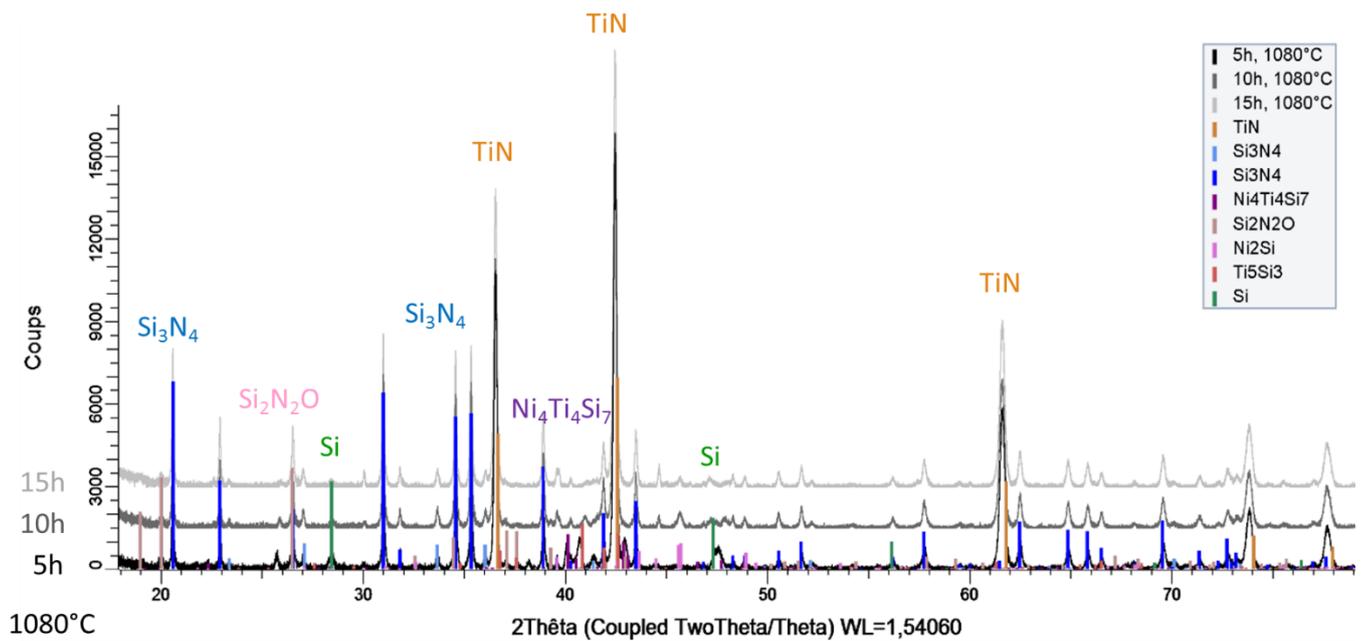


Figure 59: Diffractogrammes des échantillons nitrurés 5, 10 et 15h à 1080°C

Les réactions sont plus importantes à 1080°C et 1100°C car étant plus rapides, il devient possible d'atteindre une nitruration complète. La réaction à 1080°C est légèrement plus lente, mais les réactions sont complètes entre 10 h et 15 h de traitement dans les deux cas. Les pics caractéristiques du Si visibles après 5 h de traitement diminuent de plus en plus jusqu'à disparaître après un traitement de 15 h. C'est cette observation qui permet de conclure à une réaction totale entre 10 et 15 h de traitement.

Par ailleurs, il est particulièrement intéressant d'observer les phases contenant le nickel puisque leur évolution permet de comprendre pourquoi apparait le composé NiSi_x . La Figure 60 permet d'observer de plus près certains des pics caractéristiques des phases contenant Ni.

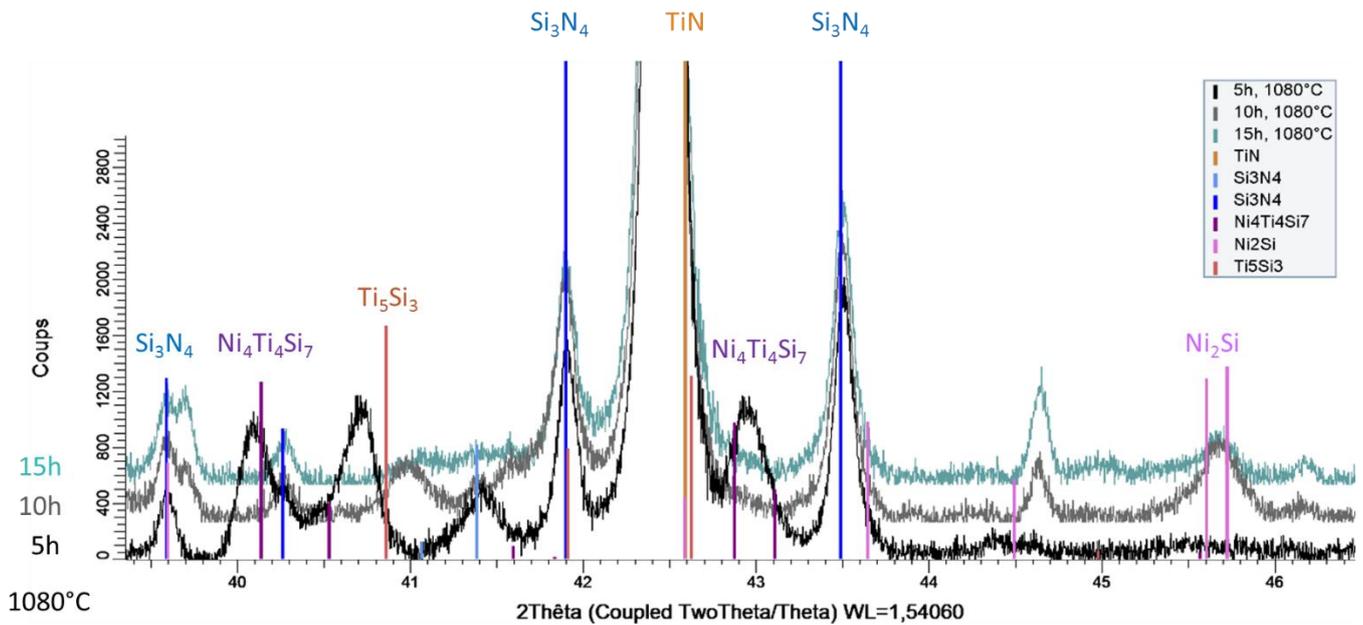


Figure 60: Pics caractéristiques des phases contenant le nickel dans les diffractogrammes des échantillons nitrurés 5, 10 et 15h à 1080°C

Ainsi, pour un échantillon traité 5 h, du silicium étant présent, la réaction n'est pas terminée, mais le nickel se trouve être sous la forme du composé ternaire désiré. Lorsque la nitruration se poursuit, avec des durées de 10 à 15 h, le silicium disparaît, cependant le composé ternaire disparaît lui aussi, et c'est le composé Ni_2Si qui le remplace. La transition entre ces deux composés survient sur un temps relativement court, puisque cela se produit entre 5 h et 10 h de palier. Cette transition correspond au passage d'une nitruration complète à une sur-nitruration. Il est donc désormais nécessaire d'affiner la durée du traitement pour se placer juste avant la transition entre le composé ternaire et le composé Ni_2Si , tout en ayant atteint une conversion complète. Cette sur-nitruration n'est jamais atteinte à 1000°C et 1050°C, puisque la nitruration totale ne l'est pas non plus : le composé ternaire existe quelle que soit la durée du palier.

Les conditions optimales du traitement sont un peu plus précises, cependant, il est nécessaire d'affiner encore afin de déterminer la durée et la température exacte permettant d'atteindre la matrice recherchée selon un procédé fiable et reproductible. La reproductibilité des essais n'était pas toujours bonne et le four alors utilisé ne disposant pas d'un système de passage étanche, la température réelle demeurerait inconnue. Or, la sensibilité de la réaction à la température requiert un contrôle plus fin : cela passe essentiellement par une mesure de la température réelle à l'emplacement de l'échantillon au sein du four. Le four est susceptible de fonctionner avec des fluctuations de température : Lors de mesure de vérification de la température au sein de ce four, l'utilisation d'anneaux de contrôle thermique (anneaux PTCR-

LTH, Ferro) a mis en évidence des différences considérables entre la température de consigne et la température au sein du four à l'endroit où sont placés les échantillons. Ne connaissant pas la durée effective du palier à la température de consigne, puisqu'il n'est pas possible de mesurer la température réelle au cours du temps dans ce four, notamment dans les rampes de montée, la température dans le four tubulaire utilisée précédemment est évaluée entre 1107 et 1117°C, pour une température de consigne sur le palier de 1080°C, ce qui signifie un delta en température d'au moins 27°C. Cette différence est extrêmement élevée compte-tenu de la sensibilité de la réaction à la température. Cette différence significative entre la température de consigne et la température réelle ajoutée à un mauvais contrôle de la température tout au long de l'expérience sont à l'origine des fluctuations et du caractère non reproductible des essais effectués auparavant dans ce four.

Ainsi, l'étude paramétrique afin de déterminer le temps et la température de traitement optimaux pour la nitruration a été menée dans un four de nitruration disposant d'un système pouvant enregistrer la température réelle au niveau de l'échantillon. Le thermocouple utilisé présente une erreur standard sur la mesure d'environ 0,7% soit $\pm 7^\circ\text{C}$. Les détails du dispositif sont donnés dans le chapitre 2 de ce mémoire.

Les résultats précédents ont permis de déterminer une fourchette plus restreinte à la fois pour la durée mais aussi pour la température. Le plan d'expériences suivant est donc défini ci-dessous (Figure 61) :

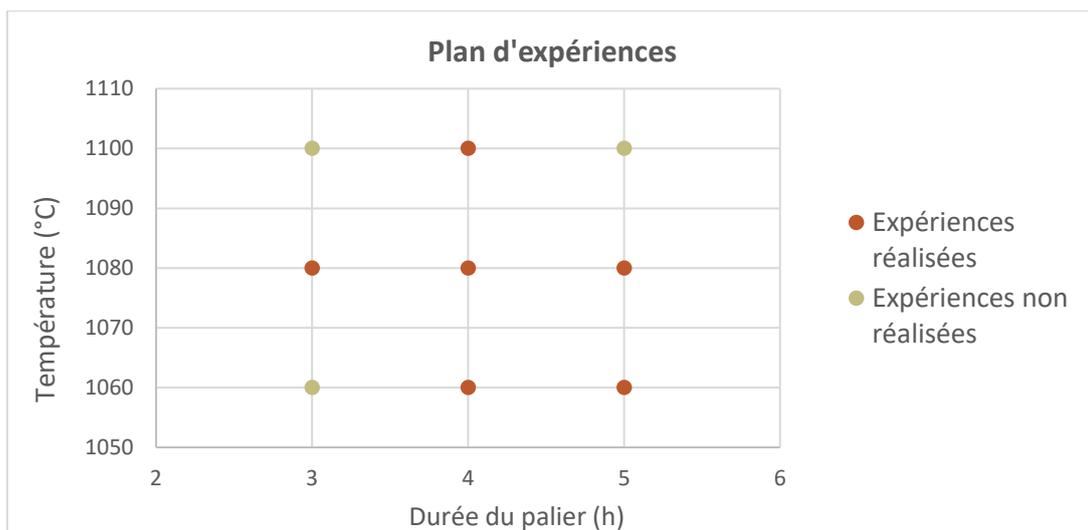


Figure 61: Plan d'expériences réalisé pour déterminer les conditions optimales du procédé

Dans cette étude paramétrique, les températures fixées correspondent aux températures de consigne du four. Les résultats seront examinés en fonction de la température réelle

enregistrée lors du traitement. Il a été choisi d'évaluer trois températures et trois durées compte-tenu des résultats précédents : En dessous de 1050°C, la nitruration n'est pas totale même après 25 h de traitement. Cependant, à 1080°C et 1100°C, elle se produit très rapidement et atteint rapidement la fin de la conversion. C'est pourquoi les températures étudiées sont 1060°C, 1080°C et 1100°C, durant 3, 4 et 5 h afin de trouver un équilibre pour obtenir une réaction totale, durant des temps qui ne soient pas trop longs sans que cela soit trop rapide et donc mal contrôlé.

La Figure 62 présente les résultats des essais : les taux de conversion sont donnés en fonction de la température et de la durée du traitement thermique. Chaque point dans le graphique ci-après (Figure 62) représente un échantillon. Pour chaque condition de traitement, l'essai a été répété au moins deux fois. Dans cette représentation, la durée est le paramètre principal, et ce sont les températures de consigne qui sont exprimées.

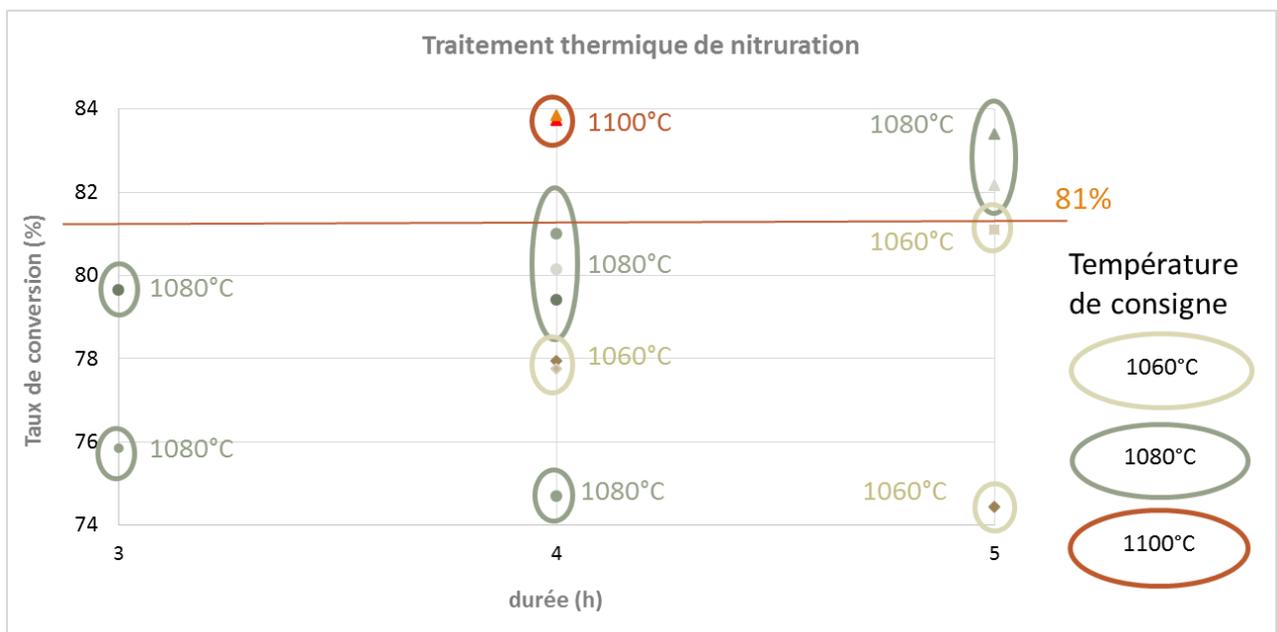


Figure 62: Taux de conversion de la réaction en fonction du traitement thermique

Il est également intéressant de regarder les résultats de la conversion en fonction de la durée, mais surtout de la température réelle du traitement, puisque la température du four change légèrement selon les essais. Une fois les taux de conversion évalués, il faut surtout vérifier la composition en phase des matrices élaborées. L'idée est ainsi de mettre en évidence les conditions exactes dans lesquelles la transition entre le composé ternaire et le composé Ni_2Si se produit. Il s'agit aussi de vérifier que la nitruration demeure complète malgré tout, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de Si libre résiduel dans la matrice. Ainsi, compte-tenu des premiers résultats obtenus, certains essais présentés dans le plan d'expériences initial n'ont pas été réalisés. Par

exemple, à 1080°C, la dérive de la réaction a déjà eu lieu au bout de 5 h et elle débute dès 4 h : le composé Ni_2Si est identifié par DRX. Cela signifie qu'un traitement à 1100°C n'est pas envisageable : la dérive a eu lieu après 4 h et il n'est pas intéressant de diminuer l'essai à 3 h car il sera de toute façon difficile de maîtriser le procédé dans ces conditions. De même, allonger la durée de l'essai à 5 h à 1100°C n'a pas de sens, puisque la sur-nitruration a déjà eu lieu après 4 h de traitement. Toujours selon le même raisonnement, les essais de 3 h n'ont finalement pas été réalisés à 1060°C : Les échantillons traités 3 h à 1080°C contiennent des traces de Si libre, ce qui signifie que la réaction est quasi-complète et qu'il ne faut pas diminuer la température, sans quoi la conversion ne sera pas maximale.

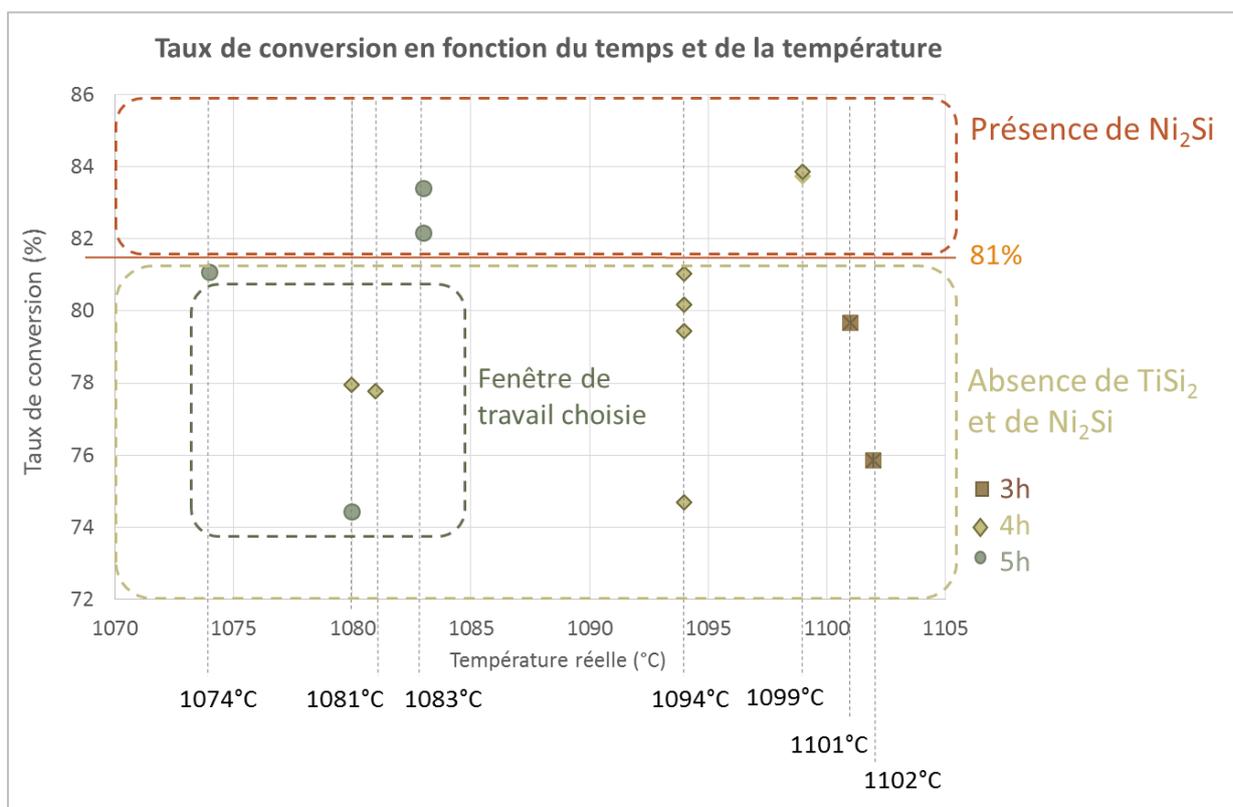


Figure 63: Taux de conversion en fonction de la durée et de la température réelle du traitement

En couplant ce graphique (Figure 63) avec les résultats d'analyse des phases obtenues, grâce à l'analyse DRX et à la quantification EDS, il est possible de mettre en évidence les conditions opératoires permettant la synthèse de la matrice voulue composée de TiN , Si_3N_4 et $Ni_4Ti_4Si_7$. Il se trouve que cette matrice est toujours obtenue pour des taux de conversion inférieurs à 81%. A partir de 81% de conversion, Ni_2Si apparaît en concurrence avec le composé ternaire. Au niveau du procédé en lui-même, la température réelle ne doit pas dépasser 1095°C lorsque le traitement dure jusqu'à 4 h. Si la durée est limitée à 3 h, il est possible d'augmenter la température jusqu'à environ 1100°C sans que cela ne pose un problème. Lorsque le

traitement dure 5 h, la température devient un paramètre très critique et la réaction semble conduire vers Ni_2Si lorsque les 1080°C sont dépassés. Selon le premier paramètre fixé, il faut choisir la condition du second paramètre qui en résulte. A noter une nouvelle fois que les taux de conversion n'atteignent jamais 100% malgré une réaction totale, du fait de la présence d'impuretés, de type MoSi_2 et de type oxydes. S'il est nécessaire de ne pas dépasser cette valeur de 81% de conversion pour éviter une dérive de la réaction, la conversion du TiSi_2 n'en demeure pas moins totale pour ce taux de conversion : il n'existe pas de TiSi_2 résiduel dans la matrice obtenue.

Un autre aspect du procédé est extrêmement important : il s'agit des rampes de montée et de descente en température, ce paramètre étant généralement déterminé par le type de tube employé pour le four. Toutes les conditions mises en place et décrites précédemment concernent le palier de la nitruration. Pourtant, le tube étant en alumine, les rampes ont été faites à $3^\circ\text{C}/\text{min}$ afin d'éviter tous chocs thermiques délétères pour le tube. Cela implique des temps longs sur les rampes, tandis que la réaction commence dès l'apparition du liquide eutectique, vers $950/960^\circ\text{C}$ (eutectique à 956°C). Afin de voir la contribution des rampes, un essai complémentaire a été réalisé : un échantillon a simplement subi la montée jusqu'à la température de consigne de 1080°C et la descente en température, ce qui correspond au cycle thermique dans le four illustré ci-dessous, grâce à l'enregistrement de la température au niveau de l'échantillon au cours de l'essai (Figure 64).

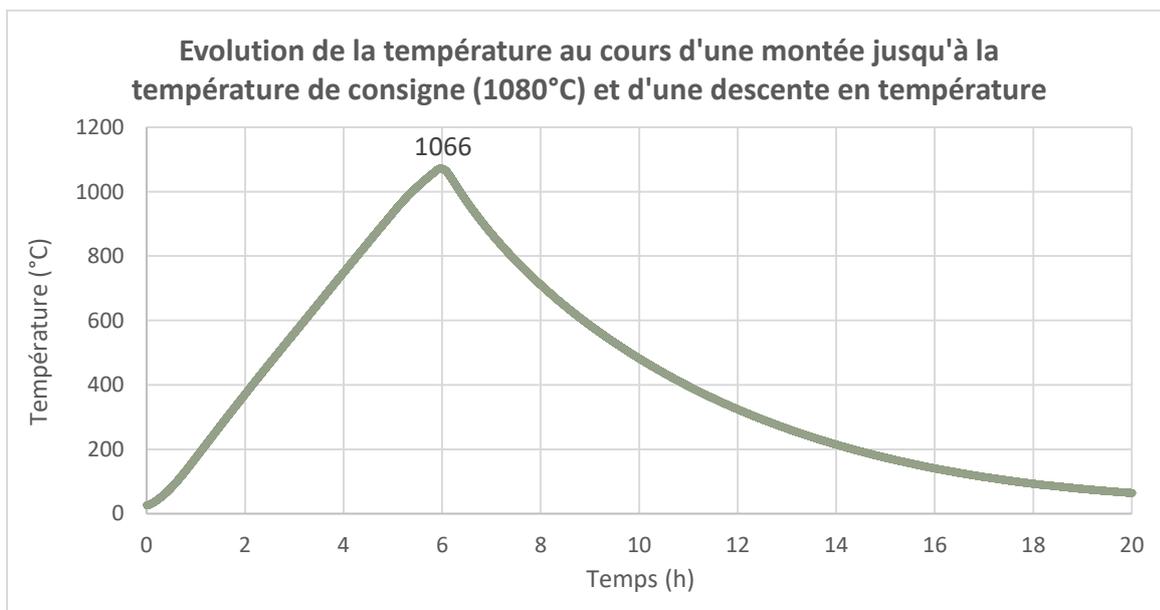


Figure 64: Cycle thermique du four au cours de la montée et de la descente en température

Le four n'ayant pas le temps de se stabiliser sur un palier, la température maximale atteinte est seulement de 1066°C. La rampe de montée dure environ 6 h, tandis que le refroidissement s'étend sur plus de 10 h du fait de l'inertie thermique du four. Sur la durée de l'essai, la durée des rampes représente la plus grande part. Surtout, le taux de conversion obtenu atteint déjà 28% durant ces seules rampes, soit 1/3 du rendement total. La nitruration se produit également durant les rampes, à partir de 950/960°C. L'effet des rampes est donc non négligeable dans la mise en place des conditions du traitement thermique. Augmenter ou diminuer la durée des rampes implique nécessairement de réajuster la durée du palier. En parallèle, la criticité de la durée est également mise en évidence par les essais menés en ATG présentés sur la Figure 65.

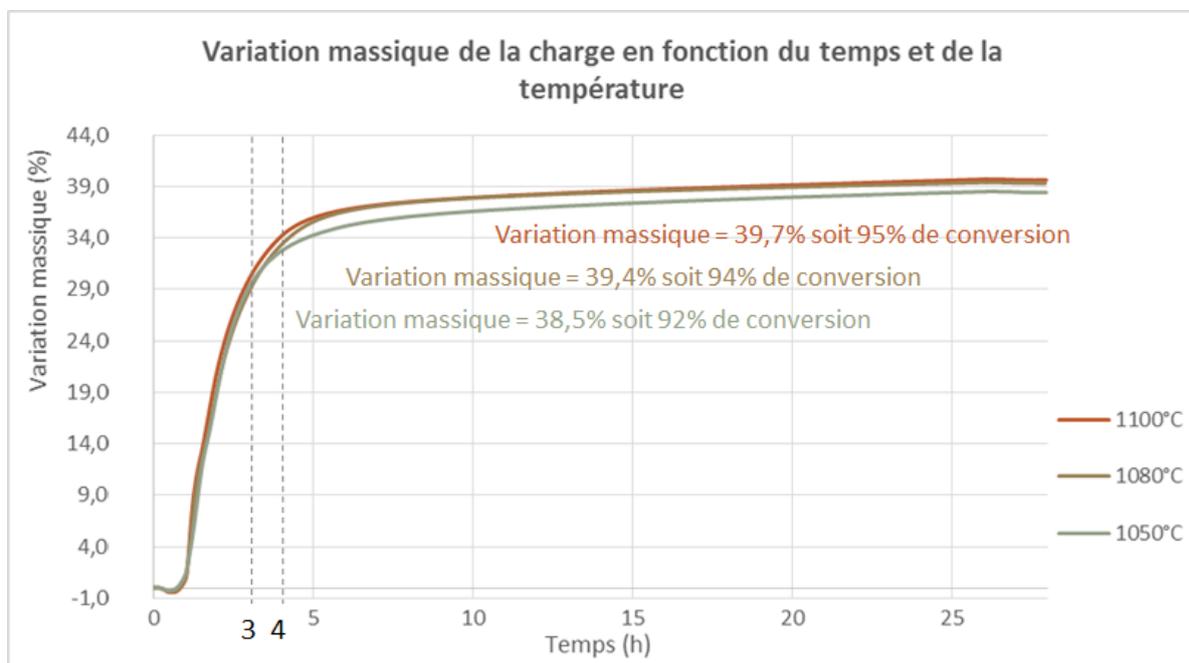


Figure 65: Variation massique au cours du temps de la charge en fonction de la température

Les courbes montrent bien que la nitruration est pratiquement complète dès 3 à 4 h de traitement. Il existe peu de différences au niveau des taux de conversion malgré une différence de température lors du traitement, bien que l'obtention de la matrice contenant le composé ternaire soit sensible à la température. Par ailleurs, il faut souligner que la poudre traitée par ATG est légèrement oxydée en surface du lit de poudre lors des traitements, ce qui justifie que les taux de conversion obtenus en ATG soient plus élevés que ceux obtenus au cours des traitements dans le four. Des essais de 1 h et 6 h ont été réalisés par ATG pour vérifier à quel moment cette oxydation intervient. Il semble que celle-ci se fasse au cours de toute la réaction puisque la poudre a été oxydée même durant ces courts essais. Cette oxydation demeure modérée car la quantité d'oxygène est faible et se limite à la surface du lit de poudre, ce qui

n'est pas gênant pour l'exploitation des données. Ces traces d'oxygène correspondent à des impuretés présentes dans le gaz qui sert à l'ATG. Il serait probablement possible de s'en affranchir en installant un piège sur la ligne de gaz en entrée du four de l'appareil. Quant à la légère perte de masse en début de courbe, elle correspond à la perte d'humidité captée par la poudre, qui se produit à environ 100°C.

Pour conclure cette partie, l'étude paramétrique menée a permis de définir une fenêtre de travail en durée et en température, comprise entre 1060°C et 1100°C, pour des durées entre 3 h et 5 h. Il est judicieux pour la suite de se placer au centre de cette fenêtre, c'est-à-dire de fixer les conditions du traitement thermique à 4 h à 1060°C. Les rampes de températures sont quant à elles fixées à 3°C/min. Pour rappel, les conditions de ce traitement sont valables pour une charge composée de 10%mol. en Ni et dont la granulométrie moyenne est de l'ordre du micron. Le cycle du traitement est schématisé ainsi (Figure 66) :

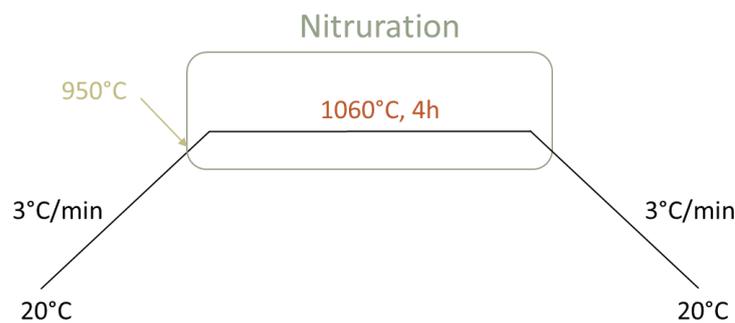


Figure 66: Cycle thermique de la nitruration

La matrice ainsi obtenue est composée des trois phases attendues : TiN, Si₃N₄ et Ni₄Ti₄Si₇, comme illustré dans la Figure 67 :

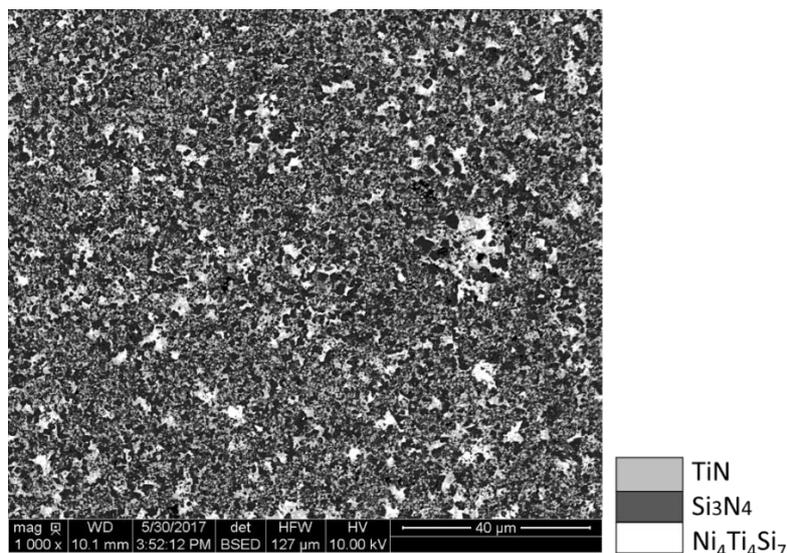


Figure 67: Matrice obtenue après 4h de traitement à 1060°C sous azote

III. Evolution de la porosité et densification

Tout l'intérêt de l'utilisation de la charge réactive réside dans son pouvoir expansif lors de sa nitruration. C'est ce gain volumique (densification et frittage) qui doit permettre d'obtenir une meilleure densité par rapport à une matrice purement réalisée à partir d'une poudre inerte et d'une résine précéramique. Il est donc important de comprendre comment évolue la porosité au cours de la transformation et de décrire le réseau poral obtenu à la fin de l'élaboration de la matrice obtenue à partir de la charge. En parallèle, la taille des échantillons est également mesurée afin de s'assurer de la stabilité dimensionnelle malgré ce phénomène d'expansion de la poudre lors de sa nitruration.

Ainsi, afin de comprendre l'évolution de la porosité au cours de la nitruration d'un compact de poudre, 3 types d'échantillons ont été préparés. Il s'agit d'obtenir des échantillons à différents stades de la nitruration : échantillon non nitruré (0% de conversion), échantillon partiellement nitruré (environ 50% de conversion) et échantillon complètement nitruré (environ 80% de conversion). Pour s'assurer par ailleurs de la répétabilité des essais, chaque type d'échantillons a été doublé. Cette étude a été faite pour le lot de poudre de granulométrie 1 μm , préparé avec la poudre TSNe2.

Chaque échantillon a ensuite été caractérisé par : DRX, MEB et analyse d'image grâce au logiciel ImageJ pour identifier les phases en présence et leur proportion et répartition, puis pycnométrie He, porosimétrie Hg et expérience d'ascension capillaire pour évaluer la porosité. Compte tenu des techniques de caractérisations employées, notamment l'expérience de Washburn, les compacts de poudre ont été préparés par pastillage afin d'obtenir des barrettes de dimension 50 mm x 5 mm x e mm avec e l'épaisseur variant de 3 à 4 mm selon la quantité de poudre introduite dans le moule. Les échantillons ainsi préparés ont également subi un traitement thermique de consolidation de 1 h à 900°C sous argon, avant d'être nitrurés. La nitruration partielle est obtenue par un traitement thermique de 1 h à 1060°C, tandis que la nitruration complète est obtenue après 4 h à 1060°C sous azote.

La porosité de l'échantillon est estimée grâce aux mesures relevées à la fois en pycnométrie He et en porosité Hg. La première méthode permet d'obtenir une valeur de densité vraie, tandis que la seconde conduit à la valeur de la densité apparente.

Puis, la relation suivante est utilisée:

$$Porosité = 1 - \frac{\text{densité apparente}}{\text{densité vraie}}$$

Cette méthode a été expliquée dans le chapitre 2. La combinaison des deux mesures conduit à une erreur relative moins élevée que l'erreur relative obtenue sur chacune d'elle. L'évolution de la porosité en fonction du taux de conversion de la nitruration est représentée dans la Figure 68 ci-dessous.

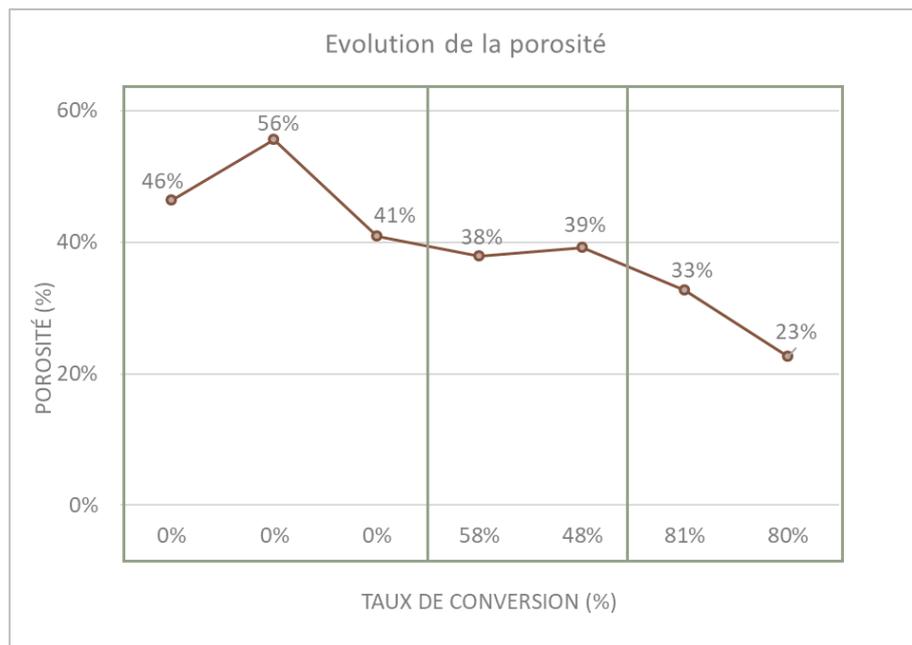


Figure 68: Evolution de la porosité en fonction du taux de conversion

En moyenne, la porosité initiale des échantillons est de l'ordre de 50%. Après nitruration partielle d'environ 50%, elle diminue d'environ 20% pour atteindre une valeur proche de 40%. Enfin, la porosité des échantillons complètement nitrurés (taux de conversion limité à 80%) diminue encore pour atteindre environ 25%. Ce sont des résultats en adéquation avec ce qui était attendu, puisque la porosité est divisée par 2 entre l'état initial et l'état final, soit une expansion de 50% de la poudre. La dispersion des valeurs est induite par la méthode de préparation des échantillons, c'est-à-dire par le pastillage.

Les essais en porosimétrie Hg et en Washburn conduisent également à d'autres valeurs physiques pour décrire la porosité : le diamètre de col d_{col} , le diamètre de cœur $d_{cœur}$ et le diamètre effectif d_{eff} . Ces méthodes ont été décrites précédemment (Chapitre 2 : Moyens, Techniques et Méthodes), seuls les résultats sont ici présentés.

Ainsi, les différentes valeurs obtenues en fonction du taux de conversion sont les suivantes (Figure 69) :

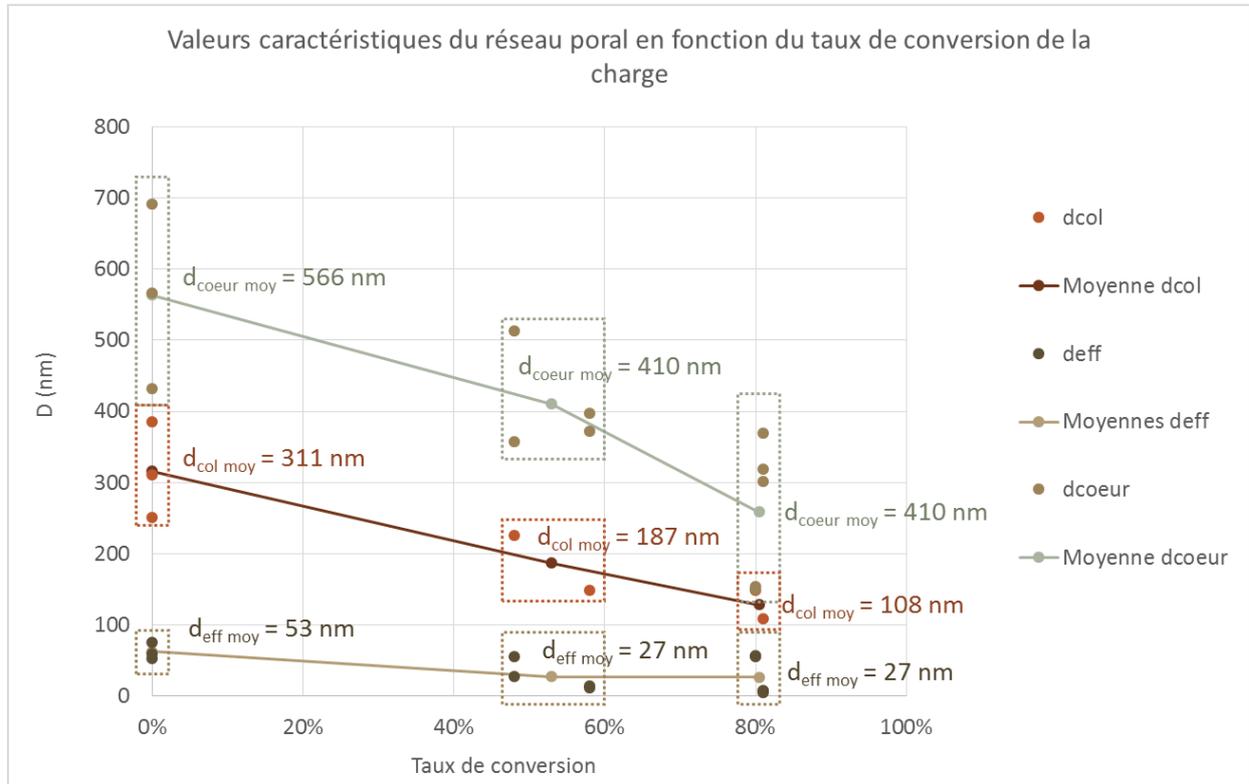


Figure 69: Evolution des valeurs de d_{col} , d_{coeur} et d_{eff} en fonction du taux de conversion

De façon prévisible, les valeurs de d_{col} , d_{eff} et d_{coeur} diminuent au cours de la nitruration. Le d_{col} passe d'environ 300 nm à 100 nm. Le d_{coeur} passe quant à lui d'environ 600 nm à 300 nm. Lors de la nitruration, le réseau poral se referme en partie, ce qui diminue toutes les dimensions qui le caractérisent. Pour autant, la taille des compacts ne varie pas ou peu. Ensuite, cela s'observe également au niveau de la distribution de la taille des pores donnée par la porosimétrie Hg (Figure 70) :

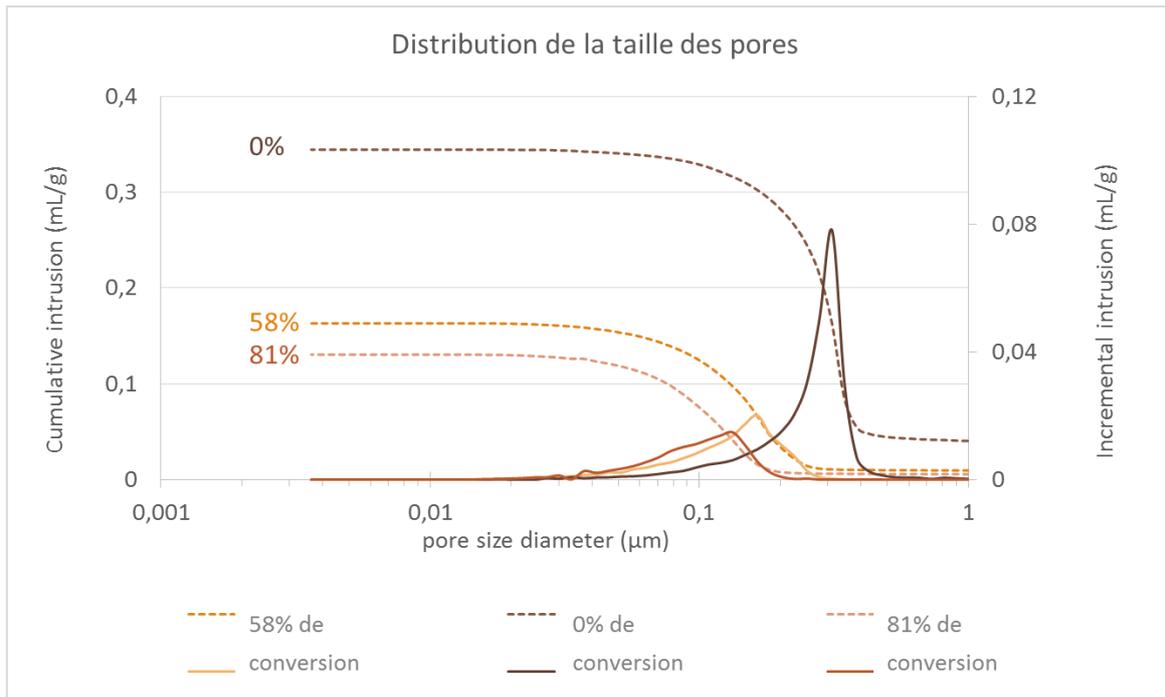


Figure 70: Distribution de la taille des pores en fonction du taux de conversion

La taille des pores initialement autour de $0,3 \mu\text{m}$ diminue et une nouvelle population se forme dont la distribution de taille de pores est légèrement plus large avec une taille de pores comprise entre $0,07 \mu\text{m}$ et $0,3 \mu\text{m}$.

En conclusion, au cours de la nitruration, l'expansion volumique des grains de poudre tend à refermer les porosités. La taille des pores diminue largement, et la porosité de l'échantillon est divisée par 2. Il n'existe pas non plus de fissures, qui auraient été identifiées comme de gros pores lors de la mesure en porosimétrie à Hg.

Il est également important d'identifier les phases afin de comprendre le mécanisme de fermeture de la porosité lors de la formation des nouvelles phases nitrurées.

Afin d'identifier les phases en présence, des analyses par DRX et des quantifications EDS au MEB ont été effectuées. La cinétique et le mécanisme de formation des phases ont déjà été étudiés auparavant : pour une nitruration partielle, la phase TiN est déjà formée, bien qu'elle soit difficilement visible sur les clichés, et du Si libre subsiste, la nitruration du Si en Si_3N_4 étant plus lente. A cœur du grain, la phase ternaire se forme. Une fois la nitruration complète, la phase Si_3N_4 est formée, et les grains de TiN ont également grossi. Des analyses par ImageJ sont utiles pour mettre en évidence ce mécanisme (Figure 71).

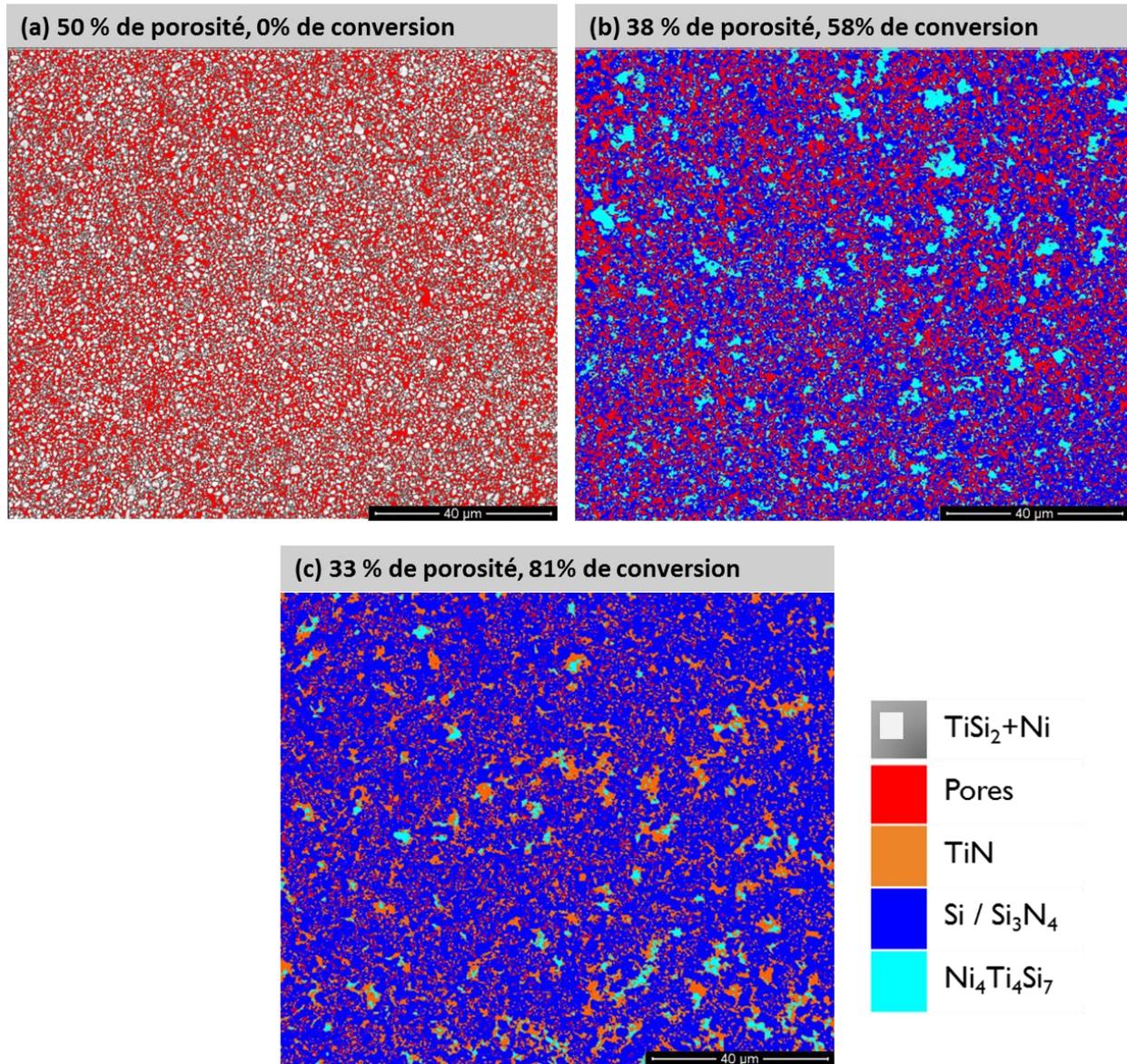


Figure 71: Analyse ImageJ, grossissement x1000 ((a) conversion 0%, (b) conversion 58%, (c) conversion 81%)

Dans le cliché pris sur l'échantillon partiellement nitruré, les grains de TiN sont peu visibles, pour un grossissement peu élevé, car de petites tailles. Ils sont pourtant bien existants puisqu'ils représentent environ 18% du volume de l'échantillon. Les analyses DRX complètent l'identification des phases et corroborent la présence du TiN et du Si libre aux dépens du Si_3N_4 , présent malgré tout mais en plus faible quantité. C'est pourquoi dans la légende, la phase en bleu est décrite comme un mélange Si_3N_4 et Si. Le diffractogramme est donné ci-après (Figure 72).

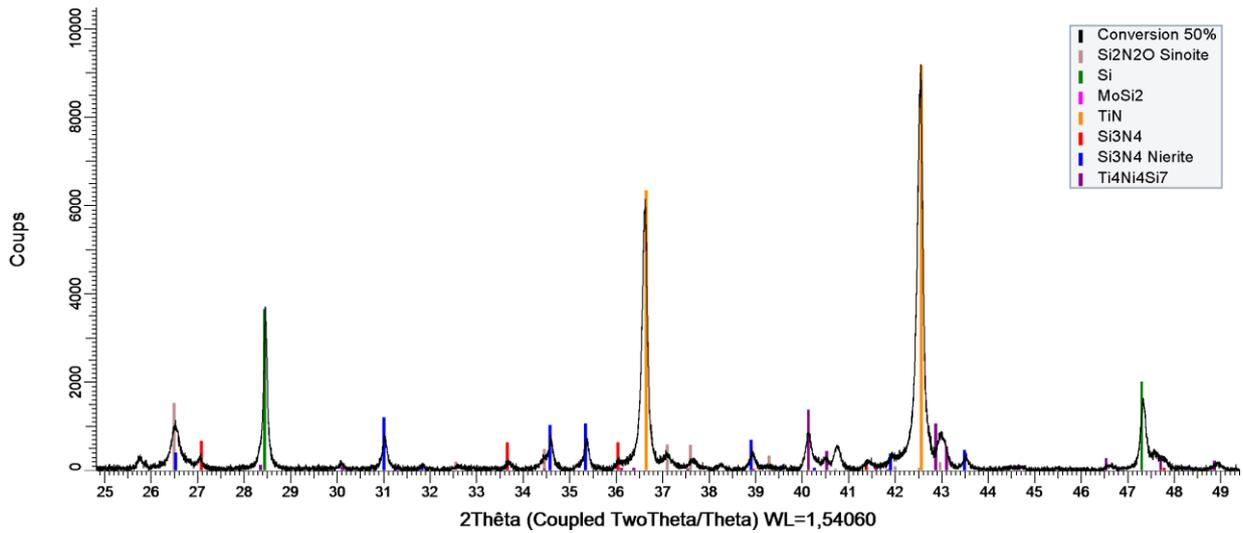


Figure 72: Diffractogramme de la matrice nitrurée à 50%

La diminution de la porosité est bien visible selon le taux de conversion de la nitruration. L'ordre de formation des phases est plus facile à voir à un grossissement plus élevé, dans les clichés ci-dessous (Figure 73). A noter également que la porosité initiale tend bien à se fermer au cours de la nitruration, et qu'aucune nouvelle porosité fermée ne se crée lors de la formation des nouvelles phases. Les porosités sont toujours en périphérie du grain.

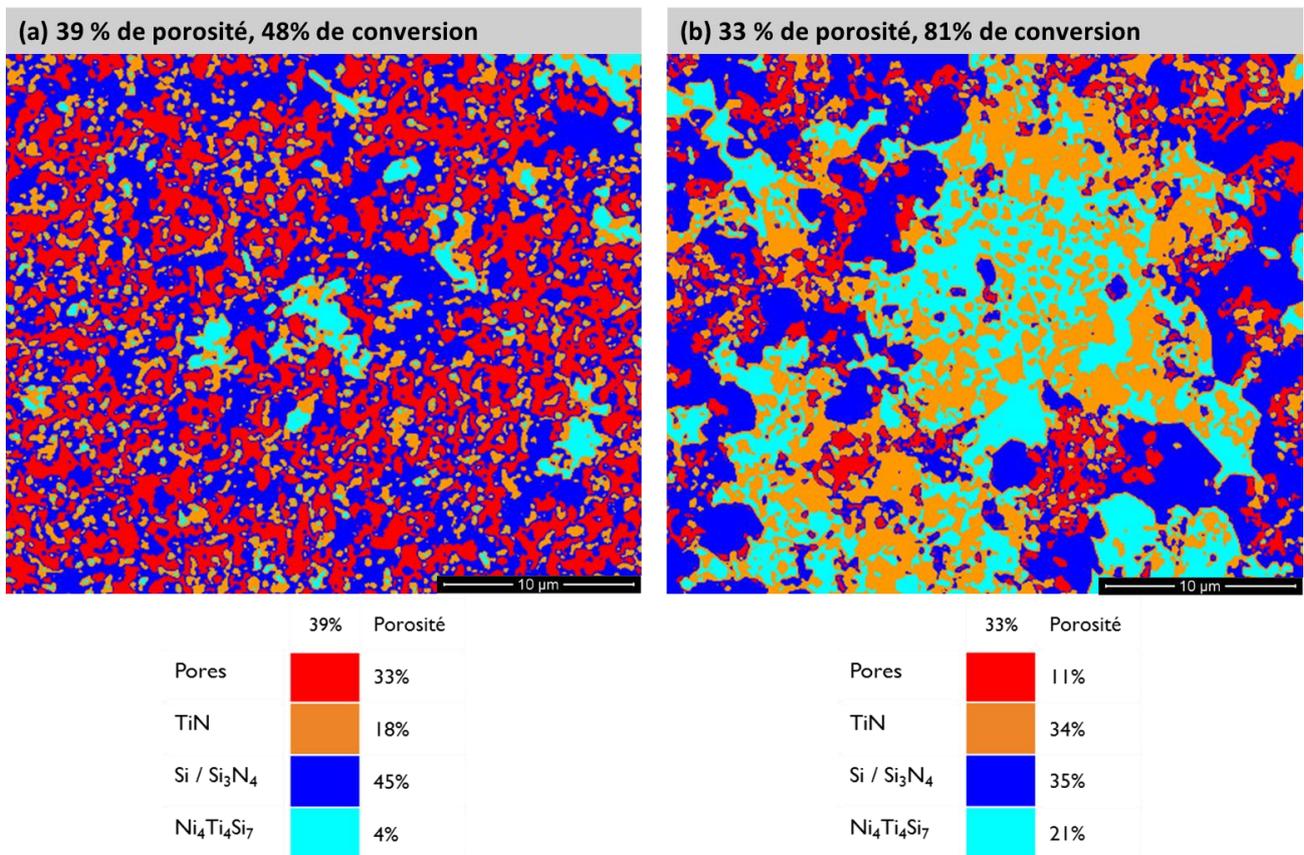


Figure 73: Analyse ImageJ, grossissement x4000 ((a) conversion 58%, (c) conversion 81%)

Pour conclure, la nitruration de la charge permet bien de diminuer considérablement la porosité au sein de la matrice formée. Par ailleurs, l'évolution du réseau poral est favorable à l'association avec une résine précéramique, puisque lors de l'expansion, la porosité existante est réduite, et de la porosité fermée ne se crée pas au sein des grains. Cela signifie que toute l'expansion volumique de la charge devrait réduire la porosité créée par le retrait volumique de la résine, sans que de nouveaux pores ne se créent dans les grains de la poudre.

Conclusion partielle

Dans ce chapitre de thèse, la nitruration de la charge $\text{TiSi}_2 + \text{Ni}$ a été examinée en tenant compte des paramètres influant sur le taux de conversion et sur les phases formées dans la matrice finale. Tous les paramètres mis en jeu ont auparavant été évalués afin de vérifier qu'il était possible de s'en affranchir dans les conditions de l'élaboration. C'est ainsi qu'il a été démontré que les impuretés présentes dans la poudre commerciale TiSi_2 ou encore l'exothermicité de la réaction n'influent pas de façon conséquente au cours de la synthèse de la matrice céramique. En revanche, une attention particulière doit être portée à la température du traitement thermique et à sa durée, ainsi qu'au cycle de montée/descente en température, du fait d'une grande sensibilité de la réaction à ses paramètres. Cela passe notamment par l'utilisation d'un dispositif approprié, c'est-à-dire permettant de contrôler parfaitement les conditions d'élaboration. Les conditions retenues à l'issue de cette étude sont les suivantes : une nitruration complète est obtenue après un traitement de 4 h à 1060°C , avec des rampes de montée et de descente en température de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Dans ces conditions, la réaction est totale, la porosité est diminuée de 50% et la matrice est composée de 66% vol. de Si_3N_4 , 26% vol. de TiN et 8% vol. de $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$.

Enfin, l'évolution de la porosité a été observée au cours de la nitruration : la porosité, déjà existante avant réaction, se referme au cours de la nitruration sans variation dimensionnelle. Aucune nouvelle porosité n'est générée au niveau du cœur des grains. Les mesures de porosité ne permettent toutefois d'évaluer que la porosité ouverte, le processus de fermeture des pores peut évidemment conduire à une porosité fermée dont la valeur reste inconnue malgré les mesures.

Il s'agit désormais d'examiner la combinaison de la charge et de la résine précéramique selon le procédé Peter Greil complet.

CHAPITRE 4 : SYSTEME CHARGE-RESINE

I.	Mise en œuvre d'une résine précéramique précurseur de Si_3N_4 (Durazane 1800).....	118
1.	Caractéristiques de la résine Durazane 1800.....	118
2.	Pyrolyse modèle de la résine : pyrolyse au sein d'un cru de charge non réactive à l'azote (TiN) ..	121
3.	Combinaison de la résine avec la charge réactive TiSi_2+Ni	126
3.1.	Pyrolyse de la résine et nitruration de la charge.....	126
3.2.	Accès du gaz jusqu'au cœur de l'échantillon durant la nitruration.....	128
3.3.	Interactions du nickel avec la résine	135
II.	Formation du TiN.....	138
1.	Atmosphère de pyrolyse	138
III.	Perspectives	141
1.	Utilisation d'une autre résine précéramique	141
2.	Nitruration sous ammoniac.....	142
3.	Poudre core-shell TiSi_2/Ni	143
	Conclusion partielle.....	144

Ce chapitre 4 porte sur l'étude de la mise en œuvre de la résine précéramique retenue pour ces travaux, à savoir la résine polysilazane, fournie sous le nom Durazane 1800 par Merck. L'objectif est de réaliser un cycle complet de type « Peter Greil », c'est-à-dire d'associer la résine à la charge réactive décrite précédemment, de façon à compenser le retrait issu de la pyrolyse par l'expansion volumique qui survient lors de la nitruration, pour former les phases nitrures en un seul traitement thermique. Cette association vise à générer un matériau relativement dense avec une porosité inférieure à 10%. Sachant que la porosité des préformes est d'environ 40%, l'injection de la charge réactive permet de réduire la porosité du matériau de 50%. La préforme imprégnée de poudre possède donc un taux de porosité d'environ 20%. Cette porosité ouverte sera intégralement remplie par la résine liquide imprégnée sous vide. Avec l'expansion volumique issue de la nitruration, la poudre introduite gagnera 50% de son volume initiale. Ainsi, la résine devrait permettre de diminuer encore davantage la porosité finale, afin d'atteindre l'objectif d'une porosité globale du composite inférieure à 10%. La partie suivante porte donc sur l'étude de cette résine, afin d'évaluer la porosité qu'il sera possible d'atteindre expérimentalement en associant la résine à la charge.

I. Mise en œuvre d'une résine précéramique précurseur de Si_3N_4 (Durazane 1800)

1. Caractéristiques de la résine Durazane 1800

La résine Durazane 1800 commercialisée par Merck, est une résine précéramique de type polyvinylsilazane génératrice de nitrure de silicium Si_3N_4 . Sa formule chimique, déjà présentée dans le premier chapitre de ce mémoire est rappelée ci-après (Figure 74).

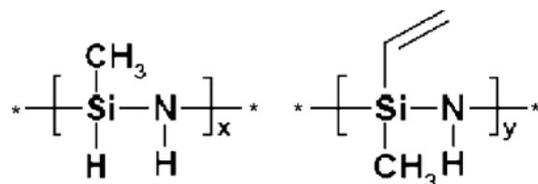


Figure 74: Formule chimique du polyvinylsilazane Durazane 1800

Les caractéristiques de la résine sont données dans le tableau suivant (Tableau 15):

<i>Caractéristiques</i>	<i>Polyvinylsilazane (Durazane 1800)</i>
<i>Masse volumique</i>	1,0 g/cm ³
<i>Apparence</i>	Liquide incolore ou jaune pâle
<i>Viscosité</i>	20 à 50 cps
<i>Point d'éclair</i>	16,5°C
<i>Solubilité</i>	Hexane, THF, acétone, toluène / insoluble dans l'eau (et réactive)
<i>Température de réticulation</i>	175 à 200°C

Tableau 15: Propriétés de la résine Durazane 1800 (source : fiche fournisseur Merck)

La faible viscosité de la résine et son mouillage sur de nombreux substrats sont avantageux pour son utilisation dans des procédés de type infiltration, tels que le Resin Transfer Molding (RTM). Cependant, la résine Durazane 1800 est sensible à l'humidité et à la présence d'oxygène, ce qui implique de la manipuler au maximum sous atmosphère neutre et sèche. Pour se placer dans de telles conditions, l'ouverture des bouteilles et les imprégnations de résine ont lieu dans une boîte à gant maintenue sous azote.

Une fois les crus de poudre imprégnés par cette résine, ils sont rapidement transférés dans le four tubulaire afin d'être replacés à nouveau sous azote puis traités thermiquement. Le polysilazane employé présente des fonctions vinyliques activables thermiquement à 180-200°C sans ajout d'un amorceur radicalaire et à plus basse température en présence d'un amorceur de type peroxyde. Lors de sa céramisation, le produit obtenu est amorphe entre 850°C et 1600°C, et les cristaux de α -SiC, β -SiC (minoritaires) et α -Si₃N₄ sont obtenus entre 1600°C et 2000°C. Une fois complètement céramisé, le produit est stable sous azote à P_{atm} à des températures allant jusqu'à 1800°C.

Afin de limiter les pertes volatiles lors de la pyrolyse, ce qui correspond à la volatilisation des oligomères de faible masse molaire, et donc d'augmenter le rendement volumique de la résine, une étape intermédiaire est effectuée à 125°C sous azote. Cette étape permet de solidifier et densifier la résine. A cette température, les réactions de transamination n'ont pas encore lieu et il n'y a donc pas de dégagement d'ammoniac. En augmentant la température jusqu'à 220°C, l'évaporation des oligomères se poursuit, puis de 200°C à 500°C, l'ammoniac et le dihydrogène issus des réactions de déshydrogénation et de transamination sont émis. La minéralisation, au cours de laquelle le méthane, l'hydrogène et de petites quantités d'hydrocarbures sont libérés, se produit enfin entre 750°C et 1000°C (Nguyen, 2011).

Cette dernière étape ne représente qu'une faible perte de masse, ainsi donc qu'une faible perte de volume. Etant donné qu'il est souhaité dans un premier temps d'observer le résidu céramique sans que celui-ci soit nécessairement pyrolysé entièrement, le traitement thermique établi est schématisé ci-après (Figure 75). Il n'est pas souhaitable de traiter à plus haute température dans un premier temps car il est préférable de dissocier la réticulation et la pyrolyse de la résine du palier de nitruration. Par conséquent, la résine est traitée de façon à atteindre son état solide et son volume final sans atteindre la température à laquelle la nitruration démarre.

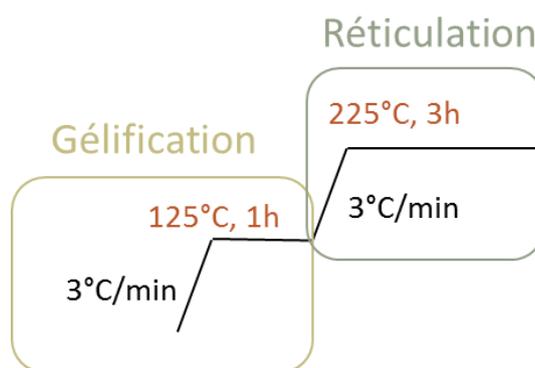


Figure 75: Schéma du cycle thermique pour la résine Durazane 1800

Après réticulation à 225°C, le résidu obtenu est illustré sur la Figure 76.

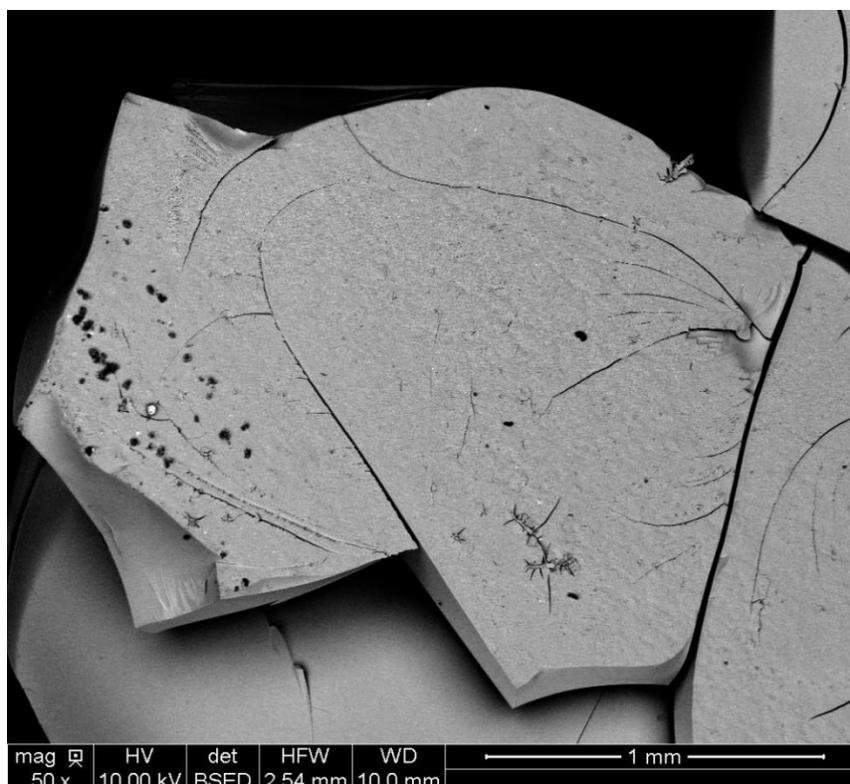


Figure 76: Cliché MEB du résidu issu de la réticulation de la résine Durazane 1800

Le résidu céramique obtenu est monophasé, et présente des fissures de retrait. Cette céramique est amorphe après réticulation à 225°C. La composition a été obtenue par une analyse chimique élémentaire (EDS). Les résultats sont donnés dans le Tableau 16 :

<i>Elément</i>	<i>% massique</i>	<i>% atomique</i>
<i>Si</i>	53%	35% ($\pm 1\%$)
<i>N</i>	29 %	39% ($\pm 5\%$)
<i>C</i>	14 %	22% ($\pm 5\%$)
<i>O</i>	3%	4% ($\pm 5\%$)

Tableau 16: Composition élémentaire du résidu céramique de la résine Durazane 1800 après réticulation

Les éléments détectés et leurs proportions sont assez cohérents avec ce qui est attendu : Le résidu n'est pas purement du Si_3N_4 car le carbone et l'oxygène contenu dans la résine ne sont pas complètement volatilisés. Cependant, la composition atomique mesurée en EDS de 43% de Si et de 57% en N de Si_3N_4 est assez proche de ce qui est obtenu expérimentalement: 48% pour Si et 52% pour N. D'autant plus que la précision en EDS varie entre 1% et 5% selon que les éléments sont lourds ou légers.

2. *Pyrolyse modèle de la résine : pyrolyse au sein d'un cru de charge non réactive à l'azote (TiN)*

Dans un premier temps, l'objectif est d'évaluer le rendement volumique et massique de la résine précéramique Durazane 1800 dans un réseau poral semblable à celui d'un compact de poudre élaboré par APS. Afin de n'évaluer que la contribution de la résine dans l'évolution de la porosité, des échantillons modèles type TiN ont été préparés. En effet, le TiN étant stable sous azote dans les conditions de pyrolyse de la résine, les variations mesurées ne sont induites que par les évolutions inhérentes à la résine lors du traitement thermique. Les échantillons préparés sont des barrettes de 50 mm \times 5 mm \times 3 mm préparées à partir de poudre de TiN de granulométrie 1 μm , consolidées 1 h à 1500°C sous azote. Ces échantillons sont ensuite imprégnés sous vide de résine. L'imprégnation est schématisée dans la Figure 77.

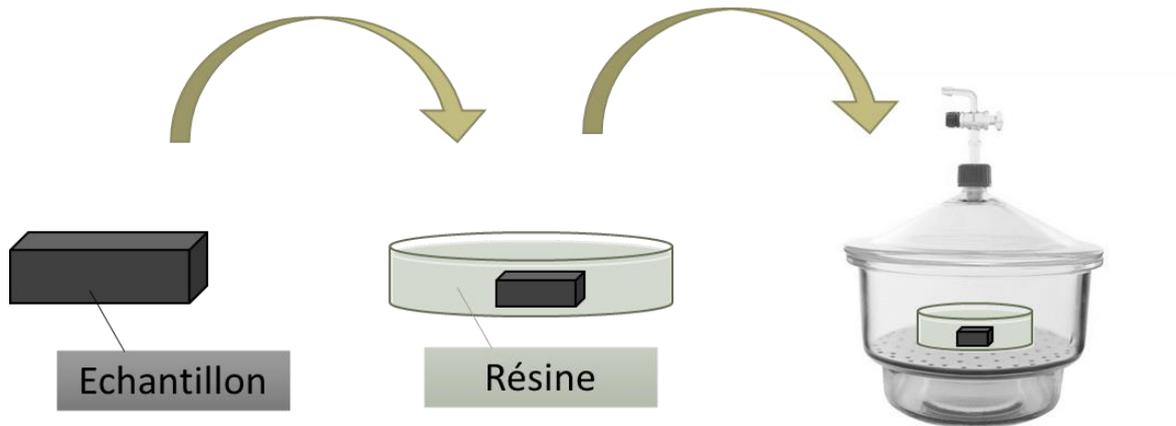


Figure 77: Schéma de l'imprégnation sous vide

Connaissant la masse de résine prise après imprégnation et connaissant la densité de celle-ci, il semble que la quantité de résine introduite soit supérieure à ce qu'il faudrait pour au moins remplir complètement l'échantillon. Cela s'explique par le fait que de la résine nappe aussi la surface du compact imprégné, puisque lors de l'imprégnation, l'échantillon est entièrement immergé dans la résine. Il est alors tout à fait envisageable que l'échantillon soit totalement rempli de résine après imprégnation.

Ensuite, ils sont traités thermiquement selon le cycle suivant (Figure 78) :

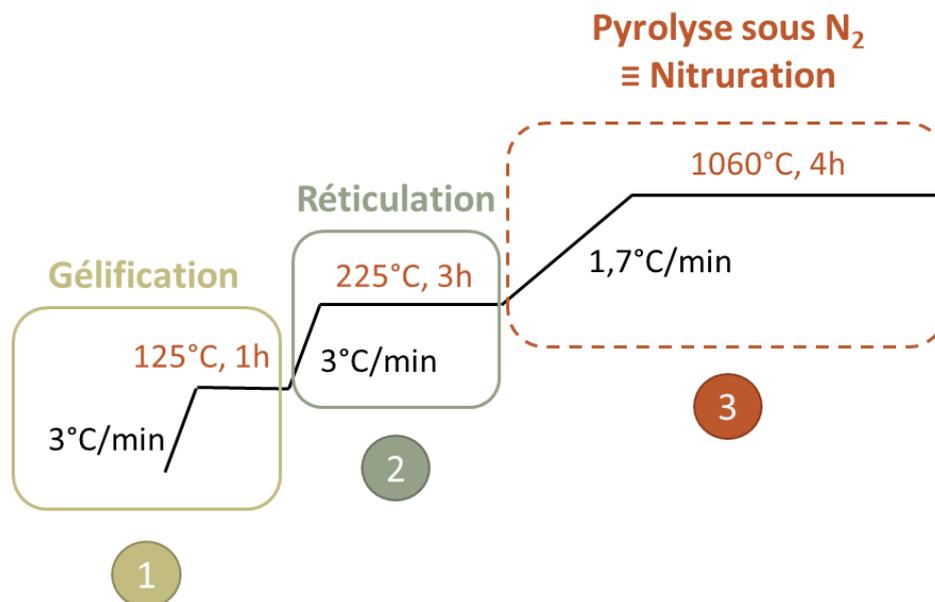


Figure 78: Cycle de traitement thermique

Des échantillons ont subi uniquement les deux premières étapes de gélification et de réticulation d'une part, puis d'autres ont subi le cycle complet avec un palier de 4 h à 1060°C correspondant à ce que devrait subir la résine dans les compacts de poudre lorsque la pyrolyse

et la nitruration seront combinées. Les analyses DRX et les quantifications EDS sont utilisées pour déterminer les phases formées, la pycnométrie He, la porosimétrie Hg et l'expérience d'ascension capillaire servent à déterminer l'évolution de la porosité liée à la réticulation de la résine. Si l'expérience d'ascension capillaire permet d'obtenir des données exploitables pour les échantillons sans résine, ce n'est pas le cas une fois que l'échantillon a été imprégné et réticulé : les variations de masse mesurées lors des essais sont extrêmement faibles. Du fait du procédé d'imprégnation au cours duquel l'échantillon est entièrement immergé dans la résine, une gangue de résine solidifiée est formée à la surface de l'échantillon après réticulation. C'est cette gangue qui diminue considérablement la perméabilité à la surface de l'échantillon. Cela ne justifie toutefois pas complètement le fait que le solvant ne parvienne pas à monter durant les essais d'ascension capillaire : Le solvant ne parvient pas non plus à monter même lorsque l'extrémité de l'échantillon est polie pour s'affranchir de cette gangue. La porosité interne est elle aussi modifiée par la présence de la résine, les pores plus à cœur semblent également en partie obstrués, ce qui empêche une nouvelle fois la montée capillaire. Les mesures de pycnométrie He et de porosimétrie Hg sont toutefois exploitables afin d'observer l'évolution de la porosité. Il a été choisi de suivre l'évolution de la porosité sans tenir compte de l'évolution massique : d'une part, la masse de résine imprégnée est supérieure à la masse nécessaire pour uniquement combler la porosité puisqu'un excédent de résine revêt la surface du cru ; d'autre part, le gain massique à la fin du cycle demeure faible malgré la quantité de résine introduite. Les résultats concernant l'évolution de la porosité sont représentés dans la figure ci-dessous (Figure 79).

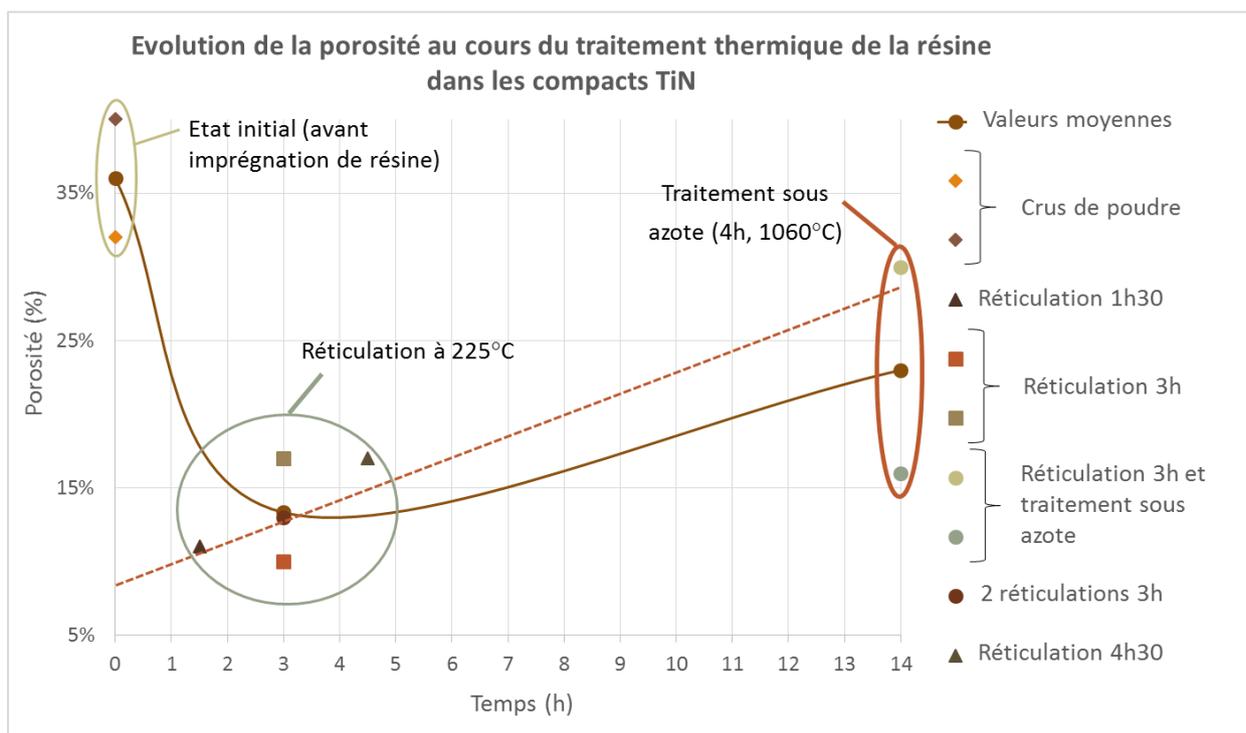


Figure 79: Evolution de la porosité du compact au cours du traitement thermique complet du cycle Peter Greil

La porosité initiale du compact de TiN, proche de 35% diminue fortement à la suite de l'imprégnation et la réticulation de la résine jusqu'à 225°C, tombant entre 10 et 15%, soit un rendement volumique d'environ 60%. De façon prévisible, lorsque le cycle se prolonge jusqu'au palier à 1060°C, la porosité augmente à nouveau. En effet, le résidu céramique obtenu à 225°C n'est pas stable, et des espèces sont générées lorsque le cycle se poursuit au-delà du palier à 225°C, et ce jusqu'à environ 800°C. Deux essais viennent corroborer ce phénomène, puisque pour un temps de réticulation plus court, 1h30, la porosité est encore plus faible que la valeur moyenne obtenue pour 3 h. Lorsque la durée de réticulation est allongée à 4h30, la porosité baisse moins également. Il est toutefois probable que la pyrolyse s'achève durant la montée en température jusqu'au palier à 1060°C. Pour le cycle complet, la porosité finale est d'environ 25%, soit un rendement volumique d'environ 28%. Ce rendement est en adéquation avec les résultats attendus selon la littérature (Nguyen, 2011).

Par ailleurs, si la variation de la porosité causée par la présence du résidu céramique est bien visible, ce résidu est difficile à observer et à analyser. Les clichés de la Figure 80 représentent un échantillon brut, sans résine (Figure 80 (a)), et un échantillon ayant subi une imprégnation et une pyrolyse de résine (Figure 80 (b)).

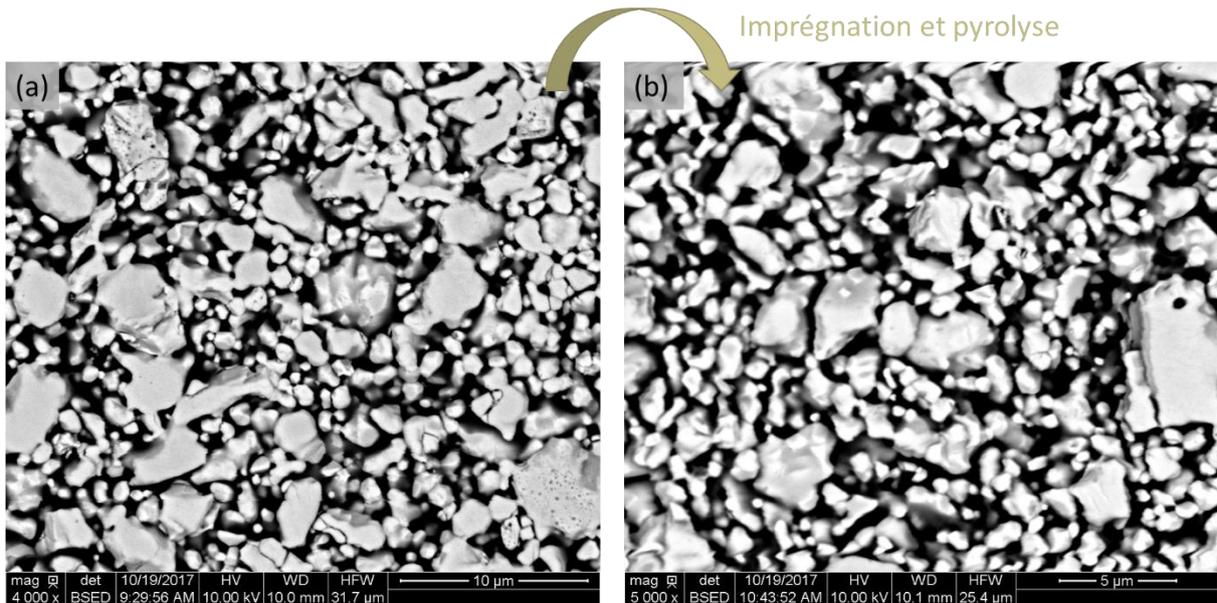


Figure 80: Clichés MEB d'un compact TiN avant et après imprégnation/pyrolyse

La différence entre les deux échantillons est peu visible malgré l'observation au MEB. Il est possible de discerner des zones légèrement plus foncées à la surface des grains ce qui laisserait entendre que le résidu céramique revêt les grains de poudre TiN. Lors des pointés EDS, des traces de Si (à peine 5%) sont notamment détectées à la surface de ces grains, ce qui tend à confirmer cette hypothèse. Les analyses DRX ne donnent pas beaucoup plus d'indications pour analyser le résidu céramique : seul le TiN de la poudre apparaît. Cela s'explique toutefois assez simplement puisque le résidu ayant atteint au maximum la température de 1060°C lors du cycle de traitement thermique, il se trouve encore sous forme amorphe. La cristallisation du résidu se produit au-delà de 1500°C.

Malgré les difficultés à analyser la composition du résidu céramique lorsqu'il se trouve formé au sein d'un milieu poreux tel que les compacts de TiN, les essais ont été poursuivis en essayant d'associer cette fois la résine avec un compact de poudre préparé avec la charge réactive. En supposant que les rendements volumiques respectifs des deux étapes, pyrolyse et nitruration, soient conservés après un traitement thermique complet la porosité résiduelle attendue est d'environ 15%, comme expliqué en introduction de cette étude.

3. Combinaison de la résine avec la charge réactive $TiSi_2+Ni$

3.1. Pyrolyse de la résine et nitruration de la charge

Des compacts de poudre ($TiSi_2+Ni$) ont été préparés par APS puis consolidés par un traitement thermique de 1h à $900^{\circ}C$ sous argon. Cette étape de consolidation est nécessaire d'une part pour pouvoir manipuler et découper les échantillons dans le cru, mais aussi pour éviter la dislocation de l'échantillon lors de l'imprégnation de la résine. Ils sont donc ensuite imprégnés sous vide de résine puis pyrolysés (jusqu'à $225^{\circ}C$) ou bien pyrolysés puis nitrurés jusqu'à $1060^{\circ}C$ selon le traitement thermique décrit précédemment.

L'évolution de la porosité des échantillons selon le traitement thermique est indiquée sur la suivante (Figure 81) :

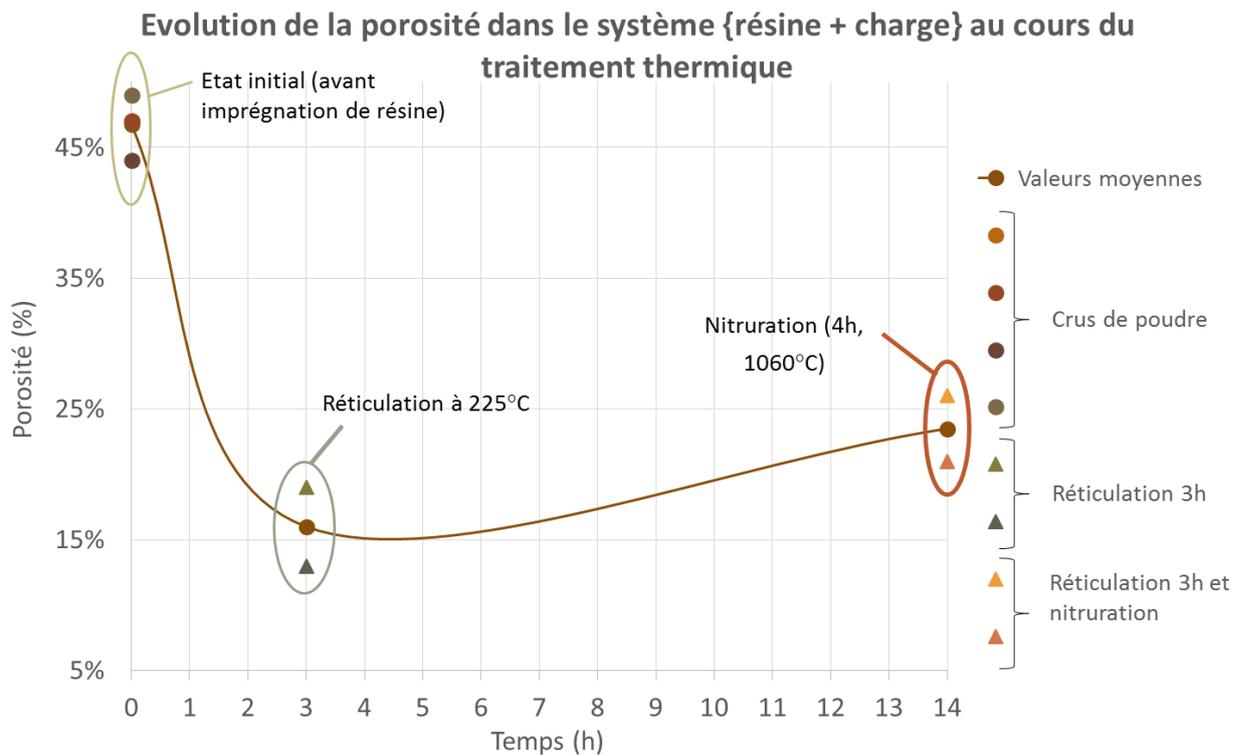


Figure 81: Evolution de la porosité du compact de charge imprégné de résine au cours du traitement thermique

La porosité initiale des échantillons est un peu plus élevée que pour les échantillons modèles type TiN , avec des valeurs d'environ 45%. Lors de la pyrolyse, la diminution de la porosité est identique à celle trouvée précédemment : seule la résine peut réagir à $225^{\circ}C$, la nitruration ne débutant pas avant $960^{\circ}C$, température à laquelle se forme le liquide eutectique. Cependant, une fois le cycle complet achevé, avec l'étape de nitruration de la poudre, la porosité résiduelle est du même ordre de grandeur que celle qui est obtenue sans nitruration du compact.

Le rendement volumique de la poudre semble donc très faible, du fait de la présence de résine. En effet, en l'absence de résine, le gain volumique lors de la nitruration la charge est de l'ordre de 50%, ce qui aurait dû permettre d'atteindre une porosité finale d'environ 15%. Or, la porosité initiale est en moyenne de 45%, et atteint environ 25% après pyrolyse de la résine. Ainsi, en ajoutant l'effet de la charge, cette porosité est divisée par deux, ce qui permettrait d'atteindre au mieux une valeur proche de 12% de porosité résiduelle finale.

De plus, la résine, bien qu'efficace pour réduire la porosité, représente très peu en masse une fois convertie. La variation massique de l'échantillon peut pratiquement être considérée comme la seule variation massique de la poudre. Or, lorsque le taux de conversion de la nitruration est calculé à partir de cette variation massique, il atteint tout juste 35%, contre 80% dans ces conditions de nitruration en l'absence de résine. Le résidu formé représente très peu de matière et pourtant, il influence considérablement les essais. La nitruration est très altérée par la présence de la résine et est incomplète. Les analyses DRX et les quantifications EDS (Figure 82) confirment ce fait, la présence de Si libre étant très importante, et Si_3N_4 étant absent de la composition de la matrice finale.

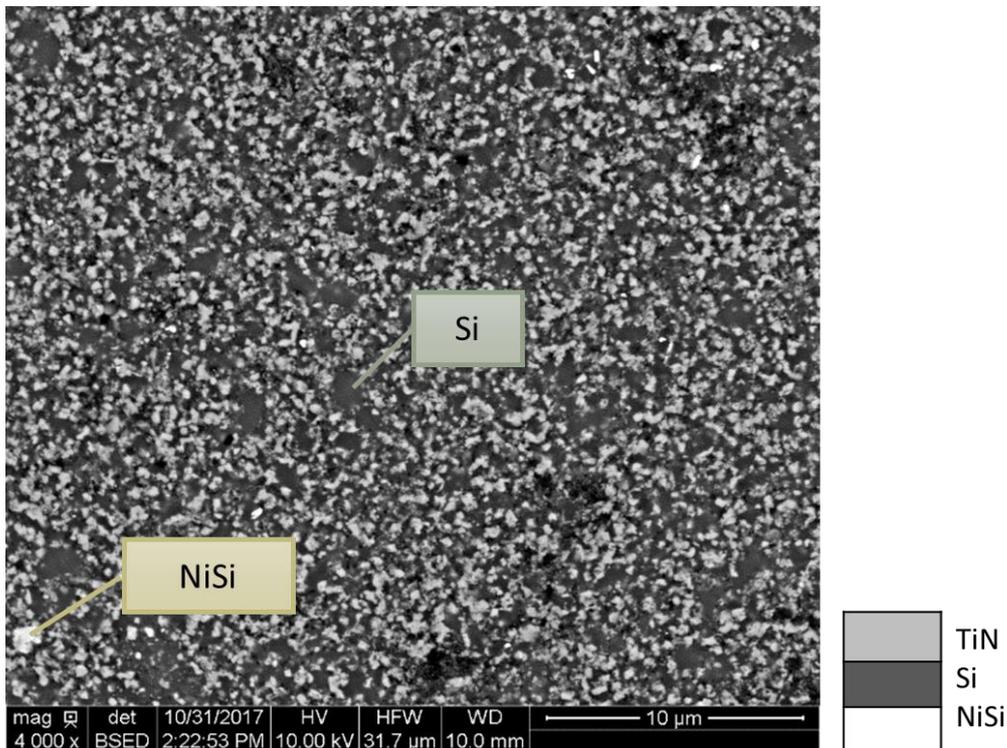


Figure 82: Clichés MEB de la matrice imprégnée de résine, pyrolysée et nitrurée

De plus, et de manière surprenante, le composé ternaire n'est pas formé, et le composé NiSi est détecté. La présence du NiSi est difficile à expliquer, car il apparait en temps normal lorsque la nitruration est trop poussée, or, ici, la nitruration est très partielle.

Afin d'essayer d'améliorer la conversion de la charge, de nouveaux essais ont été faits en essayant d'augmenter le temps et la température de la nitruration. Un premier essai a été mené avec un palier de nitruration de 5 h à 1080°C : Aucune amélioration n'a été constatée. Un second essai a donc été fait en augmentant encore davantage la durée du palier, c'est-à-dire en faisant un palier de 10 h à 1080°C. Une nouvelle fois, la nitruration reste incomplète, le taux de conversion atteignant tout juste 46%. Les observations en DRX et au MEB sont inchangées également : la présence de Si libre et de NiSi est toujours constatée.

Il s'agit désormais de compléter ces essais afin de comprendre pourquoi la nitruration est partielle lors de l'ajout de la résine. D'abord, la résine pyrolysée semble former une couche à la surface de l'échantillon qui pourrait former une barrière empêchant l'accès du gaz jusqu'à la poudre lors du palier de nitruration. Il faut donc vérifier que la nitruration n'est pas partielle du fait d'un apport insuffisant en azote lors de la réaction, causé par la formation d'une barrière imperméable constituée du résidu céramique de la résine.

3.2. Accès du gaz jusqu'au cœur de l'échantillon durant la nitruration

La première vérification faite concerne l'homogénéité de la matrice. Bien que la nitruration soit partielle, elle se produit malgré tout : dans l'hypothèse où le gaz accèderait mal au cœur de l'échantillon à cause de la gangue créée par le résidu de la résine, une différence doit être visible entre le cœur de l'échantillon et sa surface, en contact plus rapproché avec le gaz. Si les observations entre le cœur et la surface ne semblent pas concluantes, une légère différence semble visible au niveau des fissures, apparues lors de l'APS, et le reste de la matrice (Figure 83) :

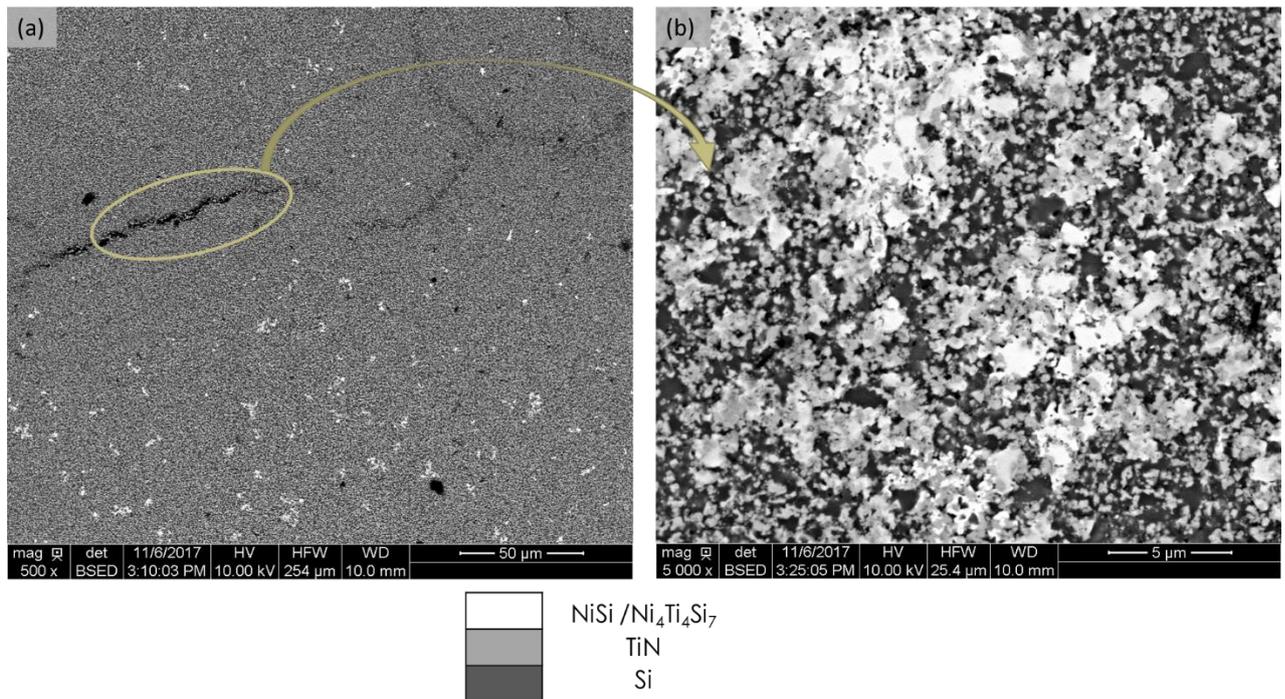


Figure 83: Clichés MEB de la matrice résine-poudre pyrolysée et nitrurée, au niveau des fissures existantes

Au niveau de la fissure, les pointés EDS mettent en évidence une teneur en azote plus élevée que dans le reste de la matrice, y compris au niveau de la phase très riche en silicium. De plus, le composé ternaire est partiellement présent, même si le composé NiSi est aussi présent. Ces observations semblent indiquer que l'hypothèse d'un mauvais accès du gaz pourrait être la cause de la nitruration partielle.

Afin de comprendre si la nitruration partielle provient d'un apport insuffisant en azote, le tout premier essai a pour but d'évaluer l'influence de la volatilisation de certaines espèces au cours de la pyrolyse. Des espèces se volatilisent au cours de la pyrolyse de la résine et cette volatilisation se poursuit au moins jusqu'à 800°C. C'est notamment ce que montrent les analyses présentées dans les travaux de Nguyen (Nguyen, 2011), reproduites dans la Figure 84. Les différentes réactions qui ont lieu et qui génèrent ces pertes de masse ont déjà été présentées lors de la description de la résine au début de ce chapitre.

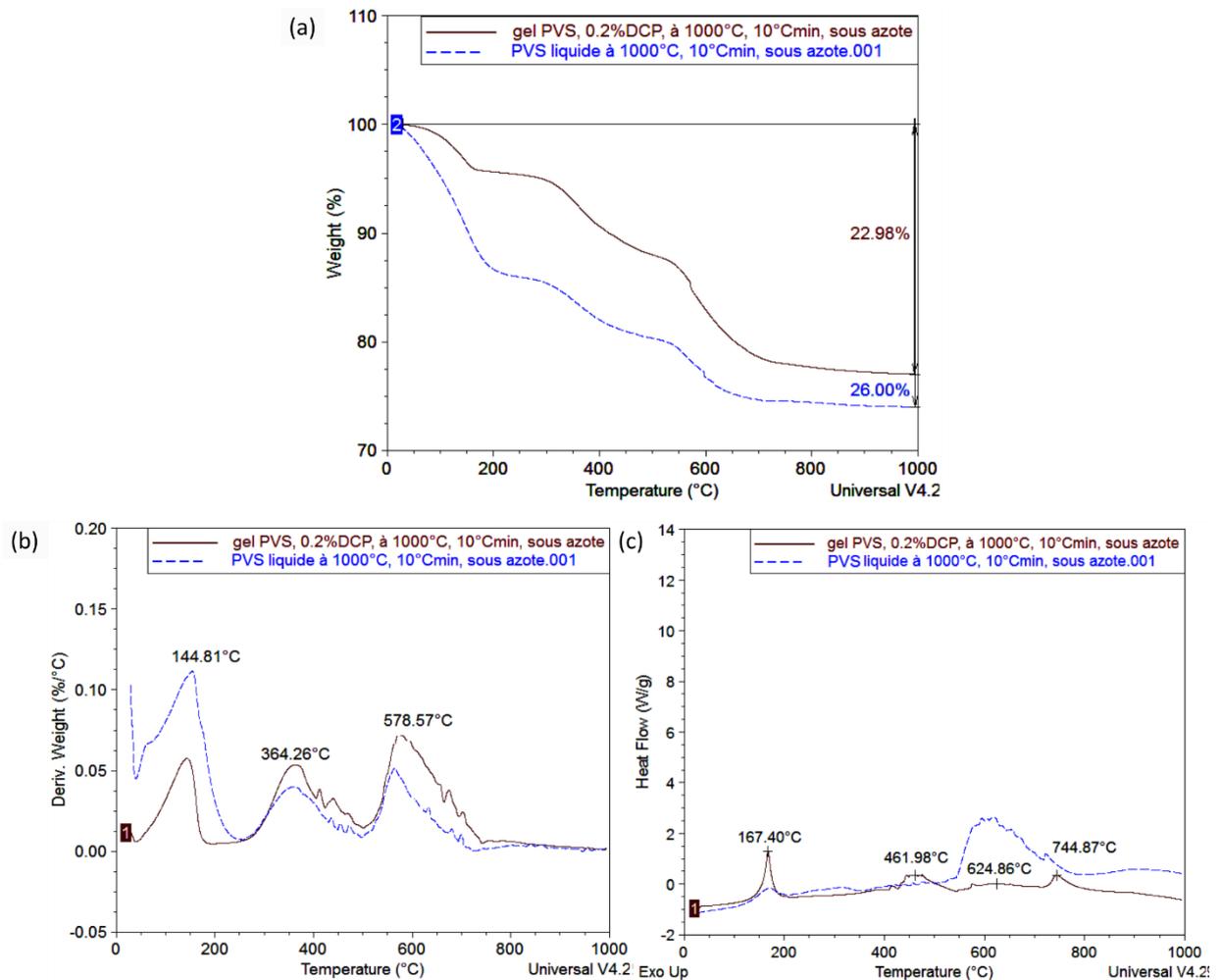


Figure 84: Thermogrammes ATG (10°C/min) du polyvinylsilazane sous azote (a) perte de masse, (b) signal dérivé de perte de masse, (c) flux de chaleur

La question qui se pose alors est la suivante : Les gaz sortant par la surface de l'échantillon empêchent-ils l'azote de rentrer au cœur de celui-ci ? Bien que les gaz ne soient pas supposés continuer de se produire au-delà de 800°C, l'échantillon a subi dans un premier temps une pyrolyse jusqu'à 1200°C afin de s'assurer que plus rien ne se volatilise par la suite. De plus, la pyrolyse est faite sous argon afin de ne démarrer aucune réaction de nitruration au cours de ce premier traitement. Puis, l'échantillon subit le second traitement thermique correspond à une nitruration simple, 4 h à 1060°C, sous azote. Les clichés MEB pris sur l'échantillon sont donnés ci-après (Figure 85).

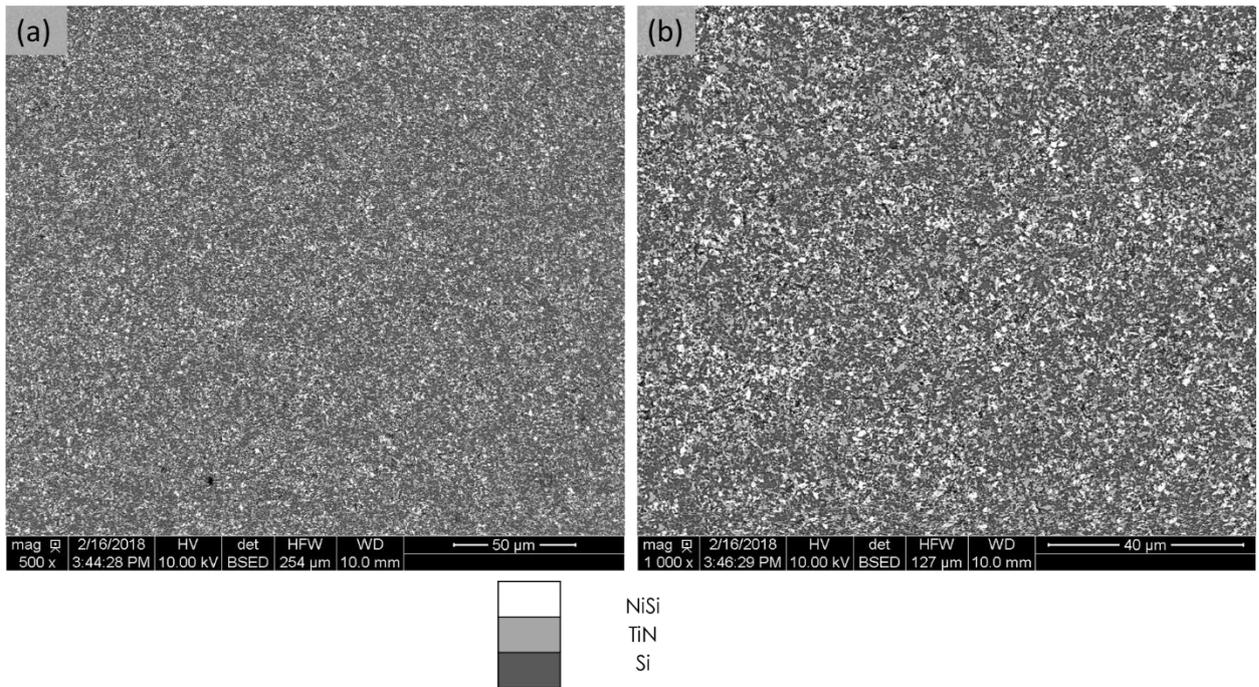


Figure 85: Clichés MEB de la matrice imprégnée de résine, pyrolysée à 1200°C sous argon puis nitrurée

Une nouvelle fois, il s'agit d'identifier les phases en présence par pointés EDS et analyse DRX afin d'évaluer si un changement a lieu, c'est-à-dire si la nitruration du Si se produit et si le composé ternaire est formé. En fait, aucune amélioration de la nitruration n'est constatée. Le Si libre et le composé NiSi sont toujours bien présents dans la matrice élaborée. Par conséquent, il ne semble pas que la volatilisation des espèces soit à l'origine d'un apport insuffisant en azote.

La seconde idée est donc de faciliter l'accès du gaz après l'étape de pyrolyse. Pour cela, une étape de surfaçage de l'échantillon après pyrolyse est effectuée préalablement à la seconde étape de nitruration de la charge. La matrice obtenue est illustrée ci-dessous (Figure 86).

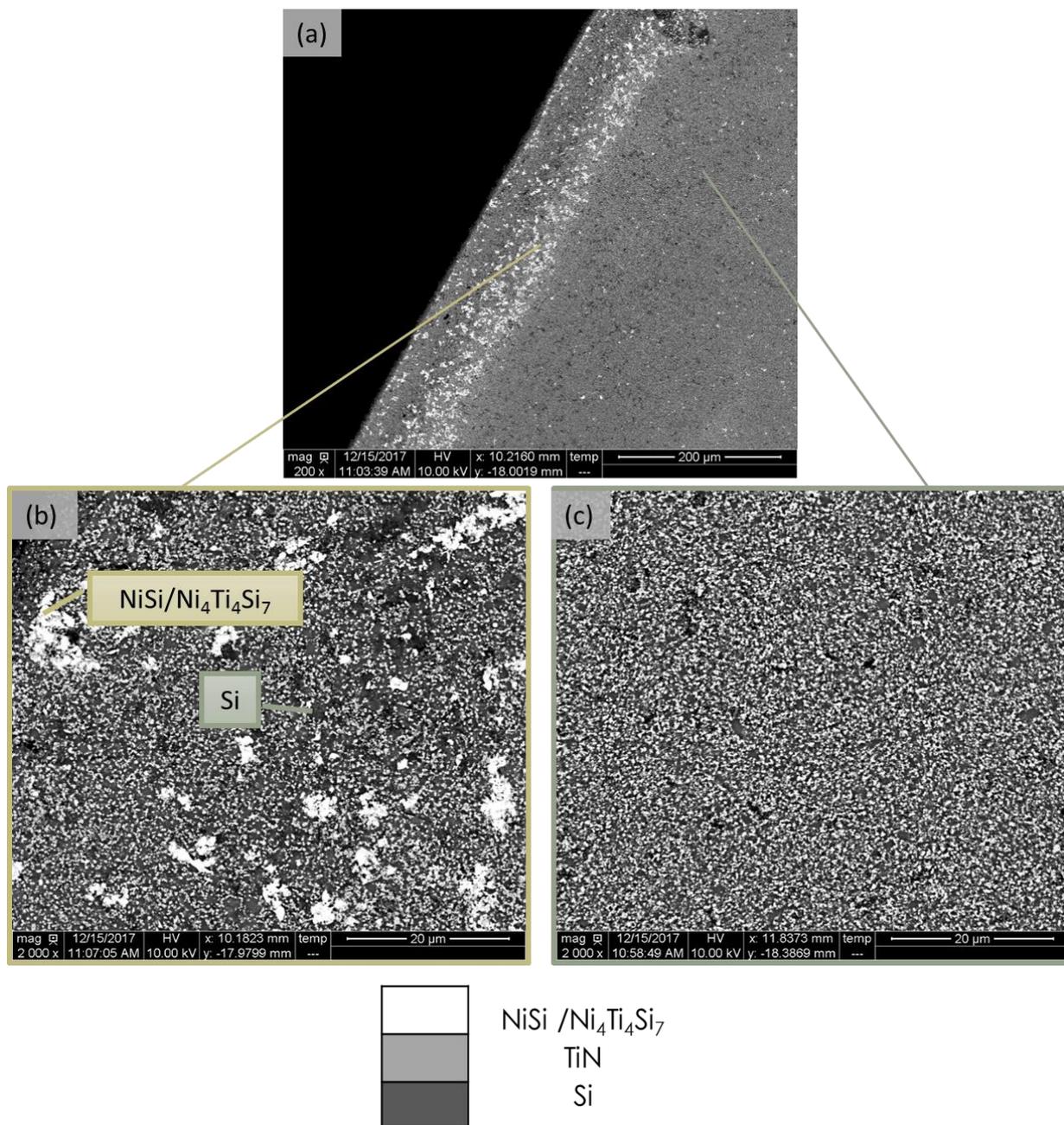


Figure 86: Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon pyrolysé, usiné en surface puis nitruré

Cette fois, il est possible de distinguer un aspect différent entre la surface (Figure 86(b)) et le cœur (Figure 86(c)) de l'échantillon. Si l'aspect semble différent, les pointés EDS n'indiquent en réalité pas de différence de composition. Seule l'homogénéité de la matrice diffère. En effet, la surface semble en réalité contenir davantage la phase contenant le nickel, sans pour autant que ce soit le composé ternaire : une nouvelle fois, le composé NiSi est obtenu à la place du composé ternaire, la phase Si₃N₄ demeure absente, remplacée par le Si libre. La présence du NiSi en surface semble toutefois attester d'une réaction légèrement plus importante à la surface, puisque cette phase demeure absente à cœur.

L'essai suivant envisagé pour faciliter l'accès du gaz jusqu'à la charge est de travailler au sein d'une préforme fibreuse. Les préformes possèdent deux types de porosité : une porosité interfil, qui doit être remplie au maximum par la charge lors de l'injection, afin d'obtenir un matériau le plus dense possible ; et une porosité intrafil. Cette seconde porosité est induite par la mise en forme de la préforme : Les fibres sont formées de fils revêtus de SiC par CVI. Or, la porosité existante entre ces fils n'est pas complètement comblée lors de l'infiltration par CVI. De petite taille, elle subsiste généralement malgré le remplissage par la matrice de la porosité interfil. Dans le procédé considéré, la charge réactive vient remplir la porosité interfil lors de l'injection, et la porosité intrafil est très peu modifiée. L'idée est donc d'utiliser cette porosité intrafil comme chemin d'accès jusqu'à la charge, et ce dans les 3 dimensions de l'échantillon, la préforme étant elle-même 3D. Ainsi, le gaz pourrait atteindre à la fois le cœur et la surface de l'échantillon malgré la présence du résidu céramique formé par la résine. Des morceaux de préforme ont donc été imprégnés de poudre par APS puis imprégnés sous vide de résine avant de subir le cycle thermique de pyrolyse et nitruration. Les échantillons obtenus sont illustrés par la Figure 87 :

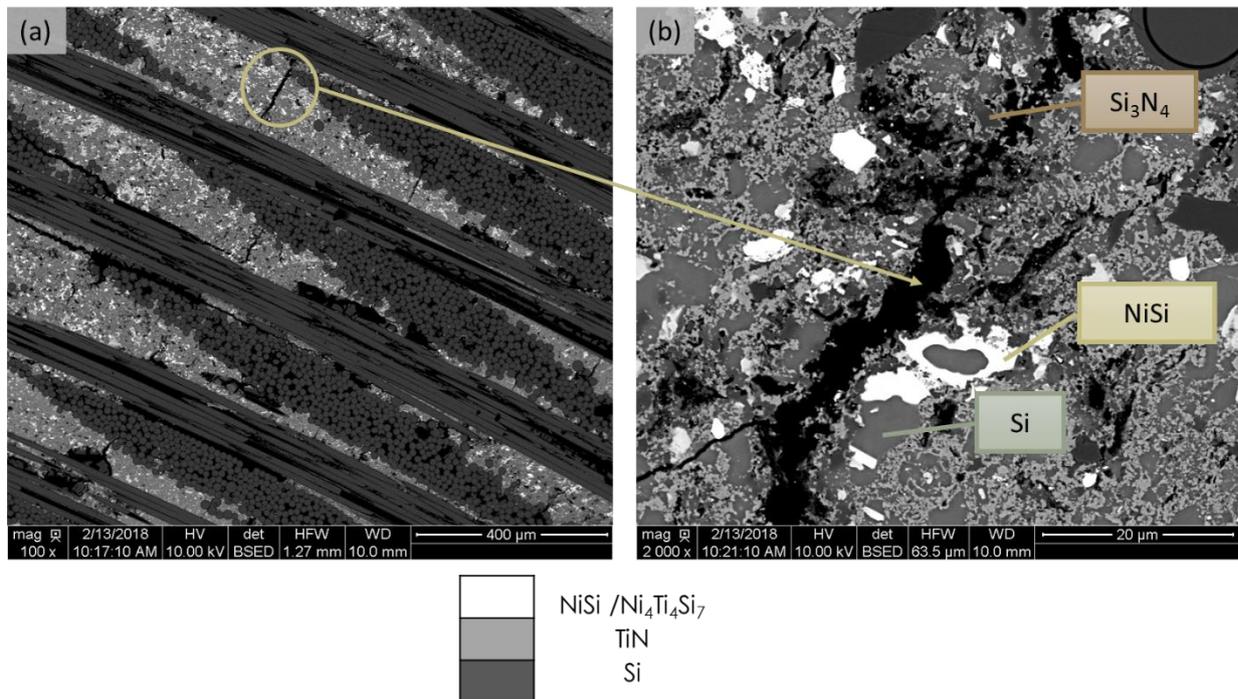


Figure 87: Clichés MEB d'une préforme injectée de poudre, imprégnée de résine, puis pyrolysée et nitrurée

De manière globale, les résultats obtenus en passant par cette voie ne sont pas plus satisfaisants : Selon la DRX, le Si libre est toujours bien visible, la phase Si_3N_4 ne l'est pas, et il existe toujours le composé NiSi à la place du composé ternaire. Cependant, cela aura toutefois permis certaines observations. D'une part, même si le silicium est très majoritairement présent

sous la forme de Si libre, le Si_3N_4 a pu être détecté dans certaines zones lors des pointés EDS. Il apparaît notamment dans les zones des fissures de retrait qui sont apparues dans les zones matricielles de l'échantillon. Il devient également possible d'observer le résidu céramique issu de la résine en ayant travaillé par association de la charge et de la résine.

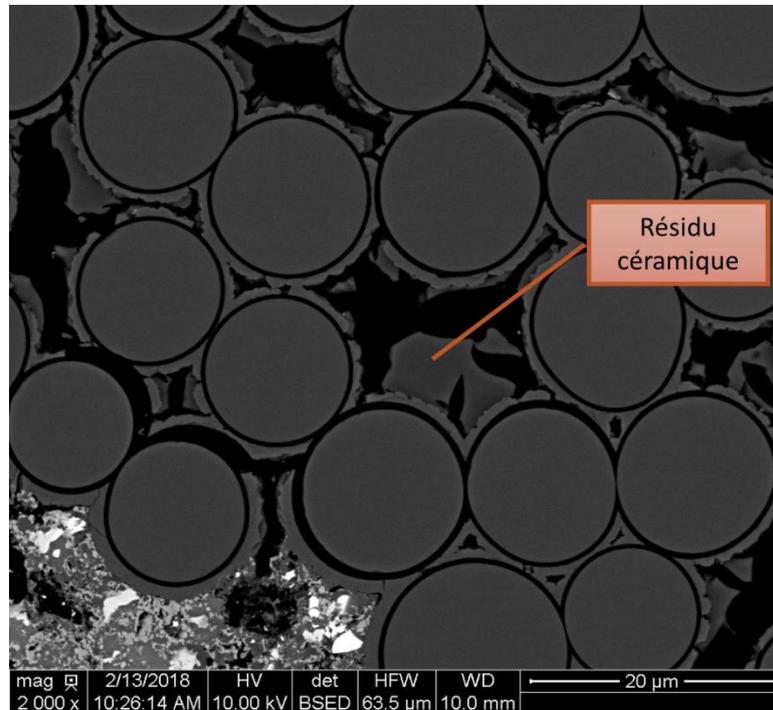


Figure 88: Clichés MEB du résidu céramique visible au sein de la porosité intrafil

Le pointé EDS du Tableau 17 donne sa composition élémentaire. Le Si se trouve en excès dans l'hypothèse où le résidu devrait contenir uniquement Si_3N_4 . Il contient en réalité également du SiC.

<i>Elément</i>	<i>% massique</i>	<i>% atomique</i>
<i>Si</i>	60%	40%
<i>N</i>	22%	30%
<i>C</i>	18%	29%
<i>O</i>	1%	1%

Tableau 17: Composition élémentaire du résidu céramique obtenue par pointé EDS

Si la piste d'un mauvais accès du gaz semble ne pas expliquer à elle seule la faible réaction de la charge, il reste un certain nombre de phénomènes pouvant l'expliquer. D'autant qu'il faut rappeler que la nitruration du titane, elle, a lieu, puisque TiN est formé. Les résultats semblent alors beaucoup rappeler ceux obtenus en l'absence du nickel. Il est donc judicieux de

s'intéresser plus en détails au nickel contenu dans la matrice et à son devenir au cours de la pyrolyse de la résine.

3.3. Interactions du nickel avec la résine

a) Interaction entre le nickel pur et la résine

Afin de connaître les interactions entre le nickel présent dans la charge et la résine précéramique, un compact réalisé à partir de la poudre pure de nickel a été imprégné de résine Durazane 1800. Ce compact contenant la résine a ensuite subi le même cycle thermique de pyrolyse et nitruration que lors des précédents essais. En observant le matériau formé, il sera possible de voir si le nickel réagit avec la résine. Les clichés pris au MEB sont les suivants (Figure 89) :

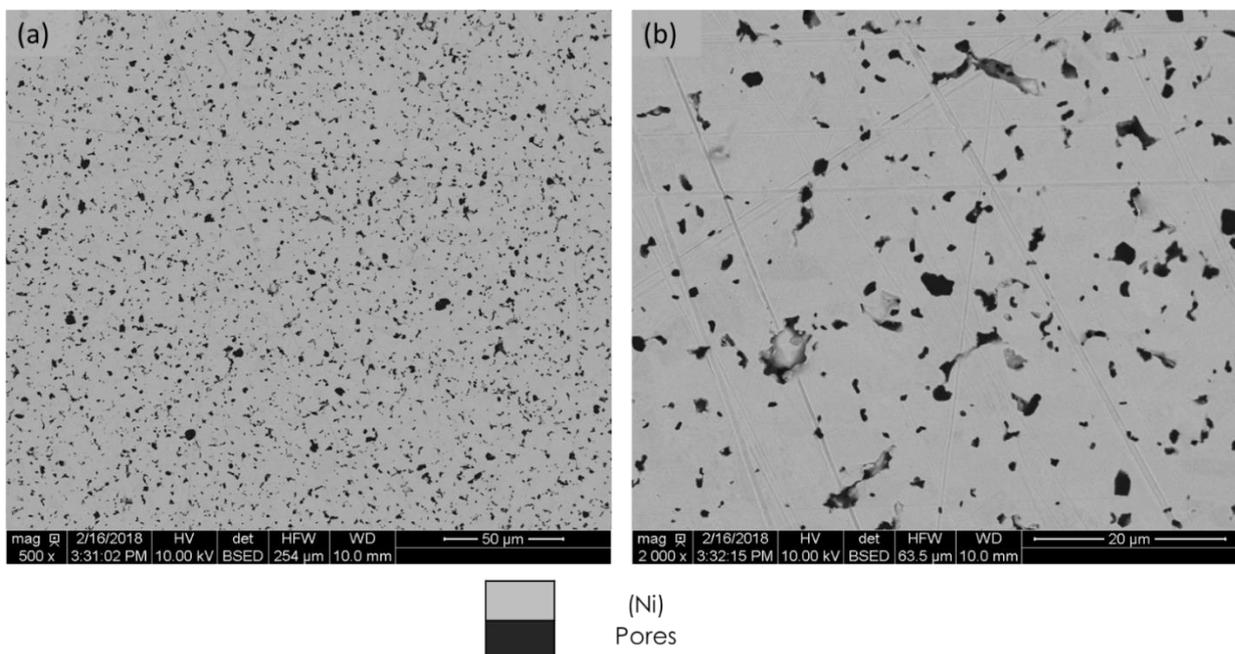


Figure 89: Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) d'une pastille de Ni imprégnée de résine puis pyrolysée et nitrurée

Contrairement aux précédents échantillons, la résine ne forme pas simplement un résidu qui reste à la surface des grains de poudre. La matrice formée est homogène et se compose d'un seul composant, dont l'analyse élémentaire obtenue par pointé EDS révèle une proportion très élevée en nickel et une très faible proportion en silicium (à peine 1%at). Ces proportions sont cohérentes puisque le compact contenant uniquement du nickel, il est fortement majoritaire ; tandis que la quantité de résine imprégnée est faible et le résidu céramique encore plus, du fait de la perte massique lors de la pyrolyse. Compte-tenu de l'homogénéité et de la densité

importante du matériau formé, il semble que le nickel réagisse ainsi avec la résine, en particulier le silicium qu'elle contient, pour former une solution solide (Ni). Le diffractogramme en Figure 90 vient corroborer ce résultat. Si du silicium est bien identifié, l'azote et le carbone contenus dans la résine ne sont pas détectés. Des composés volatils contenant ces éléments doivent se former et se volatiliser au cours du traitement thermique, ce qui explique leur perte.

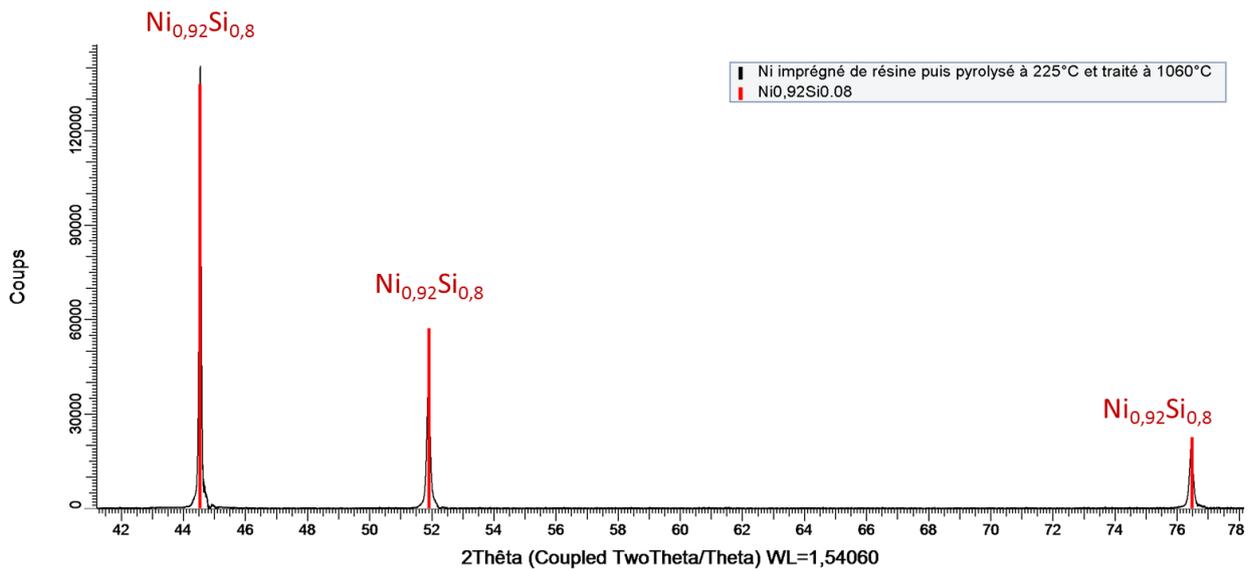


Figure 90: Diffractogramme de la pastille de Ni imprégnée de résine puis réticulée et nitrurée

Bien que ces observations démontrent une interaction entre le nickel et la résine, elles ne permettent pas de conclure sur l'influence de cette interaction lors de la nitruration de la poudre. En effet, dans cet essai, le nickel est fortement majoritaire, c'est pourquoi la solution solide (Ni) se forme. Or, dans le cadre de la nitruration de la charge, le nickel ne représente que 10% mol. Bien que la proportion en silicium apportée par la résine ne soit pas connue, il est probable qu'une autre phase puisse se former, autre que (Ni). Cette phase dépend donc de la proportion en silicium, et en analysant le diagramme binaire, il se pourrait que cette phase corresponde à l'eutectique NiSi/NiSi₂, ce qui jouerait plutôt en faveur d'une amélioration de la nitruration, mais aussi à l'un des autres siliciures dont les températures de fusion dépassent 1100°C, et ne sont donc pas formés durant les traitements thermiques appliqués (Figure 91).

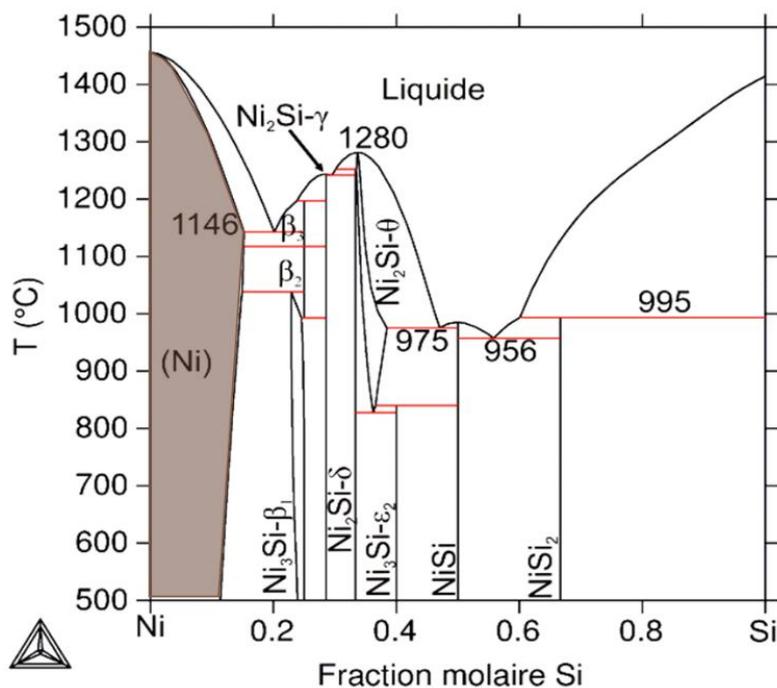


Figure 91: Diagramme binaire Ni-Si, avec en marron la solution solide formée à l'issue du traitement sur la pastille de Ni avec la résine [Calcul ThermoCalc]

Pour résumer, cette expérience démontre une probable interaction entre le nickel contenu dans la charge et la résine, sans pour autant savoir l'impact de cette interaction sur la réaction de nitruration. Pour rappel, le nickel a été introduit dans le but d'améliorer la nitruration du TiSi_2 afin d'obtenir une réaction totale, en travaillant à des températures n'excédant pas 1100°C . Cette température a été limitée à 1100°C , car c'est à cette température que les fibres Nicalon-S commencent à se dégrader. En envisageant de travailler avec d'autres fibres pour former la préforme, la température limite est modifiée. En supposant que la préforme soit composée de fibres de telle sorte que la préforme résiste plus à plus haute température, est-il possible de nitrurer complètement la charge ?

La question a été traitée et les résultats sont expliqués en annexe (Annexe 2 : Melt Infiltration de TiSi_2 dans la matrice nitrurée). Un essai complémentaire a ainsi été réalisé : Un échantillon préexistant a été repris. Il s'agit d'un échantillon élaboré à partir d'un compact de poudre ($\text{TiSi}_2 + \text{Ni}$) imprégné de résine puis pyrolysé et nitruré. Il contient donc une quantité assez importante de silicium libre du fait de la mauvaise nitruration induite par la présence de la résine. Sachant que le silicium possède une température de fusion de 1414°C , un traitement a été effectué à nouveau sur cet échantillon. Celui-ci a été chauffé à 1400°C pendant 4h dans l'espoir d'achever la nitruration de la charge.

Ces résultats démontrent qu'une seconde nitruration à plus haute température ne permet pas d'achever la nitruration de la matrice : Le silicium présent reste dans son état et ne se nitre pas davantage. Le nickel ne semble pas être la cause de cette détérioration : ici, il se forme bien le composé ternaire, pour autant, le silicium ne se nitre pas. L'ajout de nickel, par ailleurs, tend toujours à favoriser la réaction dans ces conditions (1400°C), puisque pour n'importe quelle proportion en nickel (supérieure à 5%mol d'après le diagramme), celui-ci formera toujours un liquide, améliorant la diffusion de l'azote et du silicium. Une augmentation de la température de nitruration ne résout donc pas le caractère incomplet de la réaction de la charge.

Ainsi, d'autres pistes qui peuvent expliquer la détérioration de la nitruration doivent elles aussi être évaluées pour comprendre ce qu'il se produit lorsque la charge et la résine sont associées et chauffées.

En remarquant que le TiN se forme, il est intéressant de se pencher davantage sur la formation de cette phase. En particulier, la question porte sur la provenance de l'azote permettant de former TiN, ainsi que le moment auquel il se forme.

II. Formation du TiN

1. *Atmosphère de pyrolyse*

La phase TiN est toujours la première phase nitrure à se former, du fait de sa cinétique de croissance bien plus rapide que celle du Si_3N_4 . C'est également une phase qui se forme facilement d'un point de vue thermodynamique, contrairement au Si_3N_4 comme cela a été auparavant expliqué. Malgré une nitruration partielle, la présence du TiN dans la matrice n'est donc pas surprenante. Il est cependant intéressant d'analyser la provenance de l'azote avec lequel le titane réagit pour former TiN. En l'absence de résine, l'azote ne provenait que du diazote gazeux injecté dans le four. En ajoutant la résine Durazane 1800, l'azote est contenu à la fois dans l'atmosphère mais également dans la résine. Afin de vérifier dans quel contexte se forme TiN, deux essais ont été réalisés : un essai dans lequel la seule source d'azote est la résine, en effectuant la réticulation sous argon ; et un second essai où l'azote provient à la fois de l'atmosphère et de la résine. Deux échantillons ont donc été traités avec un simple cycle de réticulation, l'un sous azote et l'autre sous argon, selon le programme déjà établi auparavant.

Les échantillons ont ensuite été examinés au MEB et analysés par DRX. Les clichés de la Figure 92 sont présentés ci-dessous :

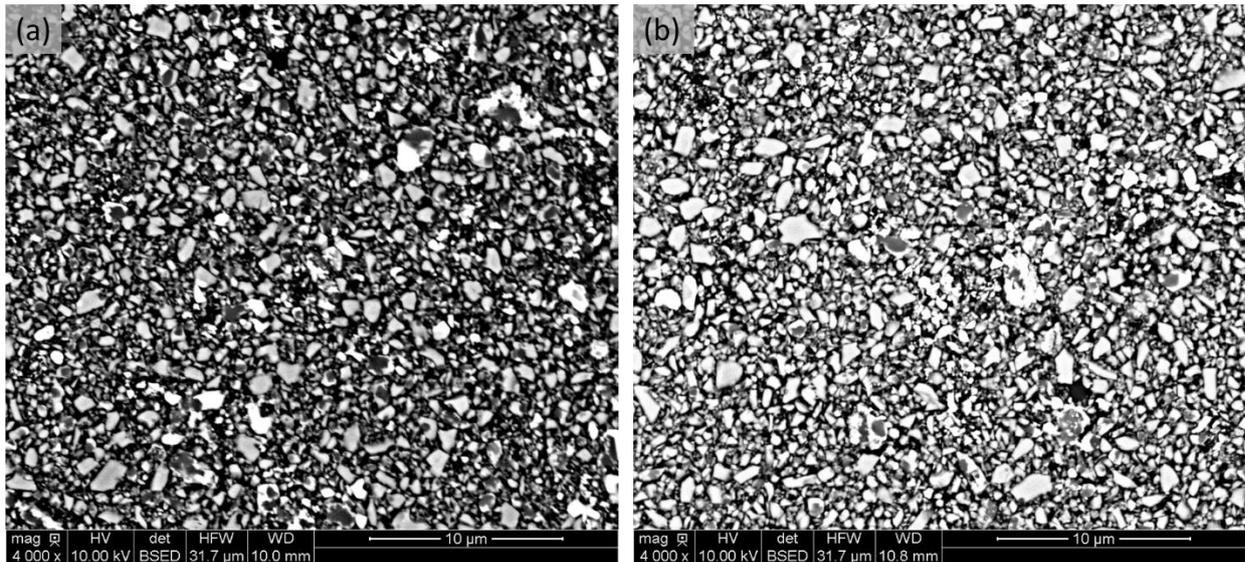


Figure 92: Clichés MEB des matrices poudre-résine réticulées (a) sous azote, (b) sous argon

Les deux échantillons Figure 92 (a) et (b) étant uniquement réticulés, les grains de la charge sont toujours bien discernables, ce qui atteste bien que la charge n'a pas été nitrurée par l'azote gazeux : cette observation est cohérente puisque la nitruration complète de la charge avec l'azote introduit sous forme gaz ne débute que vers 960°C. Comme avec les échantillons modèles TiN imprégnés, la résine est légèrement visible, sous la forme d'une fine couche enrobant les grains créant des ombres sur les clichés. Ensuite, les analyses DRX montrent que les deux échantillons contiennent le TiSi_2 qui n'a pas réagi mais surtout, ils contiennent tous deux la phase TiN, ainsi que du Si libre (Figure 93).

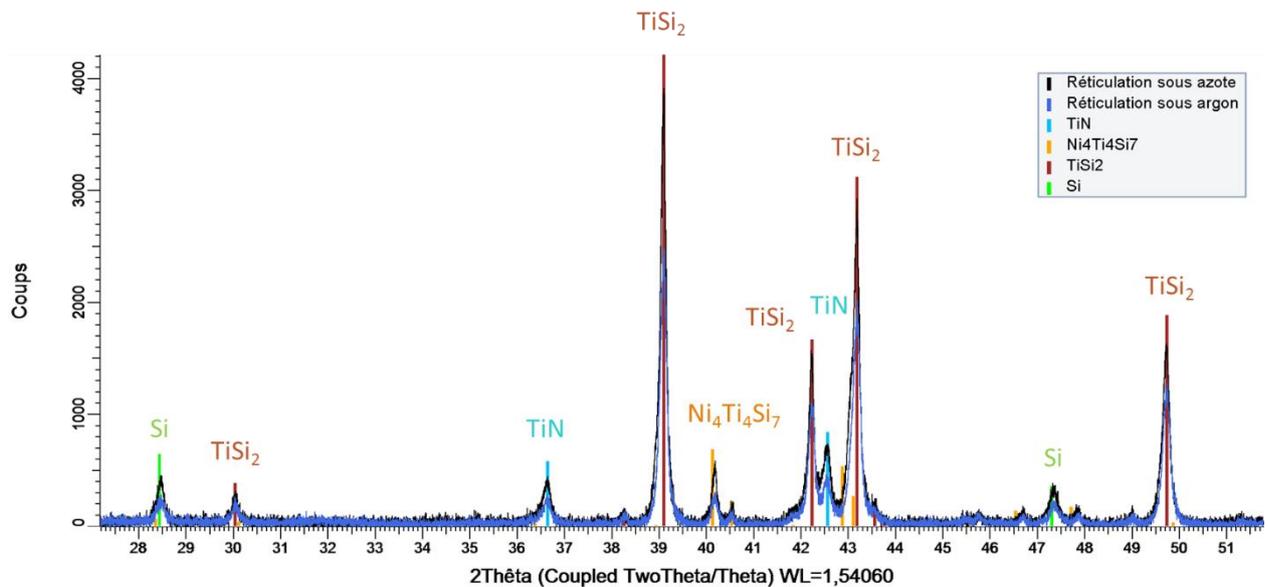


Figure 93: Diffractogrammes des échantillons réticulés sous azote et sous argon à 225°C

Le TiN se trouve en assez faible quantité dans les deux atmosphères testées puisque les pointés EDS détectent tout juste 3%_m d'azote dans les deux cas. Dans le cas de la réticulation sous argon, cela signifie que le Ti contenu dans la poudre a réussi à capter l'azote provenant de la résine pour former le nitrure. Or, si le titane réagit pour former TiN, cela veut dire que d'une part TiSi₂ a commencé à réagir et à se décomposer pour former TiN et du Si libre, mais également que le Si contenu dans la résine peut lui aussi se retrouver sous la forme de Si libre, du fait de la perte de l'azote dans la résine. Etant donné que la quantité de TiN dans l'échantillon traité sous azote est la même, la formation du TiN sous azote peut là encore être attribuée à la réaction de Ti avec l'azote de la résine. Cette quantité de TiN et de Si libre semble assez faible, 3%_m, cependant, la nitruration doit démarrer à partir de 960°C avec l'azote gazeux et l'apparition du TiN si tôt dans le traitement thermique induit également une certaine passivation de la charge en surface.

Le Si libre présent au sein de la matrice ne traduit pas seulement une détérioration de la nitruration : il correspond au fait que le Ti vient capter l'azote à la fois dans la résine et dans l'atmosphère, ce qui génère du Si libre provenant à la fois de la résine mais aussi de la poudre. Cette grande quantité de Si devient alors très difficile à faire réagir.

Enfin, ces résultats ont démontré que le procédé Peter Greil tel qu'il est pensé ne peut être mis en œuvre avec le système choisi. L'intérêt du procédé pensé par Peter Greil étant d'accéder à un matériau dense en associant charge et résine, les perspectives sont maintenant de trouver un nouveau moyen de diminuer la porosité du matériau. Il s'agit donc de trouver une

solution qui s'associe avec le système de base considéré, c'est-à-dire la poudre à base de TiSi_2 et de Ni, qui comble la porosité résiduelle en plus de la nitruration de la poudre. Certaines perspectives sont envisagées pour la poursuite de ces travaux dans l'avenir.

III. Perspectives

1. Utilisation d'une autre résine précéramique

La solution proposée est alors d'employer une autre résine, choisie de telle sorte qu'elle ne contienne pas d'azote afin que cet azote ne réagisse pas avec Ti. La formation du Si libre serait ainsi évitée. Cette nouvelle résine contient toutefois du carbone : il est donc nécessaire de voir comment se comporte le Ti en présence de cette nouvelle résine.

La seconde résine testée est la résine SMP10 commercialisée par Starfire systems. C'est une résine précéramique de type polycarbosilane génératrice de carbure de silicium (SiC), c'est-à-dire, plus particulièrement, que c'est un AllylHydridoPolycarbosilane (AHPCS). Le SiC est une phase compatible avec les phases nitrures obtenues par nitruration de la charge.

Les résultats obtenus sont décrits en annexe (Annexe 1 : Etude de la résine SMP10 précurseur de SiC). Malgré le changement de résine, la matrice formée contient toujours énormément de Si libre, et le Si_3N_4 n'a pas été formé. Une nouvelle fois, c'est le Ti qui pose problème pour la réaction de nitruration. Le Ti vient cette fois capter le carbone contenu dans la résine, ce qui produit une phase $\text{Ti}(\text{CN})$ de forme cubique et dont le paramètre de maille est de 4,262 Å (en réalité, une solution solide TiC-TiN) : Le Si contenu dans la poudre forme à nouveau du Si libre.

En conclusion, il semble très difficile voire impossible d'associer une résine avec la charge TiSi_2 en espérant ensuite nitrurer complètement cette charge, car le Ti de la charge réagit avec le carbone ou l'azote contenu dans la résine. Les solutions seraient de travailler avec une résine qui ne contiennent ni azote ni carbone, ni oxygène; ou alors travailler avec une charge réactive qui ne contienne pas de Ti. Cela signifie en fait travailler sur un nouveau système, car il n'existe pas actuellement une résine qui réponde à ces critères.

2. Nitruration sous ammoniac

Une des propositions pour améliorer la nitruration de la charge en présence de la résine serait de diminuer la température de traitement, ce qui implique de changer l'atmosphère de traitement en remplaçant le diazote N_2 par l'ammoniac gazeux, NH_3 . L'idée serait ainsi de nitrurer la charge avant que la pyrolyse de la résine ne se produise : Par exemple, la pyrolyse de la SMP10 se produit à $900^\circ C$. C'est donc à cette température que la charge vient réagir avec le carbone contenu dans la résine. En faisant réagir la charge avant la pyrolyse de la résine, les phases nitrurées sont formées et l'expansion comble une première partie de la porosité, puis la résine vient finalement réagir pour former un résidu céramique qui diminuera encore un peu plus la porosité de la matrice nitrurée. Il faut cependant s'assurer que la nitruration par l'ammoniac a bien lieu avant la température de pyrolyse de la résine envisagée.

La température de réticulation de la résine Durazane 1800 étant de $225^\circ C$, il sera très difficile de faire réagir la charge avant la pyrolyse. Une résine comme la SMP10 avec sa température de pyrolyse de $900^\circ C$ est plus intéressante. Il serait également bon de faire davantage de recherche sur les résines précéramiques avec ce nouveau cahier des charges :

- Compatibilité avec les phases nitrurées qui seront formées par nitruration de la charge
- Mouillage sur la charge
- Température de céramisation supérieure à la température de nitruration de la charge sous ammoniac

Dans la littérature, des films de $TiSi_2$ sont nitrurés par l'ammoniac à des températures d'environ $600^\circ C$ (Kamgar, et al., 1989). Cependant, cette nitruration ne permet que de former une couche de TiN , et le second nitrure Si_3N_4 ne semble pas formé. Lorsqu'il s'agit de nitrurer le silicium par l'ammoniac, l'article publié par MacKenzie (MacKenzie, Sheppard, Okada, & Kameshima, 1999) mentionne des températures de traitement entre $900^\circ C$ et $1475^\circ C$. La nitruration complète du $TiSi_2$ par l'ammoniac n'est pas étudiée, ce qui implique que des essais doivent être menés pour connaître vraiment la faisabilité. A priori, la conversion du Si semble peu envisageable à basse température. De plus, la couche de TiN qui se forme rapidement dès le début de la nitruration tend à empêcher la nitruration du Si, ce qui signifie qu'il faut une température de traitement élevée afin d'activer la diffusion et ainsi la réactivité de Si.

En conclusion, l'utilisation de l'ammoniac est une piste qui a été écartée, puisqu'il semble peu probable de réussir à nitrurer la charge et former à la fois TiN et Si₃N₄ avant la pyrolyse de la résine, compte-tenu des températures de transformation de chacune.

3. Poudre core-shell TiSi₂/Ni

La troisième solution consiste à mettre en œuvre un système dans lequel la résine ne soit pas en contact direct avec TiSi₂ afin d'éviter les interactions entre eux. Plus exactement, une des solutions envisagées pour la préparation de la charge contenant 10% mol en nickel est le core-shell. La méthode consiste ainsi à enrober les grains de TiSi₂ d'un dépôt de Ni, de telle sorte que la composition soit respectée. La couche de Ni constitue ainsi une barrière isolante entre TiSi₂ et la résine lors de l'imprégnation de cette dernière. En effet, outre son intérêt pour l'amélioration de la réactivité de la charge, Ni ne forme ni carbure, ni nitrure ni même oxyde. C'est cette inertie chimique qui le rend efficace pour protéger TiSi₂ vis-à-vis de la résine. Ainsi, sans interaction, la charge ne réagit pas, ce qui signifie que TiN ne se forme pas à la surface des grains et n'empêche donc pas l'accès des gaz. La réaction de nitruration doit donc se produire comme elle a lieu en l'absence de résine. La limitation de cette technique à l'heure actuelle réside dans la granulométrie de la poudre : les poudres préparées par core-shell sont de grandes tailles, environ 50 μm, ce qui limite la conversion. Or, pour une granulométrie semblable à celle étudiée dans ces travaux, la couche de Ni à déposer pour respecter la composition serait de tout juste 20 nm environ, ce qui est ambitieux techniquement.

Malgré tout, des essais de faisabilité ont été réalisés : un dépôt de Ni a été réalisé à la surface de la poudre TiSi₂ commerciale, fournie par Alfa Aesar. Ces essais ont été réalisés à la fois par la société Toyal, mais aussi en partenariat avec l'ICMCB (Figure 94).

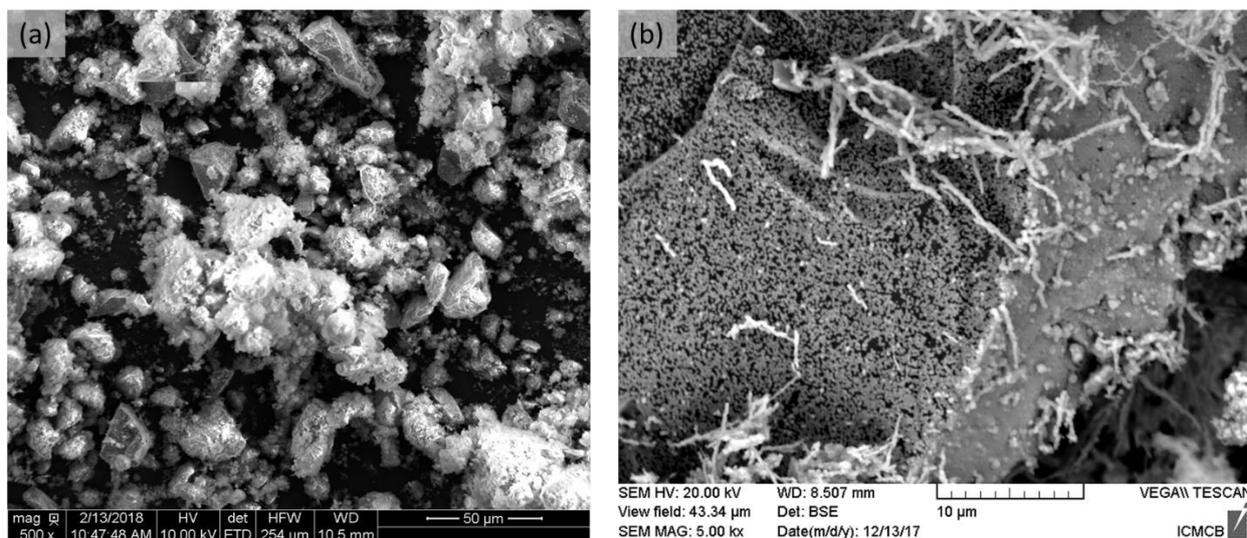


Figure 94: Clichés MEB des grains de poudre TiSi_2 revêtus de Ni (a) par Toyal et (b) par procédé ICMCB

Les grains de la poudre étant de très grande taille ($d_{50} = 76 \mu\text{m}$), aucun essai de nitruration n'a été fait avec cette poudre, car une telle granulométrie ne permet pas d'obtenir des taux de conversion très élevés. Toutefois, des essais d'imprégnation de résine Durazane 1800 et de réticulation/pyrolyse ont été menés. Les résultats sont encourageants : avec une poudre core-shell, le TiN ou Ti(CN) ne se forme pas au cours de la pyrolyse de la résine. Le dépôt de Ni semble bien protéger les grains de TiSi_2 en évitant leurs contacts avec la résine, ce qui empêche la formation de TiN . En diminuant la granulométrie, il serait envisageable d'imprégner la résine sans diminuer la réactivité de la charge vis-à-vis de la nitruration.

Conclusion partielle

Les résultats présentés dans ce chapitre ont mis en avant les limitations du procédé qu'il a été entrepris de mettre en œuvre dans ces travaux de thèse. Si la nitruration de la charge réactive est désormais bien maîtrisée, l'association avec la résine remet en question les conditions de la nitruration. Plus exactement, l'association de la résine avec la charge demande des ajustements pour trouver une charge et une résine qui soient compatibles en termes de réactivité. L'utilisation du TiSi_2 est incompatible avec celle d'une résine, lorsque ces deux derniers sont en contact direct, dans la mesure où le titane contenu dans la charge réagit avec les éléments N, C ou O qui sont présents dans celle-ci, ce qui conduit à la formation d'une importante quantité de Si libre au sein de la matrice.

Quelques alternatives à la résine ont été présentées : L'utilisation d'une poudre de TiSi_2 revêtue de Ni pour former une particule core-shell demeure à ce jour une perspective intéressante pour la suite de ces travaux, puisque le procédé permet de limiter le contact entre la charge et la résine.

Les travaux jusqu'alors présentés ont permis d'élaborer une nouvelle matrice par une voie novatrice. Cette matrice, composée des phases nitrures TiN et Si_3N_4 , ainsi que du composé ternaire $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ n'ayant pas été élaborée jusqu'alors, ses propriétés n'ont pas été évaluées. Le chapitre suivant a pour objectif de caractériser la matrice obtenue.

CHAPITRE 5 : ELABORATION D'UN COMPOSITE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

I.	Elaboration d'un composite	148
II.	Comportement thermochimique de la matrice	152
1.	Dilatation thermique	152
2.	Vieillissement de la matrice	154
2.1.	Vieillissement sous argon à 1200°C.....	154
2.2.	Conclusion partielle sur les essais sous argon à 1200°C.....	160
2.3.	Vieillissement sous argon à 1450°C.....	161
2.4.	Discussion des résultats.....	166
2.5.	Conclusion partielle sur les essais de vieillissement de la matrice	169
3.	Oxydation de la matrice	169
3.1.	Oxydation sous air reconstitué à 1200°C	169
3.2.	Oxydation sous air reconstitué à 1450°C	180
3.3.	Bilan sur l'oxydation de la matrice	184
	Conclusion partielle.....	185

Ce dernier chapitre doit permettre dans un premier temps d'évaluer la transposabilité de la méthode d'élaboration de la matrice à celle d'un composite. La suspension de poudre est injectée au sein d'une préforme fibreuse, et les conditions du traitement thermique définies précédemment sont appliquées pour nitrurer la charge réactive afin de former la matrice au sein de la préforme et générer ainsi le composite. Enfin, pour achever ce travail, la matrice développée au cours de ces travaux est caractérisée physico-chimiquement afin d'évaluer ses performances vis-à-vis des applications envisagées. Sont évalués : le coefficient de dilatation thermique de la matrice, le comportement en vieillissement, c'est-à-dire sa stabilité thermique, et enfin le comportement en oxydation.

I. Elaboration d'un composite

La première étape concerne l'injection de la poudre au sein de la préforme fibreuse composée de fibres Hi-Nicalon S revêtues d'une interphase PyC et pré-densifiée par CVI d'un dépôt de SiC. Le procédé employé est pratiquement identique à ce qui a été développé pour élaborer un cru par APS. Le but est donc de transposer la mise en forme d'un cru par APS à l'injection de poudre dans une préforme. La préforme fibreuse est donc découpée de façon à pouvoir être placée au fond du moule de l'APS, juste au-dessus du filtre. Les dimensions de la préforme sont donc les suivantes : 15 mm × 15 mm × 3mm. Une fois la préforme disposée au fond du moule, la barbotine est versée. La Figure 95 ci-dessous illustre les différentes phases de la mise en place.

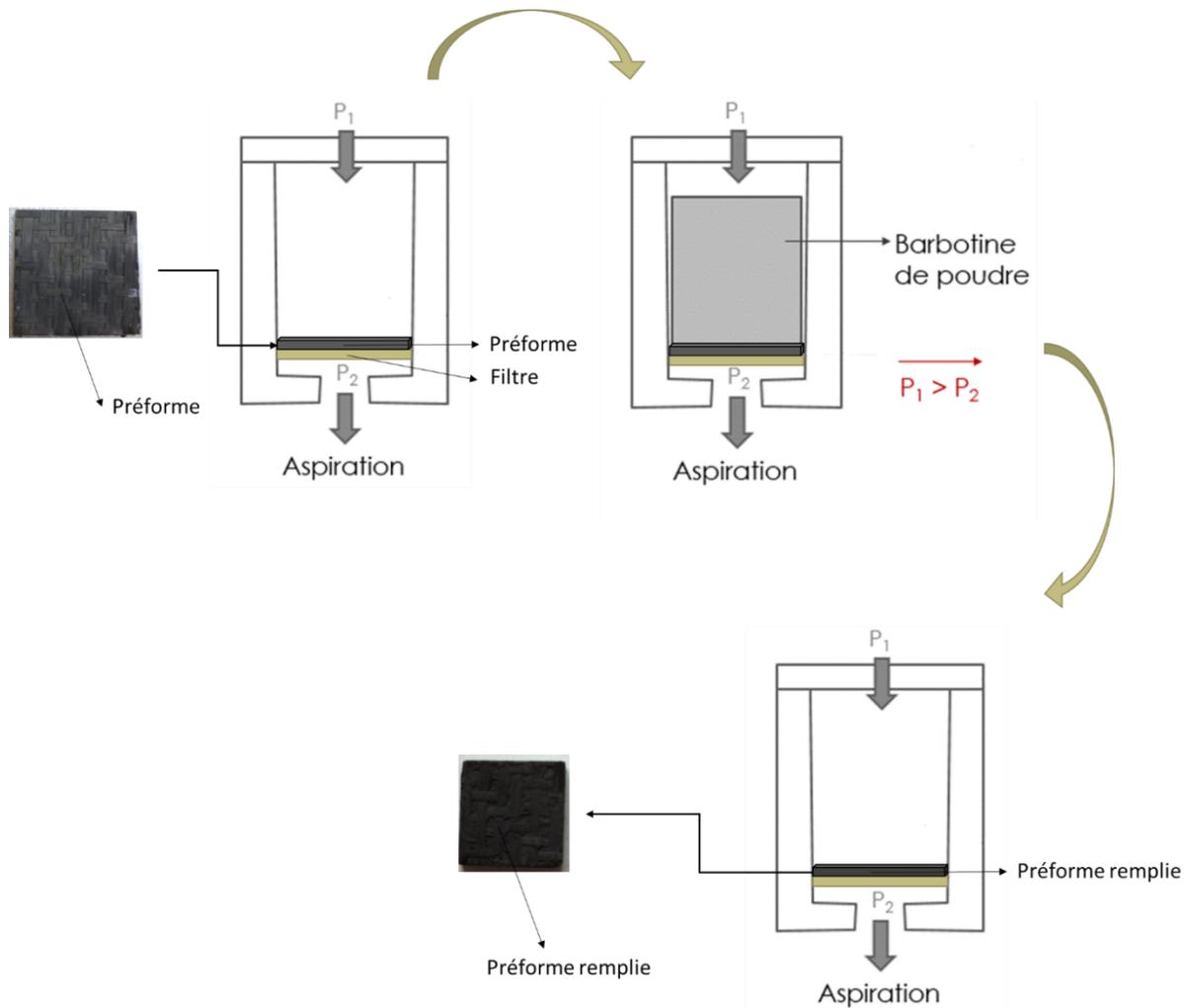


Figure 95: Schéma du procédé APS adapté à l'injection de poudre au sein d'une préforme fibreuse

La porosité initiale de la préforme est mesurée à environ 45%. Compte tenu des masses de poudre injectée grâce à l'APS, la porosité de la préforme infiltrée est estimée à environ 25%. En théorie, le gain volumique de la poudre étant d'environ 50%, la nitruration de la poudre au sein de la préforme pourrait conduire à l'obtention d'un composite dont la porosité résiduelle est de l'ordre de 15%.

L'échantillon de préforme remplie de poudre a été nitruré selon le traitement thermique mis au point pour la nitruration de la charge (Figure 66, p. 109).

Deux points majeurs doivent être vérifiés au niveau de la préparation de cet échantillon. En premier, il faut vérifier la bonne répartition de la charge dans toute la préforme, de telle sorte qu'il n'existe pas ou le moins possible d'espaces non imprégnés de poudre et non homogènes. Le second point à vérifier est la bonne nitruration de la matrice : il faut vérifier que le fait d'avoir placée la charge au sein de la préforme ne change pas sa réactivité, et donc que les phases nitrures et le composé ternaire sont bien obtenus à la fin de la nitruration. Pour finir, il

faut vérifier que les fibres de la préforme ne sont pas dégradées au cours de la nitruration de la charge par la présence de Ni. En particulier, le risque pourrait provenir du liquide eutectique généré par le Ni et formé à 950°C, car le liquide est susceptible de dégrader le revêtement de SiC déposé sur les fibres pour former un siliciure de nickel.

Les clichés MEB pris sur l'échantillon après l'injection de poudre par APS et la nitruration sont donnés ci-dessous (Figure 96). Il est ainsi possible d'observer la bonne répartition de la poudre, l'homogénéité, ainsi que les phases formées et l'état du dépôt de SiC fait sur les fibres.

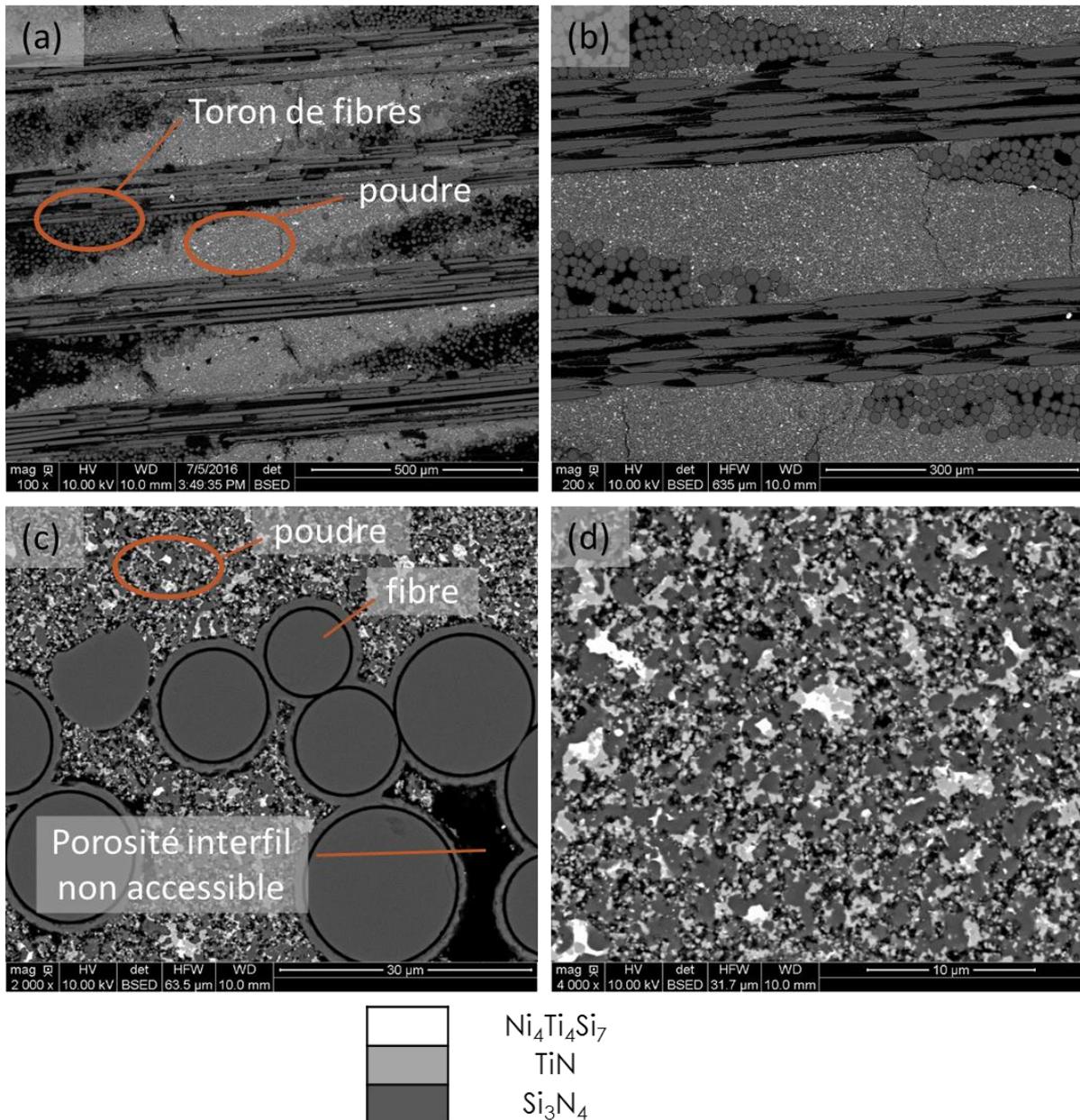


Figure 96: Clichés MEB de la préforme remplie de poudre puis nitrurée en grossissement (a) x100, (b) x200, (c) x2000 et (d) x4000

Les observations faites sont globalement satisfaisantes. Dans l'ordre des éléments à vérifier, la préforme est bien remplie par la poudre, et il n'existe pas de porosité de grande taille (de l'ordre de la dizaine de μm) au sein du matériau. De plus, la charge, bien qu'elle ne rentre pas complètement à cœur des mèches (Figure 96, (c)), parvient à pénétrer dans la porosité intrafil en bord de fils. Cette porosité, de faible dimension, est généralement difficile à combler : Lorsqu'elle est fermée, elle est inaccessible pour être comblée, dans le cas où elle reste ouverte, la dimension du col des pores est généralement trop petite pour laisser passer la poudre. Quelques fissures sont visibles au sein de la matrice : ce sont essentiellement des fissures attribuables au retrait créant des contraintes résiduelles lors de l'étape de séchage qui suit l'injection.

Au niveau des fibres, le constat est bon lui aussi : la matrice semble adhérer aux fibres sans les dégrader, puisque le dépôt CVI de SiC reste visible et d'épaisseur régulière, identique à ce qu'il était avant l'ajout de la charge et le traitement thermique (Figure 96, (c)). Pour terminer, les pointés EDS, effectués localement dans l'ensemble de la matrice, autant à cœur qu'à la surface, valident la composition de la matrice en permettant d'identifier les phases nitrures TiN et Si_3N_4 , ainsi que le composé ternaire $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$.

Le procédé d'élaboration de la matrice est donc directement transposable à l'élaboration d'un composite à matrice céramique.

L'association d'une résine précéramique et d'une charge réactive, respectivement pyrolysée et nitrurée, n'a pas été faite au sein d'une préforme. En effet, compte tenu des résultats obtenus en associant la résine et la charge pour élaborer simplement la matrice, il n'est pas judicieux d'associer à nouveau la résine à la charge pour élaborer une matrice au sein de la préforme afin de préparer un composite. Il est désormais démontré que le matériau obtenu contiendrait une large proportion en silicium libre qui le rend inutilisable à des températures supérieures à 1300°C . Il est donc plus intéressant de s'appuyer sur une élaboration du composite par simple injection de poudre puis nitruration. La porosité du matériau reste certes plus élevée puisque l'expansion volumique de la charge ne suffit pas à combler toute la porosité, cependant la nature du matériau en elle-même est plus intéressante pour l'application visée. La porosité résiduelle finale mesurée à l'issue des essais est d'environ 20%.

Ces dernières expériences ont montré la faisabilité du composite à partir de la poudre transformée en une matrice à base de nitrure par traitement thermique.

Il convient à présent de déterminer les propriétés physico-chimiques de cette matrice afin de définir ses potentielles utilisations et ses limites. C'est l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

II. Comportement thermo-chimique de la matrice

1. Dilatation thermique

Cette dernière partie s'intéresse à la mesure de l'expansion thermique de la matrice à travers la détermination du coefficient de dilatation thermique de la matrice. Pour cela, des essais ont été menés sur le dilatomètre mis à disposition par l'ICMCB. Pour rappel, les coefficients de dilatation thermique linéaire donnés dans la littérature sont les suivants (Tableau 18) :

<i>Matériaux</i>	<i>Température de fusion (°C)</i>	<i>Densité</i>	<i>CDT linéaire ($10^{-6}K^{-1}$)</i>
<i>SiC- β</i>	2545 (décomp.)	3,2	3,8
<i>Si₃N₄</i>	1900	2,8-3,2	3,18
<i>TiN</i>	2950	5,40	9,35

Tableau 18: Propriétés thermomécaniques du SiC et des nitrures TiN et Si₃N₄ (Pierson, 1996)

Le cycle thermique effectué sous argon auquel le matériau est soumis pour la mesure du coefficient d'expansion thermique est :

- Rampe de montée en température à 5°C/min jusqu'à 900°C
- Descente en température à 5°C/min

La température maximale du traitement est limitée à 900°C : Au-delà, la légère oxydation de l'échantillon induite par la présence de traces d'oxygène dans l'atmosphère de traitement perturbe la mesure.

Ainsi, le tracé du coefficient moyen de dilatation thermique est représenté dans la figure ci-après (Figure 97).

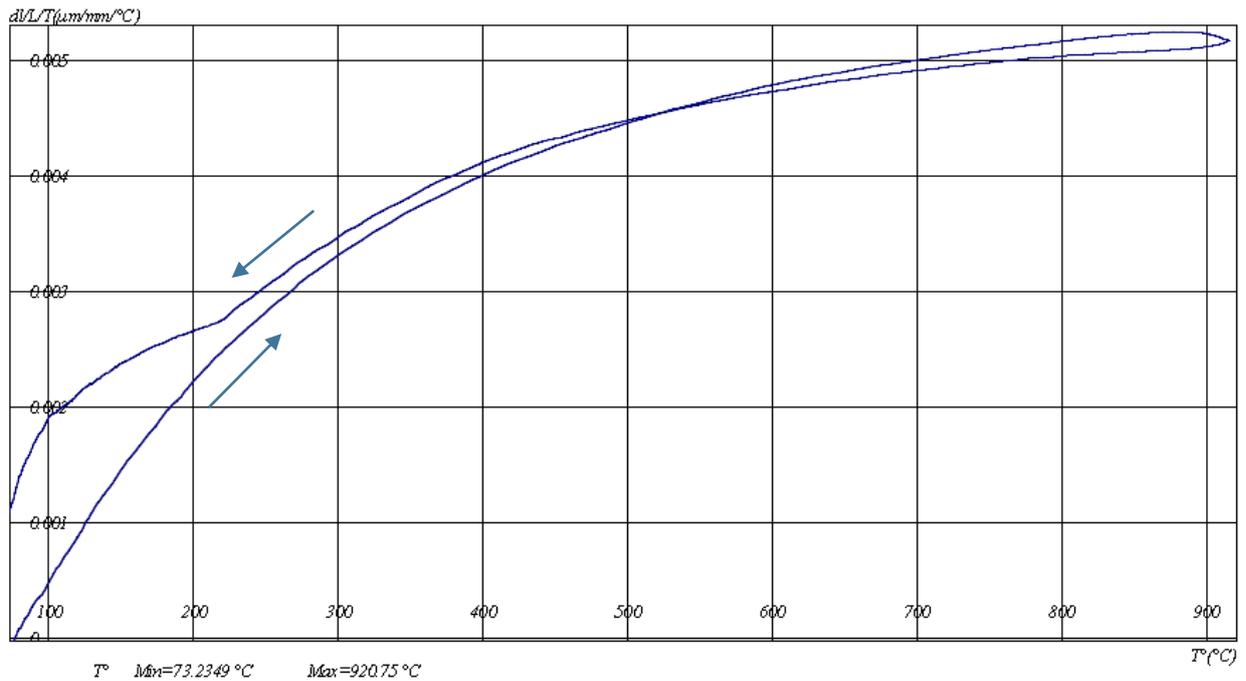


Figure 97: Tracé du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température de la matrice

A 900°C, le coefficient de dilatation de la matrice dépasse légèrement 5.10^{-6} K^{-1} . Le coefficient augmente rapidement au début de cycle, puis varie moins à partir de 500°C où il vaut alors $4,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. A partir de 700°C, sa variation est faible, et il est probable que le coefficient demeure constant au-delà de 900°C. En supposant que la contribution de chaque phase est proportionnelle au taux volumique de la phase, le coefficient de dilatation thermique serait évalué ainsi :

$$CDT(matrice) = \%volumique (TiN) \times CDT(TiN) + \%volumique (Si_3N_4) \times CDT(Si_3N_4)$$

Le terme associé au composé ternaire est négligé puisqu'il représente une faible portion de la matrice. Ainsi :

$$CDT(matrice) = 0,29 \times 9,3.10^{-6} + 0,71 \times 3,18.10^{-6} = \mathbf{4,95.10^{-6} \text{ K}^{-1}}$$

Par conséquent, la valeur expérimentale du CDT de la matrice est identique au CDT théorique associé. Les résultats expérimentaux sont donc cohérents.

En comparant cette valeur de CDT de la matrice avec le matériau de référence, à savoir le SiC, les valeurs sont comparables puisque le CDT du SiC est de $4,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. De ce point de vue, la matrice élaborée possède des propriétés thermiques intéressantes pour les applications visées.

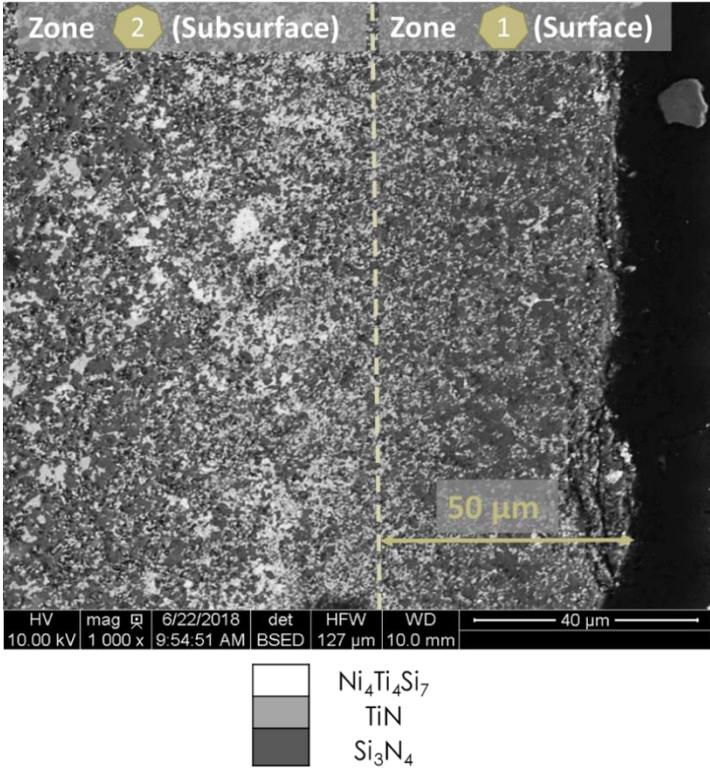
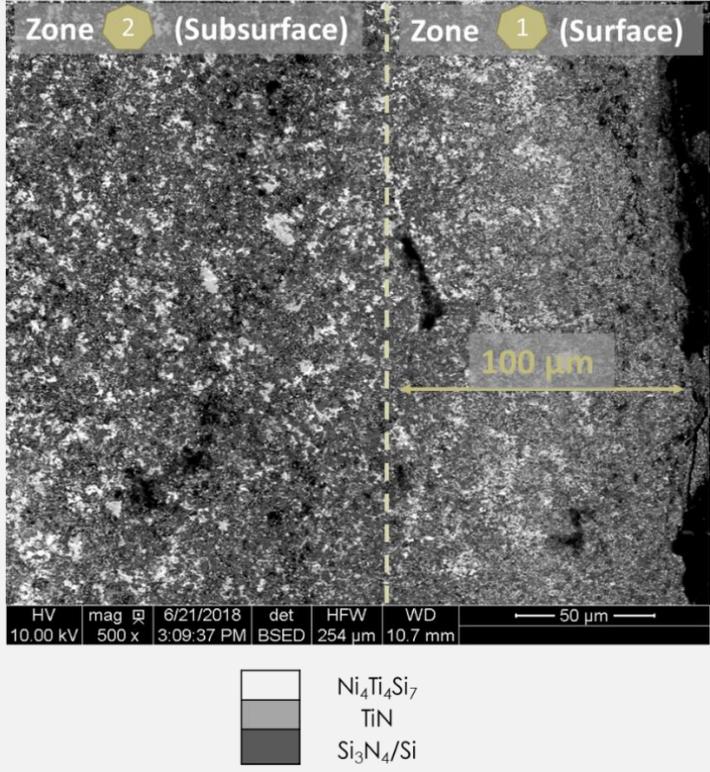
2. Vieillessement de la matrice

Afin de caractériser la stabilité thermique de la matrice, des essais de vieillissement ont été menés. Il s'agit ainsi de placer la matrice à haute température, sous atmosphère neutre, à savoir l'argon. En faisant varier la température et la durée de l'essai, il est possible de déterminer les limites de stabilité thermique du matériau. Le matériau devient instable lorsqu'une détérioration ou une modification survient. L'influence de la porosité, de 25%, sur la décomposition de la matrice est aussi déterminée au cours de cette étude. Les essais de vieillissement ont été faits à deux températures : 1200°C et 1450°C. Ces températures ont été choisies pour les raisons suivantes : 1200°C se trouve être une température légèrement supérieure à la température d'élaboration du matériau ; 1450°C correspond à une température supérieure à celle de la fusion du Si libre (1414°C), et donc pour laquelle le Si se trouve à l'état liquide. Cette température correspond par ailleurs à la température d'utilisation pour certaines des applications visées. Les durées de traitement choisies sont de 5 h, 10 h et 100 h. Il s'agit ainsi d'estimer la cinétique de dégradation du matériau et les processus mis en jeu au cours de celle-ci. La dégradation est jugée selon la stabilité des phases : il y a dégradation à partir du moment où l'une des phases est modifiée.

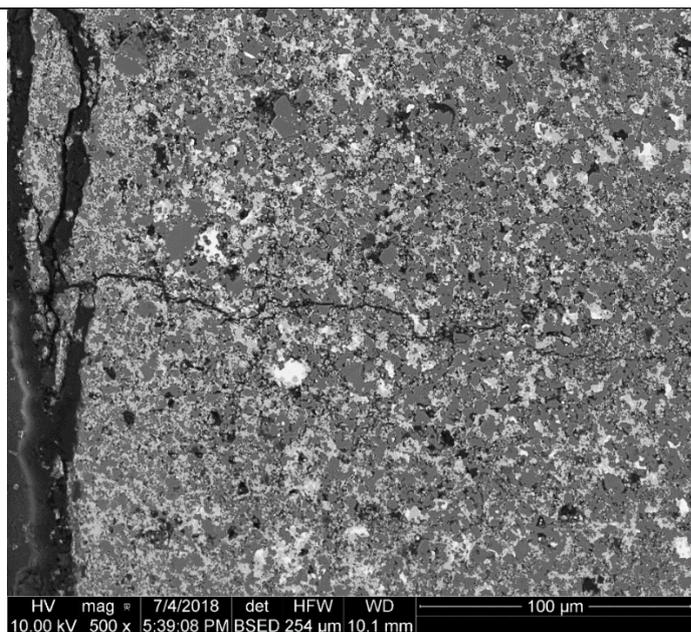
2.1. Vieillessement sous argon à 1200°C

Les premiers essais de vieillissement sous argon ont été menés à 1200°C et pour les trois durées : 5 h, 10 h et 100 h. Chaque échantillon est ensuite caractérisé par DRX et par des observations au MEB. Par ailleurs, l'échantillon est également pesé avant et après traitement afin de détecter une éventuelle variation de masse. A cela s'ajoutent enfin des mesures de porosité avant et après traitement, toujours dans l'optique d'observer l'évolution du matériau. Le tableau ci-après récapitule les résultats des analyses et des observations obtenus à la suite de ces trois traitements. Les échantillons ont été découpés de façon à observer une face correspondant à une section dans l'épaisseur du matériau. De cette façon, il est possible de vérifier l'existence ou non d'un gradient de composition entre la surface et le cœur de la matrice. La DRX permet quant à elle d'identifier toutes les phases présentes dans le massif poreux. Il est en effet important de souligner le fait que les pointés EDS sont indicatifs sur la composition matricielle. La précision peut varier de 1 à 5% sur les pourcentages atomiques selon les

éléments quantifiés. Les mesures sont donc surtout qualitatives : elles permettent de détecter les évolutions à travers l'échantillon, sans pour autant permettre d'identifier une phase.

<i>Durée</i>	<i>Clichés pris au MEB en mode électrons rétrodiffusés</i>	<i>Composition (pointés EDS) (%at)</i>			<i>Porosité (Pycno He + Poro Hg)</i>
		Eléments	Surface (1)	Subsurface (2)	
<i>5h</i>		C	5%	6%	22%
		O	11%	11%	
		N	43%	43%	
		Si	30%	29%	
		Ti	9%	9%	
		Ni	2%	3%	
		Phases en présence	TiN, Si ₃ N ₄ , Ni ₄ Ti ₄ Si ₇		
<i>10h</i>		C	22%	6%	23%
		O	11%	11%	
		N	27%	41%	
		Si	28%	32%	
		Ti	10%	9%	
		Ni	2%	3%	
		Phases en présence (DRX)	TiN, Si ₃ N ₄ /Si, Ni ₄ Ti ₄ Si ₇		

100h



Pas de zones discernables

Phases en présence (DRX) TiN, Si₃N₄/Si, Ni₄Ti₄Si₇

Tableau 19: Tableau récapitulatif des résultats issus des essais de vieillissement à 1200°C

Les mesures faites sur les massifs indiquent une porosité égale à la porosité initiale avant traitement, que ce soit pour le traitement de 5 h ou celui de 10 h, ainsi que des variations de masse qui ne sont pas significatives : -0,2% et -0,3% respectivement pour 5 h et 10 h d'essai.

En observant l'échantillon traité 5 h, la surface, plus sombre, semble posséder une composition différente du matériau jusqu'à une profondeur d'une cinquantaine de microns, pourtant, les pointés EDS ne révèlent en réalité aucune différence. Cette différence visuelle est attribuée à un effet de surface induit par l'élaboration même de la matrice. Moins visible, elle est parfois présente dès la sortie de l'échantillon de l'étape de nitruration, et pourrait être due à davantage de porosité en surface, c'est-à-dire davantage de résine d'enrobage dans cette zone de l'échantillon. D'autant plus que cette zone n'est pas non plus attribuée à un effet d'oxydation de la surface qui aurait pu être causée par la présence d'oxygène dans le four : L'EDS ne détecte pas davantage d'oxygène dans cette région qu'à cœur de l'échantillon. Ces quantifications permettent bien d'une part d'attester du fait que les deux zones possèdent la même composition, puis, grâce à des pointés faits sur chaque phase, de retrouver également les trois principaux composés TiN, Si₃N₄ et Ni₄Ti₄Si₇, toujours en associant cette technique d'analyse à une analyse par DRX.

Pour le second échantillon, traité 10 h, une couche dont la composition semble différer ressort une nouvelle fois dans les clichés pris au MEB. Les pointés EDS indiquent cette fois une réelle variation de la composition. Cela pourrait notamment signifier qu'une différence de composition existe en réalité bien à la surface de l'échantillon traité 5 h sans que celle-ci ne soit

délectable avec la quantification EDS. La couche observée dans le second échantillon, d'environ 100 μm d'épaisseur, présente un gradient de composition. La teneur en Si plus élevée en surface, diminue progressivement jusqu'à ce que la composition du Si_3N_4 soit retrouvée à 100 μm de profondeur. Ce gradient demeure léger : la proportion en Si ne représente que quelques pourcents en masse (5%) à la surface de l'échantillon, là où il est en plus grande quantité, par rapport à la composition correspondant au Si_3N_4 existant à cœur.

L'augmentation de la teneur relative en Si témoigne en réalité d'un appauvrissement en azote, puisqu'il n'existe pas de source de silicium pouvant induire un gain au cours du traitement. En étudiant plus en détails la composition dans cette zone, il est possible de voir que l'appauvrissement en azote touche uniquement la phase Si_3N_4 , puisque seule la teneur relative en silicium de ce composé augmente. L'appauvrissement en azote est donc issu du fait de la décomposition de Si_3N_4 . Le TiN ne semble pas atteint et conserve *a priori* sa stœchiométrie.

L'épaisseur du matériau touchée par le vieillissement après 5 h ou 10 h de traitement reste faible. L'essai mené durant 100 h, bien plus long que les deux premiers, doit quant à lui permettre de mieux voir à quelle vitesse la dégradation se produit, et jusqu'à quelle profondeur et dans quelle mesure le matériau est dégradé par l'environnement dans lequel il est placé à haute température.

Sur ce dernier échantillon, aucune zone spécifique qui indiquerait un changement de composition au niveau de la surface n'est visible. Les analyses EDS en surface indiquent bien une décomposition de la phase Si_3N_4 puisque celle-ci contient un excès en Si, témoignant d'une perte d'azote ; tandis que le TiN et le composé ternaire sont apparemment intacts. Cet excès en Si est proche de celui mesuré sur les échantillons précédents, soit environ 5% massique par rapport à la composition de Si_3N_4 . Après 100 h à 1200°C sous argon, l'intégralité de la matrice est dégradée par le vieillissement, ce qui représente une « couche » de plusieurs millimètres, les dimensions de l'échantillon étant de 3 mm \times 3 mm \times 2 mm. Le taux de décomposition de la phase Si_3N_4 en elle-même est constant, c'est-à-dire que localement la phase Si_3N_4 perd de l'azote, Si_3N_4 disparaît alors pour former du Si libre de telle sorte que l'excès en Si libre est d'environ 5% massique dès lors que le grain est atteint par la décomposition. Cependant, le taux de décomposition globale de la matrice augmente avec la durée du traitement. Auparavant touché sur une faible épaisseur de l'échantillon, l'ensemble du matériau est maintenant appauvri en azote de façon homogène.

Enfin, les matrices des trois échantillons ont été observées à cœur. Les clichés MEB sont présentés ci-après (Figure 98).

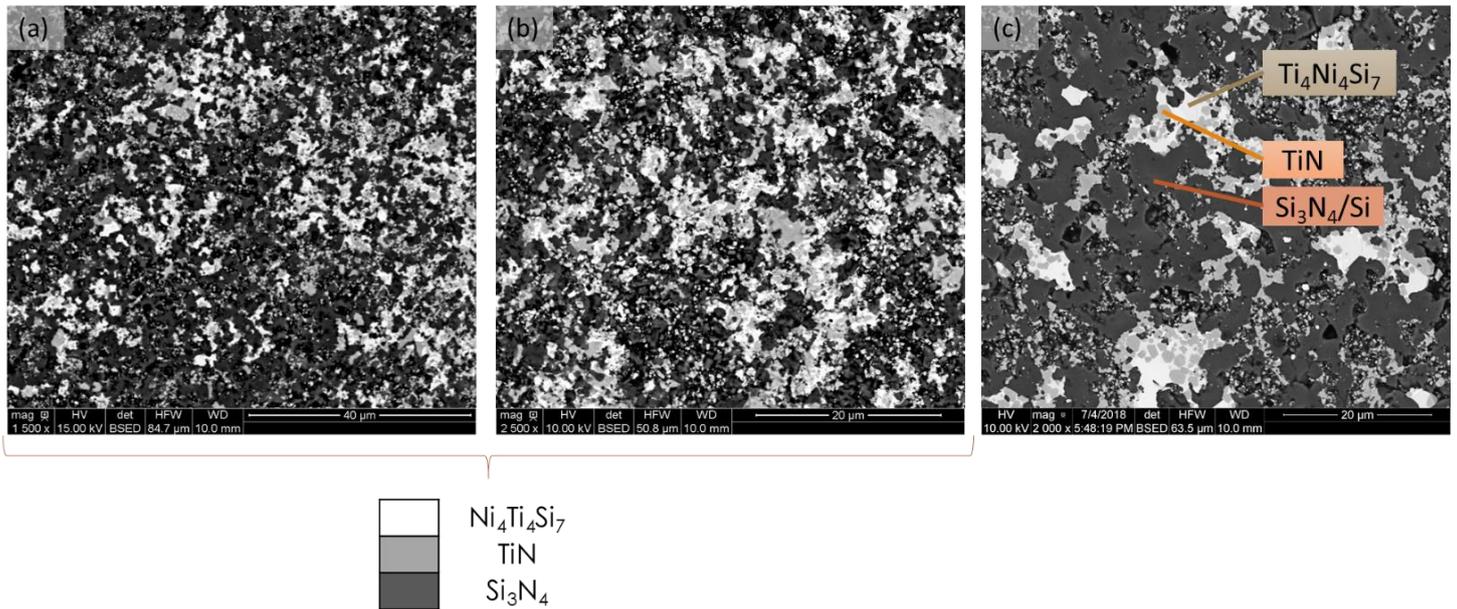


Figure 98: Clichés MEB des matrices à cœur des échantillons vieillies à 1200°C durant (a) 5h, (b) 10h et (c) 100h

Pour les deux premières durées, 5 h et 10 h, la microstructure mais aussi la composition de la matrice à cœur sont identiques à ce qui est analysé en subsurface mais aussi à ce qui était observé sur les échantillons initiaux : La matrice se compose uniquement de TiN, de Si₃N₄ et de Ni₄Ti₄Si₇.

Après 100 h à 1200°C sous argon, l'intégralité de la matrice est dégradée par le vieillissement. Appauvri en azote de façon homogène, le cœur possède une microstructure uniforme, depuis la surface jusqu'au cœur, contenant TiN, un mélange de Si₃N₄ et de Si, et Ni₄Ti₄Si₇.

L'EDS ne permet pas de juger de manière quantitative la teneur en Si libre présente dans la matrice vieillie 100h du fait de la décomposition. Des analyses complémentaires par DRX ont été systématiquement menées. Elles ne permettent pas de révéler l'évolution de la composition selon la zone de l'échantillon analysée comme l'a mise en évidence la quantification EDS, mais d'identifier l'ensemble des phases présentes. Sachant qu'*a priori* seule la phase Si₃N₄ est concernée par la dégradation, les mesures DRX diffractés ont été effectuées aux angles 2θ centrés sur le pic du Si libre le plus intense, soit entre 28° et 29°. Les diffractogrammes pour les traitements de 10 h et 100 h sont représentés sur la figure ci-dessous (Figure 99).

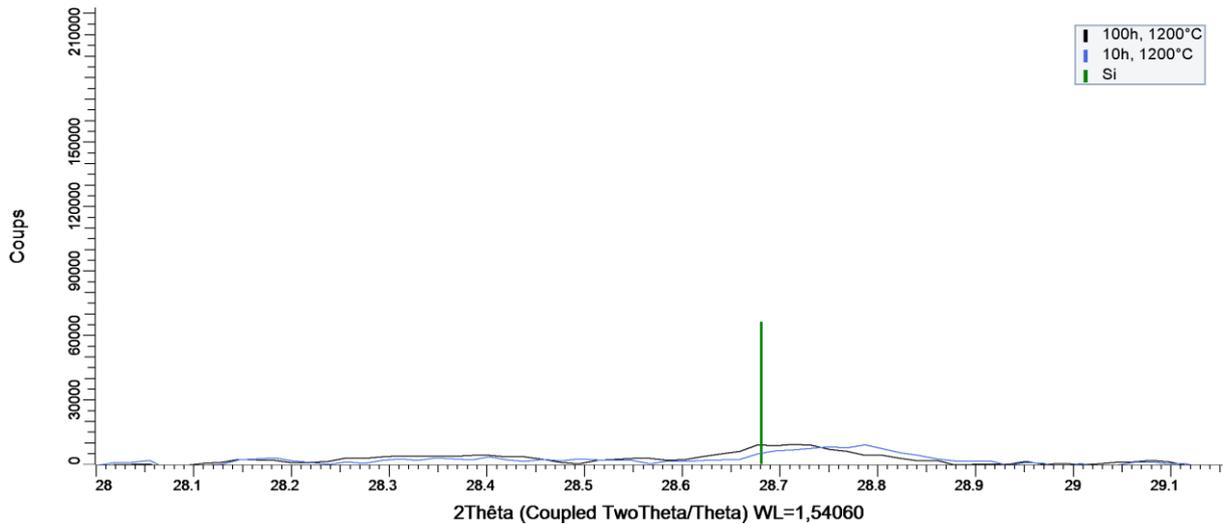


Figure 99: Diffractogrammes centrés sur le pic caractéristique du Si

Lors de la décomposition du Si_3N_4 et donc de son appauvrissement en azote, seul du Si libre peut être formé, car il n'existe pas de composé défini intermédiaire entre Si_3N_4 et Si, ni de solubilité de N dans Si. Il existe donc forcément du Si libre dans la couche de 100 μm à la surface de l'échantillon vieilli 10 h, ou encore à la surface de celui vieilli 5 h. Pourtant, malgré une formation de Si libre à la surface de la matrice après 10 h, sa présence est en très faible quantité. D'une part, il n'est pas possible d'observer des grains de Si dans la matrice, d'autre part, le silicium n'est pas détecté par analyse DRX. Le seuil de détection de la DRX étant de 5%*m*, cela signifie que le taux de Si libre dans la matrice est inférieur à cette valeur. Cela semble cohérent, puisque seule une faible épaisseur est touchée par la décomposition, celle-ci demeurant très limitée, dans le cas de l'échantillon traité 10 h. Concernant le massif vieilli durant 100 h, si l'ensemble du massif est touché, la perte en azote et donc la formation de Si libre reste elle aussi limitée et non détectable par l'analyse DRX. La mise en évidence du Si libre est donc délicate. Elle est toutefois démontrée par la perte en azote et l'évolution microstructurale du matériau au cours des traitements effectués.

2.2. Conclusion partielle sur les essais sous argon à 1200°C

A 1200°C, seule la phase Si_3N_4 , la moins stable du système, est affectée par le traitement thermique. Par ailleurs, la cinétique de décomposition de cette phase demeure lente : Une faible épaisseur, de 100 μm , est concernée après 10 h, et si l'ensemble du massif a subi une décomposition du Si_3N_4 après 100 h, celle-ci est partielle. En effet, une stabilisation se produit pour un certain taux de décomposition, ce qui peut s'expliquer par un équilibre entre Si et Si_3N_4 . Il est difficile d'estimer la teneur en Si libre dans la matrice. Les quantifications EDS permettent

de mettre en évidence la perte d'azote et donc l'apparition du Si libre, sans pour autant fournir des valeurs précises. Des analyses par microsonde devraient être faites par la suite car elles seront bénéfiques pour quantifier réellement le taux de décomposition du matériau. Pour autant, les analyses DRX ne mettent pas en évidence la présence du Si libre, ce qui traduit une teneur en Si libre estimée inférieure à 5% m, puisque c'est le seuil de détection de la technique.

<i>Traitement thermique</i> <i>1200°C sous argon</i>	<i>5 h</i>	<i>10 h</i>	<i>100 h</i>
<i>Effet sur la matrice</i>	Pas de dégradation mesurable	Décomposition partielle de Si ₃ N ₄ en Si sur 100 μm, stabilité de TiN et de Ni ₄ Ti ₄ Si ₇	Décomposition partielle de Si ₃ N ₄ en Si dans toute la matrice, stabilité de TiN et de Ni ₄ Ti ₄ Si ₇

Tableau 20: Bilan de l'effet du traitement thermique à 1200°C sous argon

2.3. Vieillissement sous argon à 1450°C

Les essais à 1450°C ont été reproduits selon les mêmes durées de 5 h et 10 h que les essais à 1200°C afin de confirmer la dénitruration de Si₃N₄ mais aussi d'observer l'effet de la température sur le vieillissement et la stabilité de la matrice, notamment, il s'agit d'étudier la stabilité des autres phases TiN et Ni₄Ti₄Si₇.

5h		Phases en présence		
		Surface (1)	Subsurface (2)	
		TiN, Si, Ni ₄ Ti ₄ Si ₇	TiN, Si ₃ N ₄ /Si, Ni ₄ Ti ₄ Si ₇	
10h		Surface (1)	Subsurface (2)	Coeur (3)
		Si	TiN, Si, Ni ₄ Ti ₄ Si ₇	TiN, Si ₃ N ₄ /Si, Ni ₄ Ti ₄ Si ₇

Tableau 21: Tableau récapitulatif des résultats obtenus à l'issue des essais de vieillissement à 1450°C

Les clichés pris sur les échantillons vieillis durant 5 h et 10h à 1450°C mettent une fois de plus en évidence l'existence de couches modifiées à la surface et au cœur du matériau.

Après 5 h, le Si₃N₄ a été décomposé en surface, conduisant à la présence de Si libre sur une épaisseur de 200 μm, le Si₃N₄ étant alors complètement absent. Passée cette couche, l'ensemble

du massif est lui aussi modifié par le vieillissement et la décomposition, ce qui conduit à la présence de Si libre dans les grains de Si_3N_4 partout dans l'échantillon. L'azote peut en effet s'échapper via les porosités présentes dans l'ensemble du massif. Réduire le taux de porosité permettrait de réduire la décomposition de Si_3N_4 . La phase TiN est stable, quant à elle, et ne subit pas de décomposition qui conduirait à la formation de TiSi_2 ou de siliciure de Ti (TiSi , $\text{Ti}_5\text{Si}_3\dots$).

Après 5 h, la matrice qui était restée relativement stable à 1200°C est désormais nettement dégradée à 1450°C . La décomposition peut se poursuivre à la même vitesse, ou bien s'amortir, voire même se stabiliser. Si la décomposition se stabilise ou s'amortie, la dégradation devrait se limiter à une certaine épaisseur en surface.

Après 10 h de traitement, la porosité du massif est augmentée, atteignant 31%, tandis qu'une perte de masse d'environ 6% est mesurée. Une telle augmentation de la porosité est cohérente avec la dénitruration, plus importante lorsque la durée est plus longue. En effet, cela représente une variation de 5% de la porosité ce qui théoriquement représenterait bien 6% de variation en masse. En observation MEB, la différence avec les échantillons traités à 1200°C est bien plus visible également, comme l'illustre la Figure 100.

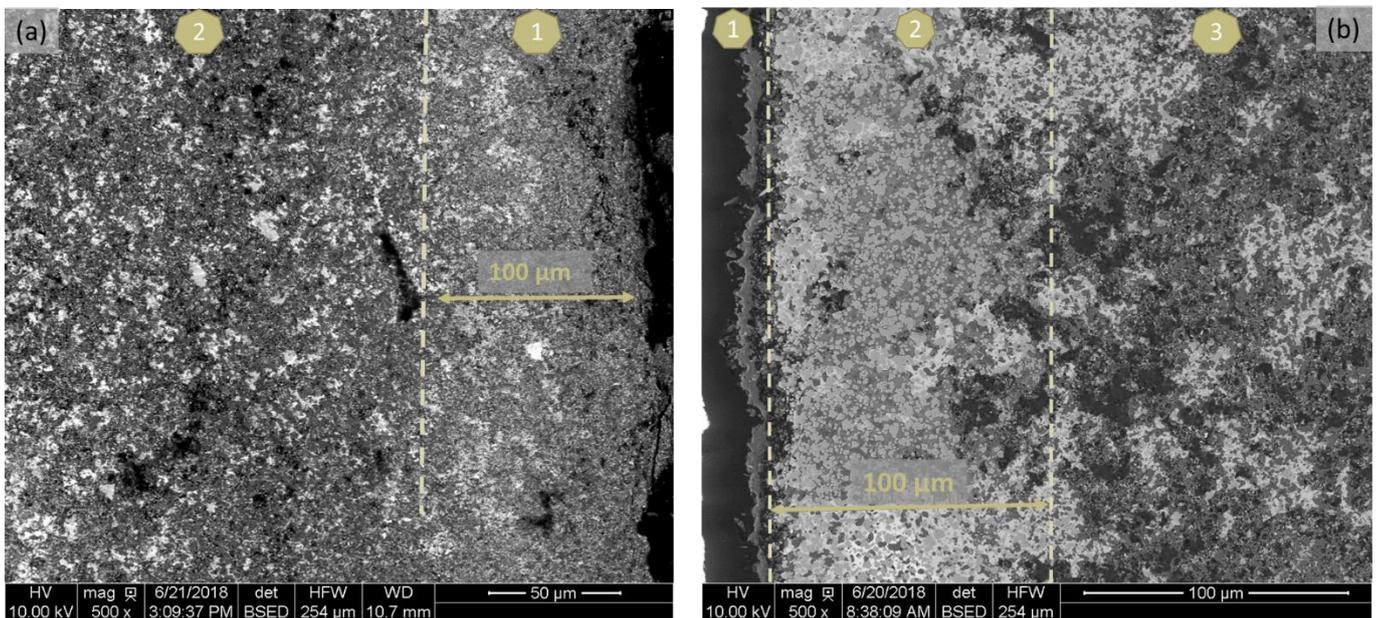


Figure 100: Clichés MEB des échantillons vieillis 10h sous argon à (a) 1200°C et (b) 1450°C

Il est cette fois possible de distinguer trois couches de compositions différentes, depuis la surface de l'échantillon vers son cœur. Une première couche ①, très fine (de quelques microns), est visible à la surface. Selon les analyses EDS, elle correspond à du Si pur. A 1450°C , le silicium est fondu, or, s'il mouille les phases comme TiN et $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$, il mouille difficilement

Si_3N_4 qui représente pourtant $\frac{2}{3}$ du volume de la matrice. L'angle de mouillage du Si liquide sur Si_3N_4 dépend de la pression partielle en oxygène mais est compris entre 50° et 70° (Ciftja, Tangstad, & Engh, 2008). De ce fait, le silicium fondu a tendance à être repoussé en surface, expliquant ainsi l'existence de cette première couche de Si. Le mouvement du Si liquide jusqu'à la surface n'est auparavant pas observé durant le traitement de 5 h, bien que le silicium libre soit présent dans la matrice proche de la surface.

La seconde couche ② est relativement importante, puisqu'elle mesure une centaine de microns d'épaisseur : Elle se compose essentiellement de Si libre dans lequel se trouvent des cristaux de TiN, dont la taille varie entre 1 et 5 μm . Il est également possible de distinguer des cristaux de la phase ternaire, de 5 à 10 μm (Figure 101).

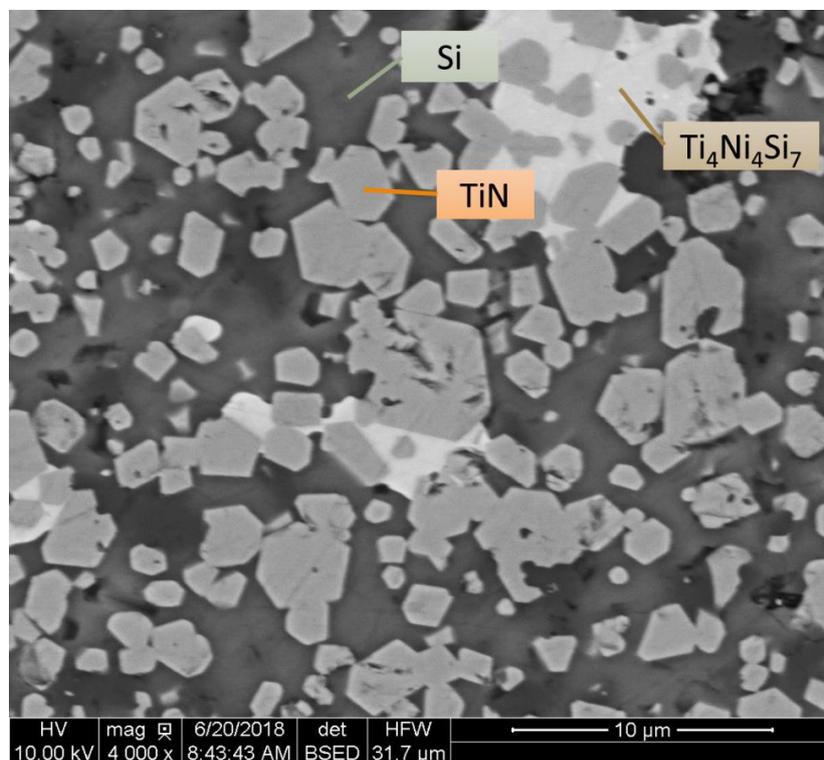


Figure 101: Cliché de la seconde couche distinguable à la surface de l'échantillon vieilli 10h sous argon à 1450°C

Au-delà de 100 μm de profondeur dans la zone ③, la microstructure de la matrice est proche de celle de la matrice initiale. Pourtant, bien que la microstructure soit conservée, la composition est modifiée : Le taux d'azote est diminué, ce qui se traduit par un excès en Si. Le Si_3N_4 auparavant pur est désormais remplacé par un mélange $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$.

Enfin, les matrices à cœur après 5 h et 10 h de traitement à 1450°C sont illustrées dans la figure suivante (Figure 102) :

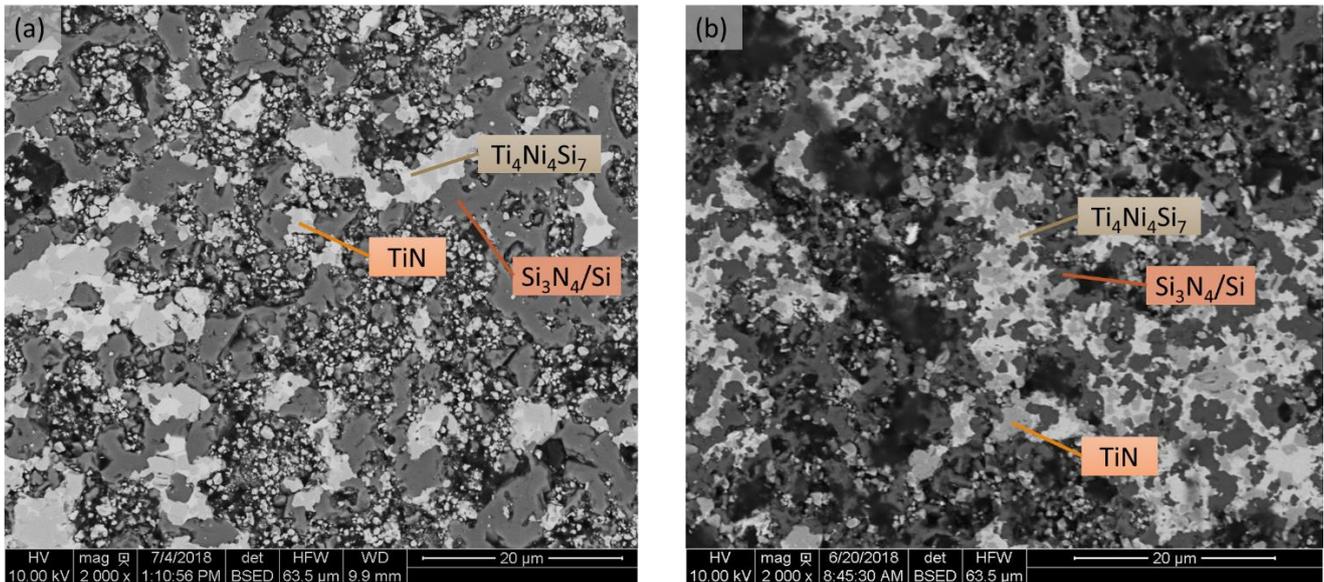


Figure 102: Clichés MEB de la matrice à cœur des échantillons traités sous argon à 1450°C (a) 5h et (b) 10h

Les observations de la matrice à cœur après 10 h de traitement mettent en évidence une configuration qui correspond à ce qui est observé au niveau de la matrice en surface de l'échantillon traité 5 h.

Enfin, les analyses par DRX mettent elles aussi bien en évidence la dégradation de la matrice avec pour ces traitements la détection du Si, bien qu'il existe toujours Si_3N_4 (Figure 103). Comme cela était prévisible, TiN n'est pas dégradé. Le composé ternaire est toujours détecté, et il existe des traces de sinoïte $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ au sein du matériau, du fait des traces d'oxygène présentes lors des essais et dans la poudre initiale.

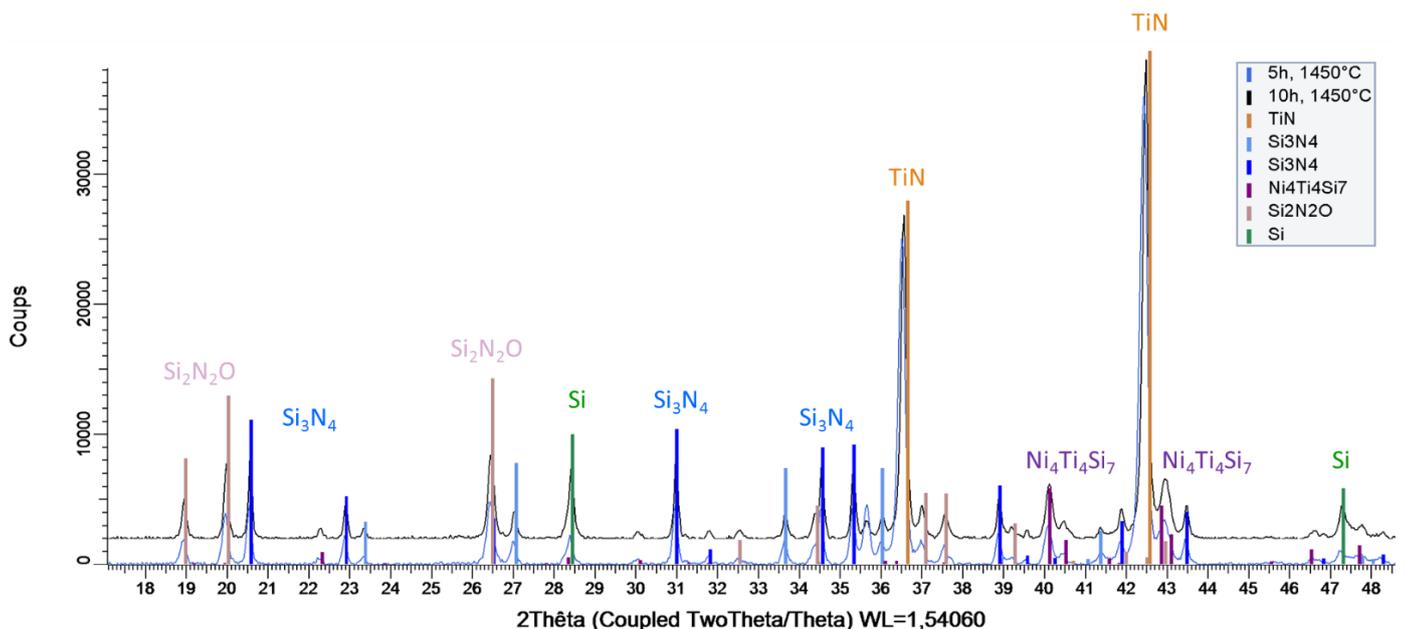
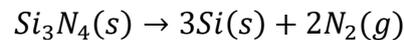


Figure 103: Diffractogrammes des matrices oxydées 5h et 10h à 1450°C

2.4. Discussion des résultats

Concernant la cinétique de cette décomposition, elle est très faible à 1200°C. Ce sont notamment des aspects qui sont évoqués dans la littérature. Une étude menée par Hoch (Hoch & Jamison, May 1967) (Hoch, Sakai, & Ramakrishnan, April 1969) démontre notamment l'augmentation de la teneur en Si libre dans Si₃N₄ durant sa décomposition selon l'équation :



C'est cette même réaction qui se produit dans notre étude et qui aboutit de manière comparable à une augmentation de la teneur en Si libre. Cette réaction de décomposition a notamment été validée par Ryklis (Ryklis, Bolgar, & Fesenko, 1969), qui a ensuite démontré par spectroscopie de masse qu'aucune espèce gazeuse de type Si-N n'était détectée dans les vapeurs formés lors du chauffage de Si₃N₄ entre 1090°C et 1672°C sous vide. Il est donc bien possible d'affirmer que seul du Si libre se forme lors de la décomposition de ce composé durant les essais menés. Plus tard, en 1973, l'étude de la décomposition de Si₃N₄ a été reprise par Batha afin d'étudier cette décomposition à une température supérieure à la température de fusion du silicium, sous différentes atmosphères. Il a ainsi étudié la réaction entre 1510°C et 1740°C, sous vide, sous azote ou encore sous argon. Seule une pression en azote permet de conserver la stabilité de la phase à haute température. La pression d'azote à laquelle Si₃N₄ se décompose a notamment été étudiée par Ryklis (Ryklis, Bolgar, & Fesenko, 1969) : A 1415°C, la phase se décompose à partir d'environ 0,4.10⁴ atm. Sous une autre atmosphère, Si₃N₄ subit toujours une décomposition. Les seconds essais ayant été réalisés à 1450°C, les travaux de Batha (Batha & Withney, 1973) sont intéressants pour comprendre le mécanisme de la décomposition, ainsi que l'effet du Si libre.

De façon prévisible, la température a surtout un effet sur le taux de la décomposition. Dans les travaux de Batha (Batha & Withney, 1973) introduits précédemment, le taux de décomposition de Si₃N₄ augmente largement avec la température. Ce taux de décomposition est calculé à partir des variations de la pression mesurées au cours de l'essai. La figure suivante, extraite de la publication, décrit l'évolution du taux de décomposition de Si₃N₄ au cours du temps en fonction de la température (Figure 104).

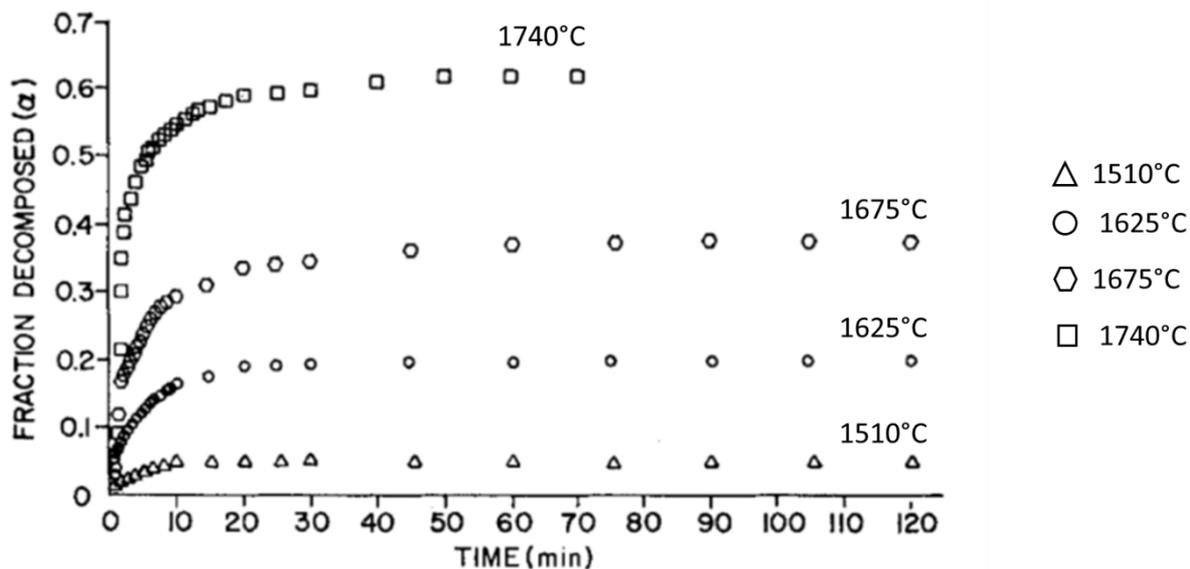


Figure 104: Taux de décomposition du Si_3N_4 sous vide au cours du temps en fonction de la température

Le taux de décomposition de Si_3N_4 pour un traitement sous vide atteint à peine 5% à 1510°C contre près de 60% à 1740°C. Quelle que soit la température du traitement, la réaction est rapide, et est pratiquement terminée au bout de 10 min à 20 min, le taux de décomposition ne variant plus, même en allongeant le traitement à 120 min. La cinétique suit alors une loi d'ordre 1 durant la première partie des courbes, comme le montre les tracés faits pour cette loi, présentés dans la Figure 105.

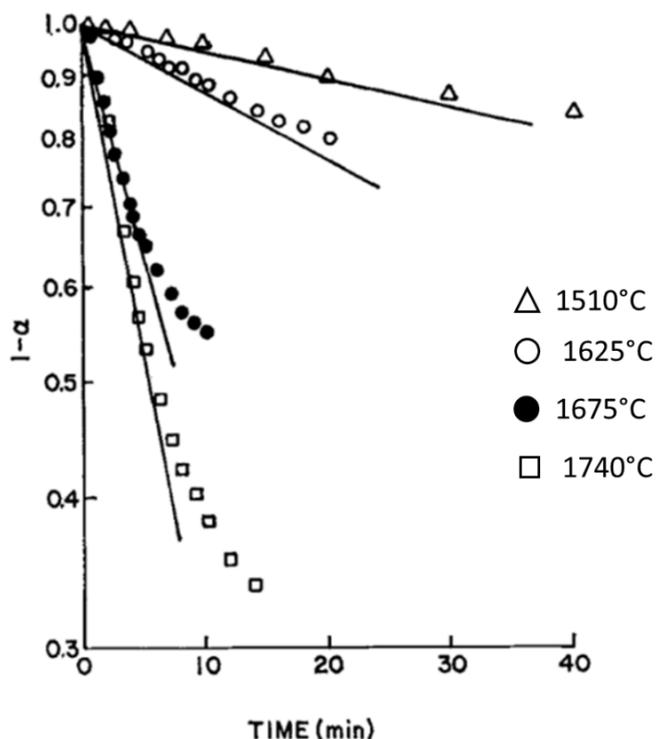


Figure 105: Tracé des lois du premier ordre pour les taux de décomposition en début de réaction selon la température

Sous argon, la cinétique est assez semblable, toutefois, la constante de réaction dans la première partie de la courbe, suivant une loi du premier ordre, est inférieure à celle obtenue sous vide, à 1675°C. Le taux de décomposition final est semblable. En comparaison, la décomposition est plus lente et deux fois moins importante sous azote. Quant à l'effet du Si libre dans Si_3N_4 , il tend à inhiber la décomposition de Si_3N_4 . La décomposition est d'autant moins importante que la proportion en Si est élevée, car l'équilibre entre Si_3N_4 et Si est ainsi plus rapidement atteint (Batha & Withney, 1973).

Il s'agit néanmoins dans nos travaux d'étudier à la fois la décomposition de TiN et de Si_3N_4 sous argon, puisque les deux nitrures sont présents dans la matrice. Cette décomposition correspond par ailleurs à la réaction inverse de la nitruration : Le Si_3N_4 , le nitrure le moins stable des deux, est en effet formé après le TiN. C'est donc aussi lui qui est décomposé en premier. La figure ci-dessous (Figure 106) représente le tracé de la force motrice pour TiN et Si_3N_4 selon la température : En comparant les forces motrices, il est possible de déterminer la séquence d'apparition des phases. En effet, le concept thermodynamique de force motrice est fréquemment utilisé pour désigner la différence d'énergie entre les produits d'une réaction chimique et les produits de départ, et qui explique le déroulement de la réaction. En d'autres mots, la réaction de formation des produits les plus stabilisants est favorisée (de plus faible énergie). La force motrice étant plus élevée pour TiN, et ce à n'importe quelle température, c'est bien lui qui se forme préférentiellement.

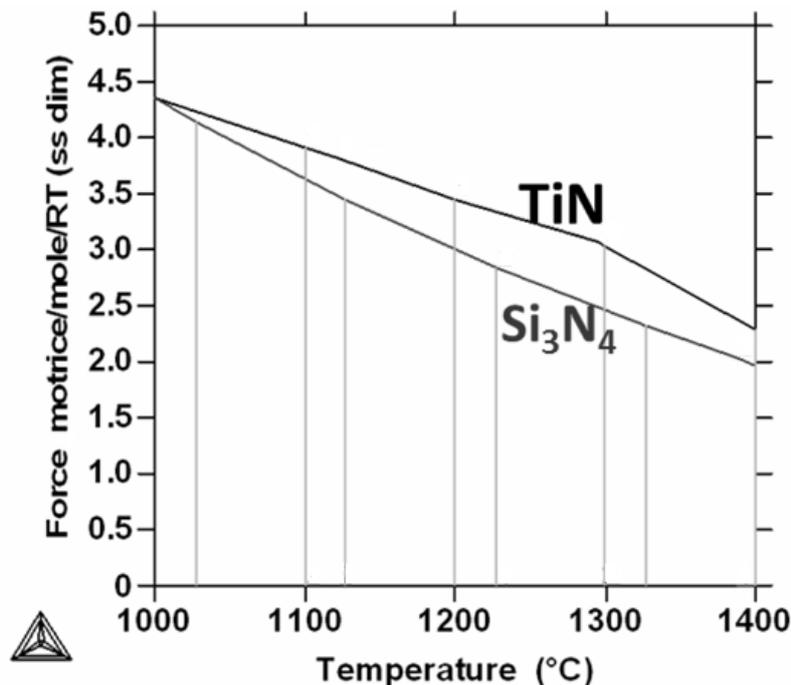


Figure 106: Forces motrices des nitrures selon la température [ThermoCalc]

2.5. Conclusion partielle sur les essais de vieillissement de la matrice

Les essais de vieillissement de la matrice démontrent un mécanisme de dégradation semblable quelle que soit la température de traitement. Si_3N_4 , moins stable que TiN , se décompose dès 1200°C pour former du Si libre dans la matrice. Cette décomposition est toutefois très limitée à 1200°C . A 1450°C , le Si à l'état liquide mouille faiblement Si_3N_4 , ceci induit un rejet de ce liquide à la surface. La décomposition de Si_3N_4 est plus rapide à 1450°C mais aussi plus importante, puisque le Si libre est alors détectable au sein de la matrice et en surface. Les phases TiN et $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ demeurent stables quelle que soit la température et la durée des traitements effectués.

3. Oxydation de la matrice

En procédant de façon similaire, c'est-à-dire en réalisant de nouveaux essais de même durée et aux mêmes températures que pour l'étude de la stabilité sous argon, la matrice a été testée sous atmosphère réactive. Pour cela, les essais auparavant menés sous argon ont été reproduits sous air sec reconstitué (20%vol. en oxygène et 80%vol. en azote). L'objectif de ces essais est ici d'observer le comportement du matériau face à l'oxydation : Mesurer la cinétique et comprendre les mécanismes de dégradation sous atmosphère oxydante. A noter que l'air reconstitué rend les conditions plus favorables à la stabilité du Si_3N_4 par rapport à l'argon, du fait de la présence de l'azote qui limite la dénitruration.

3.1. Oxydation sous air reconstitué à 1200°C

a) Oxydation 5h à 1200°C

Les premiers essais sont réalisés à 1200°C . Après un traitement de 5 h sous air reconstitué, le cliché pris au MEB en électrons rétrodiffusés est le suivant (Figure 107) :

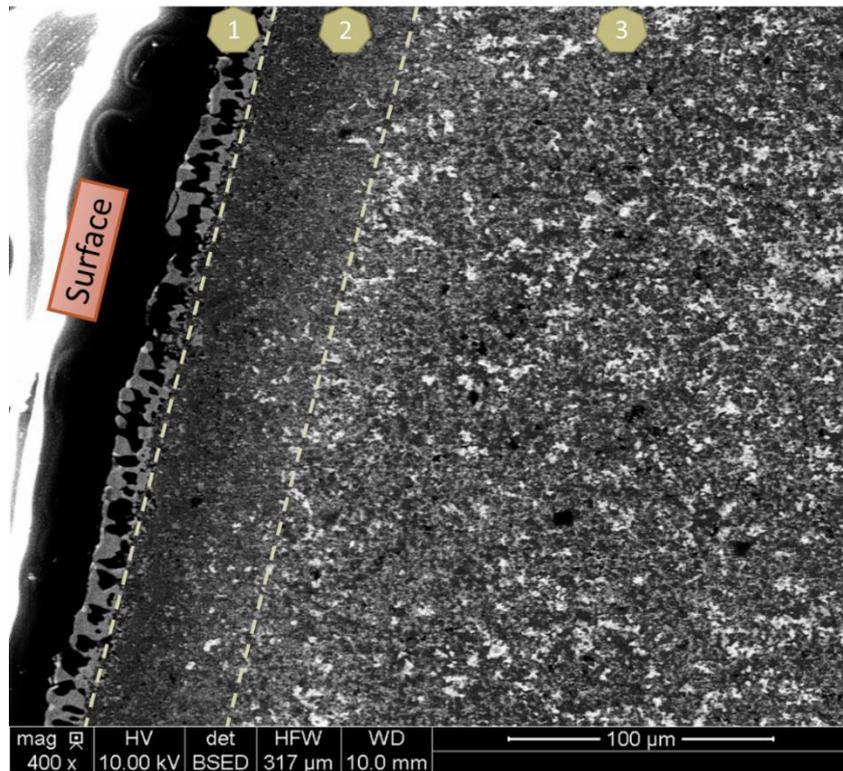


Figure 107: Cliché MEB de l'échantillon oxydé 5h à 1200°C sous air reconstitué

Il est déjà possible en observant ce cliché de distinguer deux couches en surface de l'échantillon dont les microstructures diffèrent de la microstructure initiale de la matrice nitrurée. La première couche ①, de composition homogène est très poreuse ; tandis que la seconde couche ②, plus dense, est biphasée (Figure 107 Et Figure 108).

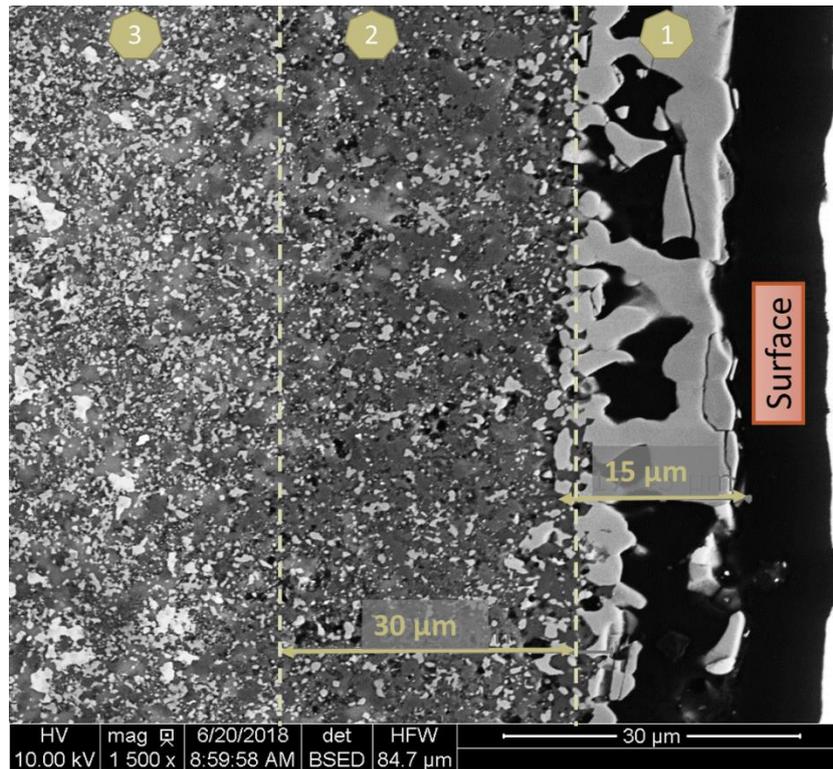


Figure 108: Cliché MEB de la surface de l'échantillon oxydé 5h à 1200°C

La première couche se compose de cristaux de TiO_2 . Cette première couche mesure 15 μm d'épaisseur et est très poreuse avec des pores de grande taille. Une seconde couche est ensuite discernable par sa microstructure : Plus foncée et plus diffuse, est composée d'une phase amorphe SiO_2 dans laquelle sont dispersés des cristaux de TiO_2 . Le SiO_2 représente environ 75% contre 25% de cristaux de TiO_2 . Elle possède une épaisseur d'environ 30 μm . Ces deux premières couches ne contiennent que des oxydes issus de la réaction de l'oxygène avec TiN et Si_3N_4 . Au-delà de ces deux couches, la composition se rapproche davantage de la composition initiale. La phase TiN est toujours bien présente, tout comme le composé ternaire. Le seul changement survenu concerne la phase Si_3N_4 qui se trouve en fait partielle décomposée. Si l'oxydation est bien survenue à la surface de l'échantillon, les espèces à cœur n'ont pas formé d'oxydes. La même réaction de décomposition de Si_3N_4 a débuté sous air, ce qui conduit à l'apparition de Si libre. Si ces couches sont passivantes, l'accès des gaz sera bloqué, limitant alors l'évolution du matériau malgré l'environnement dans lequel il est placé. La Figure 109 représente la matrice à cœur. Il est important de souligner qu'encore une fois, la macrostructure est peu modifiée.

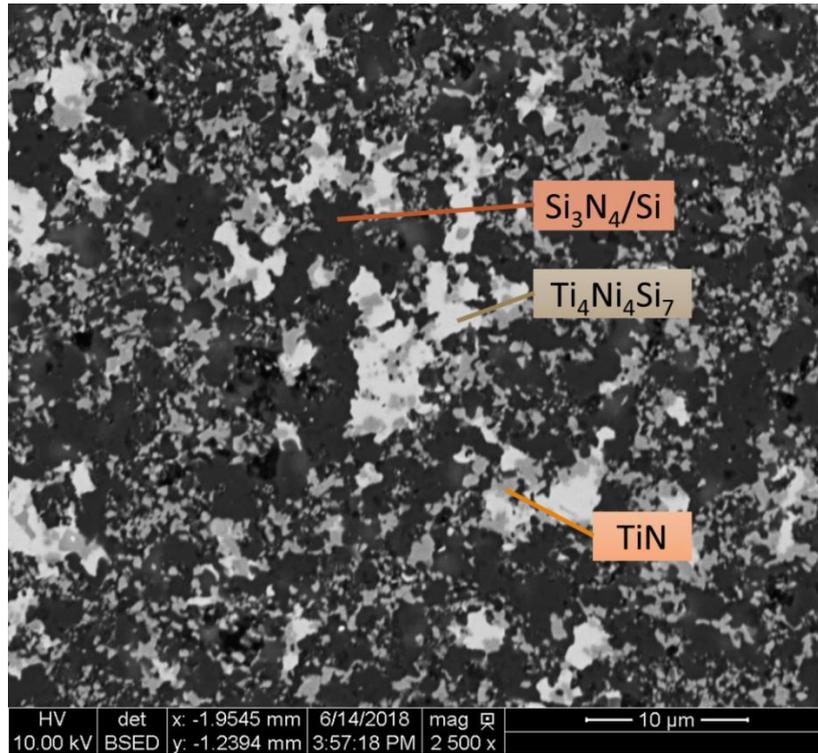


Figure 109: Cliché MEB à cœur de l'échantillon oxydé 5h à 1200°C

Quant au diffractogramme obtenu par analyse DRX, il confirme l'existence des phases oxydes ainsi que de Si libre. Les diffractogrammes obtenus au cours des essais d'oxydation sont tous présentés à la fin de cette partie afin de mieux comparer également l'effet de la température.

b) Oxydation 10h à 1200°C

Le second traitement est effectué sous air reconstitué à 1200°C durant 10 h. Comme au bout du traitement de 5 h, les trois couches évoquées précédemment sont discernables sur le cliché de la Figure 110.

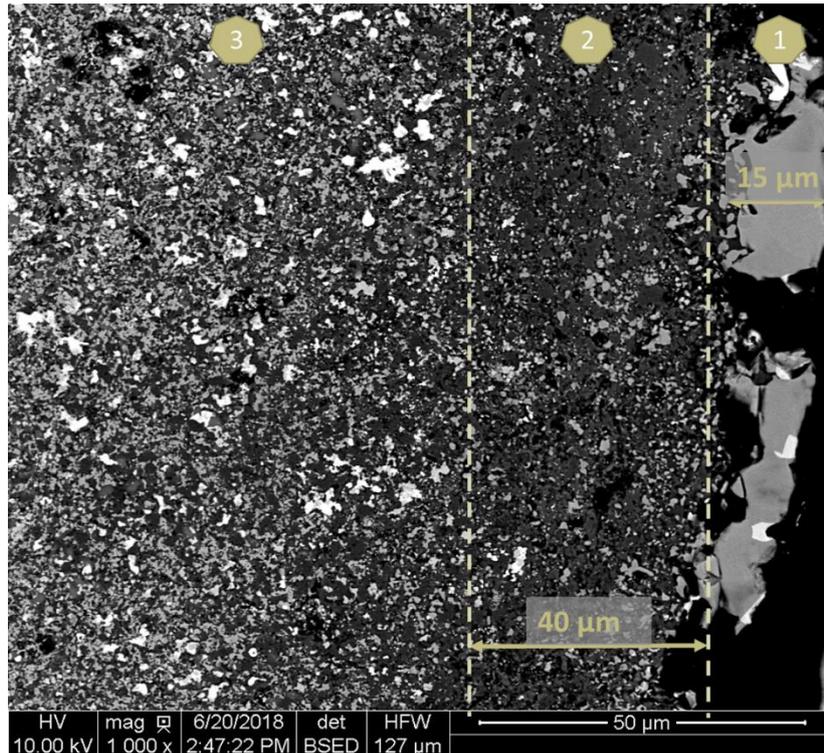


Figure 110: Cliché MEB de l'échantillon oxydé 10h à 1200°C

La première couche de TiO_2 possède toujours une épaisseur d'environ $15 \mu\text{m}$, mais semble davantage dégradée et friable : Celle-ci n'est pas adhérente au reste du massif poreux et la couche n'est donc pas visible en continu sur toute la surface. La seconde couche, toujours formée elle aussi de SiO_2 et de TiO_2 , est légèrement plus épaisse, atteignant désormais $40 \mu\text{m}$. Elle conserve les mêmes proportions en phase, 75% et 25% respectivement de SiO_2 et de TiO_2 . Ensuite, la composition de la matrice au-delà de ces deux premières couches n'est que très légèrement modifiée. Au bout de 5 h, le Si_3N_4 était légèrement décomposé en Si libre. Après 10 h, il est possible de détecter un gradient de composition jusqu'à $200 \mu\text{m}$ de profondeur, correspondant à un mélange de Si_3N_4 et de SiO_2 . Ce gradient en SiO_2 existe entre la surface où il demeure en faible quantité (3%*m*) et les zones à cœur qui en sont exemptes (Tableau 22).

<i>Eléments (%at)</i>	<i>Zone (1)</i>	<i>Zone (2)</i>	<i>Zone (3)</i>	<i>Grains $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (3)</i>
<i>C</i>	(4%)	(11%)	(8%)	/
<i>O</i>	68%	57%	21%	6%
<i>N</i>	/	/	23%	47%
<i>Si</i>	/	24%	34%	47%
<i>Ti</i>	29%	8%	12%	/
<i>Ni</i>	/	/	2%	/

Tableau 22: Composition élémentaire des différentes couches de l'échantillon

De ce fait, la matrice à cœur est, comme au bout de 5 h, composée de TiN, de $Ni_4Ti_4Si_7$ et d'un mélange Si_3N_4/Si bien que le Si ne soit qu'à l'état de traces. Ce gradient est difficilement discernable par simple observation de la microstructure au MEB, il est nécessaire de déterminer le profil de la matrice par pointé EDS pour parvenir à le délimiter. Afin de mieux comprendre le mécanisme de l'oxydation de la matrice à 1200°C, des études bibliographiques ont été menées.

Le comportement sous atmosphère oxydante de ces phases au sein d'un composite a en fait également été évalué par Deschaux-Beaume et al. (Deschaux-Beaume, Cutard, Fréty, & Levailant, 2002) . En particulier, l'oxydation des composites TiN- Si_3N_4 commercialisés par Norton Desmarquet Fine Ceramics et élaborés par compaction à froid et frittage à 1800°C, sous azote, à partir d'un mélange de poudres de TiN et de Si_3N_4 (Deschaux-Beaume, Cutard, Fréty, & Levailant, 2002) a été étudiée. Du fait de cette méthode d'élaboration, le matériau obtenu est dense, et il contient une petite proportion (quelques pourcents) d'agents de frittage (Al_2O_3 et Y_2O_3). Le diamètre des grains de Si_3N_4 n'excède pas 0,5 μm , tandis que les grains de TiN ont des tailles comprises entre 0,5 et 8 μm . Ce sont les grains de TiN qui sont répartis de manière homogène dans le composite formé. Des essais d'oxydation ont ainsi été conduits sur les composites obtenus, dans des conditions assez proches de celles choisies dans ces travaux. En effet, les essais d'oxydation ont été menés à 1150°C sous air, durant 1, 2, 5, 10, 20, 100, 150 et 200 h. Les observations décrites dans la publication sont très proches de celles obtenues dans ce travail de thèse. La figure ci-dessous (Figure 111) est extraite de l'article et correspond à ce qui est observé à la surface de l'échantillon de composite oxydé durant 100 h à 1150°C sous air.

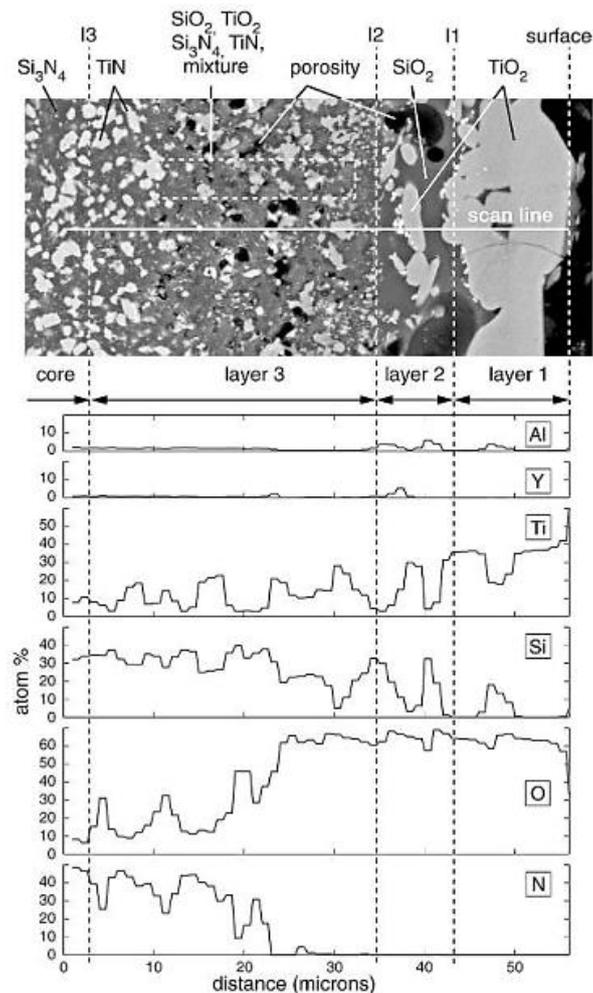


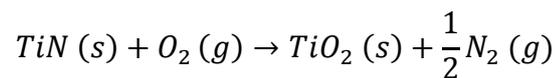
Figure 111: Description de la microstructure en surface d'une composite TiN-Si₃N₄ oxydé 100h à 1150°C sous air (Deschaux-Beaume, Cutard, Fréty, & Levaillant, 2002)

Trois couches ont été observées et présentées dans les travaux de ces auteurs, et se trouvent être identiques à celles identifiées dans nos essais. Les épaisseurs des couches mesurées dans nos essais sont cependant plus importantes ce qui peut être imputé à la porosité de notre matériau qui augmente l'oxydation de celui-ci via les pores. Il est possible de retrouver la première couche de TiO₂, et la seconde, avec un mélange SiO₂ et TiO₂. La composition de la troisième couche diffère légèrement puisque dans nos essais il n'existe pas de TiO₂ dans cette couche. Cela semble toutefois cohérent puisque les essais réalisés dans cette thèse ont été menés seulement 10 h, contre 100 h dans l'article. De façon prévisible, le TiN s'oxyde également dans cette troisième couche lorsque la durée du traitement est allongée : TiN est plus stable que Si₃N₄, c'est pourquoi il se décompose moins vite pour ensuite être oxydé. A cœur, la microstructure et la composition du matériau restent inchangées comme c'est le cas dans les essais faits dans ce travail de thèse. Ainsi, l'article de Deschaux-Beaume et al. présente parfaitement l'oxydation du matériau Si₃N₄-TiN : les évolutions de compositions obtenues dans

nos essais sont cohérentes avec celles décrites dans l'étude de Deschaux-Beaume (Deschaux-Beaume, Cutard, Fréty, & Levailant, 2002), seules les épaisseurs varient du fait des temps de traitement plus longs que ceux choisis ici, mais aussi du fait d'une porosité bien plus importante dans nos échantillons que dans les leurs. Il n'existe pas d'essais présentés dans l'article dont la durée soit identique à l'un de nos essais afin de juger de l'influence de la porosité uniquement sur l'épaisseur des couches oxydées. Par ailleurs, un modèle a été donné par Deschaux-Beaume pour expliquer les observations issues des essais. Le mécanisme proposé pour une oxydation à des températures supérieures à 1000°C, complexe du fait de nombreux phénomènes, est proposé ci-dessous. Il est *a priori* extrapolable à l'oxydation de la matrice TiN-Si₃N₄-Ni₄Ti₄Si₇ élaborée au laboratoire.

❖ Etape ① (Figure 112, Figure 115 (a)) :

Dans la première phase de l'oxydation se produisant rapidement au cours des premières heures, les grains de TiN proches de la surface sont oxydés et forment TiO₂ selon la réaction :



La croissance de la couche de TiO₂ à la surface des grains de TiN est contrôlée par la diffusion de Ti à travers cette couche d'oxyde, ce qui conduit à une croissance latérale des cristaux de rutile qui couvrent ainsi progressivement toute la surface du matériau. L'oxydation de Si₃N₄, plus lente que celle du TiN, n'agit pas significativement durant cette première étape.

A la fin de cette première phase, la surface du matériau est pratiquement entièrement recouverte par TiO₂. Sous cette couche, une porosité apparaît du fait de la coalescence des pores créés par le mouvement du titane et de l'azote, à l'endroit où se situaient initialement les grains de TiN. Cette porosité contient des molécules d'azote qui peuvent elles-aussi diffuser jusqu'à la surface.

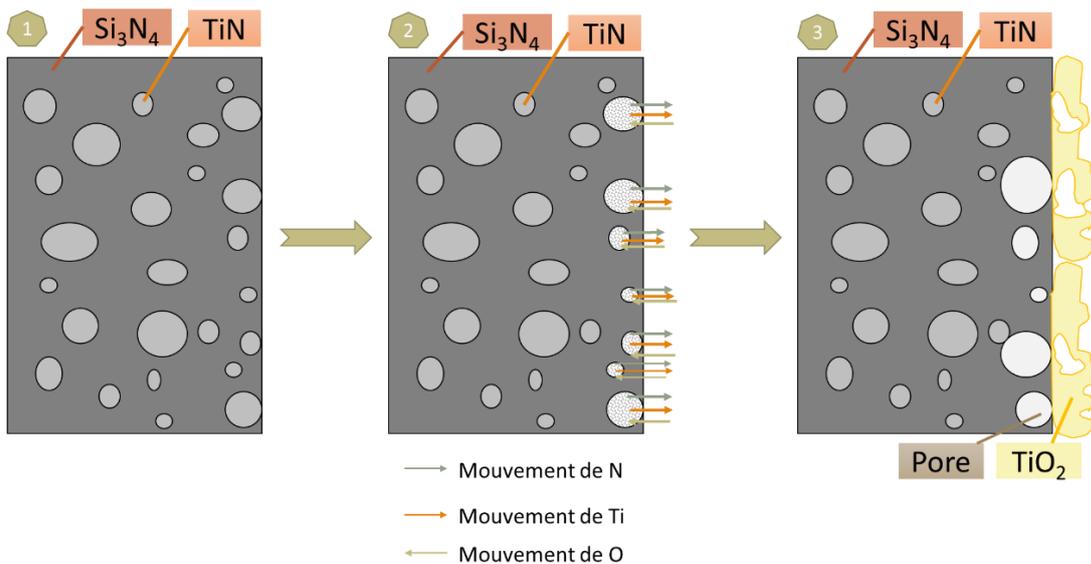


Figure 112: Schéma de la première étape du mécanisme de l'oxydation du matériau dense

❖ Etape ② (Figure 113, Figure 115 (b)) :

La formation et la croissance de la porosité dans la sous-couche réduisent la surface disponible pour la diffusion du titane depuis les grains de TiN sous-jacents vers la surface et à travers la couche de TiO₂ formée. La diffusion du titane ralentit ensuite durant la première phase de l'oxydation. En parallèle, l'oxygène diffuse jusqu'au cœur du matériau, en circulant dans les pores formés. *A priori* la diffusion de l'oxygène à travers la porosité est plus rapide que sa diffusion dans le rutile, le taux d'oxygène reste constant malgré une augmentation de la porosité. Puis la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du matériau devient plus rapide que la diffusion du titane vers la surface. Ainsi, le processus se poursuit et les grains de TiN du cœur s'oxydent. Etant donné que la diffusion du titane est plus rapide à travers les cristaux de TiO₂ nouvellement formés, l'oxydation du titane se produit à l'interface TiO₂/O₂. La croissance de ces nouveaux cristaux au sein du matériau vient partiellement combler la porosité au niveau de la première sous-couche, tandis qu'une nouvelle porosité se crée à proximité du front d'oxydation séparant le cœur du matériau de la partie oxydée. L'oxygène continue ensuite de circuler par ces porosités, conduisant à une oxydation graduelle au sein du matériau.

A cette étape, Si₃N₄ commence lui aussi à être oxydé selon la réaction :



Ensuite, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ n'est pas formé, seuls les composés Si_3N_4 et SiO_2 existent car la force motrice d'oxydation est trop forte et/ou transitoire. Cette oxydation a lieu à la fois à la surface et à l'intérieur du matériau, au niveau des pores contenant de l'oxygène. Le taux d'oxydation durant cette étape est contrôlé par la diffusion de l'oxygène à travers le TiO_2 en surface et à cœur.

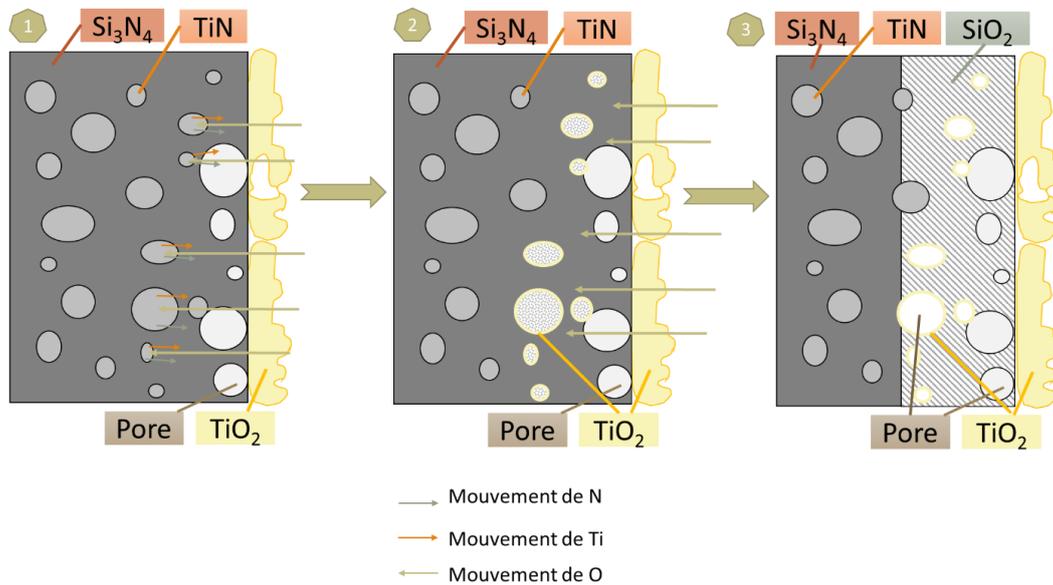


Figure 113: Schéma de la seconde étape du mécanisme d'oxydation du matériau dense

❖ Etape ③ (Figure 115 (c)) :

Dans la troisième étape, la transformation de Si_3N_4 en SiO_2 génère un gain volumique de 96%, engendrant potentiellement des contraintes internes, dans le cas d'un matériau dense. A noter que le risque est moindre pour notre matériau qui possède une porosité initiale de 25%. Après plusieurs heures d'oxydation, la quantité de silice devient importante et les fissures se développent. La silice, dont le comportement est visqueux au-delà de 1000°C , flue dans ces fissures comblant ainsi les vides. L'azote relargué au cours de l'oxydation diffuse quant à lui vers la surface en formant des bulles dans la silice.

Parallèlement, l'oxydation à cœur du TiN se poursuit puisque l'oxygène diffuse toujours à travers les pores. Toutefois, la surface disponible pour la diffusion de l'oxygène à travers les cristaux de TiO_2 et la porosité pour atteindre les grains de TiN à cœur diminue avec l'augmentation de la quantité de silice dans la porosité de la partie supérieure de la sous-couche. Comme la diffusion de l'oxygène est plus lente à travers SiO_2 qu'à travers TiO_2 et la porosité, ainsi que le met en évidence la variation du coefficient de diffusion

de l'oxygène dans TiO_2 et SiO_2 , représenté dans la figure ci-dessous (Figure 114), l'oxydation des grains de TiN au sein du matériau ralentit.

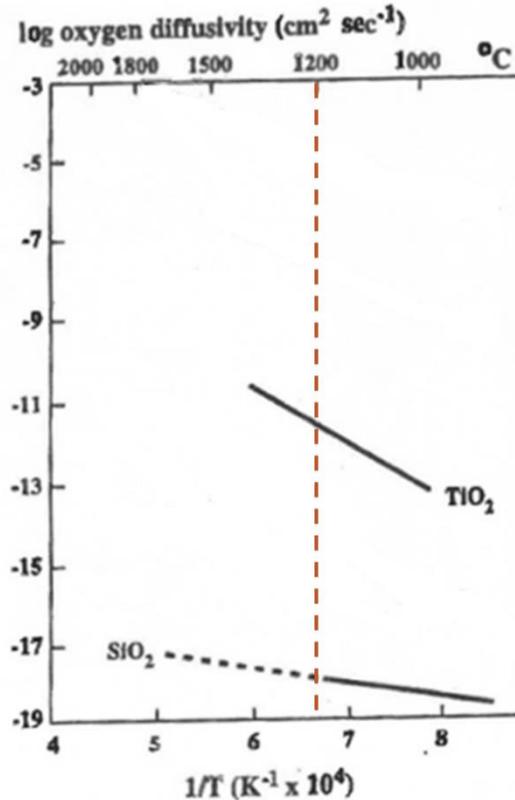


Figure 114: Variation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans divers oxydes en fonction de la température (McKee, 2000)

Au cours de cette troisième étape, qui se trouve être une étape transitoire, l'oxydation est contrôlée par deux mécanismes. L'oxydation de la phase Si_3N_4 demeure contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers SiO_2 , tandis que l'oxydation du TiN dépend à la fois de la diffusion de l'oxygène à travers TiO_2 mais aussi à travers SiO_2 qui remplit progressivement la porosité à proximité de la couche de TiO_2 en surface.

❖ Etape ④ (Figure 115 (d)) :

Lorsque la silice forme une couche continue sous la surface du matériau, l'oxygène doit diffuser à travers celle-ci pour parvenir à oxyder les phases TiN et Si_3N_4 qui se trouvent en dessous. Un ralentissement de l'oxydation est alors observé. Durant cette quatrième et dernière étape, c'est la diffusion de l'oxygène à travers la couche de SiO_2 qui contrôle la réaction. L'azote relâché diffuse toujours jusqu'à la surface en formant des bulles dans la silice.

L'ensemble de ce mécanisme, selon les 4 étapes, est également schématisé sur la figure ci-dessous (Figure 115).

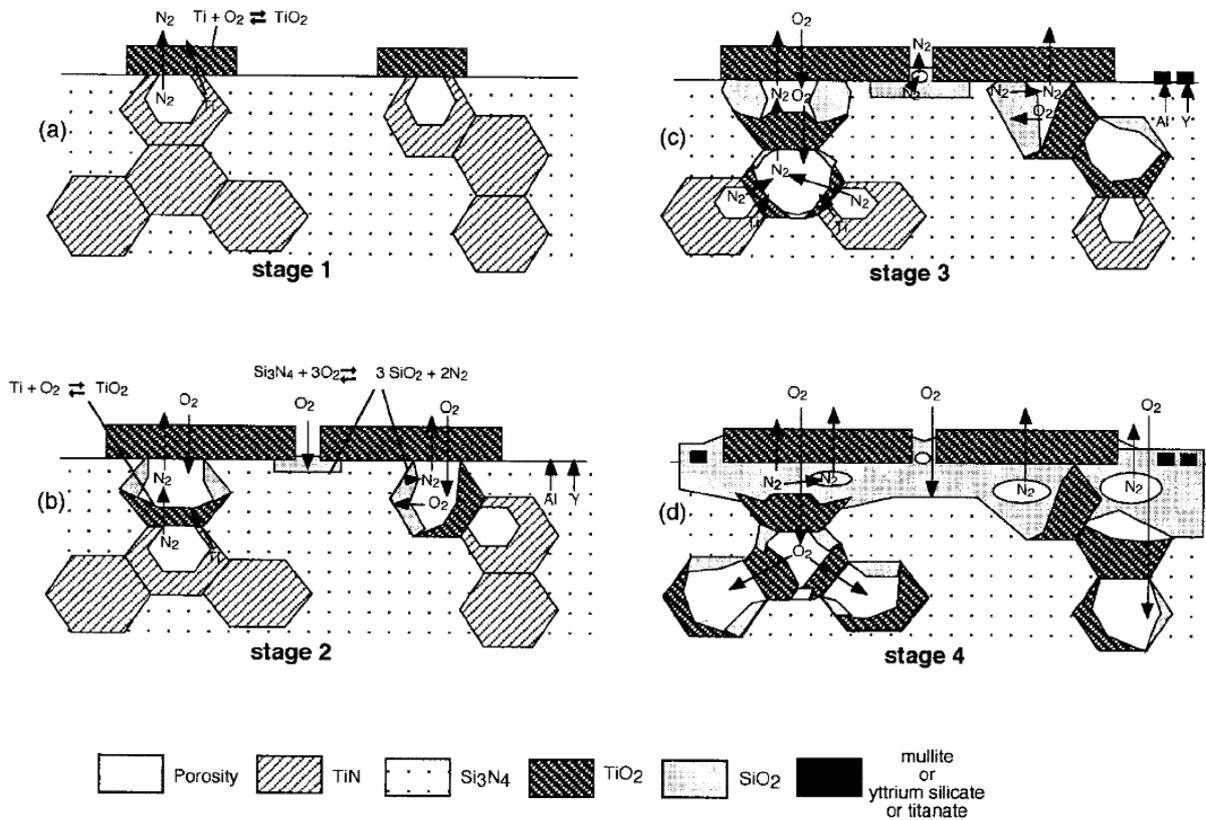


Figure 115: Schéma du mécanisme d'oxydation d'un composite TiN-Si₃N₄ (Deschaux-Beaume, Cutard, Fréty, & Levailant, 2002)

Dans l'étude menée par Deschaux-Beaume et al., le composite a été élaboré par frittage. Par conséquent, des agents de frittage tels que le silicate d'yttrium ou la mullite ont été ajoutés au mélange de poudre TiN et Si₃N₄. Ces composés ne sont pas présents dans la matrice élaborée dans ce travail. Néanmoins, ces derniers ne modifient pas le mécanisme d'oxydation : leur migration à la surface et leur réaction face à l'oxygène a été également étudiée dans la publication de Deschaux-Beaume et al. Les principales différences observées, en termes d'épaisseurs des couches, ou de cinétique, proviennent de l'existence d'une porosité dans notre matériau, qui n'existe pas dans le matériau sur lequel travaille Deschaux-Beaume et al.

3.2. Oxydation sous air reconstitué à 1450°C

a) Oxydation 5h à 1450°C

A l'issue du traitement sous air reconstitué à 1450°C durant 5 h, l'échantillon observé au MEB est illustré dans la Figure 116.

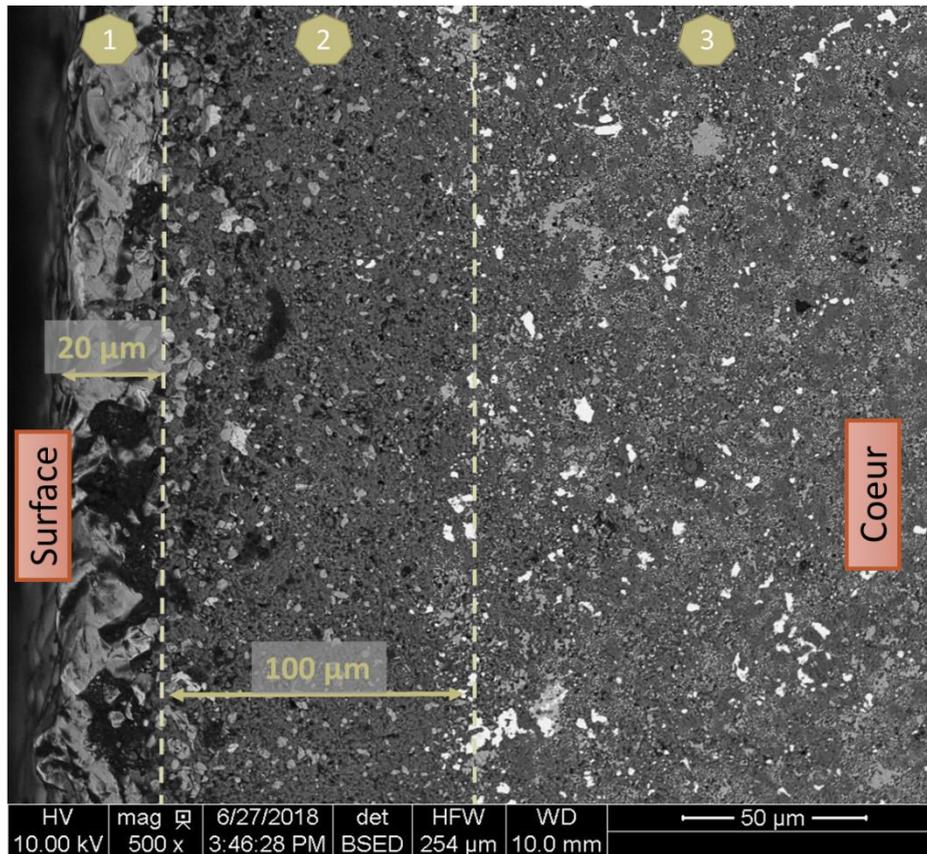


Figure 116: Cliché MEB de l'échantillon oxydé 5h à 1450°C

Comme pour les traitements à 1200°C, il est possible de segmenter l'échantillon en trois zones. Une première couche composée de TiO_2 , à la surface de l'échantillon, est visible, et mesure environ 20 μm d'épaisseur. La seconde couche composée du mélange $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mesure environ 100 μm d'épaisseur. Ensuite, il est possible d'identifier un matériau à cœur dont la microstructure est peu affectée par le traitement thermique d'oxydation. En fait, la même structure est retrouvée que lors des essais à 1200°C, avec une couche de SiO_2 et de TiO_2 intermédiaire bien plus épaisse. Les compositions élémentaires des différentes couches sont par ailleurs données dans le tableau qui suit (Tableau 23) :

Eléments (%at)	Zone (1)	Zone (2)	TiO ₂ (2)	SiO ₂ (2)	Zone (3)	Cœur
C	(3%)	(15%)	(6%)	/	(5%)	(8%)
O	67%	58%	65%	67%	55%	35%
N	/	/	/	/	/	13%
Si	/	23%	/	33%	27%	31%
Ti	30%	4%	29%	/	11%	12%
Ni	/	/	/	/	2%	2%

Tableau 23: Compositions élémentaires des couches

La matrice à cœur est la suivante (Figure 117):

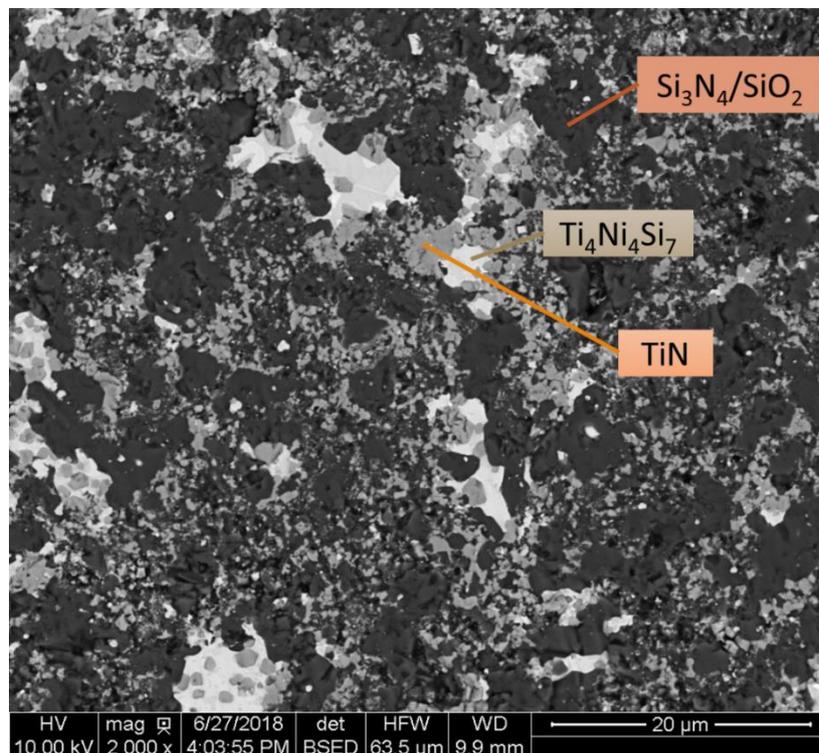


Figure 117: Cliché MEB à cœur de l'échantillon oxydé 5 h à 1450°C

L'aspect de la microstructure est conservé. Si au bout de 5 h et 10 h à 1200°C sous air, la matrice contenait auparavant un mélange de Si₃N₄ et de SiO₂ uniquement jusqu'à 200 µm de profondeur, puis à cœur Si₃N₄/Si, la matrice à cœur est ici composée d'un mélange Si₃N₄/SiO₂, associé à TiN et au composé ternaire. La teneur en oxygène demeure faible, mais atteste de la présence du SiO₂ partout dans la matrice. Comme cela était montré auparavant, les durées des traitements ne sont pas suffisamment longues pour oxyder à cœur le TiN, dont la cinétique d'oxydation est bien plus lente passé le début de la réaction.

b) Oxydation 10h à 1450°C

En augmentant la durée de ce traitement à 10 h à 1450°C, le matériau obtenu est illustré sur la Figure 118:

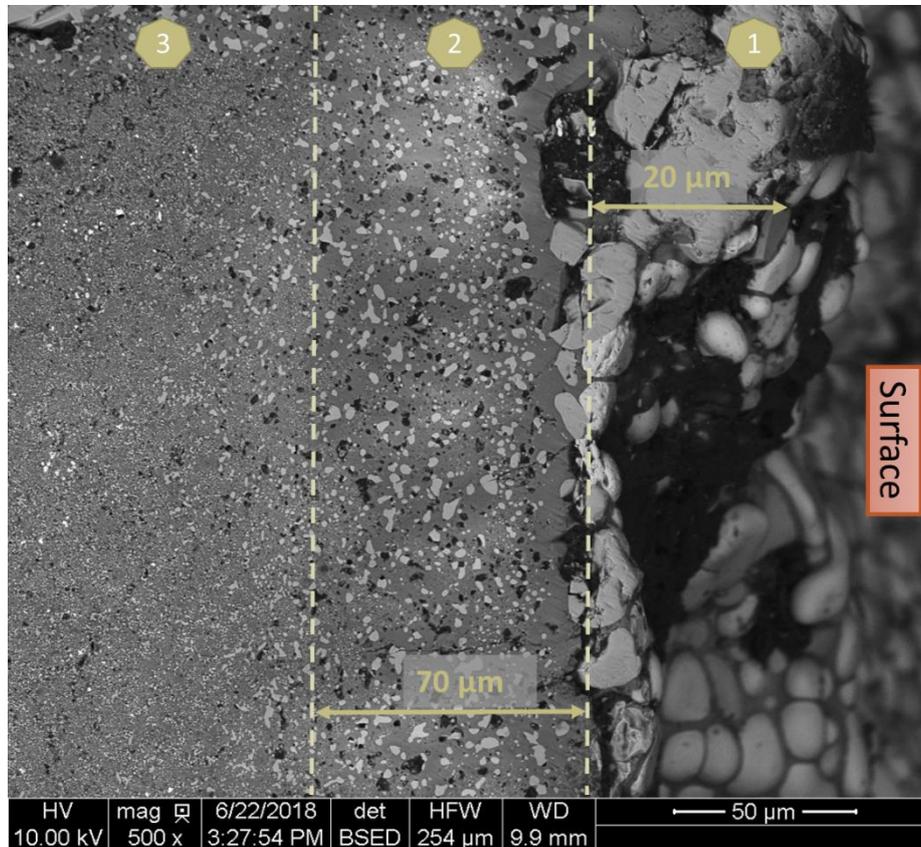


Figure 118: Cliché MEB de l'échantillon oxydé 10 h à 1450°C

Peu de changements sont observables par rapport aux observations faites sur l'échantillon traité 5 h. Les deux premières couches discernables ont les mêmes compositions, et des épaisseurs comparables. A cœur ③, le matériau contient aussi le mélange $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$, et toujours TiN et le composé ternaire. Il n'y a donc pas de changement notable entre 5 h ou 10 h de traitement thermique sous air reconstitué à 1450°C.

Une des observations remarquables est toutefois illustrée par le cliché de la Figure 119.

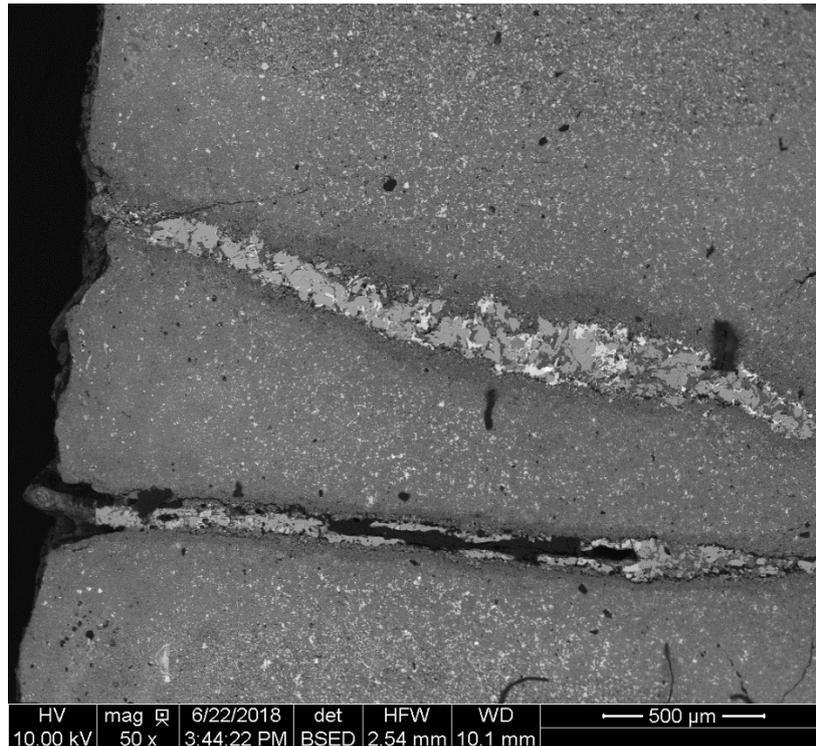


Figure 119: Cliché MEB des fissures présentes dans l'échantillon oxydé 10h à 1450°C

Il est alors possible d'observer le remplissage de fissures existantes par les phases oxydes. Majoritairement, c'est TiO_2 qui remplit la fissure, mais SiO_2 est également présent. Le composé ternaire emporté dans cette fissure est décomposé en partie, et forme du NiSi_2 . Malgré une épaisseur importante, d'environ 200 μm , la fissure est pratiquement complètement remplie. Par ailleurs, en bordure de fissure, un liseré plus foncé est visible : il se compose comme la deuxième couche en surface de SiO_2 contenant des cristaux de TiO_2 . Un phénomène de ce type est une perspective intéressante en vue du développement de matériaux à caractère auto-cicatrisant.

3.3. Bilan sur l'oxydation de la matrice

L'oxydation superficielle de la matrice se produit dès 1200°C, et la cinétique d'oxydation augmente avec la température. A 1200°C, l'oxydation est ainsi la plus lente, et il est possible de révéler l'existence de Si libre non oxydé au sein de la matrice, à cœur, comme pouvaient le laisser penser les essais sous argon. A 1450°C, l'oxydation est plus rapide et bien que du Si libre existe également, davantage d'oxydes se forment. C'est notamment ce que révèlent les analyses par DRX, présentées dans la Figure 120.

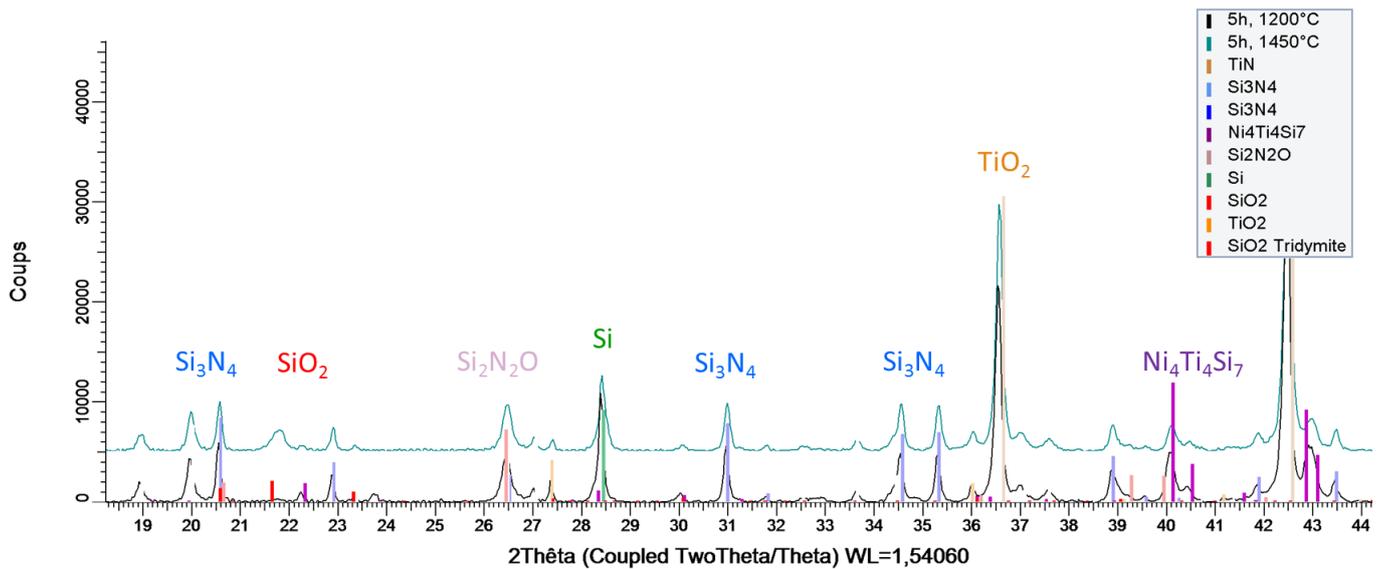


Figure 120: Diffractogrammes sur les échantillons oxydés 5h à 1200°C et 1450°C

Au cours de l'oxydation de la matrice, aux deux températures, différentes couches se forment. Une première couche de TiO_2 apparait, puis une seconde couche formée à la fois de TiO_2 et de SiO_2 . Cette couche contient toutefois bien plus de SiO_2 que de TiO_2 en proportion, d'après les quantifications réalisées. A cœur, selon la température et la durée du traitement la matrice contient du Si libre et/ou des oxydes tels que SiO_2 ou des oxynitrures comme $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Il est utile pour la suite de vérifier la perméabilité des couches d'oxydes et l'évolution de cette oxydation selon la durée du traitement. L'existence d'une porosité assez importante au sein de la matrice tend à indiquer que la matrice sera complètement oxydée au cours du temps.

Conclusion partielle

Les résultats présentés dans cette partie ont permis de mettre en évidence le comportement et la dégradation de la matrice selon les atmosphères dans lesquelles elle est placée et selon la température. A 1200°C, la matrice possède une bonne stabilité thermique, et une résistance à l'oxydation assez élevée. A 1450°C, les dégradations engendrées sont plus sévères en raison d'une décomposition plus importante de Si_3N_4 , toutefois, le taux de décomposition se stabilise à partir de 10 à 20 h de traitement. L'oxydation est elle aussi plus accrue, cependant, les oxydes formés peuvent présenter des propriétés intéressantes également : la formation des oxydes permet de combler une partie de la porosité, et confère une stabilité face à l'oxydation pour la suite de son utilisation.

La connaissance des propriétés physico-chimiques de la matrice est indispensable pour déterminer dans quelle gamme de température le matériau pourra être employé. Si les propriétés de la matrice sont satisfaisantes à 1200°C, la matrice est moins résistante face à son environnement à des températures dépassant 1450°C : la phase Si_3N_4 subit une décomposition, entraînant l'apparition de Si libre. Le point notable de cette étude est ensuite la nature poreuse de la matrice qui amplifie les mécanismes de ruine.

CONCLUSION

Ces travaux de thèse ont conduit à définir les conditions opératoires d'un procédé permettant d'élaborer une nouvelle matrice céramique de type nitrures, potentiellement adaptée à l'élaboration de composites à matrice céramique. Pour cela, le procédé envisagé combine d'une part la charge réactive TiSi_2 additionnée de 10%mol en Ni, et d'autre part une résine précéramique génératrice de nitrures. Ce concept vise à compenser le retrait volumique grâce au gain volumique produit par nitruration de la charge réactive par le diazote gazeux utilisé au cours du traitement thermique. Au-delà de la mise en place du procédé, un travail d'investigation a été mené afin de comprendre tous les mécanismes mis en jeu dans la synthèse de ce nouveau matériau.

Dans un premier temps, il a été indispensable d'étudier le système de la charge réactive seule. La cinétique de réaction de TiSi_2 avec l'azote est lente : En fait, si la conversion du Ti en TiN est aisée, la conversion du Si en Si_3N_4 est bien plus difficile. Cinétiquement, TiN est privilégié, tandis que la conversion du Si en Si_3N_4 , bien que réalisable d'un point de vue thermodynamique, s'avère lente même après de très longues durées de traitement si bien que la nitruration demeure partielle et la matrice contient du Si libre. C'est pourquoi le nickel est utilisé comme additif dans la charge : En formant un liquide eutectique riche en Si à 956°C , la diffusion des espèces, notamment du Si, est améliorée, de telle sorte qu'il devient possible de former Si_3N_4 . L'ajout du nickel induit également la présence d'une troisième phase dans le système : un composé ternaire, $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$. La nitruration de la charge en présence du nickel a donc été largement étudiée afin de comprendre le mécanisme réactionnel, d'évaluer la cinétique de la réaction, et ainsi, définir des conditions opératoires permettant une nitruration complète de la charge. Le principal enjeu aura été de contrôler la réaction, de telle sorte que les trois phases attendues soient formées, en évitant la formation de phases indésirables telles que le Si libre ou le composé NiSi_x qui apparaît par nitruration excessive du composé $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$.

Par ailleurs, l'effet du nickel sur la réaction a lui aussi été davantage étudié. L'effet de la composition d'une part mais surtout le mécanisme d'action de celui-ci ont été mis en évidence. Dans cette optique, des couples de diffusion TiSi_2/Ni ont été réalisés.

Ensuite, le gain volumique produit par la réaction du mélange TiSi_2/Ni , s'il est légèrement diminué par l'ajout de nickel, atteint pratiquement 50%. La porosité du compact de poudre est

ainsi divisée par 2. L'évolution de la porosité au cours de la réaction est notamment une notion importante dans le cadre de ces travaux. La porosité résiduelle dans les céramiques est un élément discriminant pour leur utilisation dans des CMC. C'est pourquoi l'évolution de la porosité au cours de la transformation de la charge a été évaluée par différentes techniques et méthodes : pycnométrie à hélium, porosimétrie à mercure, essai de Washburn ou encore analyse d'images. Cette analyse a conduit à des résultats indiquant une diminution des grandeurs caractéristiques de la porosité, sans que de nouvelles porosités ne soient générées du fait d'une fissuration ou d'une variation dimensionnelle : Les diamètres des cols et des cœurs des pores diminuent tous les deux.

Dans un second temps, la mise en œuvre de la résine précéramique envisagée pour ces travaux a été étudiée. Le rendement volumique induit par la pyrolyse de la résine a été estimée afin d'évaluer la porosité résiduelle qu'il serait possible d'atteindre en combinant la charge et la résine. Si les résultats ont démontré qu'il était très difficile d'associer la résine à la charge sans perturber la nitruration, un certain nombre d'essais a permis de mettre en évidence la cause. Le titane contenu dans la charge étant très avide en élément tel que l'azote ou le carbone, TiN ou TiCN se forment dès la première étape de réticulation de la résine, à des températures bien inférieures à celle de la nitruration. La couche de produits formés à la surface des grains empêche alors la réaction de nitruration de se poursuivre, en bloquant l'accès au gaz. Cela conduit à l'apparition de Si libre en grande quantité dans la matrice.

D'une part, il a été démontré que le procédé employé pour élaborer la céramique pouvait être appliqué pour élaborer un CMC. Après avoir conclu sur les essais d'élaboration, la matrice issue de la seule nitruration de la charge a donc été caractérisée physico-chimiquement. D'autre part, la stabilité thermo-chimique de la matrice a été évaluée. Elle possède une certaine stabilité chimique à 1200°C, bien qu'elle soit sensible à l'oxydation. A 1450°C, la matrice est instable et l'oxydation est exacerbée.

Les derniers travaux menés d'une part sur la résine précéramique et d'autre part sur la question de la stabilité de la matrice ont permis de mettre en avant quelques perspectives pour la suite de cette étude. Plusieurs perspectives ont été envisagées et discutées :

- (1) La résine ne peut pas être associée dans les conditions du traitement thermique actuellement mis en place car le titane contenu dans la charge réagit avec l'azote ou le carbone contenus dans celle-ci à des températures de l'ordre de 225°C pour la résine Durazane 1800 et 900°C pour la résine SMP10, tandis que la charge commence à être

nitrurée à partir de 950°C environ. L'idée serait donc de faire réagir la charge avant que celle-ci ne réagisse avec la résine, c'est-à-dire à une température inférieure à la température de pyrolyse. Pour cela, il faudrait identifier une résine dont la température de réticulation et de pyrolyse soit supérieure à 1100°C, ce qui paraît difficile. Ou bien, il s'agit de faire réagir la charge à des températures inférieures à certaines températures de réticulation des résines, en utilisant l'ammoniac comme atmosphère réactive.

- (2) La seconde solution consiste à utiliser un autre procédé de préparation de la charge réactive : le core-shell. Les grains de TiSi_2 ainsi revêtus d'un dépôt de Ni sont protégés du contact avec la résine. Ainsi, sans interaction, la charge ne réagit pas, ce qui signifie que TiN ne se forme pas à la surface des grains et n'empêche donc pas l'accès des gaz. La réaction de nitruration doit donc se produire comme elle a lieu en l'absence de résine.
- (3) La troisième solution consiste à renoncer à l'utilisation de la résine précéramique, et trouver un autre moyen de combler la porosité résiduelle après nitruration de la charge. C'est l'oxydation ménagée qui est alors envisagée. Les gains volumiques engendrés par l'oxydation du Si ou du Ti sont très importants (de l'ordre de 150%) (Tableau 3, p. 15). Cette expansion pourrait donc permettre de refermer la porosité résiduelle, en contrôlant l'oxydation afin d'éviter le craquellement de la matrice existante à base de nitrures. Le passage par les nitrures est toutefois bénéfique puisque cela permet de contrôler l'oxydation, et donc l'expansion, en comparaison avec une oxydation directe de la charge TiSi_2 . Les oxydes générés sont passivants : il est nécessaire de procéder à une oxydation ménagée, sans quoi, la couche d'oxydes se forme rapidement à la surface de la matrice, si bien que l'air n'atteint plus le cœur de la matrice qui n'est donc pas oxydé.
- (4) Enfin, parmi les procédés conventionnels utilisés pour l'élaboration de composite, certains sont également employés dans l'idée de remplir la porosité résiduelle, notamment au sein de matériau dont la porosité est déjà en partie comblée par un premier procédé, telle que de la CVI-CVD. En particulier, la Melt Infiltration (MI) ou la Reactive Melt Infiltration (RMI) sont des procédés courants et particulièrement intéressants pour former une matrice relativement dense au sein d'une préforme. La porosité des matériaux après MI est inférieure à 5%.

La nitruration de la charge permet d'obtenir dans un premier temps un matériau céramique avec une porosité d'environ 25%. L'ajout d'une étape de MI ou de RMI sur ce matériau pourrait donc être une alternative pour combler cette porosité, d'autant que la porosité de la matrice nitrurée est interconnectée et ouverte, et donc accessible à un liquide. En général, la MI est faite avec du Si, cependant, la MI correspond à une interaction non réactive entre le liquide et le milieu poreux. Cela signifie que le matériau obtenu contient une proportion en silicium libre importante et cette quantité de silicium libre tend à limiter la température d'utilisation ainsi que la résistance au fluage du composite. Dans notre cas, la présence du silicium libre sera également une limitation dans l'utilisation du matériau.

Le TiSi_2 fond entre 1470°C et 1540°C selon sa pureté, soit à une température supérieure à la température de fusion du silicium, d'environ 1414°C . Une MI de TiSi_2 serait donc une alternative à la MI de Si, puisque le TiSi_2 possède de meilleures propriétés mécaniques et serait donc stable à des températures un peu plus élevées que le Si. Le système de base étant TiSi_2 et Ni, la MI de TiSi_2 est également compatible.

Un essai de MI de TiSi_2 a donc été réalisé afin d'évaluer cette alternative à la résine pour diminuer la porosité de la matrice élaborée par nitruration de la charge. Les résultats sont détaillés en annexe (Annexe 2 : Melt Infiltration de TiSi_2 dans la matrice nitrurée). Pour résumer, le liquide formé par fusion de TiSi_2 ne parvient pas réellement à entrer dans le milieu poreux. Un effet de croûtage est bien visible en surface, ce qui empêche le liquide d'imprégner le matériau. Toutefois, ce n'est pas le principal problème, puisque cette MI produit en plus du Si libre.

Références

- Akkas, H., Öveçoglu, M., & Tanoglu, M. (2006). Silicon oxycarbide-based composites produced from pyrolysis of polysiloxanes with active Ti filler. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, no. 15, 3441-3449.
- Atkinson, A., Moulson, A., & Roberts, E. (1976). Nitridation of high-purity silicon. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 59, no. 7-8, 285-289.
- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I*. *Journal of Chemical Physics*, vol. 7, 1103-1112.
- Bab, M., & Mendoza-Zélis, L. (2004). A model for the kinetics of mechanically assisted gas-solid reactions. *Scripta Materialia*, vol. 50, 99-104.
- Bab, M., Mendoza-Zélis, L., & Damonte, L. (2001). Nanocrystalline HfN produced by mechanical milling: Kinetic aspects. *Acta Materialia*, vol. 49, 4205-4213.
- Batha, H., & Withney, E. (1973). Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of Si_3N_4 . *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 56, no. 7, 365-369.
- Beruto, D., Ferrari, A., Giordani, M., & Marino, F. (2003). Kinetic mechanism and microstructure during the formation of Si_3N_4 matrix in Si_3N_4 - MoSi_2 composites. *Materials Science and Engineering A*, vol. 355, 286-291.
- Besra, L., & Liu, M. (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, vol. 52, no. 1, 1-61.
- Blanco, C., Bermejo, J., Marsh, H., & Menendez, R. (1997). Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance. *Wear*, vol. 2013, no. 1-2, 1-12.
- Bocanegra-Bernal, M., & Matovic, B. (2009). Dense and near-net-shape fabrication of Si_3N_4 ceramics. *Materials Science and Engineering A*, vol. 500, 130-149.
- Bocanegra-Bernal, M., & Matovic, B. (2010). Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures. *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, 1314-1338.
- Boullé, J. (2012). *Etude de la réactivité au sein du système Ti-Si-N, Rapport de stage de fin d'étude*. Document interne du LCTS.
- Braganti, J.-P., Held, O., Kuhnast, F.-A., & Illekova, E. (2000). Kinetic study of isothermal crystallization in amorphous $\text{Al}_{33}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{51}$ produced by mechanical alloying. *Thermochimica Acta*, vol. 362, 71-78.
- Bunsell, A., & Piant, A. (2006). A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibers. *Journal of Materials Science*, no. 41, 823-839.
- Chai, Z., Ding, J., Deng, C., Zhu, H., Li, G., & Yu, C. (2016). Ni-catalyzed synthesis of hexagonal plate-like alpha silicon nitride from nitridation of Si powder in molten salt media. *Advanced Powder Technology*, vol. 27, 1637-1644.
- Choy, K. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, vol. 48, 57-170.

- Christin, F. (2002). Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites. *Advanced Engineering Materials*, vol. 4, no. 12, 903-912.
- Christin, F. (2005). A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices: from research to production. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 2, no. 2, 97-104.
- Ciftja, A., Tangstad, M., & Engh, T. A. (2008). Wettability of silicon refractory materials: A review. *Norwegian university of science and technology*.
- Deeley, G., Herbert, J., & Moore, N. (1961). Dense silicon nitride. *Powder Metallurgy*, vol. 8, 145-151.
- Deschaux-Beaume, F., Cutard, T., Fréty, N., & Levallant, C. (2002). Oxidation of a silicon nitride-titanium nitride composite: Microstructural investigations and phenomenological modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 7, 1860-1866.
- Donaldson, S., & Miracle, D. (2001). *ASM Handbook Volume 21 : Composites*. ASM International.
- Dong, S., Katoh, Y., Kohyama, A., Schwab, S., & Snead, L. (2002). Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis (PIMP) process. *Ceramics International*, vol. 28, no. 8, 899-905.
- Eberling-Fux, N. (2006). Matériaux composites à matrice nanostructurée dans les systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N. *Thèse de l'Université de Bordeaux I*.
- Fantozzi, G., Le Gallet, S., & Nièpce, J.-C. (2011). *Science et Technologies céramiques*. EDP Sciences.
- Forrest, C., Kennedy, P., & Shennan, J. (1970). The fabrication and properties of self-bonded silicon carbide bodies. *Reactor Group, UKAEA*.
- Gao, L., Li, J., Kusunose, T., & Niihara, K. (2004). Preparation and properties of TiN-Si₃N₄ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 381-386.
- Gogotsi, Y., & Porz, F. (1992). The oxidation of particule-reinforced Si₃N₄-TiN composites. *Corrosion Science*, vol. 33, no. 4, 627-640.
- Gray, J. (1957). *The defect solid state*. New York: Interscience Publishers.
- Greil, P. (1998). Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, 1905-1914.
- Greil, P. (2000). Polymer derived engineering ceramics. *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, no. 6, 339-348.
- Greil, P., & Seibold, M. (1992). Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication. *Journal of Materials Science*, vol. 27, no. 4, 1053-1060.
- Gu, D., Meinerds, W., Hagedorn, Y.-C., Wissenbach, K., & Poprawe, R. (2010). Structural evolution and formation mechanisms of TiC/Ti nanocomposites prepared by high-energy mechanical alloying. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, 1-11.

- Han, J.-C., Chen, G.-Q., Du, S.-Y., & Wood, J.-V. (2000). Synthesis of Si₃N₄-TiN-SiC composites by combustion reaction under high nitrogen pressures. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, 927-932.
- Heuer, A., & Lou, V. (1990). Volatility diagrams for silica, silicon nitride, and silicon carbide and their application to high-temperature decomposition and oxidation. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 10, 2785-3128.
- Hinoki, T., Lara-Curzio, E., & Snead, L. (2003). Mechanical properties of high-purity SiC fiber-reinforced CVI-SiC matrix composites. *Fusion Science and Technology*, no.44, 211-218.
- Hirai, T., Niihara, K., & Goto, T. (1980). Oxidation of CVD Si₃N₄ at 1550°C to 1650°C. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 63, no. 7-8, 419-424.
- Hoch, M., & Jamison, W. (May 1967). Condensation coefficient of Si₃N₄. *Technical Report, AFML-TR-67-253*.
- Hoch, M., Sakai, T., & Ramakrishnan, D. (April 1969). Research to measure the evaporation and condensation coefficients on certain refractory compounds. *Technical Report, AFML-TR-69-115*.
- Hu, X., Chen, G., Ion, C., & Ni, K. (1999). The 1100°C Isothermal Section of the Ti-Ni-Si Ternary System. *Journal of Phase Equilibria*, vol. 20, no. 5, 508-513.
- Isoda, T., Kaya, H., Nishii, H., Funayama, O., Suzuki, T., & Tashiro, Y. (1992). Perhydropolysilazane precursors to silicon nitride ceramics. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, vol. 2, no. 1, 151-160.
- Isoda, T., Kaya, H., Nishii, H., Funayama, O., Suzuki, T., & Tashiro, Y. (1992). Perhydropolysilazane Precursors to Silicon Nitride Ceramics. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, vol. 2, no. 1, 151-160.
- Jones, R., Szweda, A., & Petrak, D. (1999). Polymer derived ceramic matrix composites. *Composites - Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 4, 569-575.
- Jung, W.-S. (2016). Effect of NiS addition on nitridation of alumina to aluminum nitride using polymeric carbon nitride as a nitridation reagent. *Ceramics International*, vol. 42, 14716-14720.
- Kamgar, A., Baiocchi, F., Emerson, A., Sheng, T., Vasile, M., & Haynes, R. (1989). Self-aligned TiN barrier formation by rapid thermal nitridation of TiSi₂ in ammonia. *Journal of Applied Physics*, vol. 66, no. 6, 2395-2401.
- Khawam, A., & Flanagan, D. (2006). Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals. *Journal of the Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 35, 17315-17328.
- Kim, B., & Kim, D. (2007). Ti-based ceramic composites derived from polymer pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 2-3, 837-841.
- Kim, H.-N., Ko, J.-W., Jin-Myung, K., & al. (2016). Enhanced nitridation of silicon compacts by Yb₂O₃ addition. *Ceramics International*, vol. 42, 7072-7079.

- Kotani, M., Inoue, T., Kohyama, A., Katoh, Y., & Okamura, K. (2003). Effect of SiC particule dispersion on microstructure and mechanical properties of polymer-derived SiC/SiC composite. *Materials Science and Engineering A*, vol. 357, no. 1-2, 376-385.
- Krenkel, W., & Henke, T. (1999). Design of high performance CMC brake discs. *Key Engineering Materials*, vol. 164-165, 164-165.
- Kuo, D., & Huang, K. (2001). Kinetics and microstructure of TiN coatings by CVD. *Surface and Coatings Technology*, vol. 135, no. 2-3, 150-157.
- Le Ber, S. (2011). *Matrices nanostructurées élaborées par voie liquide. Applications aux composites à matrice céramique*. Thèse de l'Université de Bordeaux.
- Lebrun, N. (s.d.). Nickel - Silicon - Titanium.
- Li, C., Lv, X., Chen, J., Liu, X., & Bai, C. (2015). Kinetics of titanium nitride synthesized with Ti and N₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 52, 165-170.
- Lozano, T. (2015). *Synthèse et caractérisation de nouvelles matrices pour composites à matrice céramique, Rapport de stage de fin d'étude*. Document interne du LCTS.
- Ma, X., Li, C., & Zhang, W. (2005). The thermodynamic assessment of the Ti-Si-N system and the interfacial reaction analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 394, no. 1-2, 138-147.
- Maalmi, M., Varma, A., & Strieder, W. (1998). Reaction-bonded silicon nitride synthesis: experiments and model. *Chemical Engineering Science*, vol. 53, no. 4, 679-689.
- MacKenzie, K., Sheppard, C., Okada, K., & Kameshima, Y. (1999). Nitridation of silicon powder studied by XRD, ²⁹Si MAS NMR and Surface Analysis Techniques. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, 2731-2737.
- Maillé, L., Petitcorps, Y. L., & Roger, J. (2017). Low temperature matrix synthesis by activated nitridation of a TiSi₂ powder. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, 3885-3889.
- Manukyan, K., & Kharatyan, S. (2007). Combustion synthesis and compaction of Si₃N₄-TiN composite powder. *Ceramics International*, vol. 33, 379-383.
- Marchais, A., Roger, J., & Petitcorps, Y. L. (2016). Capillary infiltration of hexadecane in packed SiC powder and in SiC/SiC preforms: Pore description and calculation of molten Si infiltration. *Ceramics International*, vol. 42, 7774-7780.
- McKee, D. (2000). Oxidation protection of carbon materials. Dans H. Marsh, & F. Rodriguez-Reinoso, *Science of Carbon Materials* (p. Chapter 12).
- Moraes, K. (2000). The densification, cristallization and mechanical properties of allylhydridopolycarbosilane-derived silicon carbide. *Thèse du Rensselear Polytechnic Institute Troy*.
- Mossino, P. (2004). Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. *Ceramics International*, vol. 30, 311-332.

- Mühlratzer, A. (1999). Production, properties and applications of ceramic matrix composites. *CFI : Ceramic forum international*, vol. 76, 30-35.
- Munir, Z., & Anselmi-Tamburini, U. (1989). Self-propagating exothermic reactions : The synthesis of high-temperature materials by combustion. *Materials Science Reports*, vol. 3, 277-365.
- Mutin, P., & Boury, B. (2001). *Encyclopedia of physical science and technology, chapitre Chemical processing of ceramics : pyrolysis of polymeric precursors*. 621-636.
- Nakajima, K., Uchiyama, H., Kitano, T., & Kozuka, H. (2013). Conversion of solution-derived perhydropolysilazane thin films into silica in basic humid atmosphere at room temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 9, 2806-2816.
- Narushima, T., Goto, T., Hirai, T., & Iguchi, Y. (1997). High-temperature oxidation of silicon carbide and silicon nitride. *Materials Transactions, JIM*, vol. 38, no. 10, 821-835.
- Naslain, R. (1985). *Introduction aux matériaux composites 2 : Matrices métalliques et céramiques*. Paris: CNRS.
- Naslain, R. (2004). Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for applications in engines and nuclear reactors: an overview. *Composites Science and Technology*, no. 64, 155-170.
- Nguyen, T. (2011). Revêtements polysilazane à activité antibactérienne. *Thèse de l'Université de Toulon et du Var*.
- Niihara, K., & Hirai, T. (1976). Chemical vapour-deposited silicon nitride, Part 1 : Preparation and some properties. *Journal of Materials Science*, vol. 11, 593-603.
- Ortega, A., Alcalá, M., & Real, C. (2008). Carbothermal synthesis of silicon nitride (Si₃N₄): Kinetics and diffusion mechanism. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 195, 224-231.
- Paulasto, M., Kivilahti, J., & Loo, F. v. (1995). Interfacial reaction in Ti/Si₃N₄ and TiN/Si diffusion couples. *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 9, 4412-4416.
- Pavarajarn, V., Vongthavorn, T., & Praserttham, P. (2007). Enhancement of direct nitridation of silicon by common metals in silicon nitride processing. *Ceramics International*, vol. 33, 675-680.
- Pérez-Rigueiro, J., Jiménez, C., Vazquez, L., Pérez-Casero, R., & Martínez-Duart, J. (1996). Nitridation of TiSi₂ thin films by rapid thermal processing. *Surface and Coatings Technology*, vol. 80, 72-75.
- Pierson, H. (1996). *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. Elsevier.
- Pijolat, M. (2011). Germination, croissance et modèles cinétiques. Dans F. Balbaud, C. Desgranges, C. Duhamel, L. Marchetti, L. Martinelli, R. Molins, . . . F. Rouillard, *Corrosion et protection des matériaux à haute température* (pp. 179-193). Presses des Mines.
- Pivkina, A., Put, P. v., Frolov, Y., & Schoonman, J. (1996). Reaction-bonded titanium nitride ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 16, 35-42.
- Popper, P., & Davies, D. (1961). The preparation and properties of self-bonded silicon carbide. *Powder Metallurgy*, vol. 4, no. 8, 113-127.

- Qi, G., Zhang, C., Hu, H., Cao, F., Wang, S., Cao, Y., & Jiang, Y. (2005). Preparation of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composites using perhydropolysilazane as precursor. *Materials Letters*, vol. 59, 3256-3258.
- Ripoche, B. (2013). *Elaboration d'une matrice expansive in situ à bas coût, Rapport de stage de fin d'étude*. Document interne du LCTS.
- Rode, H., & Hlavacek, V. (1995). Detailed kinetics of titanium nitride synthesis. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 41, no. 2, 377-388.
- Rode, H., Orlicki, D., & Hlavacek, V. (1994). Reactivity, experimental strategy and reaction rate data evaluation in noncatalytic gas-solid systems. *Chemical Engineering Science*, vol. 49, no. 24A, 4103-4120.
- Roger, J., Maillé, L., & Dourges, M. (2014). Isothermal nitridation kinetics of TiSi₂ powders. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 212, 134-140.
- Rosolowski, H., Greskovich, C., & Prochazka, S. (1975). Final technical report. *Ceramic Sintering*. General Electric Company.
- Rosso, M. (2006). Ceramic and metal matrix composites : Routes and properties. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 175, no. 1-3, 364-375.
- Ryklis, E., Bolgar, A., & Fesenko, V. (1969). Vaporization and thermodynamic properties of silicon nitride. *Porosh Metallurgica*, vol. 9, no. 1, 92-96.
- Stantshev, G., Frieb, M., Kochendörfer, R., & Krenkel, W. (2001). Long fiber reinforced ceramics with active fillers and a modified intra-matrix bond based on the LPI process. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 13, 2447-2451.
- Suryanarayana, D. (1990). Oxidation kinetics of aluminum nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 4, 1108-1110.
- Takeda, M., Imai, Y., Ichikawa, H., Kasai, N., Segushi, T., & Okamura, K. (1999). Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation curing process. *Composites Sciences and Technology*, vol. 59, 793-799.
- Tokunaga, T., Hashima, K., Ohtani, H., & Hasebe, M. (2004). Thermodynamic Analysis of the Ni-Si-Ti System Using Thermochemical Properties Determined from Ab Initio Calculations. *Materials Transactions*, vol. 45, no. 5, 1507-1514.
- Tompkins, H. (1991). Oxidation of titanium nitride in room air and in dry O₂. *Journal of Applied Physics*, vol. 70, 3876-3880.
- Torrey, J. D., & Bordia, R. K. (2008). Mechanical properties of polymer-derived ceramic composite coatings on steel. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, 253-257.
- Vijay, V., Biju, V., & Devasia, R. (2016). Active filler controlled polymer pyrolysis - A promising route for the fabrication of advanced ceramics. *Ceramics International*, vol. 42, 15592-15596.

- Vyazovkin, S., Burnham, A., Criado, J., Pérez-Maqueda, L., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, vol. 520, 1-19.
- Wakelkamp, W. (1991). *Diffusion and phase relations in the systems Ti-Si-C and Ti-Si-N*. Thèse de la Technical University of Eindhoven.
- Wanbao, H., & Baolin, Z. (2004). Combustion synthesis of Si₃N₄-TiN composite powders. *Ceramics International*, vol. 30, 2211-2214.
- Whittmer, M. (2006). Self-aligned diffusion barrier by nitridation of TiSi₂. *Applied Physics Letters*, vol. 52, no. 19, 69-81.
- Wu, C.-Y., King, C.-W., Lee, M.-K., & Chen, C.-T. (1982). Growth kinetics of silicon thermal nitridation. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, no. 7, 1559-1563.
- Xie, Z., Wang, S., & Chen, Z. (2006). Active filler (aluminum-aluminum nitride) controlled polycarbosilane pyrolysis. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 16, no. 1, 69-81.
- Xu, S.-C., Zhang, N.-L., Yang, J.-F., Wang, B., & Kim, C.-Y. (2016). Silicon carbide-based foams derived from foamed SiC-filled phenolic resin by reactive infiltration of silicon. *Ceramics International*, vol. 42, 14760-14764.
- Yuan, S. (2013). *Elaboration de revêtements de nitrure (h-BN et Si₃N₄) par pyrolyse de polymères précéramiques. Caractérisations chimiques, structurales, mécaniques et tribologiques*. Thèse de l'Université de Lyon.
- Zhu, Y., Huang, Z., Dong, S., Yuan, M., & Jiang, D. (2008). The fabrication of 2DCf/SiC composite by a modified PIP process using active Al powders as active filler. *Materials Characterization*, vol. 59, no. 7, 975-978.
- Ziegler, G., Richter, I., & Suttor, D. (1999). Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix: processing, matrix formation and properties. *Composites: Part A*, vol. 30, 411-417.

ANNEXES

Annexe 1 : Etude de la résine SMP10 précurseur de SiC	202
1.1. Caractéristiques de la résine	202
1.2. Association de la charge avec la résine SMP10.....	206
Annexe 2 : Melt Infiltration de TiSi ₂ dans la matrice nitrurée.....	209
Annexe 3 : Deuxième nitruration à 1400°C d'un échantillon pyrolysé puis nitruré à 1060°C	213

Annexe 1 : Etude de la résine SMP10 précurseur de SiC

1.1. Caractéristiques de la résine

La seconde résine testée est la résine SMP10 commercialisée par Starfire systems. C'est une résine précéramique de type polycarbosilane génératrice de carbure de silicium (SiC), c'est-à-dire, plus particulièrement, que c'est un AllylHydridoPolycarbosilane (AHPCS). Le SiC est une phase compatible avec les phases nitrures obtenues par nitruration de la charge.

Le SiC obtenu est sous forme amorphe lors d'une pyrolyse à des températures comprises entre 850°C et 1200°C, avec un rendement céramique de l'ordre de 75%. La cristallisation se produit à température plus élevée, entre 1250°C et 1700°C, formant du β -SiC. D'après Starfire, la céramique ainsi obtenue est stable jusqu'à 1800°C sous air et jusqu'à 2200°C sous atmosphère inerte. Enfin, le SiC obtenu est pratiquement pur. Malgré tout, il contient également des traces de l'ordre de quelques ppm d'éléments tels que l'oxygène.

Les propriétés de la résine SMP10 sont données dans le Tableau 24 suivant :

<i>Caractéristiques</i>	<i>Allylhydropolycarbosilane (AHPCS, SMP10)</i>
<i>Masse volumique</i>	0,998 g/cm ³
<i>Apparence</i>	Liquide clair et jaune
<i>Viscosité</i>	80 à 100 cps
<i>Solubilité</i>	Hexane, THF, acétone, toluène, insoluble dans l'eau
<i>Point d'éclair</i>	89°C
<i>Absorption d'humidité</i>	<0,1% durant 24h à température ambiante
<i>Température de réticulation</i>	250 à 400°C
<i>Tension de surface</i>	30.10 ⁻⁵ N/cm ²

Tableau 24: Propriétés de la résine SMP10 (source : fiches fournisseur Starfire)

Ainsi, le cycle thermique établi pour pyrolyser la résine est le suivant (Figure 121):

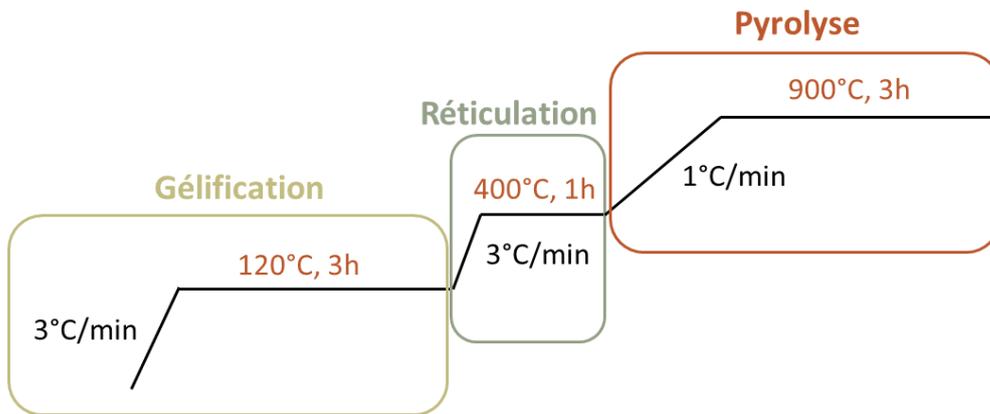


Figure 121: Cycle thermique de pyrolyse de la résine SMP10

Ce cycle thermique ne s'effectue pas à une température suffisamment élevée pour que le résidu soit cristallisé. Une dernière étape de traitement doit être effectuée : un palier de 1h à 1500°C. Toutefois, avant cette dernière étape, la nitruration aura également eu lieu à 1060°C, ce qui signifie que le traitement à 1500°C est fait sur une matrice contenant à priori les phases nitrures et le résidu céramique de la résine. Or, il n'est pas vérifié que les nitrures soient stables à 1500°C. Dans un premier temps, le traitement se limite donc à la pyrolyse à 900°C et à la nitruration à 1060°C. La matrice finale doit ainsi contenir les nitrures, le composé ternaire et le carbure de silicium amorphe formé par la résine.

Avant d'associer la résine avec la poudre, la résine a été pyrolysée seule, dans un creuset adapté, dans le four tubulaire. Il faut préciser que la résine n'est pas utilisée telle quelle : afin de favoriser son rendement, un catalyseur est ajouté dans la résine. Il s'agit du Dicumyl Peroxyde (DCP), dont la formule chimique est la suivante (Figure 122):

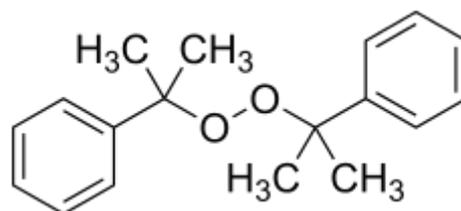


Figure 122: Formule chimique du DCP

Ce catalyseur diminue la volatilisation des espèces oligomères lors de la réticulation, ce qui se traduit par une perte de masse et un retrait volumique moins important que la résine seule. Il est également avantageux au niveau de la mise en forme : la volatilisation des espèces sous forme gazeuse provoque la formation de bulles à la surface du matériau, ce qui génère une

rugosité à la surface, mais aussi une porosité plus importante au sein de celui-ci. Le DCP est introduit dans la résine dans laquelle il se dissout, à hauteur de 1% m.

Après pyrolyse à 900°C, le résidu obtenu est illustré ci-dessous (Figure 123).

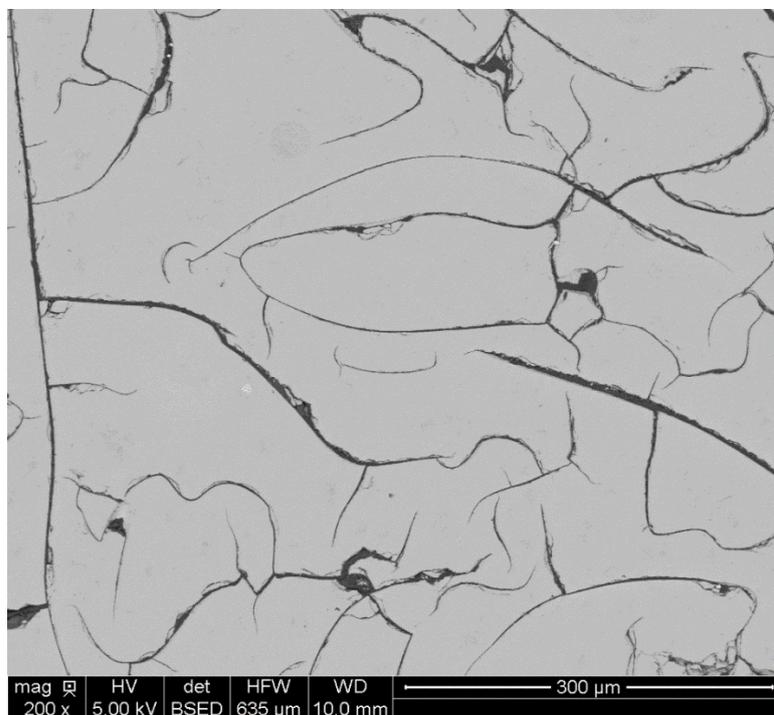


Figure 123: Cliché MEB du résidu céramique obtenu par pyrolyse à 900°C de la résine SMP10

Le résidu céramique obtenu est monophasé, et présente de nombreuses fissures de retrait interconnectées dans toutes les directions, creusant des sillons dans le massif. Afin de vérifier le ratio Si:C, un pointé EDS a été fait. La composition élémentaire du matériau est la suivante (Tableau 25) :

<i>Elément</i>	<i>% massique</i>	<i>% atomique</i>
<i>Si</i>	61 %	40%
<i>C</i>	36 %	56%
<i>O</i>	3%	4%

Tableau 25: Composition élémentaire du résidu céramique de la SMP10 après pyrolyse

Le ratio Si:C n'est pas tout à fait de 1:1, ce qui signifie que le résidu céramique contient également du carbone libre. En ce qui concerne l'oxygène, il pourrait correspondre aux éventuelles traces qui peuvent être présentes, mais également de la résine d'enrobage employée pour préparer l'échantillon. Une part du carbone peut d'ailleurs également être attribuée à cette même résine d'enrobage.

Un second échantillon de résine a été pyrolysé puis traité à 1500°C durant 1h afin d'obtenir la cristallisation de la céramique obtenue après pyrolyse, et juger de la différence entre les deux échantillons, selon qu'ils ont subi ou non le traitement à haute température.

Le massif obtenu est représenté ci-dessous (Figure 124):

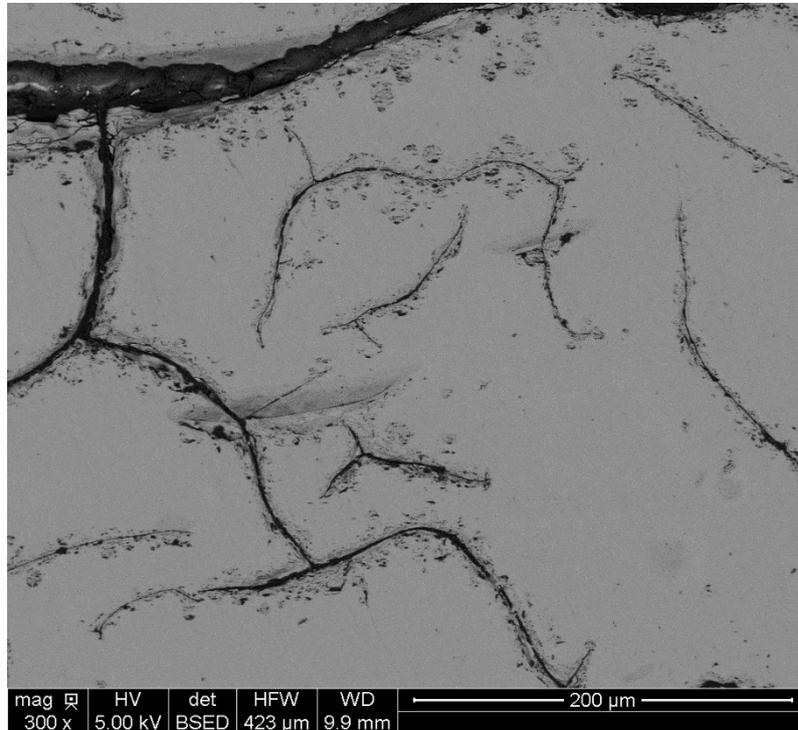


Figure 124: Résidu céramique de la SMP10 après pyrolyse à 900°C et traitement HT à 1500°C

L'aspect de la céramique est assez peu modifié par le traitement à haute température. Les fissures de retrait sont toujours bien visibles et la matrice demeure monophasée. Sa composition élémentaire quantifiée par EDS est la suivante (Tableau 26):

<i>Elément</i>	<i>% massique</i>	<i>% atomique</i>
<i>Si</i>	66%	46%
<i>C</i>	31%	50%
<i>O</i>	3%	4%

Tableau 26: Composition élémentaire du résidu céramique de la SMP10 après pyrolyse et traitement HT

Cette composition est légèrement éloignée de la première, le matériau semblant contenir moins de carbone libre. Ensuite, afin de juger de la cristallisation, les diffractogrammes obtenus par DRX ont également été comparés (Figure 125):

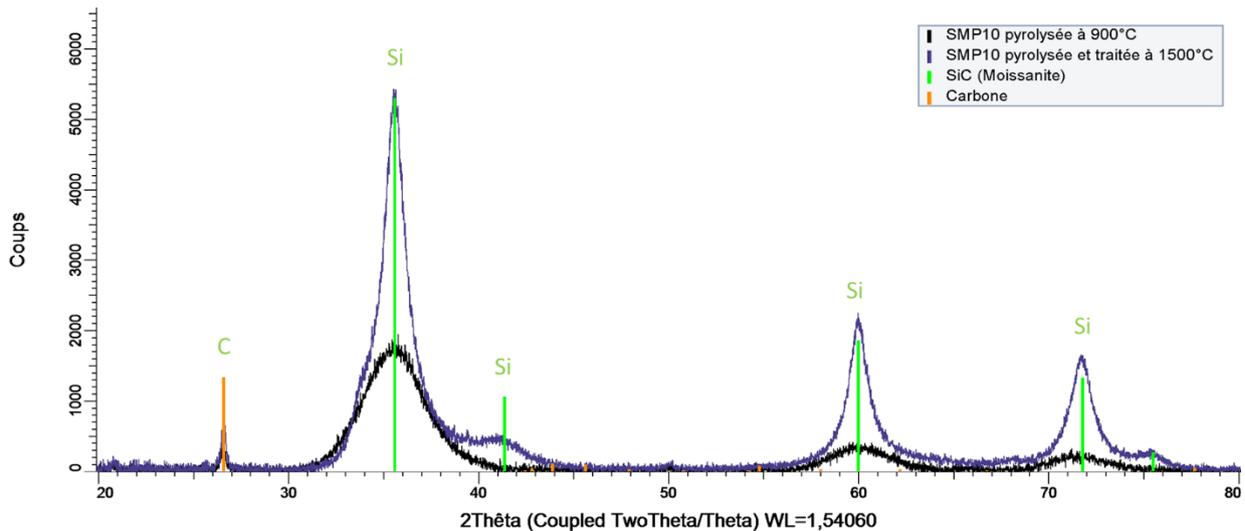


Figure 125: Diffractogramme du résidu céramique de la résine SMP10 selon le traitement thermique

Si les phases détectées, SiC et C, sont bien les mêmes, l'intensité est plus élevée et la largeur des pics est plus fine pour l'échantillon traité à haute température, attestant d'une cristallinité plus importante. Le traitement à 1500°C est donc bien efficace pour promouvoir la cristallisation de la résine, qui forme une céramique amorphe après simple pyrolyse à 900°C.

La céramique obtenue par pyrolyse de la SMP10 étant désormais bien connue, les essais pour associer cette résine à la charge ont été menés. Comme avec la résine Durazane 1800, il s'agit d'imprégner un cru de poudre préparé par APS avec la résine, avant de le traiter dans le four tubulaire pour lui faire subir successivement la pyrolyse et la nitruration. Les résultats sont présentés dans la suite de cette partie.

1.2. Association de la charge avec la résine SMP10

Des crus de poudre formés par APS ont donc été imprégnés de résine SMP10 avant traitement thermique avec d'abord la pyrolyse de la résine à 900°C puis la nitruration à 1060°C, toujours sous flux d'azote. Les clichés ci-dessous ont été pris sur les échantillons ainsi traités (Figure 126) :

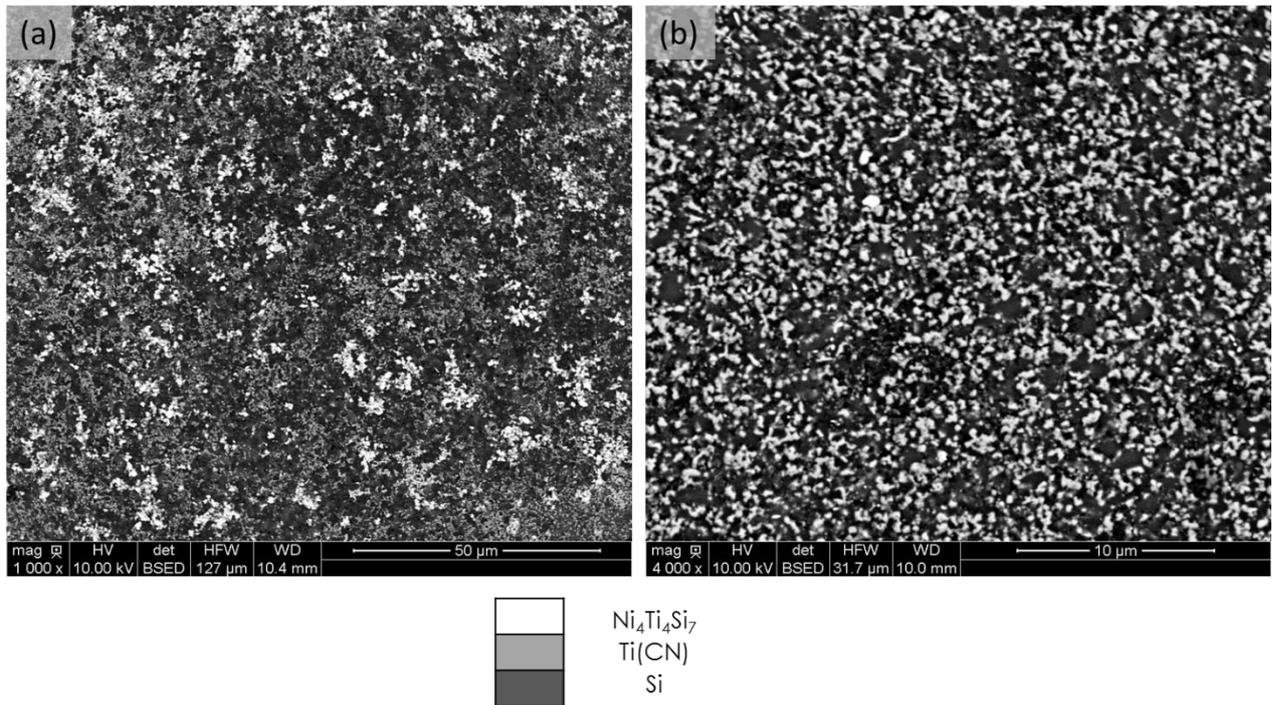


Figure 126: Clichés MEB de la matrice imprégnée de résine SMP10 pyrolysée et nitrurée

Malgré le changement de résine, la matrice formée contient toujours énormément de Si libre, et le Si_3N_4 n'a pas été formé. Une nouvelle fois, c'est le Ti qui pose problème pour la réaction de nitruration. Le Ti vient cette fois capter le carbone contenu dans la résine, ce qui produit une phase $\text{Ti}(\text{CN})$ de forme cubique et dont le paramètre de maille est de $4,262 \text{ \AA}$ (en réalité, une solution solide TiC-TiN) : Le Si contenu dans la résine forme à nouveau du Si libre. Les analyses effectuées par DRX viennent appuyer ces observations (Figure 127):

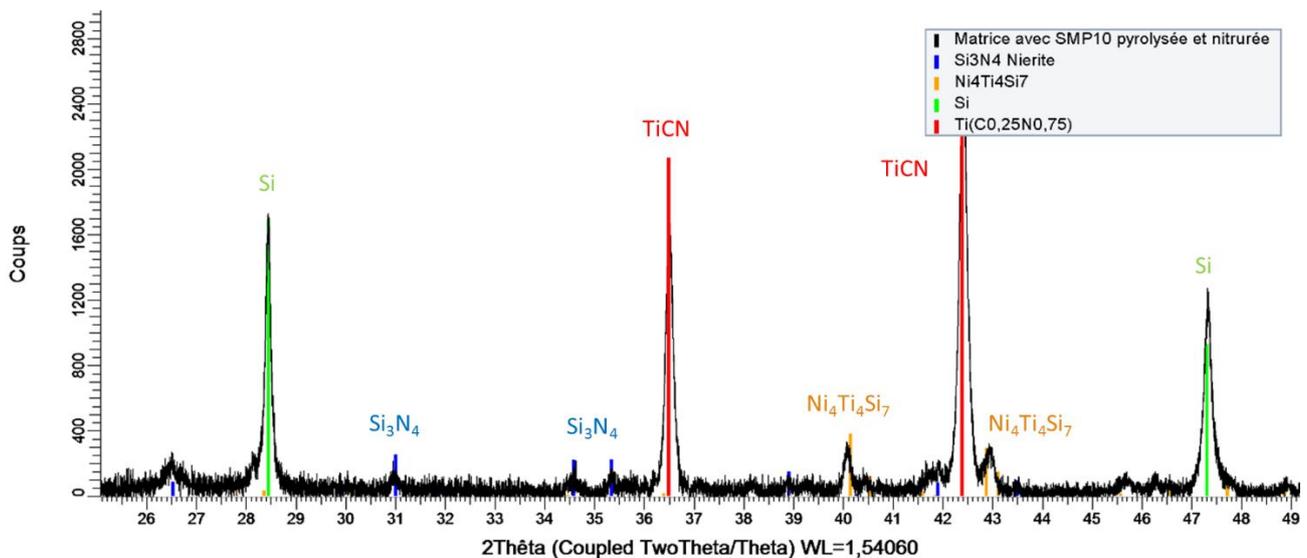


Figure 127: Diffractogramme de la matrice avec la SMP10 nitrurée et pyrolysée

A la différence des informations acquises par simple pointé EDS, le diffractogramme permet toutefois de déduire deux informations importantes : du Si libre est contenu dans la matrice formée, mais elle contient également une des formes de Si_3N_4 qui se forme au cours de la nitruration, ce qui est tout de même un résultat meilleur que ceux obtenus avec la résine Durazane 1800. Ensuite, le composé ternaire est lui aussi présent, contrairement aux échantillons avec la Durazane 1800 dans lesquels il était remplacé par le composé NiSi_x .

En conclusion, il semble très difficile voire impossible d'associer une résine avec la charge TiSi_2 en espérant ensuite nitrurer complètement cette charge, car le Ti de la charge réagit avec le carbone ou l'azote contenu dans la résine. Les solutions seraient de travailler avec une résine qui ne contiennent ni azote ni carbone, ni oxygène à priori ; ou alors travailler avec une charge réactive qui ne contienne pas de Ti. Cela signifie en fait travailler sur un nouveau système, car il n'existe pas actuellement une résine qui réponde à ces critères.

Annexe 2 : Melt Infiltration de TiSi_2 dans la matrice nitrurée

Un échantillon de matrice nitrurée, composée de TiN , Si_3N_4 et $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$, a été placé dans le banc de mouillage (Même four que pour les essais de mesure d'exothermicité). Une petite quantité de poudre TiSi_2 fournie par Neyco a été mise à la surface de l'échantillon. Une fois le four fermé, l'enceinte a été placée sous flux d'azote. Puis le programme suivant a été appliqué :

- Rampe de montée en température à $100^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 1500°C
- Rampe de montée en température à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1550°C
- Palier de 10mn à 1500°C
- Rampe de descente en température à $100^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 20°C

La température du palier a été choisie à partir d'essais antérieurs faits au LCTS. La poudre contenant des impuretés, sa température de fusion se trouve augmenter par rapport aux données trouvées dans la littérature. Au cours du traitement thermique, la caméra CCD placée en face du hublot à l'entrée de l'enceinte permet d'observer l'évolution du système. Ainsi, il est possible d'observer le mouillage du TiSi_2 fondu sur l'échantillon de matrice nitrurée. Les clichés pris au cours de l'essai sont les suivants :

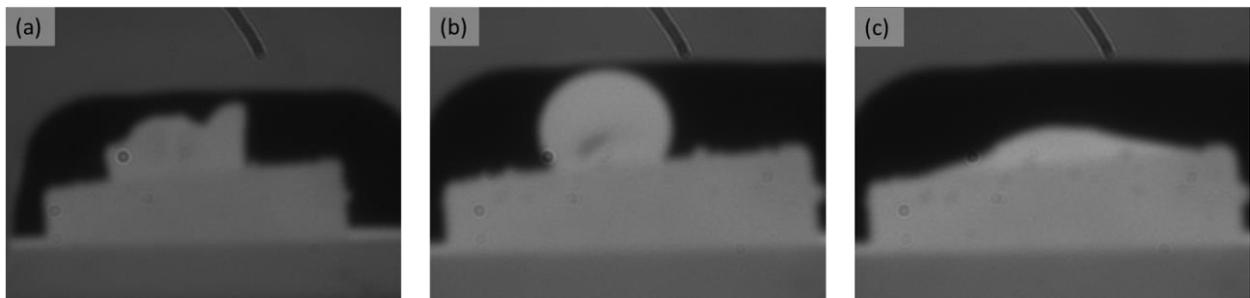


Figure 128: Clichés pris avec la caméra CCD dans le banc de mouillage au cours de la fusion du TiSi_2 sur un échantillon nitruré

Le TiSi_2 , initialement sous forme de poudre solide, forme une goutte à partir de 1500°C . A 1510°C , le liquide formé n'est plus visible et a donc complètement imprégné l'échantillon sur lequel il était posé. L'échantillon ainsi préparé est ensuite découpé afin d'observer dans quelle mesure le liquide entre au sein du milieu poreux formé par la matrice nitrurée. Les clichés pris au MEB sont donnés ci-dessous (Figure 129).

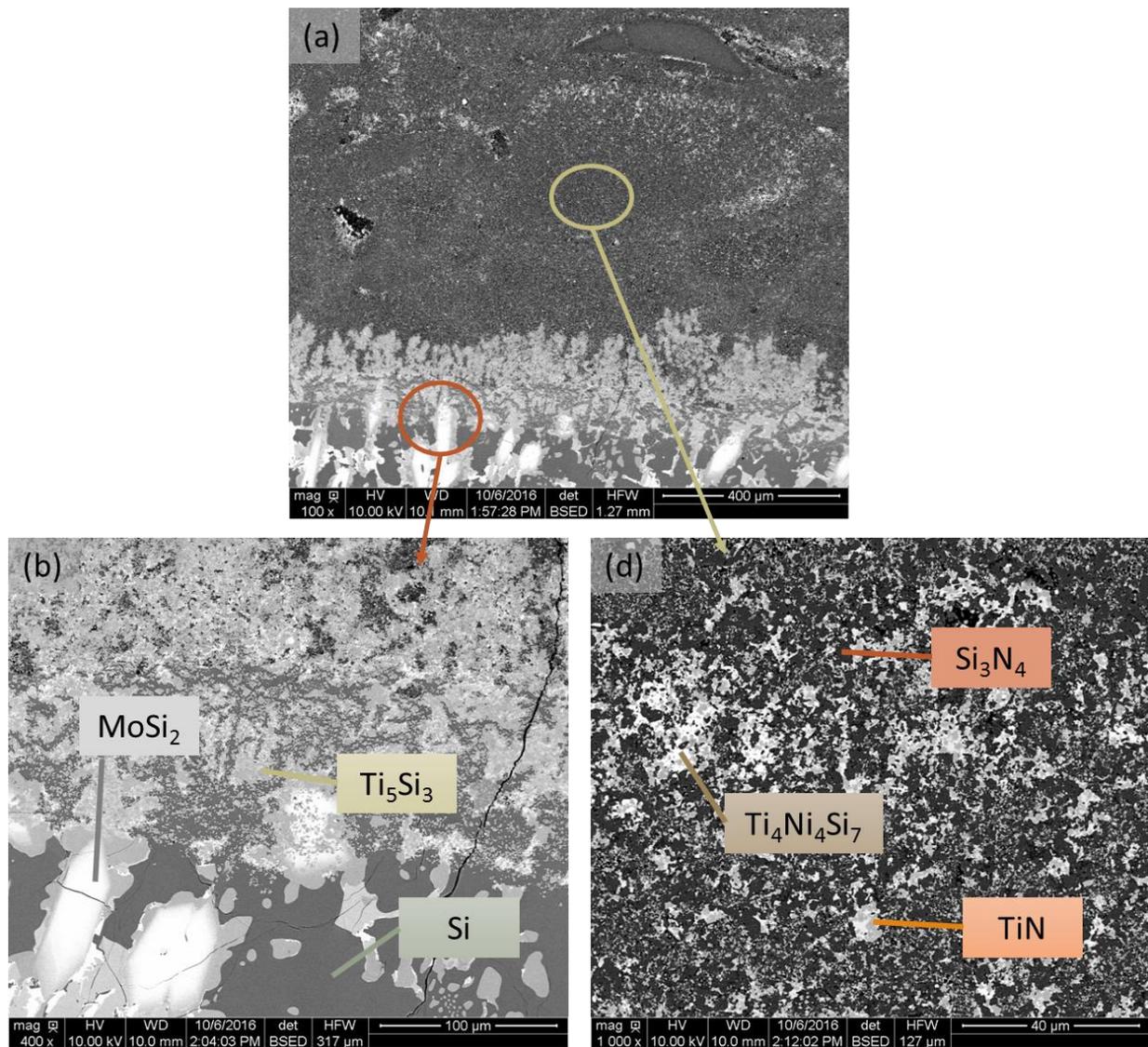


Figure 129: Clichés MEB pris sur l'échantillon infiltré de TiSi_2 par MI

Bien que les images obtenues avec la caméra CCD laissent penser que le liquide est complètement rentré dans le milieu poreux, les observations au MEB révèlent que le liquide n'a pas complètement pénétré au sein de la matrice nitrurée. En réalité, le liquide a réagi avec les phases en surface et une croûte s'est formée, empêchant le liquide d'entrer davantage au cœur de réseau poral. Par pointés EDS, les nouvelles phases formées dans cette croûte ont été analysées. Tout en surface, beaucoup de silicium libre est détecté. Il s'agit de la phase qui ressort en gris foncé sur les clichés. Ce silicium libre contient de nombreuses inclusions, en blanc : les différentes impuretés contenues dans la poudre n'ont pas fondu et sont restées à la surface, dans le silicium libre. Elles sont de différentes natures : Mo, Fe, Al, Ni... Sous cette première couche, des grains gris clair, de plus petites tailles, sont identifiables. Ils correspondent à une nouvelle phase : Ti_5Si_3 . Lors de sa fusion, le liquide du TiSi_2 s'est enrichi en Ti, et du Si libre s'est alors formé. Ce phénomène se produit car la phase liquide attaque les phases nitrures présentes au

sein de la matrice qui se trouvent ainsi dissoutes dans le liquide. En se solidifiant, de nouvelles phases se forment, ici Ti_5Si_3 et le Si libre.

Ensuite, plus en profondeur, là où le liquide n'est pas parvenu à entrer, la matrice a conservé sa composition d'origine.

Ainsi, pour résumer, le liquide formé par fusion de $TiSi_2$ ne parvient pas réellement à entrer dans le milieu poreux. Un effet de croûtage est bien visible en surface, ce qui empêche le liquide d'imprégner le matériau. Toutefois, ce n'est pas le principal problème, puisque cette MI produit en plus du Si libre. La MI n'est pas adapté au matériau à imprégner : Le liquide ne mouille pas à cœur, et donc la porosité n'est pas diminuée ; et les composés formés ne sont pas intéressants pour l'application visée. La MI du $TiSi_2$ ne peut pas être une alternative à l'imprégnation d'une résine.

Annexe 3 : Deuxième nitruration à 1400°C d'un échantillon pyrolysé puis nitruré à 1060°C

Un échantillon préexistant a été repris : il s'agit d'un échantillon élaboré à partir d'un compact de poudre imprégné de résine puis pyrolysé et nitruré. Il contient donc une quantité assez importante de silicium libre du fait de la mauvaise nitruration induite par la présence de la résine. Sachant que le silicium possède une température de fusion de 1414°C, un traitement a été effectué à nouveau sur cet échantillon. Celui-ci a été chauffé à 1400°C pendant 4h dans l'espoir d'achever la nitruration de la charge. La température de traitement choisie est légèrement inférieure à la température de fusion du silicium en prévention d'une exothermicité qui pourrait faire davantage monter la température au niveau de l'échantillon entraînant alors la fusion du silicium. Les clichés pris après traitement se trouvent ci-dessous (Figure 130).

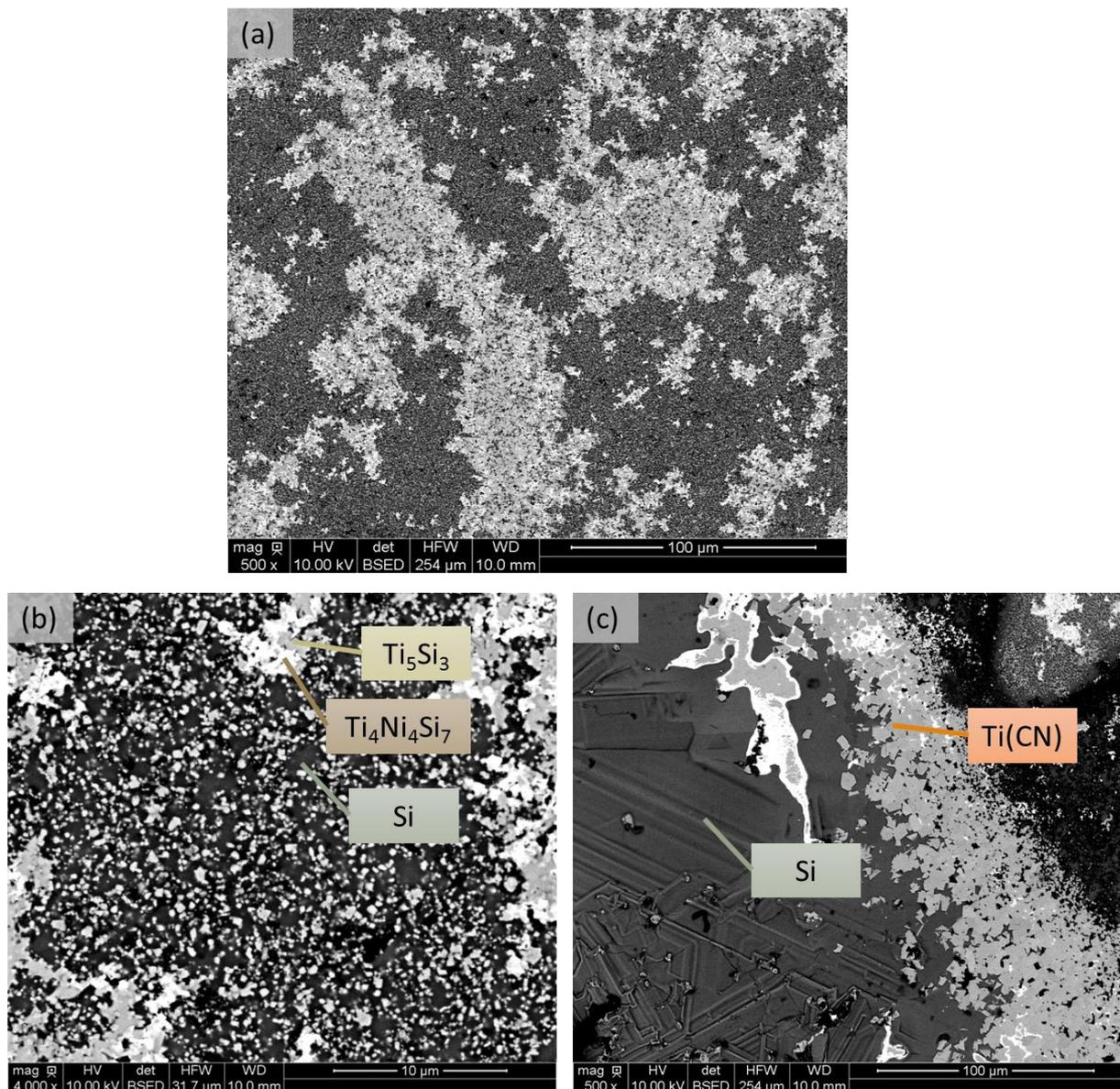


Figure 130: Clichés MEB de la matrice pyrolysée et nitrurée une première fois puis retraitée 4h à 1400°C sous azote

Plusieurs zones, sur les (a), (b) et (c) sont distinguables au sein de la matrice désormais. D'une part, le silicium libre résiduel n'a pas plus réagi au cours de ce traitement, malgré son passage par l'état liquide, comme en témoignent les surfaces de l'échantillon à la sortie du four, nappées d'une couche de silicium solidifié après refroidissement. Ce silicium résiduel est également toujours présent dans la matrice. A la surface, les pointés EDS permettent d'identifier le silicium libre qui est ressorti, et en dessous, des cristaux de Ti(CN). Ensuite, deux autres modifications se sont produites : à cœur de l'échantillon, la phase Ti_5Si_3 s'est formée, et le composé ternaire est lui aussi présent. Malgré ce retraitement, la nitruration du silicium n'a pas eu lieu et l'échantillon est plus hétérogène encore.

Ces résultats démontrent qu'une seconde nitruration à plus haute température ne permet pas d'achever la nitruration de la matrice. Le nickel ne semble pas être la cause de cette détérioration : ici, il se forme bien le composé ternaire, pour autant, le silicium ne se nitrure pas. L'ajout de nickel, par ailleurs, tend toujours à favoriser la réaction dans ces conditions (1400°C), puisque pour n'importe quelle proportion en nickel (supérieure à 5%mol d'après le diagramme), celui-ci formera toujours un liquide, améliorant la diffusion de l'azote et du silicium. Une augmentation de la température de nitruration ne résout donc pas le caractère incomplet de la réaction de la charge.