



**HAL**  
open science

**Synthèse et propriétés thermo-chimiques de composites  
SiC/MAX**  
Bilal Chahhou

► **To cite this version:**

Bilal Chahhou. Synthèse et propriétés thermo-chimiques de composites SiC/MAX. Polymères. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0035 . tel-04129619

**HAL Id: tel-04129619**

**<https://theses.hal.science/tel-04129619>**

Submitted on 15 Jun 2023

**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  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Par **Bilal CHAHHOU**

**SYNTHESE ET PROPRIETES THERMOCHIMIQUES  
DE COMPOSITES SiC/MAX**

Sous la direction de : Jérôme ROGER et Francis REBILLAT

Soutenue le 02 mars 2023

Membres du jury :

M. HEINTZ, Jean-Marc – Professeur, École Nat. Sup. de Matériaux, d'Agroalimentaire et de Chimie, ICMCB	Président
Mme POQUILLON, Dominique – Professeur, Institut National Polytechnique de Toulouse, CIRIMAT	Rapporteuse
M. MAITRE, Alexandre – Professeur, Université de Limoges, IRCER	Rapporteur
M. DUBOIS, Sylvain – Professeur, Université de Poitiers, Institut Pprime	Examineur
M. MONCEAU, Daniel – Directeur de recherche, CNRS, CIRIMAT	Examineur
M. REBILLAT, Francis – Professeur, Université de Bordeaux, LCTS	Examineur
M. ROGER, Jérôme – Maître de conférences, Université de Bordeaux, LCTS	Directeur





## Remerciements :

Durant ces trois longues années, les nombreux échanges et les différentes collaborations ont fortement contribué à l'avancement des travaux de thèse. Par le biais de ces remerciements, je souhaiterais témoigner ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidées durant cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier Gérard Vignoles, directeur du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) pour son accueil chaleureux au sein de l'unité et les nombreuses discussions notamment durant les semestrielles.

Je désire remercier mes encadrants au laboratoire pour leur confiance qu'ils m'ont accordé pour mener à bien ce sujet de thèse. Je remercie tout particulièrement Jérôme Roger pour les très nombreux échanges et sa disponibilité durant ces trois années. Ce fût un réel plaisir d'avoir partagé autant de moment que ce soit au laboratoire ou bien en conférence. Je suis très reconnaissant de son implication tout au long de ces trois années. Je souhaite également remercier Francis Rebillat pour son expertise, ses conseils et sa disponibilité.

Au cours des réunions d'avancements, j'ai eu l'opportunité d'échanger à propos de mes travaux avec Sylvain Dubois, Véronique Gauthier-Brunet, Axel Zuber (Institut Pprime), Jean-François Silvain (ICMCB) et Pierre Sallot (Safran). Leur point de vue extérieur au laboratoire a permis d'avoir des discussions constructives et enrichissantes, je leur en remercie.

Je souhaite également remercier les personnes qui ont contribué à l'avancement de mes travaux de thèse. Pour le coté administratif, merci à Florence Ducasse et Roger Fischer d'avoir toujours validé les commandes de matériel et les multiples demandes de déplacement. Concernant la partie élaboration, je tiens à remercier U-Chan Chung pour ses précieux conseils et son accompagnement lors des essais SPS. Je remercie également Olivier Antonin d'avoir pris en charge le montage du four pour les essais d'oxydation/corrosion. Pour la partie caractérisation, je souhaiterais exprimer ma gratitude à Laurine Lapuyade (pycnométrie, BET, porosimétrie) et Julien Danet (DRX, MEB, EDS, EBSD) pour leur contribution dans ces travaux de thèse. Un grand merci à Julien pour son implication qui a permis de valider ma première publication. Je remercie Muriel Alrivie et Bruno Humez pour leur disponibilité quotidienne et qui ont toujours su répondre efficacement à mes demandes. Je souhaite également remercier Thierry Malard pour son aide sur les nombreux problèmes

informatiques rencontrés. J'adresse mes remerciements de façon globale à l'ensemble des permanents du laboratoire pour leurs conseils et leurs encouragements durant ces trois années.

La thèse est une période durant laquelle les échecs sont fréquents et les doutes sont présents. Avoir des collègues qui traversent les mêmes difficultés permet de surmonter ces difficultés. Je souhaite donc remercier tous les doctorants et les post-docs pour leur soutien et les moments agréables passés dans et en dehors du laboratoire : Thibault, Clément, Hugo, Pierre, Béatrice, Axel, Arthur, Théo, Thomas B, Thomas D.C, Marina, Arnaud, Victor, Nicolas, l'ancienne génération et la nouvelle. Bon courage à eux pour la suite. Merci également à mes quatre stagiaires pour leur aide et qui ont permis de faire avancer le sujet : Alix, Lauralie Yoan et Yvan.

Enfin, je souhaiterais remercier mes proches. Tout d'abord ma famille sans qui tout ce long chemin universitaire n'aurait pas été possible. Un immense merci à mes parents pour leur soutien infaillible et leur encouragement illimité. Je vous en serai à jamais reconnaissant. Je remercie également mes amis pour leur soutien. Merci de m'avoir tenu compagnie toutes ces longues nuits de rédaction pendant vos sessions sur la console. Merci aux copains du foot de m'avoir supporté lorsque je me défoulais sur eux après les longues journées de travail.



# Sommaire :

<b>Introduction générale</b> .....	<b>13</b>
<b>Chapitre I : Revue bibliographique et contexte de la thèse</b> .....	<b>17</b>
<b>I. LE CARBURE DE SILICIUM</b> .....	<b>20</b>
I.1. STRUCTURE CRISTALLINE .....	20
I.2. PROPRIETES DU CARBURE DE SILICIUM.....	21
I.2.1 Le carbure de silicium comme semi-conducteur.....	22
I.2.2. Propriétés mécaniques : .....	23
I.2.3. Propriétés thermiques : .....	24
I.3. PROCEDES D'ELABORATION .....	25
I.3.1. <i>Le SiC monolithique</i> .....	25
I.3.2 <i>Les composites à matrice céramique</i> .....	28
I.3.2.1. Elaboration par voie liquide .....	29
I.3.2.1.1 Imprégnation polymère et pyrolyse .....	29
I.3.2.1.2 Infiltration de métal fondu.....	30
I.3.2.2 Elaboration par voie céramique .....	30
I.3.2.3 Elaboration par voie gazeuse .....	31
I.3.2.3.1 Infiltration chimique en phase vapeur .....	31
I.3.2.4. Conclusion sur l'élaboration du SiC.....	31
I.4. CONCLUSION PARTIELLE.....	32
<b>II. LA PHASE MAX <math>Ti_3SiC_2</math></b> .....	<b>33</b>
II.1. GENERALITES .....	33
II.1.1. <i>La structure cristalline</i> .....	34
II.1.2. <i>Propriétés des phases MAX</i> .....	34
II.2. LA PHASE MAX $Ti_3SiC_2$ : .....	36
II.2.1. <i>Stabilité de <math>Ti_3SiC_2</math></i> .....	37
II.2.1.1 Stabilité thermique .....	37
II.2.2. <i>Elaboration de <math>Ti_3SiC_2</math></i> .....	38
II.2.2.1. Frittage naturel sans charge.....	38
II.2.2.2. Frittages HP / HIP .....	39
II.2.2.3. SPS .....	41
II.2.2.4. Conclusion partielle .....	42
II.3 <i>Compositions et réactifs</i> .....	43
II.3.1 Choix des précurseurs : .....	43
II.3.2. Ajout d'un excès de Si : .....	44
II.3.3. Ajout d'aluminium : .....	46
II.4. <i>Conclusion partielle</i> .....	47
<b>III. COMPOSITES SIC/<math>Ti_3SiC_2</math></b> .....	<b>47</b>

III.1. ELABORATION DES COMPOSITES SiC/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	48
III.1.1. La voie réactive .....	48
III.1.2. La voie non réactive .....	51
III.1.3. Conclusion partielle .....	51
III.2. PROPRIETES MECANQUES DES COMPOSITES SiC/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	51
III.3. CONCLUSION PARTIELLE .....	52
<b>IV. COMPORTEMENT A L'OXYDATION DES MATERIAUX ETUDIES .....</b>	<b>52</b>
IV.1. LE CARBURE DE SILICIUM .....	52
IV.1.1 Oxydation du SiC : .....	52
IV.1.2. Corrosion du SiC : .....	54
IV.2. OXYDATION/CORROSION DE LA PHASE Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	55
IV.3. OXYDATION/CORROSION DU COMPOSITE SiC/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	57
IV.4. CONCLUSION PARTIELLE .....	59
<b>V. ELABORATION PAR LA METHODE DE SEL FONDU .....</b>	<b>60</b>
V.1. ELABORATION DE LA PHASE Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> EN BAIN DE SELS FONDUS .....	60
V.2. DEPOT A L'AIDE DES SELS FONDUS .....	62
V.3. CONCLUSION PARTIELLE .....	63
<b>VI. CONCLUSIONS .....</b>	<b>63</b>
Références Chapitre I .....	66
<b>Chapitre II : Démarche et méthodes expérimentales .....</b>	<b>75</b>
<b>I. PREPARATION DES MELANGES .....</b>	<b>76</b>
I.1. MATIERES PREMIERES .....	76
I.1.1. Matières premières utilisées pour les synthèses par frittage .....	76
I.1.2. Caractérisations des poudres commerciales .....	77
I.1.3. Matières premières utilisées pour l'élaboration par sel fondu .....	78
I.2. MELANGE ET BROUAGE .....	78
<b>II. ELABORATION DES MATERIAUX .....</b>	<b>79</b>
II.1. ELABORATION PAR FRITTAGE .....	79
II.1.1. Elaboration par Spark Plasma Sintering .....	79
II.1.2. Elaboration par frittage naturel .....	81
II.2. CROISSANCE DE DEPOT PAR BAIN DE SEL FONDU .....	82
<b>III. ESSAIS DE TENUE A L'OXYDATION ET A LA CORROSION A HAUTE TEMPERATURE .....</b>	<b>83</b>
III.1. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) .....	83
III.1.1. Tenue à l'oxydation .....	83
III.1.2. Tenue à la corrosion .....	84

III.2. FOUR TUBULAIRE .....	84
<b>IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....</b>	<b>84</b>
IV.1. CARACTERISATIONS PHYSIQUES .....	84
IV.1.1. Granulométrie .....	84
IV.1.2. Porosimétrie .....	85
IV.2. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES .....	86
IV.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	86
IV.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB) .....	86
IV.2.3. Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) .....	87
IV.2.4. Spectroscopie d'émission optique à décharge lumineuse (GDOES) .....	88
<b>V. MODELISATION THERMODYNAMIQUE.....</b>	<b>88</b>
V.1. GENERALITES SUR LA METHODE CALPHAD .....	88
V.2. DONNEES THERMODYNAMIQUES DE LA LITTERATURE .....	91
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>93</b>
Références Chapitre II.....	94
<b>Chapitre III : Elaboration des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> par frittage réactif.....</b>	<b>98</b>
<b>I. ELABORATION DE Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ET DE Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC PAR FRITTAGE REACTIF .....</b>	<b>101</b>
I.1. SYNTHÈSE DE Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	101
I.1.1. Préparation du mélange réactif .....	102
I.1.2. Essais de frittage .....	103
I.1.3. Caractérisations après frittage .....	105
I.1.4. Etude thermodynamique du mélange 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al .....	109
I.1.5. Bilan sur la synthèse de Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	113
I.2. SYNTHÈSE PAR CO-PRECIPIATION DU COMPOSITE Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> +SiC.....	114
I.2.1 Synthèses à partir des compositions 3TiC <sub>0,96</sub> +nSi.....	116
I.2.1.1 Résultats expérimentaux .....	116
I.2.1.2 Etude thermodynamique sur la composition 3 TiC <sub>0,96</sub> + 2 Si .....	119
I.2.1.3 Bilan sur la synthèse à partir de 3 TiC <sub>0,96</sub> + 2 Si .....	122
I.2.2. Synthèses à partir de la composition 3 TiC <sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al .....	122
I.2.2.1. Préparation du mélange réactif .....	122
I.2.2.2. Essais de frittage .....	123
I.2.2.3. Caractérisations après frittage .....	125
I.2.2.4. Etude thermodynamiques du mélange 3 TiC + 2,2 Si + 0,2 Al .....	130
I.2.2.5. Mécanisme réactionnel .....	132
I.2.2.6. Bilan sur la synthèse à partir de 3 TiC <sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al .....	132
I.3. CONCLUSION SUR LES SYNTHÈSES.....	133
<b>II. ELABORATION DE COMPOSITES SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> PAR AJOUT DE SiC .....</b>	<b>133</b>

II.1. COMPOSITES OBTENUS A PARTIR DE MELANGES (2 TiC <sub>0,96</sub> + 1Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC.....	133
II.1.1. <i>Frittage des mélanges (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC</i> .....	134
II.1.2. <i>Caractérisation des composites issus des mélanges (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) + n SiC</i> .....	135
II.2. COMPOSITES OBTENUS A PARTIR DE MELANGES (2 TiC <sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) +n SiC.....	138
II.2.1. <i>Frittage des mélanges (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) +n SiC</i> .....	138
II.2.2. <i>Caractérisations des mélanges (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) +n SiC après frittage</i> .....	139
II.2.3. <i>Etude thermodynamique : influence de l'ajout de SiC sur les mélanges (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) +n SiC et (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) +n SiC</i> .....	142
II.3. CONCLUSION SUR L'ELABORATION DE COMPOSITES RICHES EN SiC .....	144
<b>III. CONCLUSION</b> .....	<b>145</b>
Références Chapitre III.....	147
<b>Chapitre IV : Résistance à l'oxydation - corrosion des composites SiC / Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub></b> .....	<b>150</b>
<b>I. RESISTANCE A L'OXYDATION DES COMPOSITES SiC / Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub></b> .....	<b>154</b>
I.1. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES ESSAIS D'OXYDATION .....	154
I.1.1. <i>Fractions volumiques</i> .....	154
I.1.2. <i>Activité chimique</i> .....	156
I.1.3. <i>Conclusion sur l'étude thermodynamique</i> .....	159
I.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ESSAIS D'OXYDATION.....	160
I.2.1. <i>Descriptions des réactions et volumes de phases impliquées</i> .....	160
I.2.2. <i>Exploitation des données de l'ATG</i> .....	161
I.2.2.1. Exemple d'une exploitation complète d'une courbe obtenue par ATG.....	161
I.2.2.2. Analyses des courbes ATG .....	164
I.2.2.3. Caractérisation des matériaux oxydés dans l'ATG sous air sec .....	166
I.2.3. <i>Exploitation des essais réalisés dans le four tubulaire</i> .....	169
I.2.3.1. Comparaison des résultats ATG – four tubulaire .....	169
I.2.3.2. Les essais d'oxydation réalisés entre 1200°C et 1500°C durant 20h, 50h et 10h .....	169
I.3. CONCLUSION SUR LES ESSAIS D'OXYDATION .....	173
<b>II. RESISTANCE A LA CORROSION DES COMPOSITES SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub></b> .....	<b>174</b>
II.1. GENERALITES ET MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION DU COMPOSITE SiC / Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....	174
II.1.1 <i>Généralités sur la corrosion de SiC et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub></i> .....	174
II.1.2. <i>Calculs thermodynamiques des essais de corrosion</i> .....	175
II.1.2.1. Fractions volumiques des phases.....	175
II.1.2.2. Activité chimique .....	176
II.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ESSAIS DE CORROSION .....	178
II.2.1. <i>Exploitation des données de l'ATG</i> .....	178
II.2.1.1. Analyse des courbes ATG .....	178
II.2.1.2. Caractérisation des matériaux oxydés dans l'ATG sous air humide .....	180
II.2.2. <i>Comparaison des résultats ATG – four tubulaire</i> .....	181

---

II.2.2.1. Comparaison des prises en masse .....	181
II.2.2.2. Comparaison des épaisseurs des couches d'oxydes formées.....	182
II.2.3. <i>Exploitation des essais réalisés dans le four tubulaire</i> .....	182
II.2.3.1. Comparaison des prises en masse .....	182
II.3. CONCLUSION SUR LES ESSAIS DE CORROSION .....	184
<b>III. CONCLUSION .....</b>	<b>185</b>
Références Chapitre IV.....	186
<b>Chapitre V : Croissance de <math>Ti_3SiC_2</math> sur des substrats de SiC en bain de sels fondus.....</b>	<b>188</b>
I. DONNEES ET CALCULS THERMODYNAMIQUES.....	190
II. ETUDE EXPERIMENTALE SUR MONOLITHES DE SiC .....	192
II.1 <i>Effet de la température</i> .....	192
II.1.1. Phases et microstructure des dépôts.....	192
II.1.2. Composition chimique des dépôts.....	194
II.2. <i>Effet de la composition initiale</i> .....	196
II.2.1. Phases et microstructure des dépôts.....	197
II.2.2. Composition chimique des dépôts.....	199
II.3. <i>Mécanisme réactionnel</i> .....	202
III. ETUDE EXPERIMENTALE SUR POUDRES DE SiC .....	203
III.1. <i>Effet de la température sur la formation du dépôt</i> .....	204
III.2. <i>Effet de la durée sur la formation du dépôt</i> .....	206
III.3. <i>Frittage de la poudre de SiC revêtue</i> .....	208
IV. CONCLUSION .....	210
Références Chapitre V.....	212
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>214</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>222</b>
<b>Communications.....</b>	<b>224</b>



# Introduction générale

---

L'intensification du trafic aérien depuis ces dernières décennies incite les acteurs du domaine aéronautique à élaborer de nouvelles stratégies afin de réduire la consommation en carburant dans un but économique et écologique. C'est notamment dans cette optique que de nouveaux matériaux innovants ont été proposés, dans le but d'améliorer la performance et les rendements de combustion des moteurs, tout en se conformant aux différentes réglementations environnementales encadrant les rejets atmosphériques ( $\text{NO}_x$  et  $\text{CO}_2$ ). Deux solutions sont envisageables : augmenter la température en entrée des turbines afin d'augmenter le rendement des moteurs et alléger la structure. Actuellement, ce sont des superalliages métalliques qui sont utilisés dans les réacteurs. Cependant, leur utilisation est limitée à une température inférieure à  $1000^\circ\text{C}$  du fait de leur faible tenue à l'oxydation et de leur résistance mécanique insuffisante. Ceux-ci sont progressivement remplacés par de nouveaux matériaux : les composites à matrices céramiques (CMC) à base de carbure de silicium ( $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ ).

En plus d'allier une faible densité et une stabilité élevée en température, l'ajout de renforts confère à ces matériaux d'intéressantes propriétés thermomécaniques. Le rôle de la matrice est de protéger les renforts et d'assurer le transfert de charges lors des sollicitations mécaniques. Sous atmosphère oxydante ou corrosive, la formation d'une couche de silice en surface à haute température apporte une passivation et protège le CMC. Ces différentes propriétés en font un excellent candidat pour les parties chaudes des futures générations de turboréacteurs.

La matrice de ces CMCs à base de SiC peut être élaborée par différentes techniques. Parmi elles, le frittage est une méthode relativement aisée à mettre en œuvre et de moindre coût. Il existe cependant divers inconvénients lors de l'élaboration de ce type de matériaux. Une température de frittage élevée (supérieure à  $1700^\circ\text{C}$ ) sous contrainte mécanique importante et une mise en œuvre limitée à des formes simples sont les principales limitations rencontrées. La présence de porosités qui favorisent l'oxydation tout en dégradant la résistance mécanique est également un frein. Afin de pallier ce problème, la densification par l'application d'une charge mécanique est une solution envisagée. Cependant, l'application d'une contrainte provoque l'endommagement des renforts.

Une solution alternative à la difficulté de fritter du SiC consiste à combiner le carbure de silicium avec la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Le choix s'est orienté sur cette phase puisque celle-ci est connue pour être aisément frittée dès  $1200^\circ\text{C}$ . Cette phase présente par ailleurs une stabilité satisfaisante à haute température et elle est en équilibre avec SiC jusqu'à plus de  $2000^\circ\text{C}$ . Enfin, la présence de liaisons métalliques et iono-covalentes confère à cette phase une combinaison de propriétés physico-

chimiques appartenant aux métaux et aux céramiques. En effet, elle est caractérisée par une faible densité, égale à  $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$  et une résistance satisfaisante face à l'oxydation [1]. Elle présente également une bonne usinabilité et une certaine ténacité [2].

Selon la littérature, la synthèse de composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec des pourcentages volumiques en SiC pouvant atteindre 40% montrent que la résistance à l'oxydation et la tenue mécanique de ces composites sont améliorées pour des fractions volumiques en SiC élevées. Ainsi, ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du développement de composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec des teneurs élevées en carbure de silicium. L'objectif est de synthétiser ces matériaux puis de tester leur résistance en atmosphères oxydante et corrosive.

Le premier chapitre de ce manuscrit de thèse présente une analyse bibliographique permettant de positionner le sujet et les différents axes de travail. Les différentes techniques d'élaboration de composites SiC / SiC sont décrites ainsi que leur effet sur les propriétés physico-chimiques. Puis, une présentation détaillée de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est réalisée qui développe en particulier ses procédés d'élaboration et les difficultés inhérentes à sa synthèse. Enfin, l'intérêt des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est explicité.

Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des moyens expérimentaux et des procédures mis en œuvre au cours de ces travaux de thèse en vue de l'élaboration des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, des caractérisations ainsi des essais d'oxydation et de corrosion menés sur ces composites.

Le chapitre III porte sur la synthèse de composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pour plusieurs teneurs finales en SiC. Deux voies de synthèse de la phase MAX sont considérées et comparées : la première consiste en la formation d'un matériau composé exclusivement de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. La seconde permet d'obtenir un composite par formation simultanée des phases SiC et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. L'intérêt est de déterminer un possible effet de la formation du carbure de silicium sur l'avancement de la réaction. Par la suite, la teneur en SiC est ajustée par l'introduction d'une poudre de SiC dans le mélange réactif.

Une fois ces matériaux obtenus, l'effet de la teneur en SiC sur la résistance à l'oxydation/corrosion est examiné sur les composites dont les élaborations sont les plus proches du résultat final souhaité. Ces essais et leurs résultats sont présentés dans le chapitre IV. Des tests sont effectués entre 1100°C et 1500°C sur des durées maximales pouvant atteindre 95 heures. Les mécanismes réactionnels et les cinétiques d'oxydation sont déterminés à partir des courbes ATG.

Enfin, une voie de synthèse originale et innovante est considérée qui vise la synthèse et le frittage de particules core-shell SiC-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à l'aide d'un bain de sel fondu. La méthode des sels fondus favorise la réactivité et le transport à plus basse température, ce qui permet la formation de dépôts comportant la phase MAX sur des substrats de SiC de différents types. La frittabilité de ces poudres a été également considérée. Ces travaux sont présentés dans le chapitre V.

Une conclusion générale permettra de mettre en avant les principaux résultats de ces travaux de thèse ainsi que les perspectives envisagées pour la suite de ce sujet.



# Chapitre I : Revue bibliographique et contexte de la thèse

## Table des matières du Chapitre I

Figure I-1 : Trois polytypes de SiC et les différents empilements des bi-couches :.....	21
Figure I-2 : Diagramme des bandes d'énergie pour un matériau isolant, semi-conducteur et conducteur.....	23
Figure I-3 : Les différentes évolutions morphologiques d'un système dispersé suite à un traitement thermique. ....	26
Figure I-4 : Evolution de la densité relative au cours du temps et les différentes étapes de frittage.	26
Figure I-5: Les différentes mécanismes de formation des ponts entre grains.....	27
Figure I-6 : Image du moteur LEAP® .....	29
Figure I-7 : Illustration des profils d'épaisseur de dépôt à l'intérieur d'un pore : .....	31
Figure I-8 : a) Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX. b) Représentation de la structure cristallographique des phases MAX pour les différentes valeurs de n.....	33
Figure I-9 : Observation au microscope électronique à balayage et principe des bandes de déformation (kink bands) par compression.....	36
Figure I-10 : Stabilité à haute température sous vide de $Ti_3SiC_2$ .....	38
Figure I-11 : Diffractogramme des rayons X d'un échantillon synthétisé par CIC à 1600°C couplé à une charge de 40 MPa durant 4h.....	40
Figure I-12 : Schéma de principe d'un four SPS. ....	41
Figure I-13 : Caractérisation des échantillons obtenus par SPS : a) évolution de la quantité massique de TiC pour une charge de 20, 40 et 60 MPa en fonction de la température et b) DRX pour une charge de 20 MPa durant 5 minutes à 1150, 1200 et 1225°C.....	42
Figure I-14: Evolution de la quantité de TiC en pourcentage massique en fonction de la température pour les compositions : .....	44
Figure I-15: DRX des mélanges de départ et des échantillons synthétisés par SPS à différentes températures et durée de réaction pour les compositions de départ de c) Ti/Si/2Ti et d) 2Ti/2Si/3TiC. ....	45

Figure I-16 : Proposition de mécanisme réactionnel sur la formation $Ti_3SiC_2$ en présence d'aluminium.....	47
Figure I-17 : Diagramme ternaire Ti – Si – C calculé à 1500°C avec la ligne de réaction entre SiC et TiC représentée en pointillés bleus. ....	48
Figure I-18 : Diffractogrammes des rayons X des deux échantillons obtenus à 1400°C durant 15 minutes avec une charge de 50 MPa de : a) 3 TiC + 2 Si et b) 3 TiC + 2.2 Si + 0.2 Al.....	49
Figure I-19 : Micrographies obtenues par microscope électronique à balayage d'échantillons polis de SiC / $Ti_3SiC_2$ avec des fractions volumiques de : a) 0 % vol, b) 10 % vol, c) 20 % vol, d) 30 % vol et e) 40 % vol.....	50
Figure I-20 : Evolution de la densité relative en fonction de la fraction volumique de SiC.....	50
Figure I-21: Propriétés mécaniques des composites SiC / $Ti_3SiC_2$ pour différents teneurs en SiC : a) dureté de Vickers, b) ténacité et c) module de Young.....	52
Figure I-22 : Microstructure et organisation d'un échantillon de $Ti_3SiC_2$ oxydé sous air à 1100°C durant 360 heures. ....	56
Figure I-23 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxydation en fonction du temps pour un matériau : a) de $Ti_3SiC_2$ et b) $Ti_3SiC_2 - TiC$ 30 % massique.....	57
Figure I-24 : a) Evolution de la prise de masse par unité de surface en fonction de la température d'oxydation durant 12 heures pour le composite $Ti_3SiC_2 - SiC$ avec une fraction volumique de : a) 0 %, b) 10 %, c) 20 %, d) 30 % et e) 40 % et b) Evolution du carré de la prise de masse par unité de surface en fonction de la durée d'oxydation pour le composite $Ti_3SiC_2 - SiC$ avec une fraction volumique de : a) 0 %, b) 10 %, c) 20 %, d) 30 % et e) 40 %.....	58
Figure I-25 : Constantes d'oxydation paraboliques pour les différents teneurs en SiC à 1200°C durant 12 heures.....	59
Figure I-26 : Microstructures de la couche d'oxydation d'un matériau : a) en $Ti_3SiC_2$ seule et b) composite $Ti_3SiC_2 + 30\%$ vol. SiC. ....	59
Figure I-27 : Evolution de la quantité massique de $Ti_3SiC_2$ dans la poudre finale en fonction du ratio sel / poudre. ....	61
Figure I-28 : Evolution de la densité des particules et de l'épaisseur du dépôt en fonction du ratio Ti / C introduit initialement. ....	62
Figure 29 : Caractérisation des dépôts de TiC, $Cr_3C_2$ et $TiC + Cr_3C_2$ : A) Sections observées au MEB, B) illustrations schématiques, C) DRX et D) profils AES. ....	63

Tableau I-1: Différentes propriétés électroniques à température ambiante de différents polytypes commun du SiC comparées au silicium et au diamant monocristallin. ....	22
Tableau I-2 : Différentes propriétés mécaniques du carbure de silicium comparées à celles de la mullite, du carbure d'hafnium et du diborure de zircon. ....	24
Tableau I-3 : Résumé des propriétés générales des phases MAX. ....	34
Tableau I-4 : Principales phases MAX et leur intérêts. ....	35
Tableau I-5 : Propriétés physiques de $Ti_3SiC_2$ et SiC. ....	37

## I. Le carbure de silicium

En 1824, Jöns Jacob Berzelius découvre le carbure de silicium (SiC). Ce chercheur avait pour objectif de démontrer qu'une liaison chimique stable était possible entre le carbone et le silicium, élément découvert une année auparavant lors d'essais de synthèse de diamant à haute température.

A la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, le développement des fours électriques a permis d'atteindre des températures supérieures à 2000°C. Edward Goodrich Acheson a ainsi pu produire du SiC pur et le commercialiser sous le nom de Carborundum, faisant référence à sa propre compagnie. L'objectif initial de E.G. Acheson était d'obtenir du diamant synthétique à partir d'un mélange de carbone et de silicate d'aluminium. Il obtient cependant un composé de formule SiC et comprend assez rapidement l'importance de ce matériau, compte tenu notamment de sa dureté et sa nature réfractaire. Henri Moissan, pharmacien de formation dépositaire de la chaire de chimie minérale en 1899 puis professeur de chimie à la faculté des sciences de Paris, découvre et identifie en 1905 des plaquettes de SiC dans une météorite découverte dans l'état de l'Arizona. H. Moissan attribuera par la suite le nom de Moissanite à sa découverte [1]. Bien que des traces de carbure de silicium aient été détectées dans d'autres météorites, le carbure de silicium utilisé mondialement est essentiellement obtenu de manière synthétique.

### I.1. Structure cristalline

Le carbure de silicium est composé seulement d'atomes de carbone et de silicium en quantité stœchiométrique. Le polymorphisme de cette phase est particulièrement développé et ne compte pas moins de 150 formes cristallines différentes [2]. Sa structure est caractérisée par l'empilement régulier de tétraèdres dont les sommets sont occupés par quatre atomes de silicium (ou de carbone) liés à un atome de carbone (ou de silicium) formant ainsi des tétraèdres  $\text{CSi}_4$  et  $\text{SiC}_4$ . Le cristal de SiC peut être décrit comme l'empilement de bi-couches constituées des tétraèdres précédemment mentionnés reliés entre eux par les sommets. Le polytypisme du carbure de silicium provient de variations dans l'empilement de ces bi-couches [3] :

- Si l'orientation des tétraèdres est conservée (la nouvelle bi-couche est déduite de la précédente par une simple translation), la structure est de type blende. La symétrie est alors de type cubique.
- Si l'orientation des tétraèdres est inversée (la nouvelle bicouche est déduite de l'ancienne par une translation et une rotation de 180°), la structure de type wurtzite est obtenue. La symétrie est de type hexagonal.

Ainsi, de multiples combinaisons sont possibles à partir de ces deux modes d'empilement. Ces combinaisons forment le motif de répétition périodique utilisé par la suite pour décrire la structure cristalline. Afin d'identifier chaque structure, la notation de Ramsdell est utilisée [4]. Elle est illustrée dans les exemples suivants. Cette notation est constituée d'un nombre représentant les différentes couches qui composent le motif et d'une lettre indiquant la symétrie de la maille. Trois des structures les plus courantes, sont décrites sur la **Figure I-1**. La structure 3C-SiC (aussi appelée  $\beta$ -SiC) résulte d'un empilement des bi-couches de type ABC et d'une maille élémentaire de symétrie cubique. Elle est de type sphalérite analogue à celle du diamant. Les structures 4H-SiC et 6H-SiC (aussi appelée  $\alpha$ -SiC) sont formées d'une maille élémentaire hexagonale et d'un empilement de type ABCB et ABCACB, respectivement.

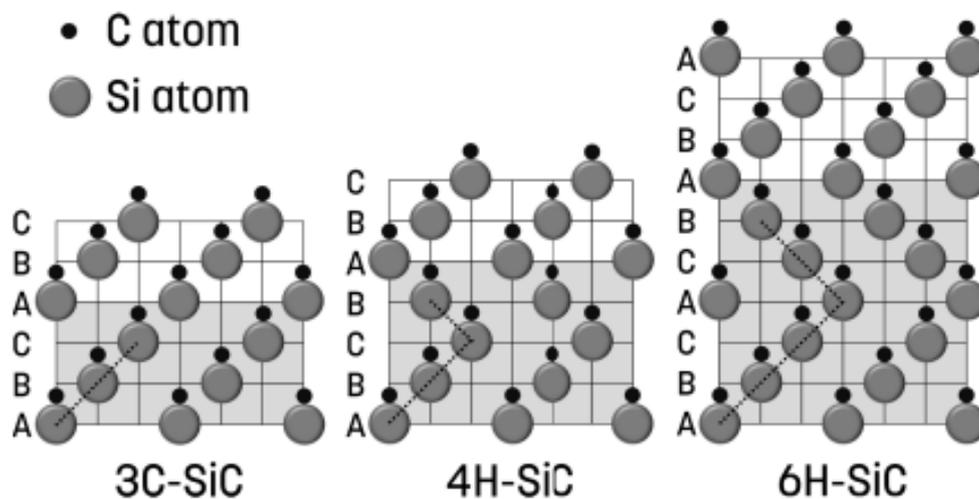


Figure I-1 : Trois polytypes de SiC et les différents empilements des bi-couches : 3C-SiC (ABC), 4H-SiC (ABCB) and 6H-SiC (ABCACB) [5].

Du fait du nombre de polytypes important, les propriétés du carbure de silicium peuvent varier significativement entre ces structures cristallines. De ce fait, le champ d'application est large. Ceci est l'objet du prochain paragraphe.

## I.2. Propriétés du carbure de silicium

SiC est une céramique utilisée en raison de ses propriétés mécaniques et de sa stabilité thermique et chimique [6]. La nature de la liaison chimique Si-C, covalente à 88% [7], induit des températures de décomposition, ainsi qu'une dureté et une excellente résistance mécanique. SiC est également utilisé dans l'industrie pour ses propriétés de résistance chimique, de résistance balistique, de résistance à l'abrasion et à l'usure [8]. Il existe deux types de carbure de silicium : monocristallin et polycristallin. SiC monocristallin est utilisé dans des applications à fortes valeurs ajoutées tel que l'électronique tandis que SiC polycristallin est utilisé dans des applications structurales comme par exemple dans l'aéronautique.

### I.2.1 Le carbure de silicium comme semi-conducteur

Le carbure de silicium possède des propriétés électroniques particulièrement intéressantes. Comme illustré dans le **Tableau I-1**, les propriétés électroniques du SiC varient d'un polytype à un autre et elles sont nettement meilleures comparées à celles du silicium notamment.

Propriétés	Unités	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	Si	C (Diamant)
<b>Masse molaire</b>	g.mol <sup>-1</sup>	40,097	40,097	40,097	28,09	12,01
<b>Gap</b>	eV	2,36	3,0	3,23	1,12	5,47
<b>Mobilité des électrons</b>	cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	800	400	900	1450	1800
<b>Mobilité des trous</b>	cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	320	90	120	500	1200
<b>Vitesse limite des e<sup>-</sup></b>	10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>	2	1,5	1,9	1	2,7
<b>Champ de claquage</b>	10 <sup>6</sup> (V.cm <sup>-1</sup> )	1	3-5	3-5	0,25- 0,8	5,6
<b>Conductivité thermique</b>	W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	3,6	4,9	3,7	1,56	20
<b>Température d'utilisation maximale en microélectronique</b>	°C	>>400	>>400	>>400	200	400

*Tableau I-1: Différentes propriétés électroniques à température ambiante de différents polytypes commun du SiC comparées au silicium et au diamant monocristallin [9].*

Le carbure de silicium est un semi-conducteur qui possède une largeur de bande interdite (gap) qui varie selon le type de structure. La largeur de bande est définie comme la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Un matériau est considéré comme semi-conducteur ou bien isolant si l'écart d'énergie entre ces deux bandes est supérieur à 5 eV [10]. Les différents cas sont représentés sur la **Figure I-2**. Le gap moyen du SiC est 3 eV, soit près de trois fois celui du silicium (1,12 eV). Une largeur de bande élevée permet de limiter les fuites de courant des composants et ainsi d'augmenter la température d'utilisation. La faible distance interatomique Si-C, de longueur  $L_{\text{Si-C}} = 1.84 \text{ \AA}$ , dans le carbure de silicium est caractéristique d'une forte énergie de cohésion. Elle explique la très forte conductivité thermique du SiC (5 W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le SiC-6H) ; près de trois fois celle du silicium (1.5 W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Une valeur élevée de conductivité thermique permet de limiter

l'auto-échauffement du composant en dissipant la chaleur générée de manière efficace. Cette propriété permet ainsi de limiter le besoin en dispositifs de refroidissement et par conséquent, elle réduit considérablement le poids global du système en comparaison des dispositifs basés sur le silicium.

Ces caractéristiques font du carbure de silicium un excellent candidat dans l'utilisation de composant électronique. Il est utilisé dans les systèmes de forte puissance, notamment dans le domaine de l'automobile. La recherche effectuée dans ce sens est abondante notamment par Toyota qui a investi massivement dans l'insertion du SiC dans ses automobiles.

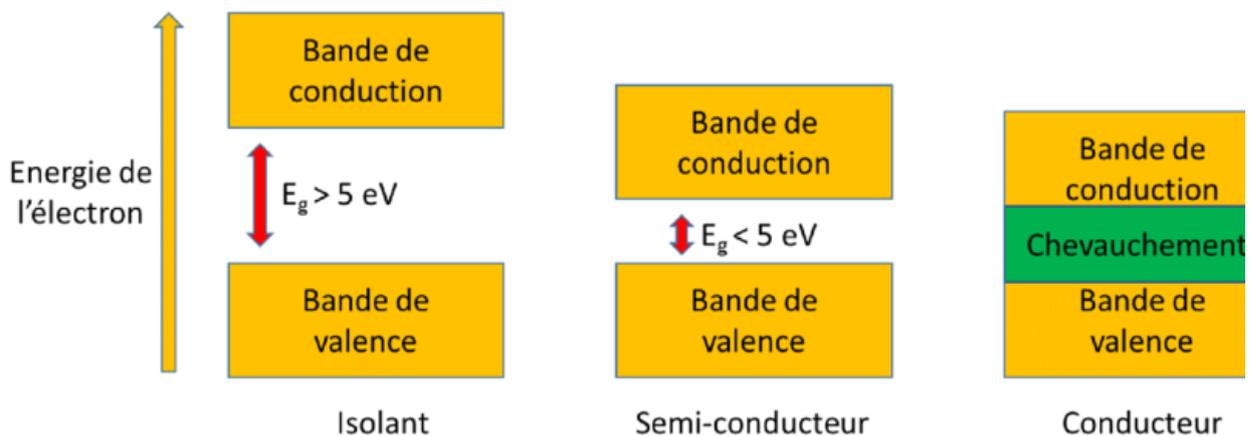


Figure I-2 : Diagramme des bandes d'énergie pour un matériau isolant, semi-conducteur et conducteur [11].

### I.2.2. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques du SiC sont essentiellement corrélées à la force de la liaison chimique entre le carbone et le silicium. Certaines de ces propriétés sont présentées et comparées à d'autres matériaux d'intérêt dans le **Tableau I-2**. La dureté est un critère important permettant de caractériser la résistance mécanique qu'un matériau oppose à la pénétration. Avec une valeur comprise entre 20 et 32 sur l'échelle de Vickers en fonction de la taille des grains, la dureté du SiC est très importante et proche de celle du diamant. Cette valeur élevée explique son caractère fortement abrasif et justifie son utilisation dans le secteur du polissage.

Le module d'Young (E) de SiC varie entre 300 et 460 GPa en fonction du polytype. Cette propriété est dépendante du procédé d'élaboration, particulièrement affecté par la porosité et la taille des grains de SiC [17]. La valeur élevée du module de Young permet de qualifier SiC de rigide. Le carbure de silicium présente un comportement de type fragile en raison de ses liaisons covalentes qui confèrent une certaine rigidité au matériau.

Propriétés	Unités	SiC	Mullite	HfC	ZrB <sub>2</sub>
<b>Masse volumique</b>	g.cm <sup>-3</sup>	3,2	2,8	12,67	6,09
<b>Conductivité thermique</b>	W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	5	0,06	20,0	24,3
<b>T<sub>f</sub></b>	°C	2830	1600	3928	3040
<b>Module de Young</b>	GPa	300-460	220	350-510	496
<b>Dureté</b>	-	20 - 32 (Vickers)	12 (Vickers)	26,1 (Vickers)	22,5 (Vickers)
<b>Ténacité K<sub>1C</sub></b>	MPa.m <sup>1/2</sup>	2-12	2,5	-	-
<b>Contrainte à rupture</b>	GPa	4	0,2	-	-
<b>Coefficient d'expansion thermique</b>	ppm.K <sup>-1</sup>	2-4	5	6,6	6,6

*Tableau I-2 : Différentes propriétés mécaniques du carbure de silicium comparées à celles de la mullite, du carbure d'hafnium et du diborure de zircon [12]–[16].*

### I.2.3. Propriétés thermiques :

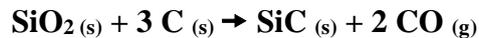
En vertu de son caractère réfractaire, le carbure de silicium est couramment utilisé dans des applications thermostructurales. Il est par exemple utilisé comme protection pour les hautes températures dans les industries métallurgiques et céramiques. Les composés hexagonaux présentent des propriétés thermiques anisotropes en relation avec la structure cristalline [18]. C'est pourquoi seules les propriétés thermiques de la phase  $\beta$  (ou SiC-3C) seront exposées dans cette partie.

Le caractère fortement covalent des liaisons Si et C confère au carbure de silicium une stabilité thermique jusqu'à environ 2700°C en atmosphère neutre. Au-delà, le carbure de silicium se décompose en silicium gazeux et en carbone. En réalité, cette température de stabilité est dépendante de l'atmosphère environnante et peut être abaissée à 1500°C lorsque la pression partielle en oxygène est faible, amenant à son oxydation active [19]. La résistance chimique du SiC sera abordée ultérieurement dans ce chapitre.

Le carbure de silicium est un très bon conducteur thermique à température ambiante et présente des valeurs de conductivité thermique comprise entre 100 et 200 W.K<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>. Cette propriété dépend de la taille des grains et du taux de porosité notamment. Une valeur élevée de la conductivité thermique limite les gradients thermiques dans le matériau. Ces gradients de température fragilisent le matériau jusqu'à provoquer la rupture par fatigue ou choc thermique. Le carbure de silicium possède également un coefficient de dilatation thermique faible, compris entre 2 et 4×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> à 20°C [17].

### I.3. Procédés d'élaboration

Le procédé d'Acheson mentionné précédemment fut le premier procédé industriel à avoir été développé dès la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Le carbure de silicium est obtenu par réaction entre la silice et le carbone (**Équation I-1**) à une température supérieure à 2000°C.

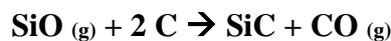


*Équation I-1*

Afin d'abaisser la température de synthèse, SiC est obtenu par la formation d'un intermédiaire réactionnel ; le monoxyde de silicium gazeux SiO, relativement stable entre 1350°C et 2000°C [20]. La silice subit deux réductions simultanées pour donner le carbure de silicium (**Équation I-2**, **Équation I-3**).



*Équation I-2*



*Équation I-3*

A l'issue de cette réaction, une poudre grossière de SiC composée de plusieurs phases hexagonales est obtenue [21].

#### I.3.1. Le SiC monolithique

Une céramique dense est obtenue à partir d'une poudre de SiC par frittage, grâce à la création de ponts de matière entre les particules et à l'élimination progressive des porosités. La force motrice de ce processus est la diminution de l'énergie de surface des grains. Cependant cette diminution peut se faire selon deux modes dont le principe est illustré sur la **Figure I-3**:

- Le premier mode favorise les interfaces solide-solide et se traduit par la formation de ponts entre particules. Il provient d'une réorganisation de la matière qui est régie thermodynamiquement par la réduction de l'énergie globale du système [22]. Ce mode est donc à privilégier.
- Le second mode est le murissement d'Ostwald qui se traduit par l'élimination des interfaces solide-gaz. Ce mode induit un grossissement granulaire important ainsi qu'une réduction du nombre de grains. Du fait du grossissement des grains, la densification est difficile [23]. Ce mode est donc défavorable à l'obtention d'une céramique dense.

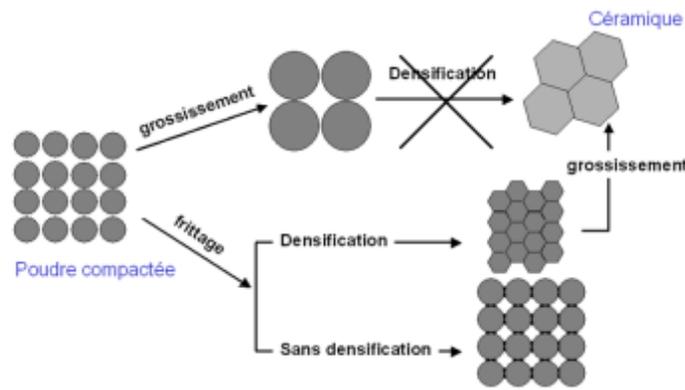


Figure I-3 : Les différentes évolutions morphologiques d'un système dispersé suite à un traitement thermique [24], [25].

Le frittage du SiC peut être effectué par voie liquide soit par voie solide. L'intérêt de la voie liquide est d'activer un nouveau mode de diffusion rapide via le liquide et ainsi faciliter l'élimination d'une partie de la porosité par la migration du liquide dans les pores. Si la viscosité est faible, le liquide se répartit uniformément au sein du matériau favorisant ainsi la création des ponts entre les grains. Les forces capillaires provoquent un glissement des particules solides les unes par rapport aux autres. Une forte diminution de l'aire des interfaces solides / gaz en résulte, qui s'accompagne d'une nette augmentation de la compacité du matériau. Concernant le frittage par voie solide, l'ensemble du système reste en phase solide durant le processus thermique. Plusieurs étapes se succèdent avant l'obtention du matériau dense via les étapes représentées sur la **Figure I-4**. La densification débute par la formation de ponts entre les grains (étape b). La densification s'accroît par l'élimination progressive des pores de taille importante puis ensuite celles de taille faible (étape c). Ainsi le matériau obtenu présente une densification élevée avec une densité relative très proche de 1 (étape d).

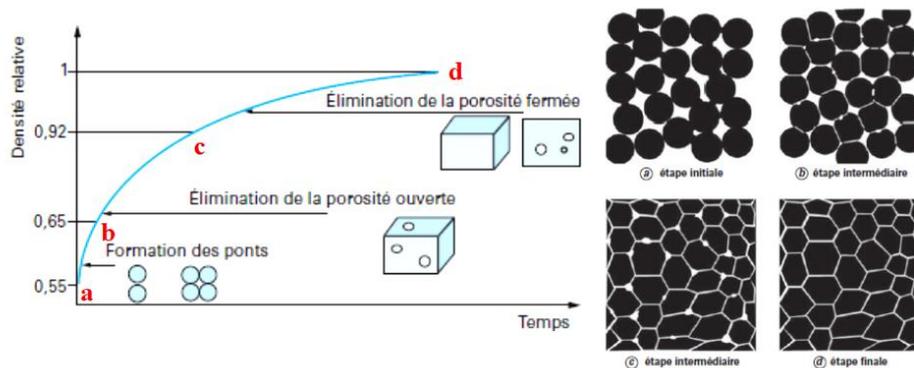
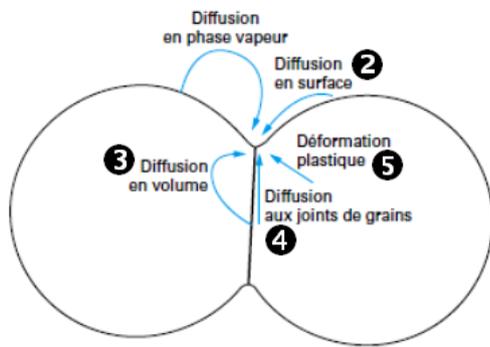


Figure I-4 : Evolution de la densité relative au cours du temps et les différentes étapes de frittage [24].

Concernant la formation des ponts entre les grains, il existe plusieurs mécanismes de diffusion de la matière qui opèrent de manières différentes. Deux cas se distinguent selon l'origine de la matière diffusante qui sont représentés sur la **Figure I-5**:

- Le mécanisme de diffusion en volume (mécanisme 3) : la matière diffusante provient du joint de grain et peut diffuser vers le pont par l'intérieur du grain ou par le joint de grain. Un rapprochement des particules se produit qui permet la densification du matériau
- Le mécanisme de diffusion hors volume (mécanismes 1, 2, 4 et 5) : la matière est issue d'une diffusion en phase gazeuse, une diffusion par la surface des particules. Dans ce cas, la distance entre particules n'est pas affectée. Seule une consolidation est possible.



Mécanismes de transport de matière vers les ponts

Mécanisme	Nature du déplacement	Source de matière	Puits de matière
①	Transport gazeux	Surface des grains	Pont
②	Diffusion superficielle	Surface des grains	Pont
③	Diffusion en volume	Surface des grains ou Joints de grains	Pont
④	Diffusion aux joints de grains	Joints de grains	Pont
⑤	Déformation plastique	Volume	Pont

Figure I-5: Les différents mécanismes de formation des ponts entre grains [24].

Le frittage du SiC est particulièrement difficile du fait de sa liaison fortement covalente qui limite la mobilité des atomes [26]. Lors de la création d'interfaces solide/solide, la perte énergétique est trop faible pour impliquer une diffusion efficace de la matière. De plus, la diffusion du silicium et du carbone dans une matrice de SiC sont très faibles avec respectivement des coefficients de diffusion de  $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $2000^\circ\text{C}$  [27], [28]. Ces chiffres traduisent et justifient la difficulté de densifier du carbure de silicium par frittage conventionnel. Les mécanismes décrits précédemment (diffusions volumique et surfacique) interviennent généralement ensemble durant le frittage. Cependant, afin de favoriser la diffusion volumique et par conséquent d'augmenter considérablement la densification, l'ajout d'additifs de frittage et/ou l'adaptation des paramètres opératoires tels que la température, la durée ou encore la pression peuvent être envisagés.

Dans le cas du SiC, l'intérêt d'un ajout de carbone et de bore permet de faciliter le frittage [29]. Leur introduction à hauteur de 2% massique favorise nettement le frittage et la densification du carbure de silicium. Le carbone permet en effet d'éliminer les oxydes naturellement présents à la surface des grains de SiC, ce qui permet de limiter la formation de SiO gazeux, espèce qui favorise un mécanisme non densifiant. De plus, en l'absence de carbone, la taille des grains augmente lors du frittage et implique un développement conséquent de la porosité [30]–[32]. Le rôle du bore demeure sujet de discussions. L'hypothèse la plus probable est corrélée à l'existence d'une solubilité du bore dans le carbure de silicium. La substitution du carbone par le bore (trivalent dans un site tétravalent) conduit à la formation de défauts dans la structure promouvant la mobilité atomique et les mécanismes de diffusion en volume [33]. Une seconde hypothèse formulée et appuyée par des études récentes

démontrent la présence de carbure de bore aux joints de grains après substitution du silicium par le bore. Cette ségrégation du composé empêche la solubilisation du bore dans SiC. Ce phénomène favoriserait la densification par diffusion aux joints de grain [34]. Malgré l'ajout d'additifs qui améliorent considérablement la diffusion et la densification, les températures nécessaires à atteindre demeurent très élevées, de l'ordre de 1800 à 2000°C voire plus. Ces conditions induisent des limitations et un coût élevé pour la production d'objets de grandes dimensions et de formes complexes. Le domaine de l'aéronautique requiert des matériaux avec des géométries complexes et des structures plus performantes mécaniquement se caractérisant notamment par un niveau de ténacité supérieur à celui des céramiques fragiles. Pour obtenir des céramiques non fragiles, avec un comportement mécanique pseudo-ductile les composites à matrice céramique à base de SiC sont développés.

### I.3.2 Les composites à matrice céramique

Un matériau composite est composé d'au moins deux constituants non miscibles dont l'un est appelé renfort et l'autre matrice. L'intérêt est d'obtenir de nouvelles propriétés non accessibles par les constituants pris isolément. Les propriétés du composite sont liées à la liaison renfort/matrice. Un troisième matériau, appelé interphase peut être positionné « à cette interface » entre la matrice et la fibre. La matrice assure plusieurs rôles fondamentaux : la tenue chimique, la cohésion du matériau final, la protection et la position des renforts. Quant au renfort, celui-ci constitue l'ossature de la pièce. Le renfort peut se trouver sous trois types : fibres longues, courtes et particules. Le comportement mécanique est contrôlé essentiellement par les fibres et le matériau d'interphase [16]. Les composites sont divisés en trois classes différentes en fonction de la nature de la matrice : les composites à matrice céramique, les composites à matrice organique et les composites à matrice métallique. Pour le domaine de l'aéronautique, les exigences de stabilité thermique et de propriétés limitent naturellement le choix aux composites à matrice céramiques (CMC). Dans le cadre du développement de matériaux permettant un fonctionnement à plus haute température des turbines pour l'aéronautique, les composites à matrice SiC renforcés par des fibres en carbone ou en carbure de silicium ont été développés [35]. La sélection s'est plus spécifiquement portée sur des fibres de carbure de silicium pour former un composite  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_{\text{matrice}}$ . Ce choix s'explique par une meilleure résistance à l'oxydation à haute température et une faible différence de coefficient de dilation entre les constituants. La structure d'un tel composite fait émerger une ténacité et une ductilité accrue comparée au SiC monolithique [16]. En effet, la déformation à la rupture de la matrice est inférieure à celle du renfort ainsi lors d'une sollicitation mécanique, la matrice s'endommage en premier par multi fissuration. Les fissures matricielles sont déviées le long de l'interphase constituée

généralement de pyrocarbone PyC (matériau lamellaire composé de plans de carbone, orientés parallèlement à la surface de la fibre) : cette couche va jouer le rôle de fusible mécanique en protégeant les fibres de la rupture. L'effort est alors reporté sur les fibres jusqu'à leur rupture entraînant ainsi la ruine du composite. En résumé, l'assemblage d'un renfort céramique et une matrice céramique mécaniquement fragiles permet de modifier le comportement fragile en un comportement pseudo-ductile avec une rupture qui n'intervient pas brutalement. La charge à la rupture est par conséquent augmentée. Des composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC} + \text{Si}$  sont présents dans les moteurs LEAP<sup>®</sup> développés par Safran et General Electric au niveau des aubes de turbine dont des représentations sont données sur la **Figure I-6** [36].



Figure I-6 : Image du moteur LEAP<sup>®</sup> [37]

Pour les CMC, la porosité ou l'endommagement des fibres durant l'étape d'élaboration de la matrice limitent les performances de ces matériaux. Ces phénomènes peuvent être réduits par un choix approprié du procédé d'élaboration. Ces procédés sont regroupés dans trois catégories différentes : la voie liquide, la voie céramique et la voie gazeuse.

### I.3.2.1. Elaboration par voie liquide

#### I.3.2.1.1 Imprégnation polymère et pyrolyse

La matrice en SiC des composites  $\text{SiC}_{\text{fibres}}/\text{SiC}_{\text{matrice}}$  peut être obtenue par la voie d'élaboration dite PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis). Elle consiste à imprégner une préforme fibreuse par un polymère puis à appliquer une pyrolyse par traitement thermique.

Le procédé se décompose en trois étapes :

- 1) La première étape consiste en l'imprégnation d'une préforme fibreuse par un polymère précéramique (par exemple le polycarbosilane pour obtenir le carbure de silicium). Pour cela, l'imprégnation peut être réalisée sous vide primaire [38] ou bien sous pression par le procédé RTM (Resin Transfer Molding) [39].
- 2) La deuxième étape est la réticulation de la résine introduite dans la préforme. Le but est de réticuler les monomères afin de former des chaînes de polymères et rendre infusible le

polymère. Cette étape est réalisée à l'aide d'un traitement thermique généralement entre 200 et 250°C.

- 3) La céramisation est obtenue par pyrolyse du réseau réticulé en appliquant un traitement thermique entre 1000 et 1400°C sous atmosphère inerte ou sous hydrogène. Durant la pyrolyse, les dégagements gazeux provoquent un fort retrait et implique un important taux de porosité dont la valeur n'est pas communiquée. Le rendement de céramisation dépend de la nature du polymère et des paramètres opératoires ; *i.e.* varie entre 69% et 90% [40].

La répétition des cycles d'imprégnation/pyrolyse, généralement entre 6 et 9 fois, permet de réduire la porosité dans le matériau final et d'atteindre des valeurs comprises entre 10 et 15% [41]. Cette réduction entraîne l'amélioration des propriétés mécaniques. Par exemple, la résistance à la flexion est augmentée d'environ 50 % entre le 5<sup>ème</sup> et le 9<sup>ème</sup> cycle.

#### I.3.2.1.2 Infiltration de métal fondu

L'élaboration par RMI (Reactive Melt Infiltration) consiste en l'infiltration de préformes fibreuses par un métal ou un alliage en fusion. Ce procédé requiert une température de fusion du métal limitée, compatible avec la stabilité de fibres. Pour la formation de composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ , le silicium est le candidat de choix étant donnée sa température de fusion ( $T_f = 1414^\circ\text{C}$ ) compatible avec la stabilité thermochimique des fibres [42], [43]. La préforme est au préalable consolidée par du PyC déposé par CVI afin de protéger les fibres, et générer une couche de SiC après réaction avec Si liquide [44]. Ce procédé permet une densification très efficace garantissant un taux de porosité inférieur à 5%. Enfin, la présence de silicium résiduel impacte les propriétés du composite notamment en abaissant sa température d'utilisation par rapport au SiC [45].

#### I.3.2.2 Elaboration par voie céramique

Contrairement aux deux procédés présentés précédemment qui étaient basés sur la densification en utilisant un liquide, cette méthode permet d'élaborer des CMC par l'introduction de poudres à l'intérieur d'une préforme fibreuse. Un traitement thermique permet de consolider le matériau par frittage sous charge (compaction uniaxiale ou pressage isostatique à chaud) dans le but de densifier et de former une matrice homogène. La poudre utilisée est du carbure de silicium et le frittage de cette poudre nécessite des températures de mise en œuvre très élevées. Une température élevée et l'application d'une charge ont pour effet de dégrader considérablement les fibres. Une solution envisagée est basée sur le procédé NITE (Nano Infiltration and Transient Eutectics) dont le principe est d'introduire des agents de frittage afin d'abaisser la température de frittage ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) [45], [46]. L'alumine et l'oxyde d'yttrium forment un liquide eutectique dès 1760°C. Ainsi, le matériau final présente une densification importante avec un taux de porosité résiduelle inférieur à 5%. Cependant malgré l'utilisation de ces agents de frittage, la température élevée de frittage entraîne un

endommagement des fibres et ces ajouts impactent les propriétés mécaniques par la présence de phases oxydes aux joints de grain.

### I.3.2.3 Elaboration par voie gazeuse

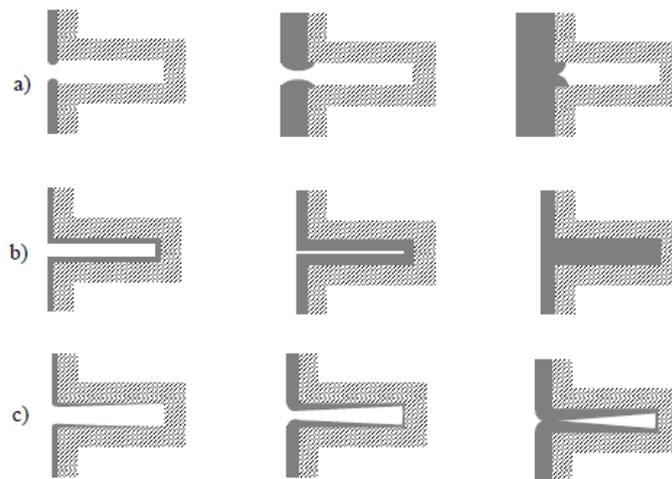
#### I.3.2.3.1 Infiltration chimique en phase vapeur

La densification de la préforme fibreuse poreuse par infiltration chimique en phase vapeur, est une technique dérivée du dépôt en phase vapeur ou CVD [47]. Cette technique repose sur la décomposition de gaz précurseurs à des températures ne dépassant pas 1100°C et sous faible pression gazeuse (< 10kPa) [48]. En CVI, le choix des conditions (T, p) abaisse la cinétique de croissance de la couche à la surface de la préforme pour permettre une infiltration des gaz réactifs jusqu'à cœur de la préforme. L'interphase est systématiquement déposée par cette technique. En suivant, le dépôt de la matrice en carbure de silicium est par exemple obtenu à partir de la décomposition du méthyltrichlorosilane mélangé à du dihydrogène en tant que gaz vecteur et réducteur (**Équation I-4**).



*Équation I-4*

Dans le procédé CVI, la vitesse du dépôt et la vitesse de diffusion des espèces gazeuses au sein de la préforme sont les paramètres importants du contrôle de la vitesse de dépôt et de non homogénéité en épaisseur à travers la préforme. Sur la **Figure I-7** sont représentés les scénarios de dépôt suivant les valeurs de ces deux vitesses.



*Figure I-7 : Illustration des profils d'épaisseur de dépôt à l'intérieur d'un pore :*

- a) Vitesse de réaction >> vitesse de diffusion → obstruction des pores en entrée*
- b) Vitesse de diffusion >> vitesse de réaction → bonne densification des pores, **cas idéal***
- c) Cas intermédiaire, vitesse de réaction ≈ vitesse de diffusion → infiltration partielle et porosité résiduelle importante.*

Pour réduire la porosité résiduelle du composite final, la vitesse de diffusion doit être largement supérieure à celle de la vitesse du dépôt. Les chemins d'accès aux gaz au sein de la préforme doivent être maintenus jusqu'à la fin du processus de densification.

Ce procédé permet d'obtenir les CMC avec des températures relativement faibles en comparaison des techniques présentées précédemment. De plus, le contrôle de la composition et de la microstructure de l'interphase et la matrice permet d'optimiser les propriétés de ces matériaux (thermique, chimique et mécanique). Cependant, réduire la porosité implique de très lentes vitesses de dépôts et des centaines d'heures de traitement. Un usinage périodique des pièces (appelé écroutage) est nécessaire au cours de la densification afin de réouvrir les pores fermés par un dépôt très épais en surface de la préforme. Enfin malgré toutes ces précautions, la porosité résiduelle reste à un niveau élevé puisqu'elle est comprise entre 10% et 15%.

#### I.3.2.4. Conclusion sur l'élaboration du SiC

Chaque procédé présenté ci-dessus comporte des avantages et des inconvénients. Un CMC obtenu intégralement par CVI présente d'intéressantes propriétés mécaniques mais le coût est élevé et le temps d'élaboration très important (plusieurs jours à plusieurs semaines). L'élaboration par voie liquide (PIP ou RMI) permet de produire des composites rapidement mais la répétition des cycles pour le PIP et la présence de résidu de silicium pour la RMI impactent les propriétés mécaniques et limitent l'utilisation en température des composites obtenus. Des procédés hybrides existent afin d'optimiser la densification des préformes tout en limitant les coûts de production. Par exemple, la voie gazeuse est privilégiée pour le dépôt d'interphase puis dans un second temps, les voies liquides et céramiques sont utilisées afin d'élaborer la matrice et de combler la porosité résiduelle.

### I.4. Conclusion partielle

Les paragraphes précédents ont permis de rappeler les propriétés du carbure de silicium et des composites. La forte liaison entre le carbone et le silicium permet au SiC de présenter des propriétés mécaniques telles qu'une excellente dureté et une haute stabilité thermique. Cependant, son comportement fragile limite son utilisation. Pour pallier ce problème, les composites à matrice SiC ont été développés. Pour les travaux réalisés durant cette thèse, le procédé choisi est le frittage car il est simple à mettre en œuvre avec des temps d'élaboration courts et des coûts d'utilisation assez faible. Cependant, la température de frittage est élevée malgré l'ajout d'additif et une porosité importante est observée. Afin de contourner les inconvénients liés à ce procédé, la démarche de cette thèse est d'examiner la possibilité de combiner le carbure de silicium avec une seconde phase dont le frittage et la mise en forme sont aisés. Cette phase doit pouvoir être utilisée à des températures élevées tout en restant thermodynamiquement stable au contact du SiC. D'après ces critères, le choix s'est porté sur la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  et c'est l'objet de discussion de la prochaine partie de ce chapitre.

## II. La phase MAX $Ti_3SiC_2$

### II.1. Généralités

Jusqu'au milieu du XXI<sup>ème</sup>, les propriétés des métaux et des céramiques étaient propres à chacun et il n'existait pas de matériau possédant une combinaison de propriétés appartenant simultanément à la classe des métaux et celle des céramiques. Un nouveau type de matériau est obtenu par Jeitschko et Nowotny dans les années soixante [49] avec la découverte d'une centaine de nouvelles phases appelées Hägg et constituées essentiellement de carbures et nitrures. Ces phases n'attirent l'attention des scientifiques qu'une trentaine d'années plus tard. En 1996, Michel Barsoum et son équipe de recherche synthétisent et caractérisent largement pour la première fois un matériau dense et pur constitué de la phase  $Ti_3SiC_2$  [50]. Ils démontrèrent que cette phase ne se décompose qu'à haute température, autour de 2000°C. Suite à cette publication, d'autres phases sont ensuite synthétisées que M. Barsoum renomma MAX, nom qui est tiré de leur formule chimique  $M_{n+1}AX_n$ , avec M un métal de transition, A un élément du groupe A (groupe 12, 13, 14, 15 et 16 du tableau périodique) et X le carbone ou l'azote (**Figure I-8-a**). L'indice  $n$  est un entier égal à 1, 2 ou 3 donc trois formules différentes existent :  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$ . Ces structures sont nommées respectivement 211, 312 et 413. Actuellement, près de 150 phases MAX et solutions solides ont été identifiées [51].

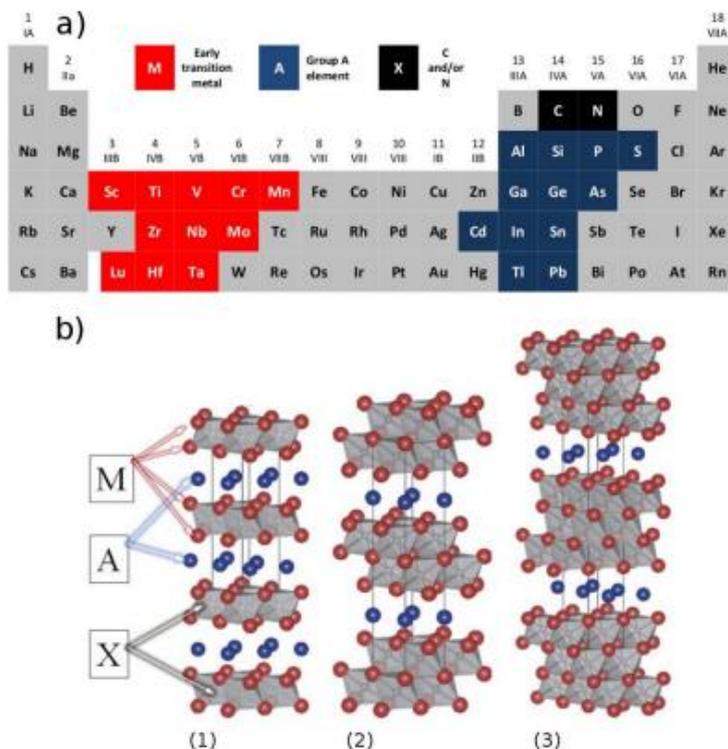


Figure I-8 : a) Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX. b) Représentation de la structure cristallographique des phases MAX pour les différentes valeurs de  $n$ .

### II.1.1. La structure cristalline

Les phases MAX présentent une structure hexagonale de groupe d'espace  $P6_3\text{-mmc}$  ( $n^\circ 194$ ) qui sont constituées d'un empilement successif de  $n$  couches d'octaèdres  $M_6X$  séparés par un plan d'atomes A, d'où leur qualification de composés nanolamellaire (**Figure I-8-b**). Par exemple,  $Ti_3SiC_2$  est une phase MAX 312 ( $n=2$ ) composée de deux couches d'octaèdres  $Ti_6C$  séparées par un plan d'atomes de silicium. Le paramètre de maille  $a$  est de l'ordre de 3 Å pour les trois structures 211, 312 et 413, mais le paramètre de maille  $c$  varie selon la structure. Ainsi, la maille suivant  $\vec{c}$  mesure respectivement :  $\sim 13$  Å pour les structures de type 211,  $c \sim 18$  Å pour les structures de type 312 et  $c \sim 23\text{-}24$  Å pour les structures de type 413. L'alternance des plans d'octaèdres et des plans métalliques suivant l'axe  $c$  conduit à une anisotropie marquée de leurs propriétés. Cette anisotropie s'explique notamment par la variété de liaisons interatomiques présentes :

- Des liaisons ionocovalentes fortes et directionnelles entre les atomes M – X
- Des liaisons métalliques faibles entre les atomes M
- Des liaisons ioniques entre les atomes M – A et X – A

La présence de ces différentes liaisons forme un ensemble de propriétés mécaniques et fonctionnelles uniques.

### II.1.2. Propriétés des phases MAX

La variété de liaisons chimiques au sein des phases MAX permet à celles-ci de disposer de combinaisons uniques de propriétés typiques des céramiques et des métaux. Ces phases présentent en effet : une excellente usinabilité, une intéressante résistance à l'endommagement, des valeurs de conductivité thermique et électrique proches de celles des métaux, une résistance chimique et une stabilité thermique élevées typique des céramiques [52]–[55]. Un résumé des propriétés générales de ces phases MAX est présenté dans le **Tableau I-3**.

Propriétés métalliques	Propriétés céramiques
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conductivités thermique et électrique</li> <li>• Résistance à l'endommagement</li> <li>• Faible dureté</li> <li>• Usinable à température ambiante</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réfractaire</li> <li>• Très bonne résistance à l'oxydation et corrosion à haute température</li> <li>• Densité faible</li> </ul>

*Tableau I-3 : Résumé des propriétés générales des phases MAX [56]–[58].*

Ces propriétés atypiques justifient l'intérêt porté à ces phases MAX qui varient d'une phase à une autre. Dans le **Tableau I-4** sont représentées les caractéristiques des principales phases MAX. De

nombreuses études portent sur la synthèse de solutions solides afin de moduler les propriétés de ces phases [59]–[62]. En effet, des solutions solides sont possibles par substitution partielle des trois éléments d’une phase MAX. Les possibilités au niveau des compositions et des propriétés augmentent considérablement.

$Ti_3SiC_2$	$Ti_2AlC / Ti_3AlC_2$	$Cr_2AlC$	$Ti_2AlN$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Synthétisée par de nombreuses techniques</li> <li>• Nombreuses données sur ces propriétés</li> <li>• Seule phase MAX avec A = Si</li> <li>• Production industrielle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilité thermique à haute température</li> <li>• Excellente résistance à la corrosion et à l’oxydation</li> <li>• Tenue sous irradiation</li> <li>• Production industrielle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Excellente résistance à l’oxydation</li> <li>• Propriétés magnétiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Haute conductivité thermique</li> <li>• Stabilité thermique à haute température</li> </ul>
<i>Tableau I-4 : Principales phases MAX et leurs intérêts [63].</i>			

Malgré le peu d’observations expérimentales dans la bibliographie, il est admis que les phases MAX se déforment via le mouvement de dislocations. Des observations par microscope électronique à transmission (MET) sur des échantillons de  $Ti_3SiC_2$  après sollicitations mécaniques ont révélé que les dislocations se situent dans les plans (001) [56]. Le rapport des paramètres de maille  $c/a$  étant élevé ( $c/a > 3$ ) supérieur à celui des matériaux à maille hexagonale, le comportement mécanique des phases est fortement lié à la nature et l’arrangement des dislocations. La structure lamellaire lui permet d’absorber l’énergie mécanique selon un mécanisme bien particulier : la formation de « kink bands ». Sur la **Figure I-9** est illustré le mécanisme de formation de « kink bands ». Ce phénomène se produit sous une sollicitation en cisaillement, les dislocations s’organisent alors en murs perpendiculaires aux plans (001) ou bien par un empilement parallèle aux plans (001). Initialement, les plans sont parfaitement parallèles entre eux. Lorsqu’une contrainte est appliquée, sur une longueur  $L$  de ces plans, une déformation élastique apparaît sur plusieurs plans du matériau entre deux points de cisaillement. Lorsque la contrainte dépasse une valeur seuil, des paires de dislocations se créent et se déplacent dans des directions opposées. Une région d’orientation cristallographique différente est alors séparée du reste du cristal par deux plans de kink. Ce phénomène est à l’origine de la pseudo-ductilité des phases MAX. Cette caractéristique unique pour une céramique est due notamment à la structure cristallographique et aux différents types de liaisons présentés dans les phases MAX.

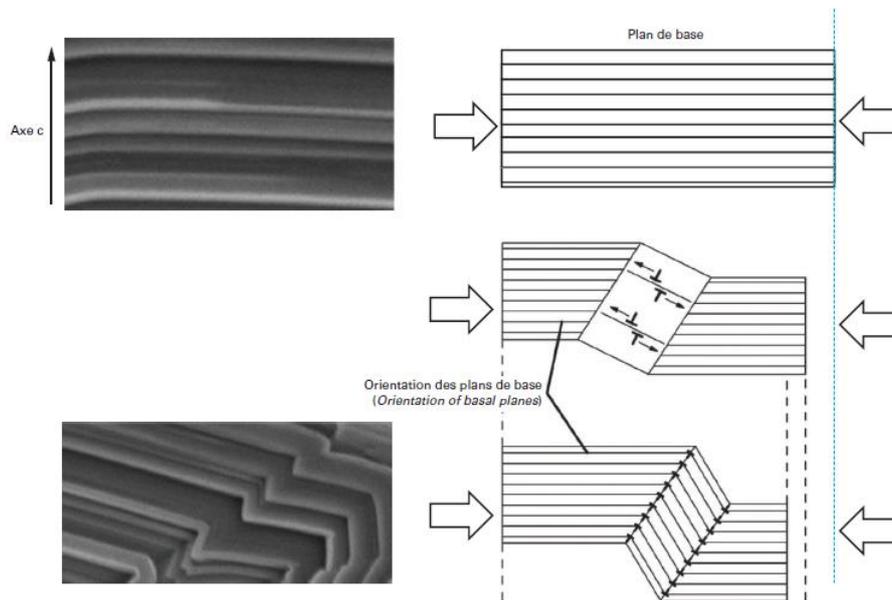


Figure I-9 : Observation au microscope électronique à balayage et principe des bandes de déformation (kink bands) par compression.

Parmi la centaine de phases MAX existantes, il est important de choisir celle qui possède les propriétés requises pour l'application visée. Bien que  $Ti_2AlC$  /  $Ti_3AlC_2$  présentent une excellente résistance à l'oxydation et une stabilité thermique à très haute température, la non compatibilité chimique entre l'aluminium et le carbure de silicium endommagerait les fibres et impacterait fortement les propriétés mécaniques du composite final. La compatibilité chimique est donc un critère important afin de préserver le matériau. Le choix s'est donc porté sur la phase  $Ti_3SiC_2$ .

## II.2. La phase MAX $Ti_3SiC_2$ :

La phase MAX  $Ti_3SiC_2$  est une phase qui suscite un intérêt très important. En effet, cette phase MAX est l'une des rares à être constituée de silicium. La phase  $Ti_2SiC$  est annoncée par calculs DFT mais elle n'a pas encore été synthétisée [64],  $Ti_4SiC_3$  a pu être synthétisée difficilement [66]. Bien que  $Ti_3SiC_2$  ne présente pas les meilleures propriétés mécaniques parmi les phases MAX, sa stabilité thermique à haute température en fait un candidat pour les applications de support de charge dans ces conditions. Les caractéristiques de cette phase sont résumées dans le **Tableau I-5**. Il est ainsi mis en évidence que le module d'Young de  $Ti_3SiC_2$  est plus faible de seulement 18% par rapport à celui de SiC. La conductivité thermique de  $Ti_3SiC_2$  est 10 fois plus élevée que celle de SiC. La densité de  $Ti_3SiC_2$  (4,53) diffère relativement peu de celle de SiC (3,2). Le coefficient de dilatation thermique moyen de  $Ti_3SiC_2$  ( $\sim 9 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) est en revanche 4 à 5 fois plus élevé que celui de SiC ( $2 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Cependant dans la gamme de température 1000 – 1300°C, des essais mécaniques en tension ou compression ont révélé que la phase  $Ti_3SiC_2$  flue, cette déformation irréversible différée permet d'accommoder les contraintes locales [66]–[68].

Propriétés physiques	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	3C-SiC
Module de Young	343 GPa [57]	420 GPa
Ténacité	4-6 GPa [69], [70]	4 GPa
Conductivité thermique	37 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> [76]	360 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Résistivité électrique	0,26 x 10 <sup>-6</sup> Ω.m [72]	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>5</sup> Ω.m
Coefficient d'expansion thermique	8,74 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> selon l'axe a 9,32 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> selon l'axe c [76]	0,08 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Densité	4,53	3,21

*Tableau I-5 : Propriétés physiques de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC [73].*

### II.2.1. Stabilité de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

#### II.2.1.1 Stabilité thermique

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> se décompose à 2200°C suivant l'Équation I-5:



*Équation I-5*

La stabilité à haute température de cette phase est limitée par l'évaporation de l'élément A, ici le silicium. La décomposition de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> suit la loi d'Avrami  $Y = 1 - \exp(-k.t^n)$  qui décrit l'évolution temporelle de cette décomposition : Y représente la fraction transformée au cours du temps t, k et n représentent respectivement la constante et l'exposant d'Avrami qui ont pour valeurs respectives  $8,39 \times 10^{-7} \text{ min}^{-n}$  et 2.0. La stabilité de cette phase dépend de l'environnement dans lequel elle se situe. Dans un environnement sous gaz neutre et à pression atmosphérique, la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est stable jusqu'à 2200°C [50], [71], [74]. Quant aux températures de décomposition sous vide, celles-ci oscillent entre 1100 et 1800°C. Cette dispersion dans les résultats dépend de la nature de l'échantillon : sa pureté, son taux de porosité et la nature du vide (statique ou dynamique). Une étude réalisée par It-Meng Low [75] a mis en évidence et quantifié la décomposition de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> dès 1200°C avec l'évaporation de silicium et la formation de carbure de titane TiC<sub>x</sub> (**Figure I-10**). Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la température.

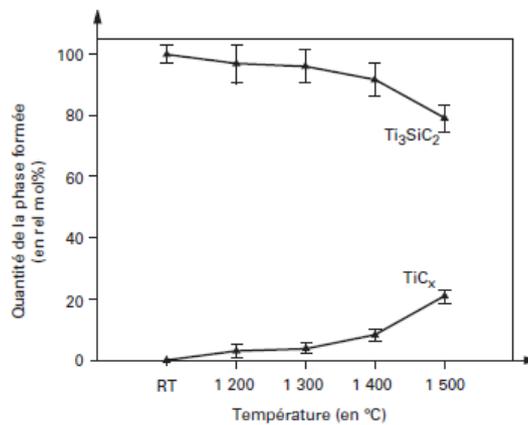


Figure I-10 : Stabilité à haute température sous vide de  $Ti_3SiC_2$  [75].

Les propriétés mécaniques et chimiques de cette phase sont dépendantes de la pureté et la porosité du matériau constitué de cette phase. La maîtrise de la synthèse de la phase  $Ti_3SiC_2$  devient primordiale.

### II.2.2. Elaboration de $Ti_3SiC_2$

Plusieurs procédés d'élaboration ont été développés pour synthétiser la phase  $Ti_3SiC_2$ . Ils peuvent être regroupés en deux catégories principales :

- La première catégorie permet l'obtention de films minces à l'aide des techniques de dépôts en phase vapeur (CVD), de dépôts physiques en phase vapeur (PVD) et de projection thermiques (technique permettant d'avoir des revêtements d'épaisseur supérieure à 100 $\mu$ m) [76].
- La seconde catégorie permet la synthèse de matériaux massifs à l'aide des techniques suivantes : le frittage naturel sans charge (PS pour pressureless sintering) [77]–[83], le frittage par compression isostatique à chaud (CIC ou HIP pour Hot Isostatique Pressing) [50], [84]–[89], la synthèse par auto-propagation à haute température (SHS pour Self-propagating High-temperature Synthesis) [90]–[92], le frittage de type Spark Plasma Sintering (SPS) [90], [93]–[97] et le frittage par impulsion de décharge (PDS pour Pulse Discharge Sintering) [98]–[103].

L'objectif de cette thèse étant de produire/obtenir des matériaux denses, la discussion se portera sur la seconde catégorie.

#### II.2.2.1. Frittage naturel sans charge

Cette technique est très utilisée pour l'obtention de matériaux céramiques denses avec ou sans réaction à partir d'un mélange de poudres par application d'un traitement thermique à haute température. Ce procédé a été décrit dans la partie précédente. La phase  $Ti_3SiC_2$  a été synthétisée pour la première fois dans les années 1960 par Jeitschko et Nowotny par réaction chimique à 2000°C entre un dihydru de titane ( $TiH_2$ ), du silicium (Si) et du graphite (C) [49]. La présence d'impuretés de carbure de titane (TiC) et de carbure de silicium (SiC) en grandes quantités (environ 20%) avait été

constatée. Le manque d'informations sur les propriétés de  $Ti_3SiC_2$  a limité l'intérêt de poursuivre les recherches sur la synthèse d'un matériau massif durant une trentaine d'années. Durant cette période, la phase  $Ti_3SiC_2$  est obtenue par CVD en petites quantités avec une pureté élevée. La caractérisation de ces propriétés intrinsèques a montré son intérêt pour de nombreuses applications.

Bien que la pureté soit importante notamment au niveau des propriétés et de l'utilisation du matériau, deux problématiques subsistent : le contrôle de la réaction entre les précurseurs et la mise en forme de cette phase. Il est nécessaire de pouvoir adapter l'élaboration à la production industrielle de masse. Les conditions requises sont l'obtention d'une importante quantité avec le minimum d'étapes possible. La production doit être économique en prenant en compte les précurseurs initiaux et les équipements et le processus de synthèse doit être également durable, fiable et respectueux de l'environnement. La seconde problématique est relative à la mise en forme du matériau final. Un frittage non réactif nécessite de disposer de la céramique en poudre fine. Plusieurs étapes de broyage sont donc nécessaires pour obtenir une poudre fine, le taux d'impureté augmente avec le nombre d'étapes. Ces opérations accroissent considérablement le coût de fabrication. Pour contourner cette difficulté, la synthèse à la composition visée (étapes facilitées si le matériau est poreux) doit être réalisée durant la mise en forme du matériau.

La présence d'impuretés tel que  $TiC$ ,  $SiC$  et  $TiSi_2$  à l'issue de la synthèse de la phase  $Ti_3SiC_2$  ont forcé les chercheurs à déterminer les paramètres expérimentaux afin de les limiter voire de les éliminer. Ainsi, Cathy Racault et al. [104] ont préparé tout d'abord un mélange de poudres de  $Ti$ ,  $Si$  et  $C$ . Le mélange est ensuite compacté puis un traitement thermique à  $1100^\circ C$  lui est appliqué.  $Ti_3SiC_2$  est obtenue ainsi que  $TiSi_2$  et  $TiC$ . La phase  $TiSi_2$  est éliminée par un traitement dans une solution d'acide fluorhydrique. Après cette étape, le matériau est constitué d'environ 85% de  $Ti_3SiC_2$  et 15% de  $TiC$ . Puis, une étape d'oxydation sous air à  $450^\circ C$  durant 10h permet de transformer le carbure de titane en dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) qui est ensuite dissout dans une solution de  $(NH_4)SO_4$  et  $H_2SO_4$  chauffée à  $100^\circ C$ . Après ces étapes, la phase MAX est pratiquement pure : 95% de phase MAX et 5% de  $TiC$ . La température de synthèse est plus faible mais les différentes étapes d'élaboration augmentent considérablement le temps d'élaboration pour obtenir au final un matériau avec une quantité importante d'impuretés.

#### II.2.2.2. Frittages HP / HIP

Le pressage à chaud (Hot Pressing) est une technique permettant d'appliquer une pression unidirectionnelle lors du cycle thermique de frittage. Les poudres sont mélangées puis pressées à froid pour former un solide manipulable. Puis, le mélange est placé dans un four fermé par un piston avec lequel est appliquée la charge. La technique de pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing) permet d'appliquer la même pression dans toutes les directions. Pour que la charge soit identique dans

toutes les directions, la mise en œuvre est plus contraignante : une fois le mélange de poudres effectuée, celui-ci est transvasé dans un tube en Pyrex, qui est ensuite scellé sous vide. Le tube est placé dans un four à une température permettant de ramollir le Pyrex sans pour autant le faire fondre. Le vide à l'intérieur va permettre de rétracter le tube et de former ainsi une poche de Pyrex enveloppant parfaitement le mélange de poudres. La préparation est ensuite installée dans l'enceinte entourée de verre broyé qui assure l'application de la charge en fondant sous l'action de la température et de la pression induite par l'argon.

En 1999, M. Barsoum et al. élaborèrent pour la première fois un matériau dense composé essentiellement de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  [50]. Pour cela, un mélange de poudres de titane, de carbone et de silicium a été utilisé. Ce mélange a été ensuite pressé à froid à 180 MPa. Un traitement thermique à 1600°C couplé à une charge de 40 MPa durant 4h a été alors appliqué. La densité obtenue est de 4,5 soit 99% de la densité théorique (4,53 [50]) et une porosité mesurée nulle. Sur les diffractogrammes des rayons X, seule la phase MAX est identifiée (**Figure I-11**). Des observations au microscope électronique à balayage révèlent la présence de traces résiduelles de TiC et SiC à hauteur de 2% volumique. L'hypothèse émise permettant de justifier la présence de ces impuretés est un décalage de la composition en carbone par diffusion de carbone provenant des moules en graphite. Afin de vérifier cette hypothèse, un nouvel essai a été réalisé en utilisant la technique HIP à 1600°C. En n'utilisant plus un moule en graphite, la quantité d'impuretés est inférieure à 1% de la masse. La technique CIC permet d'obtenir un matériau dense et constitué de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  pratiquement pure. Cependant la température nécessaire est élevée (1600°C), le nombre d'étapes et la durée de la synthèse (4h) sont très importants. De plus, la mise en œuvre longue et complexe tend à rendre cette technique difficilement utilisable dans l'industrie. Enfin, d'autres études ont démontré que la limite de stabilité thermique de cette phase est autour de 1400°C dans un environnement où la pression est faible. Au-delà,  $Ti_3SiC_2$  se décompose en TiC et en silicium gazeux [104], [105]. L'abaissement de la température de synthèse est donc essentiel.

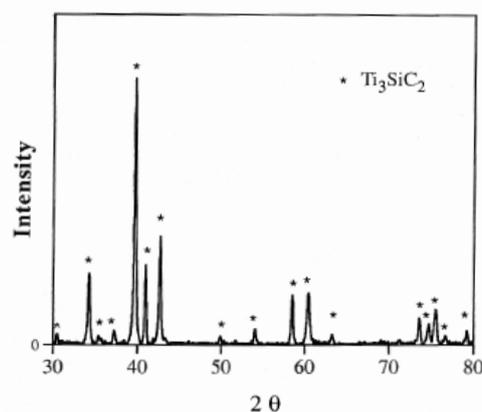


Figure I-11 : Diffractogramme des rayons X d'un échantillon synthétisé par CIC à 1600°C couplé à une charge de 40 MPa durant 4h [50].

### II.2.2.3. SPS

Cette technique présente des similitudes avec le HIP mais elle permet de se passer de l'étape de moulage avec le pyrex. La technique de frittage flash de type SPS permet simultanément de chauffer et de presser une poudre tout en contrôlant l'atmosphère de la chambre [106]. Cette technique permet d'obtenir un matériau dense pour des températures, des pressions et des durées limitées. Un courant électrique continu ou alternatif assure la montée de la température tandis qu'un pyromètre ou un thermocouple suit l'évolution de celle-ci. Un schéma d'un four SPS est représenté sur la **Figure I-12**. La particularité du procédé de Spark Plasma Sintering est son mode de chauffage qui permet un chauffage très rapide par le passage d'un courant de forte intensité dans l'outillage en graphite voire à travers l'échantillon. La puissance thermique est répartie de manière homogène à l'échelle macroscopique sur le volume de poudre à presser et elle est également transmise, à l'échelle microscopique, aux points de contact entre les grains où l'apport d'énergie est nécessaire pour activer le processus de frittage. Ces points de contact sont des zones de haute résistance électrique qui surchauffent et facilitent le frittage. Il est aussi probable qu'un plasma intervienne et favorise le transport de matière. La croissance des grains au sein des céramiques est très limitée grâce à des cinétiques de chauffe élevées et des temps de maintien réduits de l'ordre de quelques minutes ou de quelques dizaines de minutes. Les moules en graphite assurent des températures d'utilisation élevées et des rampes de montées et descentes très rapides (typiquement  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

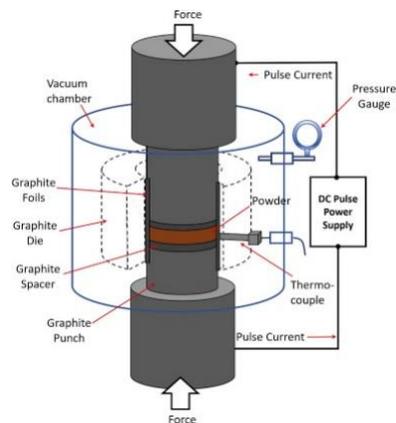


Figure I-12 : Schéma de principe d'un four SPS [107].

Par exemple, N.F. Gao et al. [108] ont élaboré  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  à partir d'un mélange de poudres de Ti, Si et TiC avec les ratios molaires  $\text{Ti}:\text{Si}:\text{TiC} = 1:1:2$ . Ce mélange est réalisé dans de l'éthanol et broyé à l'aide de billes de SiC puis séché sous vide. Ce mélange est ensuite compacté dans un moule en graphite et placé dans un four SPS. La rampe de montée est fixée à  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , la charge appliquée est comprise entre 20 et 60 MPa et la température de palier varie entre  $1125$  et  $1400^{\circ}\text{C}$ . Les résultats obtenus ont montré que la pureté dépendait de la température et de la pression appliquées : (i) lorsque la température augmente, la quantité de TiC résiduelle diminue et (ii) cette quantité augmente pour les charges les plus faibles, 20 MPa et 40 MPa, pour des températures plus élevées (**Figure I-13-a**).

Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> est obtenu aux températures les plus faibles **Figure I-13-b**). De même, lorsque la charge appliquée augmente, la quantité de TiC résiduelle diminue. Au bilan, une charge élevée permet d'abaisser la température d'élaboration et la présence de carbure de titane en fin de réaction est d'autant plus limitée que la charge est élevée. Dans cet article, les conditions optimales sont une température de 1250°C durant 10 minutes avec une charge appliquée de 60 MPa. Le produit obtenu présente une teneur en TiC de 2% massique.

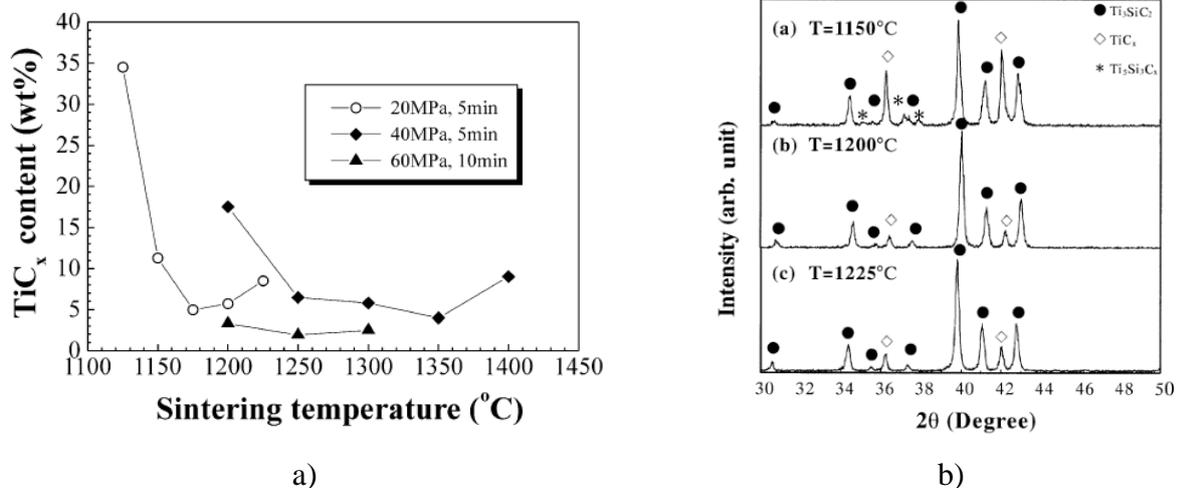


Figure I-13 : Caractérisation des échantillons obtenus par SPS : a) évolution de la quantité massique de TiC pour une charge de 20, 40 et 60 MPa en fonction de la température et b) DRX pour une charge de 20 MPa durant 5 minutes à 1150, 1200 et 1225°C.

Le vide est généralement l'environnement choisi pour les essais réalisés par frittage SPS. Comme la phase MAX se décompose dès 1200°C lorsque la pression est faible [75], [104], sa décomposition en TiC et silicium gazeux pourrait expliquer la remontée du taux de TiC à d'autant plus basse température que la pression est faible (**Figure I-13-a**). Cette observation semble être justifiée par le fait que la pression de vapeur saturante augmente avec la température et qu'elle est très importante à proximité de la température de fusion du silicium (0,0413 Pa à 1400°C [109]). Sous un pompage continu, les gaz formés sont constamment évacués et l'équilibre vapeur-solide n'est jamais atteint. Lorsque la température augmente, la pression de vapeur s'accroît et la quantité de silicium éliminée sous forme gazeuse augmente. Du fait de ce déficit en Si dans le mélange, la quantité résiduelle de TiC croît avec la température.

#### II.2.2.4. Conclusion partielle

Différentes techniques d'élaboration de matériaux à base de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ont été présentées dans cette partie. La pureté du matériau est souvent liée à la méthode de mise en forme. La valeur maximale de 98% est atteinte lorsqu'une charge est appliquée lors du frittage (HIP ou SPS). La température nécessaire afin d'atteindre cette valeur est de 1600°C pour le procédé HIP contre seulement 1250°C pour le frittage flash type SPS. De plus, le temps de préparation et la durée des

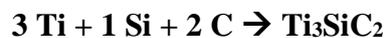
essais sont largement moindre pour le procédé SPS par rapport au procédé HIP. Pour ces raisons, le choix de la méthode d'élaboration des échantillons au cours de cette thèse s'est orienté sur le moyen de frittage SPS. Afin d'évaluer l'effet de la charge sur la pureté et le taux de densification du matériau, les matériaux élaborés par cette technique ont été comparés à ceux obtenus par frittage naturel.

### II.3 Compositions et réactifs

L'objet de cette partie est de discuter l'influence des précurseurs et de leur impact sur le produit de synthèse.

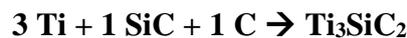
#### II.3.1 Choix des précurseurs :

Dès 2002, le choix des précurseurs fut discuté par ZhengMing Sun *et al.* [110] en suivant l'effet du choix des réactifs sur la pureté finale. Les échantillons sont obtenus à l'aide du procédé SPS. Une première possibilité (composition a) consiste à utiliser des mélanges des éléments chimiques purs présents dans  $Ti_3SiC_2$  à savoir, titane, silicium et carbone. La réaction correspond alors à l'**Équation I-6**:



*Équation I-6*

La deuxième possibilité (composition b) consiste en un mélange de titane, de carbure de silicium et de carbone selon l'**Équation I-7**:



*Équation I-7*

Une troisième composition (composition c) issue d'un mélange de poudres de titane, silicium et carbure de titane selon l'**Équation I-8** est réalisée.



*Équation I-8*

Sur la **Figure I-14** est représentée l'évolution de la quantité de TiC en fonction de la température pour les trois compositions précédentes. L'analyse des diffractogrammes à l'aide de la méthode de Rietveld a permis de déterminer la quantité de carbure de titane présent dans les différents matériaux synthétisés. L'écart est considérable entre les deux premières compositions et la troisième avec un pourcentage massique de TiC autour de 40 % pour la composition a), autour de 60% pour la composition b), et environ 3 % pour la composition c).

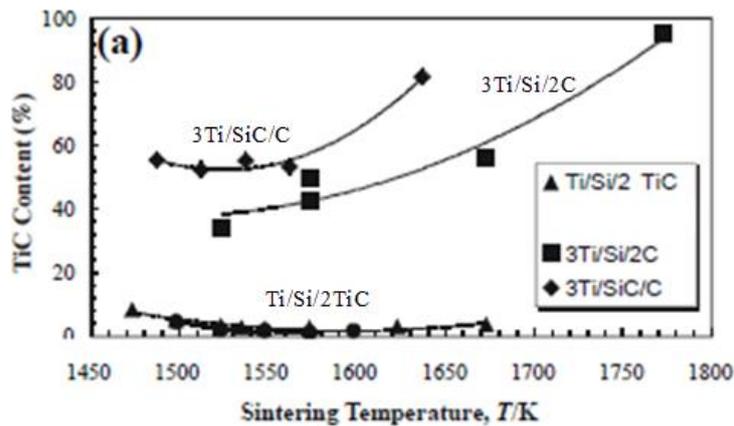


Figure I-14: Evolution de la quantité de TiC en pourcentage massique en fonction de la température pour les compositions :  
 a) ■ 3Ti/Si/2C, b) ◆ 3Ti/Si/C et c) ▲ Ti/Si/2Ti [110].

Pour les deux premiers mélanges (a et b), le carbure de titane est un intermédiaire réactionnel issu de la réaction entre le carbone et le titane. Ces résultats permettent d'annoncer deux faits : le premier est que l'utilisation d'un intermédiaire réactionnel, en l'occurrence TiC, comme précurseur augmente nettement la pureté du matériau synthétisé. Cela permet donc de faciliter la synthèse de la phase ternaire. Le deuxième fait est justement la présence d'une quantité non négligeable de carbure de titane en fin de réaction. Cela traduit un manque de silicium et donc une réaction non totale. Comme expliqué plutôt, ce déficit en silicium est provoqué par l'évaporation du silicium en continu durant la montée en température. Cette étude réalisée par ZhengMing Sun *et al.* a permis de démontrer la nécessité d'utiliser le carbure de titane comme précurseur afin d'améliorer grandement la réactivité et d'obtenir un matériau avec une pureté élevée. L'effet est notable avec une teneur massique résiduelle en TiC passant de 40% à 3% dans le matériau final. Afin de la réduire d'avantage, la solution considérée dans la littérature est de compenser la perte de silicium en ajoutant un excès dans le mélange initial.

### II.3.2. Ajout d'un excès de Si :

ZhengMing Sun et ses collaborateurs furent parmi les premiers à mettre en avant cette possibilité [110]–[113]. A partir des résultats présentés précédemment, la composition (c) (2Ti / 1Si / 3 TiC) est comparée à la composition suivante : 2Ti / 1,2Si / 3 TiC (composition (d)). Les DRX des échantillons obtenus dans la gamme de température 1225 – 1325°C sont présentés sur la **Figure I-15-a,b**. Ces diffractogrammes ne montrent pas la présence de silicium résiduel. Le carbure de titane est cependant toujours présent mais les intensités des raies sont très faibles. Lorsque les DRX des deux compositions sont comparés, les intensités des pics de TiC semblent être moins importantes lorsqu'un excès de silicium est introduit. La teneur en TiC minimale est obtenue à la température de 1300°C pour les deux compositions avec 3 % pour la composition (c) et 1 % pour la composition (d).

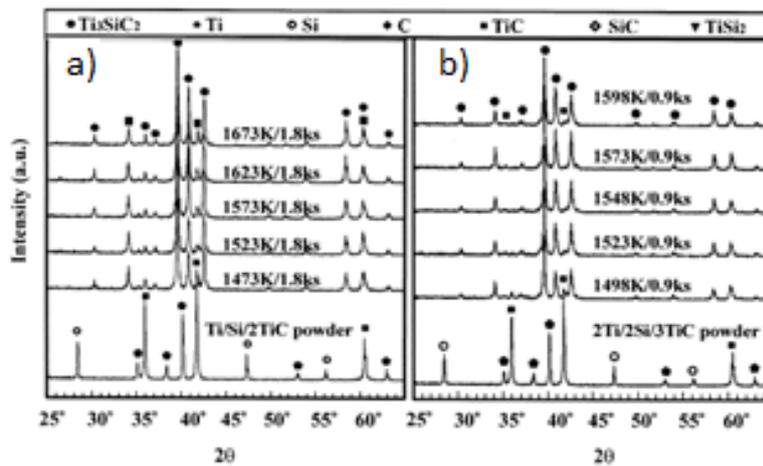


Figure I-15: DRX des mélanges de départ et des échantillons synthétisés par SPS à différentes températures et durée de réaction pour les compositions de départ de :  
a) Ti/Si/2Ti et b) 2Ti/2Si/3TiC [110].

Malgré l'ajout d'un excès de silicium, la phase MAX est toujours majoritaire et la teneur en TiC est abaissée. Le silicium n'étant pas détecté en DRX en fin de réaction, un excès de 20% en Si ne semble pas suffisant pour consommer complètement le carbure de titane résiduel. Cependant, si cet excès est trop important et que du silicium résiduel est présent, le matériau final serait limité en utilisation en température ( $T_f(\text{Si}) = 1414^\circ\text{C}$ ). Il est donc important d'ajuster la quantité de silicium à introduire et ce fut l'objet de l'étude réalisée par Alireza Pourebrahim *et al.* [114]. La composition de départ est issue d'un mélange de poudres de Ti : Si : TiC : Al = 1 : (1 + x) : 2 : 0,2 avec  $x = 0,1 ; 0,2$  et  $0,3$ . Les échantillons sont obtenus par SPS sous une charge de 40 MPa et la température appliquée est de  $1150^\circ\text{C}$  durant 8 minutes. Les affinements Rietveld ont permis de déterminer que pour la composition contenant 1,1 mole de Si, la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  représente 98,9 % en masse du matériau qui contient également 1,1 % de TiC. Ces chiffres montrent qu'un excès de 10 % de silicium ne compense pas complètement les pertes en silicium. Pour la composition contenant 1,3 mole de Si, la phase MAX ne représente que 92,9 % en masse tandis que 7,1 % correspondent à SiC. Les auteurs n'ont pas recensé la présence de  $\text{TiSi}_2$ . Ces résultats démontrent qu'un excès trop important de silicium impacte la pureté du matériau. Lorsque l'élimination du carbure de titane est atteinte, la formation d'une autre phase comme SiC en quantité importante est observée.

Enfin pour la composition contenant 1,2 mole de Si, la phase MAX représente 100 % du matériau. Un excès en silicium de 20% permet donc de compenser exactement les pertes durant la réaction et d'obtenir un matériau complètement pur. La densité relative mesurée pour cet échantillon de 98%. L'introduction d'un excès de silicium à hauteur de 20% favorise la réaction totale du carbure de titane et rend possible la synthèse d'un matériau de phase MAX pure à 100%. Néanmoins, lorsque l'ajout est trop important, cela implique la formation de carbure de silicium.

La présence d'aluminium dans la composition de départ est une voie qui est apparue assez récemment et qui permet d'abaisser la température de frittage.

### II.3.3. Ajout d'aluminium :

Il a été démontré que  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3AlC_2$  ont la même structure cristallographique et une solution solide existe entre ces deux composés notée  $Ti_3(Si_xAl_{1-x})C_2$  [115], [116]. Cette solution solide permet de combiner les propriétés de ces deux phases notamment au niveau mécanique mais aussi en oxydation grâce à la formation d'une couche d'alumine  $Al_2O_3$  protectrice [117]–[119]. De plus, la température de fusion de l'aluminium est de seulement  $660^\circ C$ , l'aluminium fond dès cette température, ce qui améliore considérablement le frittage et la densification. La présence d'un liquide est maintenue par l'existence d'une solubilité importante entre l'aluminium et le silicium à partir de l'eutectique situé à  $577^\circ C$  comportant 12,6% massique de Si. Le liquide formé contient par exemple jusqu'à 44 % en masse de silicium à  $1000^\circ C$  [120]. Ce phénomène permet d'amorcer et de poursuivre la réaction à très basse température.

Après avoir fixé un excès de 20% en silicium, A. Pourebrahim [121] ont étudié l'effet de la quantité d'aluminium sur la synthèse de la phase  $Ti_3SiC_2$ . La composition étudiée est identique à celle présentée précédemment, à savoir un mélange de poudres de  $Ti : Si : TiC : Al = 1 : 1,2 : 2 : x$  avec  $x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3$  et  $0,4$ . La synthèse est réalisée à l'aide d'un four SPS à  $1150^\circ C$  durant 8 minutes sous une charge 40 MPa. A cette température, lorsque l'aluminium n'est pas introduit, la phase  $Ti_3SiC_2$  n'est pas majoritaire à la faveur de TiC et  $Ti_5Si_3$ . Les affinements Rietveld montrent que la quantité de phase MAX est de 30 % en masse, contre 31 % pour le TiC et 39 % pour  $TiSi_2$ . Des résultats similaires sont obtenus pour un ajout de 0,1 mole d'aluminium. Pour un ajout d'au moins 0,2 mole d'aluminium, la phase  $Ti_3SiC_2$  est la seule phase détectée. L'ajout d'une quantité optimale d'aluminium améliore grandement la réactivité et le matériau obtenu est composé exclusivement de la phase  $Ti_3SiC_2$ . Cependant, les auteurs ont constaté que lorsque l'excès en Al est trop important, la durée de réaction doit être augmentée. De plus, de par sa température de fusion faible, la présence d'aluminium résiduel limiterait considérablement l'utilisation en température. Le processus réactionnel induit par l'aluminium n'est pas totalement compris. Bien que de l'alumine soit formée, les diffractogrammes ne comportent pas les raies correspondantes à cette phase, ce qui indique que les quantités en jeu sont très limitées. La question est donc de savoir où se trouve l'aluminium et avec quel élément il a réagi. Une partie s'évapore car sa pression de vapeur saturante est élevée ( $2,8 \times 10^{-4}$  mbar à  $1000^\circ C$ ). Le frittage s'effectue sous vide dynamique, ainsi les vapeurs d'aluminium formées sont évacuées ce qui entretient l'évaporation. L'équilibre entre l'aluminium liquide et gaz n'est donc jamais atteint ce qui provoque une perte importante de l'aluminium par évaporation. Concernant l'autre partie, une hypothèse est que l'aluminium substitue les atomes de silicium de la phase MAX pour former la phase mixte  $Ti_3(Si_{1-x}Al_x)C_2$ . Comme le silicium, la quantité d'aluminium à apporter doit être précise. Beibei Xu et al. ont proposé un mécanisme réactionnel sur la formation de  $Ti_3SiC_2$  en présence d'aluminium [122]. Il est représenté sur la **Figure I-16**. L'aluminium réagit avec

l'oxygène présent sur les grains de poudre pour former l'alumine. Libérés de leur couche d'oxydation, les grains peuvent réagir entre eux avec en premier lieu la formation de carbure de titane puis la formation de  $Ti_5Si_3$ . Ces phases néoformées réagissent avec le carbone pour former  $Ti_3SiC_2$ . A noter également que lorsque la température augmente une partie de l'aluminium est évaporée.

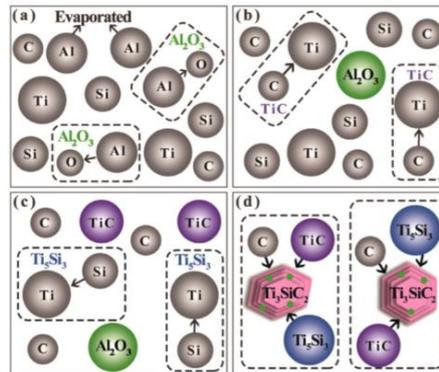


Figure I-16 : Proposition de mécanisme réactionnel sur la formation  $Ti_3SiC_2$  en présence d'aluminium [122].

#### II.4. Conclusion partielle

Pour conclure sur cette partie, la phase  $Ti_3SiC_2$  de par sa stabilité thermodynamique en présence de SiC jusqu'à environ  $2000^{\circ}C$ , peut-être combinée avec ce dernier dans un composite. L'élaboration de matériaux de  $Ti_3SiC_2$  est possible par frittage dès  $1150^{\circ}C$  mais ne permet pas d'obtenir des matériaux denses. Dans ce cas, une température de  $1500^{\circ}C$  est requise. L'obtention d'un matériau pur est difficile en raison de pertes de silicium durant la montée en température qui provoquent la présence de carbure de titane résiduel. Pour pallier ce problème, l'utilisation de carbure de titane comme précurseur et l'introduction d'un excès de silicium de 10 % dans le mélange de départ est une solution efficace qui permet d'obtenir une pureté de 98 %. L'ajout d'aluminium est aussi une solution efficace car une phase liquide est générée à plus basse température et la diffusion des espèces est fortement activée à plus basse température.

### III. Composites SiC/ $Ti_3SiC_2$

L'intérêt d'un composite est de pallier les défauts de chaque constituant. L'utilisation du carbure de silicium dans les applications est justifiable de par ses propriétés mais son élaboration complexe et coûteuse est un désavantage majeur. Bien que la synthèse de  $Ti_3SiC_2$  soit délicate, sa mise en forme par frittage est nettement plus aisée comparativement au carbure de silicium. Cependant, le fluage limite son utilisation en température lorsqu'une contrainte est appliquée. Ainsi, la combinaison de ces deux phases permettrait de faciliter l'élaboration à une plus faible température que pour SiC et de renforcer le matériau en apportant un comportement pseudo-ductile.

### III.1. Elaboration des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

Peu de temps après les travaux de Michel Barsoum sur la synthèse d'un matériau de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> de haute pureté, l'ajout d'une phase a été envisagé afin d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation. Le carbure de titane fut la première phase envisagée étant donnée sa présence durant la synthèse et l'équilibre thermodynamique existant entre ces deux phases. [108], [123]. Très rapidement, cette solution a été écartée car TiC est très sensible à l'oxydation. Le carbure de silicium a aussi été envisagé en tant que renfort de matériaux à base de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Rapidement, les premiers résultats montrent que l'ajout de carbure de silicium améliore significativement les propriétés mécaniques comme : la résistance à la flexion (505 MPa), la ténacité (5,3 MPa.m<sup>1/2</sup>) et la dureté (8,7 GPa) [105]. De plus, la résistance à l'oxydation est également améliorée avec une capacité de passivation plus efficace [124] (ces résultats seront illustrés plus loin dans cette partie). Ces premiers résultats sont prometteurs et confirment l'intérêt porté sur ce composite.

L'obtention de ce composite SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> peut être réalisée de deux façons différentes : (1) utiliser des poudres précurseurs qui vont réagir pour former simultanément les deux phases souhaitées et (2) utiliser directement un mélange de poudres des deux phases et de densifier ce mélange sans qu'aucune réaction n'intervienne.

#### III.1.1. La voie réactive

L'intérêt de précipiter simultanément Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC est d'avoir un matériau composite avec des grains de ces deux phases fortement liées et distribuées de façon homogène. Par exemple, Shi-Bo Li *et al.* [125] ont élaboré par HP à 1350°C durant deux heures et une pression de 30 MPa, à partir d'un mélange de poudres de carbure de titane et silicium selon l'**Équation I-9**. Sur le diagramme ternaire Ti – Si – C de la **Figure I-17**, ces deux précurseurs ne sont pas stables thermodynamiquement et par conséquent vont réagir pour former les deux composés recherchés.

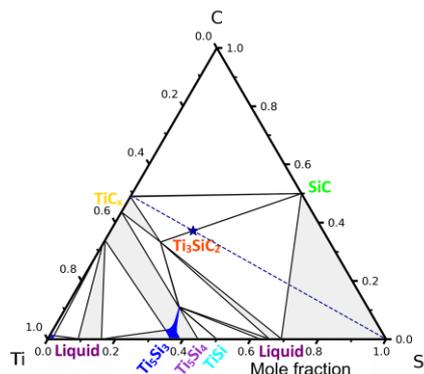


Figure I-17 : Diagramme ternaire Ti – Si – C calculé à 1500°C avec la ligne de réaction entre SiC et TiC représentée en pointillés bleus.

A partir du mélange  $3 \text{ TiC} + 2 \text{ Si}$ , le matériau final est composé à 77 % en volume de la phase MAX et à 23 % de carbure de silicium. Le carbure de silicium est réparti de façon homogène dans tout le matériau avec une taille moyenne des grains d'environ  $2 \mu\text{m}$ . La présence de carbure de titane peut être expliquée par une perte de silicium durant la montée en température.



Équation I-9

Pour accroître la densification et abaisser la quantité de TiC, l'introduction d'un excès de 10 % de silicium ainsi qu'une petite quantité d'aluminium dans le mélange de poudre initial a été envisagée par Bilge Yaman Islak *et al.* [107] :  $3 \text{ TiC} + 2 \text{ Si}$  et  $3 \text{ TiC} + 2.2 \text{ Si} + 0,2 \text{ Al}$ . La synthèse est réalisée par SPS à une température de  $1400^\circ\text{C}$  durant 15 minutes sous 50 MPa. Seules les phases  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et SiC sont obtenues avec des ratios volumiques de 82,7 et 17,3 %, respectivement (**Figure I-18**). Comme pour la mise en forme de la phase MAX seule, l'ajout d'un excès de silicium et d'aluminium améliore grandement la pureté du matériau composite synthétisé.

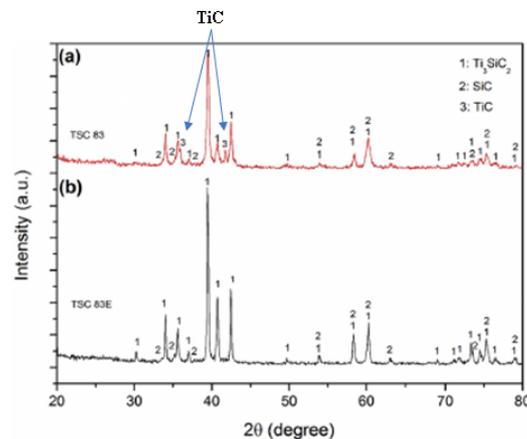


Figure I-18 : Diffractogrammes des rayons X des deux échantillons obtenus à  $1400^\circ\text{C}$  durant 15 minutes avec une charge de 50 MPa de : a)  $3 \text{ TiC} + 2 \text{ Si}$  et b)  $3 \text{ TiC} + 2,2 \text{ Si} + 0,2 \text{ Al}$  [107].

Cependant, les ratios volumiques sont fixés et ne sont pas modulables à partir des précurseurs de carbure de titane et silicium.

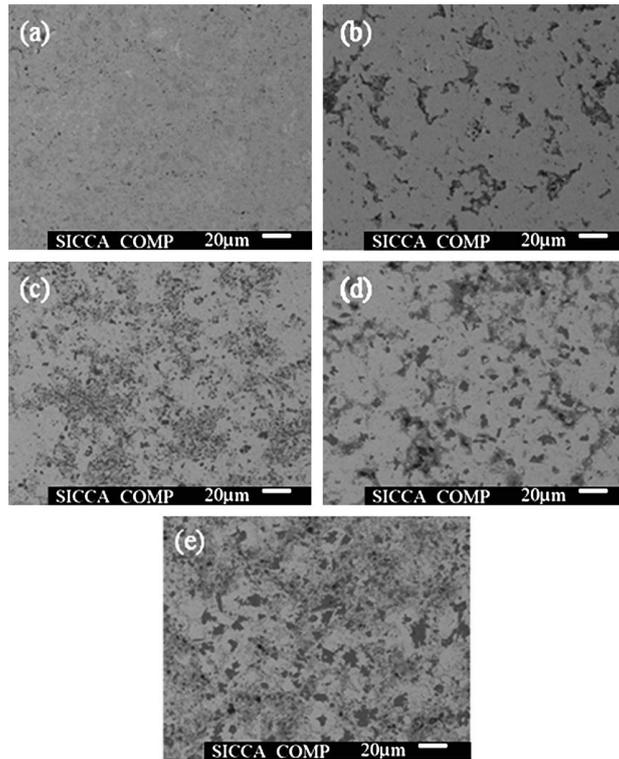
Afin d'augmenter la quantité de carbure de silicium, Zhang et son équipe [126] ont utilisé un mélange de poudres de titane, de graphite, de silicium et en présence d'aluminium. La réaction attendue est décrite par l'Équation I-10. Le mélange est fritté par SPS à une température de  $1280^\circ\text{C}$  durant 10 minutes sous une charge de 70 MPa.



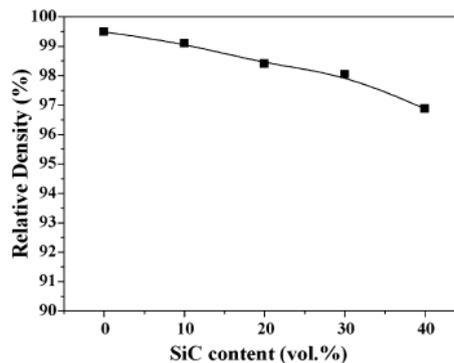
Équation I-10

Ces grains de SiC sont répartis de manière uniforme dans le composite comme mis en évidence sur la **Figure I-19-a**. Une faible température couplée à une durée de réaction faible limite la croissance des grains. Les particules de SiC formées sont donc de taille nanométrique. Cependant, lorsque la fraction volumique en SiC augmente, les grains de SiC forment des clusters d'environ  $10 \mu\text{m}$ , des

pores se développent (**Figure I-19-b,c,d,e**) et la densité relative diminue. Cette évolution est représentée sur la **Figure I-20**. La densité relative évolue de 99% à 97% pour une teneur en SiC augmentée de 20% à 40%.



*Figure I-19 : Micrographies obtenues par microscope électronique à balayage d'échantillons polis de SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec des fractions volumiques de : a) 0 % vol, b) 10 % vol, c) 20 % vol, d) 30 % vol et e) 40 % vol [126].*



*Figure I-20 : Evolution de la densité relative en fonction de la fraction volumique de SiC [126].*

Avec le mélange  $3\text{TiC}+2,2\text{Si}+0,2\text{Al}$  le matériau est pur mais la composition volumique du matériau est fixée à 23 / 77 % (SiC-  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ). Des teneurs plus importantes en SiC sont possibles en ajoutant cette phase ou un mélange précurseur de cette phase au mélange réactif. Pour différentes fractions volumiques des phases SiC et  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , le carbure de titane est toujours détecté et sa quantité augmente lorsque la fraction volumique en SiC visée augmente. La porosité est liée systématiquement à la présence de carbure de silicium. L'intérêt d'utiliser la voie non réactive est donc justifiable afin de limiter la présence de TiC tout en variant la teneur de SiC.

### III.1.2. La voie non réactive

La voie non réactive n'a été utilisée que par Xiaohua Tong et al. [105] en 1995. Elle consiste à mélanger des poudres de  $Ti_3SiC_2$  et de SiC dans les proportions désirées. Un composite avec une fraction volumique de SiC de 20 % a ainsi été obtenu. La phase  $Ti_3SiC_2$  a été préalablement synthétisée par frittage à partir d'un mélange de poudres de titane, carbure de titane et silicium à  $1300^\circ C$  durant une heure. Cette phase est ensuite réduite en poudre dont les granulométries ne sont pas précisées dans l'article. Cette poudre et celle de carbure de silicium sont ensuite mélangées dans les proportions adéquates et pressées à chaud sous 45 MPa durant 30 minutes à  $1600^\circ C$ . A l'issue de la synthèse, le matériau comporte 8 % volumique de carbure de titane. La densité relative mesurée est de 96 %. La raison est l'utilisation d'une poudre submicronique avec des clusters de grains de SiC déjà présents avant le frittage.

### III.1.3. Conclusion partielle

L'élaboration des composites SiC/ $Ti_3SiC_2$  a été considérée dans la littérature selon les voies réactive et non réactive. La teneur en SiC est fixée à 23% pour la voie réactive tandis qu'elle atteint 40% pour la voie non réactive. Pour une même fraction volumique, la porosité est plus importante dans un matériau obtenu par la voie non réactive. La raison qui explique cet écart est que la poudre utilisée ici est submicronique et que des clusters sont initialement présents avant le frittage tandis que pour la voie réactive, les grains de SiC sont nanométriques et sont répartis de façon homogène dans tout le matériau.

## III.2. Propriétés mécaniques des composites SiC/ $Ti_3SiC_2$

La dureté de Vickers du SiC est environ égale à 25 GPa pour une force de 98 N et de 4 GPa pour la phase  $Ti_3SiC_2$  ou 4,8 GPa en présence d'impuretés de TiC (2% massique) [127]. X. Zhang et al. [124] ont synthétisé la céramique mixte à partir de titane, de silicium, de carbone et d'aluminium. Ils ont déterminé la valeur de la dureté pour la phase MAX ainsi que pour les céramiques mixtes constituées de SiC à hauteur de 10, 20, 30 et 40 % volumique (**Figure I-21-a**). Lorsque la proportion de SiC croit, la dureté augmente ainsi que la ténacité (**Figure I-21-b**). Pour une teneur de 30 % volumique, la valeur de la ténacité est de  $6,04 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . La valeur diminue ensuite à  $5,70 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour une teneur de 40 % volumique en SiC, en raison d'une densité relative plus faible et de la présence de clusters de SiC. Respectivement, les valeurs du module de Young augmentent avec la quantité de SiC présent dans le matériau [128] (**Figure I-21-c**). L'évolution de type linéaire montre qu'une loi des mélanges permet de décrire cette évolution de la rigidité en fonction de la fraction volumique de SiC. Un

changement de comportement est observé à une valeur de fraction de SiC de 30%. La baisse de la valeur de la ténacité au-delà de cette valeur combinée à une augmentation du module de Young traduit une transition d'un comportement pseudo-ductile à un comportement fragile.

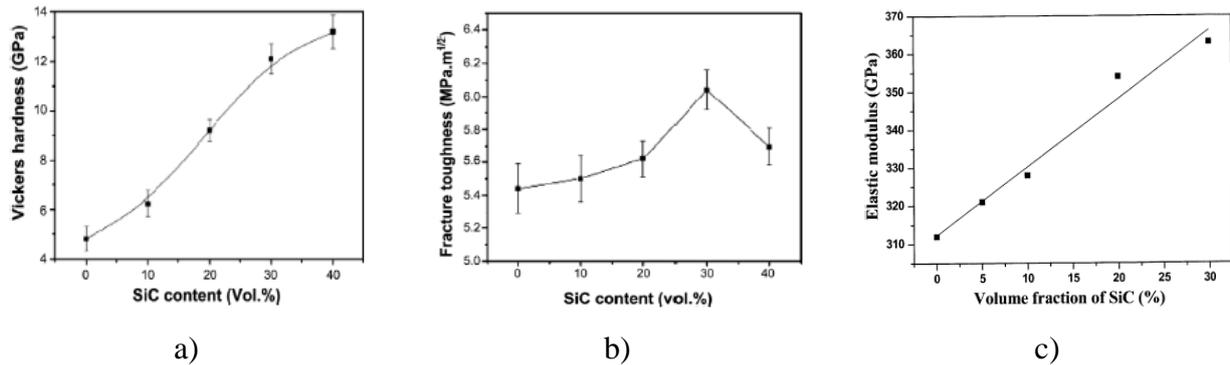


Figure I-21: Propriétés mécaniques des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pour différentes teneurs en SiC : a) dureté de Vickers, b) ténacité et c) module de Young [124].

### III.3. Conclusion partielle

La voie réactive de synthèse assure une excellente cohésion entre les différents grains. Le choix d'utiliser un mélange de titane, de silicium et de carbone permet l'obtention de matériaux avec différentes fractions volumiques en SiC. Cependant la quantité d'impuretés est plus importante qu'avec le mélange 3TiC+2Si. L'ajout de l'aluminium permet : (i) de réduire considérablement la quantité de TiC résiduel, (ii) d'avoir un matériau pur à 99 % mais (iii) une teneur en carbure de silicium limitée à 23 % vol. La porosité augmente lorsque la fraction volumique en SiC croît. Enfin, dans la littérature, bien que l'ajout de SiC améliore de manière générale les propriétés du composite, la quantité maximale introduite est de 40 %. Au-delà, l'introduction de carbure de silicium contribue essentiellement à augmenter la rigidité du composite SiC / Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

L'apport sur la capacité de passivation en oxydation reste peu évalué. Cependant, le comportement à l'oxydation/corrosion est une importante propriété dans le domaine aéronautique. Durant les vols, les pressions partielles de la vapeur d'eau et de l'oxygène sont élevées dans les réacteurs. Les matériaux doivent donc être en mesure de résister dans ces conditions sévères et agressives.

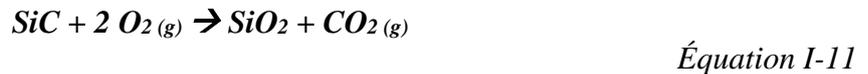
## IV. Comportement à l'oxydation des matériaux étudiés

### IV.1. Le carbure de silicium

#### IV.1.1 Oxydation du SiC :

La résistance du SiC en conditions oxydante ou corrosive est une propriété largement évaluée et reportée dans la littérature [129]–[135]. En dessous de 1000°C, l'oxydation du SiC est négligeable.

Pour une température plus élevée, la vitesse de consommation dépend de la composition de l'atmosphère gazeuse. En effet, sous air sec et pour une pression partielle en oxygène d'au moins 100 Pa, l'oxydation du SiC conduit à la formation d'une couche de silice (SiO<sub>2</sub>) passivante selon l'**Équation I-11** permettant de protéger SiC [136]. Le régime d'oxydation du carbure de silicium est alors qualifié de passif. Lorsque la pression partielle en oxygène est faible, le carbure de silicium entre en régime d'oxydation actif et dans ce cas l'oxydation du SiC conduit à la formation des espèces gazeuses CO et SiO et une récession continue du SiC en résulte (**Équation I-12**). Au bilan, une partie du matériau se volatilise en SiO et CO [137].



Les cinétiques d'oxydation sont décrites par des lois de type Arrhenius (**Équation I-13**) :

$$v = k(T, E_a) \cdot \prod_i P_i^{n_i} \quad \text{Équation I-13}$$

$v$  : vitesse d'oxydation du matériau étudiée

$k$  : constante de vitesse (fonction de la température  $T$  et de l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction d'oxydation)

$P_i$  : pression partielle du gaz réactif ou du gaz produit  $i$

$n_i$  : ordre partiel du gaz  $i$

Ces lois cinétiques doivent prendre en compte non seulement la nature et les quantités d'espèces gazeuses réactives présentes initialement dans le milieu (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) mais également les espèces formées (SiO, CO, CO<sub>2</sub>). Avec la formation d'une couche de silice (**Équation I-11**) l'oxydation se poursuit à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> en fonction du flux de dioxygène diffusant à travers la silice [136]. Cette diffusion de l'oxygène est fortement limitée du fait de la faible perméabilité de l'oxygène dans la silice. Un modèle a été proposé par Deal & Grove [138] pour décrire les mécanismes d'oxydation et de corrosion du carbure de silicium. Ce modèle permet d'établir une relation entre l'évolution de l'épaisseur  $X$  de la couche d'oxyde et le temps, ainsi que l'évolution de la masse totale  $\Delta m$  de l'échantillon et le temps. Ces deux relations suivent des lois linéaires – paraboliques décrites par les équations suivantes (**Équation I-14** et **Équation I-15**) :

$$X^2 + A X = B (t + \tau) \quad \text{Équation I-14}$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)^2 + A' \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right) = B' (t + \tau') \quad \text{Équation I-15}$$

$X$  : épaisseur de la couche d'oxyde formée (m)

$\tau, \tau'$  : constantes temporelles qui tient compte de l'existence éventuelle d'une couche initiale d'oxyde  
 $t$  : le temps

Ces équations peuvent être simplifiées lorsque des hypothèses temporelles sont réalisées selon les deux cas suivants :

- Pour des temps d'oxydation courts, l'épaisseur de la couche d'oxyde est très fine et non protectrice. Les équations obtenues peuvent être réduites aux lois linéaires des **Équation I-16** et **Équation I-17** :

$$X \approx \frac{B}{A} t$$

*Équation I-16*

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right) \approx \frac{B'}{A'} t$$

*Équation I-17*

$B/A$  : rapport définissant la constante de vitesse linéaire, exprimé généralement en  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  et noté  $k_L$

$B'/A'$  : rapport définissant la constante d'oxydation linéaire, exprimé généralement en  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  et noté  $K_L$

- Pour des temps d'oxydation longs et dans un régime de passivation établi, les équations obtenues peuvent être réduites aux lois paraboliques des **Équation I-18** et **Équation I-19** :

$$X^2 \approx B \cdot t$$

*Équation I-18*

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)^2 \approx B' \cdot t$$

*Équation I-19*

$B$  : constante de vitesse parabolique exprimée en  $\mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$  et notée  $k_P$

$B'$  : constante d'oxydation parabolique exprimée en  $\text{kg}^2\cdot\text{h}^{-1}$  et notée  $K_P$

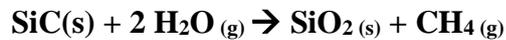
Ces deux formulations limites illustrent qu'après une période de courte durée durant laquelle la réaction à l'interface SiC-SiO<sub>2</sub> est limitante, le carbure de silicium suit un régime d'oxydation parabolique limité par la diffusion de l'oxygène à travers la couche de SiO<sub>2</sub>. Ce basculement intervient dès que l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> devient suffisante pour être protectrice, en étant une couche passivante.

#### IV.1.2. Corrosion du SiC :

La présence de vapeurs d'eau accélère considérablement les vitesses d'oxydation [139]. Ainsi un facteur compris entre 5 et 20 est généralement observé entre oxydation sèche et oxydation humide.

Les différentes études réalisées démontrent que le comportement face à la corrosion vérifie également une loi de type linéaire-parabolique. De plus, la vapeur d'eau n'a pas d'effet sur la nucléation de la cristobalite mais influe fortement sur la vitesse de croissance des domaines cristallisés de cet oxyde [139]–[142]. Les domaines formés ont une taille généralement deux fois supérieure sous atmosphère humide. De plus, H<sub>2</sub>O modifie la structure atomique qui conduit à un abaissement de la viscosité et la densité. Cet effet est lié à la formation de liaisons Si-OH qui fragilisent la structure de la silice. Ainsi, Opila et al. [139] ont rapporté la formation de bulles de gaz dans la couche d'oxyde dès 1200°C alors que ces bulles n'apparaissent qu'à partir de 1650°C en condition sèche [143], [144]. La formation de ces bulles est due à l'existence de surpressions des gaz formés (CO/CO<sub>2</sub>) à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>. Ce phénomène est amplifié par les fortes vitesses d'oxydation s'accompagnant d'un dégagement gazeux accru à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>. Une augmentation importante de la porosité dans la silice en résulte. Par conséquent, la couche d'oxyde est moins protectrice vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène. Opila a aussi rapporté que la corrosion du SiC est régie par deux réactions différentes qui dépendent de la température :

- En dessous de 1127°C, la réaction dominante suit l'**Équation I-20**:



*Équation I-20*

- Au-dessus de 1127°C, la réaction dominante suit l'**Équation I-21**:



*Équation I-21*

La résistance à l'oxydation du carbure de silicium est excellente jusqu'à 1500°C avec la formation d'une couche protectrice SiO<sub>2</sub>. Cette couche protège SiC en volume en limitant la diffusion de l'oxygène. La présence de vapeur d'eau provoque la formation de pores qui favorisent cette diffusion.

## IV.2. Oxydation/corrosion de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

Contrairement au carbure de silicium qui possède une satisfaisante résistance à l'oxydation jusqu'à des températures de l'ordre de 1500°C, la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> s'oxyde dès que la température avoisine 750°C pour former TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub> gazeux selon la réaction de l'**Équation I-22** [145].



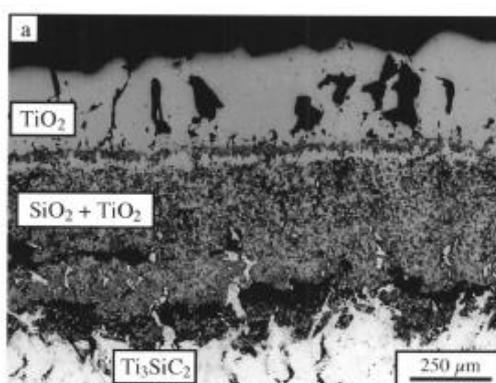
*Équation I-22*

Dans le cas de cette phase MAX, la formation privilégiée de TiO<sub>2</sub> provoque un important gonflement et l'apparition de pores de tailles importantes ouvrant des chemins d'accès direct pour l'oxygène jusqu'au matériau sain. La formation de ces pores est accentuée par la diffusion des atomes de titane

en surface du matériau, du fait de la forte réactivité existante entre le titane et l'oxygène. La surface oxydée de  $Ti_3SiC_2$  massif comporte deux couches [145] (**Figure I-22**) :

- Une couche de  $TiO_2$  à l'extrême surface qui croît au fur et à mesure par diffusion de titane avec la présence de porosités de taille importante,
- Une couche intermédiaire poreuse composée d'un mélange de  $TiO_2$  et  $SiO_2$ ,

La résistance à la flexion de la couche d'oxydation formée est d'environ 180 MPa. Cette valeur est plus faible que celle de la phase  $Ti_3SiC_2$  [146]. De plus, les coefficients d'expansion thermique (CET) sont également différents entre ces deux phases ( $\alpha_{SiO_2} = 12,3 \times 10^{-6} K^{-1}$  et  $\alpha_{TiO_2} = 0,73 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Une contrainte de compression peut se développer dans la couche et amener un fort risque de fissuration à l'interface entre le substrat et la couche [147].



*Figure I-22 : Microstructure et organisation d'un échantillon de  $Ti_3SiC_2$  oxydé sous air à  $1100^\circ C$  durant 360 heures [145].*

D'après l'**Équation I-22**, la quantité molaire produite de  $SiO_2$  est trois fois moindre que celle du dioxyde de titane. De ce fait, sa capacité à former une couche continue protectrice est limitée. La présence de  $TiC$  dans le matériau initial contribuera à abaisser cette résistance à l'oxydation. En effet, le carbure de titane réagit avec l'oxygène pour former du rutile et du dioxyde de carbone selon l'**Équation I-23**. Ainsi, la quantité de rutile est augmentée et les effets précédemment décrits sont exacerbés.



*Équation I-23*

L'effet de  $TiC$  sur la résistance à l'oxydation est évalué par l'épaisseur de la couche d'oxydation mesurée sur un échantillon de  $Ti_3SiC_2$  (**Figure I-23-a**) et un matériau  $Ti_3SiC_2 - TiC$  contenant 30 % massique en  $TiC$  (**Figure I-23-b**). Par exemple à  $1000^\circ C$  pour une durée de 300h, l'épaisseur de la couche d'oxydation est d'environ 125  $\mu m$  pour  $Ti_3SiC_2$  et 300  $\mu m$  pour  $Ti_3SiC_2 - TiC$ . A  $1220^\circ C$  durant 10h, les épaisseurs d'oxydes sont de 125  $\mu m$  sur  $Ti_3SiC_2$  et 450  $\mu m$  sur  $Ti_3SiC_2 - TiC$ . L'effet négatif de la présence de  $TiC$  est notoire au vu de ces résultats et contribue à abaisser la résistance de l'oxydation du matériau. Ces observations ont été confirmées par divers auteurs pour d'autres proportions en  $TiC$  : 12 % massique de  $TiC$  [148], 7 % de  $TiC$  [149].

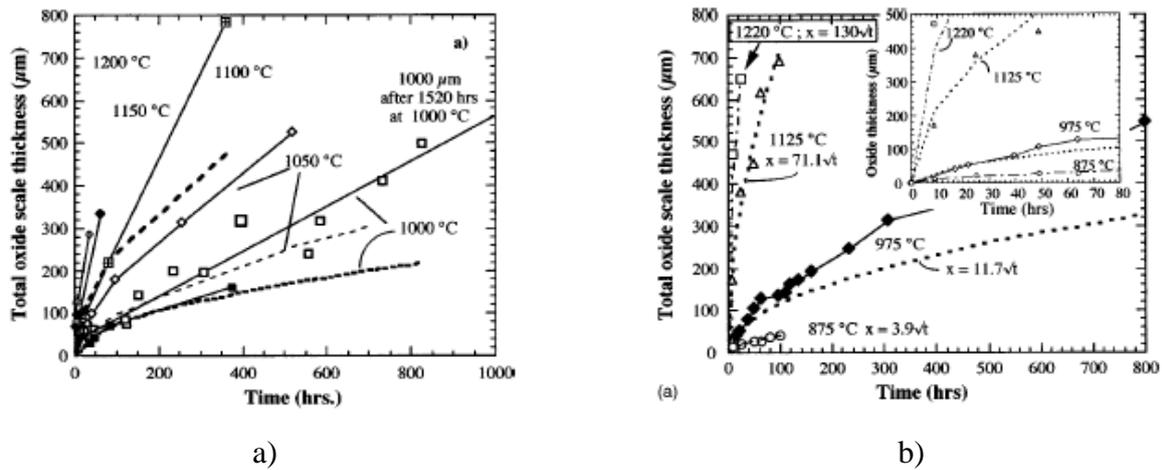


Figure I-23 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxydation en fonction du temps pour un matériau : a) de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et b)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 - \text{TiC}$  30 % massique [145].

Pour la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , les avis sur le type de loi décrivant le processus d'oxydation varient d'un auteur à un autre. Par exemple, Ramachandran Radhakrishnan et al. [85] affirment que la cinétique d'oxydation à l'air, à une température de 1000°C est initialement parabolique avec une constante parabolique de croissance d'environ  $2 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  puis elle évolue linéairement aux temps longs. ZhengMing Sun et al. [149], quant à eux affirment que la cinétique d'oxydation est seulement parabolique même pour des durées élevées à 1100°C mais elle devient linéaire à 1200°C pour des essais de 20 heures. M. Barsoum et al. [145] ont déterminé que la cinétique d'oxydation est parabolique à 1100 et 1200°C avec des constantes paraboliques de croissance égales à  $9,0 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $4,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivement. Dans ces différentes études, les essais d'oxydation sont réalisés dans des fours ouverts sous air avec une quantité d'humidité indéterminée. Comme mentionné précédemment, la présence de vapeur d'eau abaisse le pouvoir protecteur de la silice du fait de sa volatilisation et de la formation de pores. Cependant, aucune donnée dans la littérature relative à la corrosion de la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  n'a été trouvée.

#### IV.3. Oxydation/corrosion du composite $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$

L'autre point d'intérêt d'associer le carbure de silicium et  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  au sein d'un composite est de limiter l'oxydation de la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  qui est très élevée au-delà de 1000°C. X. Zhang et al. [126] ont testé les matériaux avec différentes fractions volumiques de SiC. Les résultats obtenus montrent un réel avantage d'incorporer du SiC. En effet, comme représentée sur la **Figure I-24-a**, la prise de masse durant l'oxydation décroît lorsque la fraction en SiC augmente sur toute la gamme de température 1000 – 1400°C. A 1000°C, l'effet du carbure de silicium n'est pas clairement identifiable étant donné que la résistance à l'oxydation de la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  seule est satisfaisante. Cependant, dès 1100°C l'effet est significatif et se manifeste par un écart important entre la courbe de 30 et 40 % en volume dès 1300°C. Toutes ces courbes peuvent être décrites par une oxydation de type parabolique

avec une diminution de la vitesse de prise de masse au cours du temps, ce qui est typique de la formation d'une couche d'oxyde protectrice (**Figure I-24-b**). La différence de comportement entre la courbe a) (0 % vol SiC) et e) (40 % vol SiC) de la **Figure I-24-b** est importante. La prise de masse pratiquement nulle pour la courbe e) jusqu'à 40 heures d'oxydation traduit une amélioration de la résistance à l'oxydation en présence du SiC dans l'échantillon.

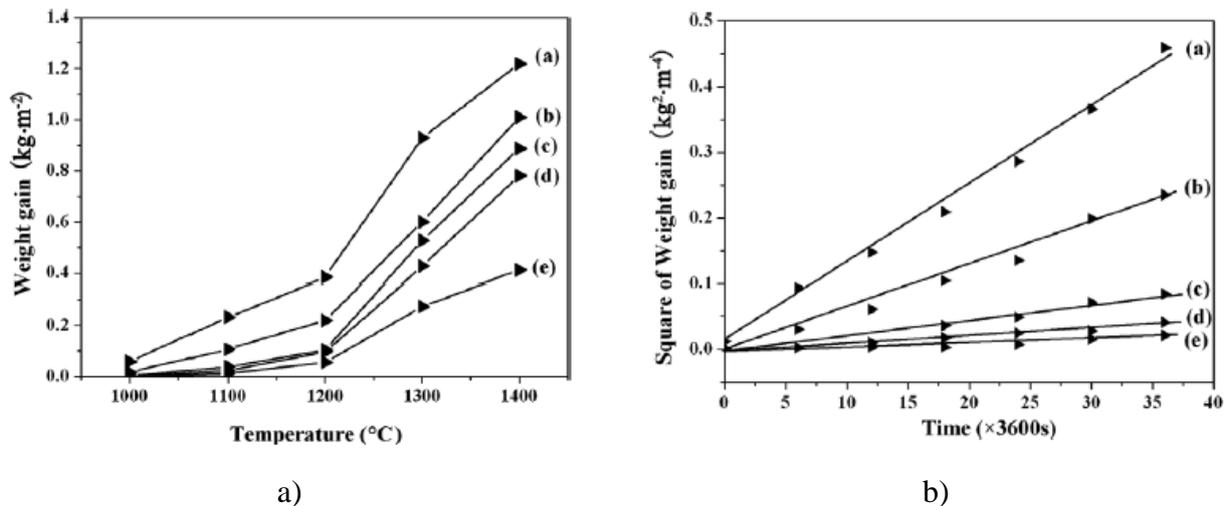


Figure I-24 : a) Evolution de la prise de masse par unité de surface en fonction de la température d'oxydation durant 12 heures pour le composite  $Ti_3SiC_2-SiC$  avec une fraction volumique de : a) 0 %, b) 10 %, c) 20 %, d) 30 % et e) 40 % et b) Evolution du carré de la prise de masse par unité de surface en fonction de la durée d'oxydation pour le composite  $Ti_3SiC_2-SiC$  avec une fraction volumique de : a) 0 %, b) 10 %, c) 20 %, d) 30 % et e) 40 % [126].

A partir de ces courbes sont déduites les constantes d'oxydation parabolique pour ces cinq compositions. Celles obtenues à 1200  $^{\circ}C$  sont représentées sur la **Figure I-25**. Pour une teneur de 30 % vol. en SiC, la constante est de  $3,14 \times 10^{-7} kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1}$  et  $2,0 \times 10^{-7} kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1}$  pour le matériau composé à 40 % volumique de SiC. Cette faible différence peut être expliquée par une porosité plus importante et des chemins d'accès pour l'oxygène qui provoquent l'accélération de l'oxydation. Pour la phase  $Ti_3SiC_2$  seule, la constante est de  $33,2 \times 10^{-7} kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1}$ , valeur environ dix fois plus élevée qu'en présence de SiC. X. Zhou et al. [151] ont déterminé la constante parabolique pour un composé contenant 30 % volumique de SiC à  $1,2 \times 10^{-7} kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1}$ . La différence provient de la taille des particules dans le matériau : pour le premier, les grains de SiC formés in-situ sont nanométriques tandis que pour le second, la céramique mixte obtenue par voie non réactive comporte des grains de SiC submicroniques. Il est intéressant de constater que l'augmentation de la taille des grains permet d'augmenter la résistance à l'oxydation. Les joints de grains sont certainement des chemins préférentiels de diffusion.

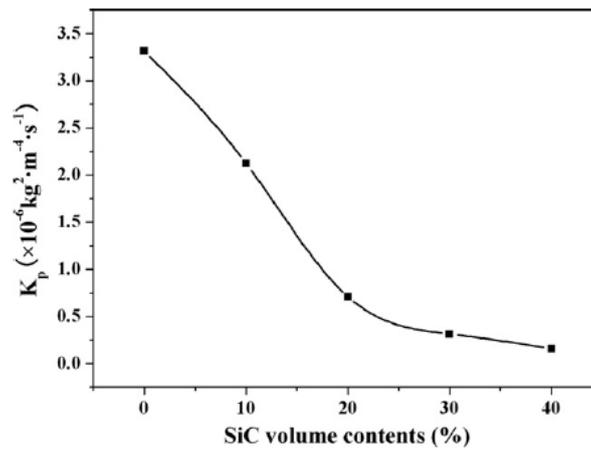


Figure I-25 : Constantes d'oxydation paraboliques pour les différentes teneurs en SiC à 1200°C durant 12 heures [151].

Comme illustré sur la **Figure I-26**, la couche d'oxydation est organisée en deux sous-couches : une couche supérieure composée essentiellement de rutile et une couche inférieure composée d'un mélange de rutile et de silice. Avec ou sans carbure de silicium, la couche est organisée de manière identique. La seule différence porte sur le rapport des épaisseurs de ces bicouches. L'introduction de carbure de silicium accroît la quantité formée de silice par rapport à  $\text{TiO}_2$ . Cette couche, lorsqu'elle atteint une épaisseur donnée, devient protectrice et limite la diffusion de l'oxygène. Cette épaisseur minimale est atteinte plus rapidement lorsque la quantité de SiC initiale est importante.

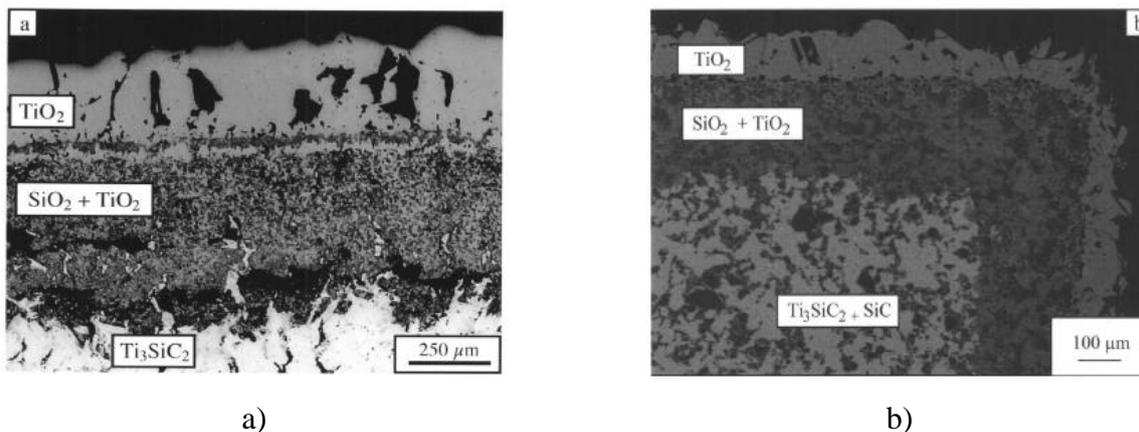


Figure I-26 : Microstructures de la couche d'oxydation d'un matériau : a) en  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  seule et b) composite  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + 30\% \text{ vol. SiC}$  [145].

#### IV.4. Conclusion partielle

L'introduction de carbure de silicium améliore la résistance à l'oxydation de la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Ceci était attendu lorsque les cinétiques d'oxydation de ces deux phases sont comparées séparément. Cependant, lorsque la fraction volumique en SiC augmente, des clusters se forment et provoquent une importante augmentation de la porosité créant des chemins d'accès pour l'oxygène jusqu'au cœur du matériau. Pour contrer ce problème, recouvrir les grains de SiC par la phase MAX est une solution envisagée. La fraction volumique en SiC peut être accommodée par l'épaisseur du dépôt réalisée.

Pour réaliser ces particules core-shell, la technique de synthèse en bain de sel fondu est considérée au cours de la prochaine partie.

## V. Elaboration par la méthode de sel fondu

Comme mentionné précédemment, plusieurs techniques permettent l'élaboration du composite par frittage réactif. Les matériaux obtenus sont généralement denses. Cependant, la répartition de la phase  $Ti_3SiC_2$  est souvent insatisfaisante et la présence résiduelle de TiC est constatée. Il est donc envisageable de produire des matériaux plus purs en mettant en œuvre les sels fondus bien connus pour favoriser la réactivité. Ainsi, cette partie porte sur la possibilité de faire croître la phase  $Ti_3SiC_2$  à l'aide de bain de sels fondus de façon à produire des composites.

### V.1. Elaboration de la phase $Ti_3SiC_2$ en bain de sels fondus

L'élaboration par bain de sel fondu est une technique relativement peu coûteuse pour la synthèse de poudres cristallines à basse température [152]. Le processus implique l'utilisation d'une large quantité de sel fondu comme milieu réactionnel. Le sel liquide assure alors la dissolution des réactifs et facilite la diffusion [153]. Des vitesses rapides de diffusion des éléments assure une plus grande réactivité et par conséquent nécessite une température de réaction réduite. Enfin, les sels fondus promeuvent la production de poudres fines et de particules uniformes qui améliorent le frittage [154]. Cette technique est efficace pour la synthèse de céramiques mais elle n'a été que très peu utilisée pour l'élaboration des phases MAX. Des études rapportent la production de poudres des phases  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$ . En 2008, X. Tian et al. [154] rapportent la synthèse de poudres de  $Cr_2AlC$  à partir de poudres de chrome, d'aluminium et de carbone dans un mélange eutectique de sels de chlorure de sodium (NaCl) et de chlorure de potassium (KCl) (50 - 50 % mol) fondu entre 900 et 1200°C. Plus récemment, A.M. Abdelkader obtient également la phase  $Cr_2AlC$  à partir d'un mélange de poudres d'oxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ), d'alumine ( $Al_2O_3$ ) et de graphite dans un mélange eutectique NaCl – CaCl<sub>2</sub> à 1200°C durant 24 heures [155]. En 2018, X. Galvin et al. [156] ont élaboré des poudres de  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  à partir des éléments purs entre 900 et 1300°C dans NaCl et/ou KCl fondu. De manière similaire, X. Yang et al. synthétisèrent [157] avec succès une poudre nanométrique de  $Ti_3AlC_2$  pur à partir des éléments chimiques dans le mélange eutectique NaCl – KCl à 950°C durant cinq heures ou à 1000°C durant deux heures. Dans ces différentes études, l'utilisation d'un mélange de sel NaCl – KCl avec la présence d'un eutectique permet de diminuer la température de synthèse avec la formation d'un liquide dès 685°C [158]. Cependant, il est intéressant de noter que lorsque la température augmente, la durée de réaction nécessaire est réduite.

La phase  $Ti_3SiC_2$  est également obtenue à l'aide des sels fondus. X. Guo et al. ont en effet formé  $Ti_3SiC_2$  à partir d'un mélange de poudres des éléments pris purs dans l'intervalle de température 1000 – 1300°C durant deux heures [159]. Un excès de silicium de 20 % a été introduit afin de compenser les pertes par volatilisation des chlorures de silicium. De plus, ces auteurs ont examiné l'effet du ratio massique sel / poudre et de la température de réaction sur les phases formées ainsi que sur leur morphologie. Une poudre constituée de  $Ti_3SiC_2$  à 95 % massique, composée essentiellement avec des grains d'une taille moyenne comprise entre 1 et 2  $\mu m$  a été obtenue à 1200°C avec 50 % massique de NaCl. En effet, la quantité de phase MAX la plus élevée est obtenue pour un ratio de 1. Selon la **Figure I-27**, lorsque le sel n'est pas ajouté, la fraction massique de phase MAX est plus faible que lorsque le sel est présent jusqu'à un ratio égal à un. Le premier point à noter est qu'à la température de 1200°C, la présence de sel favorise grandement la réaction probablement en raison de la présence de liquide. Le second point est qu'au-delà d'un ratio égal à un, la quantité de  $Ti_3SiC_2$  formée décroît fortement. Ces résultats confirment ainsi l'effet positif du sel.

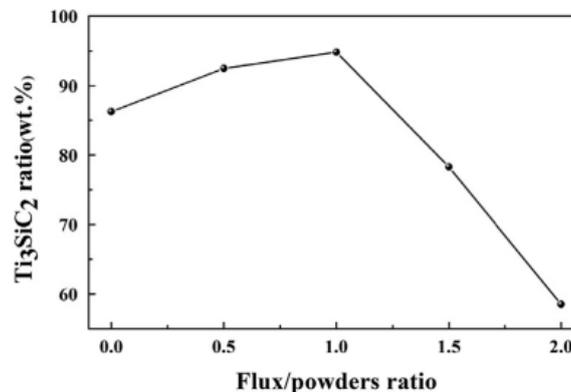


Figure I-27 : Evolution de la quantité massique de  $Ti_3SiC_2$  dans la poudre finale en fonction du ratio sel / poudre [159].

Généralement, l'utilisation de sel est accompagnée d'une oxydation importante. Pour éviter ce phénomène, un flux d'argon est appliqué lors du chauffage. Une seconde solution a été envisagée plus récemment. En effet X. Dash et al. [160], ont développé une nouvelle technique pour l'élaboration de poudres de  $Ti_3SiC_2$  pures composées de grains submicroniques tout en protégeant le matériau de l'oxydation. Cette technique est basée sur l'utilisation du bromure de potassium (KBr) qui, du fait de sa haute ductilité à température ambiante, peut être pressé à froid pour atteindre une densité relative de l'ordre de 95 % [161], [162]. Ainsi, le mélange de poudres est étroitement encapsulé dans un substrat de KBr ce qui va limiter la pénétration du gaz jusqu'aux poudres. L'échantillon est ensuite placé dans un lit de sel fondu de KBr pour le traitement thermique. Le sel est ensuite retiré par dissolution dans l'eau puis la poudre est extraite par filtration et séchage. Le mélange de poudres est composé de poudres de titane, de silicium, de carbone et d'aluminium. D'après les diffractogrammes de rayons X des différents échantillons synthétisés entre 700 et 1000°C, TiC et  $Ti_5Si_3$  sont majoritaires. Les premières raies de  $Ti_3SiC_2$  apparaissent à partir de 1100°C et

s'intensifient avec la température jusqu'à être majoritaires à 1250°C avec la présence de TiC. Les affinements Rietveld annoncent un échantillon composé à 97 % de phase  $Ti_3SiC_2$  pour la composition 3Ti / 1,2Si / 2C / 0,1Al. Ces travaux mettent en avant la faisabilité de synthétiser des phases MAX, spécialement  $Ti_3SiC_2$  en utilisant les sels fondus.

## V.2. Dépôt à l'aide des sels fondus

Aucune étude visant à obtenir un dépôt de  $Ti_3SiC_2$  sur des substrats n'a été trouvée dans la littérature. Cependant, plusieurs travaux ont été menés pour faire croître des dépôts de carbure de métaux sur des substrats. En effet, X. Ye et al. [163] ont réalisé des dépôts homogènes de carbure de titane sur des particules de noir de carbone. Pour cela, un mélange de poudres de titane, de noir de carbone et de KCl est préparé puis traité thermique à 850°C durant quatre heures. L'épaisseur du dépôt du carbure de titane dépend du ratio Ti / C : lorsque la quantité de titane augmente au profit du carbone, l'épaisseur du dépôt augmente (**Figure I-28**).

L. Constantin et al. [164] ont également réalisé des dépôts composés d'une succession de carbure de titane et de carbure de chrome mais cette fois-ci sur des fibres de carbone. KCl est le sel utilisé pour sa capacité à dissoudre aisément le titane et le chrome [165], [166]. Pour cela, des poudres de titane et de chrome sont mélangées au sel, puis les fibres sont introduites au mélange pour un traitement thermique à 950°C durant cinq heures. Les micrographies MEB confirment la présence d'un dépôt de carbure métallique lorsqu'un seul métal est introduit. Lorsque les deux métaux sont introduits, le dépôt est composé de la succession de couches  $Cr_3C_2$  / TiC /  $Cr_3C_2$  identifiées par DRX et AES (**Figure I-29**).

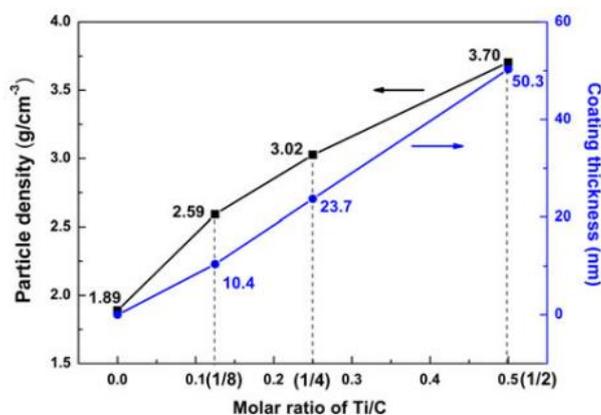


Figure I-28 : Evolution de la densité des particules et de l'épaisseur du dépôt en fonction du ratio Ti / C introduit initialement. [164]

Du fait de sa stabilité à haut température,  $Ti_3SiC_2$  peut également être une interphase intéressante pour les composites  $SiC_f/SiC$ . [155] – [157]. Dans ce cas, il est nécessaire d'obtenir un dépôt contrôlé sur le substrat de SiC qui peut être assuré par l'utilisation de sel fondu qui est une technique à la fois efficace, simple à mettre en œuvre et relativement peu coûteuse.

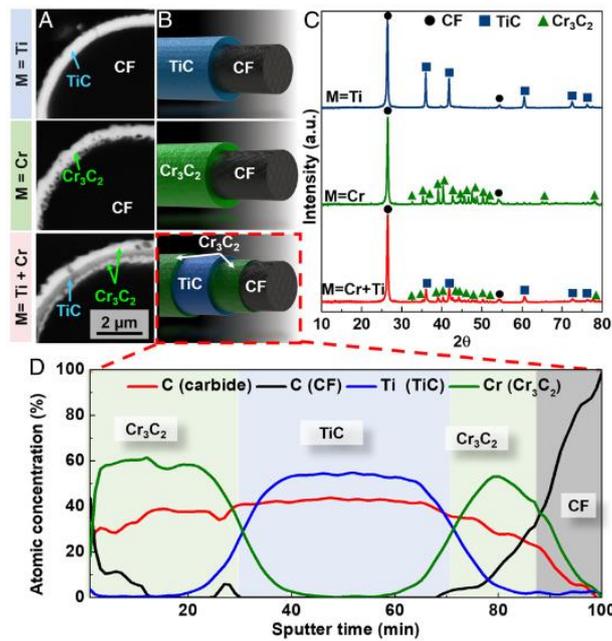


Figure I-29 : Caractérisation des dépôts de TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> et TiC + Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> : A) Sections observées au MEB, B) illustrations schématiques, C) DRX et D) profils AES. [165]

### V.3. Conclusion partielle

La synthèse de poudres de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est une solution prometteuse en vue de produire des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> puisque cette voie est relativement bien connue et simple à mettre en œuvre. Cette voie pourrait s'avérer particulièrement intéressante dans l'optique de produire des poudres core/shell SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> destinées à être frittées. Il serait alors possible d'ajuster la teneur en SiC souhaitée en fonction de la couche de phase MAX. Cette configuration permettrait également de faciliter le frittage et d'éviter la formation d'agglomérats de SiC. Jusqu'à présent, aucune couche de cette phase ternaire n'a pu être obtenue mais cela semble tout à fait envisageable puisque des couches de carbures, comme par exemple TiC, ont pu être formées.

## VI. Conclusions

Pour le domaine de l'aéronautique et plus précisément les turbines, les matériaux utilisés doivent résister à des environnements sévères atteignant des températures élevées dépassant 1000°C en présence de vapeur d'eau sous une pression partielle d'oxygène importante. Actuellement, les matériaux sont essentiellement des alliages de métaux mais leur faible stabilité thermique limite leur utilisation à des températures supérieures à 1000°C. Le carbure de silicium est donc envisagé de par ses performances mécaniques élevées, sa haute stabilité thermique et son excellente résistance à l'oxydation à ces températures. Néanmoins, le comportement fragile typique des céramiques limite son utilisation. Par conséquent, la formation de composite à matrice céramique est envisagée.

L'introduction de renforts dans la matrice permet d'apporter une pseudo-plasticité au composite en ralentissant la propagation des fissures apparues lorsque le matériau est sous contrainte mécanique. L'élaboration des composites est complexe et coûteuse et les différentes techniques impactent les propriétés du matériau. En effet, la mise en œuvre de formes complexes est difficilement réalisable par la technique de frittage et les renforts fibreux longs sont généralement endommagés lorsqu'une charge transverse est appliquée, charge qui assure la densification du matériau. Un taux de porosité élevé est obtenu dans un matériau élaboré par CVI ce qui limite fortement la résistance à l'oxydation. Enfin, l'élaboration par RMI implique une quantité non négligeable de silicium résiduel qui limite l'utilisation de ce matériau au-delà de 1300°C.

Pour le carbure de silicium, la densification est difficile en dessous de la température de 1800°C. Afin d'abaisser cette température d'élaboration, il est intéressant de combiner le carbure de silicium avec la phase  $Ti_3SiC_2$  dont la densification est réalisable dès 1000°C. Le choix s'est porté sur cette phase car elle est la seule phase MAX en équilibre thermodynamique avec le SiC. L'existence de liaisons covalentes et métalliques dans la structure permet d'obtenir des propriétés uniques puisque intermédiaires entre céramiques et métaux. En effet, ces phases présentent une excellente usinabilité, ainsi qu'une intéressante résistance à l'endommagement, des valeurs de conductivité thermique et électrique typique de celle des métaux et une résistance chimique avec une stabilité thermique élevée typique des céramiques.

La synthèse de composites SiC/ $Ti_3SiC_2$  est envisageable selon deux voies différentes : la voie réactive et la voie non réactive. La première voie permet à partir d'un mélange de précurseurs puis leur réaction, d'obtenir les deux phases souhaitées. Pour cela, la composition de départ a un effet sur la pureté finale du matériau. Il a été démontré qu'utiliser le carbure de titane comme précurseur permet d'augmenter grandement la pureté. Des pertes de silicium ont également été constatées durant la montée en température un décalage dans la composition est constaté et une grande quantité de carbure de titane résiduelle est présente. La température idéale doit être supérieure à 1400°C dans le but de former une phase liquide avec la fusion du silicium qui améliore grandement la mobilité et la diffusion des espèces. La formation d'une phase liquide participe également à la densification. Une petite quantité d'aluminium est introduite dans le mélange de poudres. Son pouvoir désoxydant et sa faible température de fusion permettent d'amorcer la réaction à plus basse température.

Concernant la résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est évident que celle-ci est meilleure pour le carbure de silicium. Il est donc logiquement observé que lorsque la fraction volumique en SiC augmente dans le composite, la résistance à l'oxydation est améliorée. La constante parabolique, qui indique la prise de masse par unité de temps et de surface, est inférieure d'un facteur dix lorsque la fraction volumique de SiC est égale à 40 %. Comme expliqué précédemment, la présence de vapeurs d'eau accélère la cinétique d'oxydation mais à notre connaissance aucun article traitant de la

corrosion du composite n'est paru jusqu'à présent. Les objectifs de cette thèse peuvent être regroupés en trois parties. Tout d'abord, la première partie est l'étude de la synthèse des matériaux par frittage avec les différentes fractions volumiques en SiC. Dans la littérature, l'ajout d'un excès de silicium est nécessaire afin d'accroître la conversion. De plus, l'ajout d'une faible quantité d'aluminium améliore également la réaction et favorise l'obtention de la phase MAX. La désoxydation des grains du mélange réactionnel par l'aluminium assure une meilleure réactivité et limite les pertes par volatilisation. La faible température de fusion de l'aluminium en comparaison du silicium implique la formation d'un liquide à plus basse température. La dissolution du silicium dans ce liquide d'aluminium permet d'augmenter la mobilité et d'amorcer la réaction nettement plus tôt. Les deux voies réactives considérées dans cette thèse sont utilisées et comparées afin de déterminer laquelle assure la pureté la plus élevée et la meilleure densification. Pour guider la synthèse et approfondir la compréhension du mécanisme réactionnel, ce travail s'appuie sur les calculs thermodynamiques de type CALPHAD à l'aide du logiciel *Thermocalc*. Ce logiciel permet de simuler des réactions pour conditions expérimentales différentes (température, pression, volume, quantité de matière, etc...). Suite à l'élaboration des différents matériaux, des tests d'oxydation sont réalisés dans le but de déterminer l'effet du carbure de silicium sur la résistance à l'oxydation des composites à haute température. D'après l'état de l'art, la température maximale d'utilisation est de 1400°C pour une fraction volumique en SiC de 40%. Cependant, selon les études présentées dans ce chapitre, les conditions expérimentales n'étaient pas précisément contrôlées. Les essais d'oxydation étaient en effet réalisés à l'air, c'est-à-dire sans contrôle de la vitesse des gaz ou encore du taux d'humidité dans l'air. L'objectif est de réaliser ces essais dans des conditions complètement maîtrisées dans une enceinte fermée avec un contrôle des débits et de la composition du mélange de gaz introduit afin d'établir les valeurs précises des paramètres liés à l'oxydation et à la corrosion du matériau. Pour la corrosion, la pression de vapeur d'eau est précisément ajustée afin que tous les essais soient réalisés dans les mêmes conditions de façon à établir les lois caractéristiques.

Enfin, le dernier chapitre de cette thèse traite de la possibilité d'utiliser les sels fondus afin d'obtenir des dépôts de  $Ti_3SiC_2$  sur des substrats de SiC. L'intérêt est donc d'élaborer des particules cœur-coquille SiC/ $Ti_3SiC_2$  à l'aide des sels fondus qui favorisent la dispersion homogène des phases tout en limitant la porosité résiduelle. En effet, la porosité augmente lorsque la fraction en SiC augmente ce qui accélère l'oxydation et impacte négativement la résistance à l'oxydation. En contrôlant l'épaisseur de la coquille, la fraction volumique est contrôlée. Puis un frittage avec charge est réalisé pour obtenir un matériau dense.

# Bibliographie du Chapitre I

- [1] H. Moissan, "Nouvelles recherches sur la météorite de Canon Diablo", *CR Acad Sci Paris*, vol. 140, p. 773-786, 1904.
- [2] B. Lanfant, "Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone", p. 203.
- [3] A. Guinier, G. B. Bokij, K. Boll-Dornberger, J. M. Cowley, S. urovič, D. E. Cox, H. Jagodzinski, P. Krishna, P. M. De Wolff, B. B. Zvyagin, P. Goodman, Th. Hahn, K. Kuchitsu, S. C. Abrahams, "Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography *Ad hoc* Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures", *Acta Crystallogr. A*, vol. 40, n° 4, p. 399-404, 1984.
- [4] L. S. Ramsdell, "Studies on silicon carbide", *Am. Mineral.*, vol. 32, n° 1-2, p. 64-82, 1947.
- [5] L. Lilja, "4H-SiC epitaxy investigating carrier lifetime and substrate off-axis dependence", Linköping University Electronic Press, Linköping, 2018. doi: 10.3384/diss.diva-152500.
- [6] P. Boch, "Matériaux et processus céramiques", *Hermes Sci. Paris*, p. 109-139, 2001.
- [7] W. F. Knippenberg, "Growth phenomena in silicon carbide", *Philips Res. Rep.*, vol. 18, p. 161-274, 1963.
- [8] G. Fantozzi, J.-C. Niepce, et G. Bonnefont, "*Les céramiques industrielles : Propriétés, mise en forme et applications*". Dunod, 2013.
- [9] J. Camassel et S. Contreras, "Matériaux semiconducteurs à grand gap : le carbure de silicium (SiC)", *Tech. Ing.*, vol. E1990, n° V2, 2012.
- [10] M. Fox, *Optical properties of solids*. American Association of Physics Teachers, 2002.
- [11] G. Amoyal, "Développement d'un imageur gamma hybride pour les applications de l'industrie nucléaire", Normandie université, 2019.
- [12] F. Heurtevent, "Matériaux multicouches nanoséquencés (PyC/SiC) n: application en tant qu'interphases dans les composites thermostructuraux", Université de Bordeaux, 1996.
- [13] H. O. Pierson, "Carbides of group IV: titanium, zirconium, and hafnium carbides", *Handb. Refract. Carbides Nitrides*, p. 55-80, 1996.
- [14] R. H. Doremus, J. F. Shackelford, et R. H. Doremus, « Ceramic and glass materials: structure, properties and processing », 2008.
- [15] W. Krenkel, *Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [16] G. Laduye, "CVD du carbure de silicium à partir du système  $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}/\text{C}_y\text{H}_z/\text{H}_2$ : étude expérimentale et modélisation", Université de Bordeaux, 2016.
- [17] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, et D. A. Petti, "Handbook of SiC properties for fuel performance modeling", *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, n° 1-3, p. 329-377, 2007.
- [18] C. Dutto, "Formation et caractérisation de jonctions PN dans du SiC-4H par implantation ionique et recuit laser", Strasbourg 1, 2003.
- [19] J. Cabrero, "Amélioration de la conductivité thermique des composites à matrice céramique pour les réacteurs de 4ème génération", Bordeaux 1, 2009.
- [20] M. Nagamori, I. Malinsky, et A. Claveau, "Thermodynamics of the Si-C-O system for the production of silicon carbide and metallic silicon", *Metall. Trans. B*, vol. 17, n° 3, p. 503-514, 1986.
- [21] W. Dressler et R. Riedel, "Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 15, n° 1-3, p. 13-47, 1997.
- [22] N. J. Shaw, "Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models. Pt. 1. Densification", *Powder Met. Int. Germany Fed. Repub. Of*, vol. 21, n° 3, 1989.
- [23] N. J. Shaw, "Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models. Pt. 3", *Powder Metall. Int.*, vol. 21, n° 6, p. 25-29, 1989.

- [24] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [25] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, " Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide ", *Fabr. Addit. – Impr. 3D*, 2005.
- [26] M. G. Bothara, " *Sintering of nanocrystalline silicon carbide in plasma pressure compaction system.* ", Oregon State University, 2007.
- [27] M. H. Hon et R. F. Davis, « Self-diffusion of  $^{14}\text{C}$  in polycrystalline  $\beta\text{-SiC}$  », *J. Mater. Sci.*, vol. 14, n° 10, p. 2411-2421, 1979.
- [28] M. H. Hon, R. F. Davis, et D. E. Newbury, " Self-diffusion of  $^{30}\text{Si}$  in polycrystalline  $\beta\text{-SiC}$  ", *J. Mater. Sci.*, vol. 15, n° 8, p. 2073-2080, 1980.
- [29] S. Prochaza et R. M. Scanlan, " Effect of boron and carbon on sintering of  $\text{SiC}$  ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 58, n° 1-2, p. 72-72, 1975.
- [30] W. J. Clegg, " Role of carbon in the sintering of boron-doped silicon carbide ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 5, p. 1039-1043, 2000.
- [31] E. Ermer, P. Wiesław, et S. Ludosław, " Influence of sintering activators on structure of silicon carbide ", *Solid State Ion.*, vol. 141, p. 523-528, 2001.
- [32] L. Stobierski et A. Gubernat, " Sintering of silicon carbide. Effect of carbon ", *Ceram. Int.*, vol. 29, n° 3, p. 287-292, 2003.
- [33] M. S. Datta, A. K. Bandyopadhyay, et B. Chaudhuri, " Sintering of nano crystalline  $\alpha$  silicon carbide by doping with boron carbide ", *Bull. Mater. Sci.*, vol. 25, n° 3, p. 181-189, 2002.
- [34] Y. Shinoda, T. Nagano, et F. Wakai, " Fabrication of nanograined silicon carbide by ultrahigh-pressure hot isostatic pressing ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 3, p. 771-773, 1999.
- [35] J. C. Cavalier, I. Berdoyes, et E. Bouillon, " Composites in aerospace industry. ", *Ind. Ceram.*, vol. 29, n° 2, 2009.
- [36] *Moteur LEAP*. Consulté le: 14 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.safran-group.com/photos/aircraft-propulsion>
- [37] K. Dugois, " Simulation à l'échelle microscopique et analyse macroscopique de l'imprégnation d'un matériau composite par un fluide chargé en particules ", Bordeaux, 2017.
- [38] G. Ziegler, I. Richter, et D. Suttor, " Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix: processing, matrix formation and properties ", *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, n° 4, p. 411-417, 1999.
- [39] R. Jones, A. Szweda, et D. Petrak, " Polymer derived ceramic matrix composites ", *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, n° 4, p. 569-575, 1999.
- [40] R. R. Naslain, "  $\text{SiC}$ -matrix composites: nonbrittle ceramics for thermo-structural application ", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, n° 2, p. 75-84, 2005.
- [41] G. Zheng, H. Sano, Y. Uchiyama, K. Kobayashi, K. Suzuki, et H. Cheng, " Preparation and fracture behavior of carbon fiber/ $\text{SiC}$  composites by multiple impregnation and pyrolysis of polycarbosilane ", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 106, n° 1240, p. 1155-1161, 1998.
- [42] K. L. Luthra, R. N. Singh, et M. K. Brun, " Toughened silcomp composites--process and preliminary properties ", *Am. Ceram. Soc. Bull. States*, vol. 72, n° 7, 1993.
- [43] W. B. Hillig, " Melt infiltration approach to ceramic matrix composites ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, n° 2, p. C-96-C-99, 1988.
- [44] J.-C. Ichard, « Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée », Bordeaux 1, 2002.
- [45] R. Naslain, " Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview ", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, n° 2, p. 155-170, 2004.
- [46] Y. Katoh, S. Dong, et A. Kohyama, " A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications ", *Adv. Ceram. Compos. Dev. Appl. Energy Syst.*, vol. 144, p. 77-86, 2006.
- [47] G. L. Vignoles, " Chemical vapor deposition/infiltration processes for ceramic composites ", in *Advances in Composites Manufacturing and Process Design*, Elsevier, 2015, p. 147-176.

- [48] I. Golecki, "Recent Advances in Rapid Vapor-Phase Densification of High-Temperature Fiber-Matrix Composites", in *Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1997, vol. 18, p. 721-730.
- [49] W. Jeitschko, H. Nowotny, et F. Benesovsky, "Die H-Phasen  $Ti_2TiC$ ,  $Ti_2PbC$ ,  $Nb_2InC$ ,  $Nb_2SnC$  und  $Ta_2GaC$ ", *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.*, vol. 95, n° 2, p. 431-435, 1964.
- [50] M. W. Barsoum et T. El-Raghy, "Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, n° 7, p. 1953-1956, 1996.
- [51] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, et M. W. Barsoum, "On the chemical diversity of the MAX phases", *Trends Chem.*, vol. 1, n° 2, p. 210-223, 2019.
- [52] M. W. Barsoum, "MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides.", John Wiley & Sons, 2013.
- [53] P. Eklund, A. Murugaiah, J. Emmerlich, Zs. Czigàny, J. Frodelius, M.W. Barsoum, H. Högberg, L. Hultmana, "Homoepitaxial growth of Ti-Si-C MAX-phase thin films on bulk  $Ti_3SiC_2$  substrates", *J. Cryst. Growth*, vol. 304, n° 1, p. 264-269, 2007.
- [54] M. Radovic et M. W. Barsoum, "MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 92, n° 3, p. 20-27, 2013.
- [55] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, et T. El-Raghy, "Alumina forming high temperature silicides and carbides", *Ceram. Int.*, vol. 30, n° 7, p. 1899-1904, 2004.
- [56] M. W. Barsoum, "The  $M_{n+1}AX_n$  phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates", *Prog. Solid State Chem.*, vol. 28, n° 1-4, p. 201-281, 2000.
- [57] M. W. Barsoum et M. Radovic, "Elastic and mechanical properties of the MAX phases", *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, p. 195-227, 2011.
- [58] Z. M. Sun, "Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds", *Int. Mater. Rev.*, vol. 56, n° 3, p. 143-166, 2011.
- [59] A. Mockute, P.O.Å. Persson, F. Magnus, A.S. Ingason, S. Olafsson, L. Hultman, J. Rosen, "Synthesis and characterization of arc deposited magnetic  $(Cr, Mn)_2AlC$  MAX phase films", *Phys. Status Solidi RRL—Rapid Res. Lett.*, vol. 8, n° 5, p. 420-423, 2014.
- [60] Z. Liu, E. Wu, J. Wang, Y. Qian, H. Xiang, X. Li, Q. Jin, G. Sun, X. Chen, J. Wang, M. Li, "Crystal structure and formation mechanism of  $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$  MAX phase", *Acta Mater.*, vol. 73, p. 186-193, 2014.
- [61] W. Yu, V. Mauchamp, T. Cabioch, D. Magne, L. Gence, L. Piraux, V. Gauthier-Brunet, S. Dubois, "Solid solution effects in the  $Ti_2Al(CN)$  MAX phases: Synthesis, microstructure, electronic structure and transport properties", *Acta Mater.*, vol. 80, p. 421-434, 2014,.
- [62] T. Cabioch, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen, et M. W. Barsoum, "Tailoring of the thermal expansion of  $Cr(Al_x, Ge_{1-x})C$  phases", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n° 4, p. 897-904, 2013.
- [63] F. Mercier, "Phases MAX : élaboration, propriétés et applications", *Étude Propr. Métaux*, 2019.
- [64] H. Li, G. Sun, J. Deng, W. Zhang, L. Xu, W. Jiang, Y. Feng, K. Li, "Phonon and electronic properties of  $Ti_2SiC$  from first-principles calculations", *Solid State Commun.*, vol. 204, p. 37-40, 2015.
- [65] P. Istomin, E. Istomina, A. Nadutkin, V. Grass, et M. Presniakov, "Synthesis of a bulk  $Ti_4SiC_3$  MAX phase by reduction of  $TiO_2$  with  $SiC$ ", *Inorg. Chem.*, vol. 55, n° 21, p. 11050-11056, 2016.
- [66] M. Radovic, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Seidensticker, et S. Wiederhorn, "Tensile properties of  $Ti_3SiC_2$  in the 25–1300° C temperature range", *Acta Mater.*, vol. 48, n° 2, p. 453-459, 2000.
- [67] M. Radovic, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, et S. Wiederhorn, "Tensile creep of fine grained (3–5  $\mu m$ )  $Ti_3SiC_2$  in the 1000–1200° C temperature range", *Acta Mater.*, vol. 49, n° 19, p. 4103-4112, 2001.

- [68] T. Zhen, M. W. Barsoum, S. R. Kalidindi, M. Radovic, Z. M. Sun, et T. El-Raghy, " Compressive creep of fine and coarse-grained  $Ti_3SiC_2$  in air in the 1100–1300 C temperature range ", *Acta Mater.*, vol. 53, n° 19, p. 4963-4973, 2005.
- [69] T. Goto et T. Hirai, " Chemically vapor deposited  $Ti_3SiC_2$  ", *Mater. Res. Bull.*, vol. 22, n° 9, p. 1195-1201, 1987.
- [70] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, M. W. Barsoum, et S. R. Kalidindi, " Damage mechanisms around hardness indentations in  $Ti_3SiC_2$  ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 2, p. 513-516, 1997.
- [71] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, C.J. Rawn, W.D. Porter, H. Wang, E.A. Payzant, C.R. Hubbard, " Thermal properties of  $Ti_3SiC_2$  ", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 60, n° 4, p. 429-439, 1999.
- [72] M. W. Barsoum, H.-I. Yoo, I. K. Polushina, V. Y. Rud, Y. V. Rud, et T. El-Raghy, " Electrical conductivity, thermopower, and hall effect of  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_4AlN_3$ , and  $Ti_3SiC_2$  ", *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 15, p. 10194, 2000.
- [74] Y. Du, J. C. Schuster, H. J. Seifert, et F. Aldinger, " Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the TitaniumSiliconCarbon System ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 1, p. 197-203, 2000.
- [75] I.-M. Low, " *Advances in ceramic matrix composites.* " Woodhead publishing, 2018.
- [76] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, et L. Hultman, " The  $M_{n+1}AX_n$  phases: Materials science and thin-film processing ", *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 8, p. 1851-1878, 2010.
- [77] A. Murugaiah, A. Souchet, T. El-Raghy, M. Radovic, M. Sundberg, et M. W. Barsoum, " Tape casting, pressureless sintering, and grain growth in  $Ti_3SiC_2$  compacts ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, n° 4, p. 550-556, 2004.
- [78] Z. M. Sun, S. Yang, H. Hashimoto, S. Tada, et T. Abe, " Synthesis and consolidation of ternary compound  $Ti_3SiC_2$  from green compact of mixed powders ", *Mater. Trans.*, vol. 45, n° 2, p. 373-375, 2004.
- [79] Z. Sun, Y. Zou, S. Tada, et H. Hashimoto, " Effect of Al addition on pressureless reactive sintering of  $Ti_3SiC_2$  ", *Scr. Mater.*, vol. 55, n° 11, p. 1011-1014, 2006.
- [80] A. G. Zhou, M. W. Barsoum, S. Basu, S. R. Kalidindi, et T. El-Raghy, " Incipient and regular kink bands in fully dense and 10 vol.% porous  $Ti_2AlC$  ", *Acta Mater.*, vol. 54, n° 6, p. 1631-1639, 2006.
- [81] S. Amini, M. W. Barsoum, et T. El-Raghy, " Synthesis and mechanical properties of fully dense  $Ti_2SiC$  ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, n° 12, p. 3953-3958, 2007.
- [82] B. B. Panigrahi, M.-C. Chu, A. Balakrishnan, et S.-J. Cho, " Synthesis and pressureless sintering of  $Ti_3SiC_2$  powder ", *J. Mater. Res.*, vol. 24, n° 2, p. 487-492, 2009.
- [83] S. Hashimoto, M. Takeuchi, K. Inoue, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, S. Zhang, " Pressureless sintering and mechanical properties of titanium aluminum carbide ", *Mater. Lett.*, vol. 62, n° 10-11, p. 1480-1483, 2008.
- [84] T. El-Raghy et M. W. Barsoum, " Processing and Mechanical Properties of  $Ti_3SiC_2$ : I, Reaction Path and Microstructure Evolution ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 10, p. 2849-2854, 2004.
- [85] Y. Zhou, Z. Sun, S. Chen, et Y. Zhang, " In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of dense titanium silicon carbide bulk ceramics ", *Mater. Res. Innov.*, vol. 2, n° 3, p. 142-146, 1998.
- [86] Y. M. Luo, S. Q. Li, J. Chen, R. G. Wang, J. Q. Li, et W. Pan, " Effect of composition on properties of alumina/titanium silicon carbide composites ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 12, p. 3099-3101, 2002.
- [87] K. Tang, C. Wang, Y. Huang, Q. Zan, et X. Xu, " A study on the reaction mechanism and growth of  $Ti_3SiC_2$  synthesized by hot-pressing ", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 328, n° 1-2, p. 206-212, 2002.
- [88] S. Amini, A. Zhou, S. Gupta, A. DeVillier, P. Finkel, et M. W. Barsoum, " Synthesis and elastic and mechanical properties of  $Cr_2GeC$  ", *J. Mater. Res.*, vol. 23, n° 8, p. 2157-2165, 2008.

- [89] J.-H. Han, S.-S. Hwang, D. Lee, et S.-W. Park, " Synthesis and mechanical properties of  $Ti_3AlC_2$  by hot pressing  $TiC_x/Al$  powder mixture ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 5, p. 979-988, 2008.
- [90] D. P. Riley, E. H. Kisi, et D. Phelan, " SHS of  $Ti_3SiC_2$ : ignition temperature depression by mechanical activation ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, n° 6, p. 1051-1058, 2006.
- [91] D. P. Riley, E. H. Kisi, et T. C. Hansen, " Self-Propagating High-Temperature Synthesis of  $Ti_3SiC_2$ : II. Kinetics of Ultra-High-Speed Reactions from In Situ Neutron Diffraction ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, n° 10, p. 3207-3210, 2008.
- [92] C. L. Yeh et Y. G. Shen, " Effects of SiC addition on formation of  $Ti_3SiC_2$  by self-propagating high-temperature synthesis ", *J. Alloys Compd.*, vol. 461, n° 1-2, p. 654-660, 2008.
- [93] L. Wang, W. Jiang, L. Chen, et S. Bai, " Rapid reactive synthesis and sintering of submicron TiC/SiC composites through spark plasma sintering ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, n° 6, p. 1157-1160, 2004.
- [94] W. Pan et S.-L. Shi, " Microstructure and mechanical properties of  $Ti_3SiC_2/3Y-TZP$  composites by spark plasma sintering ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 1, p. 413-417, 2007.
- [95] J. Zhang, L. Wang, W. Jiang, et L. Chen, " Fabrication of high purity  $Ti_3SiC_2$  from Ti/Si/C with the aids of Al by spark plasma sintering ", *J. Alloys Compd.*, vol. 437, n° 1-2, p. 203-207, 2007.
- [96] J. Zhang, L. Wang, W. Jiang, et L. Chen, " Effect of TiC content on the microstructure and properties of  $Ti_3SiC_2-TiC$  composites in situ fabricated by spark plasma sintering ", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 487, n° 1-2, p. 137-143, 2008.
- [97] W. Tian K. Vanmeensel, P. Wang, G. Zhang, Y. Li, J. Vleugels, O. Van der Biest, " Synthesis and characterization of  $Cr_2AlC$  ceramics prepared by spark plasma sintering ", *Mater. Lett.*, vol. 61, n° 22, p. 4442-4445, 2007.
- [98] Z. F. Zhang, Z. M. Sun, et H. Hashimoto, " Rapid synthesis of ternary carbide  $Ti_3SiC_2$  through pulse-discharge sintering technique from Ti/Si/TiC powders ", *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 33, n° 11, p. 3321-3328, 2002.
- [99] S. Konoplyuk, T. Abe, T. Uchimoto, et T. Takagi, " Synthesis of  $Ti_3SiC_2/TiC$  composites from  $TiH_2/SiC/TiC$  powders ", *Mater. Lett.*, vol. 59, n° 18, p. 2342-2346, 2005.
- [100] S. Konoplyuk, T. Abe, T. Uchimoto, et T. Takagi, «  $Ti_3SiC_2/TiC$  composites prepared by PDS », *J. Mater. Sci.*, vol. 40, n° 13, p. 3409-3413, 2005.
- [101] S. Yang, Z. Sun, Q. Yang, et H. Hashimoto, " Effect of Al addition on the synthesis of  $Ti_3SiC_2$  bulk material by pulse discharge sintering process ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 16, p. 4807-4812, 2007.
- [102] Y. Zou, Z. M. Sun, S. Tada, et H. Hashimoto, " Synthesis reactions for  $Ti_3SiC_2$  through pulse discharge sintering  $TiH_2/Si/TiC$  powder mixture ", *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, n° 4, p. 968-975, 2008.
- [103] W. Tian, Z. Sun, Y. Du, et H. Hashimoto, " Synthesis reactions of  $Cr_2AlC$  from  $Cr-Al_4C_3-C$  by pulse discharge sintering ", *Mater. Lett.*, vol. 62, n° 23, p. 3852-3855, 2008.
- [104] C. Racault, F. Langlais, et R. Naslain, " Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase  $Ti_3SiC_2$  ", *J. Mater. Sci.*, vol. 29, n° 13, p. 3384-3392, 1994.
- [105] X. Tong, T. Okano, T. Iseki, et T. Yano, " Synthesis and high temperature mechanical properties of  $Ti_3SiC_2/SiC$  composite ", *J. Mater. Sci.*, vol. 30, n° 12, p. 3087-3090, 1995.
- [106] N. C. Ghosh, « Phase analysis and wear behavior of in-situ spark plasma sintered  $Ti_3SiC_2$  », *Ceram. Int.*, p. 10, 2013.
- [107] B. Y. Islak, " Evaluation of properties of spark plasma sintered  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3SiC_2/SiC$  composites ", *Ceram. Int.*, p. 10, 2019.
- [108] N. F. Gao, J. T. Li, D. Zhang, et Y. Miyamoto, " Rapid synthesis of dense  $Ti_3SiC_2$  by spark plasma sintering ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, p. 6, 2002.
- [109] P. D. Desai, " Thermodynamic properties of iron and silicon ", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 15, n° 3, p. 967-983, 1986.

- [110] Z. Sun, Z. Zhang, H. Hashimoto, et T. Abe, " Ternary Compound  $Ti_3SiC_2$ : Part I. Pulse Discharge Sintering Synthesis ", *Mater. Trans.*, vol. 43, n° 3, p. 428-431, 2002.
- [111] J. Zhu, B. Mei, X. Xu, et J. Liu, " Synthesis of single-phase polycrystalline  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3AlC_2$  by hot pressing with the assistance of metallic Al or Si ", *Mater. Lett.*, vol. 58, n° 5, p. 588-592, févr. 2004.
- [112] S. Yang, Z. M. Sun, et H. Hashimoto, " Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  powder from 1Ti/(1+x)Si/2TiC powder mixtures ", *J. Alloys Compd.*, vol. 368, n° 1-2, p. 318-325, avr. 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2003.07.019.
- [113] S.-B. Li, H.-X. Zhai, Y. Zhou, et Z.-L. Zhang, " Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  powders by mechanically activated sintering of elemental powders of Ti, Si and C ", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 407, n° 1-2, p. 315-321, 2005.
- [114] A. Pourebrahim, H. Baharvandi, H. Foratirad, et N. Ehsani, " Low temperature synthesis of high-purity  $Ti_3SiC_2$  via additional Si through spark plasma sintering ", *J. Alloys Compd.*, vol. 789, p. 313-322, 2019.
- [115] Y. C. Zhou, J. X. Chen, et J. Y. Wang, " Strengthening of  $Ti_3AlC_2$  by incorporation of Si to form  $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2$  solid solutions ", *Acta Mater.*, vol. 54, n° 5, p. 1317-1322, 2006.
- [116] J. Y. Wang et Y. C. Zhou, " First-principles study of equilibrium properties and electronic structure of  $Ti_3Si_{0.75}Al_{0.25}C_2$  solid solution ", *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, n° 35, p. 5959, 2003.
- [117] J. X. Chen, Y. C. Zhou, et J. Zhang, " Abnormal thermal expansion and thermal stability of  $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2$  solid solutions ", *Scr. Mater.*, vol. 55, n° 8, p. 675-678, 2006.
- [118] H. B. Zhang, Y. C. Zhou, Y. W. Bao, et M. S. Li, " Improving the oxidation resistance of  $Ti_3SiC_2$  by forming a  $Ti_3Si_{0.9}Al_{0.1}C_2$  solid solution ", *Acta Mater.*, vol. 52, n° 12, p. 3631-3637, 2004.
- [119] D. B. Lee, T. D. Nguyen, et S. W. Park, " High-temperature oxidation of  $Ti_3Al_{0.5}Si_{0.5}C_2$  compounds between 900 and 1200°C in air ", *J. Alloys Compd.*, vol. 469, n° 1-2, p. 374-379, 2009.
- [120] J. C. Viala, N. Peillon, F. Bosselet, et J. Bouix, " Phase equilibria at 1000°C in the Al-C-Si-Ti quaternary system: An experimental approach ", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 229, n° 1-2, p. 95-113, 1997.
- [121] A. Pourebrahim, " Effect of aluminum addition on the densification behavior and mechanical properties of synthesized high-purity nano-laminated  $Ti_3SiC_2$  through spark plasma sintering ", *J. Alloys Compd.*, p. 9, 2018.
- [122] B. Xu Q. Chen, X. Lib, C. Meng, H. Zhang, M. Xud, J. Lia, Z. Wang, C. Deng " Synthesis of single-phase  $Ti_3SiC_2$  from coarse elemental powders and the effects of excess Al ", *Ceram. Int.*, vol. 45, n° 1, p. 948-953, 2019.
- [123] T. Rudnik et J. Lis, " The  $Ti_3SiC_2$  based structural ceramics ", *Arch. Metall.*, vol. 42, n° 1, p. 59-66, 1997.
- [124] J. Zhang, T. Wu, L. Wang, W. Jiang, et L. Chen, " Microstructure and properties of  $Ti_3SiC_2/SiC$  nanocomposites fabricated by spark plasma sintering ", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, n° 2, p. 499-505, 2008.
- [125] S.-B. Li, J.-X. Xie, L.-T. Zhang, et L.-F. Cheng, " Mechanical properties and oxidation resistance of  $Ti_3SiC_2/SiC$  composite synthesized by in situ displacement reaction of Si and TiC ", *Mater. Lett.*, vol. 57, n° 20, p. 3048-3056, 2003.
- [126] J. Zhang, L. Wang, W. Jiang, et L. Chen, " High temperature oxidation behavior and mechanism of  $Ti_3SiC_2-SiC$  nanocomposites in air ", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, n° 6, p. 1531-1538, 2008.
- [127] L. H. Ho-Duc, T. El-Raghy, et M. W. Barsoum, " Synthesis and characterization of 0.3  $V_f$  TiC- $Ti_3SiC_2$  and 0.3  $V_f$  SiC- $Ti_3SiC_2$  composites ", *J. Alloys Compd.*, vol. 350, n° 1-2, p. 303-312, 2003.
- [128] D. T. Wan, Y. C. Zhou, Y. W. Bao, et C. K. Yan, " In situ reaction synthesis and characterization of  $Ti_3Si(Al)C_2/SiC$  composites ", *Ceram. Int.*, vol. 32, n° 8, p. 883-890, 2006.

- [129] W. L. Vaughn et H. G. Maahs, " Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 6, p. 1540-1543, 1990.
- [130] M. Q. Brisebourg, F. Rebillat, et F. Teyssandier, " Oxidation of  $\beta$ -SiC at high temperature in Ar/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub>O gas mixtures: Kinetic study of the silica growth in the passive regime ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, n° 13, p. 4309-4319, 2018.
- [131] M. Q. Brisebourg, F. Rebillat, et F. Teyssandier, " Oxidation of  $\beta$ -SiC at high temperature in Ar/O<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub>O gas mixtures: Active/passive transition ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, n° 13, p. 4320-4328, 2018.
- [132] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, et F. Audubert, " High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen—Part 1: Sintered  $\alpha$ -SiC ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, n° 12, p. 2653-2660, 2010.
- [133] K. Dawi, M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, et F. Audubert, " High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen. Part 3:  $\beta$ -SiC–SiC/PyC/SiC ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 2, p. 485-494, 2012.
- [134] N. Jacobson, B. Harder, et D. Myers, " Oxidation transitions for SiC Part I. Active-to-passive transitions ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 3, p. 838-844, 2013.
- [135] B. Harder, N. Jacobson, et D. Myers, " Oxidation transitions for SiC part II. Passive-to-active transitions ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 2, p. 606-612, 2013.
- [136] K. Motzfeldt, " On rates of oxidation of silicon + of silicon carbide in oxygen + correlation with permeability of silica glass ", *Acta Chem. Scand.*, vol. 18, n° 7, p. 1596+, 1964.
- [137] B. Schneider, " Sur l'oxydation active des céramiques à base de carbure de silicium ", Bordeaux 1, 1995.
- [138] B. E. Deal et A. S. Grove, " General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon ", *J. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 12, p. 3770-3778, 1965.
- [139] E. J. Opila, " Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 3, p. 625-636, 1999.
- [140] F. E. Wagstaff, S. D. Brown, et I. B. Cutler, " The influence of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> atmospheres on the crystallization of vitreous silica ", *Phys Chem Glas.*, vol. 5, n° 3, p. 76-81, 1964.
- [141] F. E. Wagstaff et K. J. Richards, " Kinetics of crystallization of stoichiometric SiO<sub>2</sub> glass in H<sub>2</sub>O atmospheres ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, n° 3, p. 118-121, 1966.
- [142] C. D. Fung et J. J. Kopanski, " Thermal oxidation of 3C silicon carbide single-crystal layers on silicon ", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, n° 7, p. 757-759, 1984.
- [143] J. W. Fergus et W. L. Worrell, " The oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide ", *Corros. Corros. Degrad. Ceram.*, p. 43-51, 1989.
- [144] G. H. Schiroky, " Oxidation behavior of chemically vapor-deposited silicon carbide ", *Adv. Ceram. Mater.*, vol. 2, n° 2, 1987.
- [145] M. W. Barsoum, L. H. Ho-Duc, M. Radovic, et T. El-Raghy, " Long Time Oxidation Study of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC, and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC Composites in Air ", *J. Electrochem. Soc.*, p. 10.
- [146] Y. W. Bao, Y. C. Zhou, X. X. Bu, et Y. Qiu, " Evaluating elastic modulus and strength of hard coatings by relative method ", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 458, n° 1-2, p. 268-274, 2007.
- [147] B. Manoun, S. K. Saxena, H.-P. Liermann, et M. W. Barsoum, " Thermal expansion of polycrystalline Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in the 25–1400 C temperature range ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, n° 12, p. 3489-3491, 2005.
- [148] Z. Sun, Y. Zhou, et M. Li, " High temperature oxidation behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based material in air ", *Acta Mater.*, vol. 49, n° 20, p. 4347-4353, 2001.
- [149] Z. Sun, Y. Zhou, et M. Li, " Oxidation behaviour of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based ceramic at 900–1300°C in air ", *Corros. Sci.*, vol. 43, n° 6, p. 1095-1109, 2001.
- [150] R. Radhakrishnan, J. J. Williams, et M. Akinc, " Synthesis and high-temperature stability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ", *J. Alloys Compd.*, vol. 285, n° 1-2, p. 85-88, 1999.
- [151] Y. C. Zhou, D. T. Wan, Y. W. Bao, J. Y. Wang, et D. T. Wan, " In Situ Processing and High-Temperature Properties of Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub>/SiC Composites ", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 3, n° 1, p. 47-54, 2006.

- [152] Y. Wang, J. Ma, J. Tao, X. Zhu, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie, H. Tian, " Synthesis of  $\text{CaWO}_4$  nanoparticles by a molten salt method ", *Mater. Lett.*, vol. 60, n° 2, p. 291-293, 2006.
- [153] T. Kimura, " Molten salt synthesis of ceramic powders ", *Adv. Ceram.-Synth. Charact. Process. Specif. Appl.*, p. 75-100, 2011.
- [154] W.-B. Tian, P.-L. Wang, Y.-M. Kan, et G.-J. Zhang, "  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  powders prepared by molten salt method ", *J. Alloys Compd.*, vol. 461, n° 1-2, p. L5-L10, 2008.
- [155] A. M. Abdelkader, " Molten salts electrochemical synthesis of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 1, p. 33-42, 2016.
- [156] T. Galvin, N. C. Hyatt, W. M. Rainforth, I. M. Reaney, et D. Shepherd, " Molten salt synthesis of MAX phases in the Ti-Al-C system ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, n° 14, p. 4585-4589, 2018.
- [157] L. X. Yang, Y. Wang, H. L. Zhang, H. J. Liu, et C. L. Zeng, " A simple method for the synthesis of nanosized  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  powder in NaCl-KCl molten salt ", *Mater. Res. Lett.*, vol. 7, n° 9, p. 361-367, 2019.
- [158] G. J. Janz et R. P. T. Tomkins, " Physical properties data compilations relevant to energy storage. IV. Molten salts: data on additional single and multi-component salt systems ", National Standard Reference Data System, 1981.
- [159] X. Guo, J. Wang, S. Yang, L. Gao, et B. Qian, " Preparation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  powders by the molten salt method ", *Mater. Lett.*, vol. 111, p. 211-213, 2013.
- [160] A. Dash, Y. J. Sohn, R. Vaßen, O. Guillon, et J. Gonzalez-Julian, " Synthesis of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  MAX phase powder by a molten salt shielded synthesis (MS3) method in air ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, n° 13, p. 3651-3659, 2019.
- [161] E. R. Parker, J. A. Pask, J. Washburn, A. E. Gorum, et W. Luhman, " Ductile ceramics—a high temperature possibility ", *JOM*, vol. 10, n° 5, p. 351-353, 1958.
- [162] A. E. Gorum, E. R. Parker, et J. A. Pask, " Effect of surface conditions on room-temperature ductility of ionic crystals ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 41, n° 5, p. 161-164, 1958.
- [163] J. Ye, R. P. Thackray, W. E. Lee, et S. Zhang, " Microstructure and rheological properties of titanium carbide-coated carbon black particles synthesised from molten salt ", *J. Mater. Sci.*, vol. 48, n° 18, p. 6269-6275, 2013.
- [164] L. Constantin L. Fan, M. Pouey, J. Roger, B. Cui, J.F. Silvain, Y.F. Lu, " Spontaneous formation of multilayer refractory carbide coatings in a molten salt media ", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 118, n° 18, 2021.
- [165] X. Liu, Z. Wang, et S. Zhang, " Molten salt synthesis and characterization of titanium carbide-coated graphite flakes for refractory castable applications ", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 8, n° 4, p. 911-919, 2011.
- [166] Q. Kang, X. He, S. Ren, L. Zhang, M. Wu, C. Guo, W. Cui, X. Qu, " Preparation of copper-diamond composites with chromium carbide coatings on diamond particles for heat sink applications ", *Appl. Therm. Eng.*, vol. 60, n° 1-2, p. 423-429, 2013.
- [167] I. Filbert-Demut, N. Travitzky, G. Motz, I. Zhitomirsky, et P. Greil, " Polymer derived ceramics reinforced with  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  coated SiC fibers: A feasibility study ", *Mater. Lett.*, vol. 145, p. 229-231, 2015.
- [168] H.-G. Lee, D. Kim, Y. S. Jeong, J. Y. Park, et W.-J. Kim, «" Formation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  Interphase of SiC Fiber by Electrophoretic Deposition Method ", *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 53, n° 1, p. 87-92, 2016.
- [169] S. Li, N. Ni, B. Wu, C. Li, Q. Ding, et Z. He, "  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  interphase coating in  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  composites: Effect of the coating fabrication atmosphere and temperature ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, n° 12, p. 5850-5862, 2021.



# Chapitre II : Démarche et méthodes expérimentales

---

## Table des matières du Chapitre II

Figure II-1 : a) Dispositif SPS de l'ICMCB et b) montage d'un moule assemblé. ....	81
Figure II-2 : Banc de mouillage du LCTS, utilisé pour les essais de frittage naturel. ....	81
Figure II-3 : a) Illustration du four utilisé pour l'élaboration de dépôt de phase MAX sur des substrats de SiC et b) évolution du creuset en fonction des différentes étapes : avant chauffage / après chauffage / durant la dissolution du sel. ....	82
Figure II-4 : Diagrammes de phases du système Ti – Si – C calculés avec Thermocalc à : a) 1200°C et b) 1500°C. [5,6].....	91
Figure II-5 : Diagramme binaire Ti-C calculé avec Thermocalc.....	92
Tableau II-1: Poudres des précurseurs utilisées pour l'élaboration par frittage.....	77
Tableau II-2 : Composition des poudres commerciales utilisées au cours de ces travaux de thèse. .	77
Tableau II-3 : Matières utilisées pour l'élaboration par sels fondus. ....	78
Tableau II-4 : Liste des fiches PDF utilisées au cours de ces travaux de thèse. ....	86

La synthèse bibliographique réalisée au Chapitre I a permis de mettre en évidence l'intérêt d'ajouter quelques dizaines de pourcents en volume de SiC à la phase  $Ti_3SiC_2$ . Au-delà des propriétés thermomécaniques qui sont clairement améliorées par l'ajout de SiC, cela permet également d'augmenter la résistance à l'oxydation des composites SiC/ $Ti_3SiC_2$ . Bien que l'ajout de SiC soit favorable, les matériaux synthétisés jusqu'à présent sont majoritairement composés en volume de la phase  $Ti_3SiC_2$ . Le travail de cette thèse vise d'une part à synthétiser des composites SiC/ $Ti_3SiC_2$  avec des fractions volumiques de SiC d'au moins 50%. Le second volet de cette thèse vise à déterminer l'effet de cette teneur élevée en SiC sur la résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température. Ces travaux seront développés et discutés respectivement dans les chapitres III et IV. Le chapitre V porte sur l'examen d'une voie alternative d'élaboration reposant sur le frittage de poudres core-shell. Cette voie vise la production et le frittage de poudres de SiC revêtues d'une couche de  $Ti_3SiC_2$  à l'aide de traitements thermiques en bains de sels fondus. La littérature a en effet montré l'intérêt de cette technique pour produire des poudres de diverses phases MAX. Les poudres ainsi générées pourraient permettre d'obtenir des matériaux denses avec des teneurs très élevées en SiC.

## I. Préparation des mélanges

### I.1. Matières premières

#### I.1.1. Matières premières utilisées pour les synthèses par frittage

Le choix de la composition de départ pour la synthèse de  $Ti_3SiC_2$  s'appuie sur les travaux présentés dans le premier chapitre [1], [2] :  $1 Ti + 2 TiC + 1,2 Si + 0,2 Al$ . Pour la synthèse du composite, l'analyse de l'état de l'art a démontré l'intérêt d'utiliser le carbure de titane et le silicium comme précurseurs. Afin d'augmenter la fraction volumique finale en carbure de silicium, une poudre micronique de SiC –  $\beta$  est ajoutée à ces mélanges réactifs. Les caractéristiques de ces différentes poudres commerciales sont présentées dans **Tableau II-1**.

Poudre	Formule chimique	Taille ( $\mu\text{m}$ )			Pureté (% massique)	Référence commerciale
		D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>		
<b>Titane</b>	Ti	5,4	14,9	28,1	99	Strem Chemicals 93-2267
<b>Carbure de titane</b>	TiC	1,1	3,9	7,3	99	Strem Chemicals 93-2205
<b>Silicium</b>	Si	0,5	5,2	12,4	> 99	Strem Chemicals 93-1496
<b>Aluminium</b>	Al	8,1	18,6	35,5	99,7	Strem Chemicals 93-1344
<b>Carbure de silicium <math>\beta</math></b>	SiC - $\beta$	0,9	4,5	13,5	> 90	Strem Chemicals 14-7123

Tableau II-1 : Poudres des précurseurs utilisées pour l'élaboration par frittage.

### I.1.2. Caractérisations des poudres commerciales

Afin de vérifier la composition de ces poudres commerciales des analyses chimiques ont été réalisées par la technique ICP-AES (Thermo Scientific – ICAP 6500 Duo) par la société CREALINS pour les éléments métalliques et par analyse élémentaire à l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon pour le carbone et l'oxygène. Les résultats sont présentés dans le **Tableau II-2**. Il est constaté à travers ces analyses chimiques que ces poudres comportent des traces d'oxygène.

Poudres	Compositions (% massique)	Autres (W, Co, Ni)					
		Ti	Si	C	O	Al	
<b>Ti</b>	Expérimentale ( $\pm 1\%$ )	98,9	-	-	1,1	-	-
	Attendue	100	-	-	0	-	-
<b>TiC</b>	Expérimentale ( $\pm 1\%$ )	79	-	19	0,5	-	1,5
	Attendue	80	-	20	0	-	-
<b>Si</b>	Expérimentale ( $\pm 1\%$ )	-	99,4	-	0,6	-	0
	Attendue	-	100	-	0	-	-
<b>Al</b>	Expérimentale ( $\pm 1\%$ )	-	-	-	0,2	99,8	-
	Attendue	-	-	-	0	100	-
<b>SiC - <math>\beta</math></b>	Expérimentale ( $\pm 1\%$ )	-	69	29,8	1	-	0,2
	Attendue	-	70	30	0	-	-

Tableau II-2 : Composition des poudres commerciales utilisées au cours de ces travaux de thèse.

### I.1.3. Matières premières utilisées pour l'élaboration par sel fondu

La croissance d'une couche de  $Ti_3SiC_2$  sur des matériaux en SiC a été réalisée en bain de NaCl fondu par l'immersion d'une poudre de titane et des matériaux en SiC. Les poudres de titane et de SiC sont identiques à celles utilisées pour l'élaboration par frittage. Les premiers essais de faisabilité ont été réalisés sur des massifs de SiC fritté de  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ . Ensuite, des poudres de SiC de granulométries décroissantes ont été utilisées. Les caractéristiques de ces différents matériaux sont décrites dans le **Tableau II-3**.

Nom	Formule chimique	Etat	Pureté (% massique)	Référence
Titane	Ti	Poudre	99	Strem Chemicals 93-2267
Silicium	Si	Poudre	> 99	Strem Chemicals 93-1496
Chlorure de sodium	NaCl	Poudre	> 99	Alfa Aesar J21618-36
Carbure de silicium $\beta$	SiC - $\beta$	Fritté $5 \times 5 \times 5 \text{ (mm}^3\text{)}$	-	Mersen - Boostec
Carbure de silicium $\beta$	SiC - $\beta$	Poudre ( $250 \mu\text{m}$ )	99%	Aqua Lam
Carbure de silicium $\beta$	SiC - $\beta$	Poudre ( $10 \mu\text{m}$ )	> 99	Strem Chemicals 14-7123

*Tableau II-3 : Matières utilisées pour l'élaboration par sels fondus.*

### I.2. Mélange et broyage

La synthèse par frittage des composites visant différentes teneurs finales en SiC a été réalisée à partir de mélanges et du broyage à haute énergie des poudres présentées précédemment. Pour cela, ces poudres sont tout d'abord pesées puis introduites dans des jarres en zircone d'un volume de 50 mL avec des billes également en zircone d'un diamètre de  $500 \mu\text{m}$ . Le broyage des mélanges de poudres a été effectué avec de l'heptane comme solvant. Ce broyage est réalisé avec l'aide d'un broyeur à haute énergie EMAX (Verder – Retsch). Ce broyeur qui impose un mouvement au bol en formant des « 8 » permet une réduction très efficace et homogène de la taille des particules par impact et par frottement. Sur des temps courts (quelques minutes), des distributions granulométriques étroites et reproductibles sont obtenues.

Des cycles de pause doivent toutefois être prévus pour éviter une élévation de la température du bol au cours du broyage. Selon l'analyse bibliographique, l'oxygène est connu pour avoir une influence notable sur la réactivité durant la synthèse. Par conséquent, le contrôle de la taille des grains est primordial puisque la diminution de la granulométrie s'accompagne d'une croissance importante de la surface développée des poudres propice à l'oxydation. Une granulométrie fine favorise une vitesse de réaction rapide mais implique une surface spécifique importante qui tend à s'oxyder au contact de l'air ambiant. La quantité d'oxygène est limitée lorsque la granulométrie est de taille micronique mais elle est connue pour gêner la progression de la réaction de synthèse de la phase  $Ti_3SiC_2$ . Le choix s'est donc porté sur une granulométrie de l'ordre de quelques microns, avec un  $d_{90}$  compris entre 5 et 10  $\mu m$ . Les conditions de broyage sont donc fixées à une vitesse de 1500 tr/min pendant 5 min. Afin d'optimiser le broyage, les bols ne sont remplis qu'à 50% de leur volume tout en veillant à bien respecter les proportions suivantes : 10 mL d'heptane, 10 mL de billes (55g) et 5 mL de poudre. Ainsi, un mélange de poudre d'environ 20g est obtenu après chaque étape de broyage. Le mélange broyé est ensuite passé à travers un tamis de 20  $\mu m$  à l'aide d'éthanol afin d'extraire les éventuelles particules non broyées. La suspension est ensuite laissée sous sorbonne afin d'évaporer le solvant.

## II. Elaboration des matériaux

Lors de ces travaux de thèse, l'élaboration des composites a été réalisée selon deux voies différentes : la synthèse par frittage et synthèse à l'aide de sels fondus. Ces deux voies seront donc décrites dans la suite de ce chapitre.

### II.1. Elaboration par frittage

#### II.1.1. Elaboration par Spark Plasma Sintering

L'analyse de l'état de l'art a mis en évidence l'intérêt d'appliquer une charge sur l'avancement de la réaction. La technique Spark Plasma Sintering a donc été retenue pour l'élaboration des matériaux de cette thèse. Ce procédé combine l'application d'une charge uni-axiale et un courant électrique pulsé qui assure le chauffage. Ce mode de chauffage permet d'avoir des montées en température très rapides par le passage d'un courant de forte intensité dans l'outillage en graphite et à travers. Dans ce cas, le chauffage de l'échantillon est obtenu par effet Joule. Pour un matériau isolant, le courant électrique ne passe qu'à travers le moule et les pistons en graphite. L'échantillon est chauffé par conduction thermique [3]. Le dispositif SPS utilisé est celui dont dispose l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Il s'agit d'un modèle SPS – 511S (DR. SINTER LAB) dont une illustration est donnée sur la **Figure II-1-a**. Il possède une intensité maximale de 1000A, une charge

maximale de 5T et peut atteindre 2500°C. Il permet également de travailler sous différentes atmosphères : sous vide, sous argon ou sous azote. La taille maximale des échantillons est de 50 mm de diamètre.

Pour ces travaux de thèse, les moules utilisés permettent d'obtenir des échantillons d'une taille de 15 mm de diamètre. Une feuille de Papyex® de 0,2 mm d'épaisseur est introduite à l'intérieur du moule afin d'assurer une protection de celui-ci et une possible réutilisation du moule. Afin de limiter la propagation d'un potentiel liquide, des disques de mêmes diamètres sont découpés dans du Papyex® et placés entre la poudre et les pistons. Un schéma de l'assemblage du moule est donné sur **Figure II-1-b**. Enfin, les moules sont recouverts d'un feutre en carbone dans l'optique de limiter les pertes de chaleur et de protéger l'enceinte du rayonnement durant le chauffage.

La température est montée progressivement en trois étapes jusqu'à la température de palier notée  $T_{\text{palier}}$ . La première étape, en dessous du seuil de détection de la visée pyrométrique ( $T < 600^\circ\text{C}$ ), consiste en une élévation automatique de la température ambiante ( $T_{\text{ambiante}}$ ) à la température de seuil ( $T_{\text{seuil}}$ ) de détection à une vitesse de  $150^\circ\text{C}/\text{min}$ . Au-delà de  $600^\circ\text{C}$ , une lecture de la température par pyrométrie est possible. Puis, un palier d'une minute à  $600^\circ\text{C}$  est appliquée, stabilisant la température en cas de dépassement de la consigne. Enfin, la température augmente à une vitesse de  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la valeur de la  $T_{\text{palier}}$ . A la fin du palier, l'abaissement de  $T_{\text{palier}}$  à la limite de détection de la visée pyrométrique ( $600^\circ\text{C}$ ) est réalisé à une vitesse de  $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . En dessous de  $600^\circ\text{C}$ , le refroidissement n'est pas contrôlé. La pression est appliquée simultanément à la température. Dès le début du frittage, une force de contact de 3 kN est appliquée. Cette force est nécessaire pour assurer un contact suffisant entre les éléments de la colonne afin d'avoir un circuit électrique fermé et d'éviter les arcs électriques. La pression est élevée linéairement dès que la  $T_{\text{palier}}$  est atteinte à une vitesse de  $2 \text{ kN}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à atteindre une valeur de 8,8 kN (50 MPa). Le but est de laisser le temps à la réaction de se produire et de limiter les pertes liquides par éjection hors moule. La pression est relâchée linéairement, toujours à une vitesse de  $2 \text{ kN}\cdot\text{min}^{-1}$ , deux minutes après que la température ait atteint  $600^\circ\text{C}$ , afin de limiter la fissuration au refroidissement. Durant ces essais, l'acquisition d'un certain nombre de paramètres tels que la température, la pression dans la chambre, la charge appliquée, la distance entre les pistons est effectuée. Afin de mettre en évidence l'influence de la charge appliquée durant les essais par SPS sur les pertes en silicium liquide et donc sur la réaction et la densification, des essais de synthèse ont été menés à l'aide d'un four paramétré de façon identique au dispositif SPS sans qu'aucune charge mécanique ne soit appliquée. Ce système permet donc la réalisation de frittages naturels sous cycles thermiques rapides.

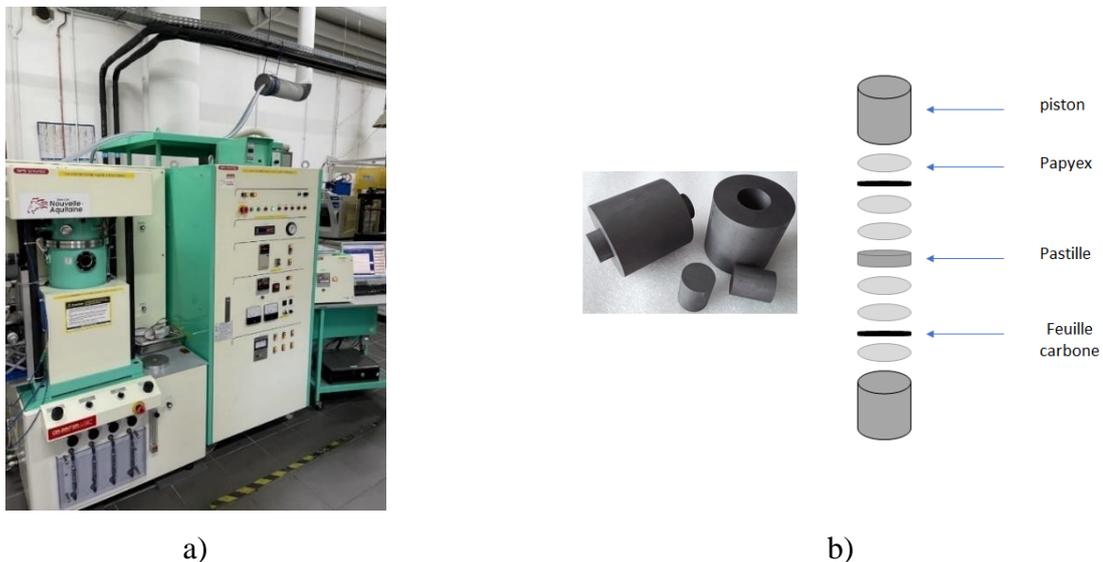


Figure II-1 : a) Dispositif SPS de l'ICMCB et b) montage d'un moule assemblé.

### II.1.2. Elaboration par frittage naturel

Afin de réaliser des élaborations par frittage naturel, des traitements thermiques ont été menés à l'aide du banc de mouillage dont dispose le LCTS. Ce moyen est constitué d'un four inductif à parois froides comportant deux hublots permettant d'un côté la visée pyrométrique pour le contrôle de la température (Ircon MODLINE 5) et de l'autre, la capture d'images. Le chauffage est obtenu grâce à un générateur haute fréquence d'une puissance de 12 kW (Five Celes MP 3) dont la régulation est assurée par un contrôleur Eurotherm. Les traitements thermiques sont réalisés sous pompage dynamique (ordre de grandeur du vide :  $10^{-3}$  mbar) ou sous balayage d'argon avec une température maximale de 1500°C. Une illustration de ce dispositif est donnée sur la **Figure II-2**.



Figure II-2 : Banc de mouillage du LCTS, utilisé pour les essais de frittage naturel.

Pour ces essais, une pastille issue du mélange de poudres est préparée par pressage uni-axial à froid (100 Bar). Les pastilles obtenues ont une épaisseur d'environ 3 mm pour un diamètre de 13 mm. L'échantillon est placé dans un suscepteur en carbone qui fait office de porte-échantillon préalablement recouvert de Papyex®. Ce montage est alors placé au centre de la bobine d'induction

pour le chauffage. Les rampes de montée et de descente sont fixées à  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et les essais sont réalisés sous argon afin de limiter la présence d'oxygène dans le four (Alphagaz2, AirLiquid). La température et la durée de palier sont des paramètres étudiés dont l'influence sera présentée en détails dans les chapitres suivants.

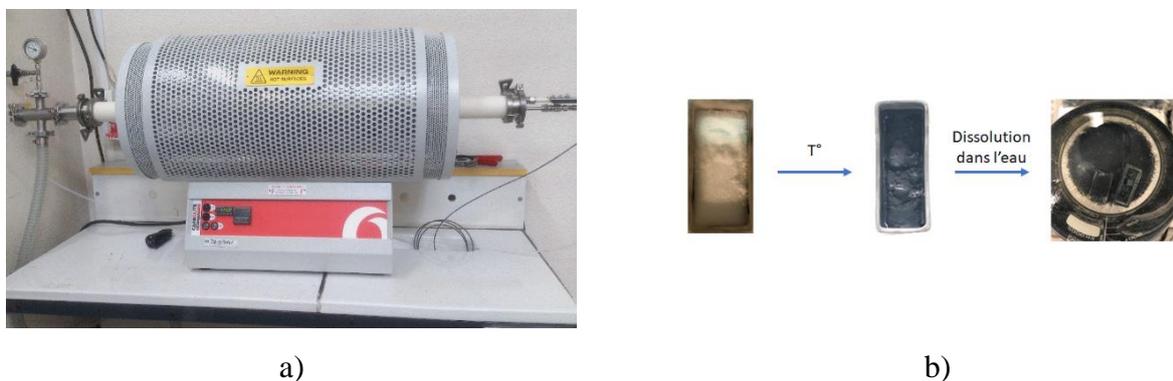
## II.2. Croissance de dépôt par bain de sel fondu

Le frittage de matériaux en SiC ou riches en SiC à des températures relativement basses comme  $1500^{\circ}\text{C}$  est reconnu pour être difficile voire impossible. C'est pourquoi il est envisagé dans ce travail de produire et de fritter des poudres de SiC revêtues de la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  à l'aide de bains de sels fondus. Dans le but d'en appréhender la faisabilité et le mécanisme réactionnel, les premiers essais ont été réalisés sur des substrats de SiC fritté en tant que matériau modèle. Des plaques de SiC de  $25 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$  sont découpées en morceaux de  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ . Une poudre de titane est également utilisée afin de réagir avec le SiC pour former une couche de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  selon l'**Equation II-1**. La quantité de sel est ajustée de façon à ce que ce sel fondu puisse recouvrir entièrement le carbure de silicium et favoriser la synthèse sur chaque face du substrat. Pour un creuset en alumine (Sceram Ceramics, 99,7% de pureté) de dimension  $50 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ , la quantité de NaCl nécessaire est de 6,27g.



*Équation II-1*

Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four Carbolite Gero (Verder) (**Figure II-3-a**) contenant un tube d'alumine positionné horizontalement sous un flux continu ( $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) d'argon pur (Alphagaz2, AirLiquid).



*Figure II-3 : a) Illustration du four utilisé pour l'élaboration de dépôt de phase MAX sur des substrats de SiC et b) évolution du creuset en fonction des différentes étapes : avant chauffage / après chauffage / durant la dissolution du sel.*

Les rampes de montée et de descente en températures sont fixées à  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Un palier est appliqué dont la température et la durée sont des paramètres étudiés. Une pastille de titane est placée en amont du creuset en tant que getter afin de capter les susceptibles traces d'oxygène présentes dans le gaz. Une fois le cycle thermique achevé, le creuset est placé dans un bain d'eau chauffée entre  $75$  et  $90^{\circ}\text{C}$

afin de dissoudre le sel et extraire l'échantillon. La poudre restante est récupérée par filtration. Ces étapes sont illustrées sur la **Figure II-3-b**.

### III. Essais de tenue à l'oxydation et à la corrosion à haute température

Le comportement sous atmosphère oxydante ou corrosive des différents matériaux produits lors de ces travaux est une caractéristique déterminante en vue de leur utilisation. La porosité est connue pour influencer négativement les résistances à l'oxydation et à la corrosion. Seuls les échantillons élaborés par frittage SPS ont été testés puisqu'ils sont les plus denses. Les pastilles frittées d'un diamètre de 15mm sont découpées en 9 petits morceaux pour disposer d'un nombre suffisant d'échantillons de dimensions adaptées pour mener ces essais. Les pastilles sont, au préalable aux essais, polies jusqu'au micromètre afin de limiter l'effet de la rugosité. La surface de ces échantillons est mesurée précisément à l'aide d'un microscope optique VHX 5000 de marque Keyence. Pour cela, la surface totale est obtenue par la somme des surfaces de chaque face de l'échantillon. Afin de mesurer les évolutions aux premiers temps, une partie des essais d'oxydation et de corrosion sont réalisés par thermogravimétrie (ATG) pour une durée de 20 heures au palier de température. Les limitations techniques de l'appareil ne permettent pas d'effectuer des paliers de plus longues durées. Afin d'identifier un possible effet de stabilisation, des essais de 20 à 100 heures sont effectués dans un four tubulaire avec une pesée avant et après les tests.

#### III.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Comme expliqué dans le chapitre bibliographique, la définition des équations cinétiques d'oxydation est essentielle. Pour cela, des mesures ATG sont réalisées afin de suivre l'évolution de la prise de masse au cours du temps. L'analyse de ces mesures sera détaillée dans le chapitre IV.

##### III.1.1. Tenue à l'oxydation

L'appareil utilisé au LCTS est un TAG2400 (Setaram). Il est équipé de deux fours symétriques. Chacun de ces fours est composé d'une chambre d'analyse et d'une chambre de protection. L'échantillon est pesé puis placé dans un creuset en alumine. Les rampes de montée et de descente en température sont fixées à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et sont réalisées sous balayage d'argon. Le changement de gaz est effectué seulement à la température de palier dont la durée est fixée à 20h ou 72h. Un mélange de dioxygène et de diazote est introduit avec les pressions partielles suivantes :  $P_{\text{O}_2} = 20 \text{ kPa}$  et  $P_{\text{N}_2} = 80 \text{ kPa}$ . Après 20h, le basculement d'un mélange d'air sec à l'argon est effectué.

Les essais avec ce moyen sont réalisés à 1100 ou 1200°C.

### III.1.2. Tenue à la corrosion

Les essais sous air humide ont été réalisés dans un four ATG Setsys 1600 (Setaram). L'échantillon est pesé puis introduit dans un creuset en alumine et placé dans le dispositif. Le four est équipé d'une balance, ce qui permet de suivre l'évolution de la masse au cours du temps à l'aide du logiciel Setsoft. Un bain thermostaté relié au four est chauffé à la température de 33°C afin d'obtenir une pression de vapeur d'eau de  $P_{H_2O} = 5$  kPa. L'eau est saturée par un mélange gazeux de dioxygène et diazote contrôlé par des débitmètres. Dans ces conditions, le mélange air/eau introduit est constitué de 5 kPa de vapeur d'eau, 19 kPa de dioxygène et 76 kPa de diazote. La montée en température est effectuée en 4 étapes. Premièrement, un isotherme à 20°C durant 5 minutes puis une rampe de montée de 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 100°C et enfin un second isotherme à cette température durant 10 minutes sont réalisés afin de stabiliser la température du four à cette température. La montée jusqu'à la température de palier ( $T_{palier}$ ) est effectuée avec une consigne de 10°C.min<sup>-1</sup>. Toutes ces étapes sont réalisées sous argon. Le basculement sous air humide est réalisé 20 minutes après que la  $T_{palier}$  soit atteinte afin que celle-ci soit stabilisée. Le basculement sous argon est effectué 20 minutes avant la fin du palier. La rampe de descente en température est fixée à 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température ambiante. L'échantillon est récupéré et pesé dans le but de déterminer le bilan massique.

### III.2. Four tubulaire

Afin d'effectuer des tests au-delà de 1200°C, des traitements sont réalisés dans un four HTRH 16 (Carbolite Gero) dédié aux essais d'oxydation/corrosion. Les rampes de montée et descentes sont fixées à 2,5°C.min<sup>-1</sup> sous argon. La température de palier est comprise entre 1100°C et 1500°C pour des durées de 20, 50 et 100 heures. L'atmosphère au sein du tube est composée d'un mélange de O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> à la pression atmosphérique. A la différence du four ATG, il est possible ici de réaliser simultanément des tests d'oxydation sur plusieurs échantillons. Les échantillons sont placés sur une plaque en alumine de dimension 50x25x4 mm<sup>3</sup> et espacés d'au moins 1cm. Les échantillons sont pesés avant et après essai.

## IV. Techniques de caractérisation

### IV.1. Caractérisations physiques

#### IV.1.1. Granulométrie

La granulométrie LASER est une technique d'analyse qui permet de déterminer la distribution des tailles de particules d'une poudre en suspension. Ces analyses sont réalisées sur les poudres

commerciales afin de vérifier les informations données par les fournisseurs. Elles sont également effectuées après l'étape de broyage afin de contrôler la granulométrie du mélange de poudres après broyage. Un granulomètre Analysette 22 nanotec plus (Fritsch) est disponible au LCTS. La plage de mesure est comprise entre 0,01 et 2000  $\mu\text{m}$ . Lorsque la taille des poudres est supérieure à 0,1  $\mu\text{m}$ , la théorie de Fraunhofer est utilisée. Elle est basée sur l'exploitation de la mesure d'intensité du rayonnement LASER diffracté par les particules et des angles de diffraction. Pour une taille de poudre inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$ , la théorie de Mie est appliquée. Celle-ci est basée sur des calculs prenant en compte l'indice de réfraction des composés analysés. Les poudres commerciales et broyées ayant toutes une taille moyenne supérieure au micron, la première méthode décrite est appliquée. Pour ces analyses, les poudres sont dispersées dans de l'eau puis elles sont passées à la sonotrode pendant 5 minutes à 30 % de puissance avec 3 secondes d'ultrasons et 2 secondes de pause. Ce traitement permet de désagglomérer les possibles clusters présents dans la suspension. La mesure est réalisée 5 fois afin d'obtenir des données fiables.

#### IV.1.2. Porosimétrie

La porosité ouverte est une caractéristique importante pour les échantillons obtenus par frittage. Elle est déterminée par pesée hydrostatique qui est basée sur le principe de la poussée d'Archimède. Les échantillons sont tout d'abord pesés à sec, notée  $m_{\text{sec}}$  pour masse sèche. Les échantillons sont ensuite introduits dans un bécher d'eau et mis sous vide dans un dessiccateur pour une nuit. Cette étape est importante afin que l'eau puisse pénétrer les pores des échantillons d'où l'application sous vide durant un temps assez long. Les échantillons sont pesés cinq fois avec précaution afin de ne pas les extraire hors de l'eau. La moyenne de ces cinq relevés est notée  $m_{\text{imm}}$ . Suite à cela, l'échantillon est sorti du bécher puis séché sur un papier humide afin de conserver l'eau dans l'échantillon. Puis il est à nouveau pesé sur la partie supérieure du dispositif pour avoir la valeur de la masse totale, notée  $m_{\text{tot}}$ . La combinaison de ces trois masses différentes permet de remonter jusqu'aux valeurs de la porosité ouverte ( $P_o$ ), de la densité vraie ( $d_v$ ) et de la densité apparente  $d_{\text{app}}$  dont les équations sont données ci-dessous :

$$P_o = \frac{m_{\text{tot}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{tot}} - m_{\text{im}}} \quad \text{Équation II-2}$$

$$d_v = \frac{m_{\text{sec}}}{m_{\text{sec}} - m_{\text{im}}} \quad \text{Équation II-3}$$

$$d_{\text{app}} = \frac{m_{\text{sec}}}{m_{\text{tot}} - m_{\text{im}}} \quad \text{Équation II-4}$$

## IV.2. Caractérisations microstructurales

### IV.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX permet d'identifier les différentes phases cristallines présentes au sein des matériaux synthétisés. La pureté des poudres est aussi contrôlée par cette technique. L'équipement utilisé au LCTS est un diffractomètre D8 Advance (Bruker). Cet appareil est équipé d'une anticathode en cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) et les acquisitions sont réalisées en configuration de type Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ). Pour les mesures sur des matériaux massifs (pastilles, dépôts sur massif de SiC), la plage angulaire de mesure est  $10 - 80^\circ$  avec un pas  $0,019^\circ$  et un temps par pas variant de 0,9. Une fente variable dépendant de la taille de l'échantillon comprise entre 4 et 20 mm est utilisée. Pour les mesures sur poudres, une fente fixe de  $0,6^\circ$  est utilisée avec un pas de  $0,009^\circ$  et un temps d'analyse de 0,3 seconde par pas. La plage angulaire est également de  $10-80^\circ$ . Les diffractogrammes sont traités à l'aide du logiciel EVA (Bruker) qui permet d'identifier les différentes phases cristallines présente dans les matériaux. Pour cela, le logiciel repose sur la base de données PDF 4+ de ICDD (International Center for Diffraction Data). Les fiches utilisées sont listées dans le **Tableau II-4**.

Phase	Fiche PDF
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	04-001-6420
SiC – $\beta$ (poudre)	04-010-5698
SiC – $\alpha$ (frittés Boostec)	00-049-1428
SiC – $\alpha$ (poudre 200 $\mu\text{m}$ )	00-049-1428
TiC <sub>0,96</sub>	04-003-3780
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	00-029-1362
TiSi <sub>2</sub>	00-035-0785
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	01-075-1864

*Tableau II-4 : Liste des fiches PDF utilisées au cours de ces travaux de thèse.*

### IV.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage environnemental MEB<sub>e</sub> Quanta FEI 400 FEG permet d'obtenir des images haute résolution et à fort grandissement des matériaux. Les images en électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie des matériaux et les images en électrons rétrodiffusés révèlent par contraste chimique (contraste selon le numéro atomique Z) les différentes phases d'un échantillon. L'observation des sections transverses est réalisée au MEB, une préparation des échantillons est donc nécessaire. Tout d'abord, ces derniers sont pré-enrobés à l'aide d'une résine soluble dans l'acétone (KM BACK, Presi) afin de limiter la dégradation durant la

découpe réalisée à l'aide d'une tronçonneuse Isomet 5000 (Buehler). Après dissolution de la résine dans l'acétone, seule une moitié de l'échantillon est enrobée dans de la résine époxy. Ensuite, une étape de polissage jusqu'au micron est réalisée à l'aide d'une polisseuse automatique à pistons Tegrapol (Struers). Une fiche couche d'or – palladium est déposée en surface des échantillons enrobés et polis dans le but de faciliter l'évacuation des électrons durant l'examen au MEB. La détection du titane nécessite de fixer la tension d'accélération à 10 kV. Le MEB est équipé d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopie, spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) relié au logiciel AZtec. Ce détecteur permet de réaliser des analyses élémentaires par pointés ou par cartographie. Ces analyses servent à identifier les phases présentes au sein des matériaux à partir de mesures de composition. La résolution spatiale des analyses est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Les éléments légers présents en faible teneur (comme par exemple l'oxygène ou le carbone) sont difficilement détectables par cette méthode. Pour cela, des analyses par microsonde ou sonde de Castaing (WDS) sont également réalisées afin d'obtenir des compositions plus précises comparées à celle obtenues en EDS. Ces analyses WDS sont réalisées au centre de micro-caractérisation Raimond Castaing à Toulouse à l'aide d'un spectromètre EPMA Cameca SXFive.

Avec l'introduction de poudres de carbure de silicium dans les mélanges réactifs, les affinements Rietveld sont difficilement applicables car les pics de plusieurs phases se superposent sur les diffractogrammes. Afin de déterminer les proportions des phases présentes dans les matériaux synthétisés, la solution retenue consiste à effectuer des traitements d'images sur les micrographies d'électrons rétrodiffusés. Le contraste chimique permet en effet de distinguer les différentes phases. Il est alors possible à l'aide des dosages d'identifier les teintes de chaque phase. Le logiciel Image Analysis System (ImageJ) [4] est alors utilisé pour isoler les grains de chaque phase et lui attribuer une couleur. Cette méthode permet de déterminer les pourcentages surfaciques de ces phases.

#### IV.2.3. Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'EBSD (Electron Backscattered Diffraction) ou diffraction d'électrons rétrodiffusés est une technique d'analyse cristallographique locale basée sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Elle permet de relier la cristallographie à la microstructure de l'échantillon. L'EBSD peut être utilisée pour analyser la morphologie et la taille des grains d'un matériau. Elle permet également de cartographier une orientation cristalline, et d'identifier les phases. L'EBSD est employé pour cartographier les phases et observer la présence d'une éventuelle orientation cristalline préférentielle. Les clichés EBSD permettent également de déterminer le taux de porosité dans les échantillons (par analyse d'image). Les analyses ont été réalisées au Centre de Micro-caractérisation Raymond Castaing à Toulouse. L'appareil utilisé est une caméra Symmetry S2

(Oxford Instruments), équipé de 5 détecteurs FSD, permettant de traiter jusqu'à 4000 clichés par seconde. Il est implanté sur un MEB FEG JEOL JSM 7100F. Les observations sont réalisées à 20kV, 20 nA, une distance de travail de 15 mm avec un grossissement x1500. Ceci avec un mode « speed 1 » et un pas de 0,1  $\mu\text{m}$ .

### IV.2.4. Spectroscopie d'émission optique à décharge luminecente (GDOES)

La Spectroscopie de Décharge Luminescente (GDOES pour Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) est une technique d'analyse des solides rapide et fiable. Elle permet d'obtenir des informations sur les concentrations élémentaires en fonction de la profondeur d'analyse dans l'échantillon. Elle permet de caractériser des couches et des interfaces depuis l'extrême surface jusqu'à une épaisseur de plus de 150 microns avec une résolution en profondeur allant jusqu'au nanomètre. Outre ces caractéristiques, elle fait également partie des rares techniques à être susceptibles d'analyser les éléments légers tels que C, N, O et H dans les solides. Le principe de cette technique repose sur l'initiation d'une décharge électrique par l'application d'une tension DC ou RF. La pulvérisation cathodique permet le transfert des atomes de la surface de l'échantillon vers le plasma où ils seront excités par collisions. Les photons caractéristiques émis lors de leur désexcitation seront détectés et analysés par un spectromètre. Les analyses sont réalisées à la PLAtforme de CARactérisation physico-chimique des MATériaux (PLACAMAT) de Pessac sur l'appareil GD-Profiler 2 (Horiba). Les mesures sont effectuées dans un plasma de gaz d'argon d'une pression de 900 Pa et une pulvérisation d'une durée de 300 secondes. Un profilomètre mécanique est utilisé pour suivre la profondeur du cratère d'un diamètre de 4 mm. L'intensité optique est convertie en pourcentage atomique à l'aide de calibration réalisée sur des matrices de carbure de silicium et de titane.

## V. Modélisation thermodynamique

### V.1. Généralités sur la méthode CALPHAD

La méthode "CALPHAD" (CALculation of PHase Diagrams), est une méthode de modélisation et de calcul thermodynamique de l'équilibre d'un système chimique donné. Cette méthode repose sur une description mathématique de l'enthalpie libre notée  $G$  de chacune des phases et des espèces les constituants. Elle permet la détermination par le calcul des états stables et métastables [5], [6]. Ces calculs reposent sur des fonctions  $G$  qui décrivent la dépendance de ces grandeurs en fonction de la température, de la pression et de la composition chimique. La description progressive des corps purs

[7] jusqu'aux systèmes plus complexes (composés définis, solutions ordonnées, composés non stœchiométriques), permet d'extrapoler et de prédire de façon pertinentes les équilibres de systèmes pour lesquels les bases de données complètes n'existent pas toujours.

L'enthalpie libre est une grandeur relative qui est par conséquent toujours définie par rapport à un état de référence (nommé SER pour Standard Element Reference). Cet état de référence est la phase cristalline stable dans les conditions fixées usuellement à  $T = 298,15 \text{ K}$  et  $P = 10^5 \text{ Pa}$ . Les bases de données expriment la différence  $G(T) - H^{SER}(298\text{K})$  sous forme polynomiale pour chacun des constituants et pour chaque phase. Afin de comprendre d'où provient ce polynôme, il est nécessaire d'introduire un paramètre très important qui est utilisé pour la modélisation thermodynamique : la capacité calorifique molaire à pression constante. Cette donnée expérimentale notée  $C_p$ , exprime la quantité de chaleur à fournir à un système pour élever sa température de 1 Kelvin (K). Son expression est déterminée par la relation de Maier-Kelly (**Equation II-5**).

$$C_p(T) = c + dT + eT^2 + fT^{-2}$$

*Équation II-5*

Par intégration du  $C_p$  en fonction de la température, l'équation précédente devient (**Equation II-6**) :

$$\int_{298}^T C_p dT = H(T) - H^{SER}(298) = a + cT + \frac{1}{2} dT^2 + \frac{1}{3} eT^3 - fT^{-1}$$

*Équation II-6*

Et par intégration du  $C_p/T$  (**Equation II-7**) :

$$\int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = S(T) - S^{SER}(298) = b + c \ln(T) + dT + \frac{1}{2} eT^2 - \frac{1}{2} fT^{-2}$$

*Équation II-7*

Or (**Equation II-8**) :

$$\int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

*Équation II-8*

Ainsi, l'expression de  $G$  devient après simplification (**Equation II-9**) :

$$G(T) - H^{SER}(298) = A + BT + CT \ln(T) + \sum_i D_i T^i$$

*Équation II-9*

Avec :

$C_p$  : Capacité calorifique ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$G$  : Enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs (J)

$H$  : Enthalpie (J)

$S$  : Entropie ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

T : Température (K)

a,b,c,A,B,C ... : Constantes de l'expression polynomiale de l'enthalpie libre

Cette expression est valable pour les corps purs. Pour les composés définis, la composition est connue et fixe. L'expression de l'enthalpie libre peut être décrite de manière similaire à celle d'un corps pur si l'évolution du  $C_p(T)$  est connue (**Equation II-10**) :

$$G^{comp}(T) - \sum_i x_i H_i^{SER} \text{ (298)} = A + BT + CT \ln(T) + \sum_i D_i T^i$$

*Équation II-10*

Pour les solutions solides désordonnées et les liquides, l'expression de l'enthalpie libre est plus complexe. Trois contributions sont prises en compte : le premier terme correspond à l'énergie de Gibbs de référence notée  $^{ref}G^\phi$ , le deuxième terme correspond à l'énergie de Gibbs de mélange idéal notée  $^{id}G^\phi$  et le troisième terme correspond à l'enthalpie libre d'excès notée  $^{ex}G^\phi$  (**Equation II-11**).

$$G^\phi - \sum_i x_i H_i^{SER} \text{ (298)} = ^{ref}G^\phi + ^{id}G^\phi + ^{ex}G^\phi$$

*Équation II-11*

Le terme  $^{ref}G^\phi$  s'exprime comme la somme des enthalpies libres des constituants purs dans la phase considérée pondérées par la fraction molaire des constituants (**Equation II-12**). Cette expression est similaire à celle déterminée pour le composé défini mais présente deux différences majeures :

- Pour un composé défini, la composition est fixe. Dans le cas d'une solution désordonnée la composition varie et elle est définie pour toute valeur de  $x$  entre les deux constituants A et B
- Pour un composé défini, l'enthalpie de référence des constituants est  $G_i^{SER}$ . Dans le cas d'une solution désordonnée, l'enthalpie de référence des constituants est  $G_i^\phi$ .

$$^{ref}G_{A-B}^\phi = \sum_i x_i (G_i^\phi(T) - H_i^{SER} \text{ (298)})$$

*Équation II-12*

Le terme  $^{id}G^\phi$  décrit un mélange idéal dans lequel une distribution aléatoire des constituants s'opère dans la phase. Cela signifie que les énergies d'interaction entre constituants A-A, B-B et A-B sont identiques. Ce terme ne dépend que de la température et de la composition du mélange (**Equation II-13**).

$$^{id}G_{A-B}^\phi = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

*Équation II-13*

Le terme  $^{ex}G^\phi$  (**Equation II-14**) exprime l'écart à l'idéalité du fait que les énergies d'interactions citées précédemment sont en réalité différentes. Les termes d'interaction notés  ${}^nL_{A,B}$  dépendent de la

température et sont décrits par des fonctions dont il peut être nécessaire d'utiliser plusieurs ordres  $n$  d'interaction afin que la contribution d'excès de mélange puisse être décrite correctement.

$${}^{ex}G_{A-B}^{\varphi} = x_a x_b \sum_n {}^n L_{A,B} (x_a - x_B)^n$$

Équation II-14

Ces travaux de thèse se sont appuyés sur les données disponibles dans la littérature afin de réaliser des calculs thermodynamiques à l'aide du logiciel ThermoCalc et de son module de commande TC-Python qui permet le pilotage des calculs à travers un codage Python [8].

## V.2. Données thermodynamiques de la littérature

Afin de réaliser les calculs thermodynamiques utiles à ce travail de thèse, il est important qu'un polynôme soit défini pour chaque phase voire pour chaque espèce d'une phase (liquide, gaz) des systèmes considérés. Ces polynômes sont ensuite compilés dans une base de données qui est utilisée par le logiciel ThermoCalc pour réaliser les calculs d'équilibre chimique. Pour ces travaux, les bases utilisées ont été construites à partir des modèles des  $G$  de chacune des phases et des termes d'excès ( $L^n$ ) pour les solutions liquides et solides décrites dans la littérature. Un important travail a été réalisé durant les premiers mois de thèse afin de construire les bases de données utilisées tout au long de cette thèse. Les différentes phases prises en compte pour les calculs sont résumées dans l'**Annexe 1** : Liste des phases prises en compte pour les calculs thermodynamiques.

La synthèse de la phase  $Ti_3SiC_2$  et des composites  $SiC/Ti_3SiC_2$  repose sur le système ternaire  $Ti - Si - C$  dont la modélisation thermodynamique a été décrite par *Du et al.* [9]. Les diagrammes calculés à  $1200^\circ C$  et  $1500^\circ C$  à partir de ces données sont représentés sur la **Figure II-4**.

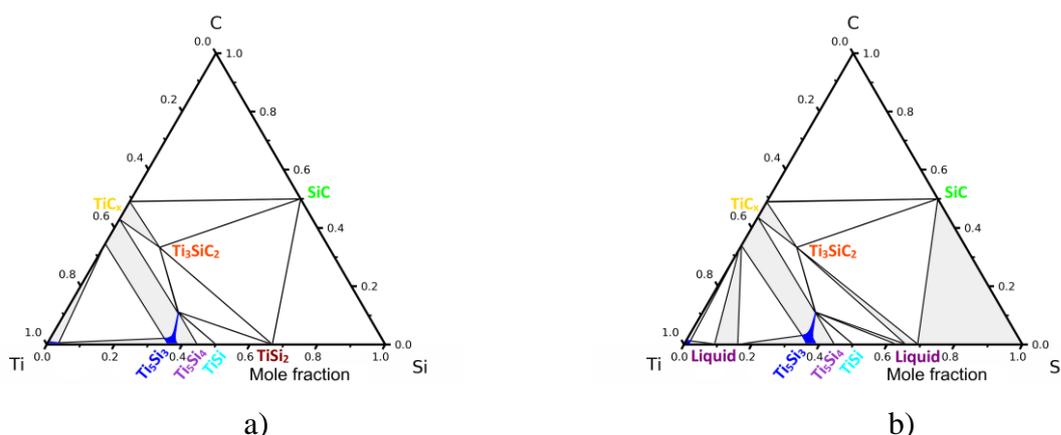


Figure II-4 : Diagrammes de phases du système  $Ti - Si - C$  calculés avec ThermoCalc à : a)  $1200^\circ C$  et b)  $1500^\circ C$ . [5,6].

Ces calculs mettent en évidence l'équilibre thermodynamique entre  $SiC$  et  $Ti_3SiC_2$  à ces deux températures. La différence majeure entre ces deux diagrammes est la présence de  $TiSi_2$  à  $1200^\circ C$  et

la formation à 1500°C d'un liquide binaire riche en silicium. Le carbure de titane bien que généralement noté TiC, n'est pas un composé défini mais une solution solide avec un déficit en carbone (**Figure II-5**). C'est pour cette raison que dans la suite du manuscrit, le carbure de titane sera noté  $TiC_x$  avec  $0,47 \leq x \leq 0,99$  [10].

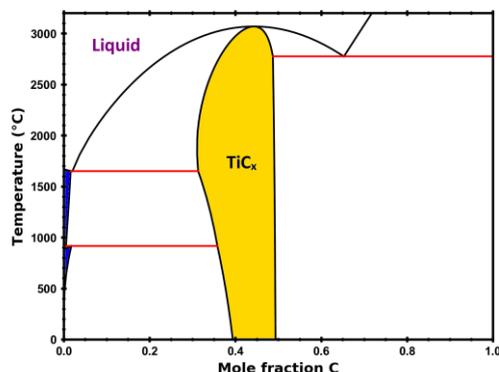


Figure II-5 : Diagramme binaire Ti-C calculé avec Thermocalc.

Il a été mis en évidence dans la littérature que l'introduction d'aluminium dans la composition de départ facilite grandement la synthèse de la phase  $Ti_3SiC_2$ . Les phases des systèmes Al – Si – C, Ti – Al – C et Ti – Si – Al sont donc introduites au sein de la base de données utilisée pour les calculs d'équilibre [11]–[14].

La présence de l'oxygène au sein des poudres de départ et lors des essais d'oxydation a été prise en compte aux sein des données thermodynamiques par l'introduction des systèmes Ti – C – O, Ti – Al – O et Si-O [15], [16]. Les données du National Institut Of Standards and Technology (NIST) sont utilisées pour les espèces gazeuses considérées dans les systèmes étudiés. Ces données incluent la présence des espèces comportant l'oxygène, l'azote et l'hydrogène. [17].

Cette base de données est donc une étape primordiale pour l'efficacité des modélisations réalisées durant toute la période de la thèse. Elle pourra également être utilisée pour simuler les phénomènes d'oxydation / corrosion.

Plusieurs informations peuvent être obtenues à l'aide de ces calculs thermodynamiques, par exemple :

- Diagrammes de phases binaire et ternaire des systèmes étudiés
- Les forces motrices de formation des différentes phases présentent dans les systèmes peuvent également être obtenues. La forme motrice de formation d'une phase est le gap entre l'enthalpie calculée pour un équilibre lorsque cette phase est prise en compte et lorsqu'elle n'est pas prise en compte. Un gap important indique que la présence de cette phase stabilise fortement le système.
- Evolutions des fractions volumiques des produits de réaction en fonction de la température ou du nombre de mole de l'un des réactifs

- Evolution des pressions partielles des espèces gazeuses produites durant une réaction en fonction de la température ou du nombre de mole de l'un des réactifs
- Evolution des pertes massiques gazeuse durant une réaction en fonction de la température ou du nombre de mole de l'un des réactifs

## VI. Conclusion

Les prochains chapitres portent sur les essais expérimentaux de synthèse et de tenue environnementale à chaud. Ainsi, les matériaux composites avec différentes teneurs en SiC (0, 23, 50, 60 et 70% vol) sont obtenus par frittage selon deux techniques qui diffèrent par le fait que l'une implique une charge mécanique tandis que l'autre permet un frittage naturel. Les résultats obtenus sont décrits dans le chapitre III. Le comportement en conditions d'oxydation/corrosion de ces composites sera décrit au cours du chapitre IV. Les résultats des essais d'élaboration de matériaux en SiC par traitement en bain de sels fondu sont décrits dans le chapitre V.

## Bibliographie du Chapitre II

- [1] A. Pourebrahim, H. Baharvandi, H. Foratirad, and N. Ehsani, "Effect of aluminum addition on the densification behavior and mechanical properties of synthesized high-purity nano-laminated  $Ti_3SiC_2$  through spark plasma sintering", *J. Alloys Compd.*, vol. 730, pp. 408–416, 2018.
- [2] A. Pourebrahim, H. Baharvandi, H. Foratirad, and N. Ehsani, "Low temperature synthesis of high-purity  $Ti_3SiC_2$  via additional Si through spark plasma sintering", *J. Alloys Compd.*, vol. 789, pp. 313–322, 2019.
- [3] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, "Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments", *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 830–849, 2014.
- [4] N. Saunders and A. P. Miodownik, "CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide". Elsevier, 1998.
- [4] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012.
- [5] N. Saunders and A. P. Miodownik, "CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide". Elsevier, 1998.
- [6] P. J. Spencer, "A brief history of CALPHAD", *Calphad*, vol. 32, no. 1, pp. 1–8, 2008.
- [7] A. T. Dinsdale, "SGTE data for pure elements", *Calphad*, vol. 15, no. 4, pp. 317–425, 1991.
- [8] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, and B. Sundman, "Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science," *Calphad*, vol. 26, no. 2, pp. 273–312, 2002.
- [9] Y. Du, J. C. Schuster, H. J. Seifert, and F. Aldinger, "Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium–silicon–carbon system", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 1, pp. 197–203, 2000.
- [10] H. J. Seifert, H. L. Lukas, and G. Petzow, "Thermodynamic optimization of the Ti-C system", *J. Phase Equilibria*, vol. 17, no. 1, pp. 24–35, 1996.
- [11] J. Gröbner, H. L. Lukas, and F. Aldinger, "Thermodynamic calculation of the ternary system Al-Si-C", *Calphad*, vol. 20, no. 2, pp. 247–254, 1996.
- [12] V. T. Witusiewicz, B. Hallstedt, A. A. Bondar, U. Hecht, S. V. Slepsov, and T. Ya. Velikanova, "Thermodynamic description of the Al–C–Ti system", *J. Alloys Compd.*, vol. 623, pp. 480–496, 2015.
- [13] Y. Li, Q.F. Gu, Q. Luo, Y. Pang, L.C. Kuo, C.C. Xun, L. Wangae, Q. Li, "Thermodynamic investigation on phase formation in the Al–Si rich region of Al–Si–Ti system", *Mater. Des.*, vol. 102, pp. 78–90, 2016.
- [14] M. Ilatovskaia, G. Savinykh, and O. Fabrichnaya, "Thermodynamic description of the Ti-Al-O system based on experimental data", *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 38, no. 3, pp. 175–184, 2017.
- [15] Z. Cao, W. Xie, I.H. Jung, G. Du, and Z. Qiao, "Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the Ti-C-O System and Its Applications to Carbothermic  $TiO_2$  Reduction Process", *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 46, no. 4, pp. 1782–1801, 2015.
- [16] S. M. Schnurre, J. Gröbner, and R. Schmid-Fetzer, "Thermodynamics and phase stability in the Si–O system", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 336, no. 1, pp. 1–25, 2004.
- [17] P. J. Linstrom and W. G. Mallard, "The NIST Chemistry WebBook: A chemical data resource on the internet", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 5, pp. 1059–1063, 2001.



# Chapitre III : Elaboration des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> par frittage réactif

## Table des matières du Chapitre III

Figure III-1 : Diagrammes de phases calculés du système Ti-Si-C [1] à : a) 1200°C et b) 1500°C. Les deux voies de synthèse sont indiquées par des traits pointillés oranges et bleus. ....	101
Figure III-2 : Distribution granulométrique de la poudre issue du mélange 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al après broyage. ....	102
Figure III-3 : Evolution de la perte massique en fonction de la température des échantillons issus de la composition 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al obtenus par frittage naturel. ....	103
Figure III-4 : Evolution de la température, du déplacement des pistons et de la pression gazeuse au cours du temps des essais SPS avec la composition 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al réalisés à : a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C et d) 1500°C. ....	104
Figure III-5: Evolution de la porosité ouverte des échantillons issus de la composition 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al obtenus entre 1200°C et 1500°C avec et sans charge. ....	105
Figure III-6 : DRX des échantillons issus de la composition 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al synthétisés entre 1200°C et 1500°C : a) avec charge et b) sans charge. ....	106
Figure III-7 : Micrographies d'électrons rétrodiffusés des échantillons issus de la composition 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al synthétisés à 1500°C : a) avec charge et b) sans charge. ....	106
Figure III-8: Traitements d'images sur les micrographies d'électrons rétrodiffusés des échantillons issus de la composition 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 synthétisés à 1500°C : a) par frittage naturel et b) par SPS. ....	107
Figure III-9: Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al synthétisés entre 1200°C et 1500°C : a) par frittage naturel et b) par SPS (les proportions des phases sont données sans tenir compte des pores). ....	108
Figure III-10 : Pourcentages atomiques des échantillons issus de la composition 2 TiC <sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al synthétisés : a) sans charge et b) avec charge. ....	108
Figure III-11 : Evolutions des fractions volumiques des différentes phases obtenues à partir de la composition 2 TiC <sub>0,96</sub> + 1 Ti + 0,2 Al + x Si + 0,37 O calculées entre 1200 et 1500°C : a) pour x=1,2, b) pour x=1,0, c) zoom x=1,2 et d) zoom x=1,0. ....	110
Figure III-12: Evolutions des pressions partielles des gaz obtenues à partir de la composition. ....	110

Figure III-13 : Fractions volumiques des différentes phases présentes durant la réaction issue de la composition $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + n \text{Si} + 0,2 \text{Al} + 0,37 \text{O}$ ( $0 \leq n \leq 1,5$ ) à : a) 1200°C et b) 1500°C. Composition de Ti(CO) calculée à c) 1200°C et d) 1500°C. ....	111
Figure III-14 : Forces motrices de formations normalisées des différentes phases pour la composition $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + n \text{Si} + 0,37 \text{O}$ ( $0 \leq n \leq 1,5$ ) : a) à 1200°C, b) à 1500°C et c) $n=1$ entre 1200 et 1500°C. ....	112
Figure III-15 : Pression partielle des espèces gazeuses calculée pour la composition $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + n \text{Si} + 0,37\text{O}$ ( $0 \leq n \leq 2,5$ ) : a) à 1200°C et b) à 1500°C.....	113
Figure III-16 : DRX des échantillons issus du mélange $3 \text{TiC}_{0,96} + 2 \text{Si}$ obtenus après traitement thermique à 1200, 1300, 1400 et 1500°C durant 15 minutes : a) sans charge et b) avec charge. ....	116
Figure III-17 : Traitements d'image sur les micrographies d'électrons rétrodiffusés des échantillons issus de la composition $3 \text{TiC}_{0,96} + 2 \text{Si}$ synthétisés sans charge à : a) 1200°C et b) 1500°C. ....	117
Figure III-18 : Traitements d'image sur les micrographies d'électrons rétrodiffusés des échantillons issus de la composition $3 \text{TiC}_{0,96} + 2 \text{Si}$ synthétisés avec charge à : a) 1200°C et b) 1500°C. ....	117
Figure III-19 : Evolution des pourcentages surfaciques des échantillons issus de la composition $3 \text{TiC}_{0,96} + 2 \text{Si}$ synthétisés : a) sans charge et b) avec charge (les proportions des phases sont données sans tenir compte des pores). ....	118
Figure III-20 : Pourcentages atomiques des échantillons issus de la composition $3 \text{TiC}_{0,96} + 2 \text{Si}$ synthétisés : a) sans charge et b) avec charge. Les traits pointillés indiquent les teneurs théoriques attendues pour un mélange final de $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC}$ . ....	118
Figure III-21 : Fractions volumiques des différentes phases présentes durant la réaction issue de la composition $3 \text{TiC}_{0,96} + 0,35 \text{O} + n \text{Si}$ ( $0 \leq n \leq 2,5$ ) à : a) 1200°C et b) 1500°C. ....	119
Figure III-22: Evolutions des taux d'occupation du site non métallique (#2) de la phases Ti(CO) calculées à a) 1200°C et b) 1500°C. La partie grisée est métastable. ....	120
Figure III-23 : Calculs thermodynamiques en fonction de la quantité de silicium sur la composition $3 \text{TiC}_{0,96} + 0,35 \text{O} + n \text{Si}$ ( $0 \leq n \leq 2,5$ ) : pression partielle des espèces gazeuses à : a)1200°C et b) 1500°C, pertes massiques gazeuses à : c) 1200°C et d) 1500°C. ....	120
Figure III-24 : Forces motrices de formations normalisées des différentes phases pour la composition $3\text{TiC}_{0,96} + 0,35 \text{O} + n \text{Si}$ ( $0 \leq n \leq 2,5$ ) : a) à 1200°C, b) à 1500°C et c) $n=2$ entre 1200 et 1500°C.....	121
Figure III-25 : Distribution granulométrique de la poudre issue du mélange $3 \text{TiC} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$ après broyage. ....	123

Figure III-26 : Pertes massiques en fonction de la température des échantillons issus de la composition 3 TiC + 2,2 Si + 0,2 Al obtenus par frittage naturel.....	124
Figure III-27 : Evolution de la température, du déplacement des pistons et de la pression dans la chambre au cours du temps des essais SPS issus de la composition 3 TiC + 2,2 Si + 0,2 Al réalisés à a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C et d) 1500°C. ....	124
Figure III-28 : Evolution de la porosité des échantillons issus de la composition 3 TiC + 2,2 Si + 0,2 Al obtenus entre 1200 et 1500°C. ....	125
Figure III-29 : DRX des échantillons issus de la composition 3 TiC + 2,2 Si + 0,2 Al obtenus après traitement thermique à 1200, 1300, 1400 et 1500°C durant 15 minutes : a) sans charge et b) avec charge (SPS). ....	126
Figure III-30 : Traitement d'image sur les micrographies électroniques (électrons rétrodiffusés) des échantillons issus de la composition 3 TiC + 2,2 Si + 0,2 Al synthétisés sans charge à : a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C et d) 1500°C. ....	128
Figure III-31 : Traitement d'image sur les micrographies électroniques (électrons rétrodiffusés) des échantillons issus de la composition 3 TiC + 2,2 Si + 0,2 Al synthétisés avec charge à : a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C et d) 1500°C. ....	129
Figure III-32 : Evolutions des pourcentages surfaciques des échantillons issus de la composition 3 TiC + 2,2 Si + 0,2 Al synthétisés : a) sans charge et b) avec charge .....	129
Figure III-33 : Pourcentages atomiques des échantillons issus de la composition 3 TiC + 1,2 Si + 0,2 Al synthétisés : a) avec charge et b) sans charge. ....	130
Figure III-34 : Effet de la teneur en aluminium sur les fractions volumiques des phases obtenues à partir de la composition 3 TiC <sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,35 O + n Al (0 ≤ n ≤ 0,5) à : a) 1200°C et b) 1500°C. ....	131
Figure III-35 : Variation des pression partielles en fonction de la quantité d'aluminium sur la composition 3 TiC <sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,35 O + n Al (0 ≤ n ≤ 0,5 ) à : a) 1200°C et b) 1500°C...	131
Figure III-36 : Déplacement des pistons et variation de la pression gazeuse lors du frittage des mélanges menant aux composites Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> +nSiC pour les pourcentages volumiques en SiC de : a) 21%, b) 50%, c) 60% et d) 70%. ....	134
Figure III-37 : Evolution de la porosité des composites issus des mélanges (2 TiC <sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC en fonction de la fraction volumique de SiC. ....	135
Figure III-38 : DRX des composites issus des mélanges (2 TiC <sub>0,96</sub> + 1 Ti + 2,2 Si + 0,2 Al) + n SiC.....	136
Figure III-39 : Traitement d'image sur les micrographies électroniques (électrons rétrodiffusés) des échantillons issus de la composition (2 TiC <sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) +n SiC synthétisés par SPS avec une fraction volumique de SiC de : a) 21%, b) 50%, c) 60% et d) 70%.....	136

Figure III-40 : Evolutions de la composition des composites en fonction de la teneur visée en SiC : a) pourcentages surfaciques des phases (sans tenir compte des pores) et b) compositions chimiques en Ti, Si et C déduites des analyses d'images. ....	138
Figure III-41 : Déplacement des pistons et variations de la pression gazeuse lors du frittage des mélanges menant aux composites (Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> +SiC) + nSiC pour les pourcentages volumiques en SiC de : a) 50%, b) 60% et c) 70%. ....	139
Figure III-42 : Evolution du taux de porosité des matériaux synthétisés à 1500°C par SPS, avec la courbe verte représentant les essais issus de la composition 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al + n SiC et la courbe bleue représentant les essais issus de la composition 3 TiC + 2,2 Si + 0,2 Al + n SiC.....	140
Figure III-43 : DRX des échantillons synthétisés par SPS à 1500°C à partir de la composition 2 TiC <sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al + n SiC.....	140
Figure III-44: Traitement d'image sur les micrographies électroniques (électrons rétrodiffusés) des échantillons issus de la composition (3 TiC <sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) + n SiC synthétisés par SPS avec une fraction volumique finale de SiC de : a) 50%, b) 60% et c) 70%.....	141
Figure III-45 : Evolutions des pourcentages surfaciques des échantillons (les proportions des phases sont données sans tenir compte des pores).....	141
Figure III-46 : Calculs thermodynamiques le long de la conode Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> -SiC à 1500°C en prenant en compte la présence d'oxygène et d'aluminium dans les mélanges (2 TiC <sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si) + nSiC: a) fractions volumiques des phases, b) pressions partielles gazeuses et c) forces motrices.....	143
Figure III-47: Calculs thermodynamiques le long de la ligne Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> -SiC à 1500°C en prenant en compte la présence d'oxygène et d'aluminium dans les mélanges (3 TiC <sub>0,96</sub> + 2,2 Si) + nSiC : a) fractions volumiques des phases, b) pressions partielles des espèces gazeuses et c) forces motrices de formations normalisées des phases.....	144
Tableau III-1: Composition chimique de la poudre broyée 2TiC+1Ti+1,2Si+0,2 Al .....	103
Tableau III-2: Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al synthétisés à 1500°C. ....	107
Tableau III-3: Quantifications chimiques de la poudre issue de la composition 3 TiC <sub>0,96</sub> + 2 Si après broyage. ....	119
Tableau III-4: Composition chimique de la poudre issue du mélange 3 TiC + 2,2 Si + 0,2 Al. ....	123
Tableau III-5: Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition 3 TiC <sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al synthétisés sans charge. ....	126

Tableau III-6: Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition 3  
TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al synthétisés avec charge. .... 127

Tableau III-7: Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition (2  
TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) +n SiC..... 137

Tableau III-8: Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition (3  
TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) +n SiC synthétisés avec charge. .... 142

Ce chapitre porte sur l'élaboration de composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> constitués majoritairement de SiC. Sur la base de l'état de l'art, deux voies d'élaboration ont été retenues pour produire ces composites avec les teneurs finales souhaitées en carbure de silicium :

- La première voie consiste en la synthèse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> en présence de la quantité requise de SiC.
- La seconde voie consiste en la coprécipitation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC en présence d'une quantité additionnelle de SiC.

Ce chapitre est partagé en deux sous-parties : la première est relative à la synthèse par frittage réactif entre 1200°C et 1500°C de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (0% vol. SiC) et du composite Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC (21% vol. SiC) par coprécipitation à partir de deux mélanges de réactifs différents. Ces deux voies correspondent respectivement aux tracés en pointillés oranges et bleus des **Figure III-1-a,b**. La seconde sous-partie porte sur l'élaboration de composites à teneurs élevées en SiC par ajouts d'une poudre de SiC à ces deux mélanges réactifs. Les compositions visées comportent 21%, 50%, 60% et 70% en volume de SiC comme indiqué sur les **Figure III-1**. Ces travaux examineront en particulier l'influence de l'ajout de SiC aux mélanges réactifs sur l'avancement des réactions et la progression du frittage.

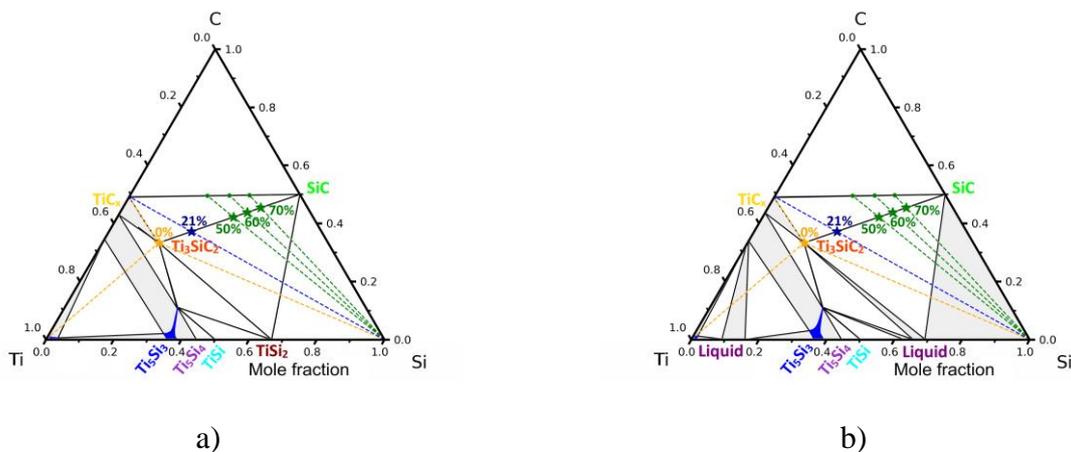


Figure III-1 : Diagrammes de phases calculés du système Ti-Si-C [1] à : a) 1200°C et b) 1500°C. Les deux voies de synthèse sont indiquées par des pointillés oranges et bleus. Les compositions volumiques en SiC visées sont également précisées en vert.

## I. Elaboration de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC par frittage réactif

### I.1. Synthèse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

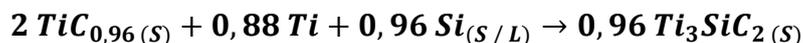
Dans l'optique d'élaborer des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> riches en SiC, la première voie considérée implique la synthèse *in situ* de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Dans un premier temps, l'étude a donc porté sur l'optimisation du frittage réactif de cette phase seule. L'étude bibliographique du Chapitre I a mis en évidence de nombreux travaux portant sur la synthèse de cette phase. Différentes voies d'élaboration ont été utilisées telles que la compression isostatique à chaud [2]–[6], le frittage naturel [7]–[10] ou encore le frittage SPS [11]–[14]. Le frittage SPS a été retenu ici car il permet d'obtenir un matériau

de haute pureté (98% vol.) à une température de synthèse de 1250°C seulement [15]. L'analyse de l'état de l'art a révélé que la composition de départ a un impact important sur la composition finale. Parmi les compositions possibles, la présence de carbure de titane dans le mélange initial favorise un haut degré de l'avancement de la réaction. La réaction menant à la formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à partir du carbure de titane, du titane et de silicium correspond à l'**Equation III-1**.



*Equation III-1*

Dans la littérature, il est cependant mentionné que cette réaction est généralement limitée avec des quantités notables de TiC résiduel. De façon à promouvoir la réactivité, Alizera Pourebrahim et son équipe ont examiné l'effet d'un excès de silicium et d'un ajout d'aluminium sur la formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> par SPS entre 1100°C et 1250°C [16], [17]. D'après ces travaux, la composition molaire optimale pour la synthèse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est Ti : Si : TiC : Al = 1 : 1,2 : 2 : 0,2. Dans cette thèse, les essais de frittage ont été menés avec cette composition entre 1200°C et 1500°C sous et sans charge mécanique afin d'identifier l'influence de celle-ci sur le frittage et la réaction. Selon les analyses chimiques, la formule de la poudre de carbure de titane utilisée pour ces synthèses est TiC<sub>0,96±0,01</sub>. La réaction correspond alors à l'**Equation III-2**.

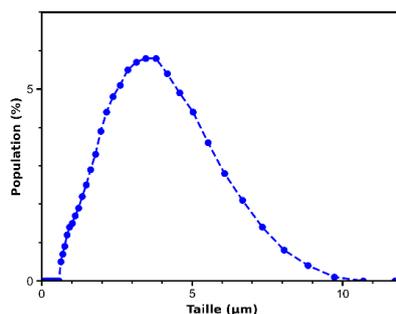


*Equation III-2*

Cette réaction est largement favorable avec des enthalpies libres calculées à l'aide de Thermocalc de  $\Delta G_{1200^\circ\text{C}} = -32,12 \text{ kJ}$  et  $\Delta G_{1500^\circ\text{C}} = -30,32 \text{ kJ}$  pour une mole d'atomes dans le système.

### I.1.1. Préparation du mélange réactif

Après broyage des poudres de titane, de silicium, de carbure de titane et d'aluminium, la granulométrie du mélange est homogène avec une seule et unique population. Les diamètres apparents D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> et D<sub>90</sub> ont été trouvés à égaux à 1,1 ; 3,8 et 6,6 µm, respectivement. La courbe de distribution granulométrique correspondante est représentée sur la **Figure III-2**.



*Figure III-2 : Distribution granulométrique de la poudre issue du mélange  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  après broyage.*

La distribution obtenue est satisfaisante pour les essais de synthèse. En effet, les grains sont micrométriques favorisant les interactions entre les grains de poudres tout en limitant l'oxydation à leur surface. Le **Tableau III-1** présente les résultats des analyses ICP-AES (Ti, Si, Al) et des analyses chimiques élémentaires (C et O). Il est ainsi constaté que les proportions des éléments chimiques de la poudre correspondent aux valeurs attendues. L'écart de composition constaté est inférieur à 1% atomique. Il est à souligner la présence de 5,5% atomique d'oxygène dans le mélange.

Composition (% atomique)	Ti	Si	C	Al	O
<b>Expérimentale (± 1%)</b>	44,5	17,3	29,6	3,1	5,5
<b>Expérimentale (± 1%) en omettant l'oxygène</b>	47,1	18,3	31,3	3,3	-
<b>Attendue</b>	47,5	19,0	30,4	3,1	-

Tableau III-1 : Composition chimique de la poudre broyée  $2TiC_{0,96} + 1Ti + 1,2Si + 0,2Al$

### I.1.2. Essais de frittage

Les travaux dans la littérature portant sur la synthèse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> apportent peu d'informations sur l'effet de la charge mécanique et sur une température de frittage supérieure à 1400°C. Dans ces travaux de thèse, l'influence de la charge a été examinée à travers des essais menés à la fois avec et sans charge appliquée lors du cycle thermique de frittage décrit au chapitre II. Les essais ont été menés jusqu'à 1500°C et 50MPa afin de favoriser le frittage lorsque des particules de carbure de silicium sont ajoutées pour produire les composites. Pour les essais réalisés par frittage naturel (sans charge), des bilans massiques ont été obtenus dont les résultats sont représentés sur la **Figure III-3**.

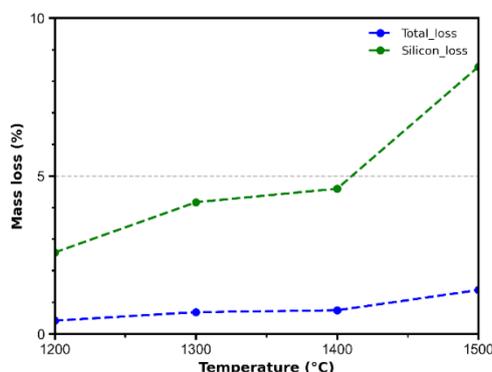
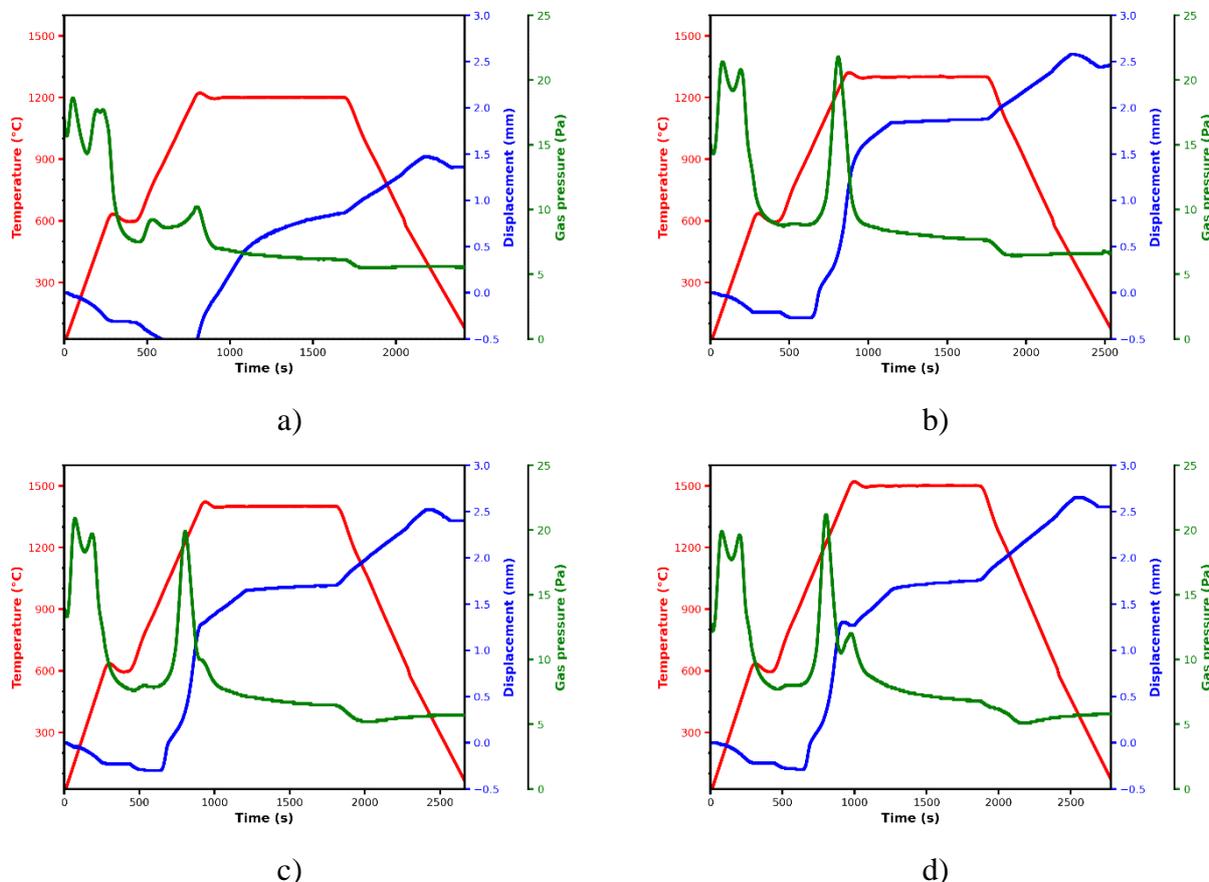


Figure III-3 : Evolution de la perte massique en fonction de la température des échantillons issus de la composition  $2 TiC_{0,96} + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al$  obtenus par frittage naturel.

La perte massique totale évolue de 0,4% à 1200°C à 1,4% à 1500°C. Des dépôts blancs à base de silicium et d'oxygène ont été constatés sur les feuilles de Papyex® de protection du porte échantillon. En supposant que les pertes mesurées soient constituées principalement de silicium (courbe verte), la

perte en silicium à 1500°C atteint 8,5% de la masse initiale de ce constituant. Il est ainsi mis en évidence le phénomène de volatilisation du silicium qui conduit à une perte de silicium dans l'échantillon. Ce résultat justifie l'introduction d'un excès de silicium dans le mélange réactif. Au cours des essais SPS, les évolutions de la température et de la charge appliquée, le déplacement des pistons et de la pression sont enregistrés au cours du cycle thermique. Les variations de ces valeurs sont représentées sur les graphiques de la **Figure III-4**.



*Figure III-4 : Evolution de la température, du déplacement des pistons et de la pression gazeuse au cours du temps des essais SPS avec la composition  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  réalisés à : a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C et d) 1500°C.*

La charge maximale de 50 MPa est appliquée lorsque la température de palier est atteinte. Les courbes de déplacement pour les quatre températures de palier révèlent une évolution équivalente. Dans un premier temps, seule la dilatation des compacts de poudre est constatée jusqu'à une température d'environ 1100°C. Durant cette période, des dégazages sont mis en évidence correspondant à l'évaporation d'espèces fortement volatiles provenant de la poudre (H<sub>2</sub>O) et de l'outillage en carbone. Puis, un déplacement rapide et important des pistons est mesuré généré par le frittage réactif. Ce dernier s'accompagne d'un second dégazage autour de 1250°C provoquant une augmentation de la pression dans la chambre jusqu'à 20 Pa. Les espèces gazeuses alors générées peuvent correspondre à l'évaporation de silicium et d'aluminium ainsi qu'à la formation de SiO et CO. Le tracé représentant l'évolution du déplacement des pistons à 1300°C, 1400°C et 1500°C présente une stabilisation autour

de 1,7 mm durant le palier indiquant ainsi une densification maximale dans ces conditions. Tandis qu'à 1200°C, aucune stabilisation n'est obtenue indiquant que la densification n'est pas achevée. Durant la descente en température, la contraction des particules provoque une augmentation du déplacement.

### I.1.3. Caractérisations après frittage

Les taux de porosité des échantillons mesurés par porosimétrie à l'eau sont présentés sur la **Figure III-5**. Les courbes obtenues mettent clairement en évidence que l'application d'une charge facilite la densification puisque les échantillons obtenus par frittage SPS présentent une porosité ouverte largement inférieure à ceux obtenus par frittage naturel. En effet, les valeurs sont comprises entre 12% (1200°C) et 1% (1500°C) lorsqu'une charge est appliquée contre 57% (1200°C) et 3% (1500°C) pour le frittage naturel. Pour les essais SPS, la faible variation du taux de porosité entre 1300°C et 1500°C est en accord avec les déplacements finaux des pistons (cf **Figure III-4**). En effet, ces déplacements sont de l'ordre de 2,5 mm à 1300°C, 1400°C et 1500°C, contre seulement 1,3 mm environ à 1200°C.

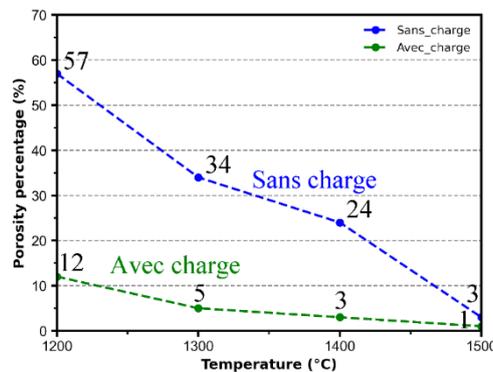


Figure III-5 : Evolution de la porosité ouverte des échantillons issus de la composition  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  obtenus entre 1200°C et 1500°C avec et sans charge.

Les diffractogrammes X obtenus pour ces échantillons sans charge (**Figure III-6-a**) et avec charge (**Figure III-6-b**) montrent des résultats similaires avec la formation de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et de quantités limitées d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aucune autre phase n'a pu être détectée à travers cette analyse. Ces résultats permettent d'affirmer qu'il est possible d'obtenir un matériau constitué majoritairement de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> dès 1200°C.

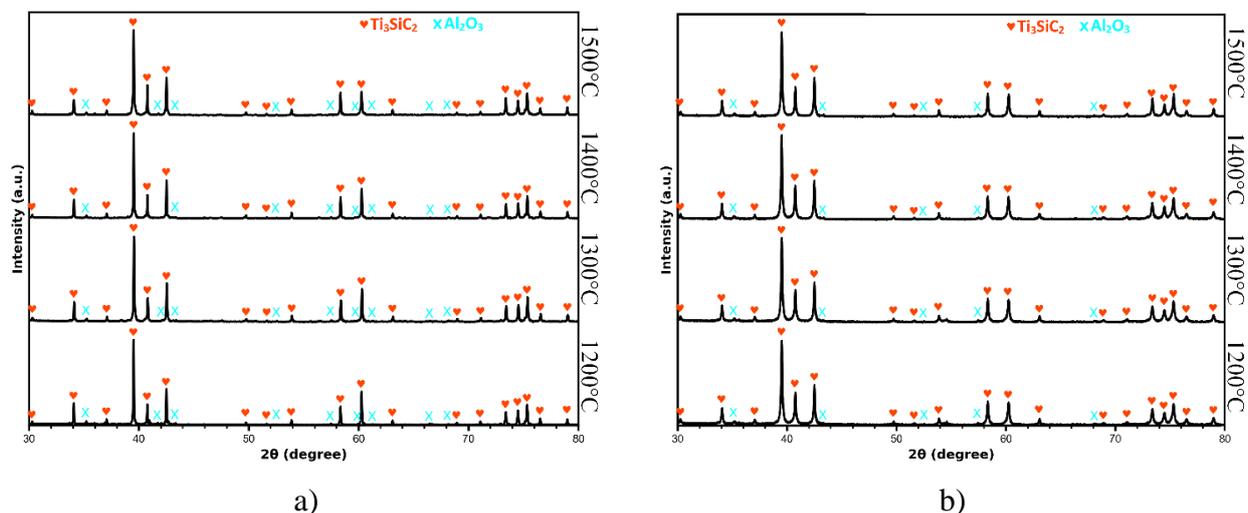


Figure III-6 : DRX des échantillons issus de la composition  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  synthétisés entre  $1200^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$  : a) avec charge et b) sans charge.

Sur la **Figure III-7** sont présentées les micrographies en électrons rétrodiffusés des échantillons synthétisés à  $1500^\circ\text{C}$  sans charge (a) et avec charge (b). Ces deux échantillons présentent un taux de porosité très proche (3% et 1%), il est donc intéressant de comparer leurs microstructures. La phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est majoritaire sur ces deux micrographies. Pour l'essai sans contrainte appliquée, la taille des grains est hétérogène et varie entre quelques microns à plusieurs dizaines de microns. Pour l'échantillon obtenu par SPS, la taille des grains est plus homogène et de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$ . Cette différence de taille des grains n'est pas surprenante puisque l'application d'une contrainte limite la croissance des grains. Les analyses EDS réalisées sur ces échantillons reportés dans le **Tableau III-2** confirment la présence de résidus de carbure de titane et de siliciure de titane. Le seuil de détection du diffractomètre étant d'environ 5% massique, les quantités de ces phases sont donc inférieures à cette valeur.

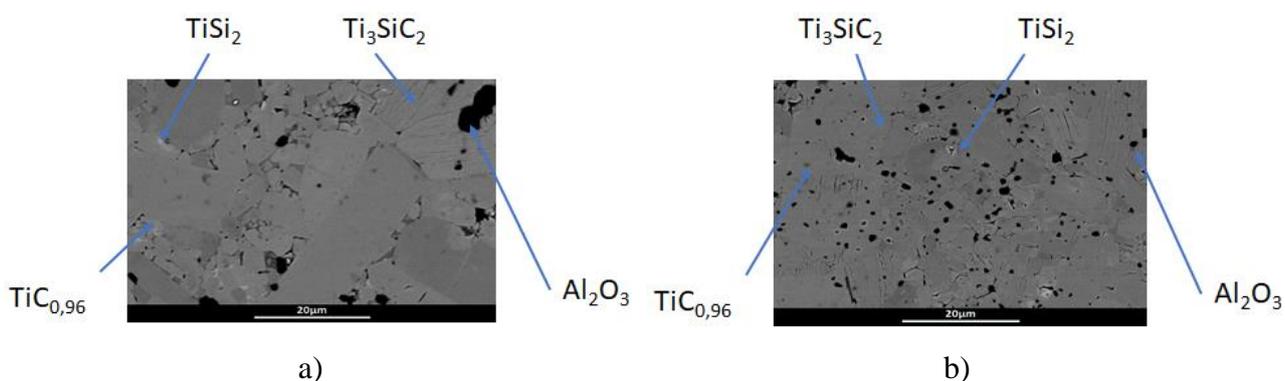
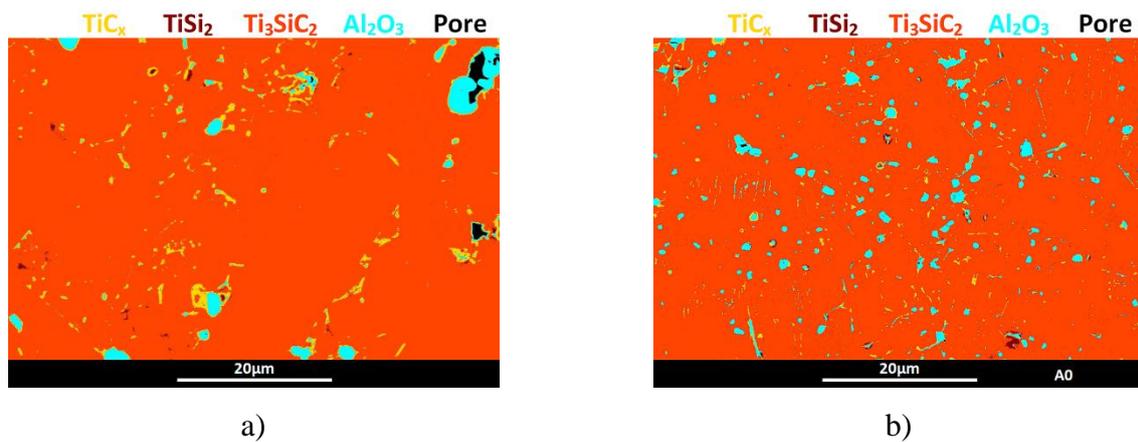


Figure III-7 : Micrographies d'électrons rétrodiffusés des échantillons issus de la composition  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  synthétisés à  $1500^\circ\text{C}$  : a) avec charge et b) sans charge.

% atomique ±1 %	Ti	Si	C	O	Al	Phase
Sans charge	52	0	46	2	0	TiC <sub>x</sub>
	50	16	31	2	1	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
	35	63	0	2	0	TiSi <sub>2</sub>
	0	0	0	61	39	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Avec charge	51	0	46	3	0	TiC <sub>x</sub>
	53	15	28	2	2	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
	31	66	0	3	0	TiSi <sub>2</sub>
	0	0	0	57	43	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

*Tableau III-2 : Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition 2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al synthétisés à 1500°C.*

Des traitements d'images ont été réalisés sur les micrographies d'électrons rétrodiffusés afin de déterminer les proportions surfaciques de chaque phase et la composition des échantillons en titane, silicium et carbone. Ces traitements d'images sont présentés sur la **Figure III-8** pour les échantillons frittés à 1500°C (avec et sans charge) et les proportions des différentes phases sont données sur le **Figure III-9**.



*Figure III-8 : Traitements d'images sur les micrographies d'électrons rétrodiffusés des échantillons issus de la composition 2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 synthétisés à 1500°C : a) par frittage naturel et b) par SPS.*

Les phases Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont bien présentes à chaque température. L'alumine représente environ 4% de la surface pour chacun des échantillons (avec et sans charge). Le pourcentage surfacique de la phase MAX augmente de 88,9% (89,3% sans charge) à 1200°C jusqu'à 94,3% (93,3% sans charge) à 1500°C. De plus, la porosité décroît avec la température et les valeurs obtenues à partir de ces traitements d'image sont très proches de celles mesurées par porosimétrie. Contrairement aux DRX, les analyses EDS réalisées sur les échantillons permettent de détecter la présence de TiC<sub>x</sub> et TiSi<sub>2</sub> dans tous les matériaux. A 1200°C, ces phases représentent 5,0% et 1,4%, respectivement, de la

surface (5,1% et 1,2% pour les essais sans charge) tandis qu'à 1500°C, elles ne représentent plus que 1,0% et 0,3%, respectivement (2,4% et 0,4% pour les essais sans charge). Les proportions de ces phases décroissent donc avec la température.

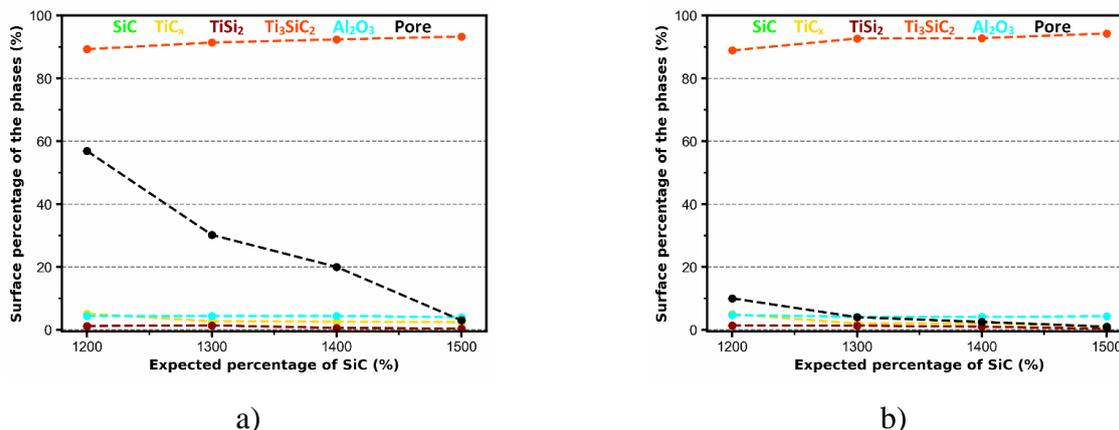


Figure III-9 : Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition  $2 \text{TiC} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  synthétisés entre  $1200^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$  : a) par frittage naturel et b) par SPS (les proportions des phases sont données sans tenir compte des pores).

Les teneurs atomiques des éléments titane, silicium et carbone tracés sur la **Figure III-10** ont été estimées à partir des fractions surfaciques. Les valeurs attendues pour Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pur sont de 50,00%, 16,67% et 33,33%, respectivement, pour ces éléments. Ces valeurs sont indiquées par des lignes pointillées sur la **Figure III-10**.

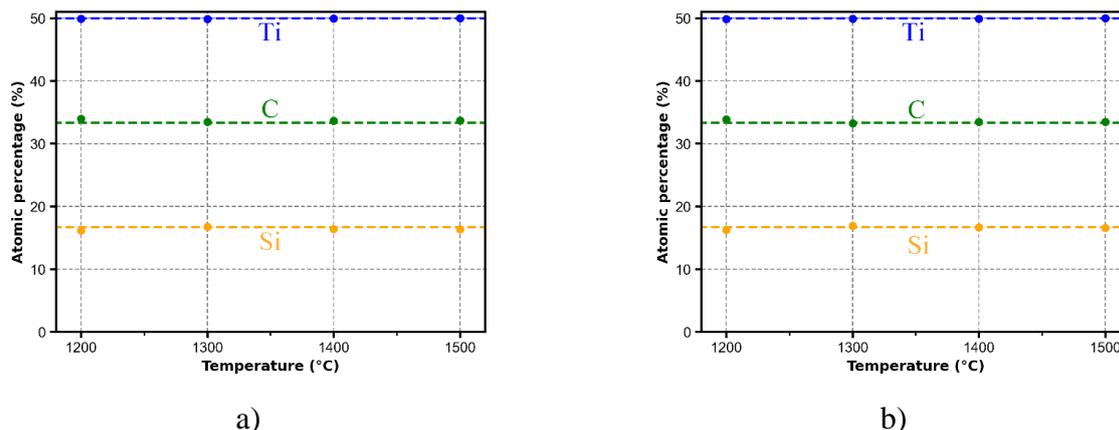


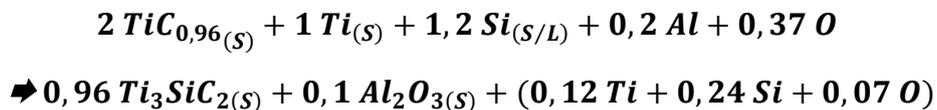
Figure III-10 : Pourcentages atomiques des échantillons issus de la composition  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  synthétisés : a) sans charge et b) avec charge. Les traits en pointillés indiquent les teneurs théoriques pour Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

Pour chaque échantillon synthétisé, les pourcentages atomiques mesurés sont proches de ceux attendus. Ceci indique d'une part que les matériaux ont des compositions proches de celle attendue et que d'autre part, l'excès de silicium introduit a été perdu. Les résultats obtenus ici sont en accord avec ceux de la littérature. Les essais réalisés montrent que la formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est obtenue dès 1200°C et que sa pureté croît avec la température. Les teneurs en impuretés TiC<sub>x</sub> et TiSi<sub>2</sub> sont donc limitées à haute température. La charge n'a pas d'impact réel sur la formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> mais permet d'abaisser considérablement la porosité dans le matériau notamment à 1200°C et 1300°C. Un frittage

réactif à 1500°C est donc à privilégier. L'aluminium joue clairement le rôle de désoxydant puisqu'il capte l'oxygène de la poudre pour former de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Il s'avère cependant que la composition du mélange est modifiée puisque le silicium introduit en excès est absent à l'issue du frittage. Afin d'obtenir une meilleure compréhension des processus en jeu, une étude thermodynamique de ce système est présentée dans le paragraphe qui suit.

#### I.1.4. Etude thermodynamique du mélange 2 TiC + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al

Les résultats expérimentaux mettent clairement en évidence que le mélange 2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al mène à la formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et d'alumine. Il peut être déduit que la réaction qui a lieu au sein de ce mélange peut être décrite par l'**Equation III-3**. La teneur en oxygène mesurée par analyse chimique dans la poudre broyée correspond à 0,37 mole d'oxygène dans le mélange (**Tableau III-3**). Selon cette équation, il apparait qu'une partie des atomes de silicium et de titane doivent tendre à former TiSi<sub>2</sub> puisqu'il subsiste un résidu de 0,12 mole de titane et de 0,24 mole de silicium. La quantité d'aluminium ajouté est trop faible pour consommer entièrement l'oxygène, ce qui implique également un résidu d'oxygène.



*Équation III-3*

Les calculs thermodynamiques réalisés sur ce mélange entre 1200°C et 1500°C, en tenant compte de l'oxygène, sont présentés sur les **Figure III-11-a,c**. Ces calculs réalisés montrent que la teneur en Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> atteint 85% à 86% en volume pour 1,2 mole de Si, valeurs proches de celles obtenues expérimentalement. Les phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mullite (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), TiSi<sub>2</sub> et Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> (x≈1) sont annoncées avec des teneurs qui varient sensiblement selon la température. Une phase liquide est également annoncée à partir de 1483°C. Ces calculs confirment que l'aluminium réagit préférentiellement avec l'oxygène en formant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans l'hypothèse où la teneur en silicium atteindrait 1 mole en raison de différentes pertes, les calculs correspondants présentés sur la **Figure III-11-b,d** montrent la présence de la phase oxycarbure de titane Ti(CO), du siliciure Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C et de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci pourrait justifier la présence résiduelle de grains de carbure de titane dans les échantillons du fait d'un défaut local en silicium et de la substitution du carbone par l'oxygène au sein de ces grains.

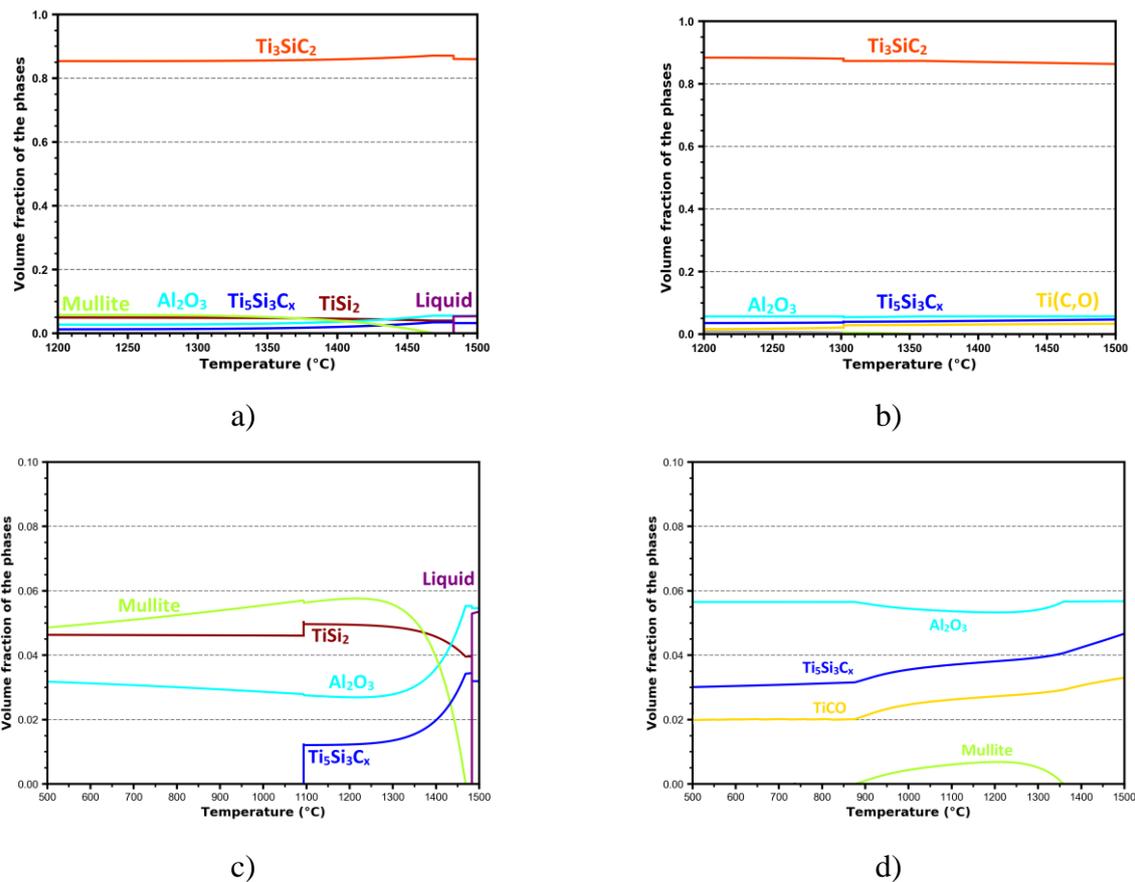


Figure III-11 : Evolutions des fractions volumiques des différentes phases obtenues à partir de la composition  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 0,2 \text{Al} + x \text{Si} + 0,37 \text{O}$  calculées entre 1200 et 1500°C :  
 a) pour  $x=1,2$ , b) pour  $x=1,0$ , c) zoom  $x=1,2$  et d) zoom  $x=1,0$ .

Selon le graphique de la **Figure III-12-a** pour 1,2 mole de Si, aucunes traces d'aluminium ou de titane ne sont présentes dans la phase gazeuse.

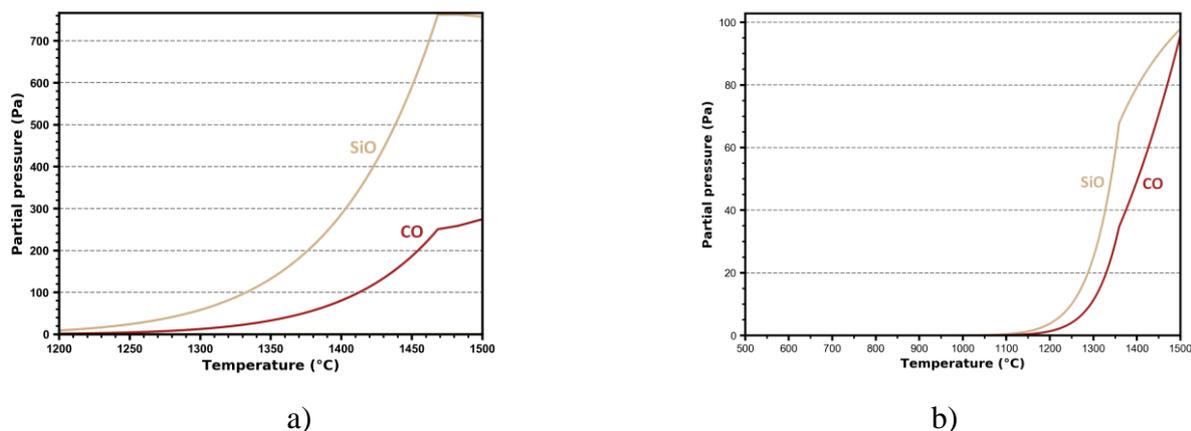


Figure III-12 : Evolutions des pressions partielles des gaz obtenus à partir de la composition  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 0,2 \text{Al} + x \text{Si} + 0,37 \text{O}$  calculées entre 1200 et 1500°C :  
 a) pour  $x = 1,2$  et b)  $x = 1,0$ .

Cette phase gazeuse est composée de CO et SiO dont les pressions partielles tendent à augmenter avec la température pour atteindre, respectivement, 275 Pa et 775 Pa à 1500°C. La pression gazeuse d'aluminium métallique croit également pour atteindre  $4,1 \times 10^{-2}$  Pa à 1500°C. Les pertes massiques sous formes gazeuses calculées pour le mélange  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al} + 0,37 \text{O}$  dans le

cas d'un volume de 1 m<sup>3</sup> atteignent une valeur maximale de 1,31% à 1500°C. Ces pertes sont donc limitées mais suffisantes pour modifier la composition du mélange réactif. Les résultats de ces calculs sont globalement en accord avec les essais expérimentaux puisque la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est effectivement obtenue en présence de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiSi<sub>2</sub>. La phase mullite peut être difficile à identifier et dépend fortement de la teneur finale en silicium. Des pertes en silicium conduisent à sa disparition. La présence de carbure de titane est imputable à un défaut local en silicium qu'il soit pur ou sous forme de siliciures. Les résultats des calculs thermodynamiques à 1200°C et 1500°C en fonction de la teneur locale en silicium sont présentées sur la **Figure III-13-a,b**.

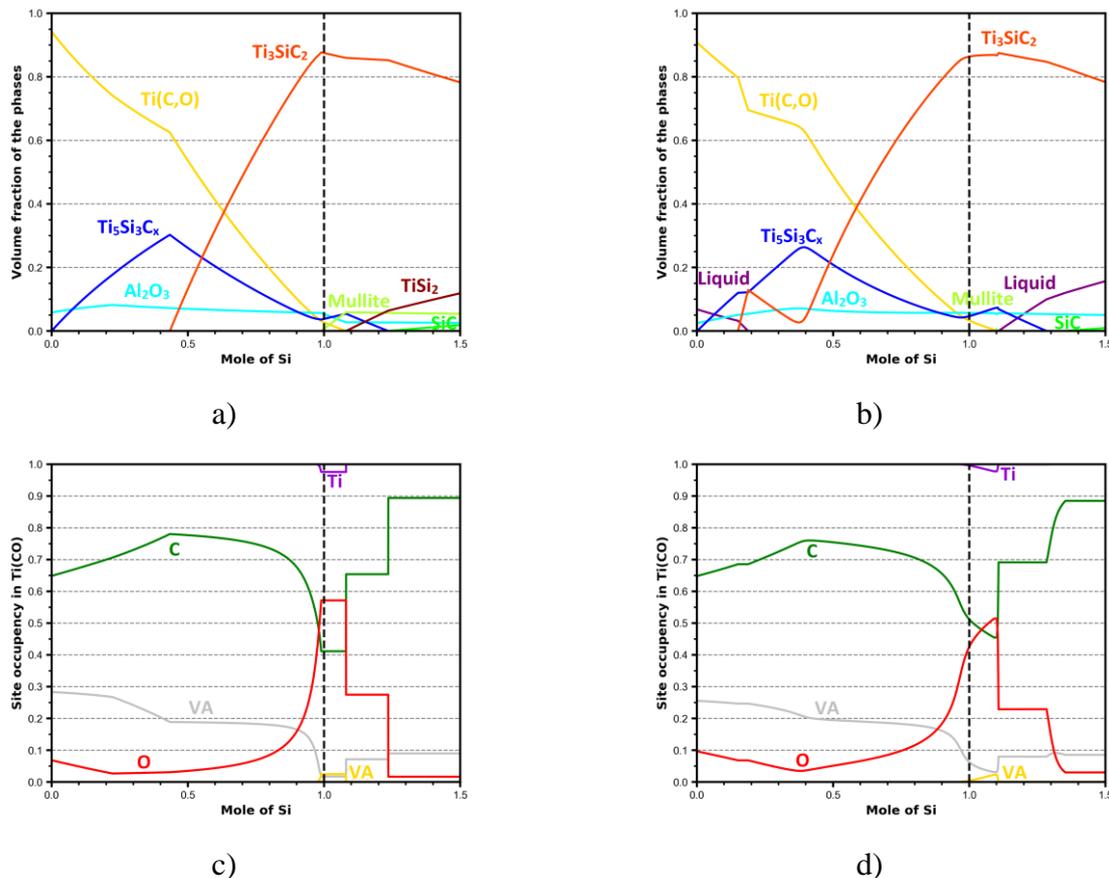
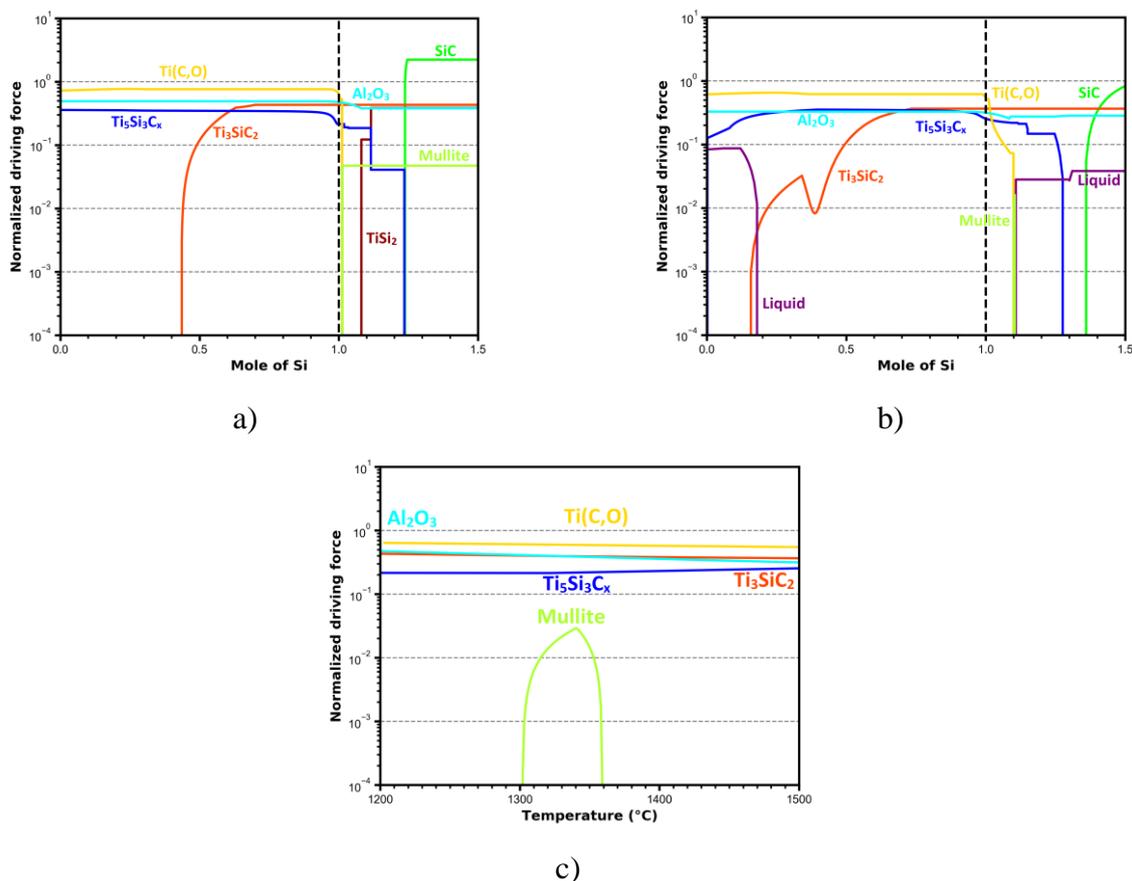


Figure III-13 : Fractions volumiques des différentes phases présentes durant la réaction issue de la composition  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + n \text{Si} + 0,2 \text{Al} + 0,37 \text{O}$  ( $0 \leq n \leq 1,5$ ) à :  
 a) 1200°C et b) 1500°C. Composition de Ti(CO) calculée à c) 1200°C et d) 1500°C.

Ces calculs montrent que pour ces deux températures l'aluminium réagit avec l'oxygène pour former Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour des teneurs locales faibles en silicium, les phases Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> et Ti(CO) sont obtenues en premier lieu. A 1500°C, une phase liquide est également annoncée. Puis la formation de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est amorcée pour des quantités plus importantes de silicium ayant réagi. Pour des teneurs en silicium de l'ordre de 1,1 mole dans le système, les phases TiSi<sub>2</sub> et mullite sont annoncées à 1200°C tandis qu'à 1500°C une phase liquide tend à apparaître avec éventuellement SiC. Ces résultats sont plutôt en bon accord avec les résultats expérimentaux qui ont mis en évidence la présence des phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiSi<sub>2</sub> à 1500°C, la phase liquide à 1500°C ayant une composition très proche de TiSi<sub>2</sub>. La

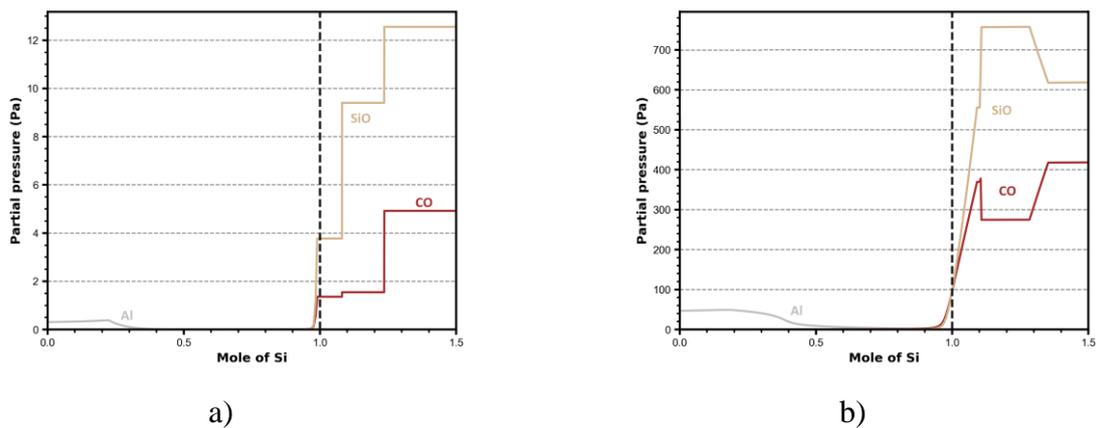
présence résiduelle de carbure de titane peut être justifiée par un déficit local en silicium liée à des pertes de liquide ou gazeuses voire à une inhomogénéité de la composition. La phase Ti(CO) est décrite selon un modèle comportant 2 sites correspondant à Ti,VA:C,O,VA (VA = vacancy). Le site #1 est donc constitué d'atomes de titane et éventuellement de lacunes (VAcancies) tandis que le site #2 est peuplé par des atomes de carbone, d'oxygène et éventuellement de lacunes (VAcancies). Les **Figure III-13-c,d** présentent l'occupation des sites métalliques et non métalliques du carbure de titane. Ces deux graphiques calculés à 1200°C et 1500°C, montrent clairement que TiC<sub>x</sub> capte une partie de l'oxygène pour former la phase Ti(CO) dont la teneur en oxygène est très élevée pour une quantité de silicium de l'ordre d'une mole. Les calculs des forces motrices de formation des phases présentés sur les **Figure III-14-a,b** montrent que la formation de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très favorable puisque ses valeurs sont voisines des celles de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.



*Figure III-14 : Forces motrices de formations normalisées des différentes phases pour la composition  $2 TiC_{0,96} + 1 Ti + n Si + 0,37 O$  ( $0 \leq n \leq 1,5$ ) : a) à 1200°C, b) à 1500°C et c)  $n=1$  entre 1200 et 1500°C.*

Par ailleurs, les valeurs correspondantes à la phase Ti(CO) sont également très élevées puisqu'elles sont supérieures à celles de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. La force motrice de formation de Ti(CO) à 1200°C et 1500°C est égale à 0,76 et 0,62, respectivement. La forme motrice de formation de TiC<sub>x</sub> (sans tenir compte de la solubilité de l'oxygène) a également été calculée dans ces conditions et elle est trouvée égale à  $4 \times 10^{-4}$  et  $1 \times 10^{-3}$ . Ces écarts pourraient justifier une réactivité modérée de Ti(CO) vis-à-vis du

silicium. Ils pourraient également expliquer les traces résiduelles de cette phase dans les échantillons. Il est constaté sur la **Figure III-14-c** que ces tendances sont stables en température pour une quantité de silicium de 1 mole dans le système. Les pertes gazeuses en silicium sous la forme de SiO sont en effet non négligeables à 1500°C ainsi que le montre la **Figure III-15**. Pour de faibles teneurs en silicium, l'aluminium est la principale espèce gazeuse, ce qui peut se traduire par une perte de cet élément mais aussi par des pertes plus importantes via SiO. Pour des teneurs plus importantes en silicium, l'espèce principale constituant le gaz est SiO avec un pression partielle maximale de 758 Pa à 1500°C contre 12,5 Pa à 1200°C. Les pertes massiques atteignent alors environ 1% à 1500°C contre 0,026% à 1200°C. Il existe donc un double risque de pertes en silicium à 1500°C via le liquide et via le gaz. Les premières vapeurs de SiO sont observées autour de 1200°C tandis que celles de CO sont obtenues à partir de 1250°C. Les dégazages enregistrés lors des essais SPS correspondent probablement à ces deux espèces (cf **Figure III-4**).



*Figure III-15 : Pression partielle des espèces gazeuses calculée pour la composition  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + n \text{Si} + 0,37\text{O}$  ( $0 \leq n \leq 2.5$ ) : a) à 1200°C et b) à 1500°C.*

Les résultats de ces calculs justifient la nécessité d'ajouter l'aluminium afin de capter l'oxygène et de donc limiter la volatilisation du silicium et la formation de Ti(CO). La présence d'oxygène a donc un effet néfaste sur la synthèse de la phase MAX.

### I.1.5. Bilan sur la synthèse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

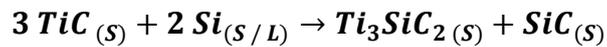
Les synthèses menées à partir de la composition  $2 \text{TiC} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  entre 1200°C et 1500°C avec ou sans charge ont permis d'obtenir Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec une pureté comprise entre 93,4% et 94,4% surfacique. La quantité résiduelle de carbure de titane mesurée après frittage à 1500°C sous charge est de 1% en surface. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de A. Pourebrahim et al. qui ont identifié une quantité résiduelle de carbure de titane de 1,1% en volume via un frittage sous charge. Par ailleurs, l'application d'une charge et d'une température élevée favorisent une densification maximale. Selon cette étude expérimentale et les calculs thermodynamiques, l'oxygène présent initialement dans les poudres broyées joue un rôle notable sur la réactivité au sein de ce

système chimique. En effet, il est constaté qu'une partie de l'oxygène se dissout au sein du TiC<sub>x</sub> pour former Ti(CO). La force motrice de formation de cet oxycarbure de titane est notablement élevée (**Figure III-14**). La formation de cette phase est en mesure d'induire une perturbation de la réactivité vis-à-vis du silicium. L'ajout d'aluminium permet de piéger une grande partie de l'oxygène présent sur la poudre de départ en formant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, la quantité d'aluminium introduite n'est pas suffisante pour capter tout l'oxygène présent au sein du système. Par conséquent, la phase Ti(CO) peut parvenir à se former et à persister en fin de réaction. De plus, cet oxygène résiduel peut également conduire à des pertes de matières via la formation des espèces gazeuses SiO et CO avec une pression partielle de SiO largement supérieure à celle de CO (**Figure III-15**). Des pertes de silicium peuvent également intervenir sous forme liquide dès sa fusion en particulier lorsqu'une contrainte est appliquée. Sur la base de ces constatations, il peut être déduit un mécanisme réactionnel. A 660°C, l'aluminium fond et s'étale sur les grains et réagit avec l'oxygène à leur surface pour former l'alumine. La surface des grains est alors à nu ce qui permet une réactivité optimale entre eux. Cependant, l'oxygène résiduel peut interagir avec le silicium pour former SiO gazeux et l'oxycarbure de titane Ti(CO). SiO engendre alors une perte en silicium tandis que Ti(CO) persiste en raison de sa stabilité thermodynamique. Ces processus annoncés par les calculs thermodynamiques ne permettent cependant pas de justifier l'ensemble des pertes en silicium (20%). Entre 1400°C et 1500°C, des pertes sous forme liquide interviennent très probablement surtout sous charge. Un second phénomène est en mesure de justifier ces pertes en particulier entre 1200°C et 1300°C. Il pourrait s'agir de la création de points chauds au niveau des contacts entre les grains de silicium et de TiC<sub>x</sub> en raison d'une résistance au passage du courant qui chauffe les échantillons lors du frittage SPS et probablement du chauffage inductif (sans charge). Ces échauffements locaux sont en mesure d'induire l'évaporation du silicium n'ayant pu réagir, ce qui justifie alors que la composition finale soit très proche de celle de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

Dans la suite de ce chapitre, la synthèse de la céramique mixte Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC est présentée.

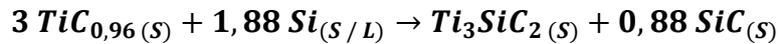
## I.2. Synthèse par co-précipitation du composite Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC

L'étude bibliographique a mis en évidence qu'une voie intéressante de préparation des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> consiste en la co-précipitation des deux phases Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC. En effet, cette voie permet de former simultanément ces deux phases en une seule étape de synthèse favorisant a priori une distribution homogène des phases. Parmi les différentes possibilités envisageables, la voie retenue dans ce travail consiste en la réaction entre le carbure de titane et le silicium selon l'**Equation III-4**. Dans le cas d'une poudre de départ de TiC<sub>1</sub>, les fractions volumiques théoriques finales sont de 77,6% pour Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et 22,4% pour SiC.



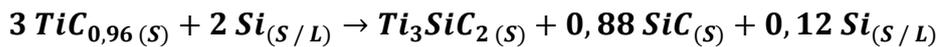
Équation III-4

Etant donné que la composition de la poudre de carbure de titane utilisée dans cette thèse est en réalité TiC<sub>0,96±0,01</sub>, la réaction correspond en réalité à l'**Equation III-5**. Les fractions volumiques théoriques des deux phases sont alors de 79,4% pour Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et 20,6 % pour SiC.



Équation III-5

Cette réaction est assez nettement favorable avec des enthalpies libres de réaction calculées à l'aide de Thermocalc de  $\Delta G_{1200^\circ\text{C}} = -13,81 \text{ kJ}$  et  $\Delta G_{1500^\circ\text{C}} = -12,26 \text{ kJ}$  pour une mole d'atomes dans le système. Il est à noter que ces valeurs représentent moins de la moitié des valeurs obtenues pour la formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> seul, cette réaction est donc thermodynamiquement moins favorable. Les données de la littérature concernant ce mélange réactionnel sont limitées. Elles mettent en évidence l'importance d'ajouter un excès de silicium. Comme pour la formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, cet ajout permet de compenser les pertes constatées durant le cycle thermique. La préparation du mélange a été effectué dans un premier temps avec 6% atomique d'excès en silicium, ce qui correspond à un coefficient stœchiométrique de 2 pour le silicium dans l'**Equation III-6**. Cet excès, s'il n'est pas éliminé lors du frittage réactif, devrait conduire à la formation du siliciure TiSi<sub>2</sub>.



Équation III-6

Dans la littérature, les travaux sur la formation de ce composite Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> + SiC en considérant TiC<sub>1</sub> ont été réalisés entre 1200°C et 1400°C. Ces premiers résultats montrent que la réactivité de ce mélange est assez limitée puisque des quantités importantes de carbure de titane n'ont pu réagir. De plus, la température maximale considérée (1400°C) permet de s'interroger sur la fusion du silicium au cours de la réaction. En effet, la présence d'une phase liquide lors du frittage assure une réactivité et une mobilité plus importantes, ce qui favorise la densification. Ainsi, dans le but de déterminer l'effet de la température d'une part et de la présence d'une phase liquide d'autre part sur le frittage réactif, les températures considérées pour ces travaux sont comprises entre 1200°C et 1500°C. De plus, de façon à identifier l'effet de la charge sur le frittage, les essais ont été réalisés à la fois sans charge (frittage naturel) et avec charge (SPS). La synthèse de ces composites a également été considérée sans et avec ajout d'aluminium. En effet, de façon analogue à la synthèse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> seul, il a été constaté dans la littérature que la présence d'aluminium dans le mélange favorise la réactivité. Ces deux possibilités sont considérées dans les paragraphes qui suivent.

### I.2.1 Synthèses à partir des compositions 3TiC<sub>0,96</sub>+nSi

Les essais de synthèse à partir de mélanges 3 TiC<sub>0,96</sub> + n Si ont été menés pour  $n = 2$  et  $n = 2,2$ . Etant donné leur intérêt limité, ces résultats sont présentés dans ce chapitre de façon condensée pour  $n = 2$ . Les résultats pour  $n = 2,2$  ne sont pas présentés dans ce manuscrit en raison de leur similarité avec ceux obtenus pour  $n = 2$ .

#### I.2.1.1 Résultats expérimentaux

Les diffractogrammes X réalisés sur les massifs échantillons obtenus sous charge et sans charge pour  $n = 2$  mettent en évidence que les réactions sont partielles puisque le carbure de titane et le siliciure TiSi<sub>2</sub> sont présents à 1200°C et 1300°C (**Figure III-16**).

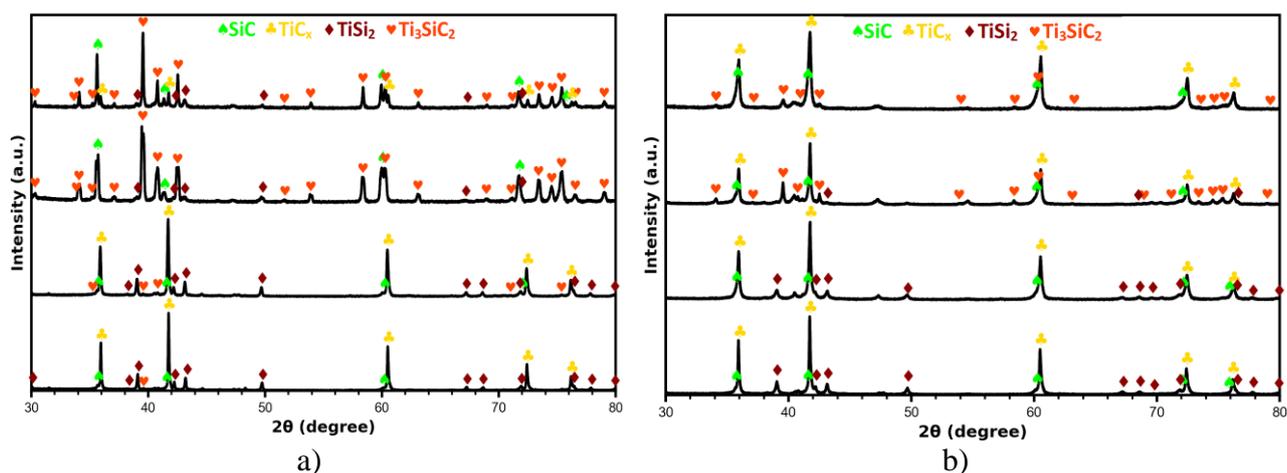


Figure III-16 : DRX des échantillons issus du mélange 3 TiC<sub>0,96</sub> + 2 Si obtenus après traitement thermique à 1200, 1300, 1400 et 1500°C durant 15 minutes : a) sans charge et b) avec charge.

Aucune trace de silicium résiduel n'a pu être mise en évidence pour l'ensemble des essais. Les phases Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC sont détectées mais étant données les intensités des raies, les quantités de ces phases semblent être très faibles. Les intensités des pics du ternaire augmentent légèrement à 1400°C et 1500°C pour les essais réalisés avec une charge et TiSi<sub>2</sub> n'est alors plus détectée. La quantité de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est donc plus importante bien que des quantités notables de carbure de titane persistent. En l'absence d'une charge, les phases Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC sont majoritaires à 1400°C et 1500°C. Le carbure de titane n'est plus détecté à 1400°C mais il réapparaît à 1500°C ce qui pourrait être expliqué par la décomposition de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à haute température. Ce phénomène a en effet été reporté à plusieurs reprises dans la littérature [18]. De plus, TiSi<sub>2</sub> est également présente et les intensités des raies sur les DRX décroissent avec la température. Les traitements d'images de ces échantillons sont présentés sur la **Figure III-17** pour les essais sans charge et sur la **Figure III-18** pour les essais avec charge. Les pourcentages surfaciques déduits de ces images sont reportés sur les graphiques de la **Figure III-19** avec une précision de  $\pm 2\%$ .

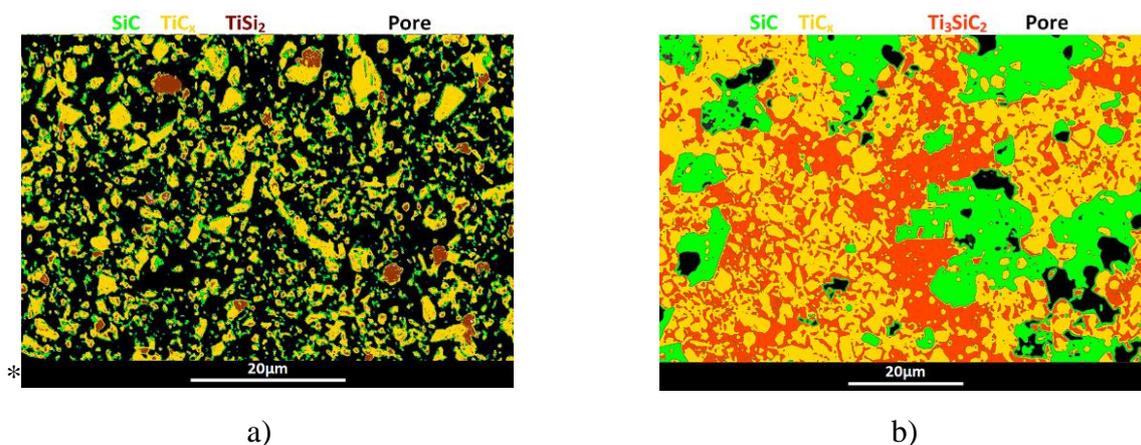


Figure III-17 : Traitements d'image sur les micrographies d'électrons rétrodiffusés des échantillons issus de la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2 \text{Si}$  synthétisés sans charge à :  
a) 1200°C et b) 1500°C.

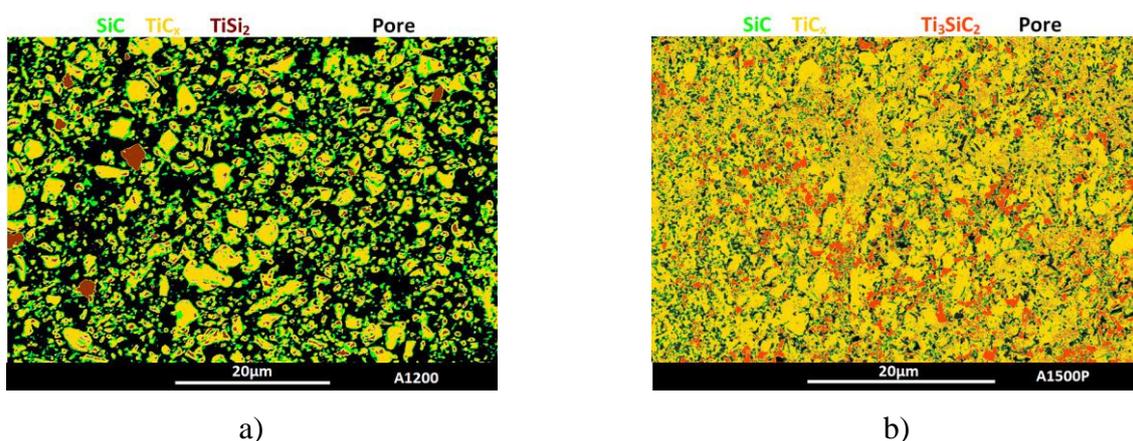


Figure III-18 : Traitements d'image sur les micrographies d'électrons rétrodiffusés des échantillons issus de la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2 \text{Si}$  synthétisés avec charge à :  
a) 1200°C et b) 1500°C.

L'effet de la température sur la microstructure est évident au regard de ces micrographies. A 1200°C et à 1300°C, la porosité est très importante (59% et 56%) et les grains sont de taille assez faible, autour de 5µm (**Figure III-17-a** et **Figure III-18-a**). En accord avec les DRX, des grains de SiC et de TiSi<sub>2</sub> sont présents. En revanche, la formation de la phase MAX est très limitée. TiC et TiSi<sub>2</sub> n'étant pas en équilibre thermodynamique, la présence de ces deux phases simultanément implique que l'équilibre dans le milieu réactionnel n'est pas atteint et que ces phases apparaissent dans des zones éloignées. Il est à souligner que les grains de SiC sont de très petite taille et qu'ils sont formés à la surface des grains de TiC. La formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC est obtenue à partir de 1400°C seulement avec une teneur résiduelle importante en TiC<sub>x</sub> ainsi que le montre la **Figure III-19**. Cette teneur à 1500°C est estimée à 30% sans charge et 59% sous charge. Il apparaît ici clairement un effet défavorable de la charge appliquée sur la conversion de TiC<sub>x</sub>.

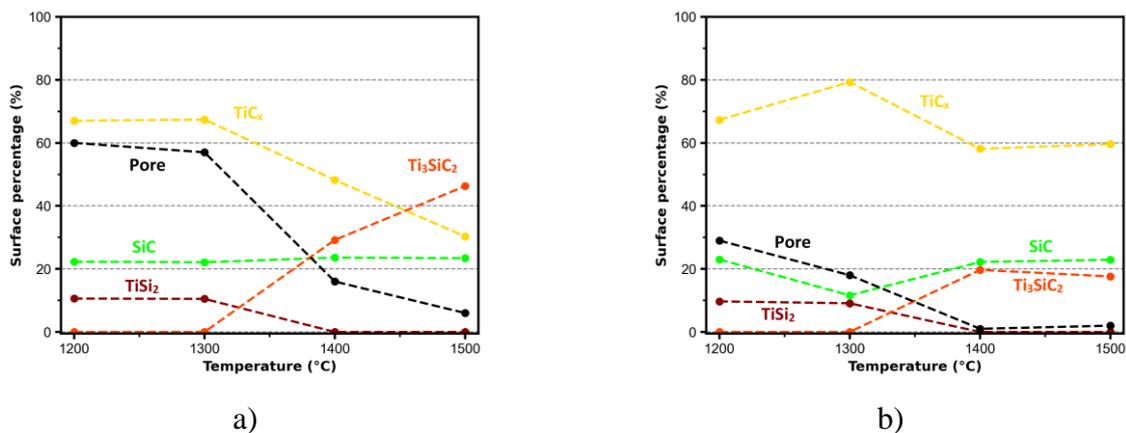


Figure III-19 : Evolution des pourcentages surfaciques des échantillons issus de la composition 3 TiC<sub>0,96</sub> + 2 Si synthétisés : a) sans charge et b) avec charge (les proportions des phases sont données sans tenir compte des pores).

Il est en effet mis en évidence sur la **Figure III-20** un défaut en silicium exacerbé lorsqu’une charge est appliquée malgré l’excès initial de 6% atomique en silicium. Ce défaut peut être expliqué du fait de la présence de la charge qui lors de la fusion du silicium provoque son éjection sous forme liquide hors du moule SPS. Il a été effectivement constaté expérimentalement un collage entre le moule SPS et ces échantillons à 1400°C et 1500°C. Les échantillons obtenus sans charge présentent également un défaut en silicium qui justifie la présence de grains de TiC<sub>x</sub> résiduel. A 1400°C et 1500°C sous charge la porosité est de seulement 2% et les grains de SiC et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> sont de taille submicronique. Sans charge, la décroissance de la porosité est observée entre 1400°C et 1500°C puisqu’elle évolue de 20% à 10%. Il est donc préférable d’appliquer un chauffage jusqu’à 1500°C afin de favoriser l’avancement de la réaction et d’éliminer le plus possible la porosité. Les grains correspondants sont de taille nettement plus importante que ceux obtenus sous charge puisque leur dimension varie entre quelques microns à une dizaine de microns (**Figure III-17-b** et **Figure III-18-b**).

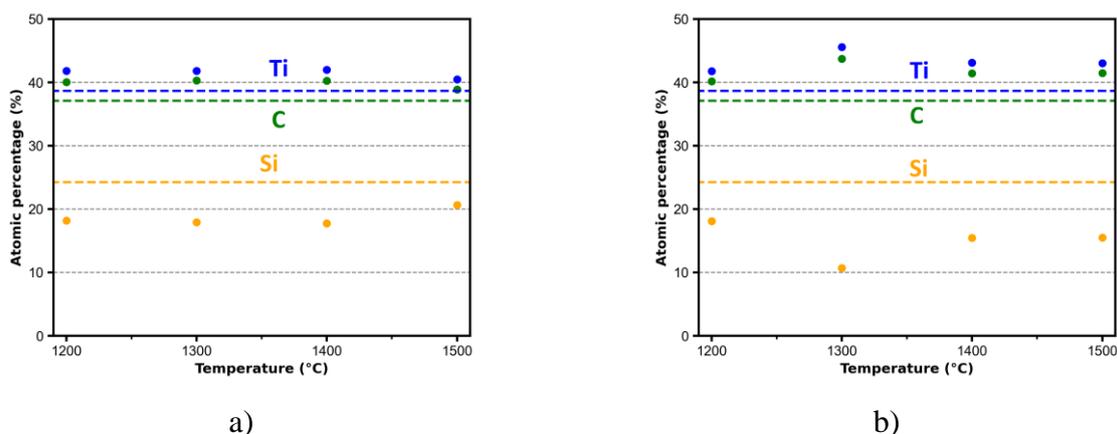


Figure III-20 : Pourcentages atomiques des échantillons issus de la composition 3 TiC<sub>0,96</sub> + 2 Si synthétisés : a) sans charge et b) avec charge. Les traits pointillés indiquent les teneurs théoriques attendues pour un mélange final de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> + SiC.

Ces résultats sont semblables à ceux de la littérature et ils peuvent être expliqués en partie par la présence d’oxygène dans le mélange initial. En effet, les dosages chimiques réalisés sur le mélange

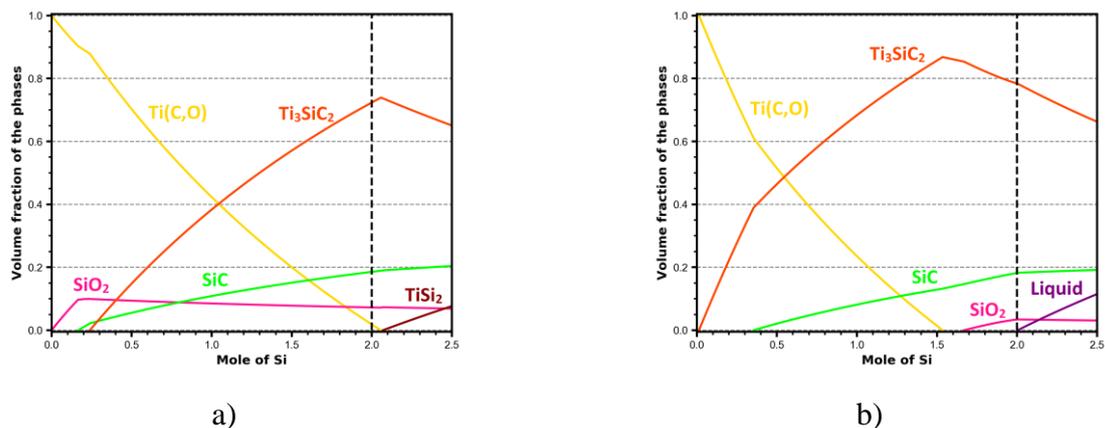
de poudres broyé, présentées dans le **Tableau III-3** ont révélé une teneur en oxygène de 4,6% atomique correspondant à 0,38 mole dans l'**Equation III-6**. Les proportions en titane, silicium et carbone sont cependant très proches des proportions attendues s'il n'est pas tenu compte de l'oxygène. Le broyage ne modifie donc pas les ratios entre les constituants mais cette étape accroît la teneur en oxygène de la préparation.

Composition (% atomique)	Ti	Si	C	O
<b>Expérimentale (± 1%)</b>	36,8	26,7	31,9	4,6
<b>Expérimentale (± 1%) En omettant l'oxygène</b>	38,6	28,0	34,4	-
<b>Attendue</b>	38,2	25,2	36,6	-

*Tableau III-3 : Quantifications chimiques de la poudre issue de la composition 3 TiC<sub>0,96</sub> + 2 Si après broyage.*

### I.2.1.2 Etude thermodynamique sur la composition 3 TiC<sub>0,96</sub> + 2 Si

Les calculs thermodynamiques ont été menés en tenant compte de la présence d'oxygène dans le mélange initial (0,38 mol d'oxygène pour l'**Equation III-6**). Les **Figure III-21-a,b** montrent qu'à 1200°C et 1500°C, la présence d'oxygène induit la formation de SiO<sub>2</sub> qui est probablement amorphe dans nos conditions expérimentales (tridymite à 1200°C et cristobalite à 1500°C). Il apparait également que la phase TiC<sub>x</sub> tend à capter une partie de l'oxygène pour former l'oxycarbure Ti(CO).



*Figure III-21 : Fractions volumiques des différentes phases présentes durant la réaction issue de la composition 3 TiC<sub>0,96</sub> + 0,35 O + n Si (0 ≤ n ≤ 2,5) à : a) 1200°C et b) 1500°C.*

En effet, les calculs (**Figure III-22-a,b**) montrent que le site #2 de cette phase, occupé initialement par les atomes de carbone, comporte jusqu'à 2,0% et 1,3% atomique d'oxygène dans sa zone de stabilité à 1200°C et 1500°C, respectivement. Cette phase peut donc comporter des quantités limitées d'oxygène.

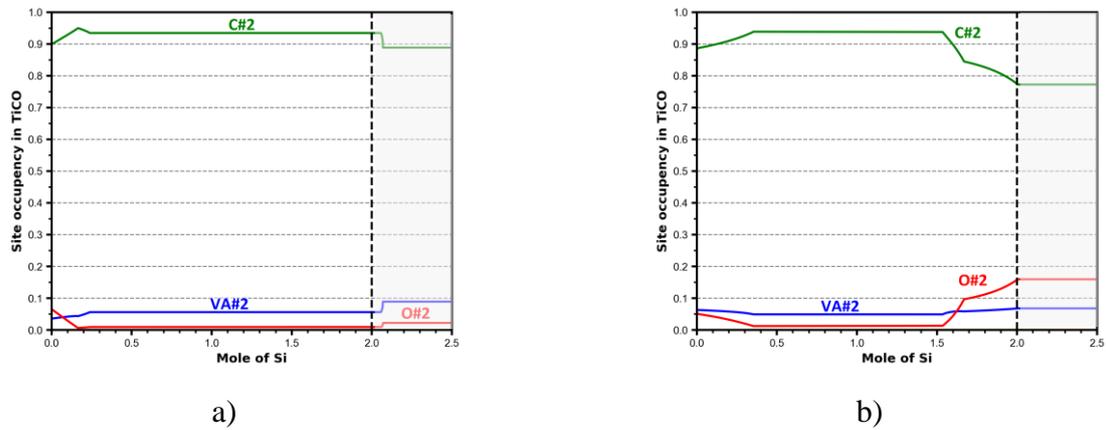


Figure III-22 : Evolutions des taux d'occupation du site non métallique (#2) de la phase Ti(CO) calculées à : a) 1200°C et b) 1500°C. La partie grisée est métastable.

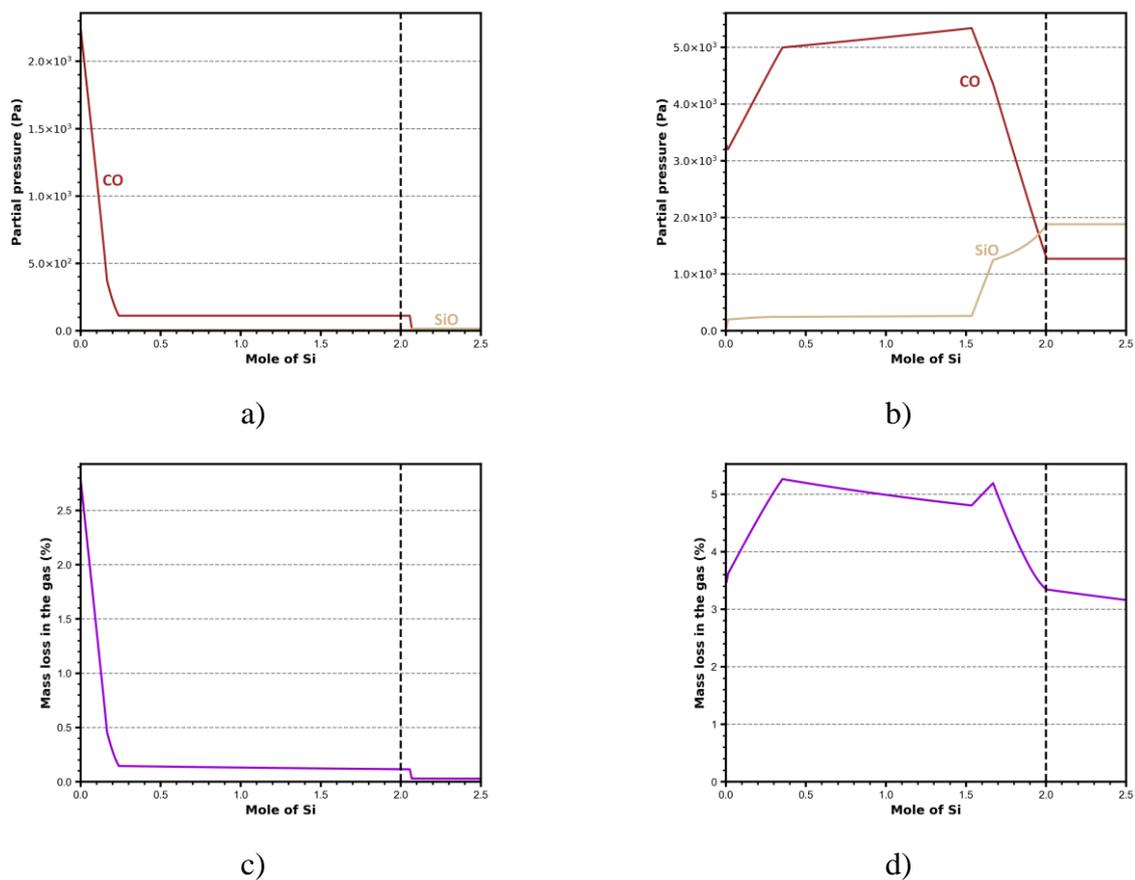


Figure III-23 : Calculs thermodynamiques en fonction de la quantité de silicium sur la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 0,35 \text{O} + n \text{Si}$  ( $0 \leq n \leq 2.5$ ) : pression partielle des espèces gazeuses à : a) 1200°C et b) 1500°C, pertes massiques gazeuses à : c) 1200°C et d) 1500°C.

La formation de SiO<sub>2</sub> induit à 1200°C un glissement des courbes vers des teneurs plus élevées en silicium puisque la formation de SiO<sub>2</sub> correspond à un déficit de cet élément pour la réaction de formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC. En revanche, à 1500°C la courbe correspondant à Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est décalée vers des teneurs plus faibles en silicium. Celles du SiC et du liquide glissent vers des teneurs plus élevées en silicium. La raison de cette différence provient de la pression partielle très élevée de CO à 1500°C puisqu'elle atteint 5180 Pa contre seulement 111 Pa à 1200°C (Figure III-23-a,b) pour 1

mole de silicium dans le système, ce qui induit un excès en silicium à 1500°C. La phase SiO<sub>2</sub> n'apparaît à 1500°C que lorsque la pression en CO diminue, ce qui se produit entre 1,6 et 1,7 mole de Si. Pour une quantité initiale en silicium de 2 moles, il se produit donc une diminution de la quantité de la phase ternaire et de la phase liquide tandis que la quantité de SiC est accrue. La pression en CO diminue lorsque la quantité de silicium augmente tandis que celle de SiO augmente pour atteindre 1880 Pa. Il existe donc un risque réel de pertes en silicium via la phase liquide mais aussi via la phase gazeuse pour une quantité de silicium supérieure à 2 moles, les pertes dans le gaz atteignent plusieurs pourcents à cette température (**Figure III-23-c,d**). A 1200°C, les faibles pressions de CO et SiO et le fait que SiO<sub>2</sub> tende à se former quelle que soit la quantité de silicium pourraient permettre d'expliquer le manque de réactivité à cette température du fait de la formation d'une couche de silice à la surface des grains. Cependant, selon les graphiques des **Figure III-24-a,b,c** la force motrice de cette phase est assez limitée en particulier vis-à-vis de SiC dont la force motrice est la plus élevée à 1200°C et 1500°C. Cette donnée est en mesure de justifier la formation des petits grains de SiC localisés à la surface des grains de TiC<sub>x</sub>.

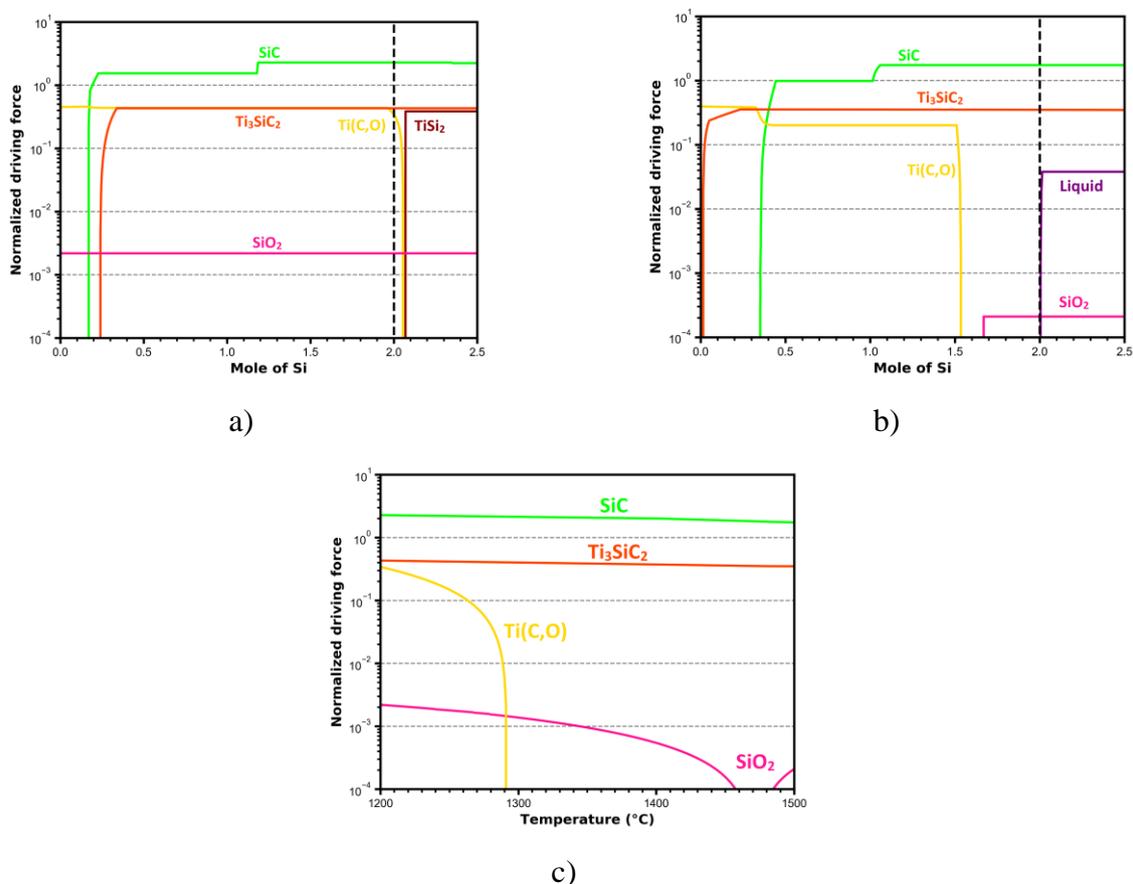


Figure III-24 : Forces motrices de formations normalisées des différentes phases pour la composition  $3TiC_{0,96} + 0,35 O + n Si$  ( $0 \leq n \leq 2,5$ ) :  
 a) à 1200°C, b) à 1500°C et c)  $n=2$  entre 1200 et 1500°C.

Le déficit en silicium constaté expérimentalement à 1200°C et 1300°C pourrait être justifié par la formation de SiO<sub>2</sub> puis sa volatilisation lors de la formation des grains de SiC qui est particulièrement

exothermique. La formation d'une couche de SiC à la surface des grains de TiC<sub>x</sub> limiterait alors la poursuite de la réaction en voie solide, le silicium pur ne pouvant réagir est alors volatilisé. Cet effet est d'autant plus favorisé par l'exothermicité et la porosité élevée.

### I.2.1.3 Bilan sur la synthèse à partir de $3 \text{TiC}_{0,96} + 2 \text{Si}$

Cette première série d'essais a révélé que, malgré l'introduction d'un excès en silicium, un déficit de ce constituant intervient à toutes les températures provoquant la présence de quantités importantes de carbure de titane résiduel. Ce défaut peut être justifié par différents processus. A partir de 1400°C, la formation de silicium liquide peut induire une perte de matière par éjection du moule lors des frittages SPS. Ainsi, l'avancement de la réaction est plus important à l'issue des essais sans charge avec une fraction surfacique de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> de 46% contre 30% avec charge à 1500°C. Ce qui traduit un effet négatif de la charge sur l'avancement de la réaction. Les calculs thermodynamiques montrent que des quantités non négligeables de SiO<sub>2</sub> peuvent se former et que le carbure de titane est en mesure de capter une partie de l'oxygène. Ces deux phénomènes tendent à perturber la réaction puisque SiO<sub>2</sub> peut induire un effet passivant et que l'oxycarbure Ti(CO) présente une stabilité accrue comparativement à TiC<sub>x</sub>. Il est également probable que des pertes sous formes gazeuses puissent justifier une partie des pertes par formation de SiO. Les faibles valeurs des forces motrices de formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> combiner à un déficit important de silicium permettent de justifier la difficulté à former cette phase. Les travaux menés avec un excès de silicium ( $n = 2,2$ ) ont montré des résultats tout à fait analogues. Pour la suite de ces essais, l'introduction d'aluminium et d'un excès en silicium de 25% ( $n = 2,2$ ) est considérée afin de promouvoir la synthèse du composite.

### I.2.2. Synthèses à partir de la composition $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$

Les résultats précédents ont mis en avant l'effet néfaste de l'oxygène sur la réaction qui impacte la formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Une quantité limitée d'aluminium est donc introduite dans le mélange dans le but de limiter cet effet. Il a été choisi d'introduire également un excès de silicium de façon à limiter le défaut de silicium. La composition du mélange initial est alors :  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$ .

#### I.2.2.1. Préparation du mélange réactif

Après le broyage, la granulométrie du mélange est homogène avec une seule et unique population. Les D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> et D<sub>90</sub> sont égaux à 0,58 ; 2,18 et 5,98 μm, respectivement. La courbe de distribution des tailles de grains est représentée sur la **Figure III-25**. La distribution obtenue est satisfaisante pour les essais de synthèse.

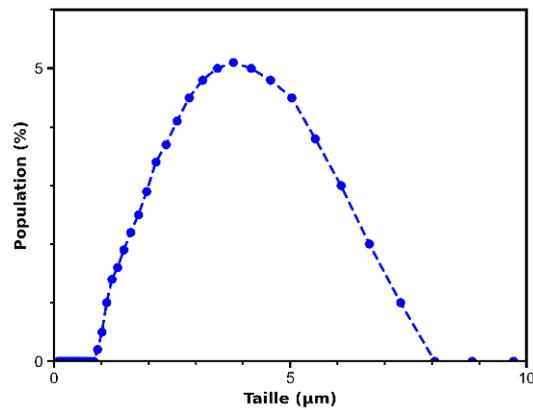


Figure III-25 : Distribution granulométrique de la poudre issue du mélange  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  après broyage.

Les résultats des analyses ICP-AES et des analyses élémentaires sont présentés dans le **Tableau III-4**. Les différents éléments sont présents dans les proportions attendues. L'écart de composition constaté est en effet inférieur à 1% atomique. Le broyage n'a donc qu'un effet limité sur les proportions en titane, silicium et carbone. A noter la présence de 3,9% atomique d'oxygène dans le mélange, soit environ 0,35 moles dans l'équation de la réaction.

Composition (% atomique)	Ti	Si	C	Al	O
<b>Expérimentale (<math>\pm 1\%</math>)</b>	35,7	23,2	34,2	3,0	3,9
<b>Expérimentale (<math>\pm 1\%</math>) en omettant l'oxygène</b>	35,9	25,7	34,0	2,7	-
<b>Attendue</b>	36,3	26,4	34,9	2,4	-

Tableau III-4 : Composition chimique de la poudre issue du mélange  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$ .

#### I.2.2.2. Essais de frittage

Comme pour la synthèse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, les travaux reportés dans la littérature portant sur la synthèse du composite Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC n'apportent aucune information sur l'effet de la charge mécanique et sur une température de frittage supérieure à 1400°C. Comme pour les compositions précédentes, l'influence de la charge a été examinée à travers des essais avec et sans charge appliquée lors du cycle thermique de frittage. Pour les essais réalisés par frittage naturel, les bilans massiques sont présentés sur la **Figure III-26**. La perte massique totale augmente de 0,4% à 1200°C à 2,3% à 1500°C. Comme pour les compositions précédentes, des dépôts blancs à base de silicium et d'oxygène ont également été constatés sur les feuilles de carbone de protection du porte échantillon. En supposant que les pertes mesurées soient constituées uniquement de silicium (*courbe verte*), la perte massique en silicium à 1500°C atteint 9,2%. Il est ainsi mis en évidence le phénomène de volatilisation du silicium qui conduit à une perte de silicium dans l'échantillon. Ce résultat justifie l'introduction d'un excès de silicium dans le mélange initial.

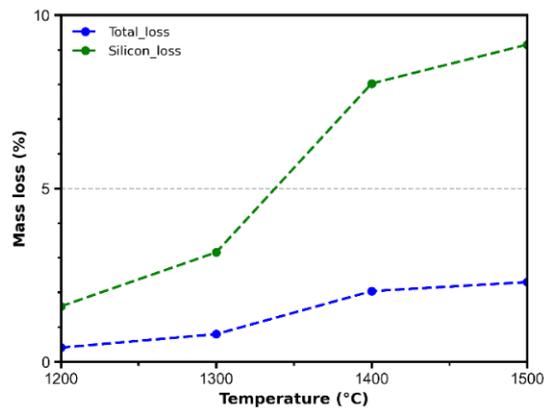


Figure III-26 : Pertes massiques en fonction de la température des échantillons issus de la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  obtenus par frittage naturel.

L'évolution au cours des frittages SPS de la température (courbe rouge), du déplacement des pistons (courbe bleue) et de la pression gazeuse (courbe verte) est représentée sur les graphiques de la Figure III-27.

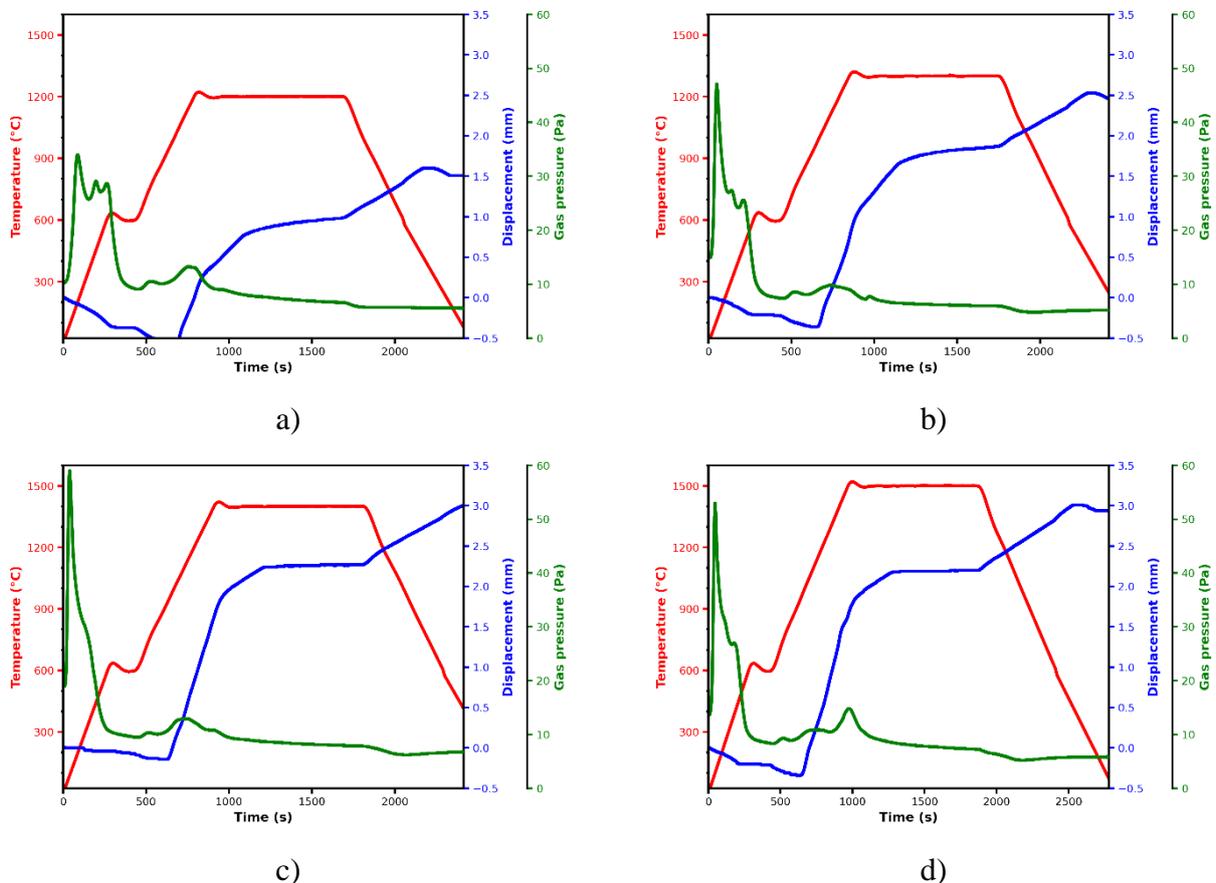


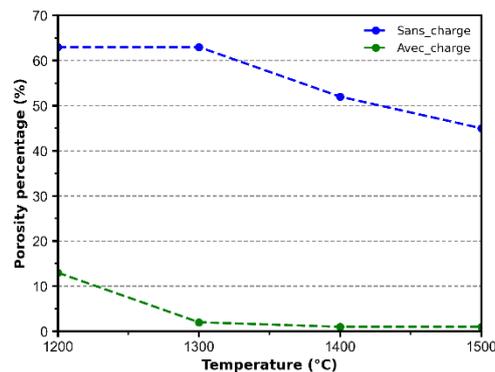
Figure III-27 : Evolution de la température, du déplacement des pistons et de la pression dans la chambre au cours du temps des essais SPS issus de la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  réalisés à : a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C et d) 1500°C.

Les courbes de déplacement pour les quatre températures révèlent une évolution finale plus importante à 1400°C et 1500°C qu'à 1300°C et 1200°C. La valeur du déplacement final à 1200°C représente la moitié de celles à 1400°C et 1500°C. Dans un premier temps, seule la dilatation des

compacts de poudre est mesurée jusqu'à une température d'environ 1100°C. Durant cette période, des dégazages interviennent correspondant à l'évaporation d'espèces fortement volatiles provenant de la poudre (H<sub>2</sub>O) et de l'outillage en carbone. Puis, un déplacement rapide et important des pistons est généré par le frittage réactif. Ce dernier s'accompagne d'un second dégazage autour de 1250°C provoquant une augmentation de la pression dans la chambre jusqu'à 20 Pa. Les espèces gazeuses alors générées peuvent correspondre à l'évaporation de silicium et d'aluminium ainsi qu'à la formation de SiO et CO. L'évolution du déplacement des pistons à 1300°C, 1400°C et 1500°C présente une stabilisation durant le palier indiquant que la densification maximale dans ces conditions est atteinte. Tandis qu'à 1200°C, aucune stabilisation n'est atteinte indiquant que la densification n'est pas achevée. Ces tracés montrent que la densification est nettement plus favorable à 1400°C et 1500°C et dans une moindre mesure à 1300°C.

### I.2.2.3. Caractérisations après frittage

Les échantillons obtenus par frittage SPS présentent une porosité ouverte largement inférieure à celles obtenues par frittage naturel (**Figure III-28**). A 1200°C, la porosité est de 13% avec charge contre 63% sans charge. A 1500°C, celle-ci est de 1% sous charge contre 45% sans charge. L'introduction d'aluminium n'a pas eu d'effet sur la densification des échantillons traités par SPS. Cependant, elle a eu un effet néfaste sur le taux de porosité des échantillons élaborés sans charge puisque celui-ci atteint à 40% à 1500°C tandis que pour les deux premières compositions, les taux de porosités mesurés sont seulement de 10% et 8%.



*Figure III-28 : Evolution de la porosité des échantillons issus de la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  obtenus entre 1200 et 1500°C.*

Les diffractogrammes de rayons X de ces échantillons sont présentés sur la **Figure III-29-a** pour les essais sans charge et sur la **Figure III-29-b** pour les essais avec charge. L'ajout de l'aluminium a clairement un impact favorable sur la synthèse. Pour les essais par frittage naturel, les intensités des raies de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> dominant pour tous les échantillons. Les intensités des raies du carbure de titane décroissent avec la température mais cette phase reste toujours détectée même à 1500°C bien que celle-ci soit présente en faibles quantités. Ces observations traduisent une réaction pratiquement

aboutie dès 1300°C. A cette température, les intensités des raies du carbure de silicium sont supérieures à celles de TiC<sub>0,96</sub>. La présence d'alumine est également détectée. Ceci était attendue du fait de son pouvoir désoxydant qui a été notamment démontré par Beibei Xu et al. [19]. Pour les essais réalisés par SPS, les intensités des raies du carbure de titane sont les plus importantes à 1200°C et 1300°C. Un changement complet se produit entre 1300°C et 1400°C puisque ces intensités deviennent très faibles au profit de celles de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

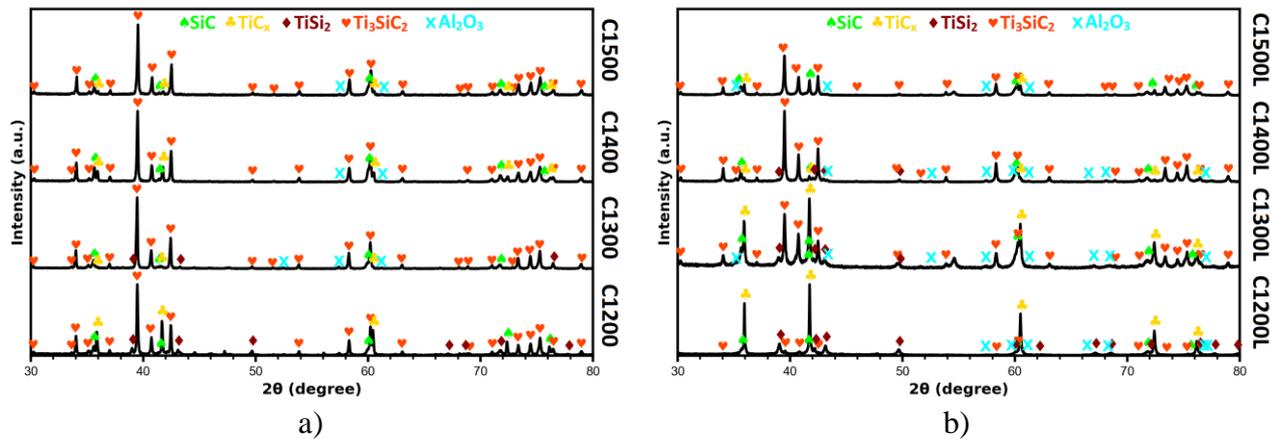


Figure III-29 : DRX des échantillons issus de la composition 3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al obtenus après traitement thermique à 1200, 1300, 1400 et 1500°C durant 15 minutes :  
a) sans charge et b) avec charge (SPS).

Température (°C)	% atomique					Phase
	Ti	Si	C	O	Al	
1200°C	53	0	45	2	0	TiC <sub>x</sub>
	0	45	53	2	0	SiC
	35	63	0	2	0	TiSi <sub>2</sub>
	0	0	0	58	44	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1300°C	51	0	48	1	0	TiC <sub>x</sub>
	0	47	53	1	0	SiC
	29	68	0	3	0	TiSi <sub>2</sub>
	46	17	34	2	1	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
1400°C	0	0	0	57	43	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	51	0	47	2	0	TiC <sub>x</sub>
	0	48	51	1	0	SiC
	48	16	33	2	1	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
1500°C	0	0	0	57	43	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	53	0	45	2	0	TiC <sub>x</sub>
	0	43	55	2	0	SiC
	48	16	33	1	1	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
	0	0	0	58	44	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tableau III-5 : Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition 3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al synthétisés sans charge.

Les résultats des analyses EDS des échantillons synthétisés sans et avec charge aux quatre températures étudiées sont donnés dans le **Tableau III-5** et le **Tableau III-6**. Le carbure de silicium est détecté dès 1200°C. La phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est observée dès 1300°C ce qui traduit une meilleure réactivité et un frittage plus efficace grâce à l'introduction d'aluminium.

Température (°C)	% atomique					Phase
	Ti	Si	C	O	Al	
1200°C	54	0	45	1	0	TiC <sub>x</sub>
	0	46	52	2	0	SiC
	33	64	0	3	0	TiSi <sub>2</sub>
	0	0	0	59	41	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1300°C	52	0	47	2	0	TiC <sub>x</sub>
	0	44	51	5	0	SiC
	70	28	0	2	0	TiSi <sub>2</sub>
	48	18	32	2	0	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
	0	0	0	60	40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1400°C	52	0	46	2	0	TiC <sub>x</sub>
	0	45	54	1	0	SiC
	48	16	33	2	1	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
	0	0	0	61	39	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1500°C	55	0	41	4	0	TiC <sub>x</sub>
	0	44	55	1	0	SiC
	48	15	35	2	1	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
	0	0	0	55	45	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

*Tableau III-6 : Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition 3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al synthétisés avec charge.*

Sur la base de l'identification des phases via les analyses EDS, les traitements d'images ont été réalisés sur les micrographies d'électrons rétrodiffusés. Les micrographies coloriées selon les phases présentes sont données sur la **Figure III-30** pour les essais sans charge et sur la **Figure III-31** pour les essais avec charge. Les évolutions des pourcentages surfaciques obtenues à partir de ces traitements d'images sont présentées sur la **Figure III-32** avec une précision de ± 2%. Pour les essais sans charge, comme précédemment, les grains de SiC sont observés dès 1200°C. Cependant le contraste entre les particules d'alumine et celles du carbure de silicium ne permet pas de distinguer ces deux types de particules. La phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est présente dès 1300°C et sa quantité augmente avec la température. Le taux de porosité sur ces micrographies décroît avec la température mais reste tout de même important à 1500°C avec une valeur mesurée à 45%.

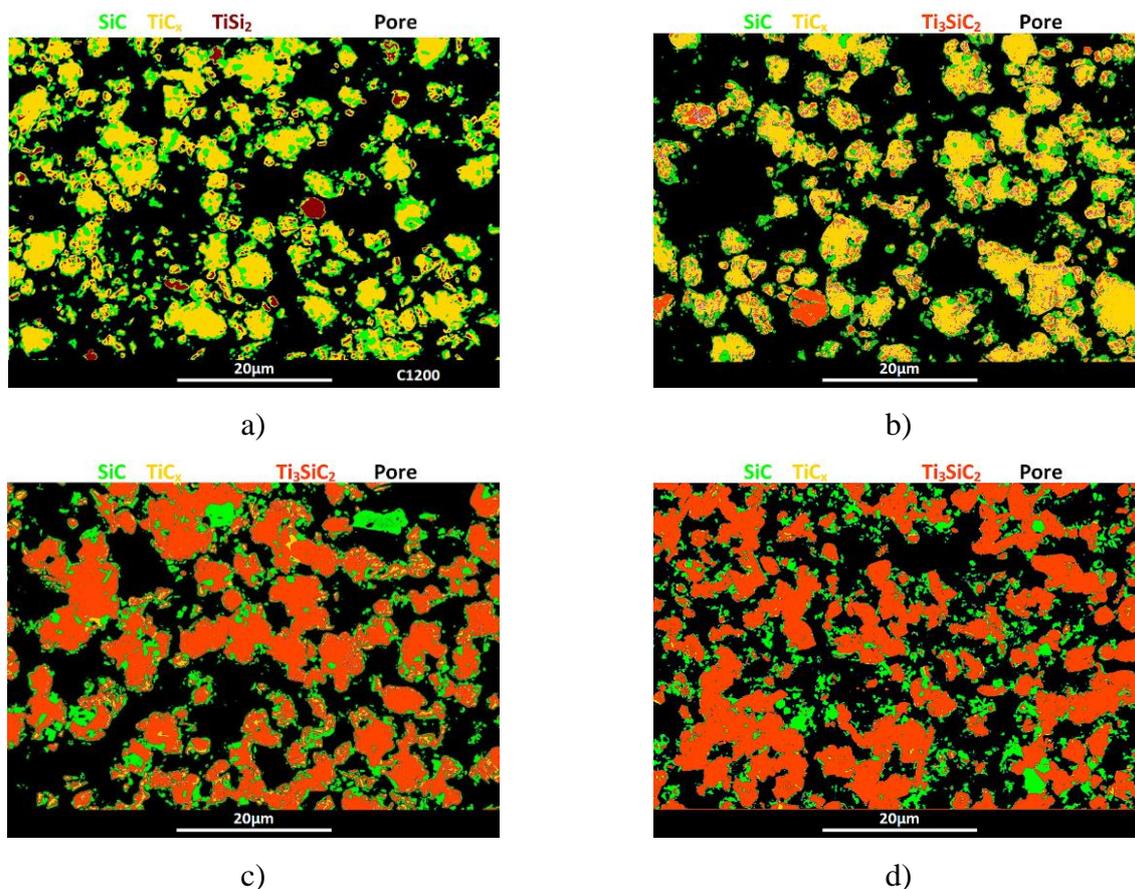


Figure III-30 : Traitement d'image sur les micrographies électroniques (électrons rétrodiffusés) des échantillons issus de la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  synthétisés sans charge à : a)  $1200^\circ\text{C}$ , b)  $1300^\circ\text{C}$ , c)  $1400^\circ\text{C}$  et d)  $1500^\circ\text{C}$ .

Pour les essais avec charge, à  $1200^\circ\text{C}$ , la densification est bien avancée avec une porosité mesurée de seulement 13%. Les premiers grains de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  sont visibles à  $1200^\circ\text{C}$  tandis que la majeure partie du carbure de silicium est formée à cette même température (21% de la surface solide). A  $1300^\circ\text{C}$ , la porosité décroît fortement et les grains de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  sont plus nombreux. A  $1400^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$ , la microstructure est complètement différente. La porosité est pratiquement éliminée (1%) et la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est majoritaire avec un pourcentage surfacique solide de 71%. La présence de petits grains de carbure de titane est observée (3%). Les grains d'alumine sont reconnaissables à leur taille plus importante par rapport à ceux du SiC. A partir de ces pourcentages surfaciques, les pourcentages atomiques des éléments titane, silicium et carbone ont été estimés. Les valeurs obtenues sont représentées sur les graphiques de la **Figure III-33**. La comparaison des valeurs expérimentales et des pourcentages atomiques attendus révèle un déficit en silicium à  $1200^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$  pouvant atteindre 10 points. Cependant, pour  $1400^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$ , les éléments chimiques sont présents selon les proportions attendues.

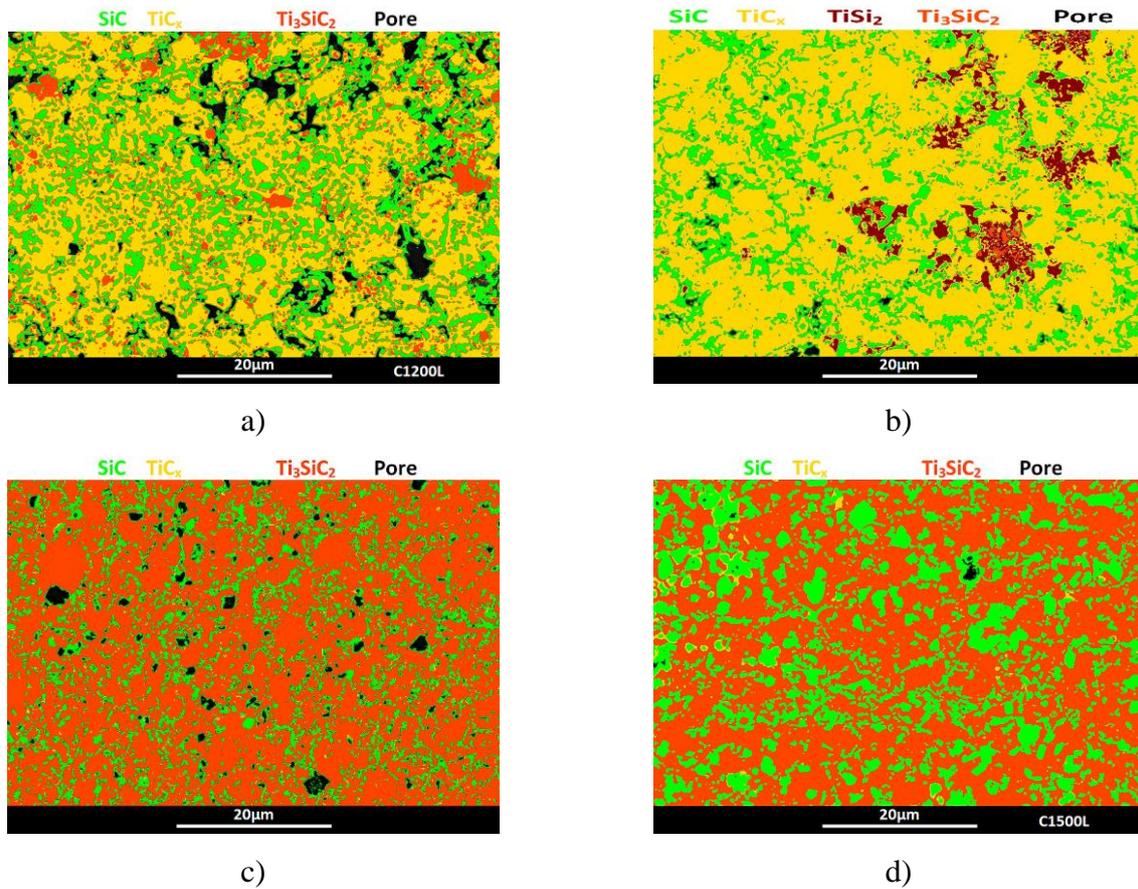


Figure III-31 : Traitement d'image sur les micrographies électroniques (électrons rétrodiffusés) des échantillons issus de la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  synthétisés avec charge à : a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1400°C et d) 1500°C.

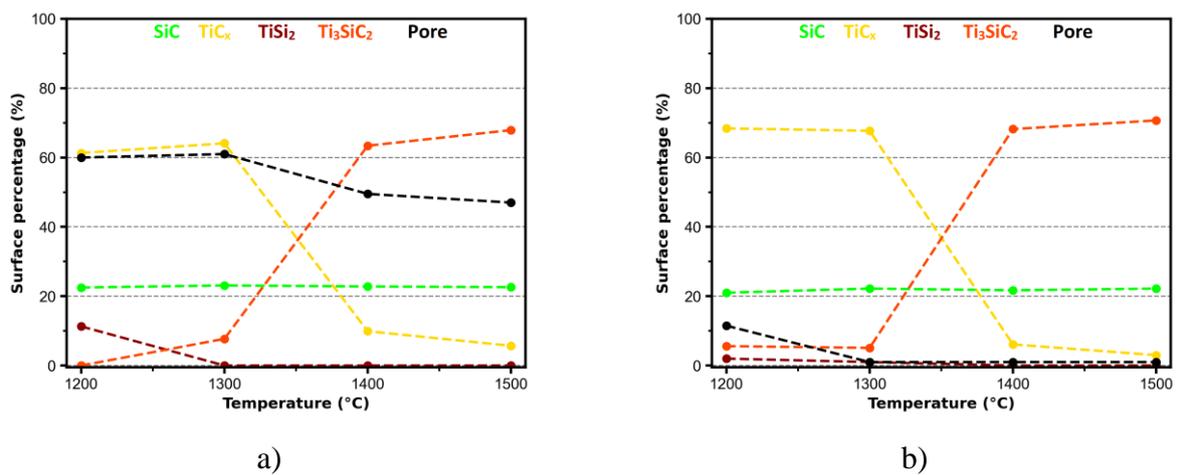


Figure III-32 : Evolutions des pourcentages surfaciques des échantillons issus de la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  synthétisés : a) sans charge et b) avec charge (Les pourcentages des phases sont donnés sans tenir compte des pores).

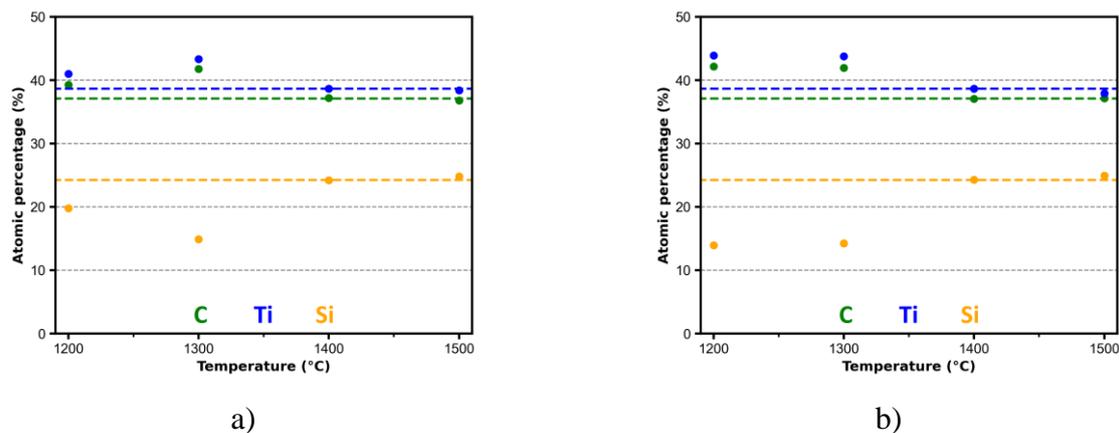
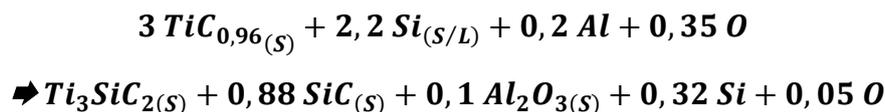


Figure III-33 : Pourcentages atomiques des échantillons issus de la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$  synthétisés : a) avec charge et b) sans charge.

L'introduction d'aluminium a considérablement favorisé la formation du composite Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC et permet d'obtenir un matériau dont la teneur en carbure de titane est de seulement 3% surfacique. Les calculs thermodynamiques ont été réalisés en prenant en compte cette fois-ci l'aluminium.

#### 1.2.2.4. Etude thermodynamiques du mélange $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$

Ces calculs ont été réalisés en tenant en compte de l'oxygène dont la quantité a été déterminée par les analyses chimiques avec une valeur de 3,9% at. correspondant à 0,35 mole. L'équation globale est donnée ci-dessous (**Equation III-8**).



*Équation III-8*

Afin de déterminer l'effet de l'aluminium sur la réaction, ces calculs sont effectués en fonction du nombre de moles d'aluminium. Sur les **Figure III-34-a,b** sont représentées les évolutions des fractions volumiques des phases à 1200°C et 1500°C. A 1200°C et pour 0 mole d'aluminium, les fractions volumiques de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et du SiC sont de 72% et 19%, respectivement. SiO<sub>2</sub> et TiSi<sub>2</sub> correspondent aux pourcents restants. Lorsque l'aluminium est introduit, la fraction volumique de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> décroît légèrement tandis que celle du SiC est constante. Cet ajout provoque également la formation de mullite ( $\text{Al}_{(4+2x)}\text{Si}_{(2-2x)}\text{O}_{(10-x)}$ ) avec  $x = 0,17$  à  $0,59$ ) dont la fraction volumique augmente jusqu'à 0,16 mole d'Al puis décroît et disparaît à 0,22 mole d'Al au profit de l'alumine. A partir de 0,24 mole d'Al, un liquide est annoncé. A cette température, ce liquide est essentiellement composé d'aluminium et de silicium. Cette observation est très importante car elle permet d'illustrer clairement qu'introduire plus de 0,24 mole d'aluminium dans la composition de départ provoque la présence d'aluminium résiduel ne formant pas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supplémentaire dans le matériau. A 1500°C, la présence de liquide pour 0 mole d'aluminium est provoquée par la fusion de silicium dont un excès de 17% a été ajouté. La fraction de ce liquide augmente avec la quantité d'aluminium introduit. La formation

d'alumine est obtenue pour un nombre de mole d'Al de 0,1 soit deux fois moins qu'à 1200°C. Pour une synthèse à 1500°C, la quantité d'aluminium nécessaire pour réaliser une réaction totale est inférieure au 0,2 mole introduit expérimentalement.

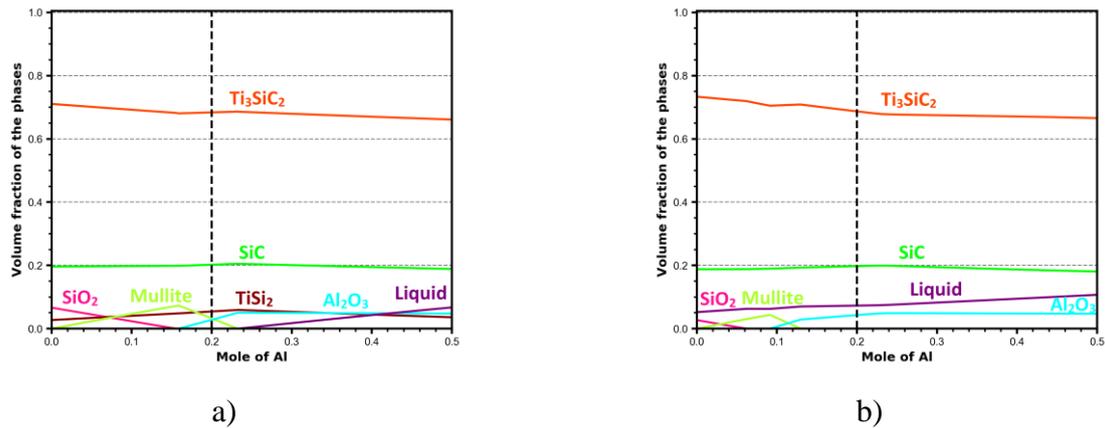


Figure III-34 : Effet de la teneur en aluminium sur les fractions volumiques des phases obtenues à partir de la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,35 \text{O} + n \text{Al}$  ( $0 \leq n \leq 0,5$ ) à :  
a) 1200°C et b) 1500°C.

L'intérêt d'introduire l'aluminium est de limiter les pertes en silicium durant le traitement thermique. Les calculs présentés sur les **Figure III-35-a,b** l'illustrent clairement avec une chute importante des pressions partielles de SiO et CO avec le nombre de moles d'aluminium. Au-delà de 0,24 mole d'Al, seul l'aluminium est présent dans le gaz avec une pression partielle très faible de l'ordre de 1 Pa. Ceci permet également de mettre en avant la capacité de l'aluminium à piéger l'oxygène car lorsque celui-ci est ajouté, l'oxygène réagit préférentiellement avec l'aluminium permettant de limiter ainsi les pertes de silicium sous forme de SiO durant la réaction.

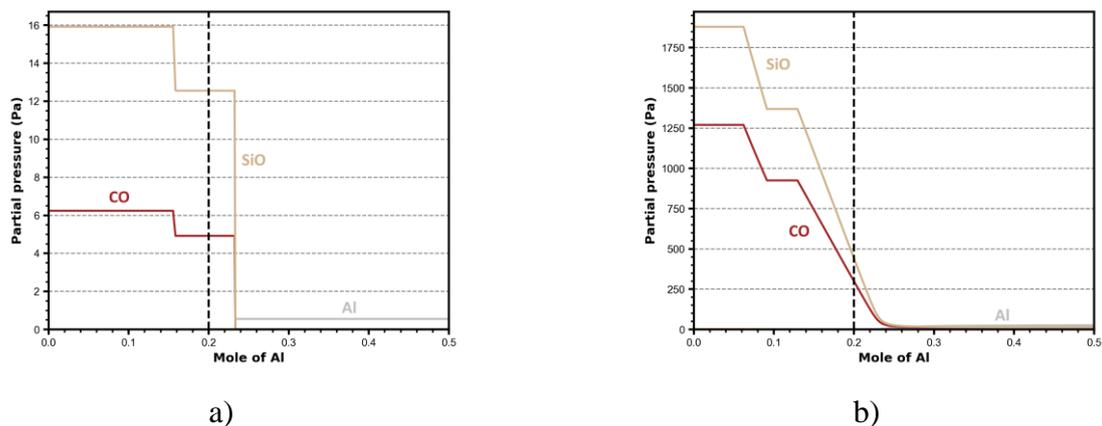


Figure III-35 : Variation des pressions partielles en fonction de la quantité d'aluminium sur la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,35 \text{O} + n \text{Al}$  ( $0 \leq n \leq 0,5$ ) à : a) 1200°C et b) 1500°C.

Ces calculs thermodynamiques mettent clairement en évidence l'effet positif de l'introduction de l'aluminium sur la formation du composite. Cependant, la quantité d'aluminium à introduire est un point important à maîtriser. En effet, au-delà de 0,24 mole, la volatilisation du silicium est fortement limitée et c'est le but recherché. Au-delà de cette valeur, le risque de former un carbure d'aluminium

comme Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> est important. Les pertes en silicium à toutes les températures peuvent être en partie justifiées par la formation de SiO bien que la présence d'aluminium limite fortement ce phénomène. L'absence de TiSi<sub>2</sub> dans les échantillons au-delà de 1300°C confirme que des pertes de matières notamment en silicium sont intervenues, ce que les calculs thermodynamiques ne permettent pas d'expliquer complètement.

#### I.2.2.5. Mécanisme réactionnel

Sur la base des résultats expérimentaux et des calculs thermodynamiques, un mécanisme réactionnel relatif à la formation du composite Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC en présence d'aluminium peut être proposé. Il est clairement mis en évidence l'effet bénéfique de l'ajout d'aluminium puisque les synthèses sont nettement plus avancées en particulier à 1400°C et 1500°C. Différentes études ont en effet rapporté que l'introduction d'aluminium limite les quantités résiduelles de TiC<sub>x</sub> dans le matériau [20]–[22]. L'aluminium fond à 660°C et s'étend à la surface des grains [19]. L'aluminium capte alors l'oxygène à la surface des grains et le piège sous forme d'alumine. Les surfaces des grains de silicium et de carbure de titane sont donc à nu et peuvent plus aisément réagir. Cette désoxydation et la présence d'un liquide à la fusion du silicium augmente la réactivité en promouvant la diffusion des espèces. De plus, les faibles quantités résiduelles d'oxygène limitent fortement les pertes de silicium et de carbone sous formes de SiO et CO. Pour une température inférieure à la température de fusion du silicium (1414°C), des grains de SiC se forment à la surface des grains de TiC<sub>x</sub>. Ces petits grains de SiC agissent comme une barrière de diffusion et limitent la poursuite de la réaction, d'où une réactivité limitée à 1200°C et 1300°C. A une température supérieure à la fusion du silicium, la présence d'un liquide favorise le frittage réactif qui se traduit par une augmentation de la quantité de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> formée. La présence d'un liquide peut induire, notamment sous charge, des pertes par éjection du moule. Ce phénomène est cependant limité en présence d'aluminium car le liquide peut interagir de façon accrue avec les grains de carbure de titane. Étant données les pertes en silicium constatées, il est possible, en particulier à 1200°C et 1300°C, que des points chauds apparaissent lors des frittages induisant l'évaporation d'une partie du silicium. Par ailleurs, les grains de SiC formés à 1400°C et 1500°C ont probablement poussé directement dans le liquide. Le mécanisme de croissance des grains de SiC implique alors un processus de dissolution-précipitation-croissance. Par conséquent, aucune couche limitante ne se forme à la surface des grains de TiC<sub>x</sub> qui restent en contact direct avec le liquide à base de silicium.

#### I.2.2.6. Bilan sur la synthèse à partir de 3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al

L'introduction de 0,2 mole d'aluminium dans la composition de départ a permis d'obtenir à 1500°C un matériau contenant, respectivement, des fractions surfaciques en Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC de 68% et 22% sans charge et de 71% et 22% avec charge. Ces valeurs sont proches des valeurs théoriques de 72%

et 19%, respectivement. Ainsi, le composite Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC a bien été synthétisé. L'application d'une charge n'a pas d'impact sur la réaction. Cependant, elle est essentielle pour la densification du matériau.

### I.3. Conclusion sur les synthèses

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> a été obtenu à partir de la composition  $2 \text{ TiC}_{0,96} + 1\text{Ti} + 1,2 \text{ Si} + 0,2 \text{ Al}$ . Le composite Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC a été obtenu avec succès à partir de la composition  $3 \text{ TiC}_{0,96} + 2,2 \text{ Si} + 0,2 \text{ Al}$ . Ces synthèses confirment les données de la littérature, notamment l'effet de l'aluminium sur la formation des phases désirées. Dans le premier cas, la formation d'un matériau majoritairement Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est observée dès 1200°C avec un taux de porosité de 12%. Il est donc nécessaire d'augmenter la température jusqu'à 1500°C afin de limiter la porosité à 1%. Concernant le composite Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC, bien que la réaction soit amorcée dès 1200°C et que le taux de porosité soit également de 12%, il est aussi nécessaire d'élever la température jusqu'à 1500°C afin d'obtenir des matériaux de densité élevée avec une quantité de carbure de titane résiduel très faible. Les calculs thermodynamiques ont permis de montrer que la formation simultanée de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC limite la croissance de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> au profit de SiC. Afin d'augmenter la teneur en SiC dans la suite de ce travail, une poudre de SiC est ajoutée à ces mélanges réactifs. Sur la base de ces premiers résultats et de façon à limiter la présence de porosités, ces composites sont synthétisés par SPS à la température de 1500°C.

## **II. Elaboration de composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> par ajout de SiC**

Les teneurs volumiques visées en SiC au sein des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> sont de 50%, 60% et 70%. La composition à 21% en volume de SiC a également été considérée par ajout de la poudre de SiC au mélange générant Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> seul afin de comparer cet échantillon à la composition menant à la coprécipitation de SiC et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Les résultats des essais d'élaboration de ces composites riches en SiC produits par frittage SPS à 1500°C sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

### II.1. Composites obtenus à partir de mélanges $(2 \text{ TiC}_{0,96} + 1\text{Ti} + 1,2 \text{ Si} + 0,2 \text{ Al}) + n \text{ SiC}$

Cette partie porte sur l'élaboration de composites Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+nSiC avec des teneurs en SiC élevées à partir du mélange réactif  $(2 \text{ TiC}_{0,96} + 1\text{Ti} + 1,2 \text{ Si} + 0,2 \text{ Al}) + n \text{ SiC}$ . Dans cette optique, des teneurs adéquates d'une poudre micronique de β-SiC ont donc été ajoutées au mélange réactif broyé générant seulement la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

### II.1.1. Frittage des mélanges (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC

Le cycle thermique utilisé pour fritter les préparations (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC est identique à celui appliqué sans ajout de SiC avec une température de 1500°C pendant 15 minutes sous 50MPa. Les courbes de déplacement des pistons et des variations de la pression gazeuse au sein du four SPS au cours du cycle thermique sont présentées en **Figure III-36**.

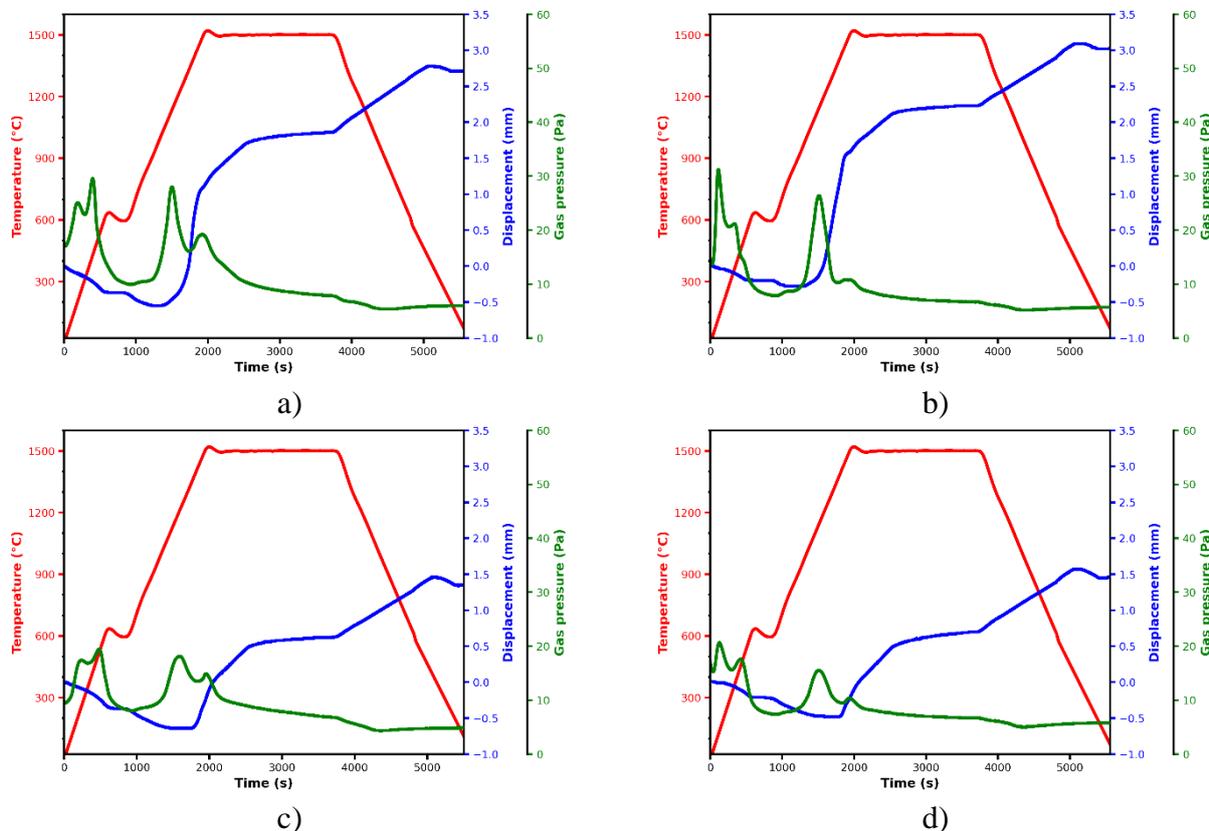


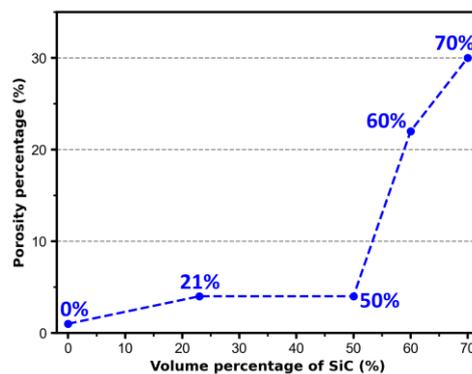
Figure III-36 : Déplacement des pistons et variation de la pression gazeuse lors du frittage des mélanges menant aux composites Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+nSiC pour les pourcentages volumiques en SiC de : a) 21%, b) 50%, c) 60% et d) 70%.

Pour 21% vol. en SiC (**Figure III-36-a**), le frittage est amorcé dès 996°C avec une évolution très rapide suivie d'un amortissement à environ 1460°C. Le frittage est stabilisé au cours du palier à 1500°C. Le frittage pour 50% vol. en SiC (**Figure III-36-b**) est très comparable que pour 21% vol. en SiC puisque le frittage est amorcé à 1010°C avec une évolution très rapide qui est suivi d'un ralentissement à environ 1420°C. Le frittage est stabilisé également au cours du palier à 1500°C. Le début du frittage de la préparation sans ajout de SiC intervient dès 980°C avec un amortissement à 1436°C (**Figure III-36-c**). Le frittage des mélanges avec 21% et 50% vol. de SiC ont donc une évolution très proche de celle de la préparation sans SiC. Pour les mélanges visant 60% et 70% en volume de SiC (**Figure III-36-c,d**), le frittage est amorcé plus tardivement à environ 1350°C. Un amortissement de la cinétique de frittage et une stabilisation interviennent au cours du palier à 1500°C pour ces deux compositions. Il est également constaté que le déplacement final des pistons pour les compositions les plus riches en SiC (60% et 70% vol.) est proche de la moitié de celui des deux

échantillons les moins riches en SiC (21% et 50% vol.). Cette différence met en évidence que la présence de particules de SiC perturbe le frittage et probablement la réactivité. Pour tous ces échantillons, un premier dégazage se produit à basse température avec deux maxima autour de 120°C et 300°C. Un deuxième dégazage se produit avec deux maxima autour de 1150°C et à 1500°C. Les ajouts de poudre de SiC semble donc ne pas avoir d'effets significatifs sur le dégazage. Il est donc probable que les espèces produites soient les mêmes mais leurs quantités varient probablement, ce qui est difficile à estimer selon cette voie.

### II.1.2. Caractérisation des composites issus des mélanges (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) + n SiC

La variation du taux de porosité des composites frittés présentée sur la **Figure III-37** met en évidence l'effet négatif de l'ajout de la poudre de SiC. En effet, le taux de porosité obtenu sans ajout est de seulement 1% tandis qu'il augmente légèrement jusqu'à 4% pour les teneurs visées de 21% et de 50% vol. en SiC. Pour 60% et 70% vol. de SiC, les taux de porosité sont nettement plus élevés puisqu'ils atteignent 22% et 30%, respectivement.



*Figure III-37 : Evolution de la porosité des composites issus des mélanges (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC en fonction de la fraction volumique de SiC.*

Les diffractogrammes X de ces échantillons (**Figure III-38**) montrent que les phases Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC sont les phases majoritaires des mélanges à 21%, 50% et 60% volumique en SiC. Ces trois compositions comportent des quantités de TiC<sub>x</sub> résiduel qui tendent à augmenter avec la quantité de SiC. En revanche, la synthèse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est très limitée pour l'échantillon visant 70%vol. de SiC puisque les intensités des pics de cette phase sont très faibles. Ce résultat tend à indiquer que la présence de la poudre de SiC perturbe la synthèse de la phase MAX. Les pics de l'alumine sont presque indétectables étant donné que la quantité relative de cette phase décroît avec l'augmentation de la teneur en SiC.

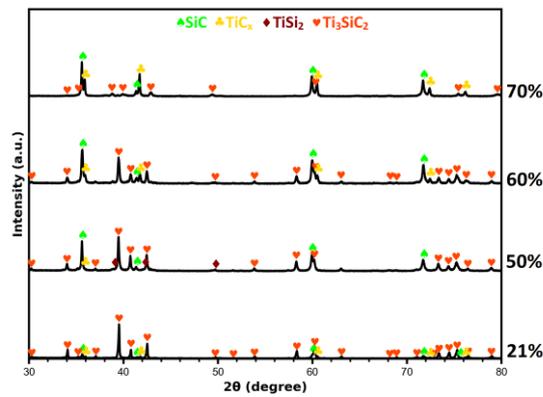


Figure III-38 : DRX des composites issus des mélanges  $(2 \text{ TiC}_{0,96} + 1 \text{ Ti} + 2,2 \text{ Si} + 0,2 \text{ Al}) + n \text{ SiC}$ .

Les micrographies colorées d'électrons rétrodiffusés de la **Figure III-39** confirment que la porosité résiduelle augmente avec la teneur en SiC en particulier pour 60% et 70% en volume. Ces clichés confirment également que à l'exception de la teneur de 70%vol. en SiC les matériaux obtenus sont constitués majoritairement de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC. Des grains de TiC<sub>x</sub> sont cependant également présents bien que difficilement localisables sur les clichés des **Figure III-39-a,b,c** en raison de leur petitesse. A l'inverse, les grains de la phase MAX sont difficilement identifiables pour 70%vol. de SiC en raison de leur faible nombre et de leur taille limitée (**Figure III-39-d**). Tous ces échantillons comportent donc bien des grains de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont la taille et le pourcentage surfacique décroît avec l'augmentation de la teneur en SiC.

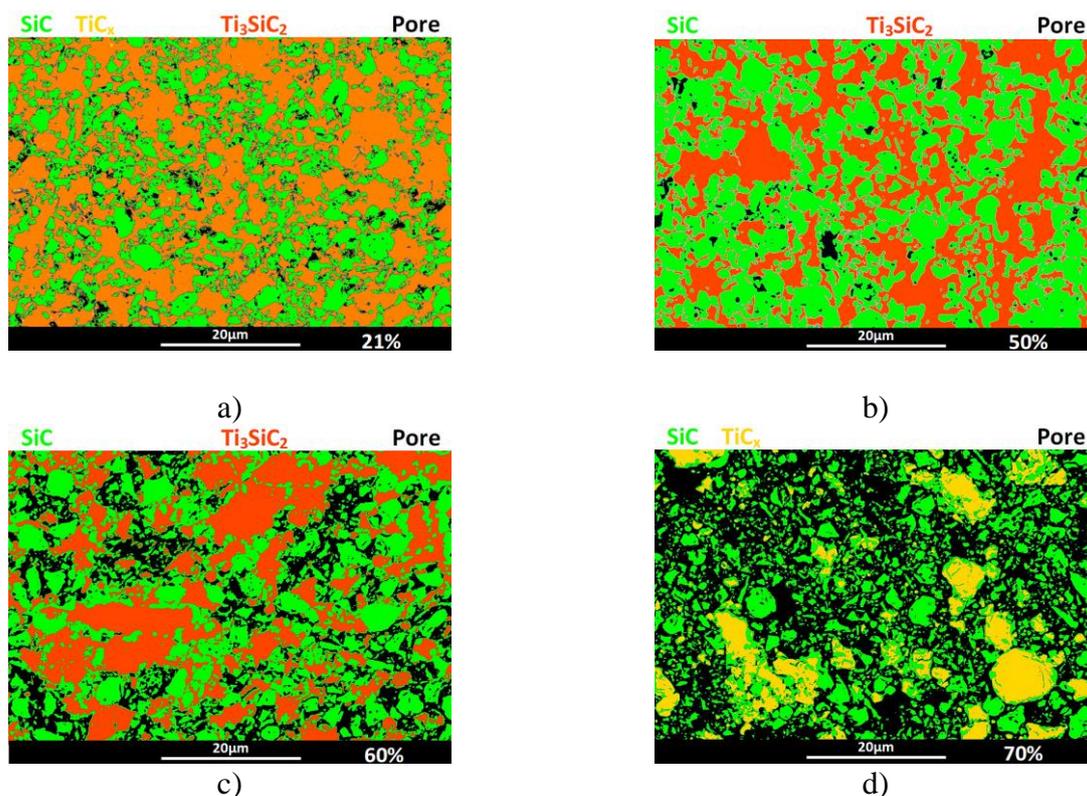


Figure III-39 : Traitement d'image sur les micrographies électroniques (électrons rétrodiffusés) des échantillons issus de la composition  $(2 \text{ TiC}_{0,96} + 1 \text{ Ti} + 1,2 \text{ Si} + 0,2 \text{ Al}) + n \text{ SiC}$  synthétisés par SPS avec une fraction volumique de SiC de : a) 21%, b) 50%, c) 60% et d) 70%.

Les phases sur ces clichés ont été identifiées par dosages EDS dont les résultats sont présentés dans le **Tableau III-7**. L'évolution du pourcentage surfacique des phases pour ces matériaux présentés sur la **Figure III-40-a** révèle une décroissance quasi linéaire de la teneur en Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> jusqu'à 60%vol. en SiC. Une rupture intervient au-delà de cette teneur. Il est par ailleurs constaté que la teneur en TiC<sub>x</sub> résiduel tend à croître d'une façon proche de la linéarité jusqu'à 60%vol. en SiC. Au-delà cette valeur, la proportion en TiC<sub>x</sub> est très importante puisque la synthèse de la phase ternaire est très limitée. Il est ainsi évident qu'une teneur élevée en SiC perturbe la synthèse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. L'évolution de la composition chimique de ces matériaux avec la teneur en SiC présentée en **Figure III-40-b** montre un déficit léger en silicium jusqu'à 50% en volume de SiC. Ce déficit s'accroît pour des teneurs plus élevées. Cette tendance permet de justifier la croissance des quantités résiduelles de TiC<sub>x</sub> avec la teneur en SiC. Comme expliqué précédemment dans ce chapitre, ces pertes en silicium peuvent intervenir à la fois sous forme liquide et sous forme gazeuse. Cette voie permet donc d'obtenir un composite suffisamment dense et riche en SiC et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pour des teneurs visées de 50% et 60% volumique en SiC.

%vol. de	Pourcentages atomiques (EDS)					Phases	
	SiC	Ti	Si	C	O		Al
<b>21%</b>		51	0	46	3	0	TiC <sub>x</sub>
		0	46	53	1	0	SiC
		49	16	33	3	1	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
		0	0	0	59	41	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>50%</b>		52	0	47	2	0	TiC <sub>x</sub>
		0	48	49	3	0	SiC
		48	16	32	3	1	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
		0	0	0	60	40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>60%</b>		52	0	46	2	0	TiC <sub>x</sub>
		0	47	51	2	0	SiC
		51	16	30	2	1	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
		0	0	0	62	38	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>70%</b>		51	0	46	3	0	TiC <sub>x</sub>
		0	46	51	3	0	SiC
		0	0	0	61	39	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

*Tableau III-7 : Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC.*

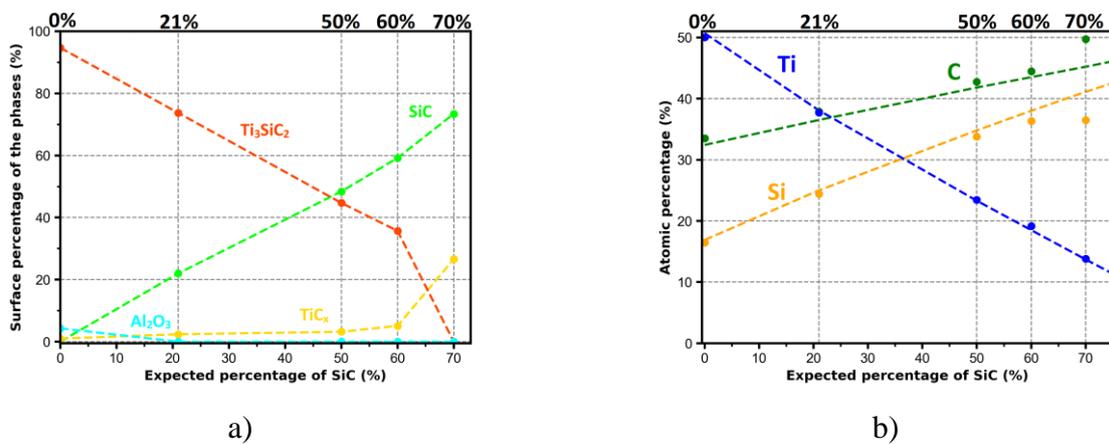


Figure III-40 : Evolutions de la composition des composites en fonction de la teneur visée en SiC : a) pourcentages surfaciques des phases (sans tenir compte des pores) et b) compositions chimiques en Ti, Si et C déduites des analyses d'images.

## II.2. Composites obtenus à partir de mélanges (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) + n SiC

Des teneurs adéquates d'une poudre micronique de  $\beta$ -SiC ont été également ajoutées au mélange réactif broyé générant simultanément les phases Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC afin de produire des composites à teneurs plus élevées en SiC.

### II.2.1. Frittage des mélanges (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) + n SiC

Le cycle thermique utilisé pour le frittage des préparations (3 TiC<sub>0,96</sub> + 3,2 Si + 0,2 Al) + n SiC est identique à celui appliqué sans ajout de SiC. La **Figure III-41** présente les courbes de déplacement des pistons et de variations de la pression gazeuse au sein du four SPS au cours du cycle thermique. Selon ces figures, le frittage de la préparation visant 50% vol. en SiC est amorcé dès 1040°C avec une évolution très rapide suivie d'un amortissement au début du palier à 1500°C (**Figure III-41-a**). Le frittage est stabilisé au cours du palier à 1500°C. Le frittage pour 60% vol. en SiC (**Figure III-41-b**) est très comparable à celui visant 50% en SiC puisque le frittage est amorcé à 1088°C avec une évolution très rapide qui est suivi d'un amortissement progressif au cours du palier. Le début du frittage de la préparation sans ajout de SiC intervient dès 970°C. Le frittage des mélanges avec 50% et 60% vol. de SiC ont donc une évolution très proche de celle de la préparation sans ajout de SiC bien que la température de début de frittage soit retardée d'environ 100°C. Pour le mélange visant 70% en volume de SiC (**Figure III-41-c**), le frittage est amorcé au cours du palier à 1500°C. Les déplacements finaux des pistons pour les compositions à 60% et 70% volumique en SiC sont nettement plus faibles que celui de la composition sans ajout de SiC (~3mm), les masses des pastilles étant identiques. Ces déplacements atteignent en effet seulement ~2mm et ~1mm. Le déplacement maximal pour la teneur de 50% vol. en SiC est légèrement inférieur à celui sans ajout. Cette différence

met en évidence que la présence d'une quantité élevée de particules de SiC perturbe le frittage et probablement la réactivité.

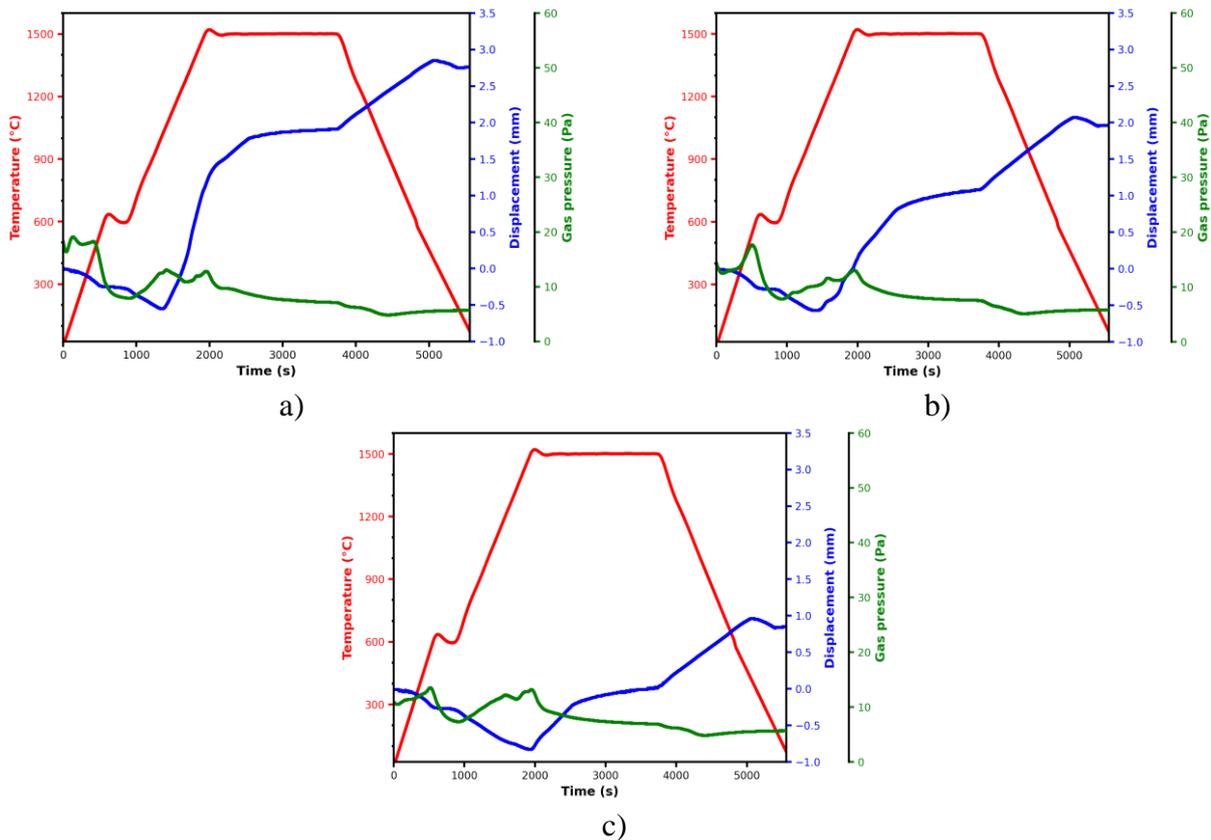


Figure III-41 : Déplacement des pistons et variations de la pression gazeuse lors du frittage des mélanges menant aux composites (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+SiC) + nSiC pour les pourcentages volumiques en SiC de : a) 50%, b) 60% et c) 70%.

### II.2.2. Caractérisations des mélanges (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC après frittage

La variation de porosité des composites frittés (**Figure III-42**), appelés (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> + SiC) + n SiC, met en évidence l'effet négatif de l'ajout de la poudre de SiC. Le taux de porosité obtenu sans ajout est de seulement 4% tandis qu'il augmente quasi linéairement avec la teneur en SiC pour atteindre 14%, 17% et même 27% pour des teneurs volumiques finales de SiC de 50%, 60% et 70%, respectivement. Cette évolution confirme l'effet délétère de l'ajout d'une poudre de SiC sur la densification. Cet effet mène donc à des taux de porosités élevés qui sont cependant sensiblement inférieurs à ceux obtenus pour les teneurs finales de 60% et 70% vol. en SiC selon la voie sans précipitation de SiC. En revanche, pour 50% vol. de SiC le taux de porosité est très nettement plus important que celui obtenu avec la voie sans précipitation de SiC.

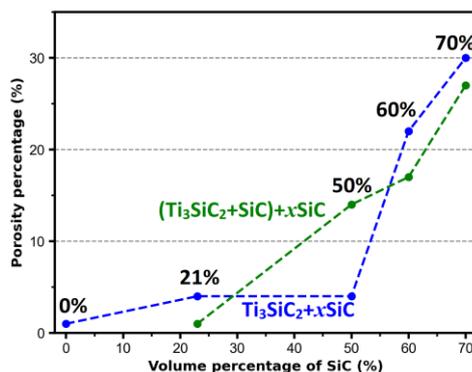


Figure III-42 : Evolution du taux de porosité des matériaux synthétisés à 1500°C par SPS, avec la courbe verte représentant les essais issus de la composition  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al} + n \text{SiC}$  et la courbe bleue représentant les essais issus de la composition  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al} + n \text{SiC}$ .

Les diffractogrammes X de ces trois échantillons (**Figure III-43**) révèlent que des quantités importantes de la phase  $\text{TiC}_x$  sont toujours présentes à l'issue du frittage. Aucun pic de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  n'a pu être identifié pour l'échantillon visant 70% vol. de SiC. Les pics des échantillons à 50% et 60% vol. de SiC présentent des pics de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  d'une intensité moindre que pour l'autre voie d'élaboration des composites. Il peut en être déduit que la synthèse de la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est partielle voire négligeable selon la voie considérée ici. Les pics de l'alumine n'ont pu être détectés en raison de quantités relatives faibles.

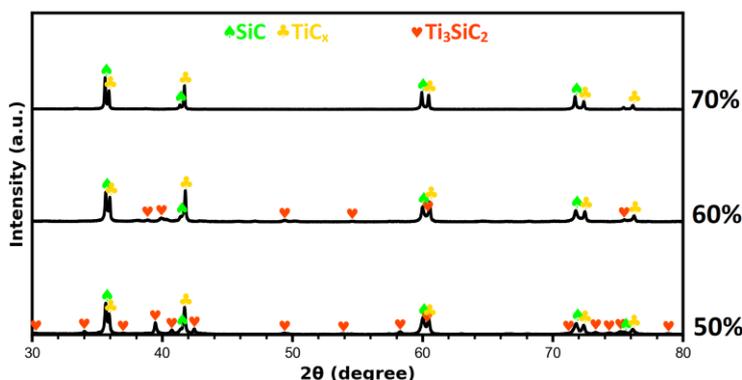


Figure III-43 : DRX des échantillons synthétisés par SPS à 1500°C à partir de la composition  $(2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}) + n \text{SiC}$ .

Les micrographies colorées d'électrons rétrodiffusés de la **Figure III-44** confirment que la porosité résiduelle augmente avec la teneur en SiC. Les constituants des grains ont pu être identifiés par dosages EDS dont les résultats sont donnés sur le **Tableau III-8**. Il apparaît également clairement sur ces images que des grains de  $\text{TiC}_x$  sont présents dont la quantité croît avec la teneur totale en SiC. L'échantillon visant 50% en volume de SiC comporte majoritairement les phases  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et SiC avec, respectivement, des pourcentages surfaciques de 43% et 51% de la surface solide. Des petits grains de  $\text{TiC}_x$  n'ayant pu réagir représentent 6% de la surface solide. En revanche, l'échantillon visant 60% vol. de SiC comporte une quantité importante de  $\text{TiC}_x$  puisqu'elle atteint 32% de la surface solide contre seulement 7% pour  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . L'échantillon visant 70% vol. en SiC ne semble pas contenir la

phase MAX et ne contient que des grains de SiC et de TiC<sub>x</sub>, ce qui implique un important déficit en silicium. Ce fait est confirmé par la composition chimique déduite de ces clichés coloriés (**Figure III-45**) qui met en évidence un déficit en silicium d'autant plus marqué que la teneur finale visée en SiC est élevée.

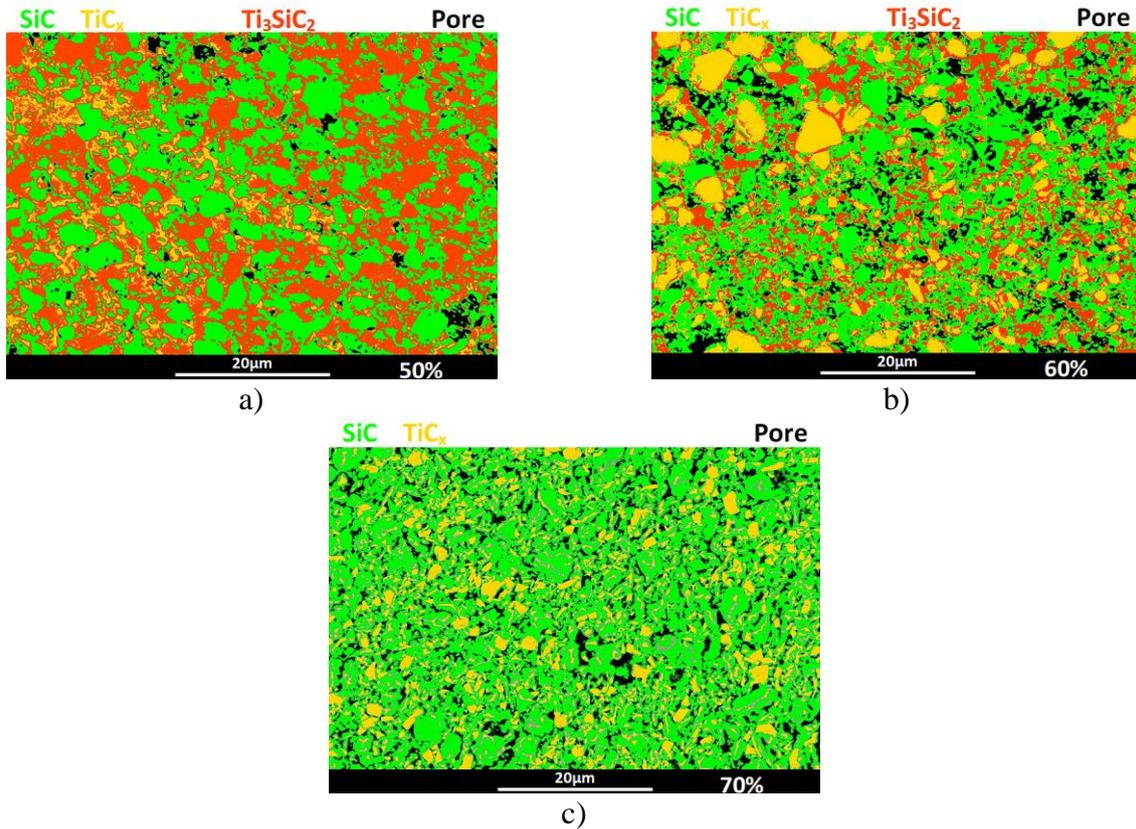


Figure III-44 : Traitement d'image sur les micrographies électroniques (électrons rétrodiffusés) des échantillons issus de la composition (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) + n SiC synthétisés par SPS avec une fraction volumique finale de SiC de : a) 50%, b) 60% et c) 70%.

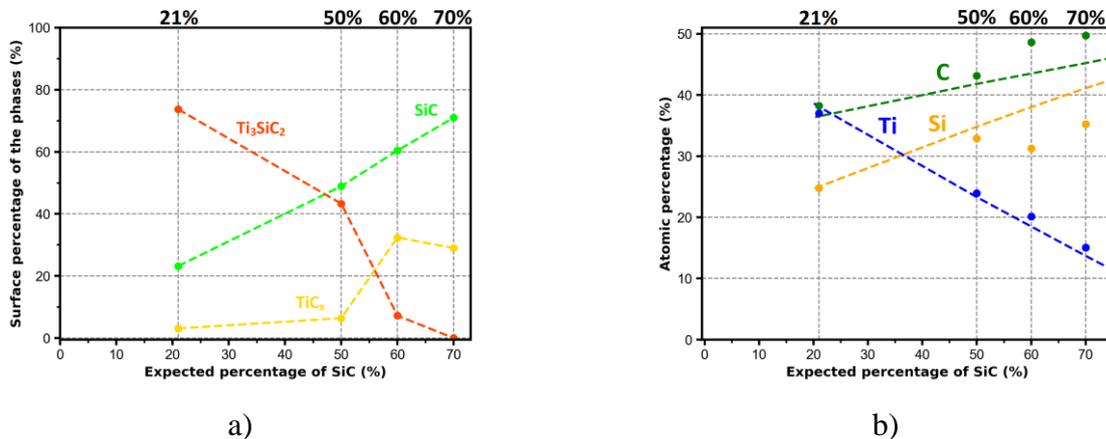


Figure III-45 : Evolutions des pourcentages surfaciques des échantillons (les proportions des phases sont données sans tenir compte des pores).

% vol. en		Pourcentages atomiques (EDS)					Phases
SiC	Ti	Si	C	O	Al		
<b>21%</b>	55	0	41	4	0	TiC <sub>x</sub>	
	0	44	55	1	0	SiC	
	48	15	35	2	1	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	
	0	0	0	55	45	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>50%</b>	52	0	47	2	0	TiC <sub>x</sub>	
	0	44	51	5	0	SiC	
	48	18	32	2	0	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	
	0	0	0	60	40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>60%</b>	50	0	46	4	0	TiC <sub>x</sub>	
	0	45	54	1	0	SiC	
	51	16	30	2	1	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	
	0	0	0	63	37	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>70%</b>	51	0	46	3	0	TiC <sub>x</sub>	
	0	46	51	3	0	SiC	
	0	0	0	61	39	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

*Tableau III-8 : Résultats des analyses EDS réalisées sur les échantillons issus de la composition (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) + n SiC synthétisés avec charge.*

### II.2.3. Etude thermodynamique : influence de l'ajout de SiC sur les mélanges (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC et (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) + n SiC

Les calculs thermodynamiques réalisés pour ces différentes compositions montrent des résultats similaires à ceux menés sur les compositions sans ajout de SiC. Ces calculs tiennent compte de la teneur en oxygène de la poudre de SiC (0,2%at.). Pour simplification, ils ont été réalisés en considérant que la composition en Ti, Si et C se situe le long de la conode SiC-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. En effet, il a été constaté expérimentalement que les compositions finales impliquent des pertes en silicium. Ceci suppose que les excès en silicium et titane ont été éliminés au cours du frittage. Les calculs pour le mélange (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC présentés sur la **Figure III-46** sont très proches de ceux pour le mélange (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) + n SiC présentés sur la **Figure III-47**. Les graphiques des **Figure III-46-a** et **Figure III-47-a** issus de ces calculs montrent bien une évolution linéaire des teneurs en Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC en fonction de la quantité de SiC mais aussi une diminution de la quantité de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lorsque la quantité en SiC croît. Cette évolution est attendue et conforme aux

observations expérimentales puisque l'aluminium n'est présent que dans le mélange réactif. La diminution de la teneur en aluminium s'accompagne d'une augmentation des pressions partielles en SiO et CO qui sont d'ailleurs très proches et tendent vers 600 Pa (**Figure III-46-b, Figure III--b**). Ceci s'explique par une capacité de piégeage de l'oxygène en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de plus en plus limitée lorsque la teneur en aluminium est réduite. Il est à noter que la force motrice de formation de SiC est la plus élevée dans les deux cas, ce qui tend à confirmer l'inertie chimique de cette phase lors de la synthèse (**Figure III-46-c, Figure III-47-c**). La force motrice de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est stable pour toutes teneurs en SiC mais sa valeur est de seulement 0,36. La force motrice de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> décroît de 0,31 à 0,20. La diminution de cette valeur confirme une capacité de désoxydation décroissante de l'aluminium avec l'augmentation de la teneur en SiC. Ces calculs montrent que la formation de la phase MAX est toujours favorable bien que sa force motrice de formation soit limitée. Elle peut cependant être perturbée chimiquement par une capacité de plus en plus réduite de désoxydation de l'aluminium. Ces calculs montrent des tendances similaires pour les 2 compositions réactives avec comme fait marquant une capacité de désoxydation réduite de l'aluminium pour une teneur croissante en SiC avec pour conséquence une augmentation des pressions partielles en CO et SiO. Cette évolution permet en partie d'expliquer la difficulté d'obtenir une synthèse totale pour des teneurs élevées en SiC.

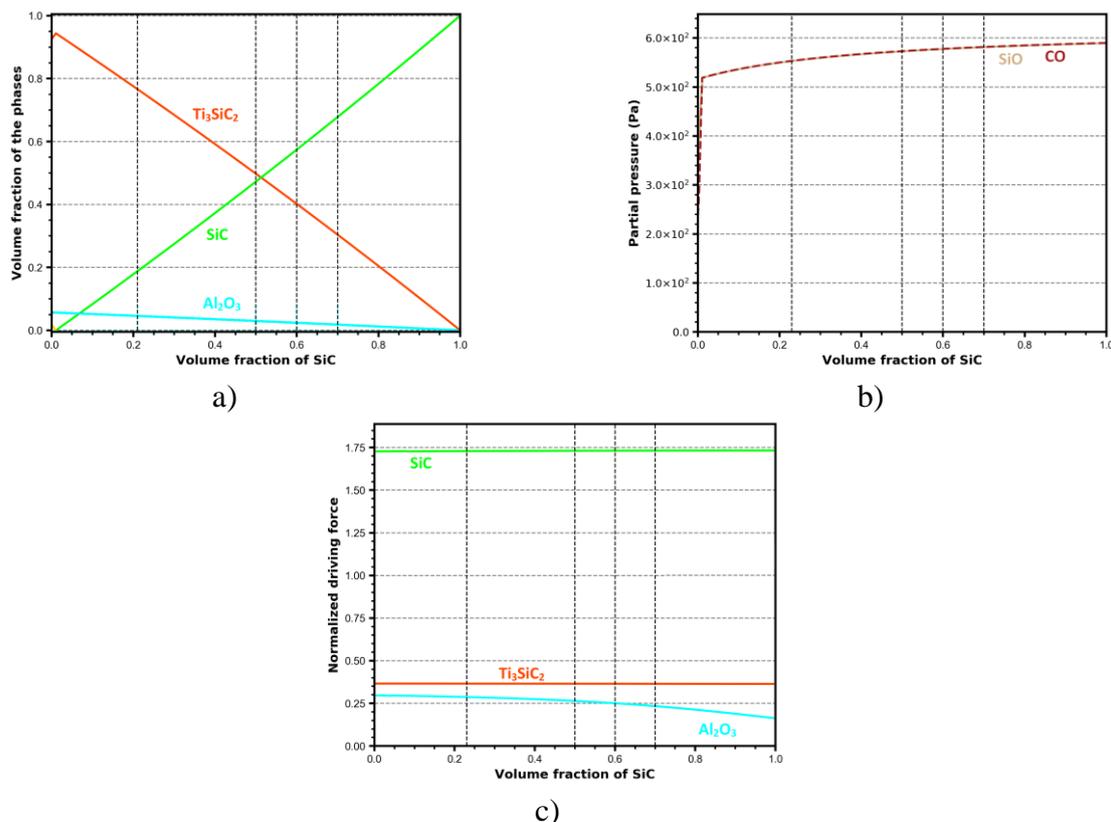


Figure III-46 : Calculs thermodynamiques le long de la conode Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-SiC à 1500°C en prenant en compte la présence d'oxygène et d'aluminium dans les mélanges (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si) + n SiC: a) fractions volumiques des phases, b) pressions partielles gazeuses et c) forces motrices.

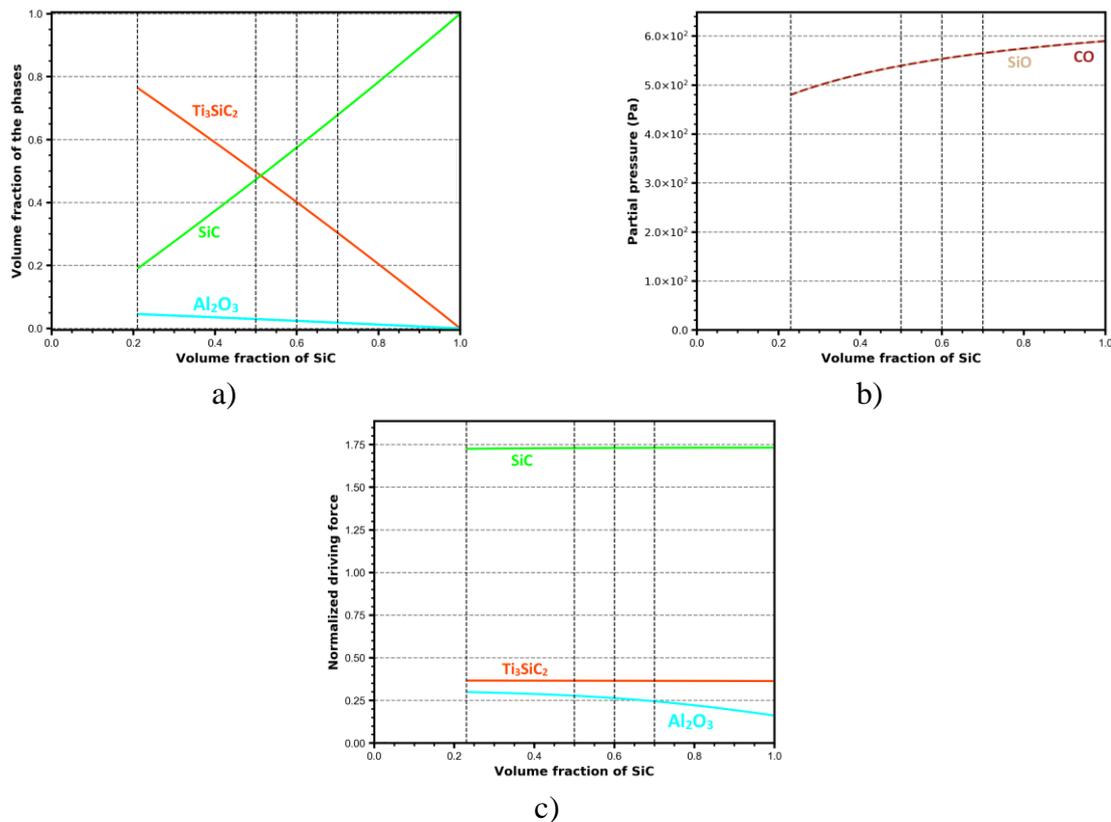


Figure III-47 : Calculs thermodynamiques le long de la ligne  $Ti_3SiC_2$ -SiC à  $1500^\circ C$  en prenant en compte la présence d'oxygène et d'aluminium dans les mélanges  $(3 TiC_{0,96} + 2,2 Si) + nSiC$  : a) fractions volumiques des phases, b) pressions partielles des espèces gazeuses et c) forces motrices de formations normalisées des phases.

### II.3. Conclusion sur l'élaboration de composites riches en SiC

Le travail présenté ici montre la difficulté d'ajouter une poudre de SiC aux mélanges réactifs afin d'obtenir des teneurs élevées en SiC. La présence de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  permet cependant d'obtenir des composites avec une densité élevée contenant jusqu'à 50% à 60% en volume de SiC. Il est à souligner le fait que les monolithes de SiC industriels obtenus par frittage entre  $1800^\circ C$  et  $2200^\circ C$  sous charge comporte jusqu'à 4% de porosité malgré l'ajout de bore et d'un excès de carbone. Les essais de frittage SPS menés avec la poudre de SiC seule selon les paramètres de frittage mis en œuvre dans ce travail n'ont permis d'obtenir qu'une consolidation avec un taux de porosité de 41%. Les résultats présentés au cours de ce chapitre confirment donc l'intérêt de la démarche de cette étude. L'ajout d'une poudre de SiC à des teneurs élevées induit principalement deux effets qui limitent le frittage et la réaction de formation de la phase MAX. Il s'agit d'une part du fait que les poudres microniques de SiC ont tendance à s'agglomérer malgré le mélange avec un broyeur à billes de  $500\mu m$ . Les pores présents au sein des agglomérats ne sont pas éliminés lors du frittage. D'autre part, les grains de SiC ajoutés perturbent par leur présence l'interaction et la réaction entre les grains des mélanges réactifs puisqu'en effet le contact entre ces grains est moins intime. Il semble également

que des teneurs élevées en SiC amoindrissent l'effet désoxydant de l'aluminium, ce qui est clairement délétère aux réactions, en particulier pour la coprécipitation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC. Des teneurs supérieures en SiC sont envisageables à la condition de parvenir à maîtriser la distribution spatiale des différents constituants.

### III. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il a été examiné la possibilité de produire des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> riches en SiC selon deux voies réactives génératrices de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> seul ou de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> + SiC auxquelles une poudre de SiC est ajoutée pour atteindre des taux finaux de 50 à 70% volumiques en SiC. En premier lieu, les synthèses sans ajout de SiC ont été examinées afin d'identifier les conditions adéquates de synthèse et de densification. En accord avec la littérature, des résultats tout à fait satisfaisants ont pu être obtenus avec un excès en silicium et un ajout d'aluminium correspondant aux mélanges (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) et (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al). Le rôle de l'aluminium est essentiel car il permet de capter l'oxygène des poudres sous forme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La réactivité entre les poudres précurseurs est alors facilitée. Cependant, la température appliquée joue également un rôle prépondérant tout comme l'application d'une charge. Les meilleurs résultats de synthèse sont obtenus à 1400°C et 1500°C tandis que la densification est quasi-totale sous charge à ces températures. Par conséquent, les conditions de synthèse retenues pour produire les composites riches en SiC sont 1500°C sous charge. Dans ces conditions les pertes de matière, notamment en silicium, sont limitées et les échantillons contiennent des quantités limitées de carbure de titane. Cette phase comporte probablement de l'oxygène ainsi que le mettent en évidence les dosages EDS et les calculs thermodynamiques, ce qui conduit à un oxycarbure Ti(CO) moins réactif. La possibilité d'ajouter une poudre de SiC aux deux mélanges réactifs a alors été considérée. Les résultats expérimentaux montrent que la teneur maximale atteinte en SiC est de l'ordre de 50%vol. pour les mélanges (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) + n SiC et elle atteint 60% vol. pour les mélanges (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC. Au-delà de ces valeurs, la synthèse est très fortement affectée puisque la phase ternaire n'est que très peu formée et la porosité est alors très élevée. Un fort déficit en silicium est également constaté. Cet effet peut être expliqué à la fois par un effet désoxydant réduit de l'aluminium et une difficulté à réduire la porosité qui favorise la volatilisation du silicium. Des points chauds peuvent éventuellement accentuer ce phénomène. Ce travail montre la complémentarité de l'étude expérimentale et des calculs thermodynamiques. Les échantillons contenant 50% et 60% en volume de SiC obtenus à partir du mélange (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) + n SiC ont été retenus pour les essais de tenue à l'oxydation et à la corrosion à chaud développés au chapitre 4. Les échantillons

à 0% et à 21% en volume de SiC obtenus respectivement à partir des mélanges (2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al) et (3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al) ont également été considérés pour ces essais.

## Bibliographie du Chapitre III

- [1] Y. Du, J. C. Schuster, H. J. Seifert, and F. Aldinger, "Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium–silicon–carbon system", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 1, pp. 197–203, 2000.
- [2] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 7, pp. 1953–1956, 1996.
- [3] T. El-Raghy and M. W. Barsoum, "Processing and Mechanical Properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: I, Reaction Path and Microstructure Evolution", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 10, pp. 2849–2854, 2004.
- [4] Y. Zhou, Z. Sun, S. Chen, and Y. Zhang, "In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of dense titanium silicon carbide bulk ceramics", *Mater. Res. Innov.*, vol. 2, no. 3, pp. 142–146, 1998.
- [5] Y. M. Luo, S. Q. Li, J. Chen, R. G. Wang, J. Q. Li, and W. Pan, "Effect of composition on properties of alumina/titanium silicon carbide composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 12, pp. 3099–3101, 2002.
- [6] K. Tang, C. Wang, Y. Huang, Q. Zan, and X. Xu, "A study on the reaction mechanism and growth of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> synthesized by hot-pressing", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 328, no. 1–2, pp. 206–212, 2002.
- [7] A. Murugaiah, A. Souchet, T. El-Raghy, M. Radovic, M. Sundberg, and M. W. Barsoum, "Tape casting, pressureless sintering, and grain growth in Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> compacts", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 4, pp. 550–556, 2004.
- [8] Z. M. Sun, S. Yang, H. Hashimoto, S. Tada, and T. Abe, "Synthesis and consolidation of ternary compound Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> from green compact of mixed powders", *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 2, pp. 373–375, 2004.
- [9] Z. Sun, Y. Zou, S. Tada, and H. Hashimoto, "Effect of Al addition on pressureless reactive sintering of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>", *Scr. Mater.*, vol. 55, no. 11, pp. 1011–1014, 2006.
- [10] B. B. Panigrahi, M.-C. Chu, A. Balakrishnan, and S.-J. Cho, "Synthesis and pressureless sintering of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> powder", *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. 2, pp. 487–492, 2009.
- [11] L. Wang, W. Jiang, L. Chen, and S. Bai, "Rapid reactive synthesis and sintering of submicron TiC/SiC composites through spark plasma sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 6, pp. 1157–1160, 2004.
- [12] W. Pan and S.-L. Shi, "Microstructure and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/3Y-TZP composites by spark plasma sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 1, pp. 413–417, 2007.
- [13] J. Zhang, L. Wang, W. Jiang, and L. Chen, "Fabrication of high purity Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> from Ti/Si/C with the aids of Al by spark plasma sintering", *J. Alloys Compd.*, vol. 437, no. 1–2, pp. 203–207, 2007.
- [14] J. Zhang, L. Wang, W. Jiang, and L. Chen, "Effect of TiC content on the microstructure and properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>–TiC composites in situ fabricated by spark plasma sintering", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 487, no. 1–2, pp. 137–143, 2008.
- [15] N. F. Gao, J. T. Li, D. Zhang, and Y. Miyamoto, "Rapid synthesis of dense Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by spark plasma sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.*, p. 6, 2002.
- [16] A. Pourebrahim, H. Baharvandi, H. Foratirad, and N. Ehsani, "Effect of aluminum addition on the densification behavior and mechanical properties of synthesized high-purity nano-laminated Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> through spark plasma sintering", *J. Alloys Compd.*, vol. 730, pp. 408–416, 2018.
- [17] A. Pourebrahim, H. Baharvandi, H. Foratirad, and N. Ehsani, "Low temperature synthesis of high-purity Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> via additional Si through spark plasma sintering", *J. Alloys Compd.*, vol. 789, pp. 313–322, 2019.
- [18] I.-M. Low, *Advances in ceramic matrix composites*. Woodhead publishing, 2018.

- [19] B. Xu Q. Chen, X. Lib, C. Meng, H. Zhang, M. Xud, J. Lia, Z. Wanga, C. Deng " Synthesis of single-phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> from coarse elemental powders and the effects of excess Al ", *Ceram. Int.*, vol. 45, n° 1, p. 948-953, 2019.
- [20] N. Atazadeh, M. Saeedi Heydari, H. R. Baharvandi, and N. Ehsani, "Reviewing the effects of different additives on the synthesis of the Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX phase by mechanical alloying technique", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 61, pp. 67–78, 2016.
- [21] S. Li, G.-M. Song, and Y. Zhou, "A dense and fine-grained SiC/Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub> composite and its high-temperature oxidation behavior", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 12, pp. 3435–3444, 2012.
- [22] B. Y. Islak, "Evaluation of properties of spark plasma sintered Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC composites", *Ceram. Int.*, p. 10, 2019.



# Chapitre IV : Résistance à l'oxydation/corrosion des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

## Table des matières du chapitre IV

Figure IV-1 : Evolution des fractions volumiques des phases en fonction de la fraction molaire de l'air à 1200°C pour Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> pur.....	154
Figure IV-2 : Evolution des fractions volumiques des phases en fonction de la fraction molaire de l'air à 1100°C pour une fraction volumique de SiC dans le matériau de : a) 0%, b) 21%, c) 30%, d) 50%, e) 60% et f) 100%. .....	156
Figure IV-3 : Evolution du logarithme népérien de l'activité des différents éléments en fonction de la fraction molaire d'air pour un matériau de Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> pur oxydé à 1200°C. ....	157
Figure IV-4 : Evolution du logarithme népérien de l'activité des différents éléments en fonction de la fraction molaire de l'air à 1200°C pour une fraction volumique de SiC dans le matériau de : a) 0%, b) 21%, c) 30%, d) 50%, e) 60% et f) 100%. ....	159
Figure IV-5 : Evolution du bilan massique et volumique en fonction de la fraction volumique de SiC.....	161
Figure IV-6 : Evolution de la prise de masse après soustraction du blanc et de la température au cours du temps durant un essai d'oxydation. ....	162
Figure IV-7 : Evolution de la variation massique normalisée par la surface en fonction du temps durant le palier d'oxydation à la température de 1200°C sous air sec.....	162
Figure IV-8 : a) Evolution du log de la variation de masse normée par la surface en fonction du log du temps afin de déterminer l'ordre n associé au temps et b) variation de n en fonction du temps (pente calculée sur des intervalles de temps de 20 minutes) .....	163
Figure IV-9 : Evolution de $\Delta w^2$ en fonction du temps à 1200°C durant 20h sous air sec.....	164
Figure IV-10 : Evolution de la prise de masse normalisée par la surface en fonction de la durée d'oxydation obtenue à : a) 1100°C et b) 1200°C pour différentes fractions volumiques en SiC : 0%, 21%, 50%, et 60% durant sous air sec.....	165
Figure IV-11 : Valeurs des constantes cinétiques paraboliques en fonction de la teneur en SiC (valeurs de K <sub>p</sub> dans l'hypothèse d'une couche d'oxyde homogène dans le temps et l'épaisseur). .....	166

Figure IV-12 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des matériaux oxydés sous air sec à 1100°C durant 20 heures dont le pourcentage volumique en SiC est de : a) 0%, b) 21%, c) 50% et d) 60%.....	167
Figure IV-13 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des matériaux oxydés à 1200°C durant 20 heures dont le pourcentage volumique en SiC est de : a) : 0%, b) 21%, c) 50% et d) 60%... ..	168
Figure IV-14 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée sur les micrographies en fonction de la quantité de SiC dans le matériau pour les échantillons oxydés à : a) 1100°C et b) 1200°C durant 20 heures sous air sec. ....	168
Figure IV-15 : Evolution des prises en masses normalisées par la surface des échantillons oxydés sous air sec à 1200°C durant 20 heures pour différents pourcentages volumiques de SiC en ATG et four tubulaire.....	169
Figure IV-16 : Evolution de $\Delta w$ à 1200°C durant 20h, 50h et 95h pour différentes fractions volumiques en SiC : 0%, 21%, 50% et 60% sous air sec. ....	170
Figure IV-17 : Evolution de $\Delta w$ durant 20h, 50h et 95h pour différentes fractions volumiques en SiC : 0%, 21%, 50%, et 60% à : a) 1300°C et b) 1400°C sous air sec. ....	171
Figure IV-18 : Photographies des échantillons : a) avant et b) après l'essai d'oxydation effectué à 1500°C durant 20 heures.....	171
Figure IV-19 : Evolution de $\Delta w$ à 1500°C durant 20h et 50h pour différentes fractions volumiques en SiC : 50% et 60% sous air sec.....	172
Figure IV-20 : Evolution de la constante cinétique parabolique en fonction de la quantité de SiC dans le matériau pour les températures de 1200°C, 1300°C et 1400°C pour des essais d'une durée 95 heures. ....	172
Figure IV-21 : Evolution des épaisseurs de la couche d'oxyde des échantillons oxydés en fonction de la durée des essais à : a) 1200°C, b) 1300°C et c) 1400°C. ....	173
Figure IV-22 : Evolution des fractions volumiques des phases en fonction de la fraction molaire d'air humide à 1200°C pour un pourcentage volumique de SiC dans le matériau de : a) 0%, b) 21%, c) 30%, d) 50%, e) 60% et f) 100%.....	176
Figure IV-23 : Evolution du logarithme népérien de l'activité des différents éléments en fonction de la fraction molaire en air humide à 1200°C pour un pourcentage volumique de SiC dans le matériau de : a) 0%, b) 21%, c) 30%, d) 50%, e) 60% et f) 100%. ....	177
Figure IV-24 : Evolution de la prise de masse normalisée par la surface en fonction du temps à : a) 1200°C, b) un zoom à 1200°C et c) 1300°C.....	179
Figure IV-25 : Variation de l'ordre n en fonction du temps (pente calculée sur des intervalles de temps de 20 minutes) pour un échantillon de Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> après un test de corrosion à : a) 1200°C et b) 1300°C durant 20 heures. ....	179

Figure IV-26 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des matériaux oxydés sous air humide à 1200°C durant 20 heures dont la teneur en SiC est de : a) 0%, b) 21%, c) 50% et d) 60%..... 180

Figure IV-27 Mesures des épaisseurs totales de la couche d'oxyde et des deux sous couches formées après oxydation sous air humide à 1200°C en fonction de la fraction volumique de SiC..... 181

Figure IV-28 : Comparaison des prises en masse rapportée à la surface des échantillons oxydés durant 20 heures en atmosphère humide à 1200°C et 1300°C dans le four ATG (marqueurs : ●) et le four tubulaire (marqueurs : ✕)..... 181

Figure IV-29 : Comparaison des épaisseurs des couches d'oxydes formés après les essais d'oxydation sous air humide à 1200°C après 20 heures. .... 182

Figure IV-30 : Evolution de  $\Delta w$  durant 20h, 50h et 95h pour différents pourcentages volumiques en SiC : 0%, 21%, 50% et 60% sous air humide à : a) 1200°C, b) 1300°C et c) 1400°C..... 184

Tableau IV-1: Taux de porosité et quantité de TiC<sub>x</sub> résiduel dans les différents échantillons synthétisés. .... 153

La suite des travaux consiste à évaluer la résistance à l'oxydation et la corrosion des différents composites dont la synthèse a été présentée au cours du chapitre 3. L'analyse de l'état de l'art a mis en évidence que la présence de carbure de titane au sein de tels matériaux accélère le processus d'oxydation et limite leur résistance lorsqu'ils sont placés dans des environnements agressifs. Une couche de TiO<sub>2</sub> se forme rapidement mais sa porosité la rend non protectrice. Il est donc nécessaire de choisir les matériaux dont la quantité de carbure de titane est la plus faible. Dans le **Tableau IV-1** est rappelée la quantité de TiC<sub>x</sub> dans les différents matériaux synthétisés selon les deux voies :

- Voie 1 : SiC est intégralement ajouté  $\rightarrow 2 \text{ TiC} + 1 \text{ Ti} + 1,2 \text{ Si} + 0,2 \text{ Al} + n \text{ SiC}$
- Voie 2 : une partie du SiC est synthétisée in situ  $\rightarrow 3 \text{ TiC} + 2,2 \text{ Si} + 0,2 \text{ Al} + (n + 1) \text{ SiC}$

% vol. SiC		0	21	50	60	70
% surf. TiC <sub>0,96</sub>	Voie 1	1,0	2	3	5	26
	Voie 2	-	3	6	31	29
Taux de porosité	Voie 1	1	1	3	17	27
	Voie 2	-	1	3	10	14

*Tableau IV-1 : Taux de porosité et quantité de TiC<sub>x</sub> résiduel dans les différents échantillons synthétisés.*

La voie 1 assure la quantité de phase MAX la plus élevée et limite la présence de carbure de titane dans le matériau final. Pour cette raison, seuls ces échantillons ont été choisis pour être testés sous environnement oxydant à haute température. En raison de la quantité élevée de carbure de titane, les échantillons dont la fraction volumique en SiC est de 70% ne sont pas utilisés pour ces essais d'oxydation / corrosion. Pour une fraction volumique de 21% en SiC, l'échantillon de la voie 2 est choisi pour : (i) une quantité de TiC<sub>x</sub> relativement proche en comparaison à celle dans l'échantillon obtenu à partir de la voie 1 et (ii) des grains de SiC et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> formés simultanément apportant une répartition des grains homogène dans le matériau. Jusqu'à une fraction volumique en SiC de 50%, le taux de porosité mesuré est faible. Cependant, pour l'échantillon à 60%vol. de SiC, la porosité est de 17%. Dans le cas d'un taux de porosité élevé, des chemins d'accès privilégiés pour l'oxygène via les porosités peuvent induire une accélération de l'oxydation du matériau. Il sera important d'évaluer l'effet de cette porosité sur la résistance à l'oxydation en testant l'échantillon avec 60% de SiC comportant 17% de porosité.

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première partie présentera les comportements en oxydation sèche des matériaux et la seconde ceux en environnement oxydant et corrosif.

## I. Résistance à l'oxydation des composites SiC / Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

Pour anticiper l'identification des phases formées, des simulations des réactions d'oxydation à l'aide des calculs thermodynamiques sont menées dans un premier temps.

### I.1. Modélisation thermodynamique des essais d'oxydation

#### I.1.1. Fractions volumiques

Afin de différencier le degré de réactivité des différents constituants, des calculs thermodynamiques sont réalisés en fonction de la fraction molaire d'air pour des températures comprises entre 1200°C et 1500°C. Sur la **Figure IV-1** est représenté le graphique calculé à 1200°C pour le composé « pur » de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

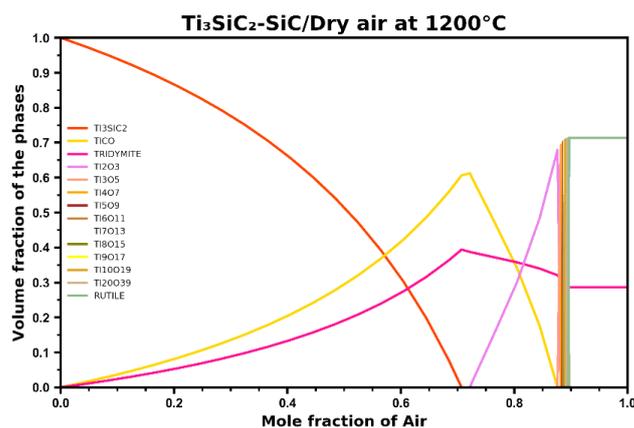


Figure IV-1 : Evolution des fractions volumiques des phases en fonction de la fraction molaire de l'air à 1200°C pour Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pur.

La description de ce graphique peut être menée selon deux façons différentes :

- **Temporelle** : le matériau est initialement composé de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Les premières molécules d'O<sub>2</sub> réagissent à l'extrême surface de cette phase pour former TiC<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> et SiO<sub>2</sub>. SiO<sub>2</sub> est stable chimiquement, ainsi cette phase est présente jusqu'à la fin de l'essai. A l'opposé, TiC<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> ne l'est pas. Comme le titane est avide d'oxygène et qu'il possède plusieurs degrés d'oxydation (DO) : +II, +III et +IV, cette phase évolue jusqu'à TiO<sub>2</sub> (DO : +IV), plus communément appelé rutile, en passant par les phases TiO (le carbone est complètement substitué par l'oxygène et DO = +II) et TiO<sub>2-x</sub> (mélange de degrés d'oxydation du titane DO = +II et +III). Il n'existe pas moins de 10 phases intermédiaires entre TiO et TiO<sub>2</sub>. Concernant le carbone, celui-ci forme initialement le graphite mais très rapidement, sous l'effet de l'oxygène se retrouve sous formes gazeuses CO et CO<sub>2</sub>. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, seules deux phases solides sont présentes : TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>. Cette description permet de suivre l'évolution et la nature des phases formées en cours d'oxydation en fonction de la quantité d'air introduit dans le milieu.

- **Description de la couche d'oxydation** : l'équilibre thermodynamique atteint, une couche d'oxydation doit être observable à la surface du matériau. Lorsque la fraction molaire d'air est comprise entre 0,9 et 1,0, soit à l'extrême surface, une première couche d'oxydation composée essentiellement de la phase rutile devrait être présente. En dessous, pour une fraction molaire d'air comprise entre 0,85 et 0,90, une couche intermédiaire serait composée d'un mélange de tridymite et de TiO<sub>2-x</sub>. Enfin pour une valeur de la fraction molaire d'air comprise entre 0,60 et 0,85, une dernière couche composée essentiellement de tridymite serait observée. En dessous de 0,60, le matériau est retrouvé. Cette analyse permet de décrire l'évolution de la composition de la couche d'oxydation dans son épaisseur. Elle correspond exactement à celle observée expérimentalement dans les différents travaux décrits dans la littérature, notamment celle de Michel W. Barsoum *et al.* [1].

L'équation bilan d'oxydation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est la suivante (**Equation IV-1**) :



*Équation IV-1*

Dans un premier temps, le titane diffuse à la surface du matériau pour s'oxyder en créant des porosités importantes. Ayant un volume molaire important,  $V_m(\text{TiO}_2) = 20,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , la formation de cette phase nécessite de l'espace. La formation du rutile consomme du matériau sans apporter une couche passivante. Il est donc nécessaire de limiter sa présence dans le matériau. Ce réseau poreux est ensuite utilisé par l'oxygène pour atteindre le cœur du matériau. Quant à la tridymite, sa formation limite la diffusion de l'oxygène et ralentit l'oxydation du matériau. Lors de l'oxydation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, les trois moles de rutile correspondent à une fraction volumique de 72% sur la quantité totale d'oxyde formée et la mole de tridymite à seulement 28%. La quantité de rutile étant trop importante par rapport à celle de la tridymite, la couche d'oxyde est peu protectrice à l'oxydation de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. L'intérêt d'élaborer des composites SiC / Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est d'augmenter cette résistance à l'oxydation en formant massivement de la tridymite qui contribuerait à limiter la diffusion d'oxygène. Des calculs thermodynamiques ont été effectués en prenant en compte cette fois-ci différents teneurs de SiC dans le composite afin de suivre l'évolution des fractions volumiques des phases TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>. Ces graphiques sont représentés sur la **Figure IV-2** et sont calculés à la température de 1100°C. Comme attendu, l'ajout de SiC implique la formation de tridymite lors de l'oxydation du composite et la fraction volumique augmente lorsque la teneur en SiC augmente. Les observations réalisées à 1200°C sont identiques aux températures supérieures. La différence se situe au niveau de la forme allotropique de SiO<sub>2</sub> qui est de type tridymite entre 1200°C et 1400°C, puis de type cristobalite à 1500°C. Pour un composite contenant 30% vol. de SiC, les fractions volumiques de rutile et tridymite sont égales. Augmenter la fraction de SiC dans le composite au-delà de 30% en volume permettrait de former une

couche d'oxyde constituée majoritairement de SiO<sub>2</sub> et de développer une couche d'oxyde plus protectrice contre la diffusion de l'oxygène et limiter l'oxydation du matériau.

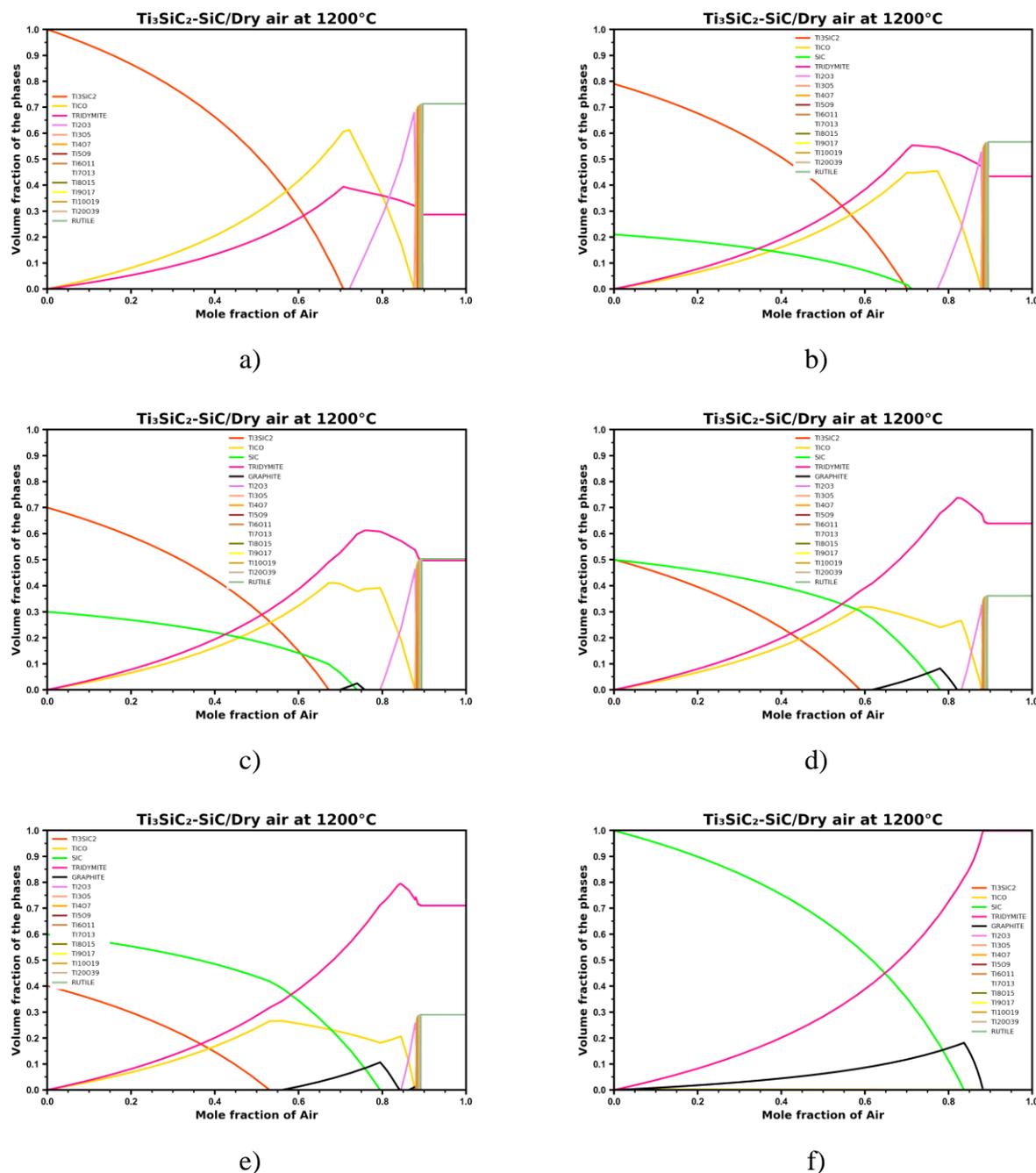


Figure IV-2 : Evolution des fractions volumiques des phases en fonction de la fraction molaire de l'air à 1100°C pour une fraction volumique de SiC dans le matériau de : a) 0%, b) 21%, c) 30%, d) 50%, e) 60% et f) 100%.

### I.1.2. Activité chimique

L'activité chimique d'une espèce est définie à partir de la notion de potentiel chimique  $\mu$  de cette espèce, correspondant à la variation d'énergie d'un système en fonction de la variation du nombre de moles de cette espèce dans le système. Le potentiel chimique d'une espèce peut également être

interprété comme l'écart à l'idéalité par rapport à un constituant étant dans un état standard de référence (**Equation IV-2**).

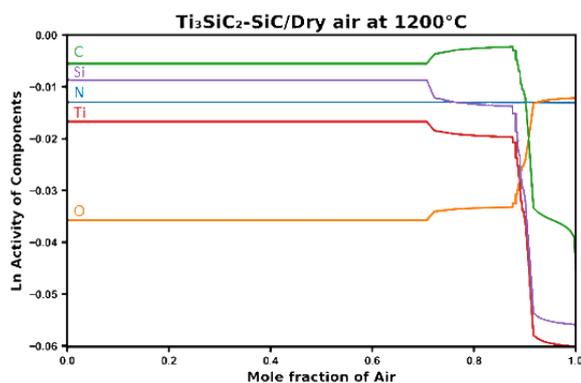
$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + R.T.\ln(a_i)$$

$T$  : température /  $p$  : pression /  $\mu_i^0(T)$  : potentiel chimique dans l'état standard de référence /

$R$  : constante des gaz parfaits /  $a_i$  : activité chimique

*Équation IV-2*

Sur la **Figure IV-3** est représentée l'évolution du logarithme népérien de l'activité des différents éléments en fonction de la fraction molaire d'air pour un matériau de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pur oxydé à 1200°C. Pour chaque élément chimique, différents plateaux sont observés. Un plateau signifie un équilibre dans lequel l'activité chimique de cet élément est la même dans les différentes phases où cet élément est présent. Afin de décrire ces courbes d'activité, il est nécessaire de s'appuyer sur la figure représentant l'évolution des fractions volumiques des différentes phases (**Figure IV-3**). La présence d'un nouveau plateau traduit la formation de nouvelles phases ou/et la disparition d'autres provoquant un nouvel équilibre thermodynamique. Il est important de noter que l'activité chimique d'un élément peut influencer celle d'un autre élément.



*Figure IV-3 : Evolution du logarithme népérien de l'activité des différents éléments en fonction de la fraction molaire d'air pour un matériau de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pur oxydé à 1200°C.*

Par exemple pour la courbe représentant l'activité du silicium, un premier plateau est présent entre 0 et 0,71 fraction molaire d'air. L'activité du silicium est identique dans les phases en équilibre dans lesquelles il est présent, à savoir Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>. Un deuxième plateau est observé entre 0,71 et 0,85 fraction molaire d'air. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est alors entièrement consommé par l'oxygène. Un nouvel équilibre est observé, avec la seule présence de silicium dans SiO<sub>2</sub>. Enfin, un troisième et dernier plateau est observé entre 0,85 et 1 fraction molaire d'air. Bien que SiO<sub>2</sub> soit toujours présent et qu'aucune phase contenant du silicium ne se forme, l'activité chimique du silicium décroît fortement. Avec la disparition de Ti(CO)<sub>x</sub> au profit de TiO<sub>2</sub>, le système est fortement stabilisé entraînant ainsi une stabilisation de la tridymite. Concernant les valeurs des activités, celle du titane est inférieure à celle du silicium. Ceci permet d'affirmer que la formation du rutile implique une stabilisation du système plus importante que celle de la tridymite. Hormis l'oxygène, seul le carbone présente une courbe dont

la valeur de l'activité augmente entre deux paliers. Initialement, le carbone est présent dans Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et dans la phase Ti(CO)<sub>x</sub>. Puis, ces phases disparaissent au profit de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le carbone se trouve donc sous la forme de CO puis CO<sub>2</sub> (en excès de O<sub>2</sub>), où l'activité du carbone dans le graphite est plus élevée que celle dans les phases précédentes. Ceci est possible car le système est fortement stabilisé par la formation de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la présence de SiO<sub>2</sub>. Ce diagramme permet donc d'affirmer que ce sont le titane et le silicium qui contrôlent la dynamique de la réaction. Pour toutes les courbes, ces changements d'équilibres interviennent simultanément. Il est donc possible de suivre l'évolution des différentes phases et déterminer leur apparition/disparition. Afin d'anticiper l'effet de l'introduction de carbure de silicium dans le composite, ces calculs ont également été réalisés en prenant en compte l'introduction de carbure de silicium (**Figure IV-4**). Entre 0% et 20%, l'influence de l'ajout de SiC est très légère :

- Augmentation de l'écart entre les plateaux 1 et 2 de la courbe du silicium
  - ➔ La formation de SiO<sub>2</sub> implique une stabilité plus importante du système lorsque la teneur en SiC augmente
- Augmentation de l'écart entre les plateaux 1 et 2 de la courbe de l'oxygène
  - ➔ La présence de SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> implique une déstabilisation plus importante du système lorsque la teneur en SiC augmente

A partir de 30%, des modifications majeures sont observées. En effet, un nouveau plateau apparaît sur la courbe du silicium et d'oxygène. Ainsi, pour le silicium, l'enchaînement des équilibres est le suivant :

- Le premier plateau indique que Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, SiC et SiO<sub>2</sub> sont en équilibre.
- A partir d'une fraction molaire d'air de 0,67, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> a complètement réagi. Un deuxième équilibre est atteint entre les phases SiO<sub>2</sub> et SiC.
- Lorsque la fraction molaire de l'air atteint la valeur de 0,73, le carbure de silicium est aussi entièrement consommé. Un troisième équilibre thermodynamique est atteint avec la seule présence de SiO<sub>2</sub>.
- Enfin, la formation de TiO<sub>2</sub> stabilise énormément le système provoquant une baisse significative de l'activité du silicium dans SiO<sub>2</sub>, créant un quatrième et dernier plateau.

Au fur et à mesure que la fraction volumique de SiC augmente dans le composite, le deuxième plateau débute pour une fraction molaire d'air moins importante. De plus, la longueur de ce plateau augmente au profit du troisième.

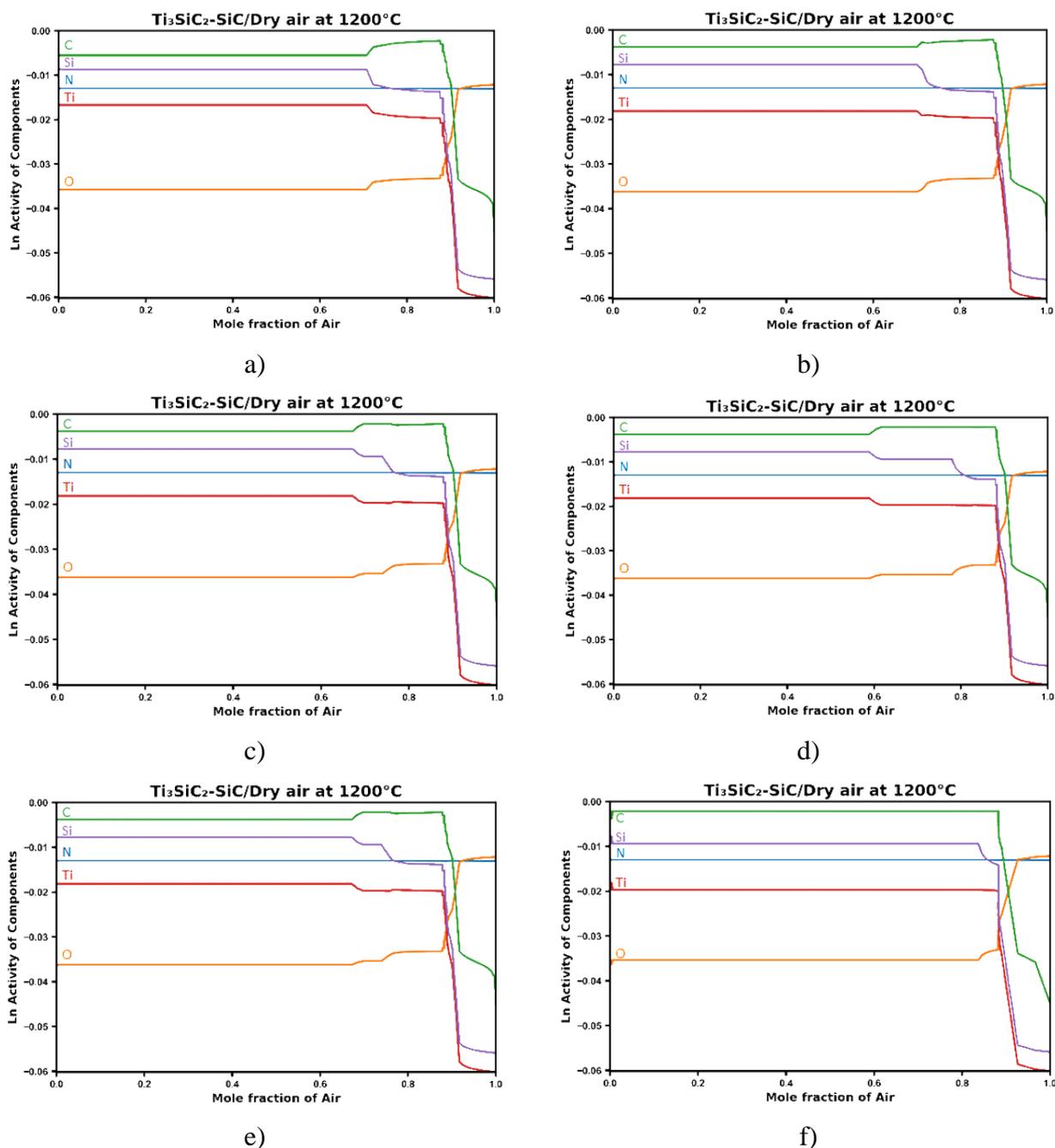


Figure IV-4 : Evolution du logarithme népérien de l'activité des différents éléments en fonction de la fraction molaire de l'air à 1200°C pour une fraction volumique de SiC dans le matériau de : a) 0%, b) 21%, c) 30%, d) 50%, e) 60% et f) 100%.

### I.1.3. Conclusion sur l'étude thermodynamique

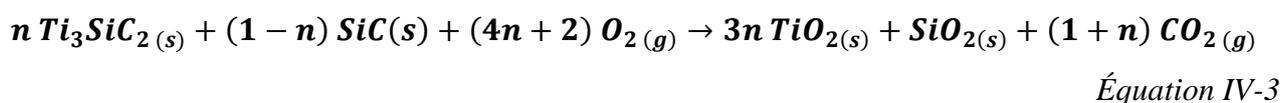
Ces modélisations thermodynamiques assurent une corrélation avec les résultats expérimentaux observés dans la littérature. En effet, l'organisation de la couche d'oxydation divisée en deux sous-couches est confirmée à travers ces calculs. De plus, l'ajout de SiC favorise la formation de tridymite (à  $T < 1500^{\circ}\text{C}$ ). Ainsi, la fraction volumique de silice surpasse celle du rutile lorsque l'introduction de SiC dépasse les 30% en volume. L'analyse des graphiques représentant les activités chimiques a permis d'illustrer que le silicium et le titane contrôlent la dynamique de la réaction. Il est important

de noter que ces modélisations permettent d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes mis en jeu durant le processus d'oxydation. Cependant, il n'existe pas de relation entre ces calculs et la microstructure. Par exemple, un long palier d'activité ne signifie pas une épaisseur de couche importante. Ainsi, il est important de garder à l'esprit qu'il est possible que certaines phases présentent dans ces calculs, puissent ne pas être observées expérimentalement. Ceci ne signifie pas qu'elles ne sont pas présentes, mais que leurs épaisseurs étant tellement faibles, elles ne sont pas détectables. Pour la suite de cette partie, les résultats des essais d'oxydation sont présentés.

## I.2. Résultats expérimentaux des essais d'oxydation

### I.2.1. Descriptions des réactions et volumes de phases impliquées

L'équation générale d'oxydation est donnée par l'**Equation IV-3**.



La valeur  $n$  représente la fraction molaire de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> dans le composite. Les produits de la réaction sont le rutile, la tridymite (cristobalite à partir de 1500°C) et le dioxyde de carbone. Les fractions des réactifs consommés et des produits formés vont différer entre les matériaux considérés dans ces travaux. A partir de cette équation, le bilan massique est obtenu par différence entre la masse des produits et celle des réactifs. Ce bilan est donné dans l'**Equation IV-4**. La formation de tridymite et de rutile ainsi que la perte de carbone sous forme oxyde implique cette différence massique.

$$\Delta m = (3n + 1) \times 2 M(\text{O}) - (1 + n) \times M(\text{C})$$

*Equation IV-4*

La variation de volume est décrite dans les équations suivantes. Elle s'exprime par la différence entre le volume final et le volume initial. Les volumes initiaux et finaux sont obtenus par la somme des fractions volumiques des phases multipliées par le volume molaire (**Equation IV-5**).

$$V_i = x_{\text{SiC}} \times Vm_{\text{SiC}} + x_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} \times Vm_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} \quad / \quad V_f = Vm_{\text{SiO}_2} \times x_{\text{SiO}_2} + Vm_{\text{TiO}_2} \times x_{\text{TiO}_2}$$

*Equation IV-5*

Les bilans massique et volumique sont tracés et représentés sur la **Figure IV-5**. Il est intéressant de constater une relation de proportionnalité entre le bilan massique et le bilan volumique obtenus à partir de l'équation générale d'oxydation. En effet, le rapport  $\Delta V / \Delta m$  est égale à 1,57 pour chaque point. Or, l'épaisseur des couches d'oxydation est directement reliée aux expansions volumiques. Par conséquent, l'épaisseur des couches est proportionnelle aux variations massiques. En d'autres termes, lorsque la prise de masse augmente, l'épaisseur de la couche d'oxydation augmente et inversement. De plus, les variations des bilans massique et volumique sont très faibles sur toute la gamme de

pourcentage volumique de SiC. Par conséquent, il est possible de comparer directement les valeurs de prises en masse, peu importe la fraction volumique de carbure de silicium dans le matériau.

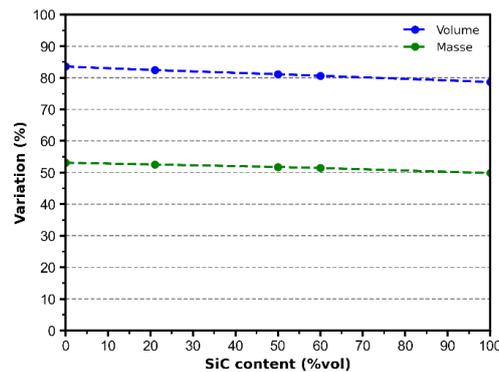


Figure IV-5 : Evolution des bilans massique et volumique en fonction du pourcentage volumique de SiC.

### I.2.2. Exploitation des données de l'ATG

L'exploitation des essais par analyse thermogravimétrique (ATG) est assurée par un suivi de la masse au cours du temps à 1100°C et 1200°C, température maximale de fonctionnement de l'ATG.

#### I.2.2.1. Exemple d'une exploitation complète d'une courbe obtenue par ATG

Pour présenter les différentes méthodes d'exploitation réalisées sur une courbe ATG et les différentes données recueillies, l'échantillon utilisé comme exemple est un composite avec une fraction volumique de 50% en SiC, oxydé à 1200°C durant 20 heures (**Figure IV-6**). Il est nécessaire de rappeler que la montée en température est effectuée sous gaz neutre, à savoir l'argon. Le changement de gaz est opéré seulement 30 minutes après que la température de palier soit atteinte, de sorte que celle-ci soit stabilisée. Enfin, 30 minutes avant la fin du palier, un nouveau changement de gaz est réalisé afin de redescendre en température sous gaz neutre. L'intérêt de cette procédure est d'isoler l'oxydation du matériau seulement à la température désirée. L'évolution de la masse peut être subdivisée en trois parties :

- La première partie correspond à la montée en température sous gaz neutre. Durant cette étape, la pression partielle d'oxygène étant pratiquement nulle, la couche d'oxydation naturelle présente sur les grains se volatilise sous la forme SiO et CO entraînant une perte massique.
- La deuxième partie intervient durant l'oxydation. L'introduction d'oxygène induit le début de la réaction d'oxydation du matériau. Un léger sursaut de la courbe est observé lors du changement de gaz (différence de poussée d'Archimède). La prise de masse est continue durant tout le palier.

- La troisième partie intervient après le changement de gaz. L'oxygène n'est plus présent et une faible volatilisation des oxydes provoque une légère perte de masse.

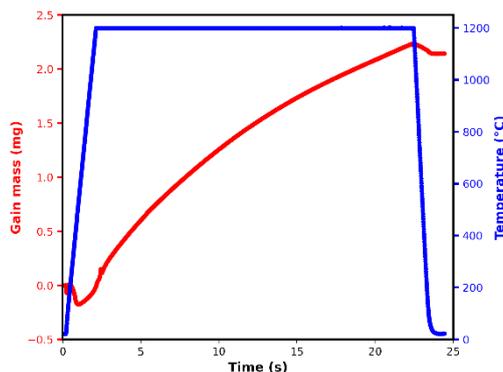


Figure IV-6 : Evolution de la prise de masse après soustraction du blanc et de la température au cours du temps durant un essai d'oxydation.

Seule la deuxième partie est prise en compte pour la suite de l'exploitation de la courbe. L'origine pour la variation de masse et pour le temps correspond au moment de l'introduction de l'air sec. Le gain massique est exprimé en variation de masse par unité de surface géométrique (kg/m<sup>2</sup>) et notée  $\Delta w$ , afin de comparer ces valeurs à celles présentes dans la littérature. La variation de masse surfacique est alors tracée en fonction du temps pendant le palier d'oxydation **Figure IV-7**.

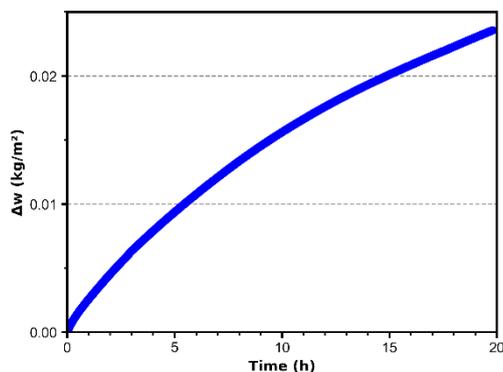


Figure IV-7 : Evolution de la variation massique normalisée par la surface en fonction du temps durant le palier d'oxydation à la température de 1200°C sous air sec.

Le lissage de cette courbe par l'**Equation IV-6** permet de mettre en évidence l'existence de différents domaines cinétiques.

$$\Delta w = \frac{\Delta m}{S} = K \cdot t^n$$

Avec :  $n$  l'ordre de cinétique d'oxydation /  $K$  la constante de cinétique d'oxydation

*Equation IV-6*

Cette expression est utilisée sous la forme suivante (**Equation IV-7**) :

$$\log \left( \frac{\Delta m}{S} \right) = \log (K) + n \log (t)$$

*Equation IV-7*

Le graphique  $\log\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(\log(t))$  est tracé sur la **Figure IV-8-a** et la valeur de  $n$  en fonction du temps peut alors être extraite (**Figure IV-8-b**). Entre 0 et 1 minute,  $n \approx 1$ , traduit une variation de masse linéaire en fonction du temps (oxydation limitée par une réaction interfaciale). Entre 2 minutes et 10h30, l'ordre  $n$  varie entre 0,5 et 1. Entre 10h30 et 20h, l'ordre est égal à 0,5, ce qui traduit une oxydation de type parabolique, c'est-à-dire une variation de masse qui diminue avec le temps. La couche d'oxyde atteint une épaisseur suffisante pour amener une limitation de la diffusion de l'oxygène et une protection du matériau.

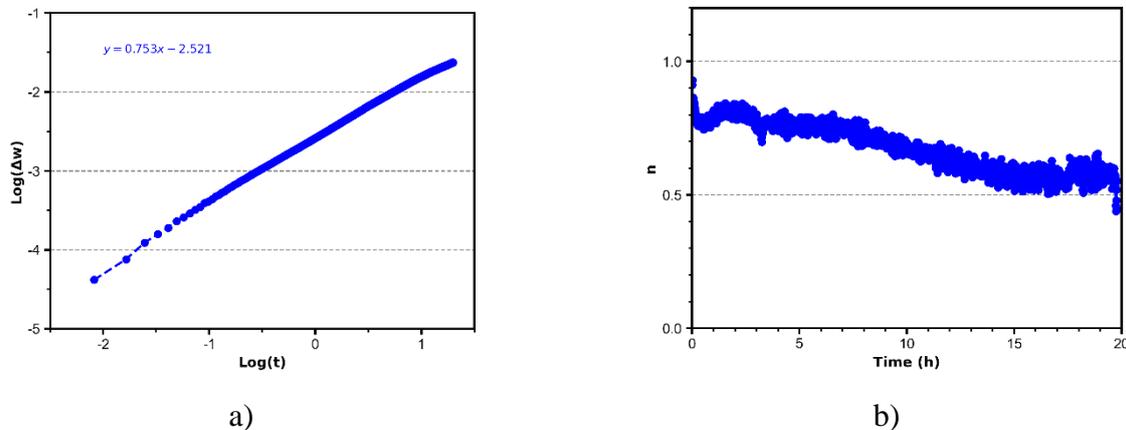


Figure IV-8 : a) Evolution du log de la variation de masse normée par la surface en fonction du log du temps afin de déterminer l'ordre  $n$  associé au temps et b) variation de  $n$  en fonction du temps (pente calculée sur des intervalles de temps de 20 minutes).

Le modèle de Deal & Grove (linéaire-parabolique) est donc choisi pour extraire des données cinétiques d'oxydation pour ce matériau [2] (**Equation IV-8**).

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)^2 + A' \cdot \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right) = B'(t + \tau')$$

Équation IV-8

$\tau, \tau'$  : constantes temporelles qui tiennent compte de l'existence éventuelle d'une couche initiale d'oxyde

$t$  : le temps

Cette équation peut être simplifiée lorsque :

- Les temps d'oxydation sont courts : l'épaisseur de la couche d'oxyde est très fine et non protectrice. L'équation peut être réduite à la loi linéaire de l'**Equation IV-9** :

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right) \approx \frac{B'}{A'} \cdot t$$

Équation IV-9

- $B'/A'$  : rapport définissant la constante d'oxydation linéaire, exprimé généralement en  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  et noté  $K_L$
- Les temps d'oxydation sont longs : un régime de passivation s'établit ; l'équation peut être réduite à loi parabolique de l'**Equation IV-10** :

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)^2 \approx B' \cdot t$$

Équation IV-10

$B'$  : constante d'oxydation parabolique exprimée en  $\text{kg}^2 \cdot \text{h}^{-1}$  et notée  $K_P$

Ainsi, le graphique  $\Delta w = f(t)$  (**Figure IV-7**) et  $\Delta w^2 = f(t)$  (**Figure IV-9**) permettent de déterminer les constantes  $K_L$  et  $K_P$ . Ces constantes sont déterminées pour chaque composition et pour chaque température.

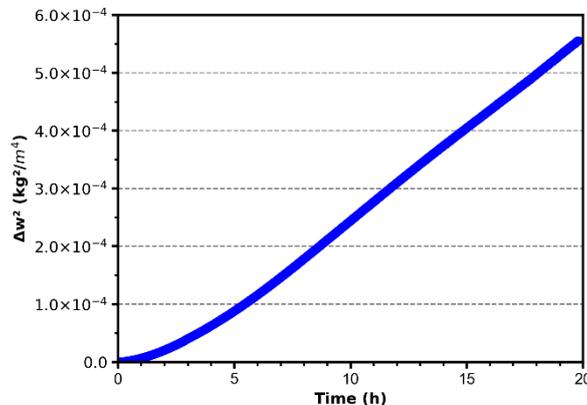


Figure IV-9 : Evolution de  $\Delta w^2$  en fonction du temps à  $1200^\circ\text{C}$  durant 20h sous air sec.

Sur la **Figure IV-7**, la courbe est linéaire durant les premières heures puis la pente diminue avec le temps ce qui traduit un changement de comportement en passant d'une oxydation de type linéaire à une oxydation de type parabolique. La formation d'une couche d'oxyde passivante explique une baisse de la vitesse de la prise de masse au cours du temps. Sur la **Figure IV-9**, le changement de comportement est plus visible et se produit avant 5 heures. La valeur de la constante d'oxydation parabolique est de :  $K_P = (3,34 \pm 0,40) \times 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$  dans l'hypothèse d'une couche homogène d'oxyde dans le temps et l'épaisseur.

Pour chaque échantillon, ce traitement des courbes ATG est réalisé. Les résultats et les comparaisons sont présentés dans la partie suivante.

### I.2.2.2. Analyses des courbes ATG

Pour chaque composition, la prise de masse rapportée à la surface géométrique en fonction du temps est représentée sur la **Figure IV-10-a** pour les essais réalisés à  $1100^\circ\text{C}$  et sur la **Figure IV-10-b** pour les essais effectués à  $1200^\circ\text{C}$ . Pour un même temps sur du carbure de silicium, les prises en masse sont non mesurables. La **courbe bleue** représente l'échantillon de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  pur :  $\Delta w$  augmente avec la durée atteignant la valeur de  $3,07 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$  et  $6,37 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$  aux températures respectives de  $1100^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  après 20 heures. Les échantillons contenant une fraction volumique de 21% (**courbe verte**) et 50% (**courbe rouge**) ont une prise de masse moins importante :  $2,40 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$  et  $2,05 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$  à  $1100^\circ\text{C}$ , respectivement, et  $5,69 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$  et  $2,43 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$  à  $1200^\circ\text{C}$ . Ces résultats indiquent qu'une augmentation de la quantité de SiC dans le matériau favorise la formation

d'une couche d'oxyde plus protectrice contre l'oxydation. La courbe de l'échantillon à 60% vol. en SiC (*courbe jaune*) est différente des trois autres. Initialement la prise de masse est très importante puis celle-ci s'atténue jusqu'à devenir fortement amortie avec le temps. Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu, il est important de rappeler que la porosité dans ce matériau est de 17% tandis que pour les trois autres, le taux de porosité ne dépasse pas 3% (**Tableau IV-1**). Une porosité plus élevée implique des surfaces ouvertes à l'oxydation plus étendue et par conséquent une prise de masse plus importante. Au fur et à mesure que cette couche croît, elle bouche l'entrée des porosités et la diffusion de l'oxygène à cœur du matériau est stoppée limitant fortement la prise de masse au cours du temps.

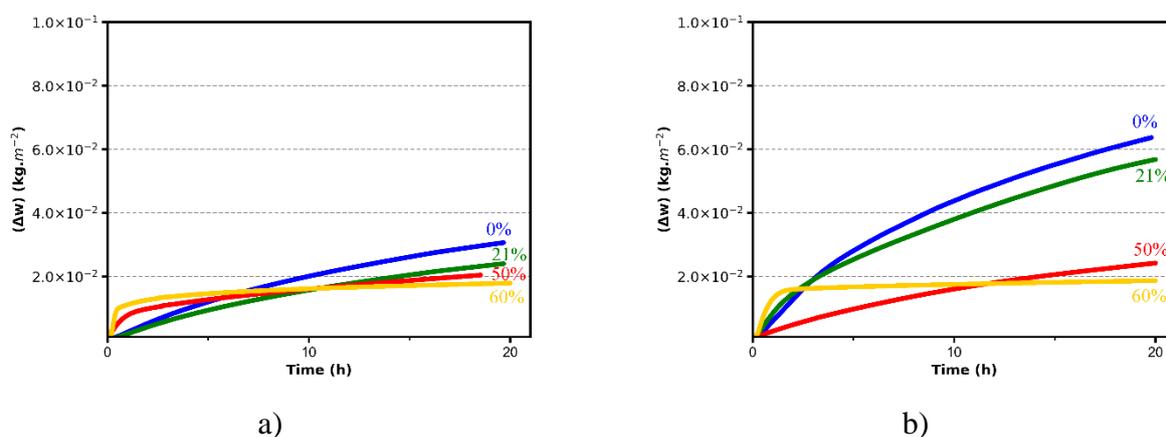


Figure IV-10 : Evolution de la prise de masse normalisée par la surface en fonction de la durée d'oxydation obtenue à : a) 1100°C et b) 1200°C pour différentes fractions volumiques en SiC : 0%, 21%, 50%, et 60% durant sous air sec.

Les constantes cinétiques paraboliques sont obtenues à partir des courbes représentant les carrés des rapports de prises en masse par la surface en fonction de la durée d'oxydation. Les valeurs extraites sont rassemblées sur la **Figure IV-11**. Pour les matériaux dont la fraction volumique en SiC est minoritaire (0% et 21%) dans le matériau, le comportement passivant est très dépendant de la température. Les valeurs de  $K_p$  à 1100°C sont de  $5,14 \times 10^{-5} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$  et  $3,16 \times 10^{-5} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$  et à 1200°C de  $2,19 \times 10^{-4} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$  et  $1,69 \times 10^{-4} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$ . Pour une teneur en SiC de 50% et 60% vol., l'écart entre les valeurs de  $K_p$  est faible avec une épaisseur de la couche de SiO<sub>2</sub> passivante moins importante au regard des valeurs de prise de masse. Il est donc possible d'affirmer que lorsque la quantité de SiC augmente dans le matériau, la résistance à l'oxydation augmente. Ces constantes cinétiques paraboliques sont à comparer avec celles obtenues par Y.C. Zhou et al. [3] (l'oxydation du composite SiC – Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> sous air ambiant dans la gamme de température 1000 – 1350°C durant 20 heures) et J. Zhang et al. [4] sont également introduites dans ce graphique. Les caractérisations montrent la présence de traces de carbure de titane mais dont la quantité n'a pas été précisée. Les valeurs des  $K_p$  obtenues à 1100°C sont proches de celles obtenues au LCTS. Les écarts sont plus importants pour celles obtenues à 1200°C. Les conditions expérimentales peuvent être les raisons

principales pour expliquer ces différences. Les essais sous air ambiant, contenant H<sub>2</sub>O, peut impliquer cette différence plus marquée à 1200°C. Concernant les travaux de J. Zhang, les essais d'oxydation ont été réalisés sous air ambiant dans la gamme de température 1000 – 1400°C durant 36 heures. Ceux-ci sont donc similaires à ceux réalisés par Y.C Zhou. Si pour une durée plus importante, des valeurs de  $K_p$  plus élevées sont obtenues, la stabilisation du processus de passivation est à vérifier dans le temps.

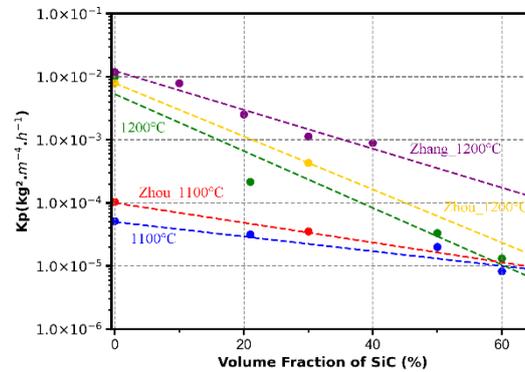


Figure IV-11 : Valeurs des constantes cinétiques paraboliques en fonction de la teneur en SiC (valeurs de  $K_p$  dans l'hypothèse d'une couche d'oxyde homogène dans le temps et l'épaisseur).

### 1.2.2.3. Caractérisation des matériaux oxydés dans l'ATG sous air sec

Les micrographies des échantillons oxydés à 1100°C et 1200°C durant 20 heures sont représentées sur les **Figure IV-12** et **Figure IV-13**. La couche d'oxydation est organisée en deux sous-couches : une couche à l'extrême surface composée essentiellement de rutile et une couche intermédiaire composée d'un mélange intime de rutile et de tridymite. Cette organisation est semblable à celle décrite dans la littérature [1] et correspond également à l'évolution de composition attendue dans l'épaisseur d'après les calculs thermodynamiques présentés plus tôt dans ce chapitre. La présence de grains d'alumine est également observée dans la couche riche en TiO<sub>2</sub>. La présence de ces grains peut être expliquée par deux raisons : l'ajout de l'aluminium durant la synthèse qui en réagissant avec l'oxygène forme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ces grains, étant stables et inertes chimiquement, sont donc retrouvés dans le matériau après oxydation. La seconde raison est la présence de l'aluminium dans la structure de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. En effet, Gao et al. ont démontré qu'une partie de l'aluminium se substituait au silicium et qu'il existe une solution solide notée Ti<sub>3</sub>(Si<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)C<sub>2</sub> issue d'un mélange de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. [5]. La substitution du silicium par l'aluminium modifie le paramètre de maille  $c$ , ce dernier augmente de manière linéaire avec la quantité substituée. Des analyses Rietveld permettrait de déterminer de manière précise la quantité d'aluminium introduite dans la structure mais ces analyses n'étaient pas réalisables dans le cadre de ces travaux. Cependant, les traitements d'images effectués sur les micrographies ont permis de déterminer que les proportions d'alumine mesurées sont très proches de celles calculées dans le cas où l'entièreté de l'aluminium réagit avec l'oxygène. Ainsi, faire

l'hypothèse qu'une très faible quantité de l'aluminium est présente dans la phase MAX est une affirmation qui est très proche de la réalité. Par conséquent, l'oxydation de matériau implique la formation d'alumine.

Les évolutions des épaisseurs des couches d'oxydation en fonction de la quantité de SiC après 20 heures sont présentées sur le graphique de la **Figure IV-14**. L'épaisseur de la couche d'oxyde s'amincit lorsque la fraction volumique de SiC augmente passant de 50µm (0% vol. SiC) à 16µm (60% vol. SiC) à 1100°C et de 56µm (0% vol. SiC) à 33µm (60% vol. SiC) à 1200°C. La formation de SiO<sub>2</sub> par oxydation du carbure de silicium (plus protectrice) sera d'autant plus importante avec l'augmentation de la température et imposera le comportement global en oxydation des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Il est intéressant de constater que l'épaisseur de la couche de TiO<sub>2</sub> décroît lorsque la teneur en carbure de silicium augmente. Le lissage complet de la courbe ATG par le modèle de Deal and Grove devient plus correct. Cependant la phase de bouchage de la porosité n'est pas prise en compte dans ce modèle entraînant, une erreur non négligeable dans les valeurs de K<sub>p</sub>.

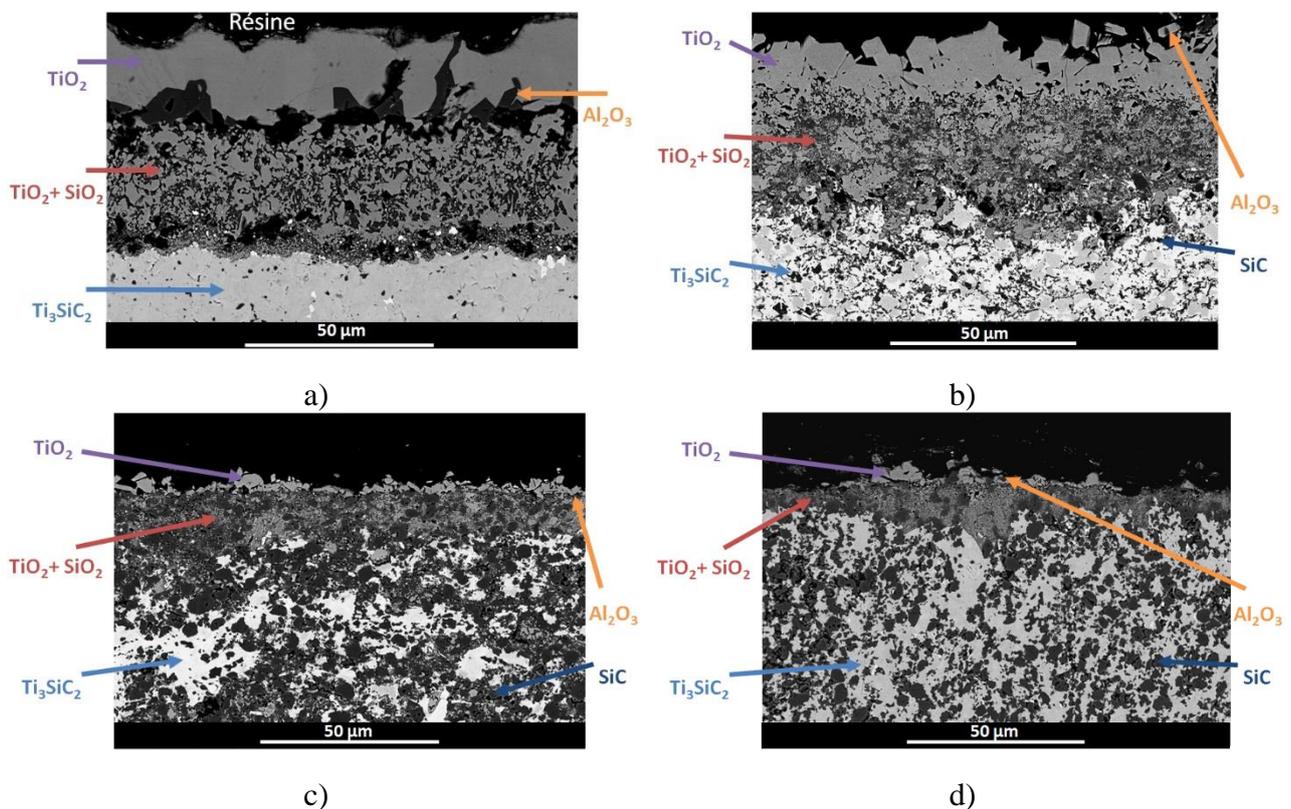


Figure IV-12 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des matériaux oxydés sous air sec à 1100°C durant 20 heures dont le pourcentage volumique en SiC est de :  
a) 0%, b) 21%, c) 50% et d) 60%.

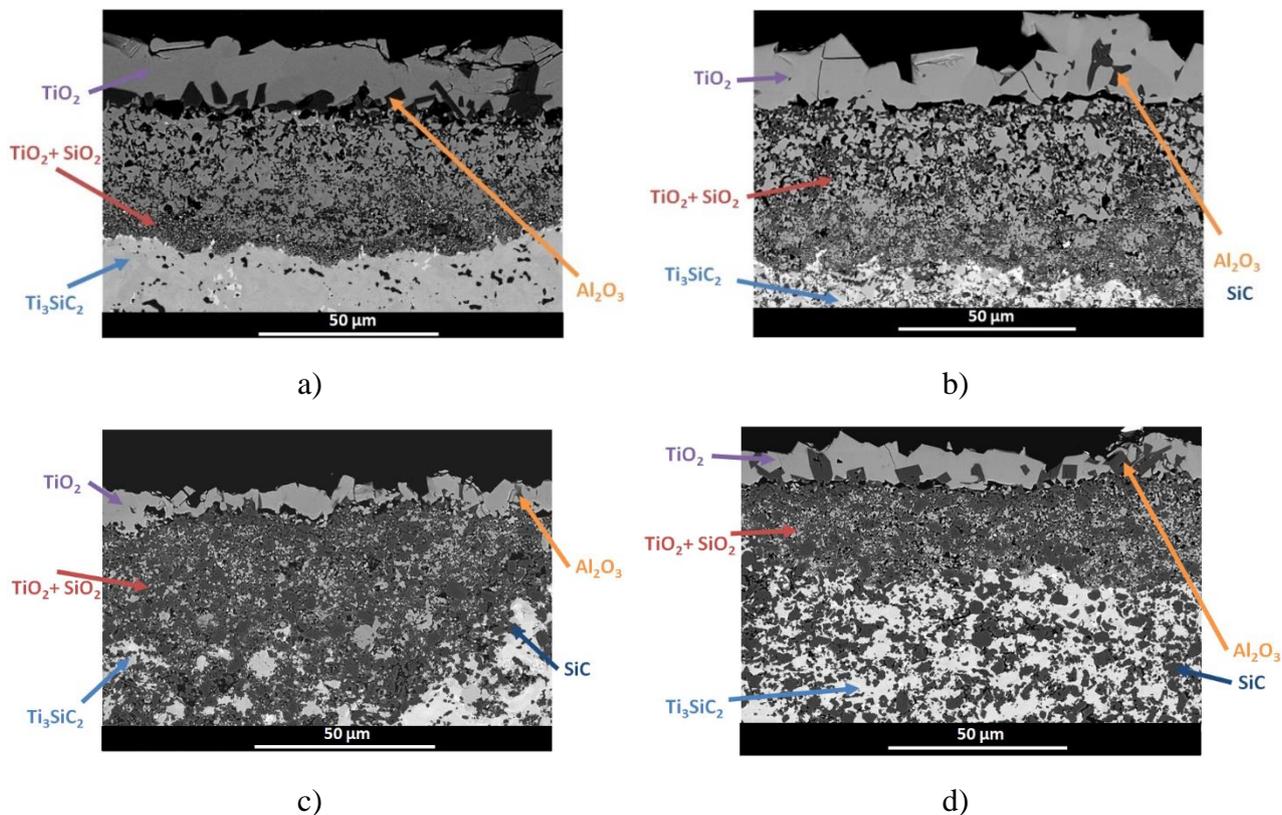


Figure IV-13 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des matériaux oxydés à 1200°C durant 20 heures dont le pourcentage volumique en SiC est de : a) : 0%, b) 21%, c) 50% et d) 60%.

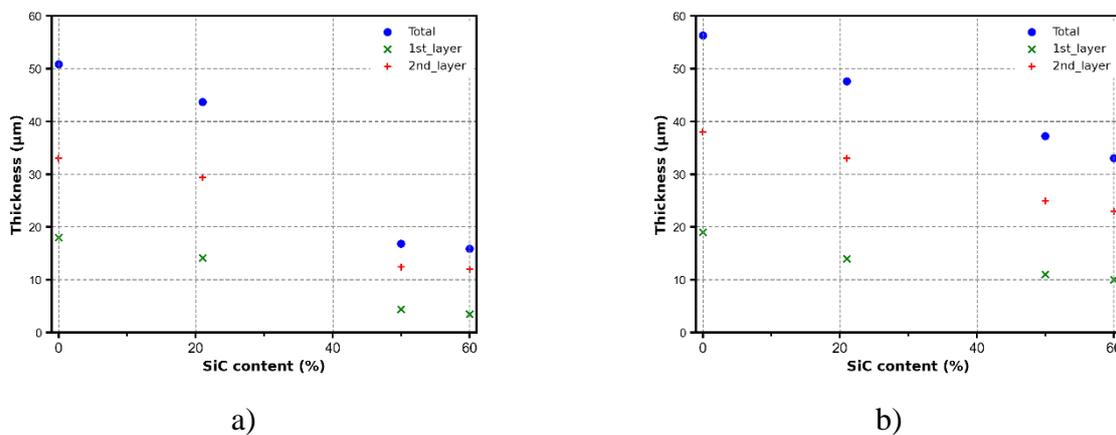


Figure IV-14 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée sur les micrographies en fonction de la quantité de SiC dans le matériau pour les échantillons oxydés à : a) 1100°C et b) 1200°C durant 20 heures sous air sec.  
 1<sup>ère</sup> couche = TiO<sub>2</sub> / 2<sup>de</sup> couche = TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>

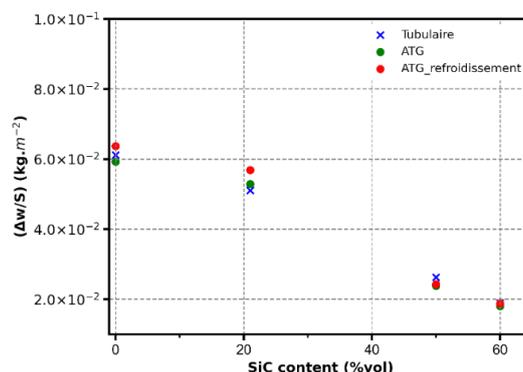
Ces premiers essais confirment une résistance à l'oxydation accrue lorsque la fraction de SiC augmente dans le matériau. Avec la formation d'une couche passivante protectrice, un ralentissement de la prise de masse au cours du temps se produit jusqu'à se stabiliser pour l'échantillon contenant 60% en volume de SiC (**Figure IV-10**). Pour les autres compositions, les évolutions des prises en masse ne semblent pas se stabiliser après 20 heures, il est donc nécessaire d'augmenter la durée d'oxydation afin d'observer une possible stabilisation. Pour cela, des essais d'une durée de 50 heures et 95 heures sont réalisés dans un four tubulaire, plus adapté pour des essais longs. Le suivi de

l'évolution de la masse ne sera possible que ponctuellement, lors d'interruption des essais. Des temps d'essais identiques de 20 heures sont réalisés dans le but de vérifier la corrélation des résultats entre ces deux moyens.

### I.2.3. Exploitation des essais réalisés dans le four tubulaire

#### I.2.3.1. Comparaison des résultats ATG – four tubulaire

Les prises en masse normalisées par la surface des différents échantillons sont représentées sur la **Figure IV-15**. Sur l'ensemble des points, un faible écart (de l'ordre de 10% au plus) est visible entre les prises de masse des échantillons vieillis dans l'ATG et le four. Concernant les essais réalisés dans l'ATG, le bilan massique est réalisé seulement sur la période durant laquelle l'échantillon est oxydé sans prendre en compte les montées et descentes en température. Pour les essais dans le four tubulaire, le bilan massique comprend l'évolution de l'échantillon durant la période de 20 heures d'oxydation, mais également les montées et descentes en température sous argon. La différence de prise de masse dans ces conditions est très faible (au plus 5%). Dans les mêmes conditions, à savoir sur toute la durée de l'essai, la différence de prise de masse est légèrement plus importante (au plus 8%). Le débit d'argon étant plus élevé dans le four tubulaire, une volatilisation plus importante des oxydes formés pourrait être à l'origine de cette différence. Les faibles écarts de ces résultats permettent d'affirmer que les essais d'oxydation réalisés dans le four tubulaire présentent des résultats conformes à ceux obtenus en ATG pour des temps de 20 heures.



*Figure IV-15 : Evolution des prises en masses normalisées par la surface des échantillons oxydés sous air sec à 1200°C durant 20 heures pour différents pourcentages volumiques de SiC en ATG et four tubulaire.*

#### I.2.3.2. Les essais d'oxydation réalisés entre 1200°C et 1500°C durant 20h, 50h et 10h

Pour les essais réalisés à 1200°C pour des temps allant jusqu'à 95 heures, les résultats sont présentés sur la **Figure IV-16**. L'augmentation de la masse est toujours mesurée pour l'échantillon 0% SiC.

Ceci confirme le caractère peu protecteur de la couche d'oxyde au cours du temps. Avec 21% en volume de carbure de silicium, la présence de SiC permet de réduire légèrement l'oxydation du matériau mais la quantité ne semble pas suffisante pour former rapidement une couche protectrice passivante. Ces résultats sont cohérents avec les calculs thermodynamiques présentés dans la **partie I.1.1**. En effet, ces calculs annonçaient qu'il était nécessaire d'avoir une fraction volumique minimale de SiC de 30% dans le matériau afin de former autant de SiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> (en volume). Une telle quantité est certainement requise pour former rapidement une couche protectrice. En dessous de cette valeur, comme dans le cas présent, la fraction volumique de TiO<sub>2</sub> (poreux et non protecteur) limite l'effet de barrière de diffusion de O<sub>2</sub> et la consommation en continu du matériau se produit dans un environnement oxydant. Pour la composition **50% en SiC**, la prise de masse augmente et ne se stabilise pas au cours et du temps ce qui indique que la quantité de TiO<sub>2</sub> dans la couche intermédiaire constituée du mélange TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> limite le caractère passivant après 95h. La valeur atteinte est de  $5,64 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$  après 95h, valeur inférieure à celle obtenue pour la composition **0% en SiC** après 20 heures ( $6,12 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$ ). Enfin, la courbe représentant la composition **60% en SiC** présente une allure différente de celles des courbes précédentes puisqu'elle semble montrer un ralentissement important de la prise de masse entre 50 heures ( $3,08 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$ ) et 95 heures ( $3,43 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$ ).

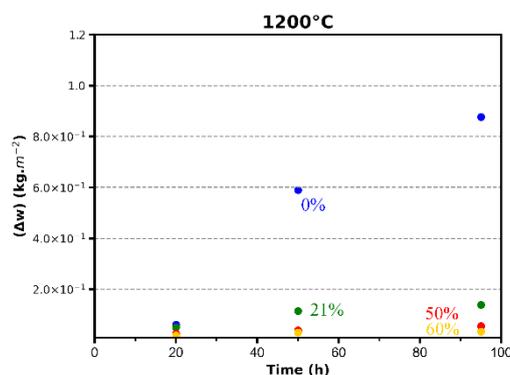


Figure IV-16 : Evolution de  $\Delta w$  à 1200°C durant 20h, 50h et 95h pour différentes fractions volumiques en SiC : 0%, 21%, 50% et 60% sous air sec.

De manière analogue, les valeurs des prises en masse des échantillons oxydés à 1300°C et 1400°C sont données sur la **Figure IV-17**. La température a un réel effet sur le comportement en oxydation des matériaux notamment pour la composition contenant 0% en volume de carbure de silicium. Après 95 heures, la prise de masse est de  $8,96 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$  à 1300°C et  $1,20 \text{ kg.m}^{-2}$  à 1400°C, soit une augmentation d'environ 25% entre 1200°C et 1400°C. Pour la composition contenant 21% en volume de SiC, la prise de masse s'élève à  $5,45 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$  à 1300°C et  $9,78 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$  à 1400°C. Lorsque le matériau est majoritairement constitué de SiC, l'effet de la température sur la résistance est moins flagrant. En effet, pour les compositions contenant 50% et 60% en volume de SiC, les prises en masse après des essais d'oxydation d'une durée de 95 heures entre 1200°C et 1400°C sont assez faibles

puisqu'il passe de  $5,64 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$  à  $7,29 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$  et  $3,43 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$  à  $4,54 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$ , respectivement.

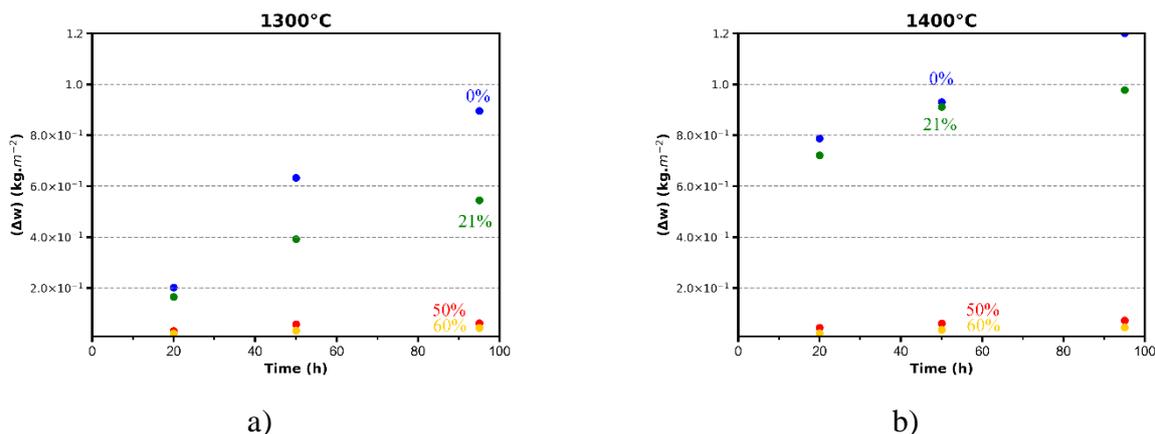


Figure IV-17 : Evolution de  $\Delta w$  durant 20h, 50h et 95h pour différentes fractions volumiques en SiC : 0%, 21%, 50%, et 60% à : a) 1300°C et b) 1400°C sous air sec.

A 1500°C, l'oxydation de la phase MAX provoque un changement de teinte passant d'une couleur noire à une couleur jaune doré (Figure IV-18). Lorsque la quantité de SiC augmente dans le matériau, la couleur jaune est remplacée par une teinte grisâtre. L'oxydation des matériaux minoritaire en SiC (0% et 21% vol.) génère un gonflement important pouvant aller jusqu'à l'éclatement de l'échantillon. A cette température, la diffusion de l'oxygène est élevée provoquant une oxydation des matériaux en profondeur. Les gaz formés (CO, CO<sub>2</sub>, SiO) au cœur de l'échantillon, possédant une diffusion moins importante que celle de l'oxygène à travers la couche d'oxyde néoformée, se retrouvent ainsi piégés dans l'échantillon ce qui augmente considérablement la pression dans celui-ci provoquant le gonflement puis un possible éclatement. Ce phénomène est visible pour les échantillons avec une fraction volumique de SiC de 50% et 60% lorsque la durée de l'essai atteint à 50 heures.

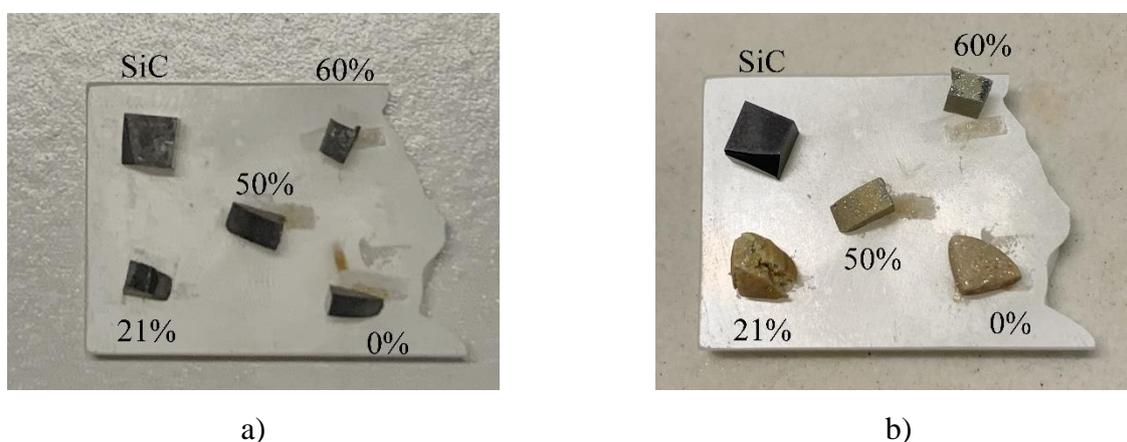


Figure IV-18 : Photographies des échantillons : a) avant et b) après l'essai d'oxydation effectué à 1500°C durant 20 heures.

Les évolutions des prises en masse au cours du temps pour ces deux échantillons (50% et 60% en volume de SiC) sont représentées sur la Figure IV-19.

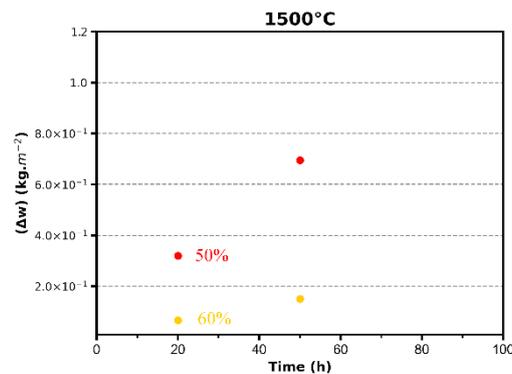


Figure IV-19 : Evolution de  $\Delta w$  à 1500°C durant 20h et 50h pour différentes fractions volumiques en SiC : 50% et 60% sous air sec.

Ces graphiques aux quatre différentes températures permettent d'affirmer que la résistance à l'oxydation des matériaux augmente lorsque la fraction volumique en SiC dans les composites augmente. Ces résultats sont en accord avec les calculs thermodynamiques précédemment présentés dans ce chapitre. Dans un premier temps, la couche d'oxyde ne limite pas la diffusion de l'oxygène due à la présence de nombreux pores. Après un certain temps, la quantité de SiO<sub>2</sub> est assez importante pour colmater ces pores et la couche d'oxyde devient protectrice. Un mode d'oxydation de type parabolique peut permettre de décrire ce comportement.

Les logarithmes des constantes d'oxydation paraboliques ont été déterminées pour 1200°C, 1300°C et 1400°C après une durée de 95 heures et elles sont reportées sur le graphique de la **Figure IV-20** (courbes type Arrhénius). Les évolutions des épaisseurs des couches d'oxydation des échantillons oxydés durant 95 heures à 1200°C, 1300°C et 1400°C sont illustrées sur la **Figure IV-21**.

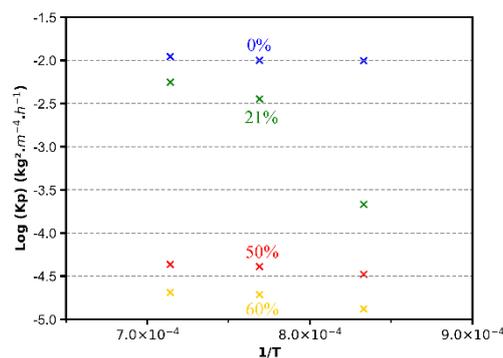


Figure IV-20 : Evolution de la constante cinétique parabolique en fonction de la quantité de SiC dans le matériau pour les températures de 1200°C, 1300°C et 1400°C pour des essais d'une durée 95 heures.

Pour le matériau de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, les valeurs du logarithme de  $K_p$  évoluent très faiblement avec la température. A 1400°C, l'épaisseur atteinte est de 2335  $\mu\text{m}$ . Pour les deux composites majoritaires en SiC (50% vol et 60% vol), une augmentation du log ( $K_p$ ) est constatée entre 1200°C et 1300°C puis se stabilise au-delà. L'épaisseur de la couche formée à 1200°C après 95 heures (67 $\mu\text{m}$  et 29 $\mu\text{m}$  respectivement) ne serait pas suffisante pour stopper l'oxydation du matériau aux températures

supérieures. A 1300°C, l'épaisseur de la couche (74µm et 41µm respectivement) conduit à limiter fortement la prise de masse. Cette fois-ci, l'épaisseur atteinte est satisfaisante et permet d'être protectrice également à 1400°C. Dans ce cas, l'efficacité de protection des couches d'oxydes est démontrée. Pour le matériau 21%vol en SiC, la résistance à l'oxydation évolue avec la température. Une importante évolution du log ( $Kp$ ) est constatée entre 1200°C et 1300°C avec des valeurs de  $Kp$  se rapprochant de celles du matériau de phase MAX pure.

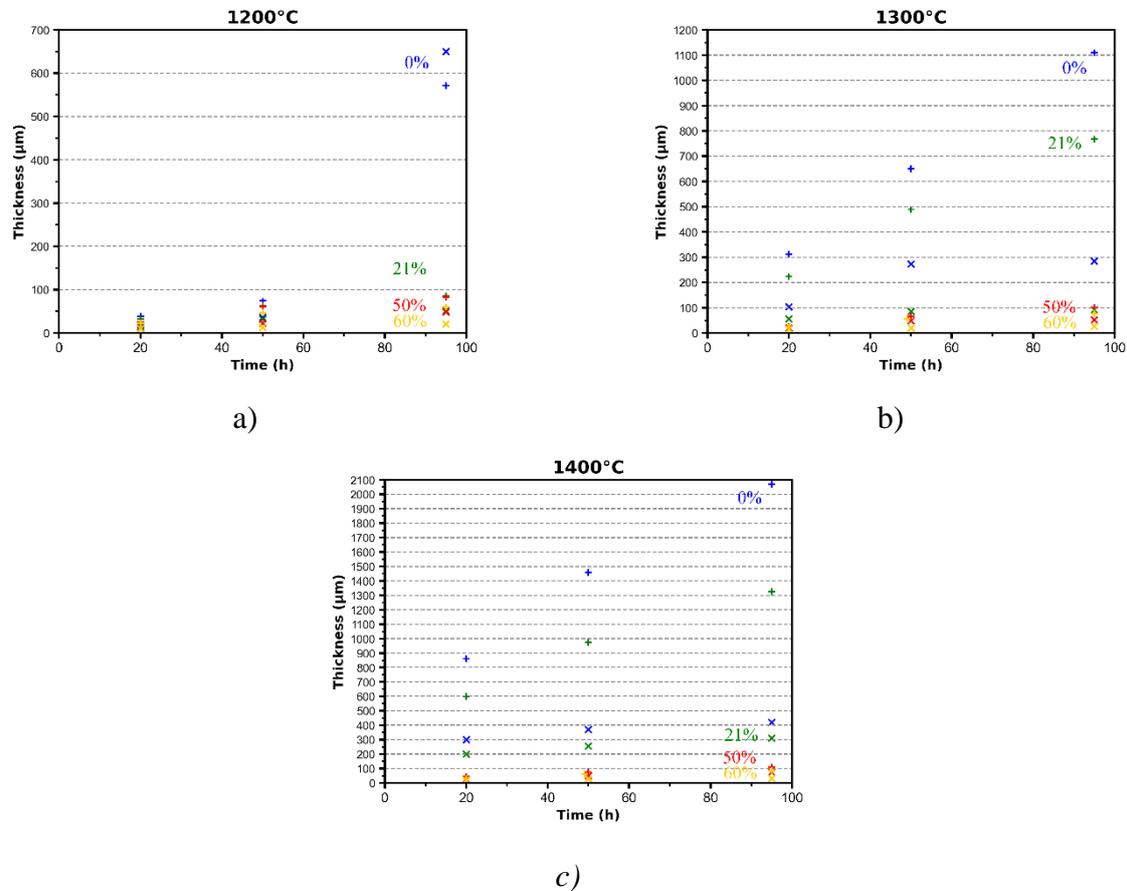


Figure IV-21 : Evolution des épaisseurs de la couche d'oxyde des échantillons oxydés en fonction de la durée des essais à : a) 1200°C, b) 1300°C et c) 1400°C.

### I.3. Conclusion sur les essais d'oxydation

Les résultats de ces essais illustrent un effet clair de la présence de carbure de silicium sur la résistance à l'oxydation du composite SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. En effet, la prise de masse est fortement réduite pour les composés majoritairement constitués de SiC (50% et 60% en volume). De plus, les valeurs de prises en masse de ces échantillons évoluent faiblement avec la température. Ceci démontre que la formation d'une couche d'oxyde protectrice observée dès 1200°C est efficace jusqu'à 1400°C. Au-delà de cette température, le gonflement, voire l'éclatement, des échantillons observés traduit une limitation de la tenue à l'oxydation des matériaux. Ces essais en air sec ont été complétés d'essais en atmosphère humide représentative de l'atmosphère réelle de fonctionnement.

## II. Résistance à la corrosion des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

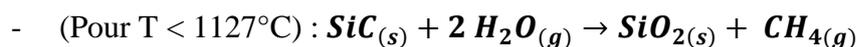
Les résultats expérimentaux de la littérature [3], [4] mettent en avant un effet délétère de l'humidité sur la résistance du matériau à haute température. C'est pourquoi des essais de corrosion ont été menés afin de déterminer de manière précise l'influence de la vapeur d'eau sur la dégradation des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. En premier lieu, il est nécessaire de considérer le comportement des deux phases de manière séparée dans un tel environnement.

### II.1. Généralités et modélisation thermodynamique de la corrosion du composite SiC / Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

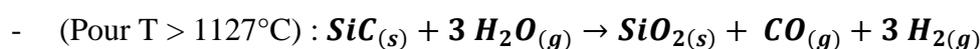
#### II.1.1 Généralités sur la corrosion de SiC et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

Contrairement à l'oxydation sèche de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, aucune étude sur la corrosion de cette phase dans un environnement dont le taux d'humidité est contrôlé, n'a été recensée dans la littérature. L'intérêt de ces travaux est donc d'identifier l'effet de l'humidité et de déterminer les mécanismes mis en jeu.

Concernant le carbure de silicium, de nombreux travaux décrivent l'oxydation sous atmosphère humide. Opila et al. [6] ont démontré qu'il existait deux réactions possibles entre SiC et H<sub>2</sub>O selon la température :



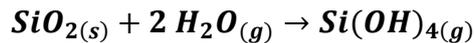
*Équation IV-11*



*Équation IV-12*

La formation de silice est constatée dans les deux cas, cette phase limitant la diffusion de l'oxygène et assurant la protection du carbure de silicium (**Equation IV-11** et **Equation IV-12**). Ce comportement a été confirmé par la courbe d'ATG, puisqu'elle évolue selon une loi parabolique [7]–[11]. Cependant, il a été démontré que H<sub>2</sub>O a une grande solubilité dans la silice comparativement à O<sub>2</sub>, par modification de la structure atomique de l'oxyde en créant des liaisons Si-OH et la diminution de la densité [2], [8], [9], [12]–[15]. Ainsi, la présence de H<sub>2</sub>O accélère les vitesses d'oxydation du carbure de silicium d'un facteur compris entre 5 et 20. Des bulles de gaz dans la couche d'oxyde ont également été observées par Opila et al. [6] Ce phénomène est provoqué par la formation de grandes quantités de gaz CO/CO<sub>2</sub> à l'interface SiO<sub>2</sub> / SiC. Ces espèces gazeuses, dont la production est amplifiée par de fortes vitesses d'oxydation, provoque une augmentation de la porosité dans la couche de silice qui devient alors moins protectrice. Ce phénomène est observé dès 1200°C contre 1650°C dans un environnement d'air sec [15], [16]. De plus, il a également été constaté une volatilisation de

la couche de silice. En effet, une espèce hydroxyde volatile est formée par réaction entre SiO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O selon l'**Equation IV-13** [17], [18] provoquant une consommation de la couche d'oxyde.



*Équation IV-13*

Ces différents faits indiquent que la présence de vapeur d'eau dans une atmosphère oxydante limite la protection de la couche d'oxyde formée. L'objectif de ces travaux est donc d'identifier l'effet de l'humidité sur les vitesses de consommation des matériaux et de déterminer les mécanismes mis en jeu. Le second intérêt est d'évaluer l'effet de la teneur en SiC sur la résistance à la corrosion des composites. Pour cela, un flux d'air humide est introduit durant le palier de température avec une pression d'H<sub>2</sub>O fixée à 5 kPa, saturée par un mélange gazeux de dioxygène et diazote (18 kPa et 72 kPa, respectivement). Les températures de ces essais ont été effectués entre 1200°C et 1400°C. Pour anticiper l'identification des phases formées, des simulations des réactions d'oxydation à l'aide des calculs thermodynamiques sont menées en premier lieu.

## II.1.2. Calculs thermodynamiques des essais de corrosion

### II.1.2.1. Fractions volumiques des phases

La méthode pour mener ces calculs sous environnement humide est analogue à celle mise en œuvre dans la partie oxydation sèche. L'évolution des fractions volumiques des différentes phases solides est représentée en fonction de la fraction d'air humide sur la **Figure IV-22**. De manière générale, les résultats de ces calculs thermodynamiques sur les phases solides sont identiques à ceux présentés dans la partie oxydation sèche. Les fractions volumiques de rutil et tridymite sont égales lorsque la teneur en SiC dans le composite est de 30%. Il est donc nécessaire de dépasser cette valeur afin d'augmenter considérablement la résistance à la corrosion du matériau. L'évolution des différentes phases suggère une organisation de la couche d'oxyde très proche de celle observée dans la première partie du chapitre, à savoir une couche externe composée essentiellement de TiO<sub>2</sub>, une couche intermédiaire composée d'un mélange de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>. Les caractérisations réalisées sur les échantillons après oxydation sèche démontrent que la quantité de tridymite dans cette couche augmente lorsque la teneur en SiC augmente. Les calculs démontrent que la fraction volumique de SiO<sub>2</sub> augmente également avec la teneur en SiC, il est donc fortement probable que ce phénomène soit observé en oxydation humide. D'après ces résultats, la présence d'humidité n'a apparemment aucun effet sur la formation des différentes phases solides formées.

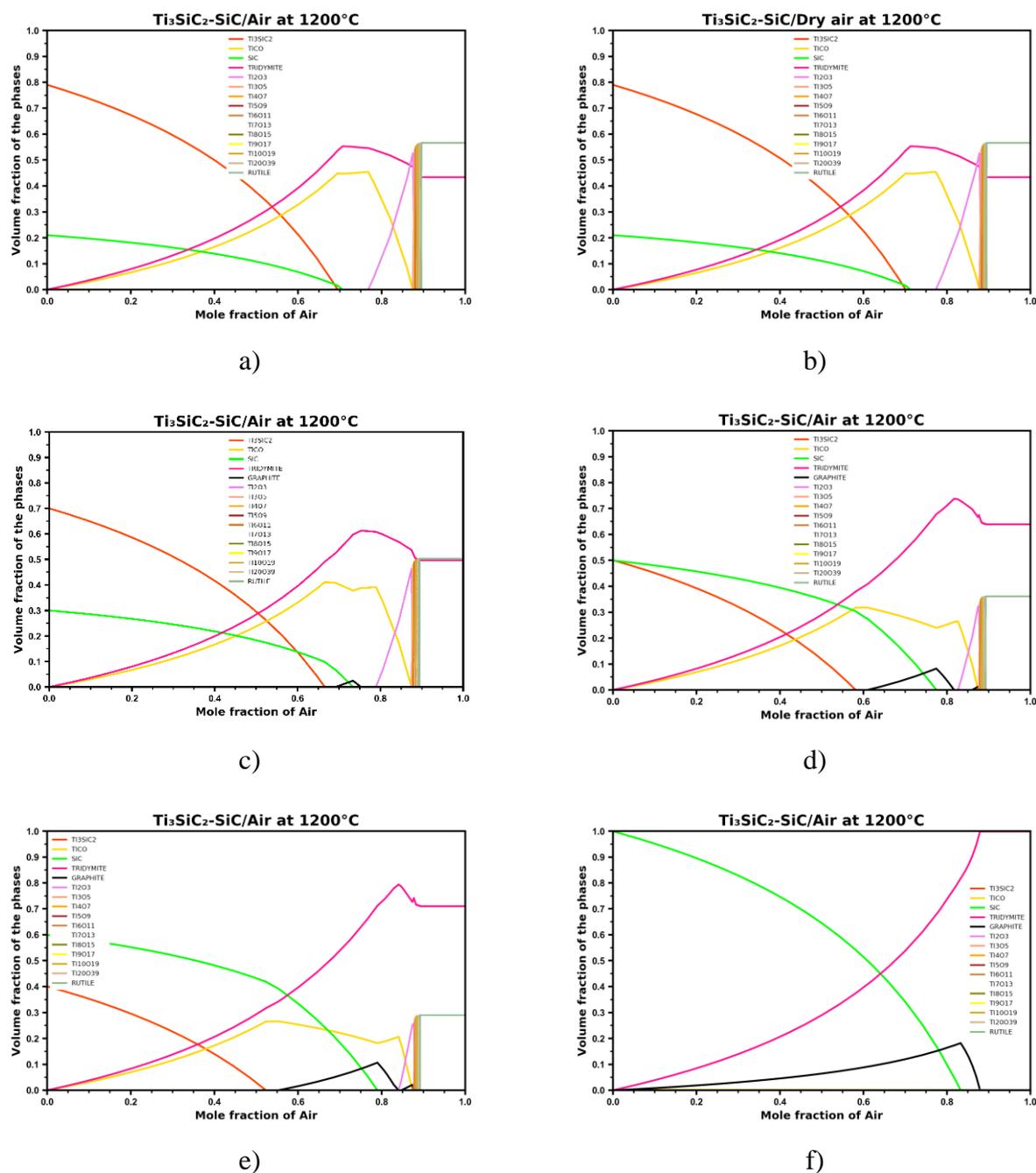


Figure IV-22 : Evolution des fractions volumiques des phases en fonction de la fraction molaire d'air humide à 1200°C pour un pourcentage volumique de SiC dans le matériau de : a) 0%, b) 21%, c) 30%, d) 50%, e) 60% et f) 100%.

### II.1.2.2. Activité chimique

Sur la **Figure IV-23** est représentée l'évolution du logarithme népérien de l'activité des différents éléments chimiques en fonction de la fraction molaire d'air humide pour Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pur oxydé à 1200°C. Les résultats de ces calculs sont similaires à ceux présentés en oxydation sèche. La seule différence est la présence d'hydrogène. Pour une fraction molaire proche de 1, soit à l'extrême surface du matériau, la valeur du logarithme népérien de l'oxygène est supérieure à celle de l'hydrogène. La réactivité de l'oxygène est supérieure et la réaction entre cet élément et le matériau devrait être

prioritaire. En dessous de la fraction molaire en air humide de 0,9, la courbe représentant l'hydrogène est au-dessus de celle de l'oxygène. Ainsi dans la couche d'oxyde formée, la réactivité de l'hydrogène est plus importante. Ceci est cohérent avec les observations de la littérature, notamment la réaction de la silice avec les vapeurs d'eau provoquant la volatilisation de la couche d'oxyde.

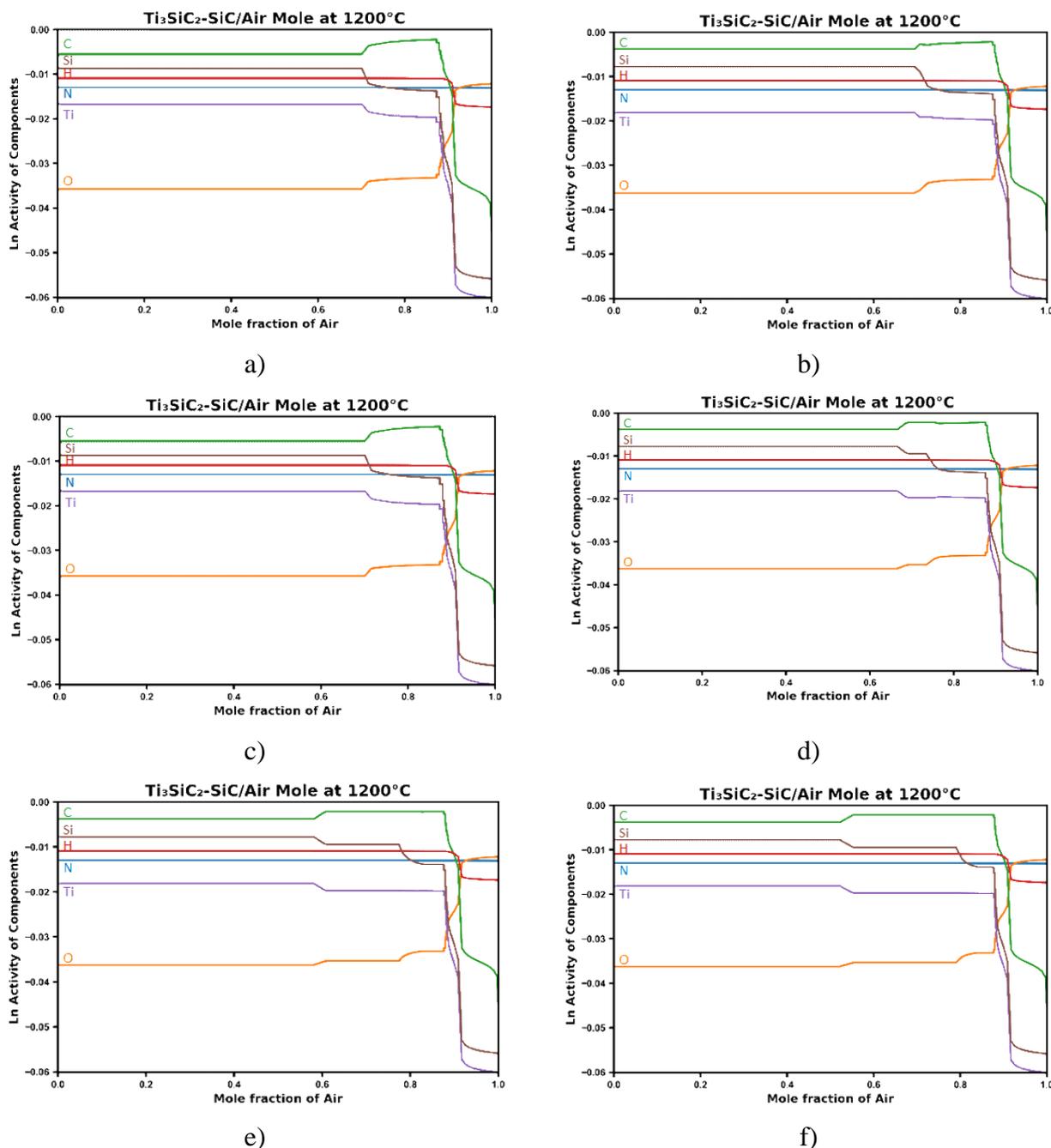


Figure IV-23 : Evolution du logarithme népérien de l'activité des différents éléments en fonction de la fraction molaire en air humide à 1200°C pour un pourcentage volumique de SiC dans le matériau de : a) 0%, b) 21%, c) 30%, d) 50%, e) 60% et f) 100%.

Les résultats de ces calculs thermodynamiques sont quasiment identiques à ceux réalisés en oxydation sèche. Ainsi, la présence d'eau dans l'atmosphère n'a apparemment pas d'influence notable sur la nature des oxydes solides formés. Cependant, l'activité de l'hydrogène étant supérieure à celle de

l'oxygène sur une grande gamme de la fraction molaire de l'air, ceci pourrait être relié aux observations de la littérature notamment au niveau de volatilisation de la silice.

## II.2. Résultats expérimentaux des essais de corrosion

Le four ATG utilisé pour ces essais de corrosion est différent de celui utilisé pour les essais d'oxydation sèche. Il est possible d'effectuer des paliers en température jusqu'à 1300°C. Ainsi, des tests ont été effectués dans la gamme de température 1200°C-1300°C durant 20 heures dans le but d'obtenir un suivi de la masse au cours du temps et de déterminer les mécanismes d'oxydation en atmosphère corrosive. En parallèle, des essais dans le four tubulaire jusqu'à 1400°C ont également été réalisés afin d'augmenter la durée de palier à 50 heures et 95 heures.

### II.2.1. Exploitation des données de l'ATG

#### II.2.1.1. Analyse des courbes ATG

Sur la **Figure IV-24** est représentée l'évolution de la prise de masse rapportée à la surface en fonction du temps. Tout d'abord, il est intéressant de constater que la prise de masse après 20 heures décroît avec la teneur en SiC dans le matériau. Cela se traduit par une protection de la couche d'oxyde plus efficace avec l'ajout de SiC. La variation de masse  $\Delta w$  augmente avec la température et ceci également pour les matériaux les plus riches en carbure de silicium : (i) à 1200°C la valeur est de  $3,33 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$  pour une teneur en SiC de 50% en volume et de  $1,18 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$  pour le matériau contenant 60% en volume de SiC et (ii) à 1300°C, ces valeurs sont de  $1,51 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$  et  $6,55 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$ , respectivement. Ces résultats confirment que les cinétiques d'oxydation sont thermoactivées. Enfin, il est également constaté que ces valeurs sont supérieures à celles mesurées en oxydation sèche. Cela implique que la présence d'humidité dans une atmosphère oxydante provoque une consommation du matériau plus importante. Les courbes de l'échantillon à 60%vol. SiC à ces deux températures présentent tout d'abord une prise de masse très importante durant les premières minutes. Cette prise de masse se stabilise ensuite au cours du temps. Le taux de porosité élevé de ce matériau est sûrement responsable de cette surconsommation en facilitant l'accès en profondeur à O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Au fur et à mesure que cette couche croît, elle bouche l'entrée des porosités et la diffusion de l'oxygène à cœur du matériau est stoppée limitant fortement la prise de masse au cours du temps.

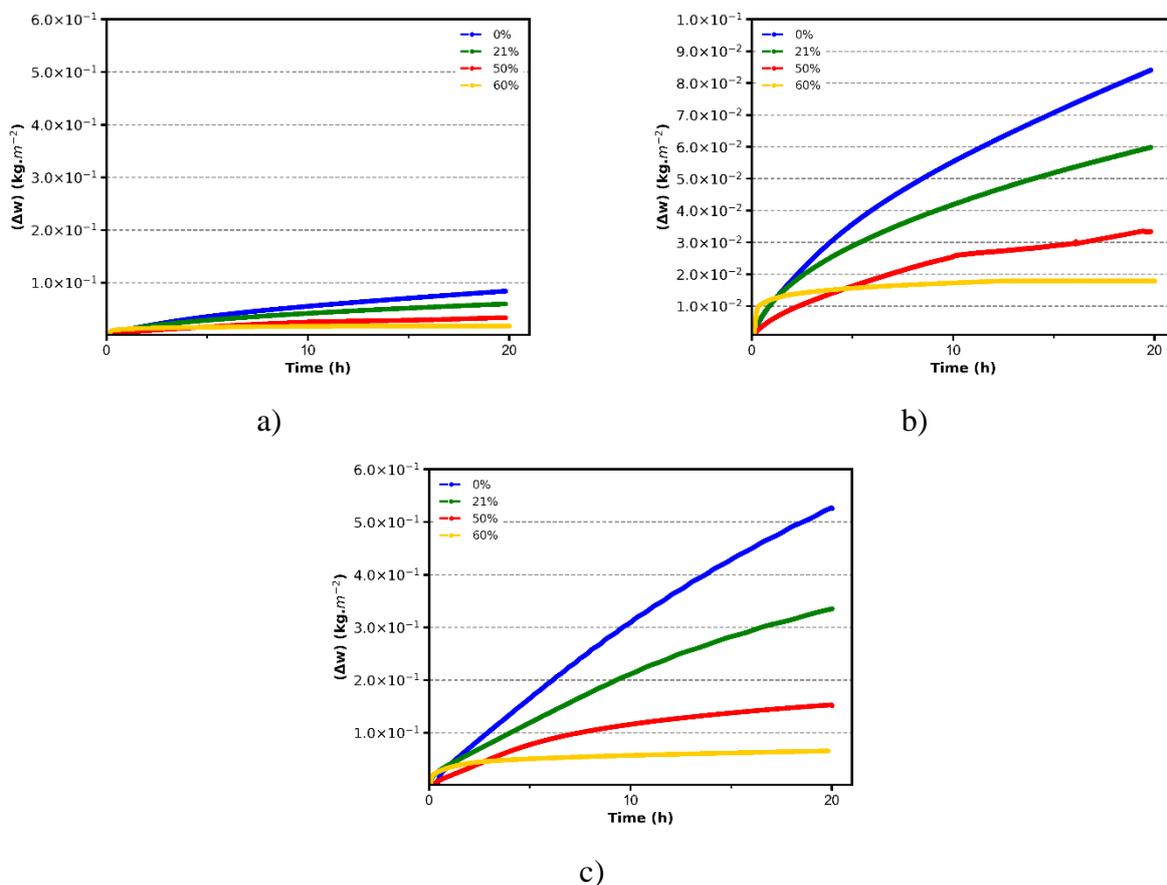


Figure IV-24 : Evolution de la prise de masse normalisée par la surface en fonction du temps à : a) 1200°C, b) un zoom à 1200°C et c) 1300°C.

La courbe de l'échantillon de phase MAX pur (0%vol. SiC) indique une évolution de la prise de masse de type linéaire durant les premières heures. Puis, la courbe semble présenter une diminution de la vitesse de la prise de masse au cours du temps. Cette description est identique pour les autres courbes et cela implique que le mécanisme d'oxydation en atmosphère corrosive est identique pour tous ces matériaux. L'évolution de l'ordre de cinétique d'oxydation  $n$  vis à vis du temps à 1200°C et 1300°C est représentée sur la **Figure IV-25**.

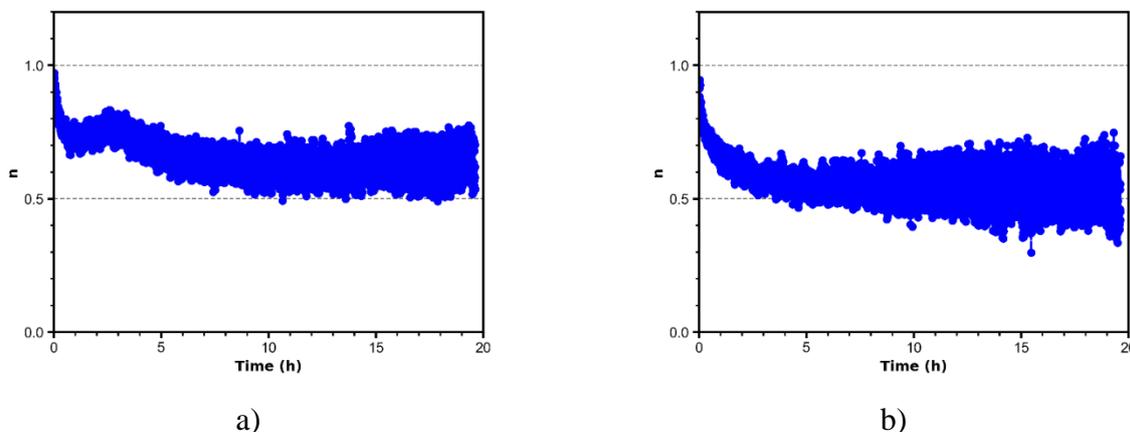


Figure IV-25 : Variation de l'ordre  $n$  en fonction du temps (pente calculée sur des intervalles de temps de 20 minutes) pour un échantillon de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> après un test de corrosion à : a) 1200°C et b) 1300°C durant 20 heures.

Dans un premier temps les valeurs de  $n$  sont proches de 1, traduisant une variation de la masse de type linéaire avec le temps. Après quelques heures ( $\approx 5$  heures), la valeur  $n$  décroît et se stabilise autour de 0,5 traduisant une variation de masse qui décroît avec le temps. La couche d'oxyde atteint une épaisseur suffisante pour procurer un effet protecteur au matériau. Ce comportement peut être décrit par le modèle linéaire parabolique utilisé dans la première partie de ce chapitre.

### II.2.2.2. Caractérisation des matériaux oxydés dans l'ATG sous air humide

Les échantillons obtenus à l'issue des essais de corrosion sont préparés afin d'être observés au MEB (**Figure IV-26**). La structuration de la couche d'oxyde est identique à celle observée pour les échantillons oxydés sous air sec : une couche à l'extrême surface composée majoritairement de TiO<sub>2</sub> et une couche intermédiaire composé d'un mélange intime de rutile et tridymite.

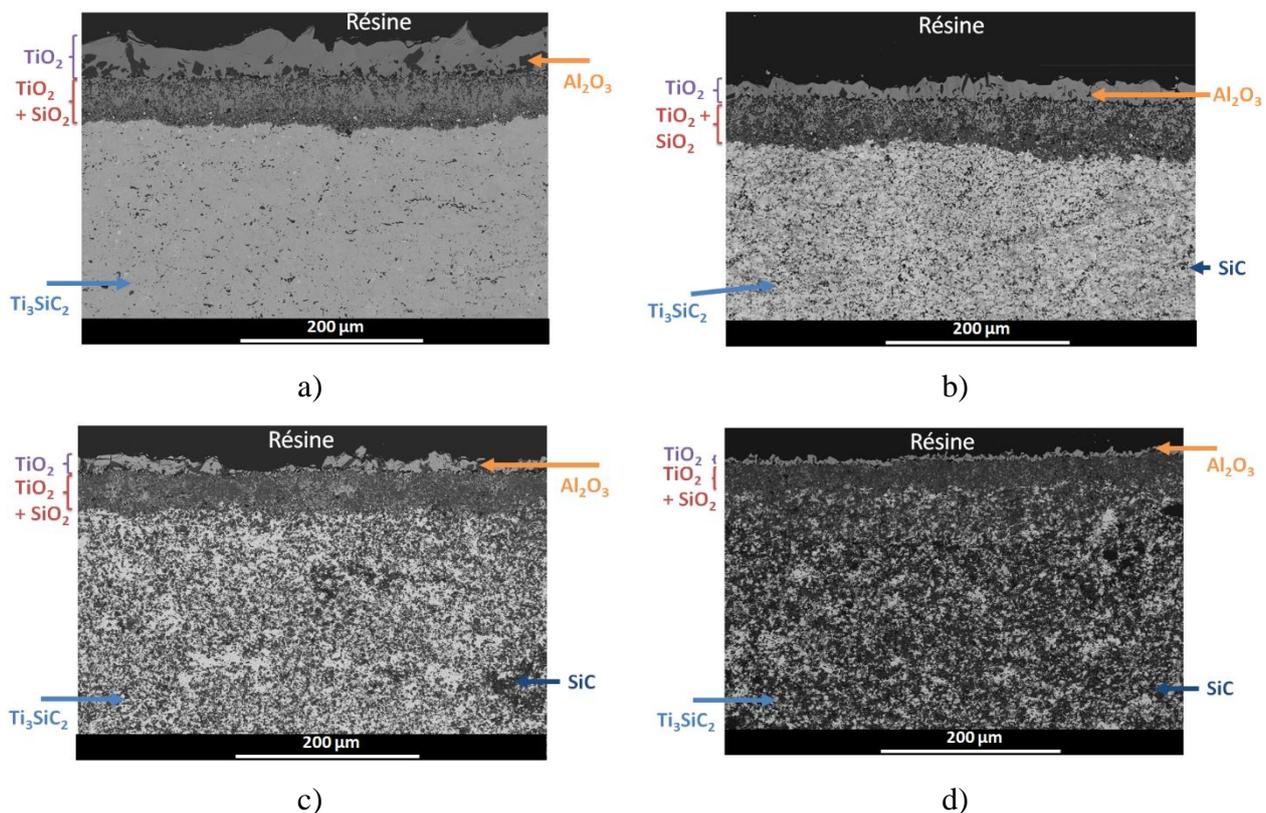


Figure IV-26 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des matériaux oxydés sous air humide à 1200°C durant 20 heures dont la teneur en SiC est de : a) 0%, b) 21%, c) 50% et d) 60%.

Les évolutions des épaisseurs totales et des deux sous-couches mesurées sur les micrographies sont représentées sur la **Figure IV-27**. Les valeurs de prises en masse décroissent lorsque la teneur en carbure de silicium augmente, il est donc attendu un comportement similaire des épaisseurs. Ceci est bien confirmé puisque les valeurs décroissent avec la teneur en SiC. L'épaisseur mesurée à 1200°C est de  $83 \pm 6$  µm pour l'échantillon à 0% vol. en SiC contre  $46 \pm 2$  µm pour l'échantillon le plus riche en SiC. La fraction de la seconde couche (mélange de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>) augmente avec la teneur en SiC ce qui implique que la quantité de SiO<sub>2</sub> formée est plus importante. Ainsi, la couche d'oxyde est

rapidement protectrice ce qui limite la consommation du matériau. Par conséquent, l'épaisseur nécessaire afin d'atteindre ce caractère protecteur décroît. Ceci est la principale raison à cette diminution observée sur le graphique.

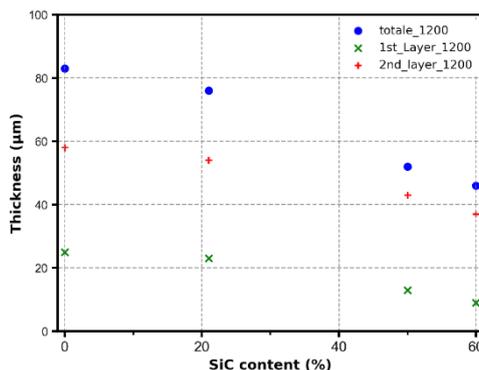


Figure IV-27 : Mesures des épaisseurs totales de la couche d'oxyde et des deux sous couches formées après oxydation sous air humide à 1200°C en fonction de la fraction volumique de SiC  
1<sup>ère</sup> couche : TiO<sub>2</sub> / 2<sup>nd</sup>e couche : TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>

## II.2.2. Comparaison des résultats ATG – four tubulaire

### II.2.2.1. Comparaison des prises en masse

Les évolutions des prises en masse ne semblent pas se stabiliser après 20 heures, il est donc nécessaire d'augmenter la durée d'oxydation afin d'observer une possible stabilisation. Pour cela, des essais d'une durée de 50 heures et 95 heures ont été réalisés dans le four tubulaire, plus adapté pour des essais longs. Le suivi de l'évolution de la masse ne sera possible que ponctuellement, lors d'interruption des essais. Des temps d'essais de 20 heures sont réalisés dans le but de vérifier la corrélation des résultats entre ces deux fours. Les prises en masse rapportées à la surface géométrique des différents échantillons sont reportées sur la **Figure IV-28**.

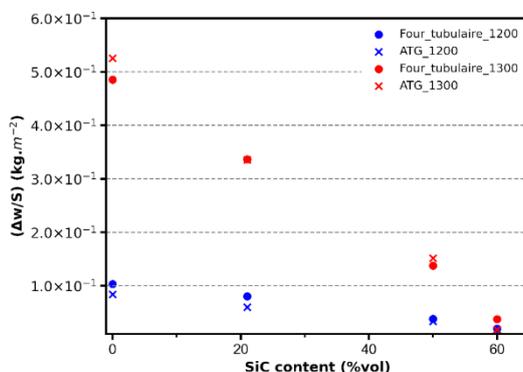


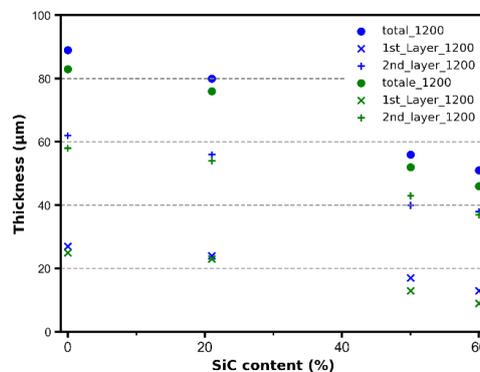
Figure IV-28 : Comparaison des prises en masse rapportée à la surface des échantillons oxydés durant 20 heures en atmosphère humide à 1200°C et 1300°C dans le four ATG (marqueurs : ●) et le four tubulaire (marqueurs : ✕)

Sur une grande partie des points, l'écart est au maximum de 10% entre les prises de masse des échantillons vieillissés dans l'ATG et le four. Seuls les échantillons avec une teneur en SiC de 0% et

21% vol. oxydés à 1200°C présentent des écarts supérieurs, avec des prises en masse de 18% et 25%, respectivement. Concernant les essais réalisés dans l'ATG, le bilan massique est réalisé seulement sur la période durant laquelle l'échantillon est oxydé sans prendre en compte les montées et descentes en température. Pour les essais en four tubulaire, le bilan massique comprend l'évolution de l'échantillon durant la période de 20 heures d'oxydation, mais également les montées et descentes en température sous argon. De plus, la vitesse des gaz dans le four est vingt fois supérieure, ce qui peut être à l'origine d'une vitesse de volatilisation augmentée impliquant une diminution de la prise de masse.

### II.2.2.2. Comparaison des épaisseurs des couches d'oxydes formées

De la même manière, les épaisseurs des couches d'oxydes formées pour les échantillons oxydés en atmosphère humide dans les deux fours sont mesurées. Ces valeurs sont représentées sur la **Figure IV-29**. Les épaisseurs des deux sous-couches sont également introduites dans le graphique. A 1200°C, les écarts entre les valeurs des épaisseurs totales des échantillons oxydés dans l'ATG et dans le four ne dépassent pas 10%. De même, les épaisseurs des sous couches sont pratiquement égales.



*Figure IV-29 : Comparaison des épaisseurs des couches d'oxydes formées après les essais d'oxydation sous air humide à 1200°C après 20 heures.  
1<sup>ère</sup> couche : TiO<sub>2</sub> / 2<sup>nd</sup>e couche : TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>*

Les échantillons oxydés sous air humide présentent des résultats similaires que les essais soient réalisés dans le four ATG ou bien dans le four tubulaire. Les résultats obtenus à l'aide de ces deux moyens sont donc complémentaires. Des essais à des températures et avec des durées plus importantes sont donc réalisés.

### II.2.3. Exploitation des essais réalisés dans le four tubulaire

#### II.2.3.1. Comparaison des prises en masse

Sur la **Figure IV-30-a** est présentée l'évolution de la prise de masse normalisée à la surface en fonction du temps des échantillons traités en atmosphère humide à 1200°C. L'effet de la teneur en

SiC sur la résistance à l'oxydation n'est pas clairement visible après 20 heures. Un écart est observé après 50 heures entre le matériau Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pur et les composites SiC / Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Ceci traduit un effet protecteur du carbure de silicium même si sa quantité est limitée. Enfin après 95 heures, les écarts de prises en masse sont très importants entre les différents échantillons. Dans l'ordre croissant de la teneur en SiC, les valeurs sont de :  $1,02 \times 10^0 \text{ kg.m}^{-2}$ ,  $6,77 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$ ,  $2,63 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$  et  $1,02 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$ . Il est évident qu'augmenter la fraction volumique de SiC dans le composite assure une meilleure résistance à l'oxydation sous air humide. L'intérêt d'augmenter la durée de ces essais est d'atteindre une possible stabilisation de la prise de masse au cours du temps traduisant la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Pour l'échantillon à 60%vol. de SiC, il semble que la vitesse de la prise de masse décroît après 50 heures. Pour les trois autres matériaux, le graphique montre que ce n'est pas le cas et qu'au contraire une accélération de la prise de masse semble s'opérer après 50 heures. Les travaux de la littérature présentés plus tôt dans cette partie du chapitre ont démontré que la présence de vapeur d'eau accélère les vitesses d'oxydation du fait de la formation de porosités dans la couche de silice lors de l'oxydation du carbure de silicium. Ces porosités constituent un chemin d'accès privilégié pour le dioxygène et l'eau qui peuvent ainsi réagir avec le matériau en profondeur. Ce phénomène était observable dès 1200°C. Dans le cas des matériaux de ces travaux de thèse, la formation de rutile amplifie ce phénomène. Ainsi, l'effet protecteur de la couche d'oxyde formée perd en efficacité avec le temps. Lorsque la température est augmentée à 1300°C et 1400°C (**Figure IV-30-b,c**), l'accélération de la prise de masse après 50 heures est également observée pour les trois matériaux les moins riches en carbure de silicium. Les valeurs de  $\Delta w$  après 95 heures sont de (ordre croissant avec teneur en SiC) :  $1,18 \times 10^{-0} \text{ kg.m}^{-2}$ ,  $8,37 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$  et  $3,03 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$  à 1300°C et  $1,45 \times 10^0 \text{ kg.m}^{-2}$ ,  $1,02 \times 10^0 \text{ kg.m}^{-2}$  et  $3,33 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$  à 1400°C. Il est clair que l'augmentation de la prise de masse avec la température traduit un effet protecteur de la couche d'oxyde décroissant avec ce paramètre expérimental. Pour l'échantillon avec 60% en volume de SiC, une évolution linéaire est également identifiée à ces deux températures avec des valeurs de  $\Delta w$  après 95 heures de  $1,30 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$  et  $1,60 \times 10^{-1} \text{ kg.m}^{-2}$  à 1300°C et 1400°C, respectivement. Ces valeurs en oxydation sous air sec étaient de  $4,40 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$  et  $4,54 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-2}$ , soit pratiquement un ordre de grandeur de différence. La présence d'humidité tend à accroître les cinétiques et donc à réduire la résistance à l'oxydation.

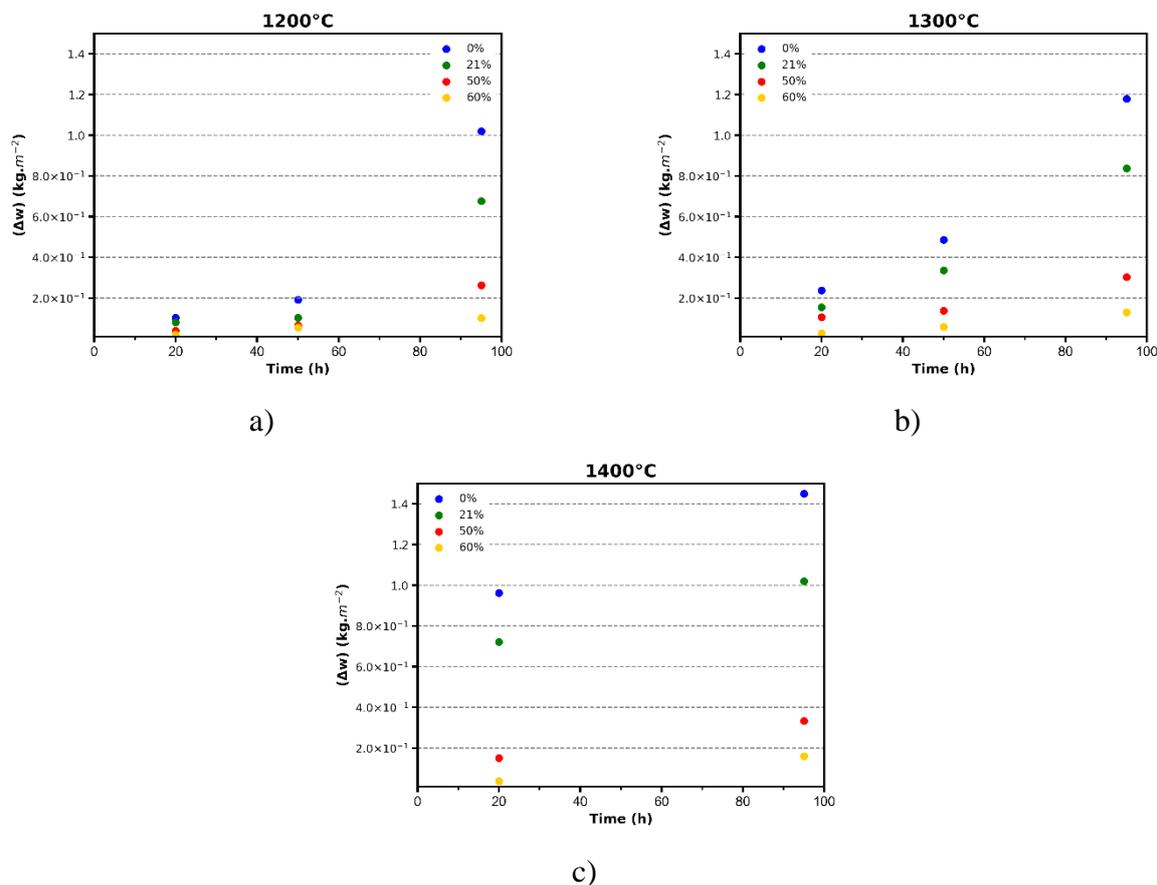


Figure IV-30 : Evolution de  $\Delta w$  durant 20h, 50h et 95h pour différents pourcentages volumiques en SiC : 0%, 21%, 50% et 60% sous air humide à : a) 1200°C, b) 1300°C et c) 1400°C.

L'analyse des courbes ATG a montré que la cinétique d'oxydation pour les essais d'une durée de 20 heures est dans un premier temps de type linéaire, puis de type parabolique. Cependant, lorsque la durée est augmentée, ce régime parabolique progresse vers un linéaire au vu de la prise de masse régulière entre 50 heures et 95 heures. Ainsi, des constantes cinétiques paraboliques ne peuvent pas être calculées pour les échantillons oxydés durant 95 heures.

### II.3. Conclusion sur les essais de corrosion

Les résultats de ces essais d'oxydations sous air humide illustrent clairement un effet de la teneur en SiC sur la résistance à la corrosion du composite SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. En effet, la prise de masse décroît considérablement lorsque la fraction volumique en SiC augmente traduisant un effet protecteur de la couche d'oxyde formée. L'effet de la vapeur d'eau s'est également fait ressentir puisque la stabilisation de la prise de masse au cours du temps n'est pas constatée pour les différents échantillons. Le régime parabolique établi durant les premières heures progresse vers un régime linéaire au-delà de 50 heures. La volatilisation de la silice induite par l'hydrogène est la raison principale de ce changement de mécanisme cinétique confirmée par les calculs thermodynamiques.

### III. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il a été évalué la résistance à l'oxydation et la corrosion des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> en atmosphère contrôlée. Ces travaux ont permis de valider les observations réalisées par Zhang et al. [4] qui annonçaient un effet protecteur accru de la couche d'oxyde formée lorsque la teneur en SiC dans ces matériaux croît. La principale raison est l'augmentation de la quantité de SiO<sub>2</sub> dans la couche d'oxyde formée lorsque la fraction volumique en SiC augmente annoncée par les calculs thermodynamiques et confirmée par les micrographies obtenues au MEB. L'analyse des courbes ATG a permis de démontrer que les cinétiques d'oxydation de ces composites est de type linéaire-parabolique, confirmant également un effet protecteur de la couche d'oxyde. Pour les échantillons majoritairement constitués de SiC (50% vol et 60% vol), une stabilisation de la prise de masse au cours du temps est constatée. Celle-ci évolue très légèrement avec la température ce qui permet d'affirmer que ces matériaux présentent une résistance à l'oxydation sous air sec efficace jusqu'à 1500°C. L'introduction de vapeur d'eau durant les essais impacte significativement cette résistance. En effet, la stabilisation de la prise de masse est observée jusqu'à 50 heures puis le régime parabolique progresse vers un régime linéaire au-delà. La volatilisation de la silice induite par l'hydrogène limite l'effet protecteur de la couche d'oxyde et provoque une consommation du matériau en continu. Ce phénomène est amplifié avec la température et limite l'utilisation d'un tel matériau dans ces conditions à une température inférieure à 1400°C.

## Bibliographie du Chapitre IV

- [1] M. W. Barsoum, L. H. Ho-Duc, M. Radovic, and T. El-Raghy, "Long Time Oxidation Study of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC, and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC Composites in Air", *J. Electrochem. Soc.*, p. 10.
- [2] B. E. Deal and A. S. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon", *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 12, pp. 3770–3778, 1965.
- [3] Y. C. Zhou, D. T. Wan, Y. W. Bao, J. Y. Wang, and D. T. Wan, "In Situ Processing and High-Temperature Properties of Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub>/SiC Composites", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 47–54, 2006.
- [4] J. Zhang, L. Wang, W. Jiang, and L. Chen, "High temperature oxidation behavior and mechanism of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-SiC nanocomposites in air", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 6, pp. 1531–1538, 2008.
- [5] H. Gao, R. Benitez, W. Son, R. Arroyave, and M. Radovic, "Structural, physical and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)C<sub>2</sub> solid solution with x= 0–1", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 676, pp. 197–208, 2016.
- [6] E. J. Opila, "Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 3, pp. 625–636, 1999.
- [7] S. C. Singhal, "Effect of water vapor on the oxidation of hot-pressed silicon nitride and silicon carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, no. 1-2, pp. 81–82, 1976.
- [8] H. Cappelen, K. H. Johansen, and K. Motzfeldt, "Oxidation of silicon carbide in oxygen and in water vapour at 1500 C", *Acta Chem. Scand. A*, vol. 35, no. 4, 1981.
- [9] R. E. Tressler and J. Costello, "Oxidation of silicon carbide ceramics", *Ind. Heat Exch.*, pp. 307–314, 1985.
- [10] T. Narushima, T. Goto, Y. Iguchi, and T. Hirai, "High-temperature oxidation of chemically vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen at 1823 to 1923 K", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 12, pp. 3580–3584, 1990.
- [11] E. J. Opila, "Oxidation kinetics of chemically vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 3, pp. 730–736, 1994.
- [12] G. Hetherington, "The viscosity of vitreous silica," *Phys Chem Glas.*, vol. 5, no. 5, pp. 130–136, 1964.
- [13] F. E. Wagstaff, S. D. Brown, and I. B. Cutler, "The influence of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> atmospheres on the crystallization of vitreous silica", *Phys Chem Glas.*, vol. 5, no. 3, pp. 76–81, 1964.
- [14] E. A. Irene and R. Ghez, "Silicon oxidation studies: The role of H<sub>2</sub>O," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, no. 11, p. 1757, 1977.
- [15] G. H. Schiroky, "Oxidation behavior of chemically vapor-deposited silicon carbide", *Adv. Ceram. Mater.*, vol. 2, no. 2, 1987.
- [16] J. W. Fergus, "The high-temperature oxidation of silicon carbide and chemically vapor-deposited silicon carbide coated graphite". University of Pennsylvania, 1990.
- [17] M.-C. Cheng and I. B. Cutler, "Vaporization of silica in steam atmosphere", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 62, no. 11-12, pp. 593–596, 1979.
- [18] A. Hashimoto, "The effect of H<sub>2</sub>O gas on volatilities of planet-forming major elements: I. Experimental determination of thermodynamic properties of Ca-, Al-, and Si-hydroxide gas molecules and its application to the solar nebula", *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 56, no. 1, pp. 511–532, 1992.



# Chapitre V : Croissance de $Ti_3SiC_2$ sur des substrats de SiC en bain de sels fondus

## Table des matières du Chapitre V :

Figure V-1 : Diagrammes de phases Ti-Si-C calculés à : a) 1000°C, b) 1100°C et c) 1200°C. La ligne en pointillés orange représente l'isoplèthe SiC – Ti. ....	190
Figure V-2 : Forces motrices de précipitation des phases le long de l'isoplèthe SiC – Ti calculées à : a)1000°C, b) 1100°C et c) 1200°C. ....	191
Figure V-3 : DRX des échantillons synthétisés à l'aide de la méthode des sels fondus à 1000°C, 1100°C et 1200°C. ....	193
Figure V-4 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des substrats de SiC traités à : a) 1200°C (2h) dans NaCl seul, b) 1000°C avec ajout de Ti (2h), c) 1000°C avec ajout de Ti (10h), d) 1100°C avec ajout de Ti (2h) et e) 1200°C avec ajout de Ti (2h). ....	194
Figure V-5 : Micrographies d'électrons rétrodiffusés et cartographies EDS des éléments titane, silicium et carbone pour les échantillons obtenus à : a) 1000°C durant 10h, b) 1100°C et c) 1200°C durant 2h. ....	195
Figure V-6 : Localisation dans le diagramme ternaire Ti-Si-C des compositions mesurées par EDS sur les échantillons obtenus à : a) 1000°C/10h, b) 1100°C/2h et c) 1200°C/2h. (points orange : compositions des pointés EDS, étoile bleue : composition moyenne) ....	196
Figure V-7 : DRX des échantillons synthétisés à l'aide de la méthode des sels fondus à 1200°C durant 2h avec 0g, 0,5g et 1g de Si introduit dans la préparation de départ. ....	197
Figure V-8 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des échantillons obtenus à 1200°C durant 2h pour deux grossissements : a) x2000 et b) x10000 avec ajout de 0,5g de Si, c) x2000 et d) x10000 avec ajout de 1,0g de Si. ....	198
Figure V-9 : Cartographies obtenues par EBSD représentant l'identification et l'organisation des différentes phases présentes dans le dépôt et pattern Kikuchi représentant les bandes d'indexion de $Ti_3SiC_2$ pour : a) 0,5g de Si ajouté et b) 1,0g de Si ajouté. ....	198
Figure V-10 : Localisation dans le diagramme ternaire Ti-Si-C des mesures EDS (orange) et WDS (vert) effectuées sur les échantillons obtenus à 1200°C durant 2h : a) sans ajout de Si, b) avec	

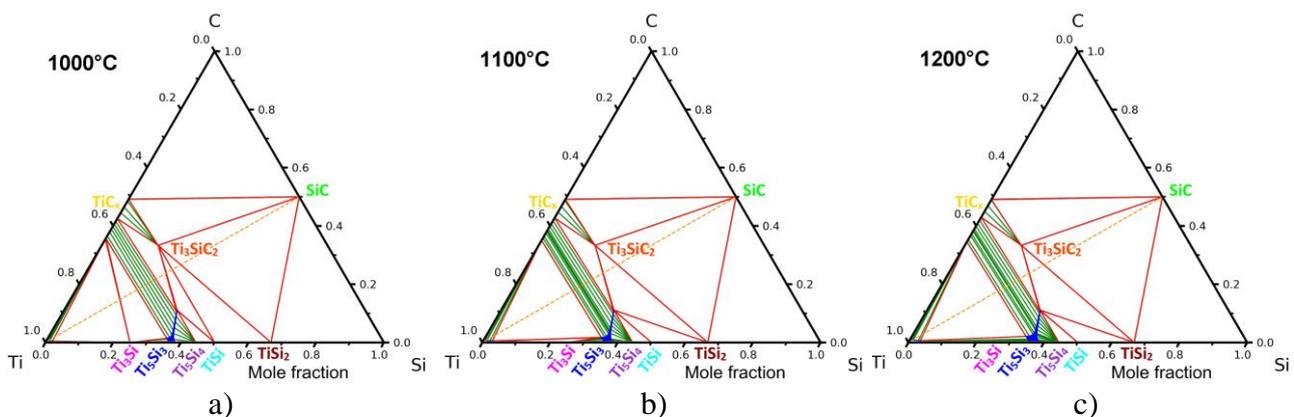
un ajout de 0,5g de Si et c) avec un ajout de 1g de Si. Les compositions atomiques moyennes sont représentées par des étoiles bleu (★) (EDS) et une croix de St André bleu (✠) (WDS). 199

Figure V-11 : Profils GDOES mesurés sur les échantillons obtenus à 1200°C durant 2h. Profil d'émissions : a) sans ajout de Si ; b) ajout de 0,5g de Si et c) ajout de 1g de Si. Les compositions atomiques sont indiquées par des points orange : d) sans ajout de Si ; e) ajout de 0,5g de Si et f) ajout de 1g de Si. Les compositions moyennes sont représentées par des étoiles bleues (★). .....	201
Figure V-12 : Micrographies d'électrons rétrodiffusés des dépôts obtenus après deux heures à : a) 900°C, b) 1000°C, c) 1100°C et d) 1200°C. ....	204
Figure V-13 : Micrographie d'électrons rétrodiffusés à un grossissement X4000 de l'échantillon obtenu à 1200°C durant 2 heures. ....	205
Figure V-14 : Evolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la durée de palier des échantillons obtenus à 1200°C. ....	206
Figure V-15 : Micrographies en électrons secondaires des échantillons obtenu dans les conditions : a) 1200°C (2h), b) 1200°C (5h) et c) 1100°C (2h). ....	207
Figure V-16 : DRX des échantillons frittés à 1200°C durant 3 minutes et 5 minutes. ....	208
Figure V-17 : Micrographies des échantillons frittés à 1200°C durant a) 3 minutes et b) 5 minutes à un grossissement X25. Micrographies des échantillons frittés à 1200°C durant c) 3 minutes et d) 5 minutes à un grossissement X200. Micrographies des échantillons frittés à 1200°C durant c) 3 minutes et d) 5 minutes à un grossissement X4000. ....	210
Tableau V-1 : Quantifications chimiques de la poudre résiduelle après dissolution dans l'eau pour l'échantillon traité à 1200°C/2h sans ajout de silicium. ....	196
Tableau V-2: Quantifications chimiques de la poudre résiduelle après dissolution dans l'eau de l'échantillon avec 1g de Si ajouté. ....	201

Les essais d'élaboration de composites par frittage réactif présentés dans le chapitre III montrent qu'au-delà d'une teneur en SiC de 60% en volume, la formation de  $Ti_3SiC_2$  est fortement limitée et le taux de porosité reste important. En effet, les grains de SiC ajoutés perturbent les interactions entre les poudres réactives et ils limitent donc la synthèse. Le taux de porosité augmente alors avec la fraction volumique en SiC en raison de cette réactivité limitée et de la formation de clusters de ces grains de SiC. Afin d'augmenter la teneur en SiC dans le composite tout en favorisant la formation de  $Ti_3SiC_2$  et en limitant la porosité, la solution envisagée est de réaliser un dépôt de  $Ti_3SiC_2$  sur des particules de SiC puis de fritter de ces poudres core/shell. La synthèse de poudres de  $Ti_3SiC_2$  à l'aide de la méthode des sels fondus a été rapportée dans la littérature [1], [2]. La croissance de  $Ti_3SiC_2$  sur des particules ou des fibres de carbone a également été recensée à partir des éléments purs entre 700°C et 1300°C [3]–[5]. Cependant, la synthèse de poudres core/shell SiC/ $Ti_3SiC_2$  par cette méthode n'a à notre connaissance jamais été envisagée auparavant. Dans cette thèse, il a été examiné la possibilité de faire croître la phase  $Ti_3SiC_2$  à la surface de substrats en SiC à l'aide d'un bain de sel fondu avec comme source de titane une poudre de cet élément. La démarche de ce travail a consisté dans un premier temps à examiner les données et les calculs thermodynamiques disponibles, puis, dans un second temps, des essais expérimentaux ont été réalisés en premier lieu sur des monolithes frittés de SiC puis sur des poudres de SiC. Des essais de frittage ont pu être menés sur les poudres ainsi traitées.

### I. Données et calculs thermodynamiques

Selon les diagrammes de phases du système Ti-Si-C calculés à 1000°C, 1100°C et 1200°C, SiC et Ti ne sont pas à l'équilibre et la ligne isoplèthe correspondante passe à proximité de  $Ti_3SiC_2$  (**Figure V-1**). Il existe donc une forte probabilité que cette phase ternaire puisse être formée à ces températures par réaction entre SiC et le titane.



Très peu d'articles dans la littérature traitent des mécanismes de croissance de céramiques à partir de titane métallique introduit dans un sel fondu. Aucune source de données n'a pu être isolée concernant la thermodynamique des halogénures de titane dans le sel fondu. Ainsi, l'article de M.E. Straumanis

et al. [6] a été la source principale utilisée pour ces travaux. Ces auteurs ont déterminé le comportement du titane présent dans des alliages de métaux et des céramiques placés dans NaCl et KCl fondus : celui réagit avec le sel pour former des chlorures de titane selon les **Equation V-1** et **Equation V-2**.



Équation V-1



Équation V-2

Ne disposant pas de données thermodynamiques relatives à  $TiCl_2$  et  $TiCl_3$  liquides, les calculs thermodynamiques sont réalisés ici en considérant le titane métallique. Sur la **Figure V-2** sont représentées les évolutions des forces motrices de précipitation normalisées le long de la ligne de composition SiC-Ti calculées entre 1000°C et 1200°C.

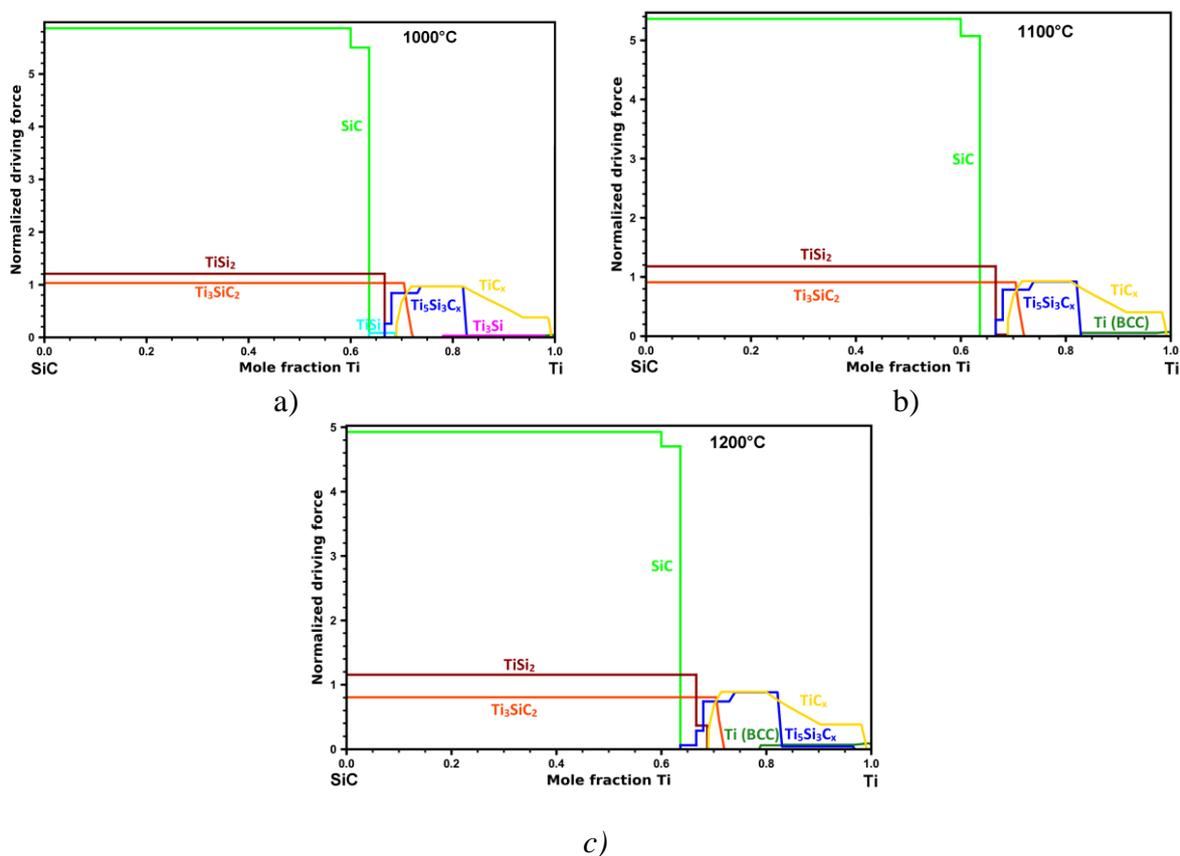
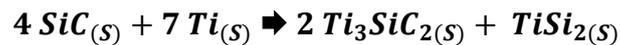


Figure V-2 : Forces motrices de précipitation des phases le long de l'isoplèthe SiC – Ti calculées à : a) 1000°C, b) 1100°C et c) 1200°C.

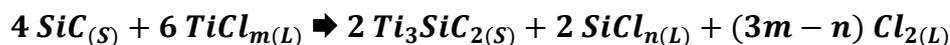
Il est mis en évidence que pour ces trois températures SiC est stable jusqu'à une fraction molaire en titane de 0,60. Sur cette gamme de composition et à 1000°C, les forces motrices normalisées de  $TiSi_2$  sont légèrement supérieures à celles de  $Ti_3SiC_2$ . Cet écart augmente avec la température. Ceci indique que la réaction entre le titane et le carbure de silicium produit ces deux phases selon l'**Equation V-3**. L'enthalpie libre est de  $\Delta G_{1000^\circ C} = -48,3$  kJ et  $\Delta G_{1200^\circ C} = -46,3$  kJ pour 1 mole d'atomes dans le

système. Cette réaction est donc très favorable. La possibilité de faire croître  $Ti_3SiC_2$  à partir de substrats de SiC semble possible bien qu'il existe un risque de former également un siliciure de titane.



*Équation V-3*

Ces calculs théoriques confirment les résultats obtenus par J. Xi et al. [7]. En effet, ces auteurs ont observé que le silicium du carbure de silicium peut être dissous dans des bains de sels de fluorure. Il est donc raisonnable d'envisager que le chlorure de sodium fondu puisse corroder également le carbure de silicium éventuellement de façon moins sévère. Des chlorures de silicium  $SiCl_n$  avec  $n = 2, 3$  ou  $4$  sont alors formés qui peuvent être dissous dans le sel liquide ou dégagés sous forme gazeuse. Ce processus de dissolution du silicium du substrat permet d'envisager une teneur moindre en silicium lors de la réaction, ce qui limiterait les risques de formation d'un siliciure de titane. Il semble donc envisageable qu'une couche de  $Ti_3SiC_2$  puisse être obtenue via la réaction du carbure de silicium et du chlorure de titane  $TiCl_m$  avec  $m = 2$  ou  $3$ , selon l'**Equation V-4**.



*Équation V-4*

L'étude expérimentale présentée dans les paragraphes qui suivent a porté sur l'examen et la compréhension des processus réactionnels selon la température, la durée et la composition du bain de sel fondu pour deux types de substrats en SiC, monolithique et pulvérulent.

## II. Etude expérimentale sur monolithes de SiC

Dans l'optique d'identifier s'il est possible de faire croître  $Ti_3SiC_2$  à la surface d'un substrat en SiC, une première étude a été conduite sur des monolithes de SiC en tant que substrat modèle. Le protocole expérimental est décrit au Chapitre II. Le sel utilisé est NaCl dont le point de fusion est  $801^\circ C$ . Les essais de croissance d'une couche de  $Ti_3SiC_2$  sur monolithes frittés de SiC ont été menés à  $1000^\circ C$ ,  $1100^\circ C$  et  $1200^\circ C$  pour des durées de 2h et 10h. Pour cela, les plaques de SiC fritté ( $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ) et le mélange des poudres de titane (1g) et de NaCl (3,27g) sont insérés dans un creuset en alumine.

### II.1 Effet de la température

L'influence de la température a été considérée dans un premier temps afin de mettre en évidence la formation ou non d'une couche de réaction. Un monolithe a également été traité à  $1200^\circ C/2h$  dans NaCl sans ajout de titane.

#### II.1.1. Phases et microstructure des dépôts

Les DRX des échantillons sont donnés sur la **Figure V-3**. Après 2 heures à  $1000^\circ C$  en présence de titane dans le bain, hormis des raies appartenant au carbure de silicium (substrat), aucune phase n'est

détectée. Lorsque le palier est augmenté jusqu'à 10 heures, les pics des phases  $TiC_x$  et  $Ti_5Si_3$  sont détectés. La présence de  $Ti_3SiC_2$  n'est pas clairement mise en évidence. En effet les intensités des raies pouvant lui correspondre sont faibles probablement en raison d'une quantité très limitée de cette phase et d'une faible cristallisation des grains à cette température. A  $1100^\circ C$ , les phases  $TiC_x$  et  $Ti_5Si_3$  sont détectées. Des raies appartenant à  $Ti_3SiC_2$  sont cette fois-ci clairement présentes sur le DRX avec cependant des intensités très faibles comparativement à  $TiC_x$  et  $Ti_5Si_3C_x$ . A  $1200^\circ C$ , les observations sont identiques à celles réalisées à la température précédente mais avec deux différences importantes :

- Les intensités des raies de  $Ti_3SiC_2$  augmentent, ce qui traduit une augmentation de la quantité de cette phase avec la température
- Les intensités des raies du carbure de silicium décroissent, ce qui traduit une augmentation de l'épaisseur du dépôt avec la température

Il est à souligner que le substrat traité en l'absence de titane ne présente aucun pic autre que ceux de SiC.

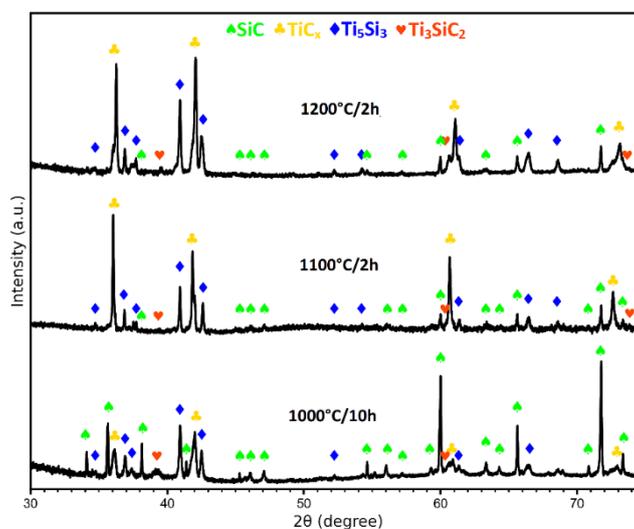


Figure V-3 : DRX des échantillons synthétisés à l'aide de la méthode des sels fondus à  $1000^\circ C$ ,  $1100^\circ C$  et  $1200^\circ C$ .

Après tronçonnage en section, enrobage et polissage, les échantillons ont été observés au MEB en électrons rétrodiffusés. Les clichés obtenus sont présentés sur la **Figure V-4**. Aucune dégradation n'est mise en évidence pour le substrat traité sans titane (**Figure V-4-a**). Ceci met en évidence que dans ces conditions, le substrat de SiC est stable vis-à-vis du NaCl fondu. En revanche, un dépôt est bien présent à  $1000^\circ C$  avec une épaisseur moyenne de  $0,5 \pm 0,1 \mu m$  (**Figure V-4-b**). La réaction est bien amorcée à cette température mais selon une cinétique très faible. Un essai a alors été réalisé à  $1000^\circ C$  avec un palier de 10h. Cette fois-ci, l'épaisseur moyenne est de  $8 \pm 1 \mu m$  (**Figure V-4-c**). Les épaisseurs moyennes des dépôts sont respectivement de  $9 \pm 1 \mu m$  et de  $20 \pm 1 \mu m$  pour les échantillons obtenus pour deux heures à  $1100^\circ C$  et  $1200^\circ C$  (**Figure V-4-d,e**). Ces dépôts semblent homogènes et la présence de pores dont la taille augmente avec la température est également identifiée. Malgré

quelques fissures, les couches adhèrent bien à la surface du substrat de SiC. Les différents contrastes chimiques observés révèlent que les dépôts sont polyphasiques, ce qui est en accord avec les diffractogrammes X présentés précédemment.

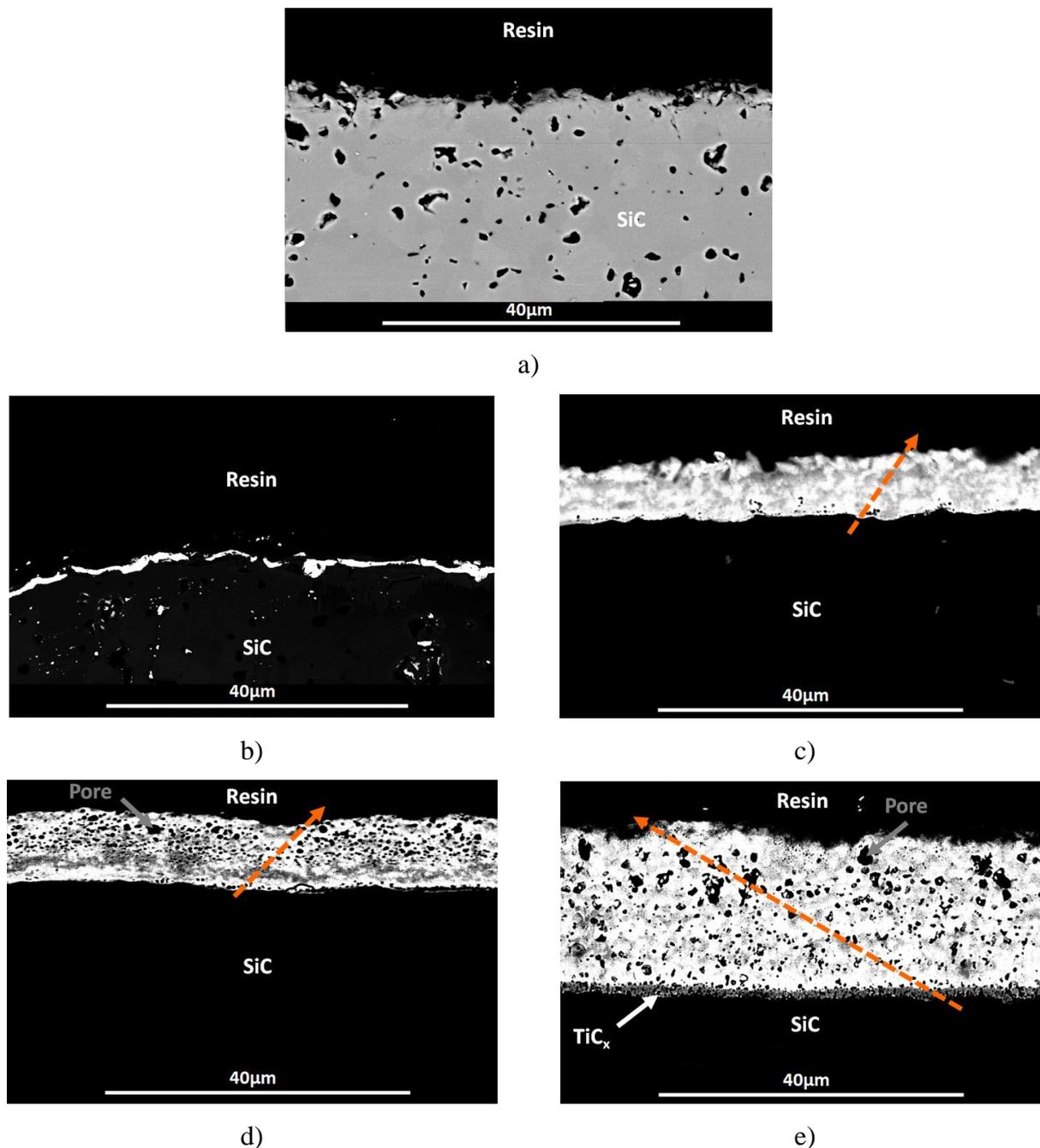


Figure V-4 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des substrats de SiC traités à : a)  $1200^{\circ}C$  (2h) dans NaCl seul, b)  $1000^{\circ}C$  avec ajout de Ti (2h), c)  $1000^{\circ}C$  avec ajout de Ti (10h), d)  $1100^{\circ}C$  avec ajout de Ti (2h) et e)  $1200^{\circ}C$  avec ajout de Ti (2h).

### II.1.2. Composition chimique des dépôts

Les dépôts les plus importants sont donc obtenus pour  $1000^{\circ}C/10h$ ,  $1100^{\circ}C/2h$  et  $1200^{\circ}C/2h$ . Les cartographies EDS (**Figure V-5**) obtenues pour ces trois échantillons montrent que le titane est réparti de façon homogène sur l'ensemble du dépôt. Il est également intéressant de noter la présence d'une

fine couche de quelques microns au contact du substrat de SiC pauvre en silicium pour l'ensemble des échantillons. Cette couche semble être composée essentiellement de carbure de titane. Selon les quantifications moyennes par EDS des couches, un déficit en silicium pour deux d'entre elles est observé et un excès pour la troisième. En effet, les ratios atomiques moyens en titane, silicium et carbone mesurés sur l'épaisseur de ces couches sont les suivants (précisions  $\pm 1\%$ ), pour rappel les valeurs attendues pour  $Ti_3SiC_2$  pur sont  $Ti : Si : C = 50 : 17 : 33$  :

- 1000°C (10h) :  $Ti : Si : C = 48 : 22 : 30$
- 1100°C (2h) :  $Ti : Si : C = 52 : 11 : 37$
- 1200°C (2h) :  $Ti : Si : C = 53 : 11 : 36$

Il est à noter que le pourcentage atomique en oxygène varie entre 3% et 6%. Cette pollution pourrait provenir des oxydes présents en surface des matériaux de départ et/ou de l'oxydation du matériau lors de sa mise à l'air.

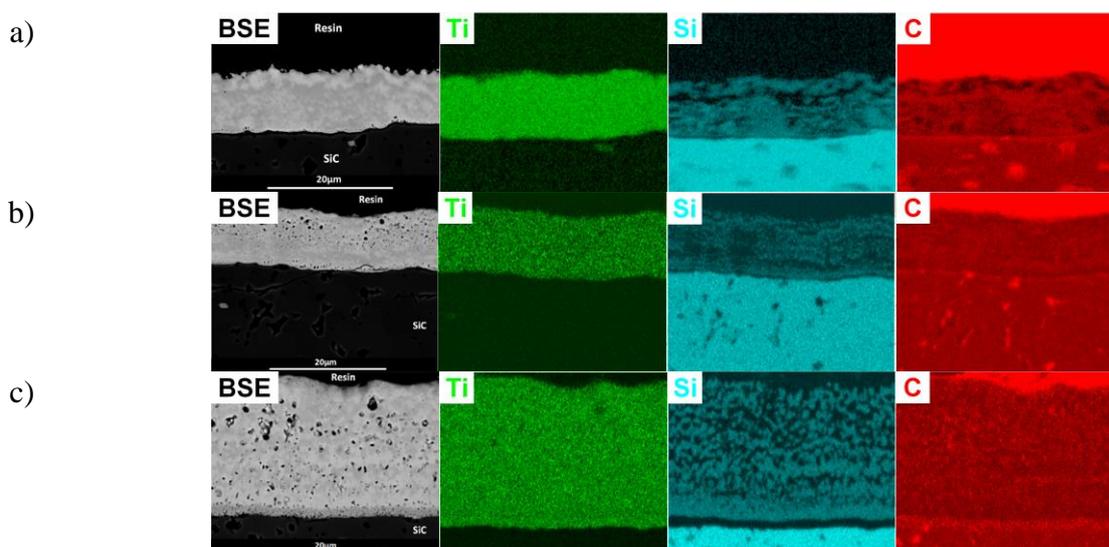


Figure V-5 : Micrographies d'électrons rétrodiffusés et cartographies EDS des éléments titane, silicium et carbone pour les échantillons obtenus à : a) 1000°C durant 10h, b) 1100°C et c) 1200°C durant 2h.

Des profils EDS ont été réalisés sur l'épaisseur de chaque couche selon les flèches orange des micrographies de la **Figure V-4**. La position de chaque pointé est reportée par des points orange sur les diagrammes ternaires Ti-Si-C de la **Figure V-6**. Les compositions atomiques moyennes sont représentées par des étoiles bleue. La dispersion des points confirme que les dépôts sont composés essentiellement des phases du triangle  $TiC_x - Ti_5Si_3C_x - Ti_3SiC_2$ . A 1000°C, la présence de grains de  $TiSi$  et  $TiSi_2$  est possible mais ces phases n'ont pas été identifiées par diffraction des rayons X.

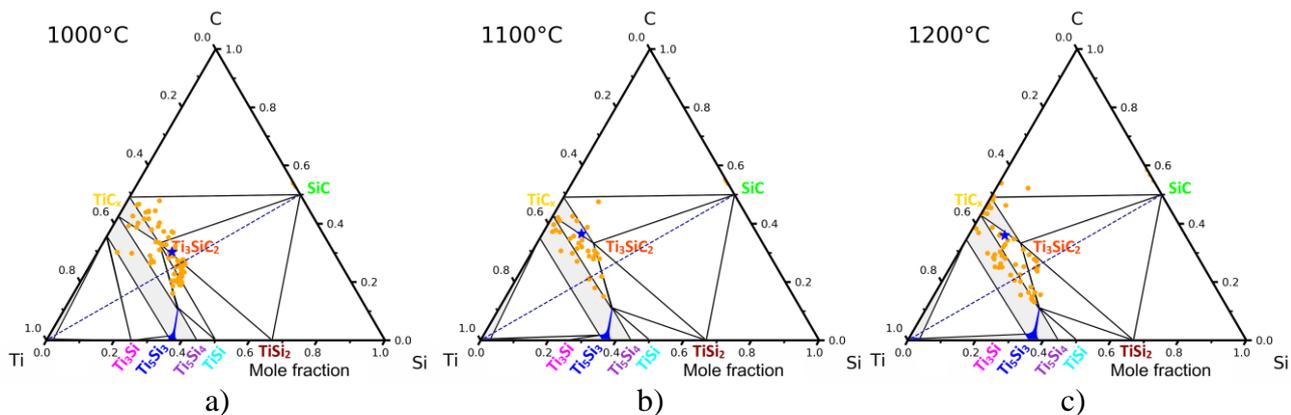


Figure V-6 : Localisation dans le diagramme ternaire Ti-Si-C des compositions mesurées par EDS sur les échantillons obtenus à : a) 1000°C/10h, b) 1100°C/2h et c) 1200°C/2h. (points orange : compositions des pointés EDS, étoile bleue : composition moyenne)

Les pointés EDS effectués selon l'épaisseur du dépôt révèlent une organisation commune des couches avec une fine couche de  $TiC_x$  au contact direct du substrat en SiC. Au-dessus de cette couche, la composition est proche de celle de  $Ti_3SiC_2$  et tend vers une teneur en silicium accrue. Il peut en être déduit le gradient de composition suivant : SiC /  $TiC_x$  / ( $Ti_3SiC_2$  +  $Ti_5Si_3C_x$ , TiSi,  $TiSi_2$ ). Chaque couche est en équilibre thermodynamique avec la couche voisine. La composition atomique moyenne de l'échantillon synthétisé à 1000°C se trouve sur la ligne d'équilibre  $TiSi_2$  -  $Ti_3SiC_2$ , ce qui traduit un léger excès de silicium dans le dépôt. Inversement, les échantillons obtenus à 1100°C et 1200°C tendent vers des compositions atomiques moyennes se situant sur la ligne d'équilibre  $TiC_x$  -  $Ti_3SiC_2$ , ceci traduit un manque de silicium dans le dépôt. Les résultats des analyses chimiques réalisées sur la poudre issue de la dissolution de l'échantillon traité à 1200°C/2h sont présentés dans le **Tableau V-1**. Ces résultats montrent clairement qu'une partie du silicium du substrat est dissous dans le sel. La masse non identifiée peut être attribuée à des résidus de chlorure et de sodium (non dosés). Une quantité importante d'oxygène a été mesurée qui provient probablement de la réaction de la poudre avec l'eau.

Echantillon		Ti	Si	C	O	Autres
1200°C-2h	% massique	63,7	13,2	0,5	5,2	17,4
	% atomique	61,4	21,7	1,9	15,0	-

Tableau V-1 : Quantifications chimiques de la poudre résiduelle après dissolution dans l'eau pour l'échantillon traité à 1200°C/2h sans ajout de silicium.

## II.2. Effet de la composition initiale

Afin de limiter le déficit en silicium de la couche et ainsi tendre vers la composition de  $Ti_3SiC_2$ , l'effet de l'ajout d'une poudre de silicium dans le mélange de départ a été considéré. Pour cela, deux préparations supplémentaires ont été réalisées avec 0,5g et 1,0 g de silicium en poudre ajouté au

mélange de poudres de départ. Les traitements thermiques ont été effectués à  $1200^{\circ}C$  durant deux heures. Les résultats seront comparés à l'échantillon traité dans les mêmes conditions sans ajout de silicium.

### II.2.1. Phases et microstructure des dépôts

Sur la **Figure V-7** sont présentés les DRX des échantillons synthétisés avec 0,5g et 1g de silicium introduit dans le mélange de poudres. Etant donnée la faible épaisseur des dépôts, l'acquisition des diffractogrammes a été réalisée sur une période de 3 jours afin de limiter le bruit de fond et d'obtenir le maximum de raies possible. Il est évident que l'ajout de silicium limite la formation de  $TiC_x$ . En effet, les intensités des raies de cette phase sont très faibles lorsque du silicium est ajouté tandis que sans cet ajout, les raies de  $TiC_x$  dominent les diffractogrammes. Les raies correspondant à la phase  $Ti_3SiC_2$  sont plus intenses pour 0,5g de Si ajouté. Elle n'est cependant pas détectée pour 1g de Si ajouté. L'ajout de silicium semble impliquer également la formation d'une faible quantité de  $TiSi_2$ , phase pour laquelle un seul pic est détecté pour les deux échantillons. Cette phase est absente pour l'échantillon sans ajout.

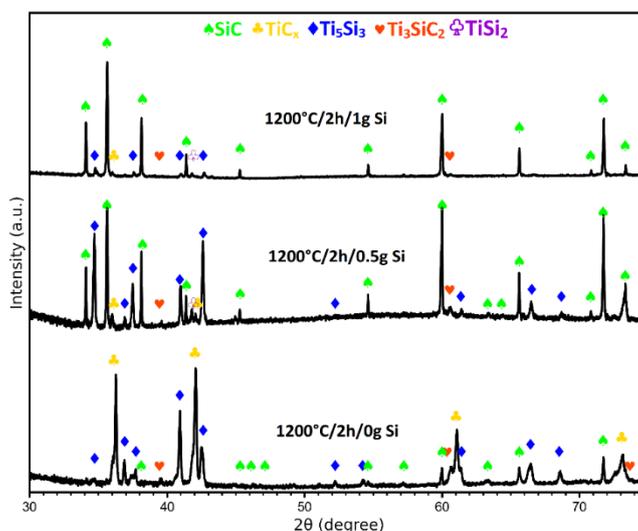


Figure V-7 : DRX des échantillons synthétisés à l'aide de la méthode des sels fondus à  $1200^{\circ}C$  durant 2h avec 0g, 0,5g et 1g de Si introduit dans la préparation de départ.

Les micrographies d'électrons rétrodiffusés des dépôts sont données sur la **Figure V-8**. Les épaisseurs moyennes des couches préparées avec 0,5g et 1,0g de silicium sont assez proches avec des valeurs de  $7,0 \pm 0,5 \mu m$  et de  $5,0 \pm 0,5 \mu m$ , respectivement. Ces valeurs sont moins importantes que l'épaisseur de la couche obtenue sans ajout de Si ( $20 \pm 1 \mu m$ ). Selon les dosages EDS dont les valeurs sont reportées sur les micrographies, la structuration des dépôts est similaire à celle obtenue sans ajout de silicium. En effet, la couche de réaction comporte une couche de  $TiC_x$  au contact du substrat de SiC, une couche de  $Ti_3SiC_2$  dont l'épaisseur est plus importante pour l'échantillon avec 0,5g de Si ajouté et enfin une couche de  $Ti_5Si_3C_x$ . Les dépôts sont adhérents au substrat et semblent plus homogènes avec une porosité moins importante.

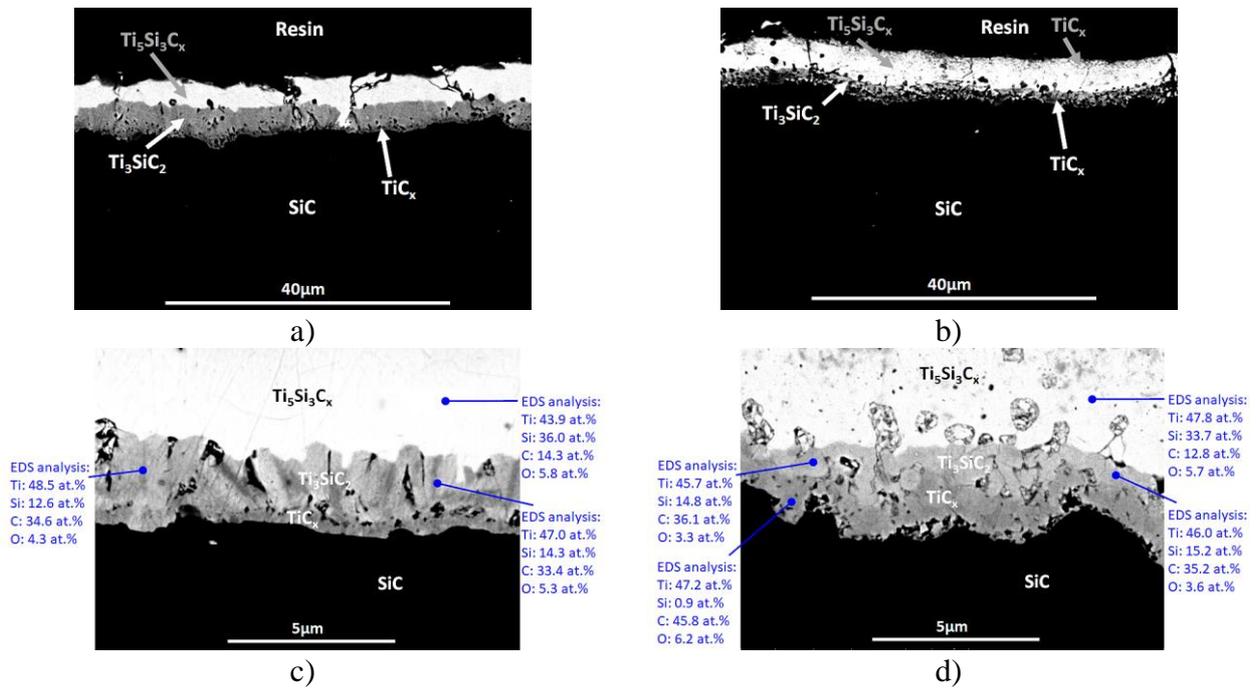


Figure V-8 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des échantillons obtenus à 1200°C durant 2h pour deux grossissements : a) x2000 et b) x10000 avec ajout de 0,5g de Si, c) x2000 et d) x10000 avec ajout de 1,0g de Si.

Afin de confirmer la nature de ces différentes couches, des cartographies EBSD ont été réalisées sur ces deux échantillons (**Figure V-9**).

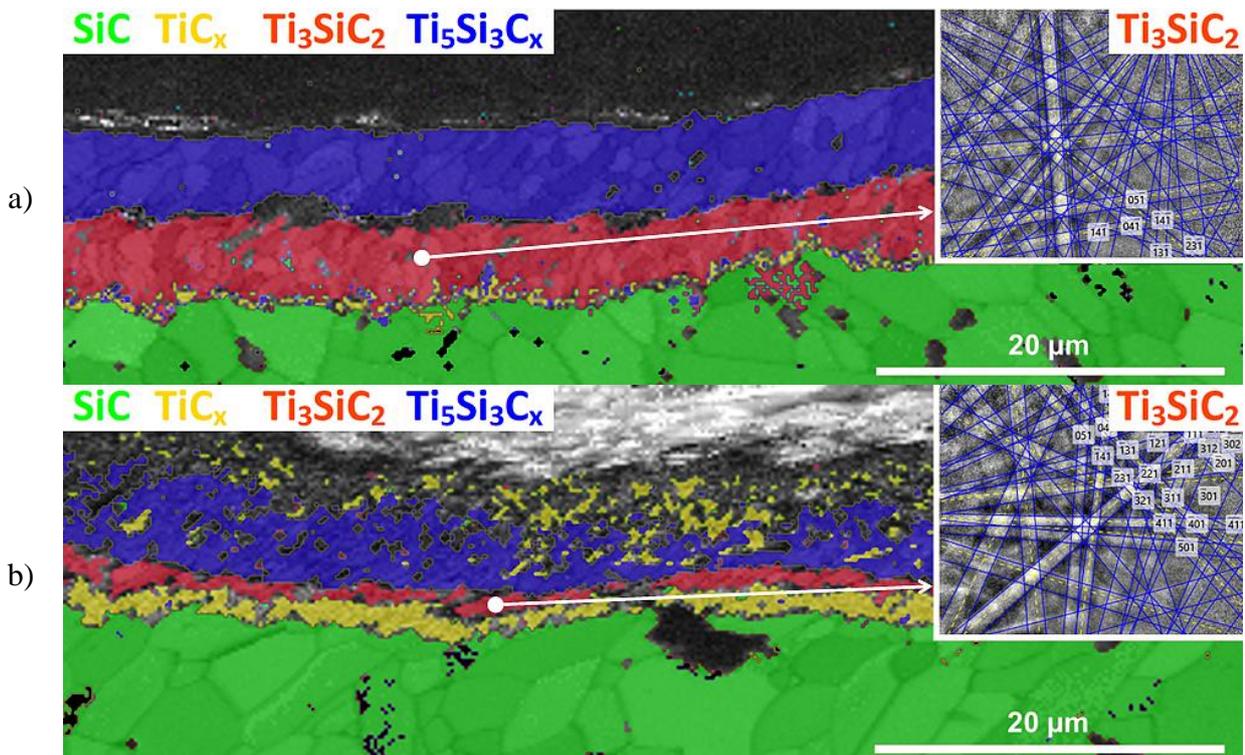


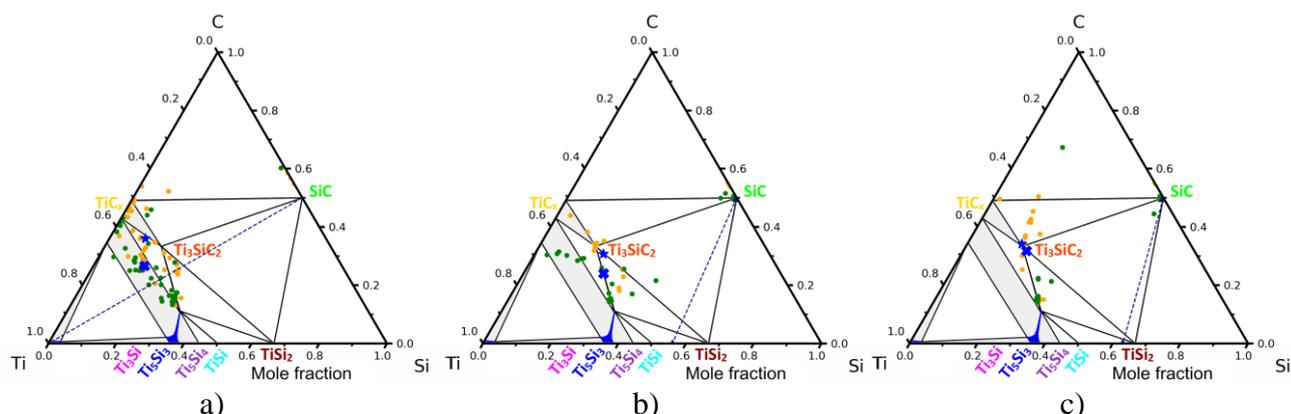
Figure V-9 : Cartographies obtenues par EBSD représentant l'identification et l'organisation des différentes phases présentes dans le dépôt et pattern Kikuchi représentant les bandes d'indexions de  $Ti_3SiC_2$  pour : a) 0,5g de Si ajouté et b) 1,0g de Si ajouté.

La couche intermédiaire correspond bien à la structure hexagonale de la phase  $Ti_3SiC_2$ . Pour 1g de Si ajouté, la faible épaisseur (autour d'un micron) de la couche de  $Ti_3SiC_2$  peut justifier que cette phase

ne soit pas détectée par diffraction X. Ces analyses confirment la structuration en couches selon l'ordre précédemment annoncé :  $SiC / TiC_x / Ti_3SiC_2 / Ti_5Si_3C_x$ . Il a été mis en évidence sur les clichés MEB la présence de particules de  $TiC_x$  à l'extrême surface de l'échantillon préparé avec 1g de Si (**Figure V-8-b**). Des particules de cette phase sont observées également sur la cartographie EBSD (**Figure V-9-b**) correspondant à cet échantillon. Plusieurs raisons peuvent expliquer la décroissance des épaisseurs des dépôts. La première est qu'une réaction entre le titane et le silicium dans le sel fondu est possible limitant ainsi la réactivité du titane sur le substrat de SiC. La seconde raison est que l'épaisseur de la couche de  $Ti_3SiC_2$  est plus importante lorsque le silicium est ajouté au mélange de départ, ce qui réduit la diffusion du titane à travers cette couche et limite ainsi la croissance du dépôt.

### II.2.2. Composition chimique des dépôts

Des dosages EDS et WDS ont été réalisés sur l'épaisseur de chacune des couches. Chaque mesure est reportée sur le diagramme ternaire Ti-Si-C par des points orange pour les pointés EDS et par des points verts pour les pointés WDS (**Figure V-10**).



*Figure V-10 : Localisation dans le diagramme ternaire Ti-Si-C des mesures EDS (orange) et WDS (vert) effectuées sur les échantillons obtenus à 1200°C durant 2h : a) sans ajout de Si, b) avec un ajout de 0,5g de Si et c) avec un ajout de 1g de Si. Les compositions atomiques moyennes sont représentées par des étoiles bleu (★) (EDS) et une croix de St André bleu (✕) (WDS).*

Sur la **Figure V-10** les lignes pointillées bleu relient les compositions de départ en Si et Ti et le SiC. Un décalage global des points d'analyse vers le silicium est clairement visible lorsque la quantité de silicium augmente dans la préparation de départ. Cette observation est d'autant plus évidente lorsque les compositions atomiques moyennes sont comparées, représentées par des étoiles bleu (EDS) et des croix de St André bleu (WDS) sur la **Figure V-10** :

- 0g de Si : Ti : Si : C = 53 : 11 : 36 (EDS) / 58 : 15 : 27 (WDS)
- 0,5g de Si : Ti : Si : C = 49 : 20 : 31 (EDS) / 52 : 24 : 24 (WDS)
- 1g de Si : Ti : Si : C = 50 : 16 : 34 (EDS) / 50 : 18 : 32 (WDS)

Lorsque 0,5g de Si sont ajoutés, ces compositions moyennes se situent sur la ligne d'équilibre  $Ti_5Si_3C_x-Ti_3SiC_2$  selon les dosages WDS et sur la ligne d'équilibre  $TiSi_2-Ti_3SiC_2$  selon les dosages EDS. Cet écart provient de la précision des mesures EDS au niveau de la teneur en carbone qui tend à être surestimée. Pour l'ajout de 1g de Si, les compositions moyennes sont très proches de la composition de  $Ti_3SiC_2$ . L'ajout de silicium favorise donc une composition globale du dépôt proche de celle souhaitée. Cependant pour l'échantillon avec 1g de Si, le dépôt comporte seulement une fine couche de  $Ti_3SiC_2$  entre une fine couche de  $TiC_x$  et une couche de  $Ti_5Si_3C_x$ . En réalité, la composition de  $TiC_x$  dans la première couche est riche en carbone ( $x \approx 1$ ) étant donné que cette phase est en équilibre avec le substrat de SiC. De même,  $x \approx 1$  pour la composition de la couche de  $Ti_5Si_3C_x$  étant donné que cette phase est en équilibre avec  $Ti_3SiC_2$ . Les épaisseurs des dépôts étant assez faibles, il est difficile d'obtenir de nombreux points de mesures et des analyses précises par EDS et WDS.

Des analyses GDOES ont donc été réalisés dans ce but. La Spectroscopie de Décharge Luminescente permet de caractériser des couches et des interfaces depuis l'extrême surface jusqu'à une épaisseur de plus de 150 microns avec une résolution allant jusqu'au nanomètre. Des calibrations sur des matrices de carbure de silicium et de titane ont été réalisées dans le but de convertir l'intensité optique en pourcentages atomiques. Il est donc possible de mesurer l'évolution de la composition sur toute l'épaisseur de la couche. Sur la **Figure V-11-a,b,c** sont représentées les tensions des différents éléments en fonction de la profondeur de l'échantillon. Pour ces trois cas, les épaisseurs des dépôts mesurées sont conformes aux observations réalisées sur les micrographies d'électrons rétrodiffusés. En fonction des tensions des éléments, il est également possible d'identifier les positions des différentes couches qui sont indiquées par des lignes verticales en pointillées (précision  $\pm 1 \mu m$ ). Les superpositions des différentes couches sont également conformes aux observations effectuées précédemment. Les compositions atomiques correspondantes sont localisées par des points orange sur les diagrammes ternaires de la **Figure V-11-d,e,f**. Les compositions atomiques moyennes, représentées par des étoiles bleues sur la **Figure V-11-d,e,f**, sont les suivantes :

- 0g de Si : Ti : Si : C = 53 : 11 : 36 (EDS) / 58 : 15 : 27 (WDS) / 58 : 18 : 24 (GDOES)
- 0,5g de Si : Ti : Si : C = 49 : 20 : 31 (EDS) / 52 : 24 : 24 (WDS) / 51 : 24 : 25 (GDOES)
- 1g de Si : Ti : Si : C = 50 : 16 : 34 (EDS) / 50 : 18 : 32 (WDS) / 49 : 17 : 34 (GDOES)

Les compositions sont très proches de celles déterminées par WDS. Le fait d'avoir une mesure continue tout le long du dépôt permet de suivre l'enchainement des couches qui est :  $TiC_x - Ti_3SiC_2 - Ti_5Si_3C_x$ . De plus, l'ajout de silicium assure l'obtention d'une composition proche de celle désirée pour l'échantillon avec un ajout de 1g de silicium qui que la quantité de la phase MAX soit très limitée.

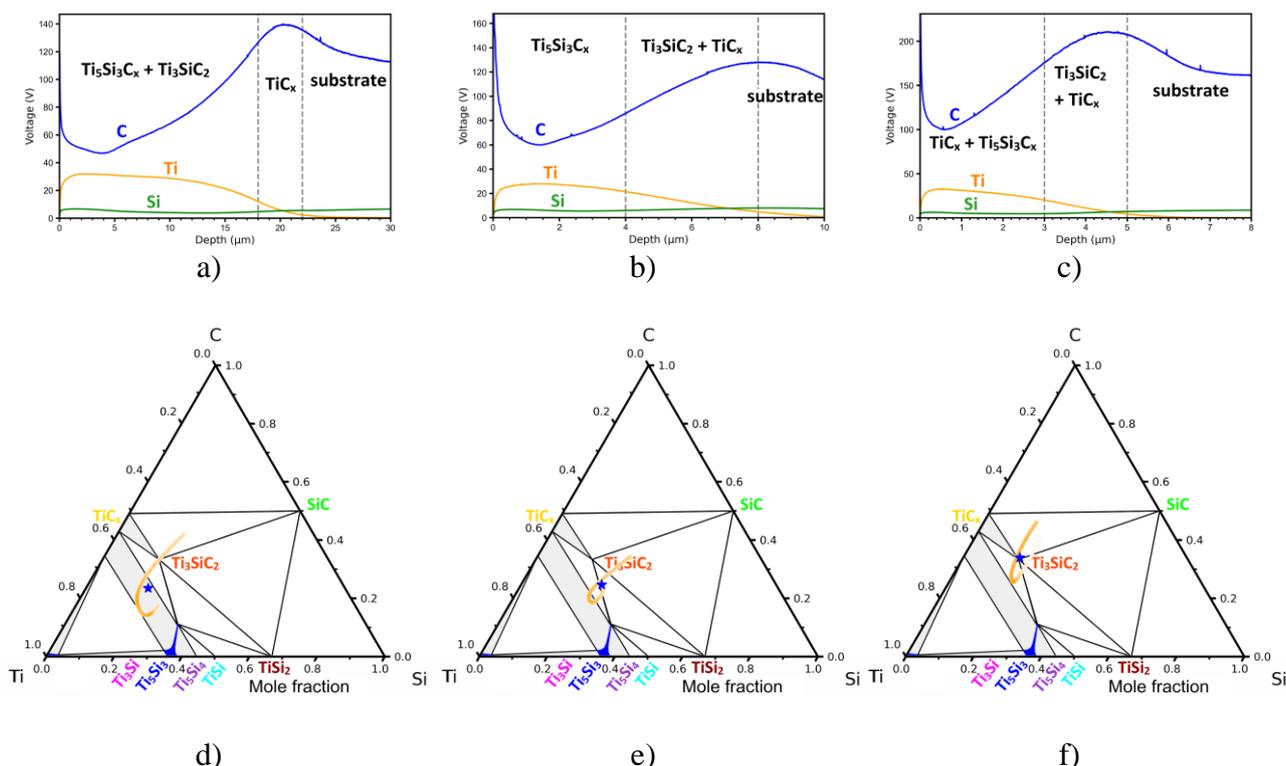


Figure V-11 : Profils GDOES mesurés sur les échantillons obtenus à 1200°C durant 2h. Profil d'émissions : a) sans ajout de Si ; b) ajout de 0,5g de Si et c) ajout de 1g de Si. Les compositions atomiques sont indiquées par des points orange : d) sans ajout de Si ; e) ajout de 0,5g de Si et f) ajout de 1g de Si. Les compositions moyennes sont représentées par des étoiles bleues (★).

La poudre obtenue à l'issue de la dissolution du sel dans l'eau avec 1g de Si ajouté a été analysée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma couplés à des spectromètres à émission atomique) pour le titane et le silicium et par analyse élémentaire pour le carbone et l'oxygène. Les résultats des analyses obtenues sont donnés dans le **Tableau V-2**. Avant la réaction le rapport Si / Ti est de 1,7 et ce rapport est égale à 1,4 après réaction. Ceci indique qu'une quantité non négligeable de silicium est éliminée durant la dissolution dans l'eau. En fait, le silicium forme des composés avec le chlore et/ou le sodium qui sont par la suite hydrolysés puis éliminés. Il est également probable que ce même phénomène se produise pour le titane mais à un niveau moins important.

Echantillon		Ti	Si	C	O	Autres
1200°C-2h-1g Si	% massique	45,2	38,1	0,6	8,2	7,9
	% atomique	32,9	47,5	1,7	17,9	-

Tableau V-2 : Quantifications chimiques de la poudre résiduelle après dissolution dans l'eau de l'échantillon avec 1g de Si ajouté.

L'analyse par diffraction aux rayons X de cette poudre a révélé la présence de  $TiSi_2$ ,  $TiSi$  et  $Ti_5Si_3$  avec plusieurs autres phases qu'il n'a pas été possible d'identifier. Une réaction prévisible entre silicium et titane se produit donc dans le sel fondu, ce qui limite d'une part la quantité de titane disponible pour réagir avec le substrat et d'autre part implique une diminution de l'activité chimique du titane induisant une réactivité amoindrie. Ces raisons peuvent expliquer la diminution des

épaisseurs des dépôts lorsque le silicium est introduit dans le bain. Afin de quantifier ces valeurs thermodynamiques, il est nécessaire de disposer des données concernant les espèces chimiques de titane formées dans le liquide de NaCl. Ces données n'étant pas disponibles dans la littérature, il n'est pas possible à ce jour d'obtenir des valeurs précises des paramètres thermodynamiques pour cette réaction.

### II.3. Mécanisme réactionnel

Les différents résultats obtenus au cours de cette première partie de l'étude sur des substrats monolithiques de SiC confirment que le substrat de SiC réagit avec le titane avec l'aide de NaCl fondu. Une couche de  $TiC_x$  est présente dans tous le cas à la surface du substrat. Selon les dosages EDS lorsque le bain ne comporte pas initialement de silicium, le ratio atomique Si/C de la partie du substrat au contact de la couche de réaction montre un déficit en silicium puisque ratio est compris entre 0,7 et 0,3 au lieu de 1 pour SiC pur. Une partie du silicium du substrat est donc dissous dans le sel. Le fait que le substrat reste intact lorsqu'il est traité dans le sel exempt de titane indique que c'est bien le titane dissous dans le sel qui initie la réaction en réagissant avec le carbone présent dans le substrat et en favorisant alors la dissolution du silicium dans le sel. L'ajout de silicium dans le bain limite ce processus puisque la composition des couches de réaction est plus riche en silicium. Les phases  $TiC_x$  et  $Ti_5Si_3C_x$  sont majoritaires et la phase  $Ti_3SiC_2$  est obtenue en quantité variable. La composition globale des couches est cependant plus proche de celle recherchée. La présence des phases  $TiC_x$  et  $Ti_5Si_3C_x$  durant la formation de  $Ti_3SiC_2$  par réaction à partir d'un mélange de poudres de silicium, titane et carbone a déjà été rapportée dans la littérature [8]. Les auteurs ont identifié 3 étapes : la première est la réaction entre titane et carbone avec la formation de  $TiC_x$ . La deuxième correspond à la réaction entre titane et silicium pour former  $Ti_5Si_3$ . Enfin, la troisième étape est la formation de  $Ti_3SiC_2$  par réaction entre les deux phases précédemment formées,  $TiC_x$  et  $Ti_5Si_3$ . Ces deux phases sont considérées comme des intermédiaires réactionnels lors de la formation de  $Ti_3SiC_2$ . Ces observations sont semblables à celles réalisées dans ces travaux puisque les phases  $TiC_x$  et  $Ti_5Si_3$  sont obtenues au sein de la couche. L'enthalpie libre de la réaction menant à la formation de  $TiC_x$  à partir du titane et du SiC (**Equation V-5**) est trouvée égale à  $\Delta G_{1200^\circ C} = -45,1$  kJ pour une mole d'atomes. L'enthalpie libre de la réaction menant à la formation de  $Ti_5Si_3$  à partir de la réaction entre le titane et le SiC (**Equation V-6**) est trouvée égale à  $\Delta G_{1200^\circ C} = -42,6$  kJ pour une mole d'atomes. La formation de  $TiC_x$  semble légèrement plus favorable.



Équation V-5

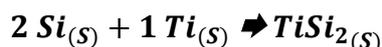


Équation V-6

Selon les forces motrices normalisées de formation présentées sur la **Figure V-2**, TiC<sub>x</sub> a une valeur très proche de celle de Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> pour les trois températures étudiées. Les valeurs des forces motrices de ces deux phases considérées comme des précurseurs sont plus faibles que celles de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. La phase TiSi<sub>2</sub> présente quant à elle une valeur supérieure à celle de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec un écart croissant avec la température. La phase TiSi<sub>2</sub> n'est cependant pas présente en quantités importantes au sein des couches avec et sans ajout de silicium dans le bain. Une explication à cela pourrait être une dissolution du silicium plus importante qu'attendue qui tendrait à favoriser la phase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>. En revanche la phase TiSi<sub>2</sub> semble précipiter préférentiellement sous forme de poudre dans le bain. Les atomes de titane et de silicium diffusent donc à travers la couche de TiC<sub>x</sub>. Ainsi à la surface de cette couche, le titane dissous dans le sel réagit avec le silicium libre en formant les phases Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> et/ou TiSi<sub>2</sub> selon **Equation V-7** et **Equation V-8**.



Équation V-7



Équation V-8

Ces phases tendent à réagir entre elles pour former Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Les résultats des calculs thermodynamiques sont en effet globalement en bon accord avec les phases observées dans le dépôt. Bien que la formation de la phase de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> soit favorable, la synthèse d'un ternaire est complexe et nécessite que les différents réactifs puissent interagir librement. La possibilité d'obtenir une couche avec une composition très proche de celle de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est cependant un fait très encourageant. Il semble que la formation de cette phase ternaire soit essentiellement limitée par la diffusion qui peut être améliorée lors d'un frittage à plus haute température. C'est pourquoi cette étude a été poursuivie sur une poudre de SiC.

### III. Etude expérimentale sur poudres de SiC

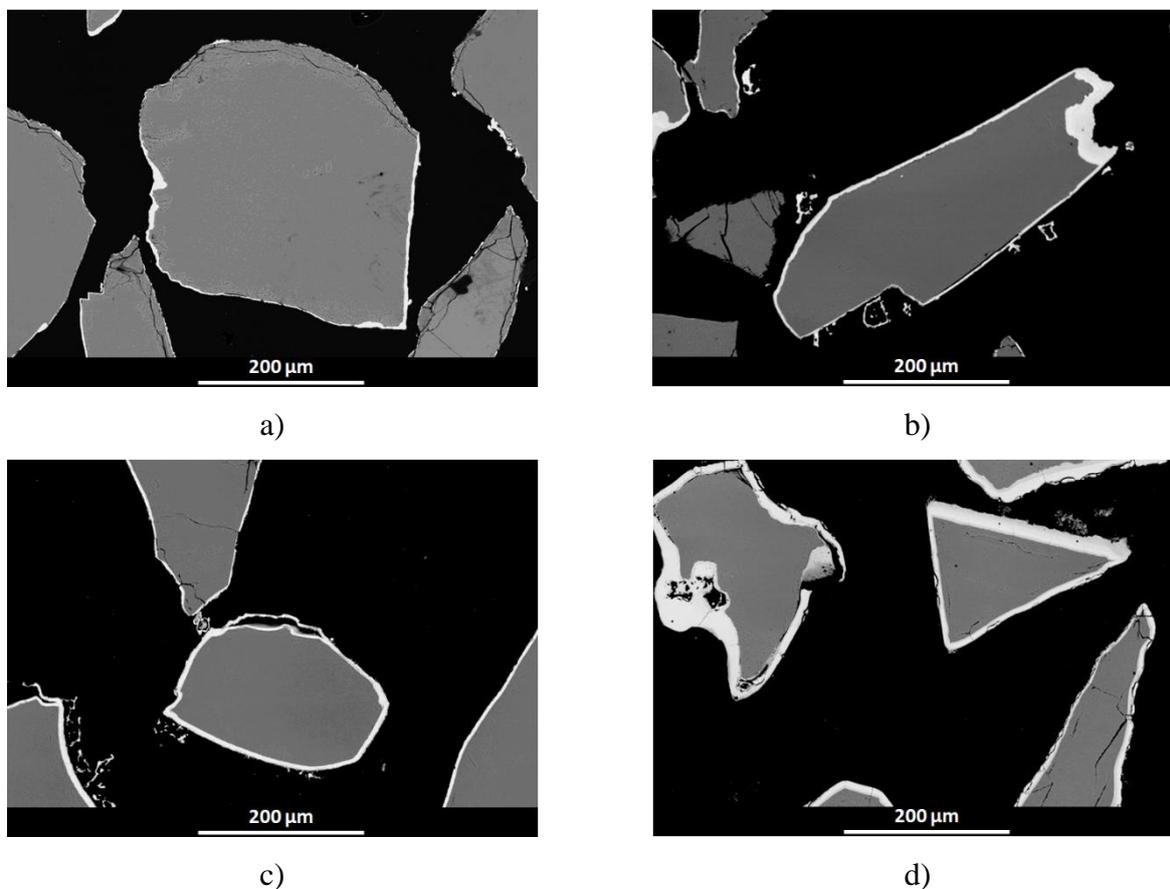
Les études précédentes ont illustré la possibilité de former un dépôt dont la composition est proche de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> sur un monolithe de carbure de silicium. Afin de former des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> denses et riches en SiC à partir de poudres core/shell SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, le substrat de SiC utilisé dans la

suite des travaux est sous forme de poudre. La granulométrie de la poudre de SiC- $\alpha$  choisie est de  $200\mu m$  afin de faciliter les manipulations et les caractérisations.

### III.1. Effet de la température sur la formation du dépôt

La surface spécifique étant plus importante pour un substrat en poudre, les essais ont été réalisés entre  $900^\circ C$  et  $1200^\circ C$  pour des durées de 2 heures. Les poudres de carbure de silicium, titane et chlorure de sodium sont mélangées dans une nacelle en alumine avec des quantités permettant l'obtention d'un ratio volumique théorique de 25% / 75% en  $Ti_3SiC_2$  / SiC soit 1,000g de SiC pour 0,345g de titane. L'épaisseur de la couche attendue est environ de  $15\mu m$ .

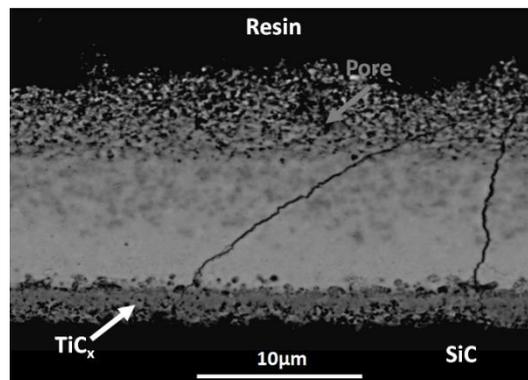
Des analyses DRX des poudres recouvertes furent effectuées, cependant les résultats ne purent être exploités. En effet, les couches formées étant de seulement quelques microns, les pics caractéristiques de la phase MAX se retrouvent dans le bruit de fond. Seuls le carbure de silicium et le carbure de titane ont pu être clairement identifiés. Les clichés MEB obtenus via les électrons rétrodiffusés sont présentés sur la **Figure V-12**.



*Figure V-12 : Micrographies d'électrons rétrodiffusés des dépôts obtenus après deux heures à : a)  $900^\circ C$ , b)  $1000^\circ C$ , c)  $1100^\circ C$  et d)  $1200^\circ C$ .*

Un dépôt est présent dès  $900^\circ C$  avec une épaisseur moyenne de  $3,5\pm 0,4\mu m$  (**Figure V-12-a**). L'épaisseur augmente légèrement avec la température puisque celui-ci atteint la valeur de  $4,3\pm 0,4$

$\mu\text{m}$  à  $1000^\circ\text{C}$  et  $5,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$  à  $1100^\circ\text{C}$  (**Figure V-12-b,c**). A  $1200^\circ\text{C}$ , l'épaisseur atteinte par le dépôt est de  $12,5 \pm 1,2 \mu\text{m}$  (**Figure V-12-d**) et traduit une cinétique de réaction plus élevée à cette température. Hormis pour la température de  $1200^\circ\text{C}$ , les épaisseurs sont très inférieures à celle attendue, ce qui tend à révéler une réaction incomplète probablement en raison d'une durée de réaction insuffisante. Afin de vérifier la structuration des dépôts, une micrographie en électrons rétrodiffusés à un grossissement plus important de l'échantillon obtenu à  $1200^\circ\text{C}$  est proposée sur la **Figure V-13**. La couche de cet échantillon est organisée de manière identique à celles obtenues sur les monolithes, à savoir une fine couche de  $\text{TiC}_x$  au contact du carbure de silicium. Au-dessus de cette couche, la composition s'approche de celle de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et tend vers une teneur en silicium accrue. Ainsi, les mécanismes réactionnels décrits plus tôt dans ce chapitre sur les monolithes semblent demeurer valides pour la formation du dépôt sur poudre de SiC. La porosité est assez importante à la surface de l'échantillon probablement du fait de la dissolution du silicium par les chlorures.



*Figure V-13 : Micrographie d'électrons rétrodiffusés à un grossissement X4000 de l'échantillon obtenu à  $1200^\circ\text{C}$  durant 2 heures.*

Les pourcentages atomiques moyens en titane, silicium et carbone déterminés par des analyses EDS sur l'épaisseur de ces couches avec une précision  $\pm 1\%$  sont les suivants (l'épaisseur de la couche à  $900^\circ\text{C}$  étant trop faible, ces analyses n'ont pu être effectuées pour cette température) :

- $1000^\circ\text{C}$  (2h) : Ti : Si : C = 51 : 18 : 31
- $1100^\circ\text{C}$  (2h) : Ti : Si : C = 48 : 20 : 32
- $1200^\circ\text{C}$  (2h) : Ti : Si : C = 52 : 22 : 26

Notons que le pourcentage atomique de l'oxygène varie entre 3% et 6%. Cette pollution pourrait provenir des oxydes présents en surface des matériaux de départ et/ou de l'oxydation du matériau lors de sa mise à l'air. Il apparaît clairement que l'augmentation de la température a un effet sur la teneur en silicium dans le dépôt puisque celle-ci augmente avec la température. La réactivité du titane dans le sel augmente avec la température, ce qui entraîne une réaction plus importante entre celui-ci et les grains de SiC afin de former le carbure de titane. Le silicium libre réagit alors à son tour avec le titane pour former les siliciures de titane ( $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ,  $\text{TiSi}$ ,  $\text{TiSi}_2$ ) dans le dépôt.

Cette première étude met donc en évidence une accélération de la vitesse de croissance et une variation de la composition du dépôt avec l'augmentation de la température.

### III.2. Effet de la durée sur la formation du dépôt

Bien que la composition de l'échantillon obtenu à  $1200^{\circ}C$  soit la plus éloignée de  $Ti_3SiC_2$ , l'épaisseur est plus élevée comparée aux autres échantillons et cela facilite les caractérisations. C'est pour cette raison qu'une seconde série d'essais fut réalisée en variant cette fois-ci la durée du palier. Celles-ci ont été fixées à 1h, 2h, 5h, 10h et 20h. L'évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la durée de palier est représentée sur la **Figure V-14**. Une augmentation significative de l'épaisseur est observée lorsque la durée de palier passe de 1 heure à 2 heures puisqu'elle passe de  $7,5 \pm 0,7 \mu m$  à  $12,5 \pm 1,2 \mu m$ . Au-delà, l'épaisseur se stabilise autour de  $13 \mu m$ . La durée du palier a donc un effet important sur l'épaisseur seulement durant les premières heures.

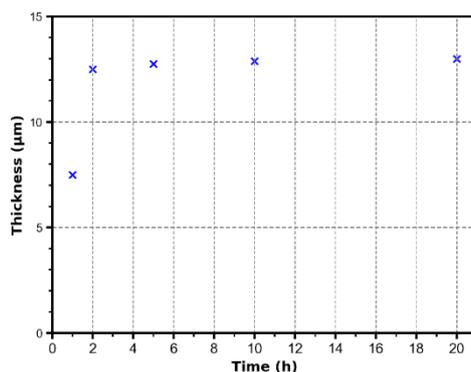


Figure V-14 : Evolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la durée de palier des échantillons obtenus à  $1200^{\circ}C$ .

Sur les micrographies en électrons secondaires de la Figure V-15, il est clairement évident que les zones des grains proches du dépôt se trouvent être dégradées. Cette dégradation correspond à une perte importante en silicium du substrat avec la formation de porosités. Elle est d'autant plus importante que la durée du palier augmente (**Figure V-15-a,b**). Ce phénomène est également valable lorsque la température augmente (**Figure V-15-a,c**). Les analyses EDS ont permis d'identifier un manque de silicium important dans ces zones. La réactivité du titane dans le sel est telle qu'il parvient à réagir avec le silicium se trouvant en profondeur dans le grain de carbure de silicium. Cette réactivité croît avec la température et permet d'expliquer une détérioration plus prononcée.

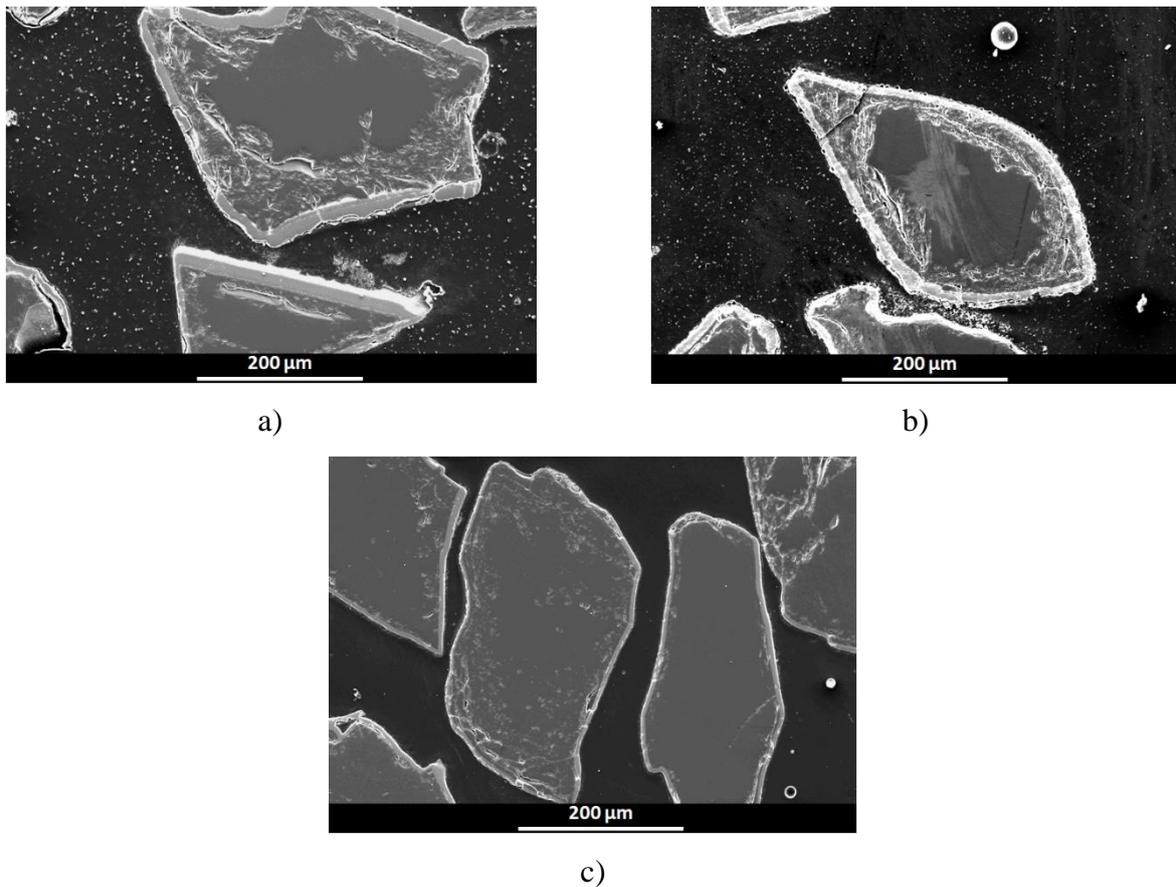


Figure V-15 : Micrographies en électrons secondaires des échantillons obtenu dans les conditions : a) 1200°C (2h), b) 1200°C (5h) et c) 1100°C (2h).

Les pourcentages atomiques moyens en titane, silicium et carbone déterminés par des analyses EDS sur l'épaisseur de ces couches sont les suivants (précisions  $\pm 1\%$ ) :

- 1200°C (1h) : Ti : Si : C = 50 : 15 : 35
- 1200°C (2h) : Ti : Si : C = 52 : 22 : 26
- 1200°C (5h) : Ti : Si : C = 49 : 23 : 28
- 1200°C (10h) : Ti : Si : C = 47 : 24 : 29
- 1200°C (20h) : Ti : Si : C = 48 : 24 : 28

L'augmentation de la durée de palier implique une quantité de silicium plus élevée dans la couche. Contrairement aux monolithes, les dépôts formés à 1200°C sur les grains de SiC comportent des teneurs en silicium élevées. Pour 1 heure, la composition de la couche est très proche de celle de  $Ti_3SiC_2$ . Pour des durées accrues, la teneur en silicium croit jusqu'à 24%. Ce silicium supplémentaire provient du substrat, ce qui justifie sa dégradation puisque le silicium diffuse en direction de la zone de réaction. Les grains sont en effet dégradés sur une profondeur d'environ 50  $\mu m$  après 20 heures. Ces deux travaux sur poudre ont permis de démontrer qu'il est possible de former un dépôt proche de la composition de  $Ti_3SiC_2$ . Cependant, celui-ci est constitué de plusieurs couches impliquant de toute évidence les phases :  $TiC_x$ ,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_5Si_3C_x$ ,  $TiSi$  et  $TiSi_2$ . De plus, les conditions expérimentales ont un effet sur la composition de celui-ci. Augmenter la température et la durée de palier favorise un

enrichissement du dépôt en silicium et un accroissement de son épaisseur. Un ajustement de ces paramètres expérimentaux est donc nécessaire afin d'obtenir à la fois la fraction volumique requise, avec une composition adéquate tout en limitant la dégradation du substrat. Ces premiers résultats sont cependant encourageants.

### III.3. Frittage de la poudre de SiC revêtue

Dans le chapitre III, il a été mis en évidence que le taux de porosité augmente avec la teneur en SiC et celui-ci atteint la valeur de 17% pour une fraction volumique en SiC de 60% en volume. L'intérêt de revêtir les poudres de SiC par une couche de la phase  $Ti_3SiC_2$  est de former un matériau riche en SiC tout en limitant la porosité. C'est dans cette optique que des essais de frittage SPS avec une poudre de SiC de 200 $\mu$ m revêtue ont été effectués. Bien que le dépôt ne soit pas entièrement constitué de la phase  $Ti_3SiC_2$ , il est important que celui-ci présente une composition proche de cette phase. Il peut être attendu que le traitement thermique de frittage favorise la finalisation de la réaction entre les grains de  $TiC_x$  et des siliciures de titane pour former la phase MAX. La présence d'un excès de silicium est souhaitable étant donné les risques de volatilisation de cet élément à haute température évoqués au chapitre III. C'est pour ces différentes raisons que l'échantillon choisi pour cet essai de frittage est la poudre obtenue à 1200°C durant 2 heures puisque sa composition, bien que proche de celle de  $Ti_3SiC_2$ , comporte un faible excès de silicium (22% atomique au lieu de 17%). Etant donnée la faible épaisseur des dépôts et pour éviter des pertes importantes de matière notamment par volatilisation, le palier de frittage est limité à 3 minutes et 5 minutes. La charge mécanique appliquée est de 50 MPa. Les DRX de ces deux essais de frittage sont présentés sur la **Figure V-16**. En plus de  $TiC_x$  et  $Ti_5Si_3$ , la phase  $Ti_3SiC_2$  est également détectée. Ces caractérisations confirment la présence de grains de phase MAX dans le dépôt. Cependant, elles ne permettent pas d'affirmer une évolution de la quantité, qui traduirait une évolution du système lors du frittage.

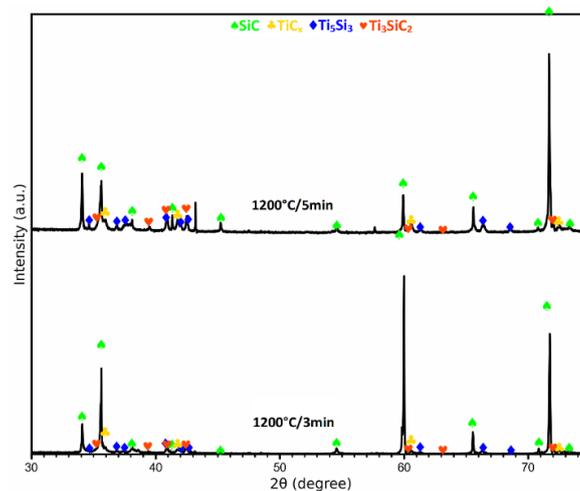
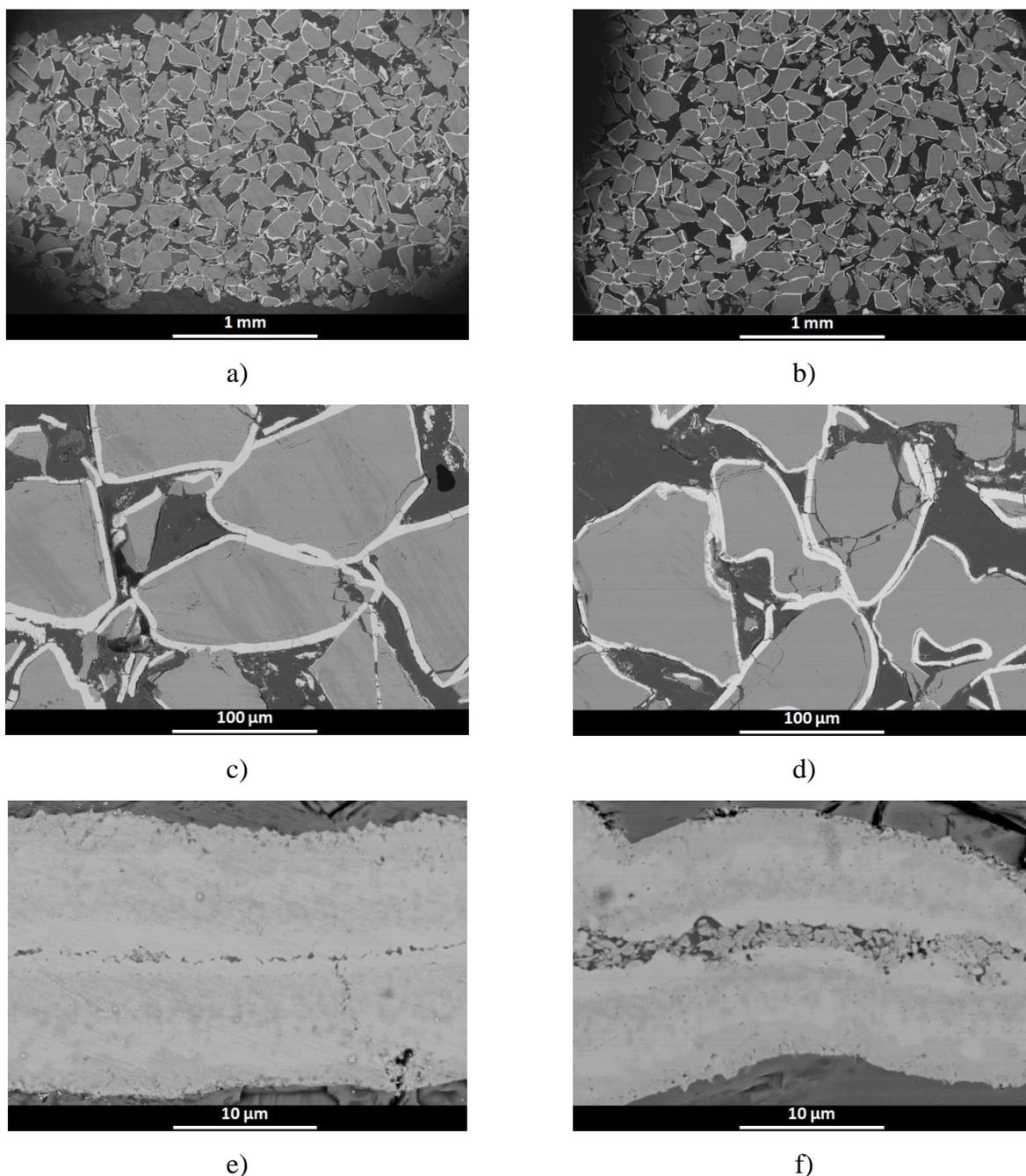


Figure V-16 : DRX des échantillons frittés à 1200°C durant 3 minutes et 5 minutes.

Les mesures de porosité ont permis de déterminer un taux de porosité égale à  $27 \pm 1\%$  pour ces deux échantillons. En faisant l'hypothèse que la couche déposée soit constituée uniquement de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , une épaisseur de  $12,5\mu\text{m}$  représenterait une fraction volumique de  $16,6\%$ . Pour rappel, l'échantillon avec une teneur en phase MAX de  $30\%$  en volume synthétisé par SPS présente un taux de porosité identique. La formation d'un dépôt sur les grains de SiC assurerait donc une meilleure densification lors du frittage et conduirait à la formation de composite riche en SiC. Les micrographies électroniques de ces échantillons sont représentées sur la **Figure V-17**. Sur les **Figure V-17-a,b**, un faible grossissement (X25) permet d'observer la section de l'échantillon après frittage. Une densification est observée sûrement due à l'application de la charge mécanique durant le frittage. Cependant, celle-ci est limitée du fait de la forme géométrique des particules qui ne permet pas d'obtenir une organisation structurée de ces particules. Les éclats de particules observés sur les micrographies sont probablement générés lors des étapes de tronçonnage et de polissage du fait de la porosité élevée (**Figure V-17-c,d**). Aux zones de contact, les dépôts présents sur les particules sont adhérents entre eux (**Figure V-17-e,f**). Les analyses EDS réalisées à l'interface mettent en évidence que la phase présente est  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ . Les compositions moyennes atomiques des couches de ces deux échantillons sont les suivantes (précision  $\pm 1\%$ ) :

- $1200^\circ\text{C}/3$  minutes : Ti : Si : C = 53 : 22 : 25
- $1200^\circ\text{C}/5$  minutes : Ti : Si : C = 53 : 21 : 26

La durée n'a apparemment pas eu d'effet sur la composition puisque celle-ci est identique à celle avant frittage (Ti : Si : C = 52 : 22 : 26). C'est pourquoi la phase MAX est peu présente à la faveur des phases  $\text{TiC}_x$  et  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ . Ces résultats révèlent que l'étape de frittage a bien permis de densifier la poudre et de former une pastille résistante. Cependant, la composition chimique n'a que très peu évolué. Il est donc nécessaire de maîtriser la composition du dépôt durant la synthèse pour obtenir un composite SiC/ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Ces résultats montrent également que les couches n'ont que très partiellement joué le rôle attendu qui consiste à permettre un rapprochement des grains de SiC et le comblement des porosités. Ceci s'explique par le fait que la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est peu présente au sein des couches ce qui ne permet donc pas de bénéficier de sa frittabilité pour obtenir cet effet. Cependant ces résultats préliminaires consistent une base intéressante pour la poursuite de cette voie.



*Figure V-17 : Micrographies des échantillons frittés à 1200°C durant a) 3 minutes et b) 5 minutes à un grossissement X25. Micrographies des échantillons frittés à 1200°C durant c) 3 minutes et d) 5 minutes à un grossissement X200. Micrographies des échantillons frittés à 1200°C durant c) 3 minutes et d) 5 minutes à un grossissement X4000.*

#### IV. Conclusion

Le travail présenté au cours de ce chapitre a porté sur la réactivité entre une poudre de titane et des substrats SiC immergés dans un bain de chlorure de sodium fondu dans l'optique de produire des poudres core/shell favorisant le frittage et une haute teneur en SiC. Pour les deux types de substrats considérés, massif et pulvérulent, la composition et l'épaisseur des dépôts obtenus dépendent de la température et de la durée. Pour un substrat massif, le dépôt est composé essentiellement des phases  $TiC_x$  et  $Ti_5Si_3C_x$  avec la présence d'une quantité limitée de  $Ti_3SiC_2$ . Un manque de silicium a été mis

en évidence à 1100°C et 1200°C au sein des couches principalement en raison de la dissolution du silicium du substrat dans le bain. L'addition de silicium dans le liquide fondu à 1200°C permet la croissance de dépôts enrichis en silicium composés majoritairement de  $Ti_5Si_3C_x$  et  $Ti_3SiC_2$ .

Lorsque le substrat est sous forme de poudre, un dépôt est également synthétisé dont l'épaisseur et la composition chimique dépendent également des paramètres expérimentaux (température, temps). La structuration des couches est similaire à celles sur monolithes de SiC, à savoir une fine couche de  $TiC_x$  au contact du substrat suivi par une strate plus ou moins importante de  $Ti_3SiC_2$  puis une strate relativement épaisse de  $Ti_5Si_3C_x$ . Les mécanismes sur massif et sur poudre semblent très comparables. Les principales limitations portent sur la composition de la couche, qui peut être plus ou moins proche de celle attendue, et sur l'épaisseur obtenue qui peut connaître une limitation par diffusion. La formation de phases précurseurs ( $TiC_x$ ,  $Ti_5Si_3C_x$ ) et de faibles quantités de  $Ti_3SiC_2$  n'est pas a priori problématique pour l'obtention d'un composite SiC+ $Ti_3SiC_2$  puisque le réarrangement de la matière au cours du frittage doit permettre de favoriser la finalisation de la synthèse de la phase ternaire. En revanche, les dégradations des substrats correspondant à la diffusion préférentielle du silicium, c'est-à-dire à un effet Kirkendall, induisent un excès en carbone et la formation de porosités dont l'influence sur le matériau composite reste à déterminer. Ces résultats bien que partiels montrent l'intérêt de cette voie d'élaboration qui méritera à l'avenir un approfondissement.

## Bibliographie du Chapitre V

- [1] X. Guo, J. Wang, S. Yang, L. Gao, and B. Qian, "Preparation of  $Ti_3SiC_2$  powders by the molten salt method", *Mater. Lett.*, vol. 111, pp. 211–213, 2013.
- [2] A. Dash, Y. J. Sohn, R. Vaßen, O. Guillon, and J. Gonzalez-Julian, "Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  MAX phase powder by a molten salt shielded synthesis (MS3) method in air", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 13, pp. 3651–3659, 2019.
- [3] X. Liu, Z. Wang, and S. Zhang, "Molten salt synthesis and characterization of titanium carbide-coated graphite flakes for refractory castable applications", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 911–919, 2011.
- [4] J. Ye, R. P. Thackray, W. E. Lee, and S. Zhang, "Microstructure and rheological properties of titanium carbide-coated carbon black particles synthesised from molten salt", *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 18, pp. 6269–6275, 2013.
- [5] L. Constantin L. Fan, M. Pouey, J. Roger, B. Cui, J.F. Silvain, Y.F. Lu, "Spontaneous formation of multilayer refractory carbide coatings in a molten salt media", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 118, no. 18, 2021.
- [6] M. E. Straumanis, S. T. Shih, and A. W. Schlechten, "The mechanism of deposition of titanium coatings from fused salt baths", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, no. 1, p. 17, 1957.
- [7] J. Xi, H. Jiang, C. Liu, D. Morgan, and I. Szlufarska, "Corrosion of Si, C, and SiC in molten salt", *Corros. Sci.*, vol. 146, pp. 1–9, 2019.
- [8] B. Xu Q. Chen, X. Lib, C. Meng, H. Zhang, M. Xud, J. Lia, Z. Wanga, C. Deng "Synthesis of single-phase  $Ti_3SiC_2$  from coarse elemental powders and the effects of excess Al", *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 1, pp. 948–953, 2019.



# Conclusion générale et perspectives

---

Dans l'optique de disposer de nouveaux matériaux riches en SiC pouvant répondre aux impératifs de réduction des coûts et de limitation de l'impact environnemental, ce travail de thèse a porté sur la possibilité i) de produire des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> par frittage et ii) de les utiliser en environnements oxydants et corrosifs à haute température. La phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> apporte en effet comme bénéfice premier sa haute frittabilité dès les plus basses températures mais elle est aussi connue pour sa faible résistance à l'oxydation au-delà de 1000°C. Au cours de cette thèse, il a ainsi été considéré le bénéfice que peut apporter l'association des phases Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC, la première ayant essentiellement comme rôle de faciliter le frittage, tandis que la seconde apporte sa haute stabilité chimique à l'ensemble. La synergie qui était attendue entre ces phases est particulièrement intéressante. Il est évident que les meilleures performances sont attendues pour des teneurs aussi élevées que possible en SiC. Il est à souligner que chaque partie de ce travail de thèse a bénéficié de l'appui des calculs thermodynamiques qui se sont avérés un outil très appréciable à la compréhension des mécanismes réactionnels.

Le premier volet de cette thèse a porté sur la synthèse de composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec des fractions volumiques élevées en carbure de silicium. Pour cela, deux mélanges réactionnels différents ont été considérés sur la base de la littérature : i) le premier mélange réactif, constitué de  $2 \text{TiC}_{0,96} + 1 \text{Ti} + 1,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$ , implique la synthèse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> tandis que le second mélange réactif, composé de  $3 \text{TiC}_{0,96} + 2,2 \text{Si} + 0,2 \text{Al}$ , induit la synthèse in situ à la fois de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et de SiC. Pour les deux voies considérées, la teneur en SiC des composites est ajustée par ajout d'une poudre micronique de SiC. Préalablement à l'élaboration de composites riches en SiC, un premier travail a visé l'identification des conditions optimales et limites de ces deux voies sans ajout de SiC. Plusieurs résultats marquants ont ainsi été obtenus :

- L'introduction d'un excès de silicium dans le mélange réactif est nécessaire car elle permet de compenser les pertes constatées durant la montée en température. Les calculs thermodynamiques ont permis de démontrer que ce phénomène est d'autant plus amplifié en présence d'oxygène du fait de la formation de SiO gazeux.
- Le rôle de l'aluminium est essentiel puisqu'il agit comme un capteur d'oxygène et favorise ainsi la réactivité entre les poudres précurseurs. Dans ces conditions, les pertes de matière, notamment en silicium, sont limitées et les échantillons contiennent des quantités limitées de carbure de titane résiduel.

- Les calculs thermodynamiques ont démontré que la coprécipitation du SiC intervient en premier lieu, limitant ainsi celle de  $Ti_3SiC_2$ . La formation simultanée des deux phases implique ainsi une température de frittage plus importante.
- De plus, l'application d'une contrainte mécanique est nécessaire puisqu'elle favorise la densification et limite le taux de porosité. Cependant pour les deux mélanges, il est nécessaire de fixer la température à  $1500^\circ C$  afin de maximiser la densification et de limiter le taux de porosité.

Sur la base des conditions opératoires déterminées sans ajout de SiC, la teneur en SiC est augmentée par l'introduction d'une poudre de SiC dans les deux mélanges réactionnels. L'effet de la teneur de SiC sur l'avancement de la réaction et sur la pureté des matériaux a été par conséquent examiné :

- Il est démontré la possibilité d'obtenir des composites SiC/ $Ti_3SiC_2$  comportant jusqu'à 60% en volume de SiC tandis que la teneur maximale en SiC considérée dans la littérature est de seulement 40%. Au-delà, la formation de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  est fortement perturbée par la présence des grains de SiC limitant les interactions et les réactions entre les grains du mélange réactif. Cet effet est amplifié lorsqu'une partie du SiC est synthétisée in situ. En effet, cette phase se forme à la surface des grains de  $TiC_x$  et limite la diffusion des espèces, stoppant ainsi la réaction. Ainsi, la teneur en SiC maximale obtenue à partir de la synthèse simultanée des deux phases est de seulement 50% en volume.
- Comme attendu, le taux de porosité augmente avec la teneur en SiC et atteint une valeur proche de 20% pour une fraction volumique en SiC finale de 60%, contre seulement 1% pour des teneurs en SiC de 50% volumique. La formation d'une phase liquide lors du frittage et le comportement ductile de la phase  $Ti_3SiC_2$  assurent une adaptation efficace à la morphologie des grains de SiC et permet de diminuer considérablement le taux de porosité. La présence d'agglomérats de SiC au sein de la poudre induit des porosités qui ne peuvent pas être éliminées durant le frittage puisque inaccessibles à la phase  $Ti_3SiC_2$ . Ce taux de porosité croissant avec la teneur en SiC peut également participer à la perturbation de la formation de la phase  $Ti_3SiC_2$  puisqu'il favorise la volatilisation du silicium créant un décalage de la composition entraînant l'augmentation de la quantité de carbure de titane résiduel. Il serait judicieux d'optimiser le frittage afin de réduire le taux de porosité des échantillons majoritairement constitués de SiC, et de limiter les impuretés, en particulier le carbure de titane.

La voie étudiée dans cette thèse a consisté à synthétiser la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  durant le frittage en profitant de la formation de la fusion du silicium. Cependant, le carbure de silicium introduit limite la formation de cette phase ternaire et limite la fraction volumique en SiC à 60% dans le composite.

Une solution alternative serait de synthétiser  $Ti_3SiC_2$  seule puis de la mélanger avec une poudre de carbure de silicium dans les proportions souhaitées.

Toujours dans le même objectif, une voie originale et innovante a aussi été considérée durant ces travaux de thèse reposant sur la synthèse de céramiques en bain de sels fondus. Elle a pour objectif la croissance d'une couche de  $Ti_3SiC_2$  sur des substrats de SiC massifs et pulvérulents par réaction avec une poudre de titane immergée dans un bain de chlorure de sodium. Bien que ce travail n'ait été qu'amorcé, plusieurs résultats importants et prometteurs ont été obtenus :

- Que le substrat soit massif ou pulvérulent, la formation d'un dépôt riche en titane est observée dès  $1000^\circ C$ . Il est cependant nécessaire d'augmenter la température jusqu'à  $1200^\circ C$  afin d'obtenir une couche continue et une épaisseur satisfaisante. Cependant, bien que la composition atomique moyenne soit proche de celle de  $Ti_3SiC_2$ , le dépôt est en réalité multiphasé puisqu'il est constitué principalement de  $TiC_x$  et  $Ti_5Si_3C_x$  avec la présence d'une quantité limitée de  $Ti_3SiC_2$ . L'évolution des dépôts avec la température permet de confirmer que la phase MAX, clairement identifiée à  $1200^\circ C$ , est issue de la réaction entre les deux phases précédemment citées.
- Des dégradations des substrats sont également observées provenant de la diffusion du silicium vers le sel fondu. L'ajout de silicium dans le liquide limite cet effet.
- Les essais de frittage réalisés sur une poudre revêtue montrent qu'il est possible d'obtenir une consolidation mais la formation de la phase  $Ti_3SiC_2$  reste limitée et la densification reste alors faible. La durée et la température des essais sont des paramètres à optimiser. Le taux de porosité mesurée, égale à 27%, laisse entrevoir le potentiel de cette voie d'élaboration.

Un approfondissement de ces travaux est nécessaire afin d'évaluer de manière claire la possibilité de synthétiser la céramique mixte SiC/ $Ti_3SiC_2$  par la méthode des sels fondus via le frittage de poudres core/shell. Le principal objectif est de déterminer les conditions expérimentales (composition du mélange, température, durée, ...) permettant d'obtenir un dépôt homogène constitué majoritairement de la phase MAX. L'épaisseur de la couche dépend également des paramètres opératoires. Il est donc également nécessaire de déterminer des lois cinétiques reliant l'épaisseur à la température/durée des essais. Cette étude permettrait d'ajuster les fractions volumiques des phases SiC et  $Ti_3SiC_2$ .

Le second volet de cette thèse visait à évaluer l'effet de la teneur en SiC sur la résistance à l'oxydation/corrosion des composites les plus aboutis, c'est-à-dire les plus purs et les plus denses. Les résultats démontrent de manière claire un effet protecteur croissant de la couche d'oxyde formée avec la teneur en SiC. Cet effet est induit par une augmentation de la quantité de silice formée assurant

une protection efficace du matériau. Le modèle de Deal et Grove permet de décrire de façon pertinente le mécanisme d'oxydation de ces composites.

- Pour les essais sous air sec, les échantillons présentent une résistance à l'oxydation satisfaisante jusqu'à 1200°C. Au-delà, celle-ci est fortement impactée pour les échantillons composés majoritairement de la phase  $Ti_3SiC_2$  puisque la prise de masse augmente fortement avec la température. A 1500°C, le gonflement des échantillons est cependant constaté traduisant une consommation en profondeur en raison d'une diffusion très importante de l'oxygène. Pour les échantillons majoritairement constitués de SiC, les résultats sont complètement différents puisque la résistance à l'oxydation est efficace jusqu'à 1500°C. La prise de masse évolue très faiblement avec la température et celle-ci se stabilise au cours du temps (jusqu'à 95 heures). Cela traduit un effet protecteur de la couche d'oxyde formée limitant la consommation du matériau. L'effet de la présence d'un taux de porosité assez conséquent (17%) pour l'échantillon à 60% vol. de SiC est visible durant les premières heures puisqu'il est nécessaire de boucher les pores dans un premier temps, ce qui implique une consommation importante du matériau. La réduction de ce taux de porosité permettrait ainsi de limiter ce phénomène. De plus, l'effet protecteur serait observé plus rapidement et impliquerait une prise de masse nettement moins importante.
- Pour les essais sous air humide, la présence de vapeurs d'eau a un effet considérable sur la résistance à l'oxydation. En effet, en plus d'observer une prise de masse nettement plus importante que sous air sec, le régime parabolique n'est observé que durant les premières heures. La volatilisation de la silice induite par l'hydrogène limite l'effet protecteur de la couche d'oxyde et implique l'absence d'une stabilisation de la prise de masse après 50 heures. Pour les échantillons composés majoritairement de SiC, les résultats sont de tout même intéressants puisque la prise de masse reste limitée jusqu'à 1400°C.

L'intérêt d'augmenter la teneur en SiC est motivé par ces premiers résultats d'oxydation / corrosion. Afin de caractériser de manière plus poussée ces composites, l'augmentation de la durée des essais au-delà de 95 heures permettrait de s'assurer que l'effet protecteur constaté soit toujours présent après des centaines d'heures. La pression d'eau a été fixée à 5 kPa pour ces travaux. Moduler cette pression permettrait d'obtenir des lois cinétiques d'oxydation complètes.

Ces travaux de thèse ont permis de démontrer que l'association de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  avec le carbure de silicium est une proposition sérieuse afin de s'affranchir des désavantages du SiC liés notamment à son frittage. Cette phase ternaire permet d'abaisser considérablement la température de frittage (1500°C vs 1800°C) et de limiter le taux de porosité. La résistance en environnement oxydant

ou corrosif mise en évidence dans ces travaux pour des hautes teneurs en SiC permet d'envisager l'utilisation de ces nouveaux composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> dans le domaine de l'aéronautique.



# Annexe

## Annexe 1 : Liste des phases prises en compte pour les calculs thermodynamiques.

Au total, 111 phases sont prises en comptes pour les différents calculs thermodynamiques. Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Phases condensées non oxydes	LIQUID C_GRAPHITE ; Si_DIAMOND_SiC ; TiC <sub>x</sub> _FCC ; Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> Si ; Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ; Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> ; TiSi ; TiSi <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> ; Al <sub>5</sub> Ti <sub>2</sub> ; Al <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub> ; AlTi <sub>3</sub> ; Al <sub>3</sub> Ti ; Al <sub>2</sub> Ti Ti <sub>3</sub> AlC ; Al <sub>8</sub> SiC <sub>7</sub> ; Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub>
Phase condensées oxydes	LIQUID Ti(CO) Ti <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ; Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Ti <sub>1</sub> O <sub>x</sub> ; Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ; Ti <sub>10</sub> O <sub>19</sub> ; Ti <sub>8</sub> O <sub>15</sub> ; Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ; TiO <sub>17</sub> ; Ti <sub>5</sub> O <sub>9</sub> ; Ti <sub>20</sub> O <sub>39</sub> ; Ti <sub>7</sub> O <sub>13</sub> ; Ti <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ; TiO <sub>2</sub> _RUTILE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _CORUNDUM ; MULLITE SiO <sub>2</sub> _QUARTZ ; SiO <sub>2</sub> _TRIDYMITE ; SiO <sub>2</sub> _CRISTOBALITE
Constituants de la phase gazeuse	C <sub>1</sub> ; C <sub>2</sub> ; C <sub>3</sub> ; C <sub>4</sub> ; C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> ; C <sub>1</sub> O <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>4</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ; C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; C <sub>1</sub> H <sub>4</sub> O <sub>1</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>1</sub> N <sub>1</sub> ; N <sub>2</sub> ; H <sub>3</sub> N <sub>1</sub> ; H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ; N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> ; N <sub>1</sub> O <sub>2</sub> ; N <sub>2</sub> O <sub>1</sub> O <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> ; O <sub>3</sub> H <sub>1</sub> ; H <sub>2</sub> ; H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>1</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>1</sub> ; Si <sub>2</sub> ; Si <sub>3</sub> ; H <sub>4</sub> Si <sub>1</sub> ; O <sub>1</sub> Si <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> Si <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ; H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>1</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>1</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>3</sub> O <sub>1</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>4</sub> O <sub>1</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>1</sub> ; H <sub>6</sub> O <sub>1</sub> Si <sub>2</sub> ; C <sub>1</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>1</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>1</sub> ; C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>1</sub> ; C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>1</sub> Al <sub>1</sub> ; Al <sub>2</sub> ; Al <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ; Al <sub>1</sub> H <sub>2</sub> ; Al <sub>1</sub> H <sub>3</sub> ; Al <sub>1</sub> O <sub>1</sub> ; Al <sub>1</sub> O <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>1</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Al <sub>1</sub> H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> ; Al <sub>1</sub> H <sub>1</sub> O <sub>2</sub> ; Al <sub>1</sub> H <sub>2</sub> O <sub>1</sub> ; Al <sub>1</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Al <sub>1</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Ti <sub>1</sub> ; Ti <sub>1</sub> O <sub>1</sub>



# Communications :

Articles parus :

1. “Reactive sintering and thermodynamics of  $Ti_3SiC_2/SiC$  composites”, **B. Chahhou**, J. Roger, *Ceram. Int.*, **48** (2022) 34635–34649 (IF: 4,527), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.051>
2. “Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  coatings onto SiC monoliths from molten salts”, **B. Chahhou**, J. Danet, C. Labrugère-Sarroste, F. Ibalot, J. Roger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **42** (2022) 5484-5492 (IF: 5,302), <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.054>

Communications orales :

1. **B. Chahhou**, J. Roger, “Growth of  $Ti_3SiC_2$  coatings onto SiC monoliths from molten salts”, **Oral**, 46<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites (ICACC46), 2022, Daytona Beach, Etats-Unis d’Amérique
2. **B. Chahhou**, J. Roger, “Oxydation entre 1100°C et 1500°C de composites  $Ti_3SiC_2-SiC$  à hautes teneurs en SiC”, **Oral**, Matériaux 2022, 2022, Lille
3. **B. Chahhou**, J. Roger, “Frittage réactif de composites  $Ti_3SiC_2-SiC$  à hautes teneurs en SiC”, **Oral**, Matériaux 2022, 2022, Lille



## Synthèse et propriétés thermochimiques de composites SiC/MAX

Ces travaux de thèse portent d'une part sur l'élaboration de composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> par frittage et d'autre part sur leur utilisation en environnement oxydant ou corrosif à haute température. Il a ainsi été considéré le bénéfice que peut apporter l'association des phases Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC, la première ayant essentiellement comme rôle de faciliter le frittage. Afin de bénéficier de la résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température du SiC, les teneurs visées de cette phase au sein des composites sont comprises entre 50% et 70% en volume. Le premier volet de la thèse porte sur la synthèse par frittage réactif des composites SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec comme renforts des particules microniques de SiC. Pour cela, deux mélanges réactionnels différents sont considérés sur la base de la littérature : i) le premier mélange réactif, constitué de 2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al, implique la synthèse de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, ii) le second mélange réactif, composé de 3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al, induit la synthèse in situ à la fois de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et de SiC. Pour les deux voies considérées, les teneurs élevées en SiC des composites sont atteintes par ajout d'une poudre micronique de SiC à chacun des mélanges. Le second volet de cette thèse porte sur l'effet de la teneur en SiC sur la résistance à l'oxydation/corrosion jusqu'à 1500°C pendant plusieurs centaines d'heures des composites les plus purs et les plus denses. Les cinétiques d'oxydation/corrosion de ces composites sont de type linéaire-parabolique. Le modèle de Deal and Grove permet de décrire de façon pertinente le mécanisme d'oxydation/corrosion de ces composites. Les résultats démontrent ainsi de manière claire un effet protecteur croissant de la couche d'oxydes avec la teneur en SiC. Cet effet est induit par une augmentation de la quantité de silice formée qui assure une protection efficace du matériau jusqu'à 1400°C. Dans ce travail, il a aussi été envisagé la possibilité de produire des poudres core/shell SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> afin éventuellement d'atteindre des teneurs encore accrues en SiC mais aussi afin de mieux maîtriser la microstructure. Pour cela, la voie considérée vise la croissance d'une couche ternaire à la surface de particules de SiC à l'aide d'un bain de sel fondu. Les premiers résultats obtenus pour cette voie novatrice sont encourageants puisqu'ils ont mis en évidence la possibilité de générer une couche de composition voisine de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Finalement, l'ensemble de ce travail de thèse met en évidence l'intérêt de ces nouveaux composites qui représentent une solution prometteuse dans le cadre d'une utilisation au sein de futurs turboréacteurs fonctionnant à haute température.

### Mots clés :

SiC ; Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ; Frittage ; Oxydation ; Corrosion ; sels fondus

## **Synthesis and thermochemical properties of SiC/MAX composites**

This thesis work is about the production of SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites by a sintering process and how they can be used in an oxidant environment or a corrosive one at high temperatures. It is considered the benefits of associating the two phases Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and SiC, the first phase being essentially useful to make the sintering process easier. In order to get SiC resistance to oxidation and corrosion at high temperatures, the contents wanted inside those composites are within the range of 50% and 70% in volume. The first part of the thesis deals with the synthesis of SiC/ Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by sintering with the help of micronic particles of SiC. Therefore, two different reactional mixtures are considered on a literature basis: i) the first reactive mixture, composed of 2 TiC<sub>0,96</sub> + 1 Ti + 1,2 Si + 0,2 Al, involve the synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, ii) the second reactive mixture, composed of 3 TiC<sub>0,96</sub> + 2,2 Si + 0,2 Al, induce the in-situ synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and SiC simultaneously. For both those ways, high contents of SiC in the composites are reached by adding a SiC micronic powder to each mixture. The second part of this thesis addresses the effect of the content of SiC on the resistance of the purest and densest composites to the oxidation/corrosion up until 1500°C for several hundreds of hours. The oxidation/corrosion kinetics of these composites have a linear-parabolic type. The Deal and Grove model allows to relevantly describe the oxidation/corrosion mechanism on these composites. This way, results clearly show an increasing protecting effect from the oxide coat with the content of SiC. This effect is induced by the increased amount of formed silica, which provides an efficient protection of the material up until 1400°C. In this work, the option of producing core/shell SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> powders was contemplated in order to possibly reach more increased amounts of SiC, but also to harness the microstructure. For that purpose, the considered way is the growth of a ternary coat on the surface of the SiC particles, with the help of a bath of molten salt. The first observed results with this innovative are encouraging as they brought to light the possibility of generating a coat of a composition similar to Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Finally, all of this work shows the value of these new composites which use can be a promising solution in future turbo-reactors functioning at high temperatures.

### **Keywords:**

SiC ; Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ; Sintering ; Oxidation ; Corrosion ; molten salt

## **Unité de recherche**

Laboratoires des composés ThermoStructuraux

UMR5801

3 allée de la Boétie 33600 Pessac

