



# Elaboration de matrices céramiques par un nouveau procédé hybride : imprégnation de poudres et CVI réactive

Olivier Ledain

► **To cite this version:**

Olivier Ledain. Elaboration de matrices céramiques par un nouveau procédé hybride : imprégnation de poudres et CVI réactive. Génie des procédés. Université de Bordeaux, 2014. Français. <NNT : 2014BORD0177>. <tel-01138115>

**HAL Id: tel-01138115**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01138115>**

Submitted on 1 Apr 2015

**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  
SPÉCIALITÉ GÉNIE DES PROCÉDÉS

Par Olivier LEDAIN

**ÉLABORATION DE MATRICES CÉRAMIQUES**  
**PAR UN NOUVEAU PROCÉDÉ HYBRIDE**  
**Imprégnation de poudres et CVI Réactive**

Sous la direction de : Sylvain JACQUES  
(co-directrice : Laurence MAILLÉ)

Soutenue le 21 octobre 2014

Membre du Jury :

M.	SANCHETTE, Frédéric	Professeur à l'Université de Technologie de Troyes	<b>Président</b>
Mme.	BLANQUET, Elisabeth	Directrice de recherche au SIMAP de Grenoble	<b>Rapporteur</b>
M.	FANTOZZI, Gilbert	Professeur émérite à l'INSA de Lyon	<b>Rapporteur</b>
M.	PIQUERO, Thierry	Ingénieur de recherche au CEA Le Ripault	<b>Invité</b>



**Titre :** Élaboration de matrices céramiques par un nouveau procédé hybride : Imprégnation de poudres et CVI Réactive

**Résumé :**

Les composites à matrice céramique ont initialement été développés pour des applications aérospatiales, aéronautiques militaires ou énergétiques en raison de leurs bonnes propriétés à haute température. Ils sont généralement fabriqués par le procédé CVI (Chemical Vapour Infiltration). Un nouveau procédé hybride combinant l'imprégnation de poudre au sein de préformes, suivie de la CVI Réactive (RCVI), est proposé afin de réduire les temps de production. Cette voie est basée sur l'adaptation du procédé RCVD à l'infiltration en milieu poreux.

En RCVD, l'absence d'une partie des éléments du dépôt de carbure dans la phase gazeuse implique une consommation/conversion du substrat solide. Dans cette étude, la croissance et la consommation associée ont été étudiées en fonction de divers paramètres dans le système chimique Ti-H-Cl-C. Cette étude est accompagnée d'analyses (DRX, XPS, IRTF) des produits issus de la réaction chimique de formation du TiC. Ensuite, la conversion partielle d'une poudre de carbone submicronique en TiC et la consolidation des zones compactes de poudre par l'infiltration RCVI utilisant le mélange gazeux  $H_2/TiCl_4$  a été étudiée. La porosité résiduelle et la teneur en TiC ont été mesurées par analyse d'image à différentes distances de la surface des matériaux. Selon la température, plusieurs centaines de micromètres infiltrés ont été obtenus.

Finalement, les résultats ont été transposés à l'infiltration RCVI de préformes type CMC. Malgré une teneur minimale de 25% de TiC dans l'ensemble de la préforme, les résultats montrent une mauvaise homogénéité d'infiltration et une mauvaise cohésion des blocs de poudre consolidés avec les fibres de leurs environnements.

**Mots clés :** RCVD ; CVI ; RCVI ; diffusion à l'état solide ; IRTF, DRX, Imprégnation de poudre ; Composites à matrice céramique ; procédés

---

**Title :** Study of a new hybrid process combining slurry infiltration and Reactive Chemical Vapour Infiltration for the realisation of Ceramic Matrix Composites

**Abstract :**

Ceramic matrix composites were originally developed for aerospace, military aeronautics or energy applications thanks to their good properties at high temperature. They are generally made by Chemical Vapor Infiltration (CVI). A new short hybrid process combining fiber preform slurry impregnation of ceramic powders with an innovative Reactive CVI (RCVI) route is proposed to reduce the production time. This route is based on the combination of Reactive Chemical Vapor Deposition (RCVD), which is often used to deposit coatings on fibres, with the Chemical Vapor Infiltration (CVI).

In RCVD, the absence of one element of the deposited carbide in the initial gas phase involves the consumption/conversion of the solid substrate. In this work, the RCVD growth and the associated consumption were studied with different parameters in the Ti-H-Cl-C chemical system. The study has been completed with the chemical products analysis, combining XRD, XPS and FTIR. Then, the partial conversion of sub-micrometer carbon powders into titanium carbide and the consolidation of green bodies by RCVI from  $H_2/TiCl_4$  gaseous infiltration were studied. The residual porosity and the final TiC content were measured in the bulk of the infiltrated powders by image analysis from scanning electron microscopy. Depending on temperature, few hundred micrometers-depth infiltrations are obtained.

Finally, the results have been transposed to the RCVI into CMC-type preforms. Despite a minimal TiC content of 25% in the overall preform, the results shown a bad homogeneity of the infiltration and a poor cohesion of fibres with RCVI consolidated powder of their environment.

**Keywords :** RCVD ; CVI ; RCVI ; solid state diffusion ; FTIR, XRD, XPS, Slurry infiltration ; Ceramic matrix composites ; Process

---

**Unité de recherche**

Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) - UMR 5801  
(UB/CNRS/SAFRAN/CEA) - 3 Allée de la Boétie, 33600 Pessac



# REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS, UMR 5801 - UB, CNRS, SAFRAN Herakles, CEA) de l'Université de Bordeaux. Je remercie vivement Francis TEYSSANDIER, directeur du LCTS, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je lui suis reconnaissant pour les discussions enrichissantes que nous avons eu. Il a, de plus, fortement contribué à la recherche de financement permettant l'ouverture de ce projet de thèse au LCTS.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude et ma reconnaissance à Sylvain JACQUES et Laurence MAILLÉ, mes directeurs de thèse, pour la qualité de leurs conseils et l'expérience dont ils ont su me faire bénéficier. Leurs avis et expertises, ainsi que leurs nombreuses heures de lecture, m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je tiens à remercier vivement Frédéric SANCHETTE (Professeur à l'Université de Troyes) d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, ainsi qu'Élisabeth BLANQUET (Directrice de recherche, SIMAP de Grenoble) et Gilbert FANTOZZI (Professeur émérite à l'INSA de Lyon) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mes travaux.

Je suis très reconnaissant envers Thierry PIQUERO, Ingénieur CEA, pour son intérêt et sa curiosité concernant l'évolution de ces travaux ainsi que pour avoir accepté l'invitation à sa participation à mon jury. De même, je suis reconnaissant envers Adrien DELCAMP, Ingénieur Herakles, pour son implication et sa détermination à l'obtention de résultats scientifiques proches des besoins industriels.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Christine LABRUGÈRE, Michel LAHAYE, Nicolas PENIN et Stanislav PECHEV, membres permanents de l'institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMCB) de l'Université de Bordeaux, pour leurs collaborations pleines et généreuses concernant les analyses chimiques de mes travaux. Par la même occasion, je remercie Dominique CAVAGNAT et Thierry BUFFETEAU, membres permanents de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de l'Université de Bordeaux, pour leurs fortes implications concernant les études en IRTF réalisées au cours de cette thèse.

Je remercie fortement Patrick WEISBECKER, Ingénieur de recherche au LCTS ainsi que Muriel ALRIVIE, Pierre BORDENAVE, Sébastien COUTHURES et Bruno HUMEZ, techniciens du LCTS, pour leurs activités importantes, leurs analyses pointilleuses et le maintien quotidien des dispositifs expérimentaux nécessaires à la réalisation de mes travaux de thèse.

Je remercie François MORÉ et William WOELFFEL, les stagiaires ayant travaillé sur des sujet expérimentaux et numériques de mes travaux de thèse. Par leurs implications, leurs vivacités d'esprit et leurs générosités, une part importante de mes travaux a pu être réalisée et exploitée.

Je tiens, enfin, à témoigner toute mon amitié aux personnes qui, par leur sympathie, leurs encouragements et leur bonne humeur, ont rendu le plus agréable possible mon séjour au LCTS. Je ne les cite pas de peur d'en oublier.



# Table des matières

<b>RÉSUMÉ/ABSTRACT</b>	<b>i</b>
<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>iii</b>
<b>GLOSSAIRE</b>	<b>ix</b>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<hr/>	
<b>Chapitre1</b>	
<b>Synthèse bibliographique et contexte scientifique</b>	<b>5</b>
<b>I Les Composites à Matrice Céramique (CMC)</b>	<b>7</b>
I.1 Rappels généraux sur les composites	7
I.2 Les différents CMC et leurs utilisations	8
<b>II Procédé d'élaboration des matrices pour les CMC</b>	<b>20</b>
II.1 Les procédés voie gazeuse	20
II.2 Les procédés voie liquide	25
II.3 Les procédés voie solide	28
II.4 Les différentes voies mixtes d'élaboration	28
<b>III Infiltrations réactives « concurrentes » en phase gazeuse</b>	<b>31</b>
III.1 Nitruration par voie gazeuse	31
III.2 L'infiltration de vapeur réactive - RVI	32
III.3 Infiltration/Réaction d'espèces réactives au sein de préformes de carbone biomorphiques - CVI-R	35
III.4 Conclusion partielle	39
<b>IV Le carbure de titane</b>	<b>40</b>
IV.1 Description	40
IV.2 Applications	42
IV.3 Moyens d'élaboration	42
<b>V Etat de l'art dans le domaine de la RCVD</b>	<b>45</b>
V.1 Principe de la RCVD	45
V.2 Les différents systèmes chimiques étudiés	48
V.3 Le système Ti-H-Cl-C <sub>(s)</sub>	52

V.4	Conclusion partielle . . . . .	55
<b>VI</b>	<b>Fractionnement de porosité . . . . .</b>	<b>56</b>
VI.1	Stabilisation des suspensions . . . . .	57
VI.2	Les procédés d'imprégnation . . . . .	58
	<b>Conclusion - Positionnement du sujet . . . . .</b>	<b>60</b>

## Chapitre2

### Modélisation et moyens expérimentaux 63

	<b>Introduction . . . . .</b>	<b>65</b>
<b>I</b>	<b>Moyens et méthodes de caractérisation des matériaux . . . . .</b>	<b>65</b>
I.1	Dispositifs de caractérisation . . . . .	66
I.2	Caractérisation des échantillons de RCVD . . . . .	73
I.3	Méthode d'analyse d'image . . . . .	75
<b>II</b>	<b>Choix et préparation des matériaux . . . . .</b>	<b>78</b>
II.1	Dispositif d'imprégnation de poudre . . . . .	78
II.2	Matériaux pour la réalisation de dépôt RCVD . . . . .	81
II.3	Matériaux pour la densification de crus compacts de poudre par RCVI . . . . .	83
II.4	Méthode d'imprégnation des poudres au sein de préformes . . . . .	89
<b>III</b>	<b>Dispositifs expérimentaux d'élaboration et d'études par les procédés RCVD et RCVI . . . . .</b>	<b>93</b>
III.1	Dispositif RCVD/RCVI . . . . .	93
III.2	Dispositif utilisé pour les analyses IRTF . . . . .	103
<b>IV</b>	<b>Modélisation des procédés RCVD et RCVI . . . . .</b>	<b>105</b>
IV.1	Etude du réacteur et de la réaction chimique . . . . .	105
IV.2	Modèle unidirectionnel de RCVD . . . . .	110
IV.3	Modèle bi-dimensionnel RCVI . . . . .	119
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>123</b>

## Chapitre3

### Étude des procédés RCVD et RCVI dans le système Ti-H-Cl-C<sub>(s)</sub> 125

	<b>Introduction . . . . .</b>	<b>126</b>
<b>I</b>	<b>Cinétique de croissance par RCVD de TiC sur substrats de PyC . . . . .</b>	<b>126</b>
I.1	Croissance de couches minces . . . . .	126
I.2	Dépôts multicouches PyC/TiC . . . . .	131
I.3	Conclusion partielle . . . . .	133
<b>II</b>	<b>Consommation du carbone et sous-produits de réaction . . . . .</b>	<b>134</b>

II.1	Consommation du carbone associée à la croissance de TiC . . . . .	134
II.2	Analyses des sous-produits de la réaction de RCVD . . . . .	135
<b>III</b>	<b>RCVI au sein des préformes RVG-2000® imprégnées de poudre Luvomaxx N-991® . . . . .</b>	<b>146</b>
III.1	Effet de la température sur l'infiltration . . . . .	148
III.2	Études spatio-temporelles de la RCVI . . . . .	151
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>164</b>
<hr/>		
<b>Chapitre4</b>		
<b>Applications du procédé RCVI</b>		<b>167</b>
<b>I</b>	<b>Applications du procédé à l'élaboration de CMC SiC<sub>f</sub>-SiC-C/TiC . . . . .</b>	<b>168</b>
I.1	Étude préliminaire des infiltrations au sein de préformes Guipex® im- prégnées de poudre Luvomaxx N-991® . . . . .	168
I.2	Étude sur préformes Guipex® optimisées . . . . .	176
I.3	Conclusion - Matrices pour CMC dans le système Ti-H-Cl-C <sub>(s)</sub> . . . . .	193
<b>II</b>	<b>Étude préliminaire du procédé RCVI dans les systèmes (SiC-C)<sub>poudre</sub>-TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> et (SiC/C)<sub>poudre</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> . . . . .</b>	<b>194</b>
II.1	Présentation des échantillons . . . . .	194
II.2	RCVI dans le système (SiC-C) <sub>poudre</sub> -TiCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> . . . . .	195
II.3	RCVI dans le système (SiC/C) <sub>poudre</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> . . . . .	201
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>207</b>
<hr/>		
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>		<b>211</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>		<b>217</b>



# **GLOSSAIRE**

## **Acronymes et Symboles**

# Acronymes

CMO	Composites à Matrice Organiques
CMM	Composites à Matrice Métalliques
CMC	Composites à Matrice Céramiques
C <sub>f</sub> /C	Composites à fibre et matrice de carbone
C <sub>f</sub> /SiC	Composites à fibre de carbone et matrice SiC
C <sub>f</sub> /C-SiC	Composites à fibre de carbone et matrice de carbone et SiC
SiC <sub>f</sub> /SiC	Composites à fibre et matrice SiC
CVD	Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
PCVD	Pulsed CVD (CVD pulsée)
RCVD	Reactive CVD (CVD réactive)
CVI	Chemical Vapor Infiltration (Infiltration chimique en phase vapeur)
RCVI	Reactive CVI (CVI réactive)
TG-CVI	Thermal-Gradient-CVI (CVI à gradient de température)
F-CVI	Forced-CVI (CVI avec contrôle du passage des gaz)
RVI	Reactive Vapor Infiltration (Infiltration de vapeur réactive)
CVI-R	CVI and Reaction (CVI suivie d'une réaction solide-solide)
SI-HP	Slurry Impregnation and Hot Pressing (Imprégnation de suspension et compression à chaud)
PIP	Polymer Infiltration and Pyrolysis (Imprégnation puis pyrolyse de polymère pré-céramique)
(R)MI	(Reactive) Melt Infiltration (Imprégnation (réactive) de métal fondu)
SPS	Spark Plasma Sintering (Frittage Flash)
(C-SiC) <sub>poudre</sub> -TiCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	Système RCVI contenant carbone et/ou SiC avec le mélange gazeux TiCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>
(C/SiC) <sub>poudre</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	Système RCVI contenant carbone ou SiC avec le mélange gazeux BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
SE	Secondary Electron (Électrons secondaires)
BSE	Backscattered Electron (Électrons rétrodiffusés)
DRX	Diffraction des Rayons X
XPS	X-ray photoelectron spectrometry (Spectrométrie photoélectronique X)
IRTF	Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier
RAMAN	Spectrométrie RAMAN
APS	Aspiration de Poudres Submicroniques

# Paramètres Expérimentaux

$\theta$	Température (°C)
$T$	Température (K)
$P_{Tot}$	Pression totale (kPa)
$Q_{Tot}$	Débit total (sccm : standard cubic centimeter per minutes)
$r$	Taux de dilution du $TiCl_4$ dans l'hydrogène
$r'$	Taux de dilution du $BCl_3$ dans l'hydrogène
$\tau_p$	Porosité d'un échantillon mesurée par différentes méthodes
$V_E$	Volume solide (réel) d'un échantillon ( $cm^3$ )
$V_G$	Volume géométrique (apparent) d'un échantillon ( $cm^3$ )
$\tau_{b,a}$	Proportion des pores dont les tailles sont comprises entre b et a par rapport à l'ensemble de la porosité
$\tau_{b,a}^{glob}$	Proportion des pores dont les tailles sont comprises entre b et a par rapport au volume $V_G$ de l'échantillon
$\tau_{p,s\grave{e}che}$	Taux de porosité dans une préforme non imprégnée de poudre
$\tau_{p,imp}$	Taux de porosité d'un échantillon après imprégnation de poudre
$\tau_{p,comp}$	Taux de porosité dans une zone compacte de poudre
$\tau_p^{ini}$	Taux de porosité réajusté par l'ouverture de porosité mesurée (poro Hg)
$\tau_{p,théo}^{min}$	Taux de porosité minimale théorique atteinte après imprégnation
$n$	Nombre de cycles d'imprégnation (transfert)
$\tau_{bar}$	Charge volumique d'une suspension
$\xi$	Comblement réalisé lors d'une imprégnation de poudre
$\xi/\xi_{max}$	Rendement de l'imprégnation par rapport au comblement théorique
$\Delta v$	Volume de porosité comblé durant une étape de RCVI ( $cm^3$ )
$\tau_{p,comb}$	Porosité après l'imprégnation préalable à la RCVI de <i>pré-consolidation</i>
$\tau_{p,préconso}$	Porosité de l'échantillon après la RCVI de <i>pré-consolidation</i>
$V_{comb}$	Volume devenu inaccessible par l'eau après RCVI ( $cm^3$ )
$e_{TiC}$	Épaisseur de TiC
$e_{PyC}^{cons}$	Épaisseur de PyC consommée lors de la croissance RCVD d'une couche de TiC
$\tau_{TiC}$	Teneur apparente en TiC
$R_v$	Facteur de conversion volumique apparent de carbone en TiC calculé à partir de $\tau_{p,comp}$ avant RCVI ou par $e_{TiC} / e_{PyC}^{cons}$
$R'_v$	Facteur de conversion volumique apparent de carbone en TiC calculé à partir de $\tau_p^{ini}$
$\tau_C$	Teneur résiduelle en carbone après RCVI

# Théorie & Modélisation

$e_{fr}$	Distance vis-à-vis de la surface du dépôt de TiC où se produit la réaction entre le titane et le carbone (m)
$D_{a,Ti}$	Coefficient d'inter-diffusion du titane dans TiC ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$D_{a,C}$	Coefficient d'inter-diffusion du carbone dans TiC ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$x$	Teneur en carbone dans $TiC_x$
$a_{TiC_x}$	Paramètre de maille de $TiC_x$ (m)
$\rho_{TiC_x}$	Masse volumique de $TiC_x$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )
$N_{Ti}$	Nombre d'atomes de titane dans la maille de $TiC_x$
$A_{Ti}$	Masse atomique du titane (kg)
$A_C$	Masse atomique du carbone (kg)
$\mathcal{N}_a$	Nombre d'Avogadro ( $6,0221413 \cdot 10^{23}$ )
$V_m^{TiC_x}$	Volume molaire de la maille de $TiC_x$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )
$V_m^C$	Volume molaire du carbone ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )
$M_{TiC_x}$	Masse molaire de la maille de $TiC_x$ ( $kg \cdot mol^{-1}$ )
$R_{v,th}$	Facteur de conversion volumique théorique de carbone ou SiC en $TiC_x$
$R_{v,th}^{min}$	Valeur minimale théorique de $R_{v,th}$ pour TiC saturé en carbone
$\delta$	Épaisseur de la couche limite de diffusion (m)
$D_{a,C}$	Coefficient d'inter-diffusion du carbone dans $TiC_x$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$D_{x,C}$	Coefficient de diffusion chimique du carbone dans $TiC_x$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$\nu_r$	Vitesse de la réaction chimique de formation de TiC ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )
$k_d$	Constante cinétique chimique directe de la réaction de formation de TiC ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )
$k_i$	Constante cinétique chimique indirecte de la réaction de formation de TiC ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )
$a_i$	Activité chimique du carbone à l'interface C/TiC
$a_s$	Activité chimique du carbone à la surface du dépôt de TiC
$p_{X,\infty}$	Pression partielle de l'espèce X dans le réacteur (Pa)
$p_{X,s}$	Pression partielle de l'espèce X à la surface du dépôt (Pa)
$D_X$	Coefficient d'inter-diffusion de l'espèce gazeuse X ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$P_0$	Pression de référence (Pa)
$\Omega_C$	Volume molaire de carbone
$\Omega_{TiC}$	Volume molaire de TiC
$c_0$	Concentration de référence en carbone ( $1/\Omega_C$ )
$h$	Épaisseur du dépôt de TiC en cours de croissance
$K_n$	Nombre de Knudsen
$\lambda$	Libre parcours moyen théorique d'une molécule dans un gaz
$d_{por}$	diamètre hydraulique des pores dans un milieu poreux
$S_{vol}$	Surface volumique d'un milieu poreux
$\epsilon$	Porosité d'un milieu poreux

# Phases

$X_{(sa)}$	Sites actifs pour l'espèce X
$X_{(ad)}$	Espèces X adsorbées dans un site actif
$X_{(s)}$	Espèces X en phase solide
$X_{(g)}$	Espèces X en phase gazeuse



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'enjeu actuel de l'aéronautique civile est l'amélioration des caractéristiques intrinsèques des moteurs pour la propulsion. Les besoins essentiels du domaine, en accord avec la réglementation actuelle, sont la diminution (i) des pollutions atmosphériques et sonores et (ii) de la consommation en carburant des avions civils. Parmi les principaux avionneurs, Airbus et Boeing sont des leaders dans la mise en place de projets de recherche visant à améliorer les propriétés des moteurs.

Les premiers efforts ont été faits pendant les dernières décennies par le développement et l'utilisation des composites dont les principales caractéristiques sont leurs faibles densités et leurs propriétés mécaniques adaptables aux différentes applications recherchées. En particulier, les pièces de structure du fuselage sont réalisées en partie avec des Composites à Matrice Organique (CMO).

Une autre amélioration visée est l'augmentation de la puissance de propulsion des moteurs associée à l'allègement de ceux-ci. L'objectif de ces allègements est la transition vers des moteurs plus écologiques mais aussi plus économiques. Dans ce cadre, la société CFM International a depuis 35 ans vendu plusieurs milliers de ses moteurs CFM56® ou de ses évolutions.

L'arrivée en fin de vie de ce moteur a entraîné l'émergence de nouvelles technologies permettant la création de son successeur, le moteur LEAP-X®, prévu pour des vols commerciaux dès 2016. Les aubes de soufflante de ces moteurs sont élaborées avec des CMO par le procédé RTM (- Resin Transfer Molding -). Mais plus que l'utilisation de ce type de composite, il est prévu que les aubes et anneaux de turbine soient faits de Composites à Matrice Céramique (CMC) renforcés par des fibres longues en céramique. Dans les dernières années, des arrières-corps en CMC (figure 1) ont aussi été testés en vol associés aux moteurs CFM56-5C®.



Figure 1 – Arrière corps en CMC développé durant le projet ARCOCE présenté à Bercy en janvier 2014

Dans le domaine de l'énergie nucléaire, les gaines de combustibles sont généralement réalisées avec des alliages de zirconium en contact direct avec le fluide caloporteur (eau

pressurisée). Ce contact intime génère une réaction formant des oxydes et/ou hydrures en surface des gaines et leurs altérations progressives en fonctionnement. La formation d'hydrogène gazeux peut aussi être dangereux pour l'environnement des centrales nucléaires. Les CMC sont envisagés depuis quelques années pour remplacer les gaines actuellement utilisées.

Les CMC à matrice oxyde, malgré de bonnes propriétés thermo-chimiques, sont des matériaux qui ne sont actuellement pas assez résistants aux sollicitations mécaniques. C'est pourquoi ils sont généralement utilisés pour la réalisation de pièces destinées à des conditions de températures élevées mais dans des environnements aux faibles contraintes mécaniques (brûleurs, etc.).

Les CMC à matrice non oxyde, destinés aux conditions extrêmes d'utilisation (hautes températures, fortes contraintes mécaniques, atmosphères oxydantes, milieux corrosifs), ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés thermomécaniques remarquables (tenue en température, comportement endommageable). Ces propriétés mécaniques viennent de l'association de deux matériaux céramiques fragiles. L'insertion d'une phase faisant la liaison Fibre/Matrice, l'« interphase », permet l'obtention de telles propriétés. L'avantage majeur des CMC par rapport aux pièces métalliques réside dans l'allègement conséquent de la structure produite. L'utilisation de ces composites impose le développement de familles de CMC toujours plus performantes et plus fiables. Ces matériaux trouvent leurs applications par exemple dans le domaine de l'aéronautique (moteurs, arrières-corps, ...), du nucléaire (gaines de combustibles) et des applications militaires (volets composites, moteur M88®).

Outre ce développement de familles de CMC sur mesure (chaque application nécessite une architecture particulière du matériau), les moyens d'élaboration classiques sont longs et coûteux. Ceci n'est pas à priori une contrainte pour des applications militaires, spatiales ou nucléaires. Cependant l'ouverture actuelle du marché des CMC aux applications aéronautiques civiles (en raison du gain de masse obtenu à l'aide de ces matériaux) implique une évolution nécessaire de ces matériaux et de leurs moyens d'élaboration. De nombreux travaux ont déjà fait l'objet de recherche.

Cette thèse s'inscrit dans ce cadre d'évolution des procédés d'élaboration des CMC tout en conservant en parallèle un point de vue plus global sur la formation de carbure ou borocarbure réfractaires de taille centimétrique.

Ces CMC sont généralement élaborés par la méthode de CVI (- Chemical Vapor Infiltration -) car celle-ci permet la création de l'interphase (généralement à base de pyrocarbone ou de nitrure de bore) et d'une matrice ayant de bonnes propriétés. Cette méthode d'élaboration reste cependant coûteuse, notamment en temps. Afin de contrer cet inconvénient, plusieurs moyens d'élaboration de matrices sont étudiés. C'est ainsi que l'on recense [Naslain, 2004] [Naslain *et al.*, 2001] :

1. la voie gazeuse (CVI et toutes ses déclinaisons),
2. la voie liquide, telle que le procédé SI-HP (- Slurry Impregnation and Hot Pressing -) généralement utilisé pour les renforts unidirectionnels stables dans les conditions de compression à chaud, le procédé PIP (- Polymer Infiltration and Pyrolysis -) ou encore le procédé (R)MI (- (Reactive) Melt Infiltration -),

3. la voie solide, qui est généralement réservée aux composites à renforts courts (whiskers) et consiste en l'imprégnation de préformes par des poudres et leur frittage unidirectionnel ou isostatique.
4. des voies mixtes ou hybrides, consistant en une combinaison de plusieurs méthodes citées précédemment. Ainsi, la voie gazeuse peut être associée à une des deux autres voies afin d'optimiser la densification et/ou la microstructure de la matrice ainsi élaborée.

L'objectif de cette thèse est l'étude d'une nouvelle voie mixte combinant le fractionnement de la porosité initiale des renforts fibreux par l'imprégnation des préformes par des poudres submicroniques et leurs densifications par une variante de la CVI : la RCVI.

Le procédé d'**infiltration chimique en phase vapeur réactive** (RCVI) est issu de l'adaptation d'un procédé initial : *le dépôt chimique en phase vapeur* (CVD) :

- premièrement, en supprimant de la phase gazeuse initiale un des éléments du dépôt (*le dépôt chimique en phase gazeuse réactive*, RCVD),
- deuxièmement, en effectuant les réactions chimiques menant au dépôt au sein d'un milieu poreux (*infiltration chimique en phase vapeur*, CVI).

Les deux procédés cités ont fait l'objet de nombreuses études mais leur association a actuellement été utilisée uniquement pour le revêtement de poudres microniques de carbone à l'aide des couches de SiC [Vincent *et al.*, 1990] ou de préformes biomorphiques par des couches de SiC ou TiC [Sieber *et al.*, 2004]. Ce procédé n'a jamais été utilisé pour l'infiltration/densification de milieu de porosité de tailles submicroniques.

Pour cela, cette thèse s'oriente en trois points :

- Montrer qu'il est possible avec un procédé RCVI, d'obtenir des infiltrations avec des profondeurs importantes vis-à-vis de celles obtenues par CVI dans des milieux de porosités initiales similaires.
- Optimiser les paramètres expérimentaux qui vont permettre une infiltrabilité homogène et une consolidation par des liaisons entre les particules.
- Obtenir des matériaux finaux dont les zones de poudres infiltrées possèdent de bonnes cohésions avec les fibres des préformes utilisées.

Afin de répondre à ces objectifs, les travaux s'articulent autour de 3 axes :

- Mise en place d'un modèle fiable de RCVD qui permet de lier les cinétiques de croissances aux paramètres influant sur les mécanismes de dépôt. Par la suite, les données tirées du modèle peuvent être utilisées dans un modèle bi-dimensionnel de RCVI.

En complément de la modélisation, des dépôts RCVD ont été réalisés dans le système chimique Ti-H-Cl-C<sub>(s)</sub>. De plus, des analyses des produits de réaction ont été effectuées afin de mieux comprendre les mécanismes de dépôts RCVD.

- Réalisation d'infiltration RCVI dans des milieux compacts de poudres dont les caractéristiques sont similaires à celles des zones compactes de poudres imprégnées dans des préformes types CMC.

Les objectifs sont d'étudier dans un matériau modèle les limites du procédé RCVI tout en s'affranchissant de fibres tissées et de déterminer les paramètres optimaux d'infiltration/densification de zones compactes de poudres par le procédé RCVI. En effet, la présence de ces fibres induit des chemins préférentiels de diffusion des gaz au cœur des préformes.

- Applications des paramètres et phénomènes mis en évidence à l'élaboration de matrices pour CMC.

Cette étude a pour but d'observer l'aptitude du procédé RCVI à l'élaboration de CMC avec des consolidations et des densités finales comparables à celles obtenues par CVI. Cette étude doit se focaliser sur l'homogénéité d'infiltration/densification des zones compactes de poudre dans l'ensemble des préformes et l'observation de la cohésion entre les blocs de poudre infiltrés et la préforme.

Ce manuscrit s'articule de la manière suivante :

Dans un premier temps, le **chapitre 1** replace le sujet dans son contexte en présentant les différents composants d'un CMC, de leurs fonctions et des applications de ces matériaux. Puis, une description des différents procédés d'élaboration des matrices pour les CMC est donnée. Dans un second temps, des procédés d'élaboration ou de traitement des substrats utilisant des réactions gaz-solide sont décrits afin de faire état des éléments nécessaires à la bonne étude du procédé RCVI. Enfin, une synthèse bibliographique des procédés RCVD dans différents systèmes chimiques est faite afin de cibler les mécanismes importants à étudier pour la compréhension de ce procédé. Pour finir, ce chapitre positionne le sujet et met en place les objectifs nécessaires à l'étude de ce nouveau procédé.

Les moyens expérimentaux liés à la préparation des échantillons, les traitements par le procédé RCVD/RCVI et les caractérisations des matériaux pré- ou post-RCVD/RCVI sont donnés dans le **chapitre 2**. Celui-ci présente par ailleurs les modèles RCVD et RCVI développés au cours de ces travaux de thèse ainsi que leurs utilisations et limites possibles.

L'étude de la RCVI passe par une bonne connaissance du procédé RCVD afin d'appréhender les mécanismes locaux se produisant lors de l'infiltration du mélange gazeux réactif au sein du milieu poreux. Afin de comprendre et connaître ces mécanismes, des études expérimentales de croissance de TiC sur substrat de carbone sont menées et comparées avec les simulations faites à l'aide du modèle RCVD développé au cours de cette thèse. L'analyse des produits issus de la réaction de formation de TiC à partir du carbone est aussi effectuée afin de comprendre les évolutions possibles de la phase gazeuse lors de son cheminement au sein du réseau poreux. Les résultats de ces études sont ensuite mis en application à l'infiltration de préformes constituées essentiellement de la poudre submicronique de carbone (matériau d'étude). L'ensemble de ces enjeux est présenté dans le **chapitre 3**.

Enfin, dans le **chapitre 4** sont présentés les résultats obtenus, dans différents systèmes chimiques, concernant l'infiltration RCVI au sein de préformes Guipex® en vue d'élaborer des matrices pour les CMC.

# Chapitre 1

## Synthèse bibliographique et contexte scientifique

### Sommaire

---

<b>I</b>	<b>Les Composites à Matrice Céramique (CMC)</b> . . . . .	<b>7</b>
I.1	Rappels généraux sur les composites . . . . .	7
I.2	Les différents CMC et leurs utilisations . . . . .	8
I.2.1	Les différentes fibres employées . . . . .	9
I.2.2	Comportement mécanique du CMC . . . . .	12
I.2.3	Les familles de CMC . . . . .	14
<b>II</b>	<b>Procédé d'élaboration des matrices pour les CMC</b> . . . . .	<b>20</b>
II.1	Les procédés voie gazeuse . . . . .	20
II.2	Les procédés voie liquide . . . . .	25
II.3	Les procédés voie solide . . . . .	28
II.4	Les différentes voies mixtes d'élaboration . . . . .	28
II.4.1	Les voies mixte à tendance liquide majoritaire . . . . .	29
II.4.2	Les voies associées à la CVI . . . . .	30
<b>III</b>	<b>Infiltrations réactives « concurrentes » en phase gazeuse</b> . . . . .	<b>31</b>
III.1	Nitruration par voie gazeuse . . . . .	31
III.2	L'infiltration de vapeur réactive - RVI . . . . .	32
III.3	Infiltration/Réaction d'espèces réactives au sein de préformes de carbone biomorphiques - CVI-R . . . . .	35
III.4	Conclusion partielle . . . . .	39
<b>IV</b>	<b>Le carbure de titane</b> . . . . .	<b>40</b>
IV.1	Description . . . . .	40
IV.2	Applications . . . . .	42
IV.3	Moyens d'élaboration . . . . .	42
IV.3.1	Les revêtements PVD . . . . .	42
IV.3.2	Les dépôts CVD . . . . .	43
<b>V</b>	<b>Etat de l'art dans le domaine de la RCVD</b> . . . . .	<b>45</b>
V.1	Principe de la RCVD . . . . .	45

V.2	Les différents systèmes chimiques étudiés . . . . .	48
V.3	Le système Ti-H-Cl-C <sub>(s)</sub> . . . . .	52
V.4	Conclusion partielle . . . . .	55
<b>VI</b>	<b>Fractionnement de porosité . . . . .</b>	<b>56</b>
VI.1	Stabilisation des suspensions . . . . .	57
VI.2	Les procédés d'imprégnation . . . . .	58
	<b>Conclusion - Positionnement du sujet . . . . .</b>	<b>60</b>

---

# I Les Composites à Matrice Céramique (CMC)

## I.1 Rappels généraux sur les composites

L'essor de l'industrie aérospatiale et ses besoins en matériaux de structure combinant légèreté (faibles densités) et robustesse (rigidité, résistance à la rupture, à la fatigue ou au fluage) ont conduit au développement des matériaux composites [Donaldson et Miracle, 2001]. Les matériaux composites sont, par définition, formés de plusieurs constituants différents dont l'association confère à l'ensemble des propriétés améliorées par rapport à celles de chaque constituant pris séparément [Naslain, 1985]. Le matériau composite est généralement composé d'une ossature : le renfort ; et d'une protection : la matrice, qui assure la cohésion et la transmission des efforts mécaniques vers le renfort. Celle-ci joue également un rôle de protection vis-à-vis du renfort.

Les renforts et matrices dépendent fortement de l'application cherchée, c'est la raison pour laquelle il n'existe pas de matériau composite « défini » mais plutôt des familles de composites. Les renforts peuvent se trouver sous la forme de :

- particules ou amas de particules
- de fibres courtes ou whiskers (0,1 à 1 mm)
- de fibres longues (1 à 50 mm) et parfois continues (> 50 mm)

Les deux premières sont utilisées pour obtenir des matériaux ayant des propriétés globalement isotropes. En revanche, l'utilisation de fibres longues implique une forte anisotropie du matériau. Ces renforts se trouvent généralement sous forme de tissus d'orientation aléatoire dans le plan (mat) ou avec une unique orientation (renfort unidirectionnel). Généralement, plusieurs superpositions de ces tissus permettent d'obtenir un renforcement orthotrope du matériau avec l'épaisseur utile pour l'application désirée. Des tissages peuvent aussi être utilisés pour qu'une couche de tissu soit multi-directionnelle. Il existe 3 grandes classes de composites :

- *Les Composites à Matrice Organique (CMO)* [Bourban *et al.*, 2004]

Dans 90% des applications, la matrice est une résine thermodurcissable (époxyde ou polyester) qui vient enrober les fibres du renfort qui sont généralement en verre, carbone ou encore aramide (Kevlar®). De manière moins répandue mais de plus en plus développée, les CMO peuvent être renforcés par des fibres d'origine naturelle (chanvre, lin) aux caractéristiques moins nobles mais au coût intéressant. Dans certains cas, les résines thermoplastiques sont utilisées comme matrice. Par exemple le polypropylène, le polyamide, le polyétherimide (PEI), le poly(sulfure de phénylène) (PPS) et le polyétheréthercétone (PEEK) sont utilisés pour la réalisation de pièces de structure et d'aéronautique.

Leurs propriétés mécaniques sont équivalentes ou supérieures à celles des meilleurs aciers pour une densité 4 fois plus faible et ces matériaux trouvent des applications nombreuses dans les domaines aéronautique (carbone-époxyde) mais aussi naval, sportif et automobile (verre-polyester). Cependant, du fait de leur faible stabilité thermique, leur emploi est limité aux applications à basse température (< 300°C).

– *Les Composites à Matrice Métallique (CMM)* [Naslain, 1985] [Rosso, 2006]

Ces matériaux sont composés d'un renfort métallique ou céramique (fil d'acier, particules de carbure de silicium, de carbone, d'alumine) et d'une matrice métallique (titane, aluminium, zinc, magnésium ...). L'utilisation de fibres est cependant assez compliquée du fait de la difficulté à enduire celles-ci avec un métal liquide. La température joue un rôle important sur les propriétés mécaniques du matériau en raison de réactions possibles entre les renforts et la matrice. Cet aspect limite l'utilisation de ces composites pour des applications dans des gammes des températures inférieures à 800°C. Les combinaisons sont limitées afin d'avoir des matériaux plus légers que les superalliages classiquement utilisés pour les applications aérospatiale et aéronautique dans ces gammes de température. Les coûts de matière première n'ont pas permis l'ouverture des domaines d'application de ces matériaux avant les années 1980 avec les domaines de l'automobile, l'électronique et les loisirs.

– *Les Composites à Matrice Céramique (CMC)* [Naslain, 1985] [Rosso, 2006]

Pour de plus hautes températures d'utilisation (> 800° C), en raison de leur excellente réfractarité, leurs hauts modules d'élasticité, leurs duretés élevées et leurs bonnes inerties chimiques combinés à leurs masses volumiques relativement faibles (par rapport à celles des métaux), les céramiques apparaissent comme les matériaux de matrice les mieux adaptés. Leurs associations avec un renfort fibreux (au sein d'un composite) permettent de pallier à leur principal inconvénient : leurs fragilités. Ainsi, les composites à matrice céramique (CMC) peuvent être envisagés à terme pour la fabrication de pièces de moteur thermique ou d'engins spatiaux, voire pour des applications nucléaires civiles et militaires. Cette classe de matériau est décrite dans le paragraphe suivant (I.2).

## I.2 Les différents CMC et leurs utilisations

Les premiers matériaux combinant des renforts et matrices céramiques sont les matériaux carbone-carbone qui ont vu le jour dans les années 1960 pour des applications de haute technicité et haute température (aéronautique militaire ou spatial). Ces applications sont coûteuses en raison des budgets importants alloués à ces domaines d'applications. Les *Composites à matrice Céramique* (CMC) ont connu une évolution majeure en 1969 lorsque la société SEP (Société Européenne de Propulsion, actuellement Herakles, groupe SAFRAN) les a utilisés pour les applications qui auparavant utilisaient des superalliages (à base de cobalt ou de nickel) ou des matériaux monolithiques aux propriétés limitées (poids du tungstène ou fragilité du graphite), toujours pour des applications coûteuses et non « grand public ». C'est en 1986 que Messier - Buggati - Dowty a introduit ces matériaux pour la première fois dans des structures aéronautiques civiles (les disques de freins sur l'Airbus A310®).

Ces matériaux, nommés aussi composites « thermostructuraux », ont beaucoup été étudiés pour leurs caractéristiques intéressantes [Krenkel et Henke, 1999] [Ohnabe *et al.*, 1999] [Christin, 2002] [Krenkel *et al.*, 2002] [Naslain, 2004] [Christin, 2005]. En plus d'être légers ( $\rho < 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ), de posséder de bonnes propriétés mécaniques à température ambiante, ces matériaux conservent ces propriétés jusqu'à plus de 1500°C ainsi qu'une excellente inertie chimique en atmosphère non oxydante et corrosive. En revanche, l'utilisation de ces matériaux dans des conditions atmosphériques sévères (air ambiant plus ou moins humide combiné avec les hautes températures) provoque des dégradations des composés et des propriétés thermo-mécaniques.

Bien que les problèmes soulevés soient difficiles et nombreux, des solutions peuvent être appliquées pour y remédier. A chaque application envisagée, des défis techniques permettent l'amélioration de ces composites.

### I.2.1 Les différentes fibres employées

Il existe essentiellement deux familles de fibres utilisées pour l'élaboration des CMC non oxydés. Celle des fibres carbone qui furent les premières utilisées et celle des fibres à base de SiC qui ont permis une nouvelle dynamique dans la fabrication des composites thermostrostructuraux. Elles sont généralement conservées sous forme de bobines (figure 1.1.a) de fils pouvant contenir plusieurs centaines de fibres.

Plusieurs tissages sont réalisables à partir de ces fils bobinés. Dans un premier temps, ceux-ci étaient tissés dans un unique plan « solidaire » par l'entrelacement de fils de chaîne et de tram (figure 1.1.b). Ces plans de tissus étaient superposés les uns sur les autres pour former une préforme d'épaisseur choisie.

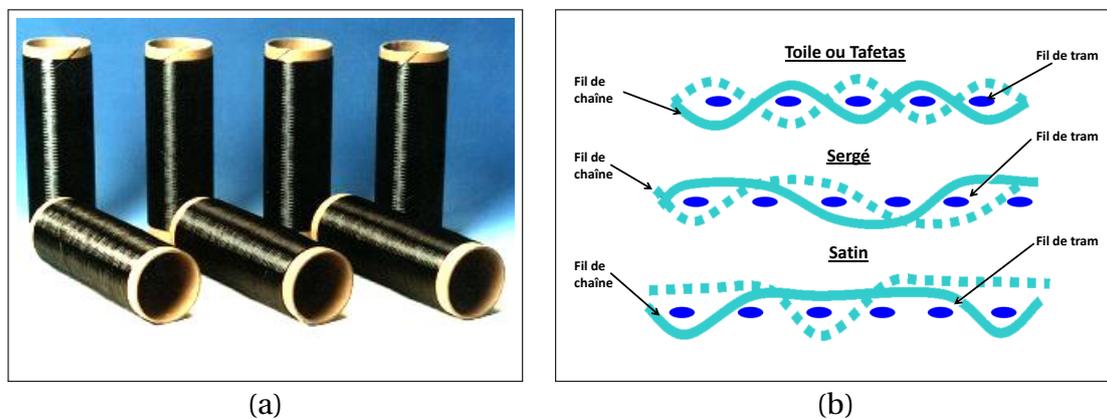


Figure 1.1 – Tissage des fils : (a) Bobine de fils Tyranno SA® ; (b) Différents tissages 2D vus dans une des directions transverses

Cependant, les délaminages entre les couches de tissus, provoqués soit par l'élaboration du composite, soit par l'utilisation de celui-ci ont demandé une adaptation des moyens de tissage pour former des tissages en trois dimensions. On y remarque notamment des entrelacements possibles entre les fils de tram et de chaîne de plusieurs plans de tissus (figure 1.2.a & b). Une possibilité, bien adaptée aux structures tubulaires, consiste à faire un tressage tel que présenté sur la figure 1.2.c. L'aiguilletage, figure 1.2.d, consiste à venir aiguilleter à l'aide d'un outil adapté, des fils dans les plans de tissus 2D afin de les lier entre eux. Des tissages spéciaux en 4D peuvent aussi être réalisés (par l'intermédiaire de tiges rigides et non plus de fils souples) selon les diagonales d'une cube.

#### *Fibres de carbone*

Les premières fibres utilisées pour les CMC furent les fibres de carbone qui s'adaptent aussi à des applications CMO. Elles sont généralement obtenues par traitements thermiques successifs des précurseurs organiques de type [Chand, 2000] :

- cellulose pour la fibre rayonne® ;
- brais et houille de pétrole, mélange d'hydrocarbures aromatiques ;
- le polyacrylonitrile (PAN) :  $(\text{CH}_2\text{-CH-CN})_n$

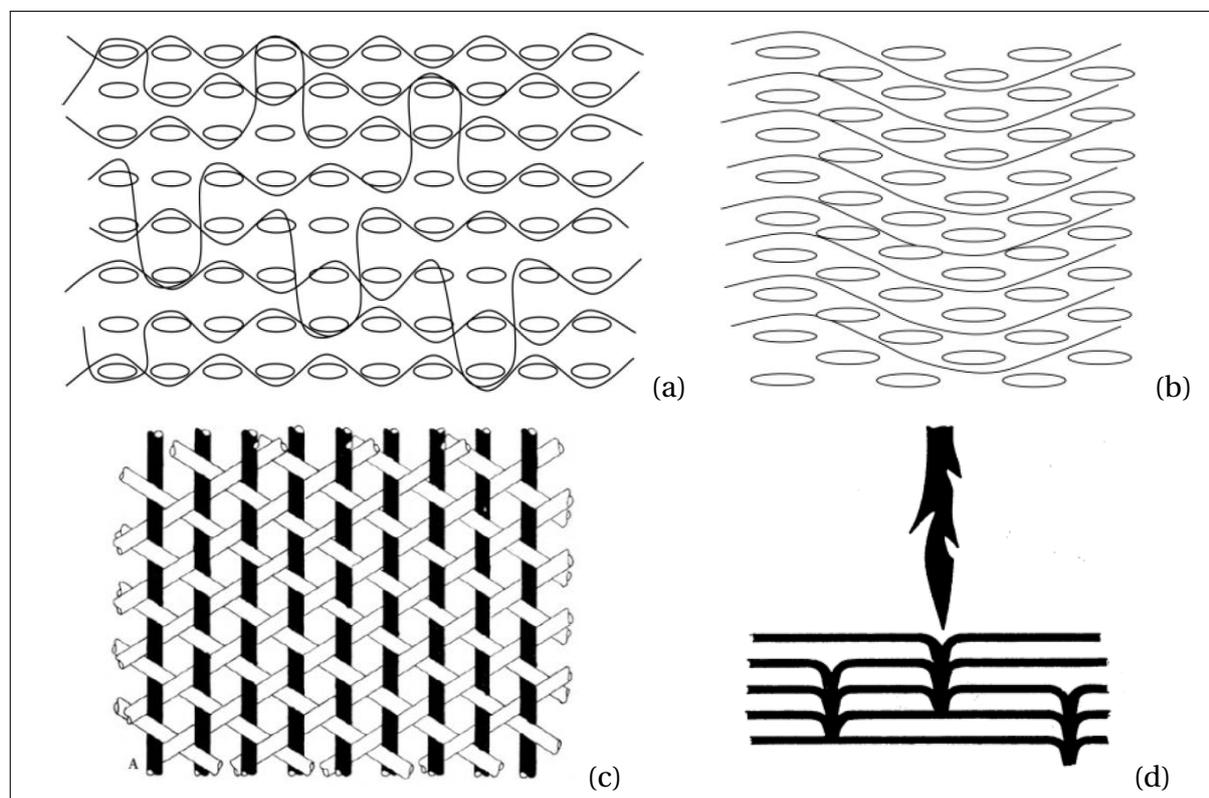


Figure 1.2 – Différents tissages 3D : (a) Multitoile ; (b) Interlock ; (c) Tressage cylindrique découpé ; (d) Aiguilletage

Ces fibres possèdent, selon les traitements qui leur sont appliqués (mécanique, thermique) et les précurseurs utilisés, des propriétés différentes [Edie, 1998]. Les fibres sont généralement classées selon deux catégories (les fibres haut module (HM) ou haute résistance (HR)) qui dépendent de l'étape de graphitisation (absente pour les HM). Selon, les applications, ces fibres vont s'adapter plus ou moins bien aux sollicitations extérieures qui leur sont appliquées. La nature et la qualité de ces fibres jouent donc un rôle prépondérant et influent sur le coût du composite.

Leur résistance élevée à la traction et à la compression, leur flexibilité, leur bonne conductivité électrique et thermique, leur tenue en température et leur inertie chimique (sauf à l'oxydation), mais également leur densité (entre 1,7 et 1,9 g/cm<sup>3</sup>) en font des matériaux de renfort intéressants pour les CMC. Ce sont cependant des fibres qui ont de mauvaises propriétés à l'abrasion et aux chocs. Elles ne supportent pas de température supérieure à 450°C sous atmosphère oxydante et doivent donc être protégées pour les applications hautes températures.

### *Fibres de SiC*

Une des premières fibres céramiques de faible diamètre à base de carbure de silicium a été développée dans les années 1970. Il s'agit de la fibre Nicalon<sup>®</sup>, commercialisée par Nippon Carbon [Yajima *et al.*, 1976a] [Yajima *et al.*, 1976b]. Elle est obtenue par réticulation puis pyrolyse (~1200°C sous N<sub>2</sub>) d'un précurseur organique : le polycarbosilane (PCS), préalablement mis sous forme fibreuse.

La sensibilité de SiC vis-à-vis d'une atmosphère oxydante n'est pas aussi dégradante que pour le carbone puisque le silicium se lie volontier à l'oxygène. Les fibres Nicalon<sup>®</sup>, qui sont

des fibres de première génération, possèdent une teneur d'environ 12% d'une phase amorphe Si-C-O qui limite leur utilisation à des températures inférieures à 1100°C. Des études, plus récentes [Okamura *et al.*, 1989], ont permis d'obtenir un taux d'oxygène moins important (< 1%) dans la fibre par la réticulation avec irradiation ou bombardement électronique de la fibre avant la pyrolyse sous N<sub>2</sub>. Cette seconde génération de fibre SiC possède une structure en nanocristaux de SiC contenant du carbone libre au joint de grains. La gamme de température d'utilisation est ainsi augmentée jusqu'à ~1350 - 1400°C. Le procédé de fabrication des fibres Nicalon<sup>®</sup> mais aussi des fibres Hi-Nicalon<sup>®</sup>, leur succédant, est présenté sur la figure 1.3.

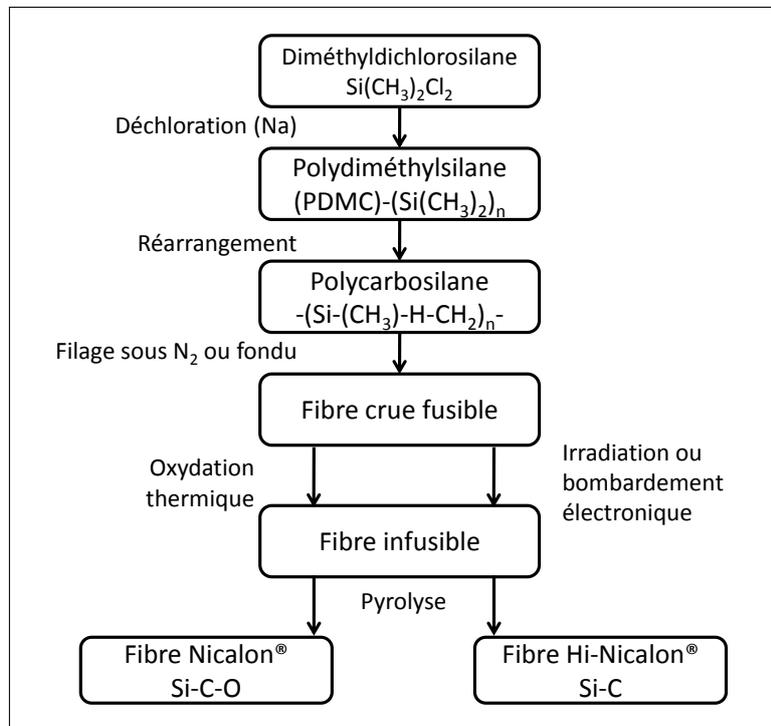


Figure 1.3 – Procédé d'élaboration des fibres Nicalon<sup>®</sup> et Hi-Nicalon<sup>®</sup> [Yajima *et al.*, 1976a] [Okamura *et al.*, 1989]

Les fibres dites de troisième génération ont été développées par Nippon Carbon, avec la Hi-Nicalon type S<sup>®</sup> [Takeda *et al.*, 1995], Dow Corning l'a rejoint sur le marché avec la fibre Sylramic<sup>®</sup>, ainsi que UBE avec la Tyranno SA<sup>®</sup>. Ces fibres ne contiennent quasiment plus d'oxygène, sont dites stœchiométriques et possèdent une meilleure résistance à l'oxydation et au fluage. Leur thermostabilité améliorée permet d'envisager leur utilisation au-dessus de 1400°C. Si leur utilisation permet d'ouvrir le champ d'application des CMC par rapport aux fibres de carbone, leur prix beaucoup plus élevé peut être un frein à leur utilisation. Leurs propriétés sont rappelées dans la revue de [Naslain, 2004] sur les différentes technologies CMC.

### Les autres fibres

Les fibres présentées précédemment sont présentes dans la majorité des composites thermostructuraux. Il existe cependant des fibres d'alumine, de silice ou de zircon pour réaliser les composites oxyde/oxyde (paragraphe 1.2.3) [Bunsell et Berger, 2000] ou aussi des fibres de nitrure (BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) qui peuvent être utilisées pour les composites à résistance accrue à l'oxydation.

Les fibres oxydes trouvent des applications comme isolants et renforcements des composites à matrice oxyde ou non. Les fibres de verres peuvent posséder diverses compositions en fonction de l'application désirée. Elle représente le plus gros marché de fibres oxyde. Ces fibres en silice sont réalisées par étirage à l'état fondu aux environ de 1250°C. Les autres fibres (aluminosilicate :  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , alumine :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.), lorsqu'elles sont de petites tailles, sont soufflées à l'état fondu. Dans le cas des fibres continues, le procédé sol-gel est utilisé. Leurs principales utilisations sont les composites à matrice métallique (paragraphe 1.1).

Parmi les éléments disponibles pour ces fibres, il existe l'aluminium, le magnésium, le fer, le béryllium, le chrome, le nickel ou encore le molybdène. Ceci permet un champs très varié de possibilités de composites et d'applications. Comme toutes céramiques, les fibres oxydes sont fragiles et leurs teneurs souvent élevées en silice en font des fibres dont les propriétés, telles que la tenue au fluage, sont moins bonnes que celles des fibres non-oxydes. Ceci limite fortement leurs utilisations pour l'élaboration de composites thermostructuraux. Les températures supérieures à 1200°C provoquent des changements microstructuraux qui dégradent leurs propriétés. Les fibres contenant des teneurs plus élevées en aluminosilicate permettent en revanche des propriétés plus intéressantes qui peuvent en faire des alternatives pour certaines applications dédiées aux autres fibres céramiques.

## I.2.2 Comportement mécanique du CMC

### *Le composite « inverse »*

Généralement, un composite est constitué de fibres dont la déformation à rupture est bien plus faible que celle du matériau de matrice (constituants pris séparément) (figure 1.4.a). Dans un tel composite dit « régulier », si la matrice est liée de façon suffisamment forte aux fibres (ce qui est recherché), la contrainte appliquée à la matrice (M) est transmise aux fibres (F) à travers l'interface F/M et les constituants se déforment de façon identique. C'est donc la fracturation des fibres à forte contrainte qui provoque celle du composite. On dit d'un composite qu'il est « inverse » lorsque ces fibres possèdent une déformation à rupture plus grande que celle de la matrice (figure 1.4.b).

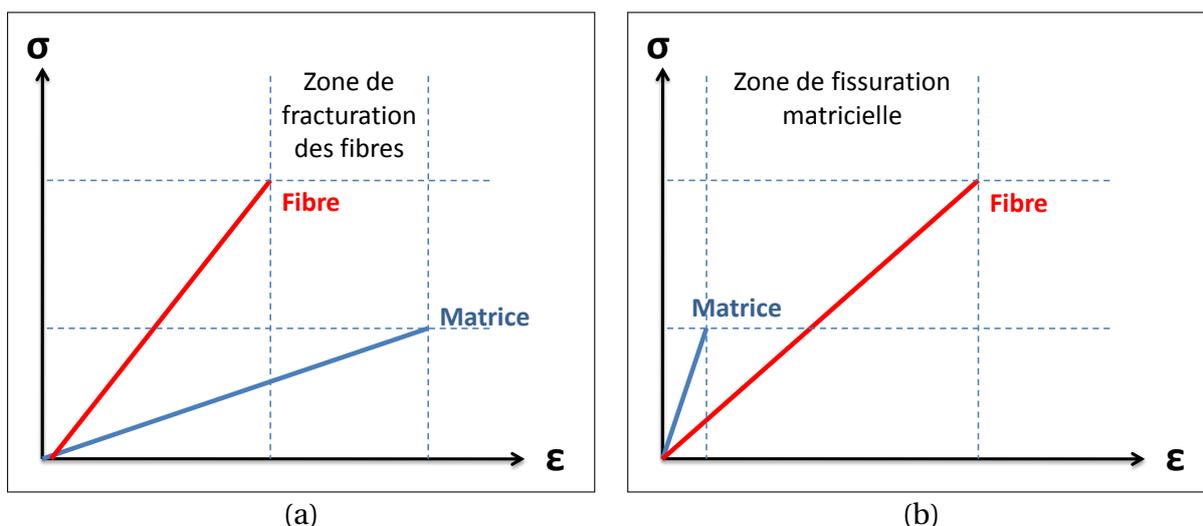


Figure 1.4 – Comportements schématiques en contrainte-déformation des constituants d'un composite « régulier » (a) et « inverse » (b)

C'est le cas des CMC où la matrice rompt dans un premier temps lors de la sollicitation mécanique. Si la matrice est directement au contact de la fibre et si la liaison F/M est trop

forte, alors la fissure matricielle se propage dans la fibre et la rupture de la matrice provoque la rupture prématurée du renfort fibreux. Le composite est fragile. Inversement si la liaison F/M est trop faible, une décohésion excessive est provoquée entre la fibre et la matrice et la contrainte mécanique n'est plus transmise au renfort. Si la liaison est intermédiaire, alors l'énergie de la fissure matricielle peut se dissiper à l'interface F/M où se produit une décohésion limitée. Les efforts peuvent être transférés vers les zones saines et la matrice peut se multi-fissurer progressivement sans que le renfort, plus résistant, ne cède prématurément. Le composite présente dans ce cas idéal un comportement « pseudo-ductile » schématisé à la figure 1.5 et possède une bonne ténacité.

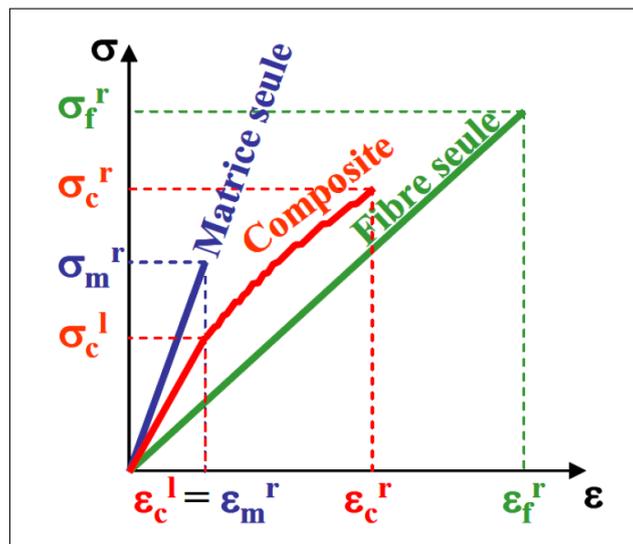


Figure 1.5 – Comportement schématisé en contrainte-déformation des constituants et du composite « inverse » CMC à liaison F/M intermédiaire optimisée

### L'interphase

L'interphase est un matériau d'épaisseur très faible qui est intercalé entre la fibre et la matrice. Sur la figure 1.6 sont schématisés les constituants des CMC dans le cas de composite d'étude (micro et mini-composites).

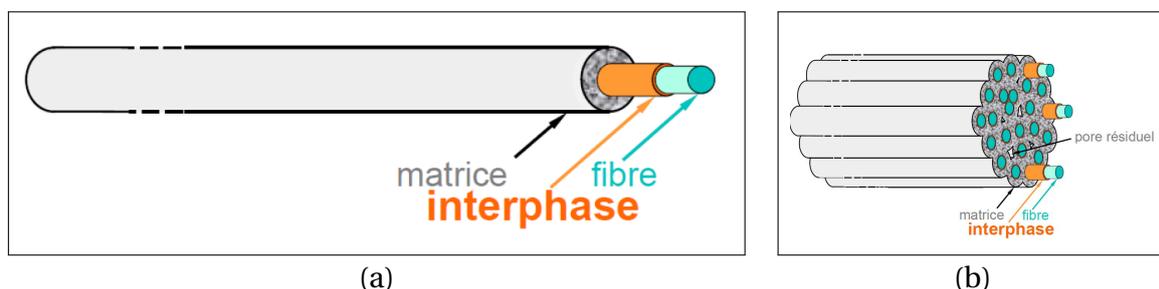


Figure 1.6 – Vue schématique des composantes élémentaires représentative d'un CMC : (a) le micro-composite ; (b) le mini-composite

Cette interphase d'épaisseur comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ , adhérente à la fibre, doit permettre la transition du comportement fragile des céramiques vers un comportement endommageable du composite. Elle joue ainsi le rôle prépondérant de déviation des fissures engendrées dans la matrice à l'interface avec la fibre. La fibre, protégée de la fissuration peut finalement reprendre l'effort qui a généré les fissures et le matériau n'a plus un comportement

fragile. Étant donné la présence de chemins de fissuration dans le composite, cette interphase devient le dernier rempart entre les fibres et l'atmosphère potentiellement corrosive du milieu d'utilisation du CMC. C'est pourquoi elle doit jouer le rôle de barrière à la diffusion des espèces oxydantes.

Les interphases ont été sujettes à de nombreuses études à propos de leur architecture afin d'obtenir un comportement toujours plus proche des applications visées [Naslain, 1998] [Naslain *et al.*, 2001] [Kerans *et al.*, 2002].

Des matériaux anisotropes tels que le pyrocarbone (PyC) ou le nitrure de bore (BN) pyrolytique sont des matériaux particulièrement adaptés pour cette application. Ils sont caractérisés par de fortes liaisons dans les plans de graphène ou de BN qui les constituent. Ces plans atomiques sont disposés globalement parallèlement les uns par rapport aux autres et à l'axe de la fibre et sont liés entre eux à l'aide de liaisons faibles de Van der Waals. La structure du PyC représentée sur la figure 1.7 dérive de celle du graphite. La structure du BN pyrolytique dérive de celle du BN hexagonale et est semblable à celle du PyC. La structure des dépôts est très dépendante des conditions et moyens d'élaboration [Karim *et al.*, 1992] [Vallerot *et al.*, 2006]. Ces matériaux sont obtenus classiquement par dépôts et infiltrations CVD/CVI à l'aide d'hydrocarbures ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) pour le PyC et à l'aide de précurseurs contenant le bore, le plus utilisé étant  $\text{BCl}_3$ , et l'azote ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) pour le dépôt de BN.

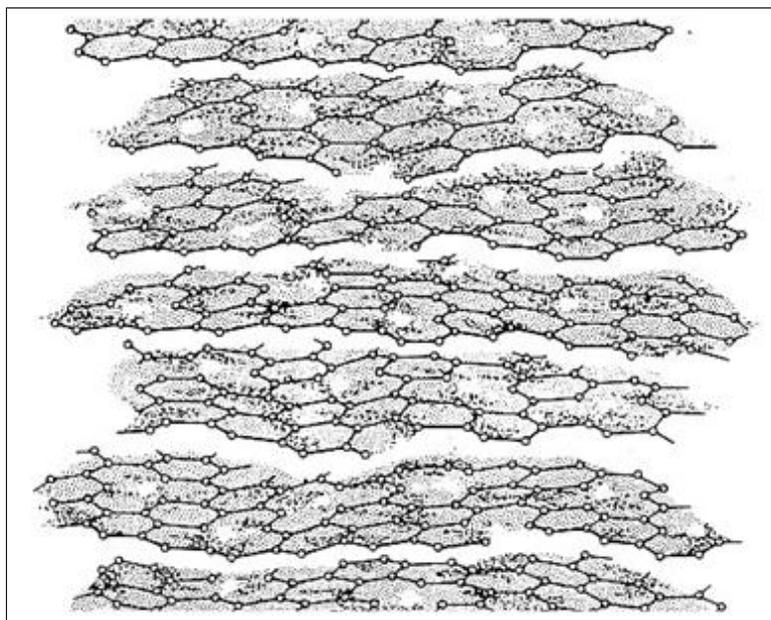


Figure 1.7 – Représentation schématique de la microstructure en feuillets du PyC [Bokros, 1969b] [Bokros, 1969a]

### I.2.3 Les familles de CMC

Dans ce paragraphe sont décrites les différentes familles de composites thermostructuraux étudiées et utilisées depuis une quarantaine d'année. Il s'agit d'avoir un aperçu de chacun de ces matériaux caractéristiques d'applications dédiées. Ces différentes familles se sont développées dans un premier temps afin de combler un besoin, puis dans l'objectif de les améliorer et de diminuer le principal inconvénient : leur sensibilité aux atmosphères corrosives dans lesquelles ces matériaux sont utilisés. L'interphase décrite dans le paragraphe I.2.2 étant bien souvent réalisée en PyC, des améliorations ont sans cesse été nécessaires afin de mieux adapter le matériau à son application.

### *Les composites carbone/carbone ( $C_f/C$ )*

Les composites  $C_f/C$  possèdent les propriétés suivantes : faible densité par rapport aux métaux (environ 1,5 - 2,0 pour les  $C_f/C$  ; 2,7 pour l'aluminium ; 8 pour les aciers), biocompatibilité, résistance à la corrosion, propriétés de friction. Ceci explique la diversité de leurs domaines d'application. Dès le milieu des années 80, les recherches dans le domaine du carbone ont vu le potentiel de ces matériaux [Fitzer, 1987].

Dans l'aviation comme en Formule 1, l'acier des freins a été avantageusement remplacé par les composites  $C_f/C$  plus légers dont les propriétés de friction sont conservées à haute température et dont la durée de vie est plus longue. La résistance aux chocs thermiques, la faible densité et la résistance à l'ablation des composites  $C_f/C$  en font aussi des matériaux appropriés au domaine spatial, pour la fabrication des cols de tuyères de fusée (où les gaz de combustion se détendent et sont accélérés) [Lacoste *et al.*, 2002] ainsi que pour les matériaux de structure des protections thermiques des sondes spatiales (soumises à de fortes températures lors des rentrées atmosphériques).

Ce sont encore les propriétés thermomécaniques et la résistance à l'érosion des composites  $C_f/C$  qui ont orienté les recherches vers ces matériaux pour le réacteur expérimental de fusion nucléaire ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) [ITER Joint Central Team, 1994] en tant qu'éventuel composant face au plasma du divertor (lieu d'interaction du plasma et des parois solides) [Burchell *et al.*, 1992].

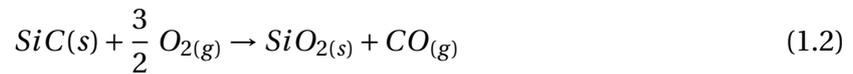
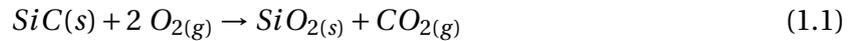
Enfin, dans le domaine médical, c'est la biocompatibilité de l'élément carbone qui est intéressante. Les recherches se poursuivent sur les implants dentaires et autres vis en composite  $C_f/C$  pour l'ostéosynthèse (réparation d'une fracture avec des clous, des vis, des boulons). Une application d'avenir pour les composites  $C_f/C$  est l'automobile : des pièces en composite  $C_f/C$ , remplaçant les pièces métalliques dans les moteurs par exemple, allègeraient le véhicule et permettraient de réaliser des économies de carburant.

L'inconvénient de ces composites est la dégradation du carbone à relativement basse température (oxydation du carbone et formation de  $CO_2$  et/ou de  $CO$  gazeux à partir de  $450^\circ C$ ). La nature du carbone permet une dégradation différente des fibres et de la matrice. Les fibres n'étant pas directement accessibles, c'est lors de la fissuration et donc de l'utilisation sous contraintes des composites  $C_f/C$ , que le matériau subit le plus sévèrement son environnement.

### *Les composites à matrice SiC*

Le choix de SiC comme matrice dans les CMC est motivé par son haut point de fusion ( $\sim 2500^\circ C$ ), ses excellentes propriétés mécaniques intrinsèques dans le domaine des hautes températures (dus à son caractère covalent), sa bonne résistance à l'oxydation jusqu'à environ  $1500^\circ C$  dans les atmosphères riches en oxygène et sa stabilité face à un bombardement aux neutrons rapides (domaine des réacteurs nucléaires de 4<sup>ème</sup> génération). La matrice SiC, qui permet de parer l'essentiel inconvénient des composites  $C_f/C$ , a été développée pour former dans un premier temps des composites  $C_f/SiC$  puis par la suite des composites  $SiC_f/SiC$ . Ce développement a été permis par l'invention de l'infiltration de matériaux autres que le carbone par dépôt chimique en phase gazeuse au sein de préformes poreuses (brevet de la CVI [Christin *et al.*, Sept. 1977], description paragraphe II.1) par la société SEP (actuellement SAFRAN Herakles) [Naslain et Langlais, 1986].

L'intérêt de cette matrice est sa résistance à l'oxydation accrue par rapport à celle du carbone, puisque celle-ci a lieu seulement à partir de 650°C. Il se produit une oxydation passive de SiC grâce à SiO<sub>2</sub> (équations 1.1 et 1.2) qui le protège au cours de son utilisation. En dessous de 1000°C, cette oxydation est assez lente et ne permet pas une protection optimale du composite sous sollicitation mécanique en raison de l'ouverture du matériau, jusqu'à l'interphase et les fibres, par le réseau de fissures.



Les matrices de SiC peuvent trouver des applications dans deux domaines différents. Les moteurs des avions et les réacteurs nucléaires. Dans les deux cas, les conditions d'utilisation sont très sévères, avec des hautes températures et des environnements corrosifs. L'enjeu de ces matériaux est d'augmenter la durée de vie jusqu'à plusieurs centaines à quelques dizaines de milliers d'heures dans ces conditions.

– *Les composites C<sub>f</sub>/SiC ou C<sub>f</sub>/C-SiC [Krenkel, 2006]*

Ces matériaux furent tout d'abord développés pour leurs bonnes propriétés de résistance à la friction, généralement pour des applications à très hautes températures et pour des durées d'utilisation très courtes.

En effet, la fissuration de la matrice, induite par les différentes sollicitations mécaniques que rencontre le composite, crée un accès favorisé de l'atmosphère oxydante jusqu'à la fibre. C'est ainsi que les durées d'utilisation des pièces fabriquées avec ces composites sont courtes à très hautes températures.

Les domaines d'utilisation de ces matériaux sont : les parties chaudes des réacteurs d'avions militaires ou les barrières thermiques lors des entrées atmosphériques des engins spatiaux. Ces matériaux ont été étudiés durant les années 70 après l'invention de la CVI [Christin *et al.*, Sept. 1977]. Le remplacement d'une partie de la matrice de carbone par SiC permet d'améliorer les performances en compression du composite et leur tenue en atmosphère oxydante sèche (au delà de 1500°C) [Naslain *et al.*, 1981].

Ces composites C<sub>f</sub>/SiC ont été étudiés durant plus d'une décennie pour les volets secondaires en sortie des moteurs M-53<sup>®</sup> et M-88<sup>®</sup> pour des températures relativement faibles (650-700°C). Ils ont permis un gain de poids de 50 % par rapport aux superalliages précédemment utilisés et ont été testés pour la première fois en 1989 sur des pièces embarquées.

Ils sont désormais produits industriellement, par la société SAFRAN - Herakles (ex-SEP puis SNECMA), pour les volets des moteurs M-88<sup>®</sup> du Rafale<sup>®</sup> produit par Dassault. Par la suite, d'autres voies d'élaboration ont été testées (partie II, [Krenkel et Schanz, 1992], [Krenkel *et al.*, 2002] et [Krenkel et Berndt, 2005]).

– Les composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$

Les CMC  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  offrent des variétés de performance qui en font de meilleurs candidats que les alliages métalliques (température maximale d'utilisation  $\sim 1100^\circ\text{C}$ ). Ils permettent notamment d'alléger les structures, non seulement du fait de leurs densités inférieures ( $\sim 30 - 50\%$  de la densité des alliages) mais aussi parce qu'ils permettent de diminuer les besoins en pièce de refroidissement malgré les plus hautes températures d'utilisation (jusqu'à  $\sim 1500^\circ\text{C}$ ). Leurs bonnes propriétés telles que la dureté, la tolérance aux dommages, la tenue en température et leur comportement « non-fragile » contribuent à leur remplacement futur dans les structures contenant actuellement des alliages métalliques et superalliages. Cependant, ces matériaux sont l'objet d'un fort challenge du point de vue de la conception plus compliquée des structures comprenant ces matériaux. Des applications ont notamment vu le jour dans le domaine aérospace avec des projets de la NASA [Brewer, 1999].

L'utilisation des composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  peut permettre de remplacer les pièces fabriquées en SiC monolithique, comme barrière de protection pour les applications dans les réacteurs nucléaires. Les propriétés de haute conductivité thermique associée à la faible radioactivité résiduelle ont permis une ouverture des domaines d'application des CMC. Dans ce domaine d'application, les conditions de température sont situées entre  $800$  et  $1100^\circ\text{C}$  dans une atmosphère corrosive (oxygène résiduel et/ou espèces radioactives) avec notamment la présence de hauts niveaux de radiations (neutrons rapides) [Jones *et al.*, 1992] [Jones *et al.*, 1997] et [Hino *et al.*, 2002].

Dans le domaine aéronautique, les volets primaires des avions militaires subissent des températures supérieures à celles des volets secondaires ( $\sim 850^\circ\text{C}$ ) et ne permettent pas l'utilisation dans les meilleures conditions des composites  $\text{C}_f/\text{SiC}$ . C'est la raison pour laquelle, les composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  ont été étudiés, notamment aux États-Unis, en France et au Japon dans les années 1990-2000 [Miriayala et Price, 1999] [Miriayala *et al.*, 7-10 June 1999] [Nishio *et al.*, 1999] [Ohnabe *et al.*, 1999] [Luthra et Corman, 2001] [Brentnall *et al.*, 2002]. La première expérience encourageante fut celle d'un brûleur en  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  qui a tenu plusieurs dizaines de milliers d'heures à des températures comprises entre  $1000$  et  $1250^\circ\text{C}$  dans un milieu très humide.

Leur développement a été permis par la mise sur le marché de fibres de SiC économiquement viables (coût raisonnable et propriétés intéressantes [Okamura *et al.*, 1989]) ainsi que par l'obtention facilitée de textures fibreuses complexes. Sur la figure 1.8 est présentée la procédure classiquement utilisée par la NASA pour élaborer des pièces standards en composite  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  à l'aide du procédé CVI [DiCarlo *et al.*, 2006].

*Les matrices borées auto-cicatrisantes*

A partir des années 1980, des revêtements et protections à base de bore ont été testés afin de ralentir l'oxydation du carbone dans les composites  $\text{C}_f/\text{C}$ . Des revêtements avec  $\text{B}_2\text{O}_3$ , qui est liquide à partir de  $450^\circ\text{C}$ , ou  $\text{B}_4\text{C}$  ont été réalisés en raison de la fluidité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et de sa capacité à recouvrir la surface du carbone. Ce genre de revêtement ne limite la protection qu'aux températures inférieures à  $1000^\circ\text{C}$  [McKee *et al.*, 1984] [Ehrburger *et al.*, 1986] [Jawed et Nagle, 1986] [McKee, 1986] [McKee, 1987] [McKee, 1988] [Kowbel *et al.*, 1993]. Pour les plus hautes températures, c'est SiC et sa capacité à s'auto-protéger qui est utilisé. C'est pourquoi des améliorations ont été étudiées durant les dernières décennies.

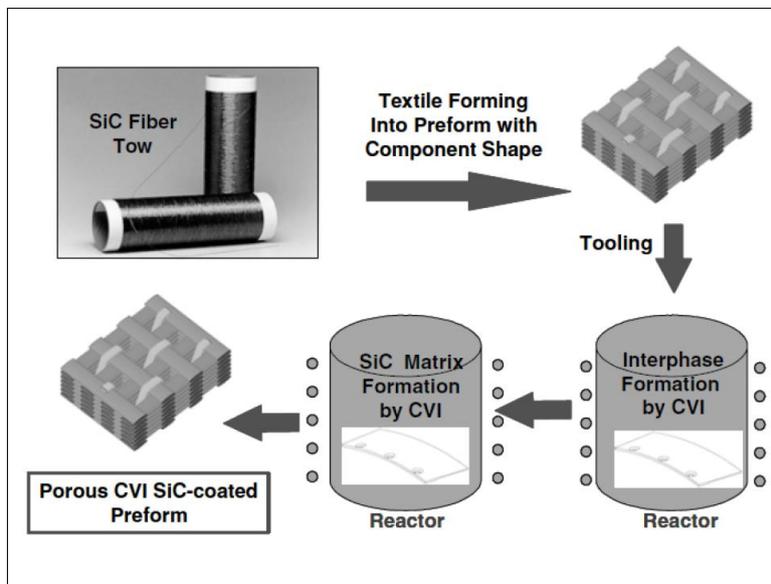
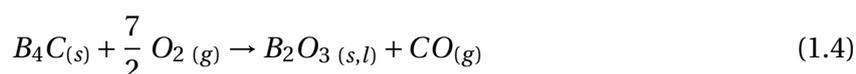


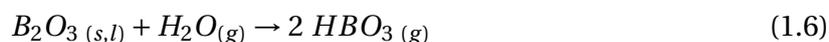
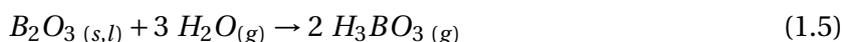
Figure 1.8 – Procédure d’obtention d’un CMC  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  standard pour les systèmes de la NASA [DiCarlo *et al.*, 2006]

L’idée est d’introduire dans la matrice de SiC un élément d’ajout, le bore, qui au contact de l’atmosphère oxydante crée une phase limitant la diffusion de cette atmosphère au sein du réseau de fissures. Les phases généralement introduites sont  $\text{B}_4\text{C}$  et le SiBC. Il se produit dès lors que l’oxygène vient au contact de ces phases des réactions créant la phase fluide de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (équations 1.3 et 1.4) dans le domaine des températures comprises entre 650 et 1000°C. Au-delà de cette gamme de température, c’est l’oxydation de SiC qui va permettre la protection du matériau. C’est le rapport de composition  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  qui dicte la viscosité de cette phase fluide et permet un plus ou moins bon colmatage du réseau de fissures.

Pour cela, [Fergus et Worrell, 1995] ont réalisés des revêtements multi-couches de SiC/ $\text{B}_4\text{C}$  afin de protéger le graphite à basse ainsi qu’à haute température. Par la suite, c’est toute la matrice de carbone ou de SiC qui est remplacée par des matrices multi-couches SiC/ $\text{B}_4\text{C}$ /SiBC afin que la protection ne se fasse plus uniquement à la surface des pièces mais dans l’ensemble de celles-ci (figure 1.9) [Goujard *et al.*, 1994] [Lamouroux *et al.*, 1999a] [Lamouroux *et al.*, 1999b] [Vandenbulcke *et al.*, 2005]. Une autre possibilité est d’introduire le bore par l’intermédiaire de poudres de  $\text{B}_4\text{C}$ , de SiBC, voire de bore pur et de combler la porosité par des cycles de CVI ou par l’imprégnation de silicium liquide ((R)MI : (Reactive) Melt Impregnation).



Dès lors que le milieu s’humidifie, la phase fluide subit une volatilisation intensifiée suivant les réactions 1.5 et 1.6 entre 300 et 1000°C [Malgrave, 1956].



Cette matrice ne peut en revanche pas être utilisée dans certains domaines du nucléaire en raison de la non transparence neutronique du bore.



Figure 1.9 – Exemple de matrice multi-couche SiC/constituants borés [Lamouroux *et al.*, 1999b]

### *Les composites oxyde/oxyde*

Le besoin, pour les hautes températures, de matériaux résistant à l'oxydation, a mené à des recherches sur les composites oxyde/oxyde [Keller *et al.*, 2006]. Le défi pour ces composites est de fournir une alternative aux composites SiC/SiC dans le but de diminuer le coût de fabrication et d'améliorer la stabilité thermique sous air à haute température. Ils nécessitent, pour ne pas rompre de manière « fragile », un mécanisme de déviation de fissure qui peut être, comme dans le cas des composites non-oxyde/non-oxyde, le revêtement de la surface de la fibre ou encore l'utilisation de matrices poreuses. Dans le cas d'un mécanisme de type « interphase » les matériaux sont encore à l'état de recherche tandis que dans le cas des matrices poreuses, les projets sont plus avancés.

Toutes les formes des composites oxyde/oxyde peuvent trouver, virtuellement, des applications dans les moteurs pour lesquels de hautes températures sont mises en jeu. Notamment, les composants d'échappement sont les applications les plus simples, sollicitant peu les pièces, et les moins risqués à envisager. Ces applications permettent d'obtenir des gains de masse importants. De nombreuses autres pièces (joints/enveloppes autour des turbines, pièces de chambres de combustion, canalisations chaudes, vannes statiques, etc.) peuvent aussi être envisagées. Elles permettent la diminution des systèmes de refroidissement et une meilleure conception visant à la diminution d'émission de  $\text{NO}_x$ , voire l'amélioration de leur efficacité [Ridealgh *et al.*, 1990] [Rawlings, 1994] [Tuersley *et al.*, 1996].

En revanche, les pièces de structure en mouvement/rotation, ne sont pas de bons candidats en raison des faibles propriétés sous contraintes vis-à-vis de leurs concurrents non-oxydes. Ces composites possèdent actuellement de trop faibles propriétés comme la résistance à l'usure par frottement. Leur utilisation nécessitant peu, voire plus, de système de refroidissement, il est nécessaire de remplacer toutes les pièces chaudes d'un moteur lors de la conception intégrant ces composites. Leur température maximale d'utilisation est assez faible au regard des autres CMC ( $\sim 650^\circ\text{C}$  [Kumar et Fox, 1998] contre plus de  $1500^\circ\text{C}$  pour les composite à base de SiC). C'est pourquoi ils seront toujours mis en balance avec leurs concurrents non-oxyde.

## II Procédé d'élaboration des matrices pour les CMC

Les CMC sont généralement élaborés par la méthode CVI (- Chemical Vapor Infiltration -) car celle-ci permet l'obtention de l'interphase et d'une matrice ayant de bonnes propriétés. Cette méthode d'élaboration reste cependant coûteuse, notamment en temps. Afin de contrer cet inconvénient, plusieurs moyens d'élaboration de matrices sont étudiés. C'est ainsi que l'on recense [Naslain *et al.*, 2001] [Naslain, 2004] :

- i la voie gazeuse (CVI et toutes ses déclinaisons),
- ii la voie liquide, telle que le procédé PIP (- Polymer Infiltration and Pyrolysis -) ou encore le procédé (R)MI (- (Reactive) Melt Infiltration -),
- iii la voie solide, qui est généralement réservée aux composites à renforts courts (whiskers) et consiste en l'imprégnation de préformes par des poudres et leur frittage unidirectionnel ou isostatique ou encore le procédé SI-HP (- Slurry Impregnation and Hot Pressing -) utilisé pour les renforts unidirectionnels stables dans les conditions de compression à chaud suivi d'un traitement thermique,
- iv des voies mixtes ou hybrides, consistant en une combinaison de plusieurs méthodes citées précédemment. Ainsi, la voie gazeuse peut être associée avec une des deux autres voies afin d'optimiser la densification et/ou la microstructure de la matrice ainsi élaborée.

L'objectif de ce paragraphe est de faire une revue des moyens d'élaboration, de leurs avantages et de leurs inconvénients.

### II.1 Les procédés voie gazeuse

Dans la technique CVD, un ou plusieurs gaz sont mis en contact avec la surface de la pièce à recouvrir (substrat). Le chauffage du substrat provoque une réaction chimique conduisant à la formation d'un dépôt solide. La chambre de dépôt est une enceinte ouverte aux deux extrémités, parcourue par le flux gazeux constitué d'un gaz vecteur entraînant le ou les gaz précurseurs du solide.

Dans le cas des réacteurs à parois froides, seul le substrat est chauffé directement, par exemple par induction, ce qui limite les réactions en phase homogène et les dépôts sur les parois du réacteur, mais provoque de forts gradients de température et donc de forts courants de convection. Dans le cas des réacteurs à parois chaudes, le chauffage est obtenu par rayonnement, ce qui porte les parois et le substrat à des températures élevées voisines. Ce type de réacteur, utilisé dans l'industrie, permet d'obtenir une phase gazeuse homogène mais le dépôt simultané sur les parois provoque une consommation accrue des gaz.

Les mécanismes du procédé CVD sont décrits sur la [figure 1.10](#). Celui-ci se déroule selon les étapes suivantes :

1. transport des **espèces gazeuses initiales** par convection forcée,
2. réaction des espèces gazeuses, en phase homogène, par l'apport de chaleur nécessaire au chauffage du substrat (formation d'**espèces intermédiaires**) et transport convectif vers le substrat,

3. transport diffusif des espèces (activées ou non thermiquement) vers l'interface gaz/solide au travers de la couche limite de diffusion,
4. réaction de dépôt :
  - (a) adsorption des espèces réactives à la surface du dépôt,
  - (b) réaction des molécules adsorbées avec d'autres espèces adsorbées et/ou des espèces initialement présentes dans la phase gazeuse et formation du dépôt solide et de **produits de réaction**,
  - (c) désorption des produits de réaction,
5. évacuation par transport diffusif des produits de réactions et autres espèces présentes en excès à l'interface solide/gaz au travers la couche limite de diffusion,
6. évacuation par convection forcée de la phase gazeuse maturée vers la sortie du réacteur.

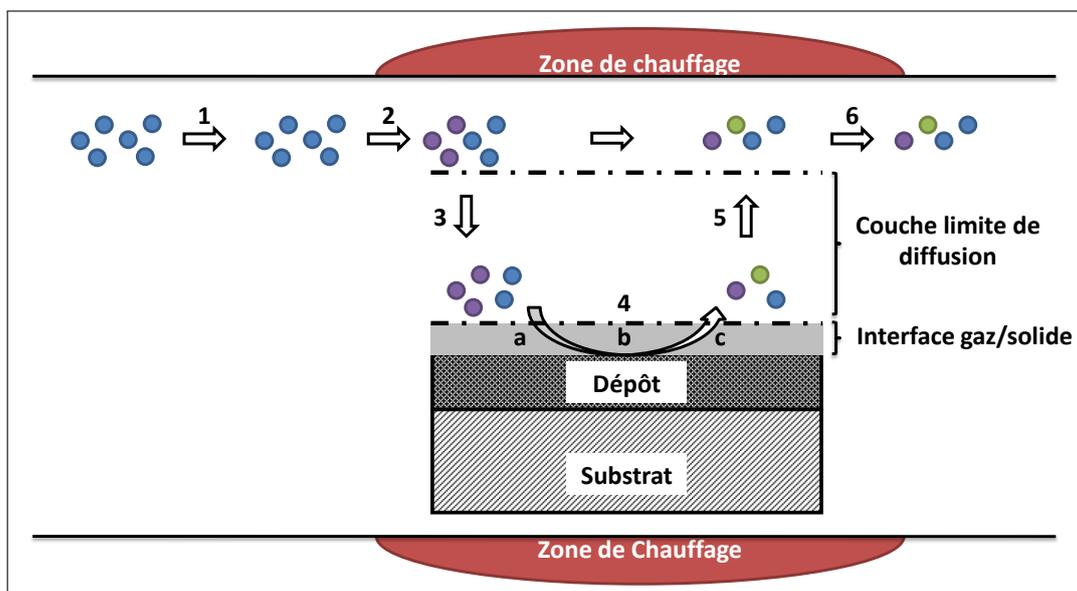


Figure 1.10 – Schéma de principe du processus de dépôt CVD

Les dépôts CVD possèdent des cinétiques constantes dans le temps qui sont dépendantes des différentes étapes présentées sur la [figure 1.10](#). Il existe deux régimes de limitation de la cinétique de dépôt :

- Le **régime diffusionnel** pour lequel le transport des espèces réactives est plus lent que la formation de celles-ci (étapes 1, 3, 5 et 6)
- le **régime chimique** pour lequel les espèces réactives menant au dépôt ne sont pas créées assez rapidement vis-à-vis de leurs transports et de leurs consommations à la surface du dépôt (étapes 2 et 4).

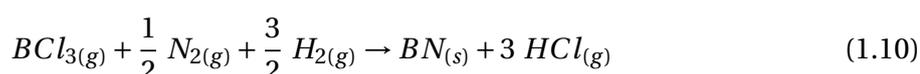
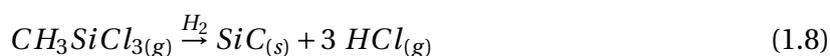
Il est nécessaire de contrôler plusieurs paramètres afin d'améliorer soit la cinétique constante du dépôt, soit la pureté et donc les propriétés du revêtement déposé :

- La **pression** influe sur le libre parcours moyen des molécules en diminuant la probabilité de contact entre celles-ci (basse pression) et donc leurs potentielles réactions en phase homogène (*maturation* plus ou moins bonne de la phase gazeuse). A la surface du dépôt, cette pression va influencer sur le nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption des molécules réactives.

- L'augmentation du **débit** de la phase gazeuse diminue le temps de séjour de celle-ci dans la zone de réaction. Il en diminue la *maturation* en phase homogène en amont du substrat, permet le bon renouvellement de la phase gazeuse et favorise l'évacuation des produits de réaction.
- La **température** améliore l'agitation thermique et donc la probabilité de contact entre les molécules. Ceci a pour conséquence d'améliorer la *maturation* en phase homogène de la phase gazeuse en amont du substrat. De plus, elle permet un meilleur échange entre le substrat et la phase gazeuse.
- Le ratio de gaz vecteur (ou porteur) vis-à-vis du précurseur (**composition** ou **taux de dilution**) et la nature de celui-ci vont jouer sur la *maturation* de la phase gazeuse. Le gaz vecteur peut être neutre (Ar, He, H<sub>2</sub> à basse température ...) ou participer aux réactions (e.g. H<sub>2</sub> réduisant des chlorures).

Le choix des paramètres pré-cités est prépondérant dans la maîtrise du procédé de dépôt. Une basse pression (typiquement < 50 kPa, en LPCVD - Low Pressure Chemical Vapor Deposition -), une basse température (typiquement < 1200°C, en ICVD - Isothermal Chemical Vapor Deposition -) et des débits gazeux élevés vont permettre de se situer dans un régime chimique qui permet un meilleur contrôle de la qualité du revêtement déposé (homogénéité, densité). C'est un régime assez lent qui permet d'adapter le processus à l'infiltration en milieux poreux (invention de la CVI [Christin *et al.*, Sept. 1977]). De nombreuses études ont montré que c'est dans ce régime que les infiltrations et densifications de CMC par CVI sont les plus efficaces [Naslain *et al.*, 1983]. Il permet notamment de revêtir des mèches constituées de plusieurs milliers de fibres de manière homogène avec des carbures du type TiC ou SiC [Fitzer *et al.*, 1973] [Fitzer et Kehr, 1976]. Ce régime permet aux espèces réactives de s'infiltrer préalablement à la fermeture de la porosité de surface du matériau poreux et d'obturer l'accès des gaz au cœur de celui-ci. De nombreux travaux ont été publiés suite à l'invention de ce procédé, notamment sur l'infiltration de SiC, TiC et BN [Naslain *et al.*, 1981] [Hannache *et al.*, 1983] [Hannache *et al.*, 1984] [Naslain et Langlais, 1986] [Naslain *et al.*, 1989]. Au niveau industriel, la CVI a pour inconvénient d'être coûteuse car, en raison de sa lenteur, il faut plusieurs semaines pour obtenir les pièces finales.

Les précurseurs typiquement utilisés pour réaliser les dépôts trouvant leurs applications dans les domaines pré-cités des CMC sont : les hydrocarbures pour les dépôts de pyrocarbone (Équation 1.7), le MTS pour le dépôt de SiC (MéthylTrichloroSilane, Équation 1.8), le tétrachlorure de titane et un hydrocarbure pour les dépôts de TiC (Équation 1.9) et le trichlorure de bore pour les dépôts à base de bore (BN, B<sub>4</sub>C, SiBC : Équation 1.10). Dans les différents cas, un excès d'hydrogène permet de déplacer l'équilibre vers les produits de la réaction. Cependant, les dépôts CVD sont soumis à des conditions telles que l'équilibre thermodynamique ne peut pas être atteint. Les prévisions thermodynamiques ne constituent donc que des indications et des tendances.



Le procédé CVI permet l'obtention de matrices homogènes et à microstructures et compositions parfaitement contrôlées à des températures modérées (900-1100°C) sous pression réduite. La difficulté de ce procédé réside dans la fermeture de la porosité ouverte. En effet, il est nécessaire de contrôler le procédé de manière à ce que la fermeture des porosités se fasse dans le cœur et non prématurément à la surface du matériau. Afin de contrecarrer ces problèmes d'obturation, des usinages peuvent être régulièrement réalisés afin de ré-ouvrir l'accès des gaz au cœur du matériau.

De plus, des variantes de la CVI ont aussi vu le jour pour optimiser la densification des préformes (TG-CVI : Thermal-Gradient-CVI [Goleki *et al.*, 1995] ou F-CVI : Forced-CVI [Vaidyraman *et al.*, 1995] [Probst *et al.*, 1999]). Elles ne sont cependant pas applicables à toutes les géométries. Les matrices obtenues par ce procédé possèdent généralement une porosité ouverte variant de 10 à 15%. Cependant cette méthode reste relativement lente.

Il existe d'autres déclinaisons, utilisées uniquement en laboratoire, telles que la CVI pulsée [Sugiyama et Nakamura, 1987] [Sugiyama et Yamamoto, 1989] [Sugiyama et Kirisu, 1992] [Sakai *et al.*, 1996]. La CVI pulsée est tirée du procédé PCVD (- Pulsed Chemical Vapour Deposition -) qui consiste en une succession d'injection et d'évacuation de gaz avec des périodes plus ou moins courtes de présence des gaz au sein du réacteur [Bryant, 1976].

Le procédé CVI lie les phénomènes de transport d'espèces chimiques et la chimie qui régit le dépôt, que ce soit au sein ou en dehors de la préforme poreuse. Les phénomènes qui interviennent dans ce procédé sont :

- La convection dans le réacteur qui permet le renouvellement des gaz au cours du procédé,
- la diffusion des gaz dans le réacteur jusqu'à la surface externe du substrat poreux,
- les réactions en phase homogène,
- les réactions en phase hétérogène (solide-gaz),
- le transport des gaz au sein des pores : **transport visqueux** ou **diffusion de Knudsen**
- **l'évolution du milieu** poreux et notamment les porosité et tortuosité locales.

Si les quatre premiers phénomènes sont communs en CVD et CVI, en revanche, les deux suivants sont spécifiques à la CVI et sont complexes à mettre en évidence et à étudier (notamment les transports et l'évolution du milieu poreux). Le parallèle entre CVD et CVI est donc difficile à réaliser et de nombreux travaux ont été faits afin de mettre en place des modèles permettant la simulation et la corrélation entre dépôts et infiltrations [van den Brekel *et al.*, 1981] [Chung *et al.*, 1991] [Sotirchos, 1991] [Griffiths et Nilson, 1998]. Ces modèles prennent en compte des conditions uniformes et imposées par des conditions de Dirichlet. [Vignoles *et al.*, 2000] et [Reuge et Vignoles, 2005] ont mis en place un modèle de compréhension des phénomènes induits lors de la CVI de préformes poreuses. Celui-ci est basé sur les échanges et les transports avec et sans milieu poreux. Il permet notamment d'étudier plusieurs effets spécifiques tels que les interactions entre la préforme et le mélange de gaz, l'effet de l'anisotropie de la préforme, la circulation de gaz sans préforme.

L'étude de [Sugiyama et Yamamoto, 1989] montre que l'utilisation de CVI pulsée engendre une fermeture des pores de surface à haute température (formation d'un *seal-coat* à 1050°C, figure 1.11.c) sans pour autant modifier la profondeur infiltrée (figure 1.11.d). Lorsque la température diminue, les pores de surface ne sont pas directement obstrués puisque l'infiltration se produit jusqu'à près de 50-100 µm dans les meilleurs cas (850-950°C). La figure 1.11 indique

qu'il ne se forme pas de *seal-coat* à 850°C en CVI pulsée contrairement à sa concurrente CVI non pulsée.

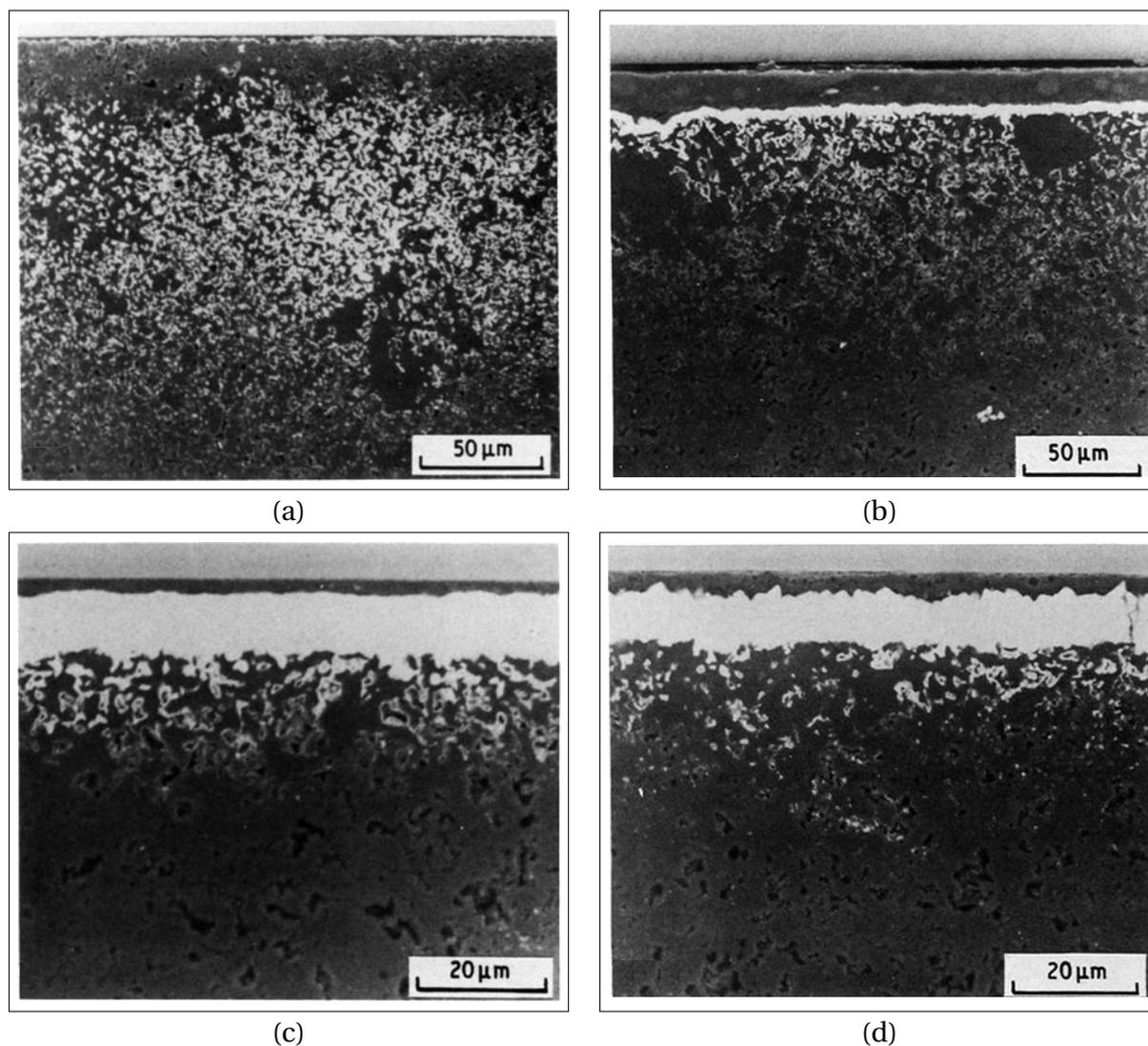


Figure 1.11 – Clichés MEB d'un substrat de carbone poreux infiltré par 3000 pulses de temps de résidence de 2 secondes en CVI pulsée avec du TiN issu du mélange gazeux  $\text{TiCl}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$  à 80 kPa (a et c) comparés à des infiltrations CVI non pulsée de 6000 secondes dans les mêmes conditions de pression, de température et de composition [Sugiyama et Yamamoto, 1989] : (a et b) 850°C ; (c et d) 1050°C

Cette étude met en évidence à la fois l'intérêt possible de l'utilisation de la CVI pulsée pour améliorer l'infiltrabilité mais aussi la possible prépondérance de l'activation de la phase gazeuse par les **réactions en phase homogène**. En effet, à 850°C, la différence entre CVI pulsée et CVI non pulsée pourrait s'expliquer par la réintroduction périodique d'une phase gazeuse renouvelée en précurseur et purgée des sous-produits gazeux dans la porosité de la préforme. Cette différence pourrait être à l'origine de la zone non infiltrée dans les 20-30 premiers micromètres de profondeur sous la surface externe de l'échantillon en CVI pulsée à basse température (figure 1.11.a).

## II.2 Les procédés voie liquide

### *Le procédé PIP : Polymer Impregnation and Pyrolysis*

Le procédé PIP consiste à (i) introduire une résine pré-céramique (précurseurs organométalliques) au sein de la porosité d'une préforme fibreuse dans laquelle une interphase et une éventuelle consolidation ont été réalisées par le procédé CVI. Une fois celle-ci introduite, un cycle thermique adapté est effectué afin (ii) de réticuler la résine et (iii) de pyrolyser celle-ci pour d'obtenir la céramique désirée.

Les méthodes d'imprégnation de la résine au sein de la préforme sont similaires à celles rencontrées pour la fabrication des CMO. Le transfert sous pression de résine (RTM, - Resin Transfert Molding -), l'imprégnation sous vide ou encore le recours à la méthode pré-imprégnée [Sato *et al.*, 1999] peuvent être utilisés et trouvent un avantage important puisque les CMO représentent 90% de la production des composites en volume. Cette méthode peut donc permettre une réduction de coût de production et une industrialisation facilitée.

De nombreux précurseurs organométalliques sont envisageables selon la matrice désirée [Greil, 2000]. Ceci implique diverses possibilités de composition et de nature de la matrice. Parmi ces précurseurs, le plus utilisé pour la réalisation de matrices SiC est le PCS (PolyCarboSilane, Équations 1.11 et 1.12), en raison de son étude et de son utilisation pour la fabrication de fibres de SiC [Yajima *et al.*, 1978]. Cependant, de nombreux travaux ont montré que les propriétés physiques et mécaniques sont inférieures à celles d'une matrice SiC obtenue par CVI qui présente en général une meilleure pureté [Soraru *et al.*, 1990] [Wild et Buhler, 1998] [Kotani *et al.*, 1999] [Sato *et al.*, 1999] [Ziegler *et al.*, 1999].



La pyrolyse de la résine, souvent composée d'espèces oxygénées, engendre la présence de pollution dans la matrice. [Wild et Buhler, 1998] indiquent notamment la présence d'oxygène résiduel lors de la pyrolyse d'une matrice SiC à partir de PMS (PolyMethylSiloxanes). L'oxygène initialement présent dans la résine s'évacue sous forme de gaz (CO, CO<sub>2</sub>) et peut dans certains cas provoquer des oxydations prématurées sur les fibres du renfort. De plus, une pyrolyse basse température peut former des matrices plus ou moins amorphes. Les matrices sont donc réalisées à haute température (> 1700°C). La microstructure formée peut être un mélange de cristallites de SiC- $\alpha$  et de SiC- $\beta$  [Soraru *et al.*, 1990] dans une « matrice » amorphe. La pyrolyse haute température et le rendement céramique de la conversion entre le polymère et la céramique impliquent un retrait (jusqu'à 30% linéaire) pouvant provoquer des contraintes résiduelles dans la matrice ou à l'interface avec les fibres. Ces contraintes peuvent induire une fissuration prématurée/préférentielle de la matrice (figure 1.12.d). Ces différentes pollutions et contraintes jouent sur les propriétés mécaniques du CMC [Dong *et al.*, 2002]. Il est donc nécessaire, dans l'optique de la production de pièces pour les applications hautes températures, de faire un compromis entre coût de production et propriétés finales du composite.

Afin de limiter l'abaissement de propriétés dû à la formation d'espèces oxydantes, de nombreux travaux ont été effectués sur le remplacement de SiC par des matrices Si-N-C [Sato *et al.*, 1999] [Ziegler *et al.*, 1999]. Dans ces études, le carbone est ajouté à la matrice en raison de la faible affinité chimique entre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et le carbone de l'interphase.

Le rendement céramique de la résine, l'évacuation des gaz de réaction (Équations 1.11 et 1.12) et la plus ou moins bonne pénétration dans la préforme implique une formation importante de porosité résiduelle ouverte (figure 1.12.a-c). Afin d'améliorer la densification du matériau, plusieurs cycles successifs de PIP sont parfois nécessaires (jusqu'à 16 cycles [Wild et Buhler, 1998] [Jones *et al.*, 1999]) afin d'obtenir un taux de porosité ouverte similaire à celle d'un CMC obtenu par CVI (10 - 12% de porosité ouverte) [Jones *et al.*, 1999] [Ziegler *et al.*, 1999].

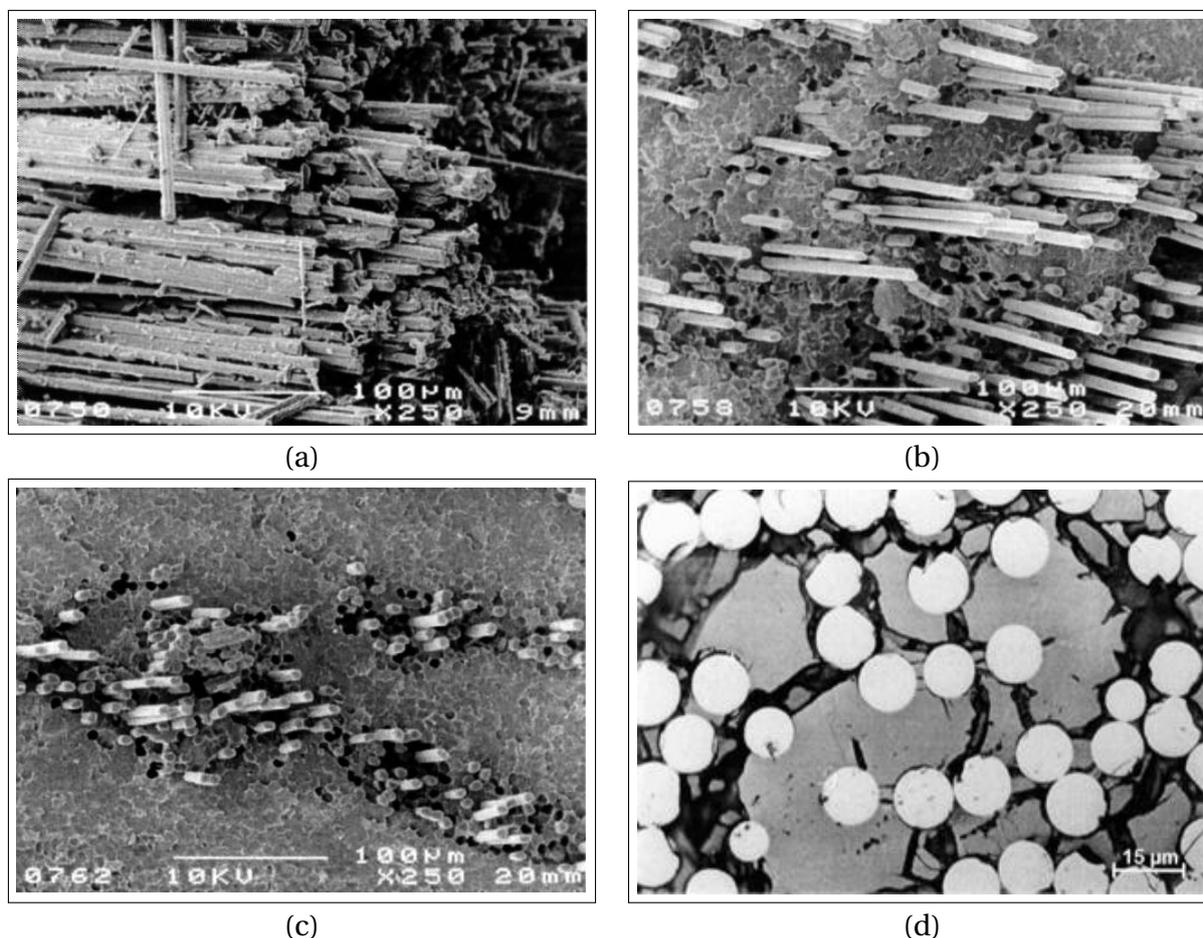


Figure 1.12 – Clichés MEB de faciès de rupture (a-c) d'échantillons  $C_f/SiNC$  obtenus par le procédé PIP [Ziegler *et al.*, 1999] : (a) 3 cycles ; (b) 5 cycles ; (c) 7 cycles et (d) coupe transverse polie d'un échantillon similaire après 5 cycles de PIP

Afin d'améliorer les conditions d'imprégnation, limiter les retraits et améliorer les propriétés mécaniques des composites ainsi élaborés, des imprégnations de poudres, de granulométrie fine, peuvent être réalisées préalablement ou en parallèle à l'introduction de la résine dans la préforme. Ces charges peuvent être constituées de SiC ou  $Si_3N_4$  purs ou avec des additifs inhibiteurs d'oxydation tels que  $B_4C$  [Naslain, 2004] [Zhu *et al.*, 2008]. Leur utilisation augmente la viscosité de la résine et par conséquent diminue l'imprégnabilité de celle-ci dans la préforme. Des charges réactives peuvent être introduites dans la résine avant la réticulation/pyrolyse afin de diminuer le retrait volumique ( $MoSi_2 \rightarrow Mo_2C/SiC$  ou  $TiSi_2 \rightarrow TiC/SiC$  sous atmosphère gazeuse de carbone,  $\sim +50\%$  volumique).  $TiSi_2$  peut aussi, sous atmosphère d'azote, former du  $TiN/Si_3N_4$  dont le gain volumique est d'environ 50% [Greil et Seibold, 1992] [Greil, 1995] [Greil, 1998].

### Le procédé (R)MI : (Reactive) Melt Infiltration

Le procédé d'infiltration par un métal liquide (MI, -Melt Infiltration-) a été utilisé depuis le début des années 90 pour l'élaboration de matériaux visant des applications dans les avions supersoniques (États-Unis) et pour les futures centrales nucléaires au Japon. Les premières utilisations ont notamment été faites par les entreprises *General Electric* [Luthra *et al.*, 1993] et *Norton Ceramics*. Le procédé MI consiste en l'imprégnation de silicium liquide au sein d'une préforme poreuse. Cette préforme est constituée, dans le cas des CMC, des fibres céramiques (généralement SiC), du dépôt d'interphase (PyC ou BN), d'un dépôt de consolidation (SiC) et d'une poudre céramique (généralement SiC). Ces préformes peuvent être obtenues par deux processus distincts : le premier consiste en l'utilisation d'une préforme *Prepreg* obtenue par trempage, bobinage puis tissage des fils enrobés de la résine pré-céramique et le second en l'utilisation de deux étapes : (i) l'imprégnation de poudres céramiques (typiquement SiC et/ou carbone) et (ii) l'imprégnation du métal liquide (figure 1.13). Le procédé prend le nom de RMI (- Reactive MI -) quand le silicium liquide réagit avec du carbone pour former SiC.

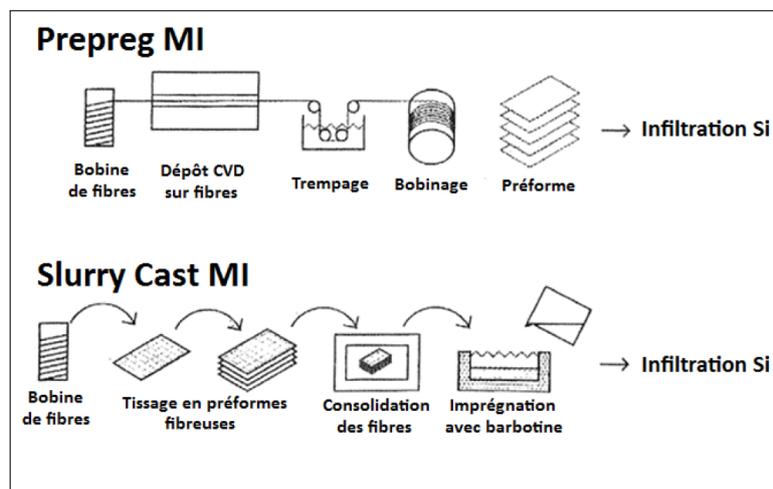


Figure 1.13 – Différents processus de pré-imprégnation par le silicium liquide

Le procédé RMI possède l'avantage d'être plus rapide que la CVI tout en permettant l'obtention de matrice sans porosité ouverte. Il confère ainsi une bonne herméticité à la matrice. Il nécessite cependant des élaborations à haute température (1400-1600°C). C'est pourquoi les fibres utilisées doivent être stables à haute température (Hi-Nicalon S, Tyrano SA, Carbone HM, Sylramic Fiber).

La présence de silicium libre dans la matrice finale, qui la rend moins réfractaire et moins résistante au fluage, nécessite l'utilisation d'étapes supplémentaires (vaporisation sous vide à haute température du silicium, lessivage, utilisation d'alliages métalliques à base de silicium pour l'infiltration permettant de diminuer la température d'infiltration ( $\text{MoSi}_2$ ) [Singh *et Behrendt*, 1995]).

De plus, cette technique implique certaines étapes supplémentaires quant à la bonne imprégnation de la suspension pulvérulente de SiC ou du mélange C-SiC par le silicium liquide. En effet, le SiC présente une couche native de  $\text{SiO}_2$  qui est un frein au procédé. La présence de cette couche affecte fortement la mouillabilité des particules de SiC par le silicium liquide. L'angle de mouillabilité devient supérieur à 90°. Il est donc nécessaire de réaliser une étape de désoxydation sous vide ou atmosphère inerte afin de permettre au silicium liquide de pénétrer efficacement au sein de la préforme. Cette étape a été étudiée de nombreuses fois

sous le terme « désoxydation » [Eustathopoulos *et al.*, 1999]. Si cette étape de désoxydation n'est pas réalisée en préalable à l'imprégnation du silicium liquide, alors une désoxydation se produit à l'aide du front de silicium liquide en formant l'espèce gazeuse SiO. Cependant cette étape engendre un temps d'imprégnation plus important et celle-ci devient moins efficace.

Un autre effet est présent selon qu'il y ait ou non du carbone dans la suspension imprégnée au sein de la préforme. Ce phénomène appelé *choking-off* se matérialise par la fermeture prématurée de la porosité par la conversion volumique importante du carbone en SiC. Cet effet est plus ou moins marqué par la nature du carbone utilisé dans la suspension [Fitzer et Gadow, 1983].

Le procédé (R)MI est donc un procédé qui, s'il présente l'avantage d'être plus rapide que le procédé CVI, nécessite des étapes de préparation qu'il est nécessaire de contrôler afin d'obtenir un CMC de bonne facture dont les propriétés ne sont pas abaissées par une teneur trop élevée en silicium libre, en pores issus du *choking-off* ou une dégradation trop importante des fibres par les hautes températures utilisées pour l'élaboration. Cependant, l'avènement de l'utilisation de fibres de nouvelle génération peut rendre le procédé de plus en plus attractif grâce à l'augmentation de la température de dégradation naturelle des fibres.

### II.3 Les procédés voie solide

Le procédé SI-HP (- Slurry Impregnation and Hot Pressing -), qui consiste en l'imprégnation de préformes unidirectionnelles par des suspensions céramiques suivie de leur compression à chaud, ne permet pas d'élaborer les matrices pour des CMC à renforts multi-directionnels en raison des contraintes appliquées au renfort lors de la compression à chaud. Jusqu'aux années 2000, ce procédé n'était pas considéré comme une voie d'avenir pour l'obtention de CMC en raison des hautes températures et pressions nécessaires pour l'obtention de matrices denses. Les pressions engendrées et le frittage difficile de SiC étaient un frein à son utilisation.

Depuis, des recherches ont montré que l'utilisation d'additifs oxydes ( $Al_2O_3$  et  $Y_2O_3$ ) permet l'obtention d'un eutectique avec  $SiO_2$  à relativement basse température. Ces études, avec l'utilisation de particules nanométriques de SiC ont conduit au développement du procédé NITE (- Nano Infiltration and Transient Eutectics -) permettant une porosité ouverte résiduelle faible avec des propriétés thermo-mécaniques intéressantes. Les freins principaux à son évolution sont la faible teneur en fibres des composites ainsi élaborés, l'impossibilité actuelle d'utiliser des renforts multi-directionnels et la présence d'oxyde au sein de la matrice [Kohyama *et al.*, 2000], [Katoh *et al.*, 2002a] et [Katoh *et al.*, 2002b].

En revanche, l'imprégnation de préformes fibreuses par des suspensions céramiques (SI) est une étape d'imprégnation peu coûteuse et réalisée à température ambiante. C'est un moyen qui, associé avec une autre voie d'élaboration, peut permettre de diminuer les temps de fabrication des CMC.

### II.4 Les différentes voies mixtes d'élaboration

Afin de contrecarrer les inconvénients de chacun des procédés présentés dans le paragraphe précédent, et d'obtenir des compromis dans les propriétés des matériaux CMC, des voies mixtes d'élaboration ont été étudiées. Ces procédés mixtes sont réalisés après une première étape de CVI menant à la formation de l'interphase (PyC ou BN) et d'une pré-consolidation de la préforme à l'aide d'une première couche de SiC d'épaisseur variable.

#### II.4.1 Les voies mixte à tendance liquide majoritaire

De nombreuses études ont été faites sur l'association du procédé PIP (forts retraits volumiques et nécessité de nombreux cycles d'imprégnation/pyrolyse) et du procédé CVI (durées importantes d'élaboration) [Nakano *et al.*, 1998] [Ortona *et al.*, 2000].

[Ortona *et al.*, 2000] ont ainsi travaillé sur l'optimisation du procédé hybride combinant les procédés CVI et PIP. L'élaboration de l'interphase et des premières couches de matrice SiC d'épaisseurs différentes est effectuée par le procédé CVI. Différents nombres de cycles de PIP sont ensuite réalisés afin de densifier le matériau. Cette étude conclut qu'il est préférable de privilégier la CVD en fin d'élaboration et de se limiter à quelques dizaine nanomètres de matrice CVI en début d'élaboration afin de conserver une bonne imprégnabilité de la préforme pour les premiers cycles de PIP.

Une autre voie d'étude est l'imprégnation de suspensions céramiques au sein des préformes puis l'utilisation du procédé RMI afin de combler la porosité mais aussi de créer une réaction générant des matériaux apportant de nouvelles caractéristiques intéressantes au matériau. Dans ce cadre, [Eberling-Fux, 2006] a élaboré des préformes imprégnées de suspensions de TiC-B<sub>4</sub>C ou de SiC-B<sub>4</sub>C qu'il a ensuite infiltrées par RMI de silicium ou de titane afin d'obtenir des matrices à base de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-SiC-TiC-TiB<sub>2</sub> sur renfort fibreux carbonés et fibres SiC. Ce procédé permet notamment de limiter la quantité de silicium libre et d'obtenir des CMC aux propriétés différentes par l'apport de nouveaux matériaux (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et TiB<sub>2</sub> peuvent notamment apporter des propriétés mécaniques et respectivement de tenue à l'oxydation intéressantes vis-à-vis du SiC).

[Magnant, 2010] a également utilisé des procédés mixtes d'élaboration par l'association des procédés CVI/SI (- Slurry Impregnation -) avec le procédé SPS (- Frittage Flash -) ou RMI afin de réaliser des matrices respectivement de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiB<sub>2</sub> et B<sub>4</sub>C/SiC sur fibres de carbone et/ou SiC.

De nombreux travaux ont été faits sur l'association des procédés SI et PIP. Le procédé SI est initialement utilisé afin de combler rapidement la porosité par un procédé rapide et peu onéreux [Nannetti *et al.*, 2004]. Les points bloquants de cette méthode sont généralement l'augmentation importante de la viscosité de la résine pré-céramique qui est introduite au cœur de la préforme simultanément à la suspension. La charge de poudre introduite est donc très faible afin de conserver une bonne imprégnabilité. Des recherches récentes ont montré cependant la possibilité d'amélioration de ce procédé par l'utilisation de moules amovibles [Lee *et al.*, 2007].

Par ailleurs, l'imprégnation non simultanée de la suspension et de la résine pré-céramique peuvent améliorer le procédé [Li *et al.*, 2009]. Cette étude présente la réalisation de composites C/ZrC-SiC par l'utilisation d'un procédé hybride combinant l'utilisation du procédé CVI pour la réalisation de l'interphase et d'une première couche de matrice SiC de consolidation, l'imprégnation ou non par des suspensions aqueuses de SiC, ou de ZrC-SiC, puis la réalisation de cycles de PIP, avec ou sans charges de ZrC, pour la densification finale. Par l'utilisation du procédé CVI/SI/PIP avec l'ajout de suspensions aqueuses, ils ont mis en évidence une amélioration des propriétés mécaniques (résistance en flexion et dureté) du composite.

[LeBer *et al.*, 2010a] et [LeBer *et al.*, 2010b] sont des études concernant l'élaboration des matrices monolithiques par l'association de la voie PIP avec l'utilisation de charges actives

durant la pyrolyse. En effet, la charge de  $\text{TiSi}_2$  est nitrurée sous flux d'azote à 1000-1300°C et mène à la formation de  $\text{TiN}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Si actuellement, l'utilisation du procédé CVI est indispensable notamment pour la réalisation de l'interphase et d'une pré-consolidation plus ou moins épaisse, de nombreuses recherches visent à remplacer ce procédé lent. Son utilisation seule aboutit une porosité finale de l'ordre de 10-15% et nécessite de nombreux cycles de réusinage afin de réouvrir l'accès des gaz au cœur des préformes à densifier. L'outillage (conformateur) et l'utilisation de gaz corrosif engendrent des coûts de production qui, par le biais de voies mixtes d'élaboration, peuvent être diminués.

#### II.4.2 Les voies associées à la CVI

Il a été rapporté de nombreuses études de voies mixtes combinant des voies liquides et solides sans pour autant négliger le procédé CVI pour terminer la densification. Cependant celui-ci est généralement minoritaire car il engendre de forts temps d'élaboration malgré les propriétés très intéressantes (pureté et microstructure fine) qu'il permet d'obtenir.

Des études ont été réalisées sur la combinaison de la voie solide (SI) avec une voie gazeuse à tendance importante. Ces procédés consistent en un fractionnement de la porosité de grande taille des préformes utilisées par le procédé SI suivi d'une infiltration/densification par le procédé CVI et ses dérivées.

La CVI pulsée est utilisée dans de nombreuses études en raison du renouvellement périodique des gaz dans le réacteur [Sugiyama et Ohzawa, 1988] [Itoh *et al.*, 1992] [Ohzawa *et al.*, 1997] [Tai et Chen, 2001]. Celui-ci permet notamment d'obtenir moins de gradient de microstructure au sein de la préforme en raison de l'accès d'un gaz plus proche de sa composition initiale au sein de porosité même de petites tailles du cœur de la préforme. Dans ces études, l'utilisation de résine phénolique permet, avant densification, d'obtenir des grains liés. Ainsi, le procédé CVI n'est présent que pour combler les porosités présentes et améliorer la densité dans les zones imprégnées. Les résultats de ces études montrent une infiltration jusqu'au cœur. La porosité dans les préformes est initialement de 30% et diminue par le procédé CVI jusqu'à des valeurs inférieures à 10%. Cette diminution de porosité s'associe à une amélioration des propriétés mécaniques des composites ainsi élaborés vis-à-vis de leurs concurrents élaborés exclusivement par CVI. Ces études montrent des temps d'élaboration similaires à ceux obtenus par le procédé F-CVI (- Forced CVI -, 40-60h) et permet des gains importants de temps de production puisqu'il faut plusieurs semaines pour obtenir de tels composites par CVI.

Un second intérêt à l'utilisation de ce procédé mixte est l'introduction de charges ayant un effet complémentaire à celui du dépôt CVI ( $\text{SiC}$  ou  $\text{PyC}$ ). Ces charges permettent d'améliorer les propriétés mécaniques par l'apport de matériaux ultra-réfractaires tels que  $\text{ZrB}_2/\text{SiC}$  [Tang *et al.*, 2006] [Tang *et al.*, 2007b] [Tang *et al.*, 2007a] ou de limiter les pertes de propriétés mécaniques durant l'oxydation par l'apport de  $\text{SiB}_4$  [Tong *et al.*, 2008]. Ces inclusions permettent de fonctionnaliser la matrice par rapport à des composites ex-CVI classiques ne contenant que des matrices  $\text{SiC}$  ou carbone.

Les poudres utilisées dans ces études sont de quelques micromètres (1-7  $\mu\text{m}$ ). Elles permettent des tailles de pores assez importantes afin que le procédé CVI ne ferme pas trop rapidement la porosité de périphérie des préformes et puisse intervenir jusqu'au cœur. Les

cinétiques linéaires du procédé CVI et la baisse de teneur en espèces réactives durant l'infiltration ne peuvent cependant empêcher des gradients plus ou moins importants selon la température d'infiltration entre le cœur et la périphérie des préformes. Dans certains cas, des *seal-coat* sont observés en surface de préforme.

### III Infiltrations réactives « concurrentes » en phase gazeuse

Une alternative intéressante aux différentes voies présentées précédemment est l'utilisation d'une voie gazeuse « réactive » permettant par la réaction de la phase gazeuse avec la phase solide, d'obtenir des matériaux possédant des gradients d'infiltration moins marqués.

#### III.1 Nitruration par voie gazeuse

Le procédé RBN (- Reaction-Bonded Nitrides -) consiste en une réaction solide-gaz entre des particules métalliques (silicium, titane) et l'azote en vue de l'obtention de nitrures tels que  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{TiN}$ . Ces procédés visent à l'obtention de CMC denses contenant des structures fibreuses multidirectionnelles avec de forts taux de fibres. Ces objectifs ne sont pas atteignables par des procédés communément utilisés pour l'obtention des mêmes matériaux (compression à chaud, frittage). De plus, ce procédé permet une nette diminution de la température d'élaboration vis-à-vis des autres techniques. Il permet également d'éviter l'utilisation d'ajouts de frittage qui diminuent la pureté et influent sur les propriétés intrinsèques du matériau. Cependant, les matériaux obtenus par cette technique sont bien plus poreux en raison du faible changement global de volume par la réaction. Il ne se produit pas de retrait, ce qui permet l'utilisation de ce procédé sur des préformes fibreuses multidirectionnelles sans générer d'endommagement.

[Ziegler *et al.*, 1987] font notamment une revue comparative sur l'obtention de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par nitruration de poudres de silicium sous flux d'azote avec les propriétés des matériaux denses obtenus par les autres techniques (frittage et compression à chaud). De tels matériaux possèdent après nitruration une porosité résiduelle de 12 à 30%. La morphologie de la poudre de départ joue sur le degré de conversion du silicium en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . En effet, plus la taille des grains est faible, plus la surface spécifique augmente et plus la conversion de la poudre de départ est importante. La forte porosité résiduelle et le réseau poreux obtenu par ce procédé n'en font donc pas un candidat assez intéressant au remplacement des céramiques obtenues par les autres techniques.

[Li *et al.*, 2000] ont obtenu des matrices monolithiques de  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  par nitruration à 1350°C de mélanges de poudres pré-frittés de Si-SiC sous flux d'azote. Ces travaux montrent que l'ajout de SiC dans le mélange de poudre améliore la nitruration du silicium car la poudre de SiC joue favorablement sur le chemin de diffusion et limite l'effet exothermique de la réaction de nitruration. La porosité résiduelle des matériaux obtenus reste cependant de l'ordre de 10%. L'ajout des particules de SiC permet malgré tout une augmentation des propriétés mécaniques.

[Pivkina *et al.*, 1996] ont étudié la nitruration de poudres de titane (spécialement conçues pour améliorer la surface spécifique et la réactivité chimique) par un flux d'azote à des températures n'excédant pas 1000°C. Ils ont pour cela réalisé des nitrurations de poudres compactées et non compactées. Cette étude montre que la taille des grains joue sur le taux de conversion pouvant atteindre 90% pour des poudres de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre à 70% pour

celle de 200  $\mu\text{m}$ . Lorsque les poudres sont compactées, la conversion semble limitée à 80%. Il semble néanmoins que dans le cas de poudres compactées les poudres les plus fines (1  $\mu\text{m}$ ) ne permettent pas d'obtenir une conversion en TiN supérieure à celle observée pour des poudres de taille intermédiaire (15  $\mu\text{m}$ ). Cette étude montre aussi que l'utilisation de poudres dont la surface spécifique est supérieure, pour des tailles équivalentes, permet une meilleure conversion. La conversion des poudres de titane ne comble pas la porosité initiale du matériau et permet ainsi une conversion dans l'ensemble du réseau poreux sans diminution de la perméabilité de celui-ci.

Les nitrations obtenues dans ces conditions permettent l'obtention de matériaux purs à plus basses températures que celles utilisées classiquement pour les autres méthodes de fabrication de ces céramiques ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  et TiN). Cependant, la conversion quasi-totale de la poudre initiale par ce procédé ne permet pas, ou peu, de comblement de la porosité initiale engendrant de fortes porosités résiduelles. Ces fortes porosités résiduelles diminuent la tenue à l'oxydation de tels matériaux vis-à-vis de leurs formes plus denses obtenues par frittage ou compression à chaud. Il est nécessaire, en raison du faible comblement de porosité par ce procédé, d'avoir une bonne maîtrise de la porosité initiale (taille et teneur). La conversion quasi-isochore permet ainsi de conserver une porosité finale de structure proche de l'initiale. Il est donc nécessaire, préalablement au procédé de nitruration, d'obtenir des préformes dont la porosité limite fortement l'accès d'atmosphères oxydantes tout en conservant un accès suffisant de l'azote.

Une autre solution pourrait être l'utilisation d'un procédé fermant l'accès des gaz oxydants par une étape finale de CVI.

### III.2 L'infiltration de vapeur réactive - RVI

Le procédé RVI (- Reactive Vapor Infiltration -) a été inventé dans les années 90 pour combler le manque de pureté des CMC à matrice  $\text{MoSi}_2$  élaborés par CVI. Des calculs thermodynamiques montrent qu'il est théoriquement possible, avec différents mélanges de précurseurs ( $\text{MoCl}_5\text{-SiCl}_4$ ;  $\text{MoCl}_5\text{-SiH}_4$ ;  $\text{MoF}_6\text{-SiH}_4$ ), d'obtenir des dépôts/infiltrations de  $\text{MoSi}_2$  purs. Ces élaborations sont dépendantes de la teneur relative des différents précurseurs. Cependant, expérimentalement, la formation de la phase  $\text{MoSi}_2$  n'est pas consécutive à l'infiltration de ces mélanges gazeux. Ils permettent le co-dépôt de Mo et Si qui par la suite réagissent par une réaction solide-solide pour former  $\text{MoSi}_2$ . Cette difficulté engendre la formation de  $\text{MoSi}_2$  pollué par la présence de silicium libre (réduisant la température d'utilisation possible du composite) ou de molybdène libre (diminuant la résistance globale du composite à l'oxydation).

Afin d'améliorer la pureté des matrices de  $\text{MoSi}_2$ , deux procédés ont été étudiés. Le premier, RPS (- Reactive Powder Sintering -), permet l'obtention de SiC et  $\text{MoSi}_2$  purs par le mélange et la compression à chaud de poudre de carbone, silicium et molybdène dans des stœchiométries définies [Patibandla *et al.*, 1994]. Cependant, les composites obtenus sont très fragiles et les renforts utilisables sont unidirectionnels ou constitués de faibles fractions volumiques de fibres courtes. Le second est une adaptation du procédé CVI par l'utilisation d'une phase vapeur ne contenant que le silicium ( $\text{SiCl}_4$ ) à des températures supérieures à 1100°C, il s'agit du procédé RVI [Patibandla et Hillig, 1993].

Ce procédé RVI permet de déposer en faible quantité le silicium, qui est issu de la réduction par l'hydrogène de  $\text{SiCl}_4$ , sur les particules de molybdène présentes dans des crus compactés

de porosité initiale de 44%. Ce silicium diffuse ensuite au travers des couches de  $\text{MoSi}_2$  formées par le procédé pour perpétuer la réaction. Cette diffusion permet une progression parabolique en fonction du temps du front d'infiltration au sein du cru. Cette progression parabolique est synonyme d'une diffusion de silicium en phase solide à longue distance, i.e. grande par rapport à la taille initiale des particules de poudre, depuis la périphérie vers le cœur du cru afin de perpétuer la réaction dans les zones profondes.

La granulométrie de la poudre de molybdène utilisée n'est pas indiquée mais est supérieure au micromètre selon les micrographies présentées (figure 1.14). Les crus compacts initialement utilisés montrent des liaisons entre particules (figure 1.14.a) avant même la conversion par le procédé RVI. Ces crus sont infiltrés pendant des durées variant de 2 à 72 heures. Ces durées d'infiltration ne permettent pas une conversion de la poudre dans l'ensemble de l'épaisseur des échantillons (1,2 à 1,5 mm). Les vitesses de conversion mesurées sont cependant de l'ordre de  $20 \mu\text{m}/\text{heure}$  contre des vitesses de comblement inférieures à  $10 \mu\text{m}/\text{heure}$  pour le procédé CVI de  $\text{MoSi}_2$  [Patibandla *et al.*, 1994]. Les analyses des coupes de ces crus montrent la présence de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  formant une zone de conversion intermédiaire progressant en cours de RVI entre les zones encore non converties de molybdène et les zones totalement converties en  $\text{MoSi}_2$ .

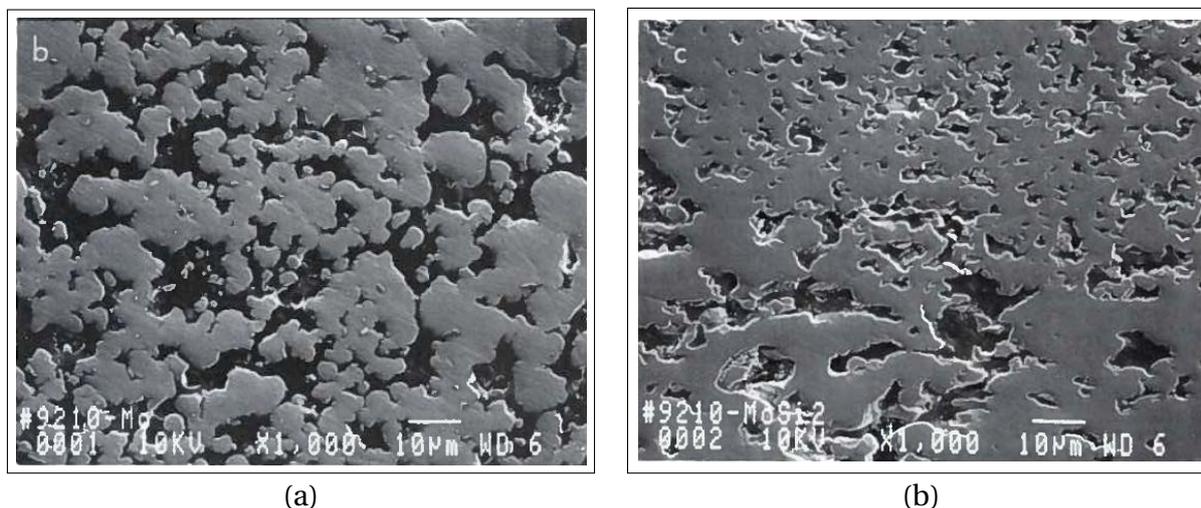


Figure 1.14 – Clichés MEB des zones compactes de poudres dans les crus compacts de poudres de molybdène : (a) zone sans réaction de conversion par le procédé RVI ; (b) zone convertie en  $\text{MoSi}_2$  par le procédé RVI [Patibandla et Hillig, 1993]

Les études faites sur des préformes fibreuses (Nicalon<sup>®</sup>) contenant 10% volumique de fibres montrent une bonne adhésion des fibres avec la matrice de  $\text{MoSi}_2$  obtenue par le procédé RVI en raison d'une réaction chimique en surface des fibres.

[Watari *et al.*, 1999] ont étudié la conversion de poudres d'alumine par le procédé RVI. Les vapeurs sont créées à partir d'une poudre de magnésium chauffée au delà de sa température de fusion ( $650^\circ\text{C}$ ) et transportées au sein de compacts d'alumine par l'intermédiaire d'un flux d'azote.

Les effets de la granulométrie et de la température d'infiltration ont été étudiés lors de cette étude. Les échantillons sont réalisés à partir de poudres commerciales d'alumine de 3 granulométries : 0,59 ; 1,23 et 5,7  $\mu\text{m}$ . Ces poudres sont compactées sous la forme de pastilles de 10 mm de diamètre et 3-4 mm d'épaisseur et sont ensuite infiltrées durant 4 heures à des températures de 800 à  $1000^\circ\text{C}$ .

Les pastilles contenant les poudres de petite taille sont converties de manière plus efficace sur une distance de 60  $\mu\text{m}$ . Les tailles de grains supérieures permettent une infiltration/conversion à plus longue distance (100  $\mu\text{m}$  pour les poudres intermédiaires et plus de 300  $\mu\text{m}$  converti de manière homogène pour les plus grosses). Lors des conversions suffisantes de la poudre, des phases telles que MgO et AlN, non désirées pour l'étude, apparaissent au-dessus des couches de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  qui enrobent les particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Cette étude montre que les effets de la taille des poudres et des surfaces spécifiques de celles-ci ne sont pas négligeables en vue d'une meilleure conversion chimique de la poudre.

La porosité générée par les poudres de faible granulométrie initiale est fine. La forte conversion des zones périphériques des crus par la RVI permet de combler suffisamment la porosité fine de la périphérie des crus (figure 1.15.a). Ce comblement ne permet pas de perpétuer l'accès des gaz en cœur de préforme et ne permet aucune réaction de conversion de la poudre dans ces zones. La conversion nulle de la poudre ne permet par la coalescence des particules par les revêtements générés par la réaction. En revanche, la diffusion en phase solide éventuelle et l'accumulation plus durable des gaz en périphérie des crus permet d'expliquer l'obtention des phases non initialement désirées (MgO et AlN). Les gaz, n'ayant plus accès au cœur, perpétuent les réactions en périphérie.

La porosité générée par l'utilisation de poudres de granulométrie initiale plus élevée est assez grossière. Le procédé RVI ne permet pas la fermeture de cette porosité (figure 1.15.b). L'accès des gaz est ainsi perpétué et permet la conversion de la poudre initiale à plus longue distance. Cet accès prolongé des gaz à cœur des crus permet des coalescences des particules de la poudre par les revêtements générés localement. Les gaz ayant un accès suffisant au cœur de la préforme, ne réagissent pas préférentiellement en périphérie des crus. Ceci explique la non obtention des phases telles MgO et AlN.

Ces différences importantes, induites par les différentes granulométries initiales, expliquent les tenues mécaniques observées pour les différentes morphologies d'échantillons. Les échantillons de faible granulométrie initiale possèdent une mauvaise tenue mécanique globale malgré une bonne tenue mécanique des zones converties sur de faibles distances. Au contraire, les échantillons ne sont pas friables pour les granulométries initiales fortes malgré une porosité résiduelle importante même en périphérie des crus.

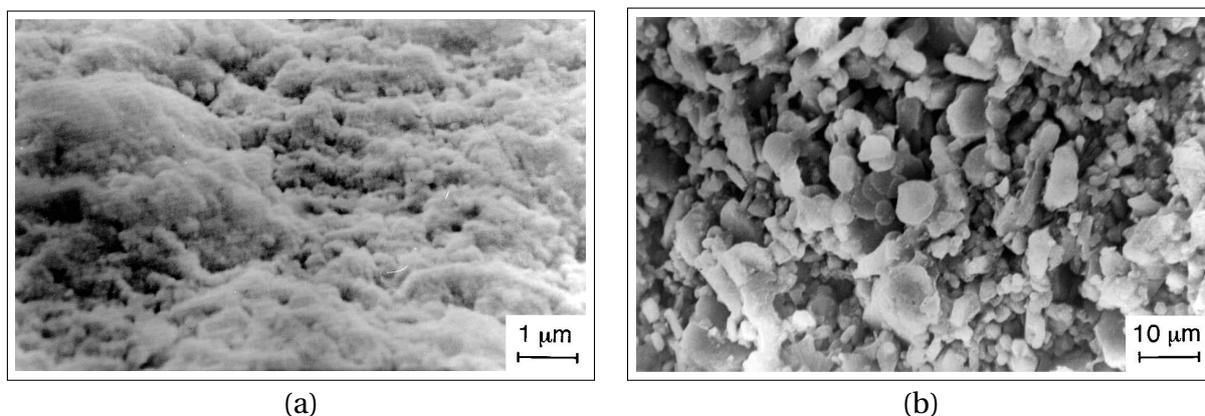


Figure 1.15 – Clichés de surface des échantillons après RVI : granulométrie initiale de (a) 0,59  $\mu\text{m}$  ; (b) 5,7  $\mu\text{m}$

[Yang *et al.*, 2013] ont réalisé des composites à matrice  $\text{C}_{\text{diamant}}/\text{SiC}$  par l'infiltration forcée du silicium pur sous forme de vapeur dans un réseau de porosité. Ce silicium est issu d'une

poudre chauffée à 1600°C placée dans un creuset en graphite en dessous de la préforme à infiltrer.

Les préformes infiltrées sont constituées de particules de  $C_{\text{diamant}}$  (de granulométrie initiale 50-60  $\mu\text{m}$ ), de Si et de graphite liées par une résine phénolique pyrolysée à 1100°C préalablement à l'infiltration de la vapeur de silicium. Les résultats montrent que l'infiltration du silicium sous la forme de vapeur permet une réaction plus douce sur les particules de  $C_{\text{diamant}}$ . En effet, les particules de diamant semblent peu affectées par la réaction et seules les petites particules ainsi que le carbone issu du graphite et de la résine pyrolysée sont converties en SiC.

L'absence de graphite dans les échantillons après l'infiltration indique que le procédé permet une conversion totale des particules de graphite et de la résine pyrolysée durant l'infiltration. Les deux voies d'apport du silicium libre dans les préformes sont (i) les particules solides préalablement introduites et (ii) le silicium initialement sous forme de vapeur qui est introduit durant la RVI. Lorsque le silicium est introduit en grande quantité par la voie (i), la teneur résiduelle en silicium après infiltration est importante, voire supérieure, à la teneur initiale dans certaines conditions de RVI. Ceci implique une réaction insuffisante du silicium avec le carbone des particules de  $C_{\text{diamant}}$ .

Par l'intermédiaire de ce procédé, différents mécanismes entrent en jeu comme la réaction solide-solide des particules de silicium initialement présentes dans la préforme avec le graphite et la résine, l'infiltration/réaction de la vapeur de silicium avec le carbone graphitique ou la conversion limitée du diamant par cette vapeur de silicium.

Les matériaux obtenus possèdent ainsi une porosité résiduelle de l'ordre de 30% avec de meilleures propriétés thermiques vis-à-vis de ses concurrents RMI contenant de plus grosses quantités de silicium libre et des microstructures plus hétérogènes.

Dans les différents cas présentés dans ce paragraphe, les procédés sont effectués dans des réseaux de porosité fine mais qui sont liés soit par une résine phénolique pyrolysée [Yang *et al.*, 2013], soit par l'application de conditions de pression et de température permettant un début de lien entre les particules [Patibandla et Hillig, 1993] avant l'application du procédé RVI. Seule l'étude de [Watari *et al.*, 1999] est réalisée dans un réseau poreux non lié.

Dans ces conditions, il est difficile de connaître la propension du procédé, par la conversion de la poudre initiale, à réaliser des liaisons supplémentaires entre les particules. L'étude de [Watari *et al.*, 1999] indique cependant de bonnes liaisons entre les particules de petites tailles malgré une conversion à très courte distance par rapport à la périphérie des compacts.

Les études réalisées sur les matériaux issus de ce procédé sont globalement focalisées sur la conversion des particules ou du substrat (résine) et sur l'impact de la granulométrie initiale des poudres utilisées.

### III.3 Infiltration/Réaction d'espèces réactives au sein de préformes de carbone biomorphiques - CVI-R

Les matériaux biomorphiques sont des candidats à plusieurs applications du fait de leurs structures poreuses complexes. En effet, selon la matière première utilisée (cellulose, bois, papiers, etc.), le réseaux de porosité peut être constitué des pores de différentes tailles. La figure 1.16 illustre différentes structures poreuses possibles. La (R)MI, la CVI ou les infiltrations de type RVI de silicium ou titane sont des moyens utilisés pour réaliser ces matériaux. Par

ailleurs, l'infiltration de silicium peut se faire par l'intermédiaire de SiO gazeux ou par voie sol-gel suivie d'une réaction avec le carbone des préformes.

Préalablement à l'infiltration menant à la formation du carbure souhaité (SiC ou TiC), les matières premières sont pyrolysées sous atmosphère inerte en vue de la formation de gabarits en carbone ( $C_b$ -template). Ces pyrolyses sont réalisées à des températures supérieures à 800°C pour obtenir une carbonisation complète des préformes.

Le procédé RMI permet une bonne conversion du carbone avec cependant une présence importante de silicium résiduel dans les pores de petites tailles (jusqu'à 50  $\mu\text{m}$ ). La teneur en silicium libre s'élève à 50% dans ces échantillons et les grains de SiC obtenus peuvent atteindre une taille de 20  $\mu\text{m}$ . Les procédés CVI (MTS [Streitwieser *et al.*, 2005]) et RVI (vapeurs de silicium) permettent l'obtention de préformes de porosité maîtrisée ne contenant pas de silicium libre et avec des grains de SiC- $\beta$  de tailles submicroniques. L'utilisation du procédé RVI par l'infiltration de vapeur de titane à 1600°C n'est cependant pas une voie satisfaisante en raison de la formation de couches de TiC d'une centaine de micromètres d'épaisseur fermant la porosité et ne permettant pas l'obtention d'une conversion satisfaisante du carbone. C'est pour cette raison que la voie CVI-R a été étudiée pour des températures plus modérées ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) [Sieber *et al.*, 2004] [Streitwieser, 2004] [Popovska *et al.*, 2005]. Ce procédé a été adapté par la suite à l'infiltration menant à la formation de SiC par  $\text{SiCl}_4$  [Yang *et al.*, 2009].

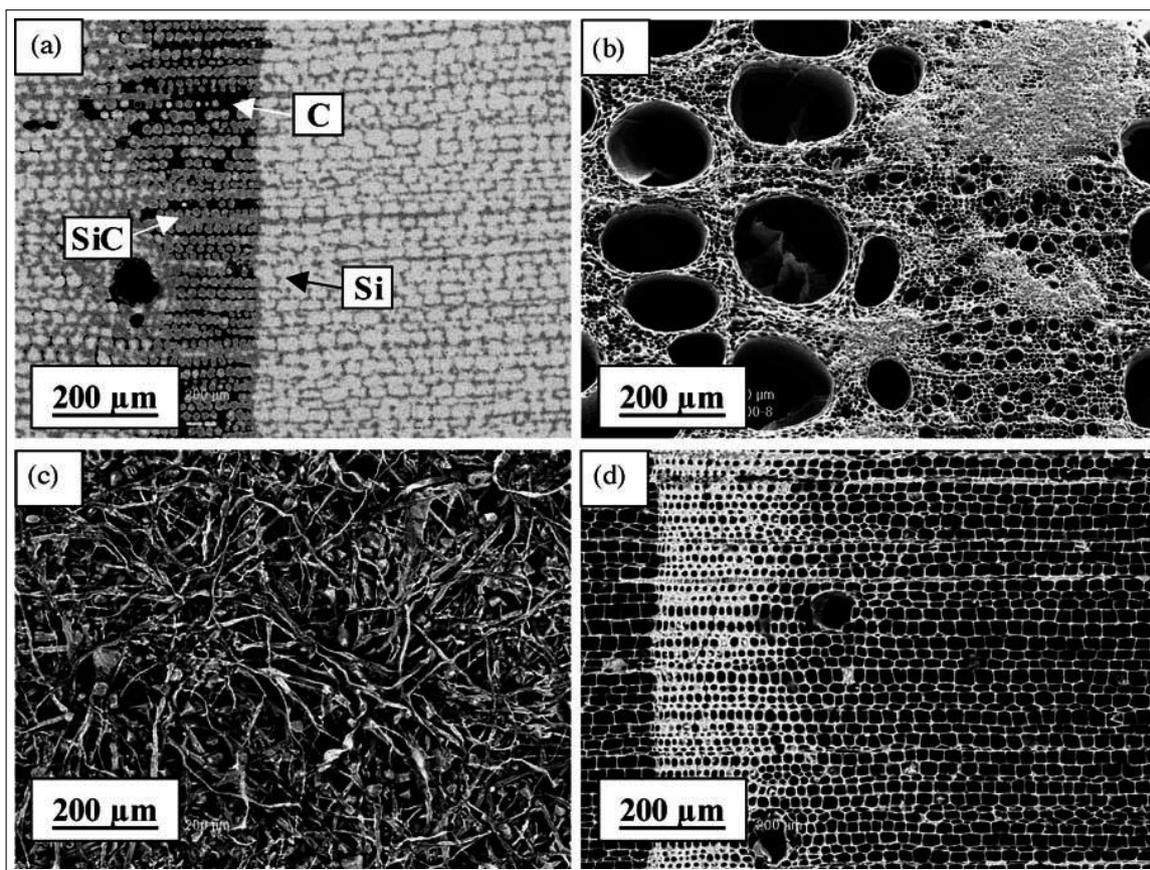


Figure 1.16 – Clichés MEB de préformes de SiC ou de TiC biomorphiques dérivées de bois ou de papiers pyrolysés sous atmosphère inerte et infiltrées par voie liquide ou gazeuse : (a) RMI de silicium à 1550°C au sein de bois de pin préalablement converti en carbone ; (b) Infiltration gazeuse de SiO à 1600°C dans du bois de chêne préalablement converti en carbone ; (c) Fibre de cellulose préalablement convertie en carbone et infiltrée à 1400°C par du silicium ; (d) CVI-R de  $\text{TiCl}_4$  gazeux à 1250°C au sein de bois de pin préalablement converti en carbone [Sieber, 2005]

Dans de nombreux cas, l'effet souhaité par la première étape d'infiltration est l'obtention de couche métalliques d'épaisseurs variables autour des fibres. La seconde étape est la conversion de cette couche par une réaction solide-solide avec le carbone du substrat. Cette étape est généralement effectuée simultanément à l'infiltration. Cependant, dans certains cas, un traitement est réalisé par la suite pour favoriser cette réaction (traitement thermique) ou pour créer une nouvelle phase (oxydation de couches de carbures [Popovska *et al.*, 2005] ou conversion en nitrure [Ghanem *et al.*, 2007]). Dans ces cas là, l'appellation CVI-R se comprend par une première étape d'infiltration (CVI) suivie de la seconde étape de réaction (R).

[Popovska *et al.*, 2005] ont testé deux voies d'élaboration des préformes à base de TiC : (i) la CVI-R consistant en l'infiltration d'un mélange  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$  au sein des préformes de carbone, (ii) la CVI classique consistant en l'infiltration de  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ .

La première voie, en l'absence de carbone dans la phase gazeuse, va permettre une conversion du carbone solide de la préforme pour former des couches de TiC n'excédant cependant pas des épaisseurs de  $5\ \mu\text{m}$ . Cette conversion n'est pas suffisante à une bonne consolidation des préformes poreuses en raison de cinétique de dépôt trop faible. Ces cinétiques trop faibles sont dues à la faible diffusion en phase solide des espèces réactives (carbone et titane). Les morphologies très poreuses des échantillons biomorphiques alliées à ces faibles cinétiques locales de croissance du TiC expliquent une mauvaise résistance mécanique des matériaux finaux.

La seconde voie, par l'ajout d'une source de carbone au sein de la phase gazeuse, permet des cinétiques de croissance de couches de TiC supérieures. En revanche, la consommation du carbone de la préforme est fortement diminuée. Les couches de TiC ainsi formées peuvent atteindre des épaisseurs jusqu'à  $10\ \mu\text{m}$ .

L'objectif de cette étude est l'obtention de préformes poreuses de  $\text{TiO}_2$  par une étape finale d'oxydation permettant la conversion du TiC et la consommation du carbone résiduel. C'est pourquoi, dans l'objectif d'obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques convenables, il est intéressant d'obtenir des couches épaisses de TiC avec une forte consommation du carbone. Dans cette optique, les deux voies sont utilisées successivement afin de diminuer le réseau poreux final créé par la consommation du carbone.

[Yang *et al.*, 2009] ont, par la même procédure que précédemment, infiltré des préformes avec des mélanges  $\text{SiCl}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$  contenant plus ou moins de  $\text{CH}_4$  (ratios  $\text{CH}_4/\text{SiCl}_4$  de 0 ; 0,25 ; 1 ou 2) à  $1200^\circ\text{C}$ . Dès lors que la teneur en hydrocarbure dans la phase gazeuse est initialement nulle, une conversion totale du carbone est observée. La conversion et le gain volumique induit génèrent des fissurations importantes au sein des réseaux fibreux contenant des pores initiaux de petites tailles. Ces fissures peuvent aussi être générées par les différences importantes de coefficients de dilatation thermique entre le carbone de la préforme et le SiC ainsi déposé. C'est par l'intermédiaire de cette fissuration que la réaction peut se perpétuer dans l'ensemble de ce réseau fibreux et permet une conversion totale du carbone.

Cette conversion importante du carbone en SiC ne permet cependant pas ou peu de formation de liens entre les fibres du réseau. C'est seulement par l'ajout de l'hydrocarbure que ceux-ci deviennent importants. En revanche, la forte croissance du SiC dans ces conditions bloque rapidement la diffusion gazeuse au sein du réseau fibreux. La fermeture prématurée de l'accès des gaz au cœur de ces réseaux fibreux empêche la conversion du carbone en SiC

de se poursuivre. Dans le cas d'un ratio  $\text{CH}_4/\text{SiCl}_4$  de 0,25, la fermeture prématurée est assez tardive pour qu'une conversion satisfaisante du carbone puisse se réaliser.

Ainsi, il existe une compétition entre la bonne conversion du carbone en SiC et la bonne consolidation du réseau poreux puisqu'avec une teneur intermédiaire en hydrocarbure (ratio  $\text{CH}_4/\text{SiCl}_4$  de 0,25), les propriétés mécaniques sont meilleures que lorsque cette teneur est supérieure.

[Ghanem *et al.*, 2007] ont utilisé le principe de CVI-R pour effectuer l'infiltration de silicium libre autour des fibres de carbone de la préforme. Au cours d'une première étape, le dépôt est effectué avec le mélange  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ . Afin d'obtenir du silicium, la température d'infiltration était seulement de  $900^\circ\text{C}$  pour éviter la réaction solide-solide directe entre le silicium et le carbone. Par la suite, les couches de silicium infiltrées sont converties en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par le procédé de nitruration présenté précédemment (paragraphe III.1).

Selon les conditions de la nitruration suivant l'infiltration de silicium, les phases solides obtenues peuvent être  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ , Si et C pour une température inférieure à  $1300^\circ\text{C}$  tandis que le silicium n'apparaît plus au delà de cette température. A des températures intermédiaires  $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$ , des couches de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$  se forment autour de couches interstitielles de SiC. Pour des températures plus élevées, c'est la phase  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  qui apparaît. Cette phase différente du nitrure et la forte consommation du carbone indiquent qu'au-delà de la température de fusion du silicium, la réaction solide-solide (formatrice de SiC) est remplacée par une réaction liquide-solide. Le nitrure est donc formé soit par la réaction entre l'azote et SiC, soit par une réaction liquide-gaz avec le silicium s'il est encore présent en surface des fibre à revêtir.

Les morphologies microcellulaires des matériaux naturels tels que le bois et le papiers sont intéressantes en raison de leurs réseaux de porosité hiérarchisés. Du fait de ces structures, ils peuvent être candidats à des applications de haute technologies telles que des capteurs et des filtres pour les gaz ou encore des échangeurs thermiques pour les cellules solaires. Cependant leur faible résistance à haute température et dans des conditions sévères d'utilisation nécessitent de les convertir pour les stabiliser. L'objet de la CVI-R est de réaliser cette conversion en matériaux plus résistants à leurs environnements tout en conservant l'architecture initiale du réseau poreux.

La première étape est la transformation de ces matériaux en structures poreuses de carbone par un traitement de pyrolyse. Cependant, le carbone est un matériaux aux propriétés mécaniques insuffisantes pour les applications visées. De plus, la faible tenue à l'oxydation en fait un mauvais candidat pour ces différentes applications. C'est pourquoi une seconde étape de CVI-R est réalisée. Cette étape a pour but de convertir le réseau poreux de carbone afin qu'il possède de meilleures propriétés mécaniques et/ou une meilleure tenue à l'oxydation.

Les réseaux poreux des matériaux originels sont généralement constitués de pores de grande taille entourés de réseaux fibreux de porosité plus fine. Un parallèle peut donc être fait avec les préformes fibreuses utilisées pour l'élaboration des CMC. En effet, les pores de grandes tailles sont proches (dans des dimensions différentes) des porosités inter-fils des préformes fibreuses tandis que les porosités plus fines sont assimilables aux porosités intra-fils. L'objectif du procédé CVI-R n'est donc pas l'obtention de matériaux type CMC mais bien la consolidation du réseau poreux existant dans ces structures naturelles. Ceci en fait donc un procédé différent, dans ses objectifs, de celui visé par le travail de cette thèse.

En revanche, l'utilisation d'une méthode faisant intervenir une réaction gaz-solide est intéressante du fait des cinétiques de dépôt qui permettent de conserver une ouverture de porosité et donc une infiltrabilité de plus longue durée des gaz au sein de porosités de tailles restreintes.

### III.4 Conclusion partielle

Parmi les procédés présentés précédemment, ceux où se produisent des conversions totales ou partielles des substrats initiaux pour obtenir le matériau final à l'aide d'un gaz ont retenu notre attention. Ils peuvent être classés en deux catégories :

- Les procédés visant des applications de type CMC dont l'objectif est la diminution des pollutions et des conditions sévères engendrées lors de l'obtention de matériaux denses par des méthodes plus rapides que la CVI. Ces procédés se produisent en deux étapes : (i) le fractionnement de la porosité de grande taille présente dans les préformes et (ii) la densification du nouveau réseau poreux.

La nitruration permet d'obtenir des matériaux très purs par la forte conversion de la phase solide issue du fractionnement de porosité. Cependant la porosité finale est trop importante pour concurrencer les procédés tels que le frittage sujet à pollution en raison des ajouts souvent nécessaires ou la compression à chaud avec lesquels les renforts fibreux subissent de trop fortes contraintes.

Le procédé RVI vise quant à lui l'obtention de matériaux très purs par une conversion maximale de la poudre (carbone, alumine ou molybdène) qui est utilisée pour le fractionnement de porosité à l'aide d'une phase gazeuse très pure et contrôlée. Dans la plupart des cas, des liaisons entre les particules sont présentes initialement et permettent une bonne tenue mécanique du matériau final malgré la présence d'une porosité ouverte importante. Cependant, l'utilisation de poudres non liées ne semble pas être un frein à la consolidation des zones suffisamment infiltrées et converties. Il est en revanche important dans ce cas d'avoir une bonne maîtrise de la porosité initiale (taille et proportion) présente dans le réseau afin que les liaisons créées par le procédé puissent se faire sur de longues distances. Si la porosité est trop fine, les liaisons entre les particules seront localement meilleures mais il sera plus difficile de densifier l'ensemble du matériau.

- Les procédés de conversion « chimique » du réseau poreux initial visant à conserver une structure poreuse similaire voire identique. Les procédés de ce type comprennent deux voire trois étapes : (i) la conversion en carbone d'un matériau aux faibles propriétés thermo-mécaniques mais possédant la structure poreuse désirée, (ii) la conversion totale ou partielle du carbone en céramique par un procédé d'infiltration/réaction (CVI-R) et (iii) la fonctionnalisation du réseau poreux converti (oxydation, nitruration totale ou partielle) dans l'objectif d'améliorer ses caractéristiques thermo-mécaniques et/ou sa tenue à l'oxydation.

La seconde étape de ces procédés est généralement une combinaison de l'infiltration de métal par voie gazeuse en surface du substrat de carbone et une réaction permettant la conversion de celui-ci. Cependant, cette réaction qui peut se présenter simultanément ou ultérieurement à l'infiltration doit posséder les atouts d'une bonne conversion pour diminuer la teneur en carbone (mauvais candidat aux applications visées) et d'une création de liaisons entre les zones converties afin d'obtenir une tenue mécanique suffisante du matériau final.

C'est pourquoi une évolution de la phase gazeuse est réalisée au cours du procédé par l'ajout de carbone dans cette phase gazeuse afin d'augmenter les cinétiques de dépôts et les liaisons entre les fibres du réseau de fine porosité. L'objectif de ce procédé est de conserver une surface d'échange importante entre le matériau et son environnement.

## IV Le carbure de titane

Le carbure de titane est le matériau choisi pour effectuer les travaux de cette thèse. En effet, ce matériau est facilement obtenue en RCVD à partir de substrat de carbone ou de SiC. Ce paragraphe est consacré à sa description.

### IV.1 Description

Le carbure de titane cristallise dans le système cubique à faces centrées d'une structure type NaCl. Son groupe d'espace est le  $Fm\bar{3}m$  (225) avec un paramètre de maille maximal  $a_{TiC}$  de 0,4328 nm. Les atomes de titane se situent sur les sommets et aux centres des faces du cube tandis que les atomes de carbone se positionnent sur les sites octaédriques de la maille (figure 1.17.a). Cette structure a été observée et étudiée depuis très longtemps avec une valeur approximative du paramètre de maille de l'ordre de 0,430 - 0,432 nm [Burgers et Basart, 1934].

Le diagramme d'équilibre de phases du système Ti-C a été publié par [Cadoff et Nielsen, 1953] pour la première fois. Il a ensuite été l'objet de nombreuses études [Rudy *et al.*, 1965] [Nickl, 1969] [van Loo *et al.*, 1989]. Comme en atteste le diagramme de phase binaire sur la figure 1.17.b, le carbure de titane n'est pas une phase définie et possède un domaine d'existence situé entre 33 et 48% atomique de carbone (soit un domaine de composition du  $TiC_x$   $0,52 < x < 0,98$ ).

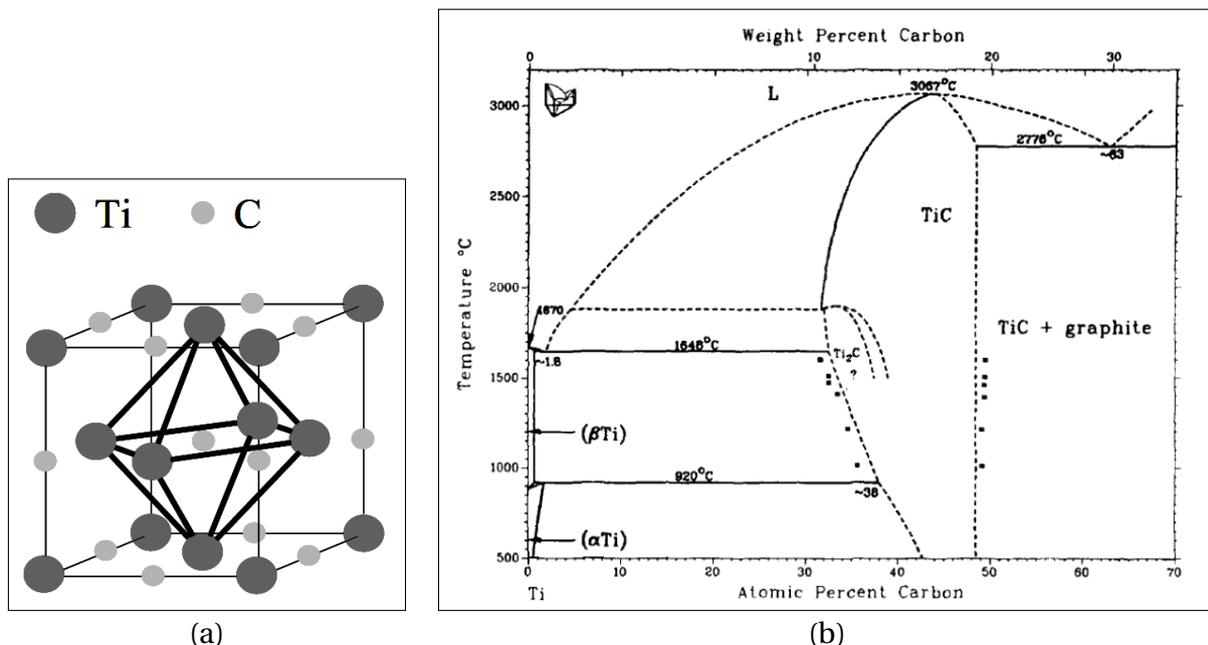


Figure 1.17 – (a) Structure cristalline (cfc) type NaCl de la maille de TiC ; (b) Diagramme de phase binaire titane-carbone [van Loo *et al.*, 1989]

Le carbure de titane n'étant pas un composé à teneur définie en carbone, de nombreux défauts cristallins sont présents dans sa maille. Ces défauts cristallins jouent de manière

importante sur les propriétés de celui-ci et les propriétés référencées dans la littérature sont diverses. Le [tableau 1.1](#) en présente les principales. De plus, la présence de ces défauts cristallins et de sites interstitielles sans carbone engendre la présence d'oxygène de contamination dans le carbure de titane.

CARACTÉRISTIQUES ET PROPRIÉTÉS	Carbure de titane	Carbone (graphite)
Structure cristalline	cfc type NaCl	hexagonale compacte
Paramètre de maille	$a_{\text{TiC}} = 0,4328 \text{ nm}$	-
Groupe spatial	$Fm\bar{3}m$	-
Composition	TiC <sub>0,52</sub> à TiC <sub>0,98</sub>	-
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	59,91	12
Densité	4,91	1,8 - 2,1
Point de fusion (°C)	3067	3825
Énergie de liaison, E <sub>o</sub> (eV)	14,66	-
Chaleur spécifique, C <sub>p</sub> (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	33,80	-
Enthalpie de formation (-ΔH <sub>f</sub> ) à 298 K (kJ/g-atome métallique)	184,6	-
Conductivité thermique, K (W.m <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup> )	21	129
Coefficient de dilatation thermique, CDT x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>	7,40	1 (a) 27 (c)
Résistivité électrique (10 <sup>-3</sup> Ω.m)	5 ± 1	0,06 - 0,50
Température de transition de supraconductivité (K)	1,15	-
Dureté Vickers (GPa)	28 - 35	-
Module d'élasticité (GPa)	410 - 510	-
Résistance à l'oxydation	Légère oxydation sous air à 800°C	Se consomme sous forme gazeuse à partir de 450°C sous air
Résistance chimique	Résistant à presque tous les acides. Légère attaque avec HNO <sub>3</sub> et HF	-

Tableau 1.1 – Propriétés et caractéristiques de TiC [Pierson, 1996] comparées à celles du carbone (type graphite)

Les propriétés sont comparées à celles du carbone (type graphite) en raison de son utilisation comme substrat pour la CVD réactive. On y remarque notamment des différences importantes de coefficients de dilatation thermique qui peuvent engendrer des contraintes internes dans le revêtement obtenu par cette méthode.

Le paramètre de maille, du fait du domaine d'existence du carbure de titane et des interactions entre le titane et le carbone, dépend de la teneur en carbone (figure 1.18).

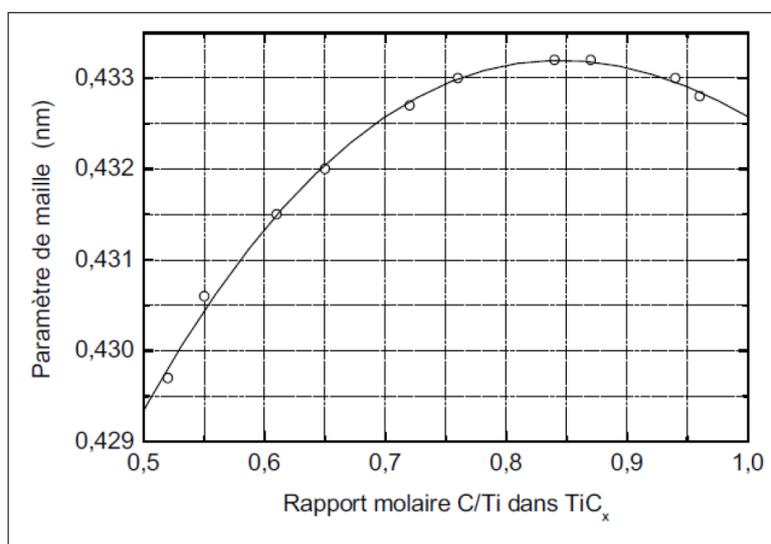


Figure 1.18 – Évolution du paramètre de maille de  $TiC_x$  avec la teneur  $x$  (ratio C/Ti) [Pierson, 1996]

## IV.2 Applications

Le carbure de titane, par ses propriétés (grande dureté, bonne résistance à l'usure, faible coefficient de friction) est un candidat incontournable comme revêtement d'outils de coupe. Cependant, ses propriétés à haute température et sa faible densité en font aussi un matériau intéressant pour les revêtements des parois des réacteurs de fusion Tokamak<sup>®</sup>. Il joue aussi le rôle de barrière de diffusion dans certaines applications. Voici une liste non exhaustive des applications possibles de ce matériau :

- revêtements d'outils de coupe [Chaterjee et Chandrashekhar, 1996],
- barrières thermiques [Pierson, 1996],
- barrières de diffusion pour les carbures cémentés (WC-Co) [Chaterjee et Chandrashekhar, 1996],
- revêtements pour les applications nucléaires (parois de réacteur, dispositif de confinement, etc.) [Yoshizawa *et al.*, 1984] [Abe *et al.*, 1985],
- revêtements des outils de moulage pour la fabrication des pièces plastiques [Pierson, 1996].

## IV.3 Moyens d'élaboration

### IV.3.1 Les revêtements PVD

Le développement des techniques du vide dans les 4 dernières décennies a permis la mise au point de procédé de dépôt basse température pour l'obtention de carbures et de matériaux métalliques (évaporation, pulvérisation cathodique). Ces techniques ont fait l'objet de nombreuses études pour le dépôt de TiC basse température (< 500°C) [Nakamura *et al.*, 1982] [Yoshizawa *et al.*, 1984] [Peyre *et al.*, 1987]. Cependant ces méthodes ne sont pas adaptées à l'infiltration de TiC dans les milieux poreux tels que les préformes.

### IV.3.2 Les dépôts CVD

Le moyen le plus répandu pour l'obtention de couches minces de TiC est le procédé CVD. C'est dans les années 1930 qu'une technique très proche de la CVD a permis de déposer de fines couches de TiC à partir de  $TiCl_4$ , d'hydrogène et de filaments de carbone [Burgers et Basart, 1934]. Le précurseur de titane le plus répandu est  $TiCl_4$  en raison de sa capacité à former des dépôts à base de titane très purs. Les mécanismes de décomposition du  $TiCl_4$  sont décrits dans le paragraphe V.1.

En revanche, les précurseurs de carbone peuvent être assez variés (CO, hydrocarbures,  $CCl_4$ ). Les réactions 1.13 et 1.14 sont deux exemples parmi la multitude des hydrocarbures disponibles sur le marché. En général, les hydrocarbures sont utilisés car leurs bonnes réactivités permettent de meilleurs cinétiques de croissance (figure 1.19, [Boiteau-Auvray, 1997]).

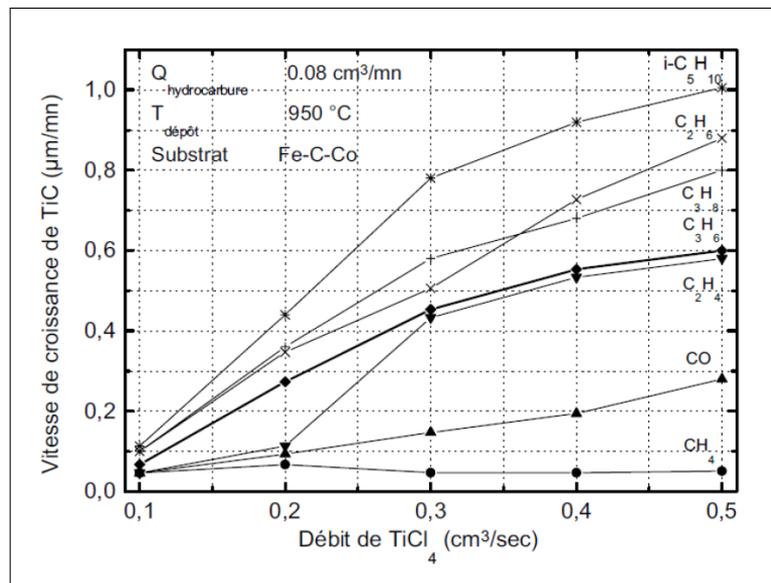


Figure 1.19 – Effet du débit de  $TiCl_4$  et de la source de carbone sur la cinétique de dépôt [Boiteau-Auvray, 1997]

Parmi les hydrocarbures, le méthane reste cependant un cas particulier en raison de sa forte stabilité. En effet, des études montrent que le dépôt de TiC avec ce précurseur de carbone se fait hors équilibre thermodynamique [Stjernberg *et al.*, 1977] [Jonsson et Hintermann, 1980] [Vandenbulcke, 1981] [Streitwieser, 2004]. La cinétique de dépôt est notamment limitée par la décomposition de la molécule de méthane et la pression totale n'a pas d'influence sur la cinétique. En revanche, la concentration en méthane et en acide chlorhydrique jouent un rôle prépondérant et inverse sur cette cinétique.

De nombreuses études expérimentales ont montré que le rapport des concentrations des deux précurseurs responsables du dépôt de carbure ( $m^{C/Ti}$ , relation 1.15) joue un rôle linéaire sur la cinétique de dépôt. Cependant, hormis pour l'utilisation du méthane, celui-ci doit rester inférieur à 0,9 afin qu'il n'y ait pas d'excès de carbone dans la phase gazeuse. Celui-ci entraîne des réactions en phase homogène qui peuvent générer le co-dépôt du carbone avec TiC, voire

la formation de suie dans la zone réactionnelle du réacteur [Kim *et al.*, 1986] [Boiteau-Auvray, 1997].

$$m^{C/Ti} = \frac{[\text{Hydrocarbure}]}{[\text{TiCl}_4]} \quad (1.15)$$

La température minimale pour le dépôt de carbure de titane est 900°C. En dessous de cette valeur, la décomposition de TiCl<sub>4</sub> se fait très lentement, les temps de séjours faibles ne permettent pas l'obtention de dépôts suffisants. En revanche au-dessus de cette température, deux régimes sont observables : (i) 900-1100°C, le dépôt est limité par les réactions en phase hétérogène (régime chimique), (ii) au-delà de 1100°C, une diminution des cinétiques de dépôts est observée pour des conditions similaires (régime diffusionnel) [Lee et Richman, 1973].

L'effet de la pression totale sur la cinétique de dépôt a été étudié [Stjernberg *et al.*, 1977] [Kim *et al.*, 1986]. Ces études montrent qu'à basse pression, la cinétique de dépôt augmente considérablement avec la pression. Cependant, l'augmentation de la cinétique s'accompagne d'une augmentation non négligeable de la taille des grains de TiC déposés [Jiang *et al.*, 1990].

Les dépôts dépendent aussi de la nature du substrat sur lesquels ils sont réalisés. Les substrats cimentés, contenant du fer, du cobalt, du nickel ou du chrome connaissent des cinétiques de croissances plus importantes dans les premiers instants de dépôts et les grains de TiC obtenus possèdent une taille de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Les grains de TiC obtenus après ces premiers instants font une taille 100 à 200 fois supérieure [Yoon *et al.*, 1987] [Bisch *et al.*, 1995] [Konyashin, 1996]. D'autres études réalisées sur le revêtement d'outils en tungstène montrent qu'à l'interface avec le carbure les grains sont de taille micrométrique. Ces grains possèdent de faibles liaisons chimiques avec le substrat et une mauvaise adhésion avec celui-ci [Hauptfear et Schmidt, 1993].

Les études faites sur la concentration en TiCl<sub>4</sub> dans le mélange gazeux montre que son effet est moindre sur la croissance de carbure de titane. Il est même plutôt défavorable au dépôt lorsque sa concentration devient trop importante. L'acide chlorhydrique, s'il est formé en quantité importante durant la réduction de TiCl<sub>4</sub>, vient se placer dans les sites actifs et inhibe l'adsorption des espèces réactives menant au dépôt.

En conclusion, la présence de TiCl<sub>4</sub> est nécessaire au dépôt mais ne possède pas d'effet important sur la cinétique tant qu'il n'est pas trop concentré. En revanche, la présence et le choix de l'hydrocarbure sont indispensables dans l'optique d'obtenir une cinétique de dépôt adaptée. Des paramètres tels que les rapports de concentration des précurseurs, la pression totale, la température et le débit de TiCl<sub>4</sub> sont importants à contrôler en raison de leur effet sur la cinétique de dépôt.

Il est nécessaire de bien choisir ces paramètres car ils influencent non seulement la cinétique mais aussi la microstructure du revêtement réalisé. L'utilisation du procédé CVD pour réaliser des dépôts de TiC ne permet cependant pas de trop s'éloigner de la saturation en carbone dans le TiC. Des études ont cependant permis d'obtenir des dépôts de TiC<sub>x</sub> avec des valeurs de x comprises entre 0,8 et 1 et des calculs thermodynamiques, en cohérence avec des données expérimentales, ont montré qu'il est possible d'obtenir des carbures possédant différentes teneurs en carbone. Il faut cependant travailler avec des sources de carbone différentes du méthane (en raison de sa forte stabilité) [Nickl et Reichle, 1971] [Goto *et al.*, 1990].

## V Etat de l'art dans le domaine de la RCVD

### V.1 Principe de la RCVD

La méthode RCVD (- Reactive Chemical Vapor Deposition -) est issue, comme bon nombre des procédés décrits dans le paragraphe II.1, de la CVD utilisée pour la réalisation de revêtement de surface et le dépôt de couches minces. Alors que la CVD est un procédé pour lequel l'ensemble des atomes formateurs du dépôt est apporté par la phase gazeuse introduite dans le réacteur, en RCVD la phase gazeuse initiale ne contient qu'une partie de ceux-ci. Dans l'exemple utilisé pour la description du principe, le dépôt de TiC se fait à partir d'un substrat de carbone et d'un mélange  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ . La source initiale de carbone est donc le substrat solide.

Sur la [figure 1.20](#) est présenté le schéma de principe du dépôt de TiC par RCVD à partir d'un substrat de carbone. La différence entre le mécanisme de la RCVD et celui de la CVD se produit essentiellement durant l'étape 4.b. du mécanisme CVD ([figure 1.10](#)). Les espèces adsorbées dans les sites actifs du substrat ne réagissent plus avec d'autres espèces adsorbées mais avec le carbone (sous son état solide).

Dès lors qu'une couche continue de carbure vient revêtir le substrat, la réaction gaz-solide telle qu'entendu durant les étapes d'amorçage n'est plus directement possible. La croissance peut se poursuivre grâce à l'inter-diffusion en phase solide des espèces réactives vers un « front réactionnel ». Selon les différences de coefficient d'inter-diffusion des espèces réactives (présentement le titane et le carbone dans leurs phases condensées), la position de ce « front réactionnel » se situe à une distance de la surface du dépôt  $e_{fr}$  obtenue par l'[Équation 1.16](#). Ce front de réaction est très proche de la surface du dépôt en raison d'une différence de 4 ordres de grandeur des coefficients d'inter-diffusion du titane  $D_{a,Ti}$  et du carbone  $D_{a,C}$  dans TiC [[Sarian, 1969](#)] [[van Loo et Bastin, 1989](#)].

$$e_{fr} = \frac{D_{a,Ti}}{D_{a,C}} \cdot e_{TiC} \quad (1.16)$$

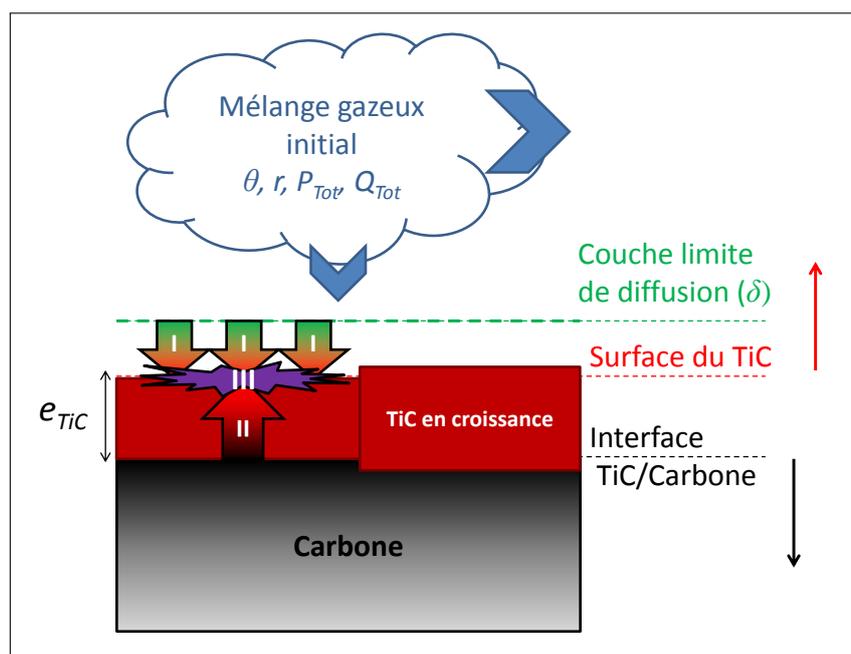
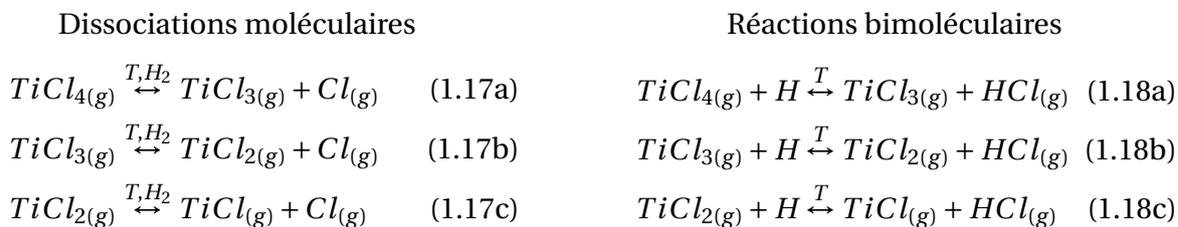


Figure 1.20 – Schéma de principe de la RCVD du carbure de titane à partir du mélange gazeux  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$  sur un substrat de carbone

Sur la [figure 1.20](#), 3 étapes simultanées sont décrites pour le dépôt de carbure de titane par ce principe :

- I Selon [[Streitwieser, 2004](#)], le mélange gazeux diffuse au sein de la couche limite de diffusion jusqu'à la surface de dépôt. Durant cette étape, la réduction de  $TiCl_4$  en sous-chlorure de titane se produit, selon deux mécanismes possibles, afin qu'une fine couche métallique se dépose sur le carbone.



Les enthalpies des réactions présentées ci-dessus ([Équation 1.17](#) et [1.18](#)) permettent de déterminer que la première réduction du  $TiCl_4$  se produit selon la réaction [1.17a](#) (385 kJ/mol contre 435 kJ/mol pour la réaction [1.18a](#)). C'est par la réaction [1.17a](#) que s'initie la décomposition du  $TiCl_4$  [[Teyssandier et Allendorf, 1998](#)].

- II A partir de la formation d'une couche continue de TiC, la croissance ne peut se perpétuer que par l'inter-diffusion du carbone et du titane au sein de la couche croissante de TiC. Cette étape est décrite dans le paragraphe [IV.2.3](#) du chapitre 2.

- III En considérant l'absence totale de carbone dans la phase gazeuse, le titane solide doit se déposer dans les sites actifs disponibles afin de réagir avec le carbone  $C_{(s)}$ , issu de l'inter-diffusion, pour permettre la croissance de la couche de  $TiC_{(s)}$ .

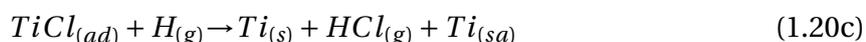
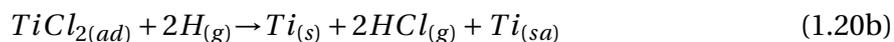
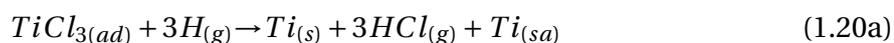
Les espèces actives permettant le dépôt de  $Ti_{(s)}$  sont  $TiCl_{3(g)}$ ,  $TiCl_{2(g)}$  et  $TiCl_{(g)}$ . Dès lors qu'un site actif du titane ( $Ti_{(sa)}$ ) se présente à leurs proximités, ces espèces viennent s'adsorber en surface du dépôt selon les équations [1.19](#).

#### Adsorption des espèces actives



Les molécules actives peuvent ensuite réagir avec l'hydrogène de la phase gazeuse pour former le film de titane  $Ti_{(s)}$  et recréer des sites actifs pour perpétuer la réaction selon les équations [1.20](#). La formation du carbure de titane se fait ensuite par la réaction [1.21](#).

#### Formation du film métallique



#### Croissance du dépôt de TiC



En connaissant l'évolution du paramètre de la maille de  $\text{TiC}_x$  ( $a_{\text{TiC}_x}$ ), le nombre d'atome de titane dans la maille ( $N_{\text{Ti}}$ ), la proportion d'atomes de carbone dans la maille  $x$ , le nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_a$  et les masses atomiques respectives du titane et du carbone ( $A_{\text{Ti}}$  et  $A_{\text{C}}$ ), il est possible de calculer la masse volumique  $\rho_{\text{TiC}_x}$  de  $\text{TiC}_x$  par la relation 1.22 et le volume molaire  $V_m^{\text{TiC}_x}$  de  $\text{TiC}_x$  par la relation 1.23 :

$$\rho_{\text{TiC}_x} = \frac{N_{\text{Ti}} \cdot (A_{\text{Ti}} + x \cdot A_{\text{C}})}{\mathcal{N}_a \cdot a_{\text{TiC}_x}^3} \quad (1.22)$$

$$V_m^{\text{TiC}_x} = \frac{M_{\text{TiC}_x}}{\rho_{\text{TiC}_x}} = \frac{(A_{\text{Ti}} + x \cdot A_{\text{C}})}{\rho_{\text{TiC}_x}} \quad (1.23)$$

En considérant une réaction totale, la formation d'une mole de  $\text{TiC}_x$  est consommatrice de  $x$  moles de carbone, soit un facteur de conversion volumique théorique  $R_{v,th}$  obtenu par la relation 1.24 :

$$R_{v,th} = \frac{V_m^{\text{TiC}_x}}{x \cdot V_m^{\text{C}}} \quad (1.24)$$

A l'aide des différentes relations présentées, il est possible de déterminer le facteur de conversion volumique en fonction de la teneur «  $x$  » en carbone dans  $\text{TiC}_x$ . Cette évolution est présentée sur la figure 1.21, à la fois pour le cas présenté dans ce paragraphe (RCVD du TiC sur le carbone) et à titre de comparaison, basé sur la même méthode de calcul, pour la RCVD du TiC à partir d'un substrat de SiC.

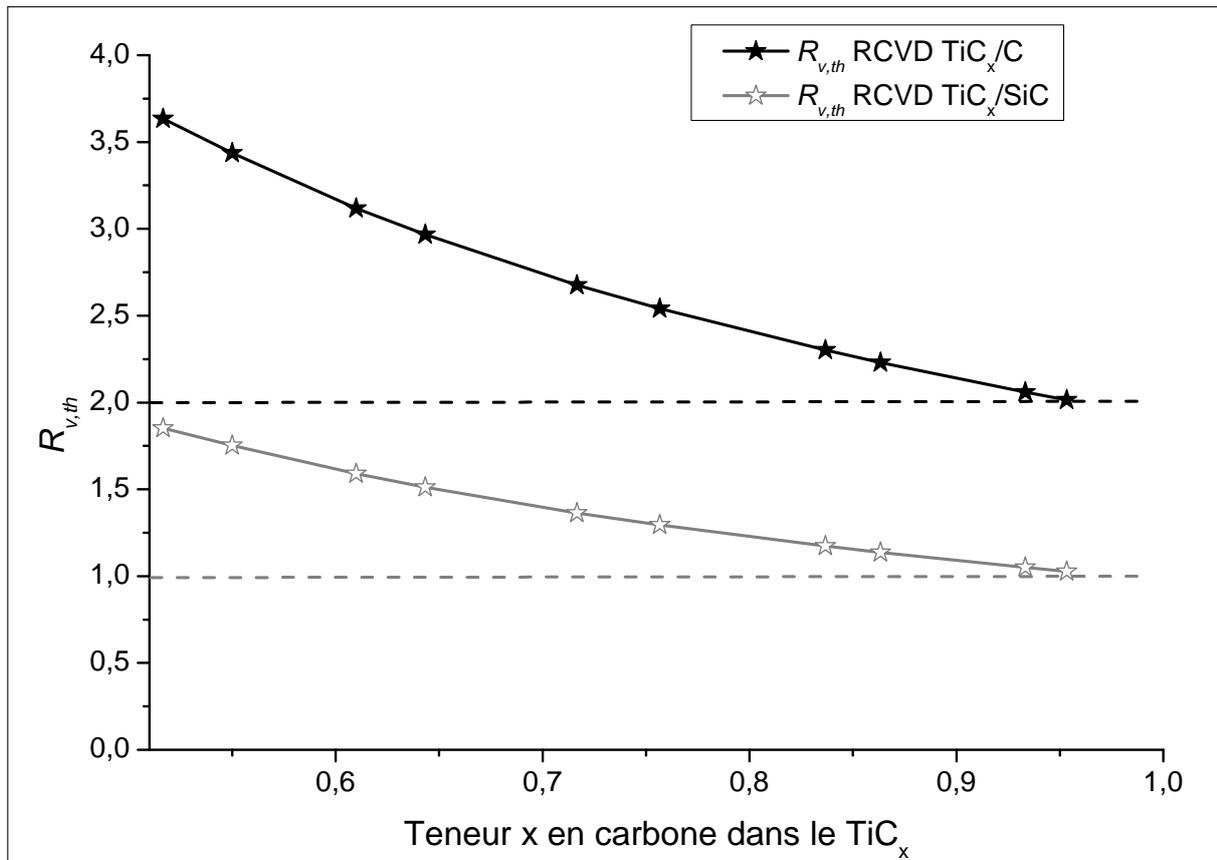


Figure 1.21 – Évolution du facteur de conversion volumique théorique  $R_{v,th}$  en fonction de la teneur «  $x$  » de carbone dans  $\text{TiC}_x$  lors de la RCVD sur substrats de carbone ou de SiC

La valeur minimale théorique du facteur de conversion volumique  $R_{v,th}^{\text{min}}$ , indiquant une conversion totale du carbone vers un TiC saturé en carbone est de l'ordre de 1,95, soit un

gain volumique de 95%. C'est la raison pour laquelle sur la [figure 1.20](#), la surface de TiC et l'interface C/TiC évoluent respectivement selon les indications des flèches rouges et noires.

## V.2 Les différents systèmes chimiques étudiés

L'obtention de dépôts par traitement RCVD repose sur la consommation d'un des éléments du substrat. Elle possède une cinétique parabolique (cas de TiC) du fait que les éléments diffusent au travers de la couche déposée. Les premières études mettant en évidence ce type de mécanisme ont été publiées dans les années 1960 pour le revêtement d'outils en acier contenant des éléments tels que le cobalt et le chrome [[Takahashi et al., 1967](#)]. La teneur en carbone de l'acier permet, en l'absence d'hydrocarbures dans la phase gazeuse, de déposer des couches de TiC d'épaisseur importante.

Sur la [figure 1.22](#), l'évolution de l'épaisseur en fonction de la racine carrée du temps indique une croissance parabolique du TiC par la méthode de réaction solide-gaz. Cette croissance parabolique s'explique par la limitation du dépôt par la diffusion du carbone et non plus la réaction chimique comme c'est le cas en CVD conventionnel pour laquelle la prise de masse est linéaire dans le temps. L'énergie d'activation ( $E_a$ ) de cette diffusion en phase solide a été estimée à 200 kJ/mol. [[Takahashi et al., 1967](#)] expliquent que la croissance se limite soit par la diffusion du carbone au sein de la couche de TiC, soit par la diffusion du carbone au sein du carbure de fer présent avant le traitement. Il s'agit de la première démonstration du phénomène de limitation de la croissance d'une couche de carbure impliquant une source gazeuse et la diffusion en phase solide d'une des espèces formatrices du dépôt provenant du substrat. Par la suite, de nombreuses études ont montré la décarburation du substrat par la CVD du carbure de titane en présence d'hydrocarbures [[Derre et al., 1991](#)] [[Bisch et al., 1995](#)]. Cette décarburation du substrat est attribuée à une fraction molaire trop importante de  $TiCl_4$  dans la phase gazeuse lors du procédé CVD.

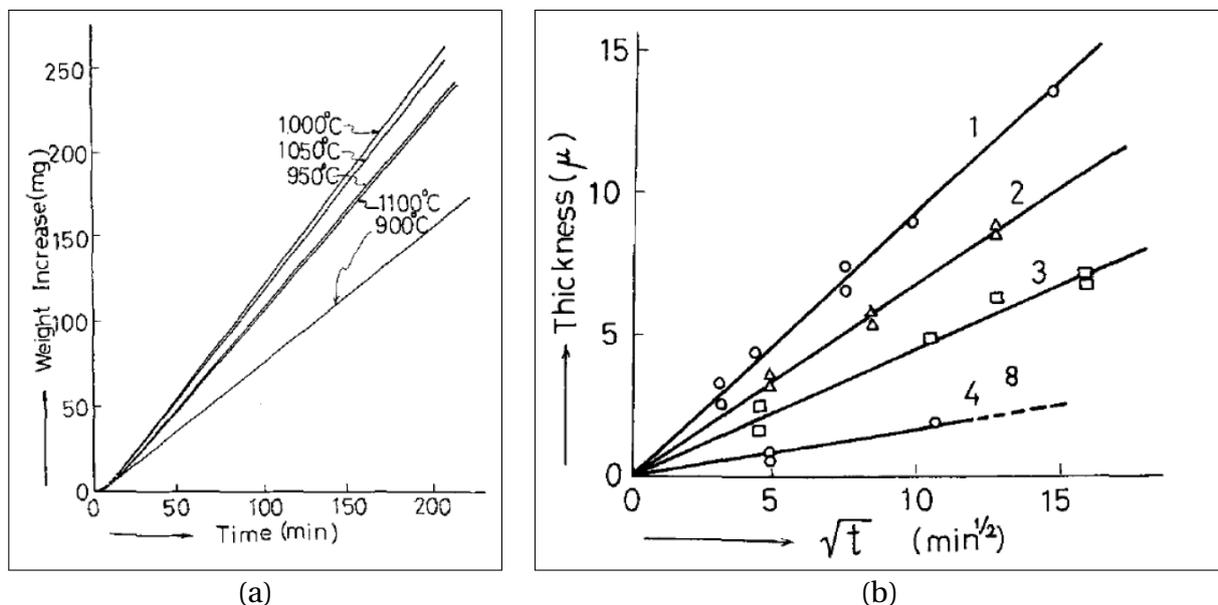


Figure 1.22 – Cinétique de croissance d'une couche de TiC : (a) en présence de propane dans la phase gazeuse; (b) en réaction directe d'un mélange  $TiCl_4-H_2$  sur le substrat en acier [[Takahashi et al., 1967](#)]

Les différentes observations et études (CVD avec et sans hydrocarbures) ont été étudiées, modélisées et simulées pour prévoir la croissance du carbure de titane à partir d'aciers possédant différentes teneur en carbone et en l'absence d'hydrocarbures dans la phase

gazeuse [Voudouris et Angelopoulos, 1999]. Ce modèle basé sur la diffusion du carbone dans l'acier du substrat et dans le carbure de titane (par l'intermédiaire de la première loi de Fick) permet une bonne prédiction de la croissance de TiC sans hydrocarbure dans la phase gazeuse ainsi que la décarburation du substrat durant la croissance.

Le procédé RCVD est cependant un procédé qui a été utilisé à part entière à partir de la fin des années 1980 pour la réalisation de traitements sur fibres et les revêtements de pièces en carbone [Ponthenier, 1987]. Plusieurs équipes ont notamment travaillé à la réalisation de traitement de fibres pour l'amélioration de leurs tenues à l'oxydation, de leurs propriétés mécaniques et de leurs propriétés interfaciales pour leurs utilisations dans des composites à matrices céramiques.

### *RCVD sur carbone*

Des études ont été réalisées sur les dépôts de fines couches de SiC, de TiC et/ou de B<sub>4</sub>C par les utilisations respectives de SiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub> et BCl<sub>3</sub> comme gaz précurseurs et H<sub>2</sub> comme gaz vecteur et réducteur. Ils ont montré que la couche de carbure déposée dépend essentiellement de la température et de la nature du carbure et pas du temps de dépôt (pas pour les dépôts de TiC qui lui dépend bien de la racine carrée du temps). Ils ont notamment montré que la réalisation de tels dépôts sur les fibres de carbone leur confèrent une meilleure protection à l'oxydation notamment par les dépôts de B<sub>4</sub>C, de SiC et de leurs combinaisons. Les fibres peuvent être cependant fragilisées si les traitements RCVD sont trop poussés, du fait de la consommation en carbone pour former les carbures [Piquero *et al.*, 1992] [Piquero *et al.*, 1995] [Bouix *et al.*, 2001].

[Vincent *et al.*, 1992] ont montré que le dépôt d'une couche contenant les phases BN et B<sub>4</sub>C permettait une protection de la fibre par les propriétés de barrière de diffusion du dépôt réalisé. Ces dépôts sont réalisés à des températures comprises entre 1330 et 1470°C à l'aide d'un mélange BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> sur des fibres de carbone ex-PAN<sup>®</sup>. La présence de BN est imputée à la présence d'impuretés d'azote dans la fibre traitée. Les fibres traitées de cette manière ne sont cependant résistantes que pour des temps peu élevés en raison de l'écaillage dans le temps des couches déposées.

De même, [Vincent *et al.*, 1995] [Vincent *et al.*, 1996] ont montré qu'il est possible de déposer des couches mélangées de B<sub>4</sub>C et de SiC par le procédé RCVD en utilisant un mélange SiCl<sub>4</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>, en présence des deux gaz halogénés en proportion équimolaire et avec une faible teneur en hydrogène, à des températures comprises entre 1130 et 1330°C sur des fibres T300<sup>®</sup>. Les hautes teneurs en hydrogène provoquent des réactions importantes en phase homogène et le dépôt de siliciure, bore et silicium purs. Les analyses faites sur ces genres de dépôts montrent une bonne adhérence avec la fibre de carbone et les propriétés de celles-ci ne sont pas modifiées malgré une légère altération de leurs surfaces aux hautes températures. La présence initiale d'azote dans la fibre mène aussi à la présence de la phase BN dans le dépôt.

L'équipe de Baklanova a travaillé sur la réalisation de fines couches de protection sur des fibres de carbone. Dans une première étude, [Baklanova *et al.*, 2006], ont réalisé des dépôts de HfC par traitement RCVD en surface des fibres. Dans une seconde étude, [Baklanova *et al.*, 2008] ont étudié la réalisation d'une fine couche de TiC sur la fibre de carbone par un traitement RCVD faisant réagir à 930-1030°C des morceaux de titane avec un mélange CF<sub>4</sub>-Ar formant du TiC et du TiF<sub>4</sub>. Le TiF<sub>4</sub> ainsi produit réagit ensuite avec la surface de

la fibre formant du TiC par traitement RCVD. Cette équipe a aussi réalisé auparavant des revêtements de TaC sur fibre de carbone par des chlorures de Ta et des revêtements HfC sur fibres commerciales de SiC [Baklanova *et al.*, 1998].

Dans leurs travaux, [Rapaud *et al.*, 2004] ont effectué des dépôts sur fibres Hi-Nicalon<sup>®</sup>. Ils ont réalisé des dépôts de TiC par traitement RCVD pulsée par le mélange TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> réagissant sur le pyrocarbone (PyC) qu'il avait préalablement déposé par CVD pulsée sur les fibres. Ils ont montré par ce biais qu'il était possible de contrôler le cisaillement interfacial entre fibre et matrice de CMC en contrôlant la microstructure de l'interphase.

Dans un autre cadre, [Vincent *et al.*, 1990] ont infiltré des revêtements de SiC- $\beta$  dans des substrats de carbone poreux ou des poudres de graphite par le procédé RCVD. Ces poudres sont présentées sous formes de crus compacts cylindriques d'épaisseur 1 à 8 mm. Ceux-ci sont infiltrés par un mélange gazeux réactif SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> à pression atmosphérique à des températures supérieures à 1000°C. Ils ont notamment étudié les effets de différents paramètres sur les revêtements des poudres mais aussi sur l'homogénéité de ces revêtements dans l'ensemble du cylindre. Des granulométries importantes (10 à 45  $\mu\text{m}$ ) ont été utilisées. Les conclusions de cette étude montrent que les paramètres les plus importants pour la bonne infiltrabilité du mélange gazeux sont la température et le débit total. Dans des conditions favorables, la présence de SiC est très homogène sur les particules de carbone et ce dans l'ensemble de l'échantillon.

A haute température, la diffusion du carbone dans la couche de SiC et la diffusion des espèces gazeuses dans la couche limite de diffusion sont favorisées et permettent une réaction rapide pour la formation des revêtements des particules de carbone au détriment de l'infiltration du mélange plus à cœur des cylindres. Il en résulte une mauvaise homogénéité des revêtements sur les particules de l'ensemble de l'échantillon.

Pour de plus faibles températures, l'infiltration du mélange gazeux est meilleure et les revêtements des particules de carbone sont homogènes. En revanche il est nécessaire de conserver un débit gazeux faible car son augmentation engendre les mêmes effets sur la diffusion des espèces gazeuses dans la couche limite de diffusion que la température. Les épaisseurs de SiC déposées possèdent des tailles faibles de l'ordre du dixième de micromètre.

Dans le cas de la RCVD de SiC sur le carbone, il a été montré que les couches de SiC déposées possèdent des épaisseurs très dépendantes de la température puisque SiC est un composé défini ne possédant pas de domaine d'existence comme c'est le cas pour TiC. La diffusion du carbone est donc assez difficile puisqu'elle ne peut se produire qu'aux joints de grains. La taille des grains de SiC dans les couches déposées est comparable à l'épaisseur des couches déposées.

### *RCVD sur SiC*

L'utilisation de SiC comme substrat lors de la RCVD a aussi été étudiée. [Fakih *et al.*, 2006] et [Fakih, 2008] ont montré que l'utilisation du mélange TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> sur des substrats de SiC permet, selon le taux de dilution de TiCl<sub>4</sub> dans H<sub>2</sub> ( $r$ , Équation 1.25), la croissance de TiC <sub>$x$</sub>  ou de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. L'utilisation de fortes valeurs de  $r$  permet l'obtention de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pur si les épaisseurs de couches sont inférieures au micromètre. Afin de réaliser des dépôts fins [Jacques *et al.*, 2010] ont utilisé la RCVD pulsée pour obtenir Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pur. Lors de la formation de TiC <sub>$x$</sub> , le silicium issu du substrat diffuse aussi à travers la couche de TiC pour venir former des

chlorures de silicium qui sont évacués par la phase gazeuse. Ces atomes de silicium peuvent ralentir la diffusion du carbone et inhiber la réaction de formation du TiC par l'occupation de sites actifs. Cependant ces phénomènes n'ont pas été reportés dans la littérature.

$$r = \frac{[H_2]}{[TiCl_4]} \quad (1.25)$$

Les études de consommation du substrat sont généralement peu réalisées et le procédé RCVD est étudié en raison de sa capacité à réaliser des dépôts fins et adhérents sans se soucier du temps d'élaboration. Cependant, la réalisation d'interphases, notamment multi-couches et/ou nano-poreuses a fait l'objet de plusieurs études [Jouanny *et al.*, 2010] [Jacques *et al.*, 2013]. Au cours de celles-ci, le substrat est une « sous-couche » déposée préalablement au traitement RCVD par la technique de CVD pulsée. Cette « sous-couche » est composée de SiC pur ou de mélanges SiC-C sous formes de bi-couches ou tri-couches.

La consommation partielle permet l'obtention d'interphases multi-couches nanoséquentées (SiC-TiC)<sub>n</sub> dont l'objectif est de créer des contraintes internes aux interfaces par des coefficients de dilatation thermique et des propriétés mécaniques différentes dans chaque couche [Jacques *et al.*, 2013]. Ces dépôts, utilisés en tant qu'interphases pour des micro-composites (figure 1.6.a), n'ont pas montré d'effet satisfaisant sur l'obtention d'endommagement progressif.

La consommation totale des sous-couches intermédiaires permet par l'effet Kirkendall (diffusion non compensée du carbone vers la surface de dépôt) l'obtention d'interphases nano-poreuses. L'ajout de carbone au sein de la sous-couche de SiC avant sa consommation permet une augmentation de la porosité créée dans les revêtements. Cependant, la porosité créée n'est pas encore suffisante pour permettre à l'interphase de jouer le rôle du fusible mécanique.

Il est montré dans ces études que la croissance de TiC par la RCVD sur SiC pour des nombres de pulses inférieurs à 120, permet un facteur de conversion volumique apparent de 0,5 en moyenne, soit une valeur inférieure à la valeur minimale théorique obtenue dans ce cas de RCVD. Il y a donc une consommation de carbone qui est non utilisée pour la formation du TiC et par conséquent évacuée dans la phase gazeuse au cours des traitements RCVD.

#### *Autres cas de RCVD*

L'utilisation de substrat TiC pour la RCVD n'a pas beaucoup été étudiée, cependant dans leurs travaux, [Jacques *et al.*, 2005] et [Shimada et Onuma, 2009] ont montré qu'il était possible d'obtenir SiC par la réaction de SiCl<sub>4</sub> sur TiC. Dans la première étude les dépôts sont faits à partir de couches de TiC à 1100°C alors que dans la seconde, des particules de TiC sont partiellement converties en SiC à des températures variant entre 1000 et 1600°C.

Les substrats généralement utilisés pour le dépôt RCVD sont souvent à base de carbone car il s'agit d'un élément qui réagit assez facilement avec le gaz après avoir diffusé depuis le substrat vers la surface. Cependant, il est possible d'utiliser d'autres substrats tels que le silicium pur afin de faire croître des couches de SiC avec un hydrocarbure. [Ferro *et al.*, 1996] ont montré que l'utilisation du propane comme gaz réactif permet une croissance en 4 étapes : (i) formation rapide d'une couche « thermique » de SiC, (ii) transition vers un régime de croissance par diffusion en phase solide, (iii) croissance par diffusion du silicium

depuis le substrat vers la surface et (iv) fin de croissance par la consommation du silicium dans la phase gazeuse (réaction avec l'hydrogène). La [figure 1.23](#) indique les cinétiques de croissance obtenues à différentes températures. Il apparaît dès 15-30 minutes de dépôt un fort ralentissement suivi d'un palier de croissance du SiC.

Ces observations de palier de croissance ont également été faites par [\[Fakih, 2008\]](#) lors de RCVD de TiC à partir de SiC. Les explications apportées sont (i) la formation de vides de Kirkendall à l'interface SiC/TiC coupant les ponts de diffusion dont le nombre diminue avec le temps de dépôts [\[Vincent, 1987\]](#) ou (ii) la consommation du carbone par la formation de CH<sub>4</sub> gazeux à la surface du dépôt [\[Dibkov, 1998\]](#). La seconde est privilégiée en raison de la non observation de porosité à l'interface. De plus des calculs indiquent que la formation de CH<sub>4</sub> à partir du carbure de titane est possible à l'équilibre thermodynamique.

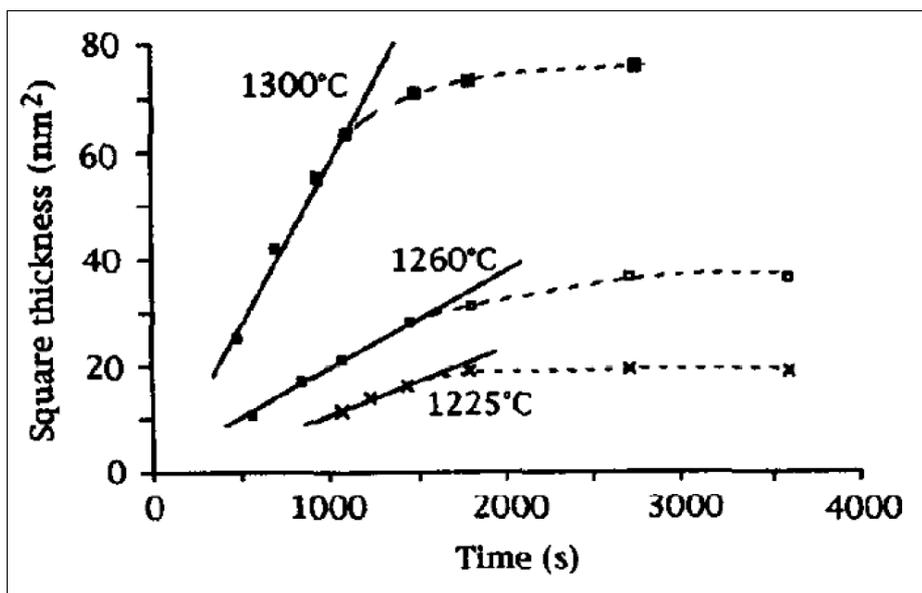


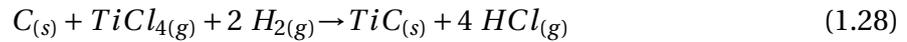
Figure 1.23 – Cinétique parabolique de croissance du SiC à partir d'un substrat de silicium avec le mélange C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-H<sub>2</sub> [\[Ferro \*et al.\*, 1996\]](#)

### V.3 Le système Ti-H-Cl-C<sub>(s)</sub>

La RCVD du carbure de titane sur un substrat de carbone nous intéresse ici plus particulièrement en raison de sa simplicité. En effet, il s'agit d'un système menant uniquement à la formation du carbure binaire TiC<sub>x</sub> à partir du carbone du substrat.

Dans leurs travaux, [\[Vincent, 1987\]](#) et [\[Vincent \*et al.\*, 1989b\]](#) ont mis en évidence les mécanismes de croissance de couches de TiC avec un gradient de stœchiométrie entre l'interface C/TiC et la surface du TiC. Les teneurs « x » obtenues sont comprises entre 0,52 et 0,98. Les conditions d'obtention des dépôts sont la pression atmosphérique, un fort taux de dilution  $r = 59,6$  et des températures comprises entre 1100 et 1800°C.





Selon les auteurs, la formation de TiC à partir de TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> peut se produire à ces températures selon différentes voies (réactions 1.26, 1.27 ou 1.28). L'objet de l'utilisation de ce procédé de RCVD est d'obtenir, vis-à-vis de la CVD classique de TiC, des couches plus homogènes, uniformes et adhérentes au substrat. Dans ce cas, les réactions 1.26 sont les plus défavorables en raison de possibles transports du carbone pouvant se produire en phase gazeuse comme en CVD classique et engendrer des inhomogénéités de dépôts. Les travaux présentés ici ne permettent pas d'isoler le mécanisme le plus probable de dépôt du TiC en RCVD. Il est même possible que selon l'épaisseur de dépôt, plusieurs mécanismes se succèdent ou se produisent simultanément.

La présence de carbone dans la phase gazeuse qui serait à l'origine des paliers de croissance ([Fakih *et al.*, 2006] et [Ferro *et al.*, 1996]) permet de penser que le mécanisme présenté par les réactions 1.26 est possible. En effet, un facteur de conversion volumique apparent inférieur à la valeur théorique peut indiquer que du carbone est produit dans la phase gazeuse (selon une réaction du type 1.26.a) et qu'une partie de ce carbone est évacuée sans participer à la formation de TiC [Jacques *et al.*, 2005]. De plus, les cinétiques linéaires obtenues en début de croissance sont cohérentes avec un mécanisme de type CVD classique (selon une réaction du type 1.26.b) [Fakih *et al.*, 2006].

Les dépôts qui ont été obtenus durant ces différentes études possèdent la propriété de bien adhérer au substrat et n'ont pas pu être décrochés afin de faire une analyse précise du carbure de titane déposé. Cependant des analyses par microsonde de Castaing ont permis de déterminer avec précision la teneur en carbone dans les couches déposées. Ces études montrent que plus la température et le temps de traitement RCVD sont élevés plus la teneur en carbone est faible à la surface du TiC<sub>x</sub> obtenus ( $x = 0,72$  à 1330 K durant 30 minutes et 0,53 à 1800 K durant deux heures, figure 1.24).

La figure 1.25 présente la prise de masse des échantillons durant le procédé RCVD en fonction de la racine carrée du temps. Les résultats indiquent une croissance parabolique du dépôt de TiC en fonction du temps mettant en exergue la limitation de la croissance par la diffusion en phase solide du carbone au sein de la couche de TiC. L'énergie d'activation de la diffusion en phase solide a été calculée dans cette gamme de température à 61,7 kJ/mol. Cette valeur très inférieure à celles obtenues pour des croissances similaires à partir de substrat en acier avec des éléments d'alliages tels que le chrome ou le cobalt indique une forte influence du substrat sur la croissance de TiC [Takahashi *et al.*, 1967] [Yoon *et al.*, 1987]. Les simulations sont en bon accord avec les mesures d'épaisseurs faites sur les échantillons à différents temps de traitement.

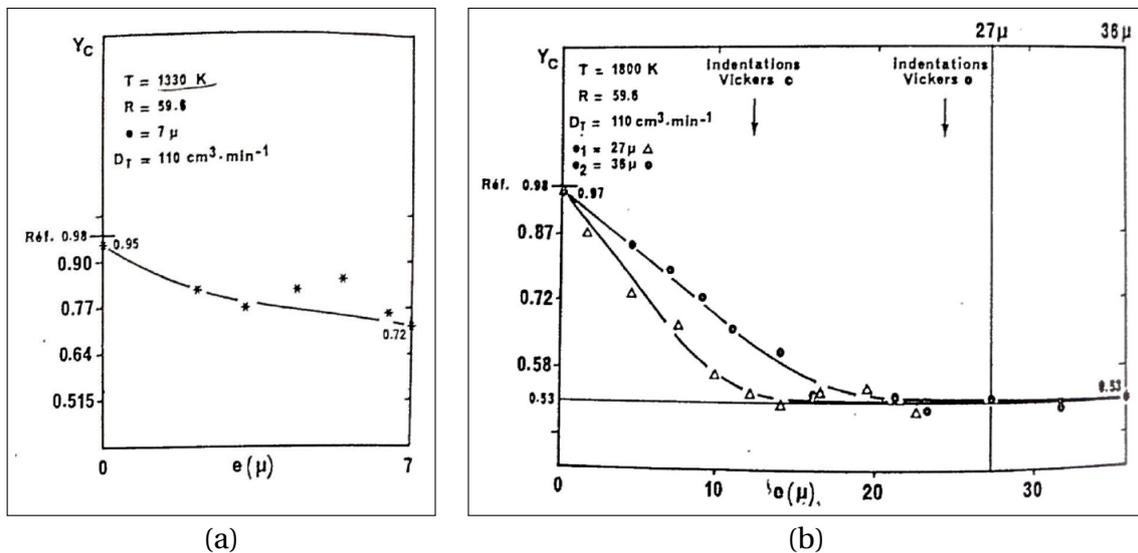


Figure 1.24 – Évolution de la teneur en carbone dans l'épaisseur de dépôt de TiC obtenus par RCVD : (a) 1330°C; (b) 1800°C [Vincent, 1987]

Les microstructures des couches de TiC sont décrites dans ces travaux, on y remarque notamment deux zones distinctes : (i) à l'interface TiC/C, la présence d'une couche de quelques centaines de nanomètres de petits grains globulaires et (ii) la formation de TiC colonnaire dans la direction parallèle à la direction de croissance du TiC. Ces observations ont aussi été faites par [Fakh, 2008].

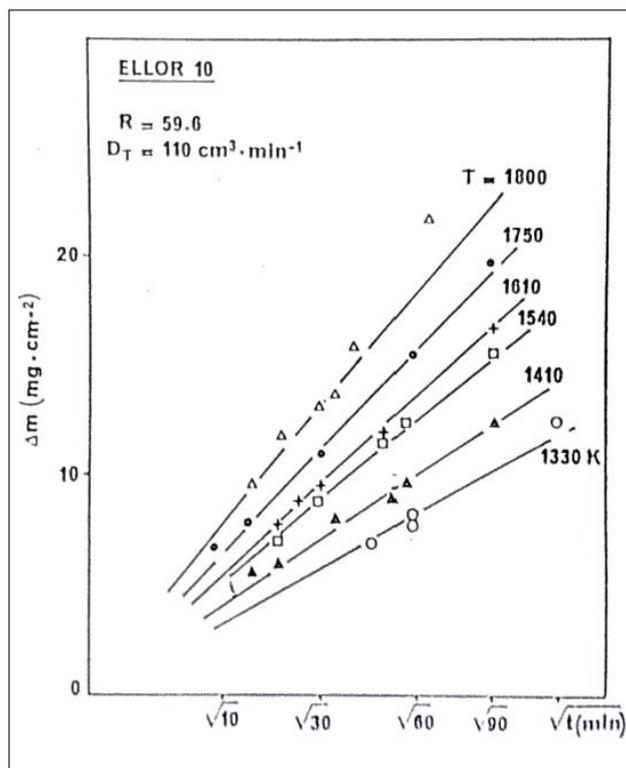


Figure 1.25 – Croissance parabolique d'un dépôt de TiC sur un graphite Ellor 10<sup>®</sup> par RCVD à différentes températures [Vincent, 1987]

Les dépôts obtenus sont généralement gris mats. Cependant, le titane est très avide d'oxygène et d'azote. C'est pourquoi des dépôts brunis ou noircis peuvent être obtenus et sont synonymes de pollutions par ces éléments. Seules les échantillons gris mats ont été étudiés dans ces travaux et la présence d'oxygène de pollution a cependant été détectée.

Suivant cette étude, des infiltrations de mélange  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$  ont été réalisées au seins de mèches de carbone contenant plusieurs centaines de fibres. Les résultats de ces infiltrations sont référencées dans la littérature [Vincent *et al.*, 1989a].

## V.4 Conclusion partielle

La littérature rapporte de nombreuses études faites sur les réactions gaz-solide en vue de l'obtention de différents revêtements sous formes de carbure et/ou de borure. Parmi celles-ci, une attention toute particulière a été portée aux mécanismes et phénomènes mis en jeu lors de la RCVD du carbure de titane à partir du carbone sous sa forme solide. Il s'agit d'un procédé qui ne met en jeu que la formation d'un carbure binaire simple à partir d'un substrat *mono-atomique* et, de ce fait, son étude et sa compréhension sont facilitées.

Parmi les points soulignés par ces différentes études, le plus important est la croissance parabolique de couche de carbure de titane par RCVD, que ce soit à partir de carbone, SiC ou de fer plus ou moins riche en carbone et éléments d'alliages. Ceci indique que ce procédé induit une nouvelle étape qui peut être limitante par rapport au cas de la CVD classique : la diffusion en phase solide. Celle-ci permet l'alimentation en carbone pour la formation du carbure. Dans des conditions défavorables à la diffusion, des gradients de concentration en carbone peuvent alors être observés dans les carbures.

Les hautes températures et longues durées de dépôt permettent cette observation du fait des épaisseurs importantes déposées et de la forte réactivité du gaz à la surface du dépôt. Pour ces fortes températures, la diffusion en phase solide, bien que thermiquement favorisée, ne connaît pas une assez forte amélioration vis-à-vis de l'augmentation de réactivité en surface de dépôt et demeure l'étape limitante.

Aucune étude n'a été faite à des températures relativement basses (inférieures à  $1100^\circ\text{C}$ ) pour permettre de déterminer l'étape limitante de la RCVD de TiC à partir du carbone dans ces conditions de réactivité diminuée du gaz à la surface du dépôt.

Malgré cela, deux points intéressants et importants ont été retenus :

- la perte de carbone par la phase gazeuse provoquant des conversions volumiques en deçà des valeurs minimales attendues pour la formation de TiC et occasionnant un palier de croissance pour les temps importants,
- la présence possible d'un mécanisme de dépôt par un procédé de type CVD classique avec des croissances linéaires en début de traitement.

Ces phénomènes n'ont cependant pas été quantifiés et pourraient être dépendants de la nature du substrat et des conditions expérimentales.

Parallèlement à la croissance du carbure, une consommation du substrat se produit nécessairement. Les études réalisées mettent très peu en avant cette consommation. Seuls des travaux tirant parti de cette consommation ont été faite pour la structure de revêtements d'interphase en carbure.

## VI Fractionnement de porosité

Le fractionnement de porosité est généralement réalisé par deux techniques :

- l'introduction d'une « mousse » nanoporeuse dans les pores de la préforme (xérogel et aérogel) [Zha et Roggendorf, 1991],
- l'imprégnation de poudre par la voie de suspensions aqueuses ou électrolytiques (slurry impregnation).

La première voie consiste à réaliser un réseau tridimensionnel à partir d'une suspension stable de précurseurs chimiques en solution. Des interactions entre ces espèces et le solvant vont créer des réactions de solidification (sol) puis les particules créées vont se conformer dans un réseau tridimensionnel expansé dans le liquide (gel) du fait de leurs affinités chimiques. La manière d'évaporer le solvant va ensuite mener à la formation d'un xérogel (évaporation à pression atmosphérique) ou aérogel (évaporation dans un domaine gazeux ou supercritique typique du solvant). Il en résulte un réseau de porosités fines et liées par des particules agglomérées. La [figure 1.26](#) indique le principe de l'obtention de ces réseaux de porosités tridimensionnelles.

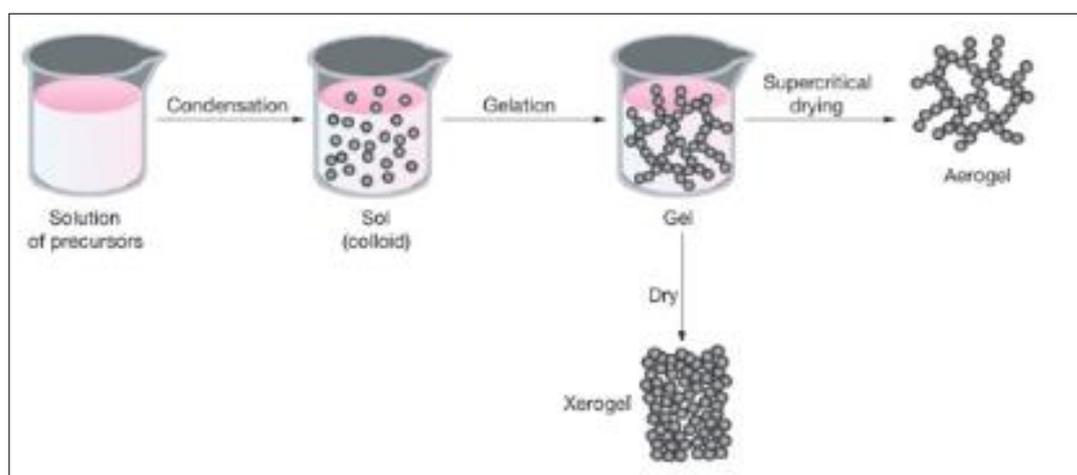


Figure 1.26 – Schéma de préparation de xérogel et aérogel

L'utilisation de la voie xérogel ou aérogel entraîne des différences importantes dans les réseaux de porosité obtenus. Les précurseurs généralement utilisés sont les résines de type polycarbosilane pour l'obtention d'un xérogel/aérogel polymérique pré-céramique. Ceux-ci sont ensuite traités à haute température pour obtenir une céramique poreuse qui peut être en carbure silicium dans le cas de résines polycarbosilane. De nombreuses céramiques peuvent être obtenues de cette manière (nitrure, borure, carbure, oxyde, carbone). Le procédé est réalisé *in-situ* pour le fractionnement de la porosité des préformes fibreuses utilisées pour l'élaboration des CMC.

La seconde voie utilisée est la mise en suspension de particules choisies (nature et granulométrie) et leur imprégnation au sein des préformes fibreuses par des techniques telles que l'APS (- Aspiration de Poudres Submicroniques -), l'imprégnation dans le bain ou par transfert ou l'électrophorèse. Cette voie fait l'objet d'une attention plus particulière car elle est aussi envisagée industriellement pour le fractionnement des porosités préalablement au procédé RMI. Elle constitue ainsi une voie de choix pour l'étude du procédé innovant de cette thèse.

## VI.1 Stabilisation des suspensions

Lors de la conservation d'une poudre, la gravité, les forces d'interaction et les conditions sont facteurs de formations d'agglomérats entre particules. La mise en suspension a deux objectifs : (i) la fluidification et (ii) la rupture des agglomérats. Le premier permet leur imprégnation au sein de préformes et le second permet d'obtenir une répartition homogène des particules. La présence d'agglomérats en nombre dans la suspension gêne son imprégnation au sein des préformes. La stabilisation d'une suspension doit permettre de conserver, pour une durée suffisante, les particules désagglomérées. La mise en suspension se produit en plusieurs étapes :

- la mise en solution aqueuse ou électrolytique,
- la désagglomération,
- la conservation.

L'étape de désagglomération consiste en l'agitation de la suspension et l'application de cycles ultrasoniques afin de casser les liens présents dans les agglomérats. Cette étape est réalisée après l'ajout des agents de dispersion dans la solution aqueuse ou l'électrolyte. L'étape de conservation est analysée par des essais de sédimentation réalisés après différentes formulations des suspensions afin de déterminer les paramètres les plus avantageux à l'obtention d'une suspension stable et suffisamment fluide.

Des forces d'interaction sont présentes en surface des poudres et celles-ci sont amplifiées lors de leur mise en solution. C'est pourquoi il est nécessaire de connaître et maîtriser ces interactions afin de délier les particules et de conserver la stabilité de la suspension durant toute la phase d'imprégnation. Le système « poudre + solvant » possède un fort excès d'énergie libre qu'il est nécessaire de diminuer afin de conserver une période satisfaisante de stabilité de la suspension. Les facteurs de déstabilisation d'une suspension sont :

- La *gravité* conduisant à la sédimentation de la suspension par la faible stabilité des grosses particules dans la suspension. Cependant l'augmentation de viscosité de la suspension améliore ses propriétés vis-à-vis de la sédimentation.
- Le *mouvement brownien* qui provoque des chocs entre les particules et provoque leur agglomération.

Afin de limiter les effets du mouvement brownien, deux types de répulsions peuvent être appliqués entre les particules [Hunter, 1989] :

### 1. les répulsions stériques

Ce type de répulsion consiste à augmenter l'encombrement des particules par l'ajout d'un polymère « dispersant » qui va se fixer à la surface des particules. L'encombrement va permettre d'augmenter la distance entre les particules et éviter aux forces d'interactions de ces particules de provoquer l'agglomération. Les particules de carbone dans une suspension sont dispersées par ce procédé avec l'ajout de disperBYK®. Une teneur de 2,5% massique permet la bonne stabilité d'une suspension de Luvomaxx N-991® à 33% volumique de poudre [Magnant, 2010] [Griesser Clérambourg, 2012].

## 2. les répulsions électrostatiques

Lors de la mise en suspension, les charges superficielles des particules sont amplifiées par la dilution partielle du solide, l'ionisation de groupements superficiels ( $\text{OH}^-$  notamment) ou la substitution d'ions du réseau cristallin du solide. Ces charges sont compensées par la formation d'une couche de *contre ions* qui vont permettre de conserver l'électroneutralité de la suspension. La mesure du potentiel zêta  $\zeta$  de la suspension permet de connaître les charges présentes dans la suspension et en surface des particules.

De plus, des forces d'attraction de London et van der Waals sont présentes entre les particules quelles que soient les charges présentes en leurs surfaces. Ces forces d'attraction génèrent un potentiel d'attraction  $V_A$  inversement proportionnel à la distance entre les particules.

La répulsion électrostatique consiste à venir charger par chimisorption des ions à la surfaces des particules. Ces ions sont identiques à la surface de chaque particule et leurs charges permettent un potentiel de répulsions  $V_R$  qui décroît exponentiellement avec la distance entre les particules.

Dès lors que  $V_R > V_A$ , il se produit une répulsion électrostatique des particules. Ces interactions entre particules peuvent être maîtrisées par l'ajustement du pH de la suspension. C'est ainsi que dans le cadre de suspension de SiC, l'ajout de TMAH<sup>®</sup> (TétraMethylAmmonium Hydroxide) va permettre d'ajuster le pH de la suspension autour de 11 afin que la valeur absolue du potentiel  $\zeta$  soit maximale [Griesser Clérambourg, 2012].

## VI.2 Les procédés d'imprégnation

Il est recensé dans la littérature 3 principales méthodes d'imprégnation de suspensions au sein de préformes mésoporeuses :

### – L'électrophorèse

Cette méthode se base sur les forces d'interaction électrostatiques des particules dans la suspension. La préforme est introduite en tant qu'électrode au sein de la suspension avec une autre électrode vierge. Une différence de potentielle est ensuite créée entre les électrodes et les particules chargées sont attirées vers la préforme. Cette technique, présentée sur la [figure 1.27](#) nécessite l'utilisation de préformes fibreuses conductrices afin de permettre une pénétration homogène des particules dans la préforme. L'efficacité de cette technique est dépendante des paramètres de la suspension telles que les charges de particules, le pH, la viscosité, le potentiel  $\zeta$ , la mobilité des particules et la force du champs électrique généré par la différence de potentiel. Les mécanismes de cette technique sont décrits par la théorie de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) de même que la stabilisation électrostatique des suspensions [Bersa et Liu, 2007]. Cette technique a notamment été utilisée dans les travaux de [Eberling-Fux, 2006].

Cette technique possède l'avantage, par l'intermédiaire des fortes interactions entre les particules de la suspension et de la préforme chargée, de remplir très fortement les préformes de poudre et notamment dans les porosités intra-fils. Elle est cependant très peu efficace à l'imprégnation de préformes fibreuses à base de SiC.

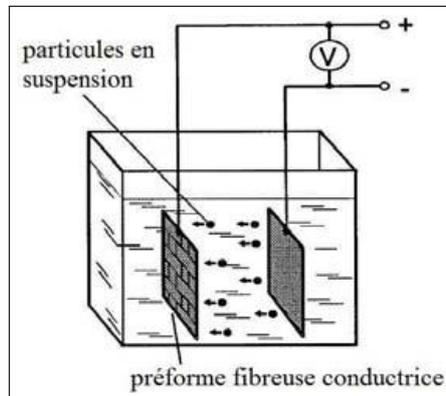


Figure 1.27 – Schéma de principe de l'électrophorèse

– L'imprégnation sous vide

Cette méthode consiste à forcer l'introduction de la poudre au cœur de la préforme en appliquant une différence de pression entre le cœur de la préforme et la suspension. Cette technique se décline en deux variantes très proches : (i) l'imprégnation dans le bain et (ii) l'imprégnation par transfert.

La première consiste à introduire l'ensemble préforme et suspension dans une enceinte sous vide et à laisser le système sous vide dynamique afin de dégazer et forcer la pénétration de la suspension dans les vides de la préforme.

La seconde consiste à introduire premièrement la préforme dans l'enceinte sous vide, puis à faire pénétrer la suspension dans l'enceinte après un certain temps de mise sous vide. Cette technique permet notamment d'éviter l'évacuation de l'air des préformes simultanément à la pénétration de la suspension en leurs cœurs.

– L'aspiration de poudres submicroniques (APS)

Cette technique est tirée de la méthode de filtrage Büchner® et consiste à introduire la préforme sur un filtre dimensionné pour la taille des particules à imprégner. Ces préformes sont introduites dans des moules en téflon et accolées au filtre. La présence du filtre sert à aspirer le solvant de la suspension tout en conservant les particules au-dessus de celui-ci. Par l'aspiration du solvant, des couches mono-particulaires se forment les unes sur les autres afin de combler les vides de la préforme. Une bonne étanchéité permet de bons rendements d'imprégnation. Cependant, une méthode de goutte à goutte est parfois nécessaire afin que la suspension ne sédimente pas sur la face supérieure de la préforme. Ces méthodes sont utiles pour les imprégnations expérimentales. Industriellement, SAFRAN-Herakles utilise un différentiel de pression qui permet des rendements d'imprégnation de l'ordre de 65-70% de comblement de la porosité initiale de la préforme.

Les deux dernières techniques ont l'avantage de s'utiliser sur tous types de préformes poreuses indépendamment de leurs natures. Elles sont décrites dans le détail dans le chapitre 2 paragraphe II.1. Elles ont été utilisées et développées au LCTS durant les travaux de [Griesser Clérambourg, 2012].

## Conclusion - Positionnement du sujet

L'objectif de cette thèse est la mise en place d'un procédé innovant d'élaboration des matrices en carbure pour les CMC. Ce procédé doit permettre de diminuer les désavantages de l'élaboration des matrices des CMC par le procédé CVI. Ce procédé innovant comprend l'adaptation du procédé de dépôt RCVD à l'infiltration RCVI dans un milieu de porosité de taille restreinte.

L'utilisation du procédé CVI engendre des temps d'élaboration importants et des usinages réguliers afin de réouvrir l'accès des gaz à l'intérieur de la préforme. La cinétique d'un dépôt RCVD est généralement plus faible que celle d'un dépôt CVD. De plus, cette méthode réactive consomme le substrat et ne permettrait pas l'obtention de matrices totalement RCVI directement sur le renfort. L'objectif n'est donc pas l'utilisation du procédé RCVI comme unique moyen de comblement des préformes fibreuses mais en combinaison d'une première étape consistant à fractionner au préalable la porosité initiale.

L'utilisation du procédé CVI au sein de matériau dont la porosité a été fractionnée par exemple par de la poudre a déjà été réalisée et fait l'objet du paragraphe II.4.2. Les principales difficultés du procédé CVI dans les milieux de porosité restreinte sont les forts gradients d'infiltration des dépôts dans l'ensemble de la poudre et la formation prématurée de seal-coat bouchant la périphérie de la préforme. Afin d'observer l'effet de l'infiltration CVI de SiC dans un milieu de porosité restreinte, une infiltration CVI a été faite dans les matériaux d'étude comportant initialement de la poudre de carbone et qui sont typiquement utilisés dans les travaux de cette thèse. Cette infiltration est réalisée dans des conditions de pression et température particulièrement basses permettant des cinétiques de dépôts très faibles (5 kPa et 800°C, [figure 1.28](#)). Dans ces conditions, la cinétique de dépôt CVD est évaluée à moins de 300 nm/heure [[Loumagne et al., 1995](#)].

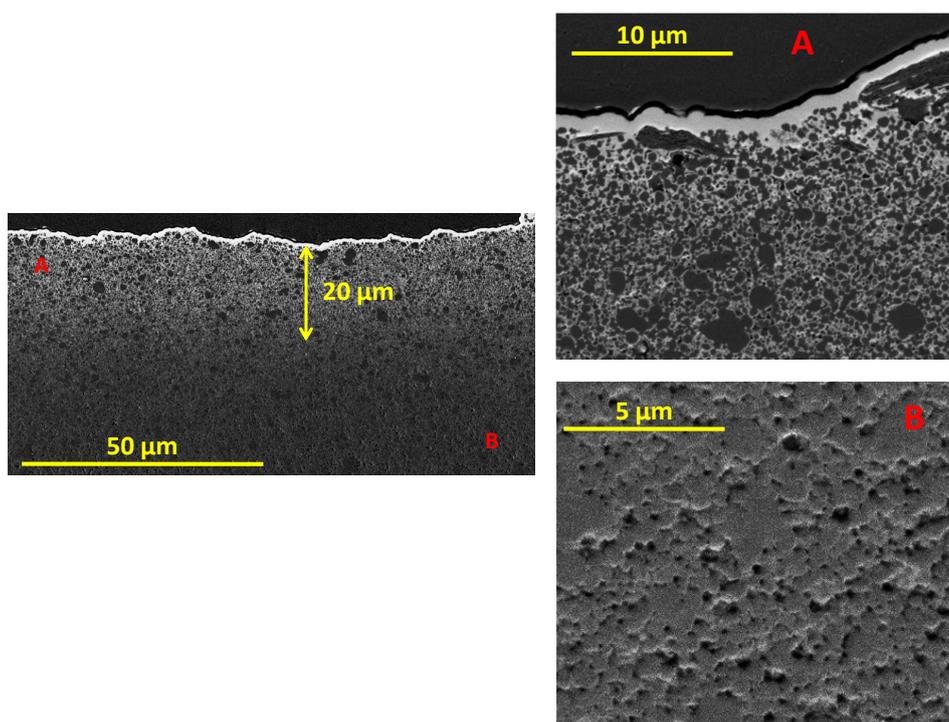


Figure 1.28 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un matériau d'étude infiltré par CVI à 800°C durant 4 heures avec le mélange MTS-H<sub>2</sub> et un taux de dilution MTS/H<sub>2</sub> de 3

Malgré la faible cinétique de dépôt permise par ces conditions, la [figure 1.28](#) illustre la grande difficulté d'infiltrer en profondeur et de façon homogène un milieu de porosité de taille restreinte par CVI. La zone A indique la formation dès 4 heures d'expérience d'un seal-coat, la zone B indique quant à elle l'absence de dépôt de SiC dans des zones assez peu distantes de la surface du matériau. La profondeur infiltrée n'est que de quelques micromètres ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ).

Cette mauvaise infiltration par le procédé CVI est schématisée sur la [figure 1.29.b](#). En comparaison avec l'état initial ([figure 1.29.a](#)), les particules de carbone ne sont pas consommées par la réaction de formation du dépôt. Il se forme, par la diminution de la concentration en espèces réactives au cours de l'infiltration des gaz, de fortes hétérogénéités d'épaisseur de dépôt autour des particules. De plus, une formation de seal-coat entraîne la fermeture des pores de périphérie.

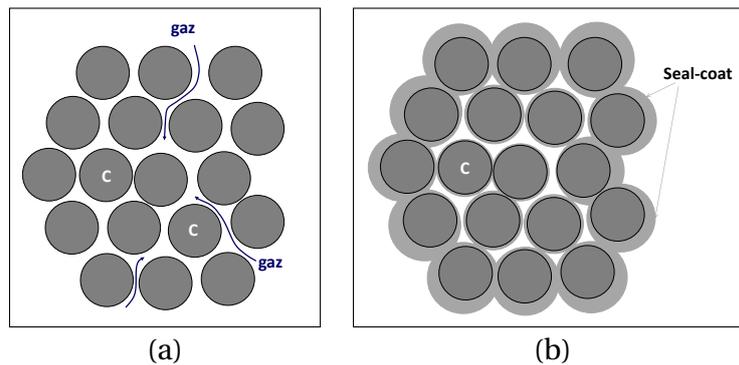


Figure 1.29 – Schéma d'une zone compacte de poudre de carbone : (a) à l'état initial de l'infiltration par un mélange gazeux; (b) après une infiltration CVI

En RCVI, la diminution de la concentration en espèces réactives est toujours présente lors de l'infiltration du mélange gazeux  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$  en raison des mécanismes de transport des espèces gazeuses et de leurs consommations progressives. Cependant, la cinétique qui ralentit pendant la croissance de la couche obtenue par RCVD peut permettre de retarder suffisamment la fermeture de la porosité de périphérie de la préforme. Cette auto-limitation par la diffusion locale en phase solide doit favoriser au contraire une croissance plus rapide de la couche qui serait restée trop mince en fond de porosité au cœur de la poudre en raison du gradient de concentration naturel des gaz réactifs. En prolongeant l'accès des gaz vers le cœur de la préforme, il en résulte un effet global d'auto-équilibre qui est schématisé à différentes étapes de l'infiltration à la [figure 1.30](#).

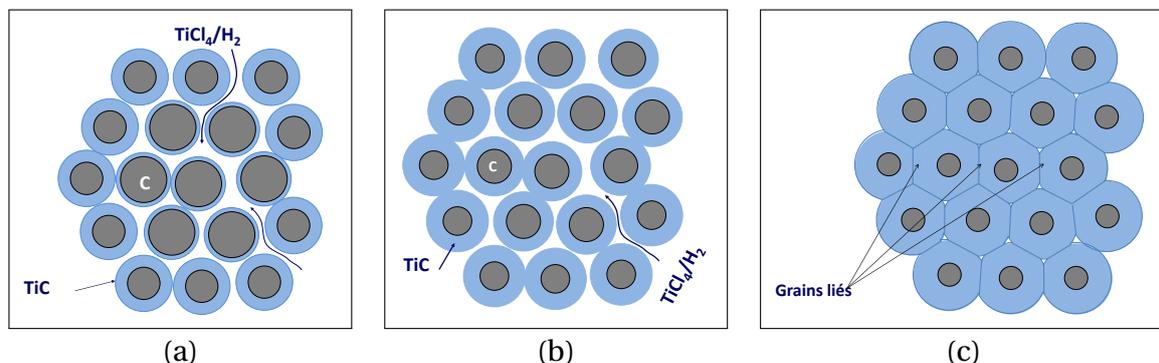


Figure 1.30 – Schéma d'une zone compacte de poudre de carbone à différents stades d'infiltration par le procédé RCVI : (a) en début d'infiltration; (b) à un stade intermédiaire; (c) après une infiltration RCVI

En outre, une consommation du carbone se produit lors de la réaction locale de RCVD. Cette consommation, associée à la croissance parabolique de la RCVD de TiC, pourrait permettre une homogénéité des épaisseurs enrobant les particules encore meilleure en accentuant l'auto-équilibre recherché. Finalement, la croissance, si elle n'est pas stoppée dans le temps, permettrait d'obtenir des liaisons entre les particules par la coalescence des dépôts enrobant celles-ci ([figure 1.30.c](#)).

Le nouveau procédé hybride d'élaboration de matrice de CMC qui est proposé ici comprendra deux étapes. La première consistera à fractionner la porosité de la préforme fibreuse en formant rapidement un réseau carboné de microporosités. La technique de l'imprégnation d'une suspension de poudre a été choisie car sa bonne faisabilité a été démontrée pour obtenir des composites en cru à porosité restreinte. La deuxième étape sera la RCVI qui consistera à infiltrer ce réseau de microporosités formé par la poudre pour le transformer en carbure et le consolider.

# Chapitre 2

## Modélisation et moyens expérimentaux

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>65</b>
<b>I Moyens et méthodes de caractérisation des matériaux</b> . . . . .	<b>65</b>
I.1 Dispositifs de caractérisation . . . . .	66
I.1.1 Microscopie Électronique à Balayage . . . . .	66
I.1.2 Diffraction des Rayons X . . . . .	67
I.1.3 Spectroscopie Raman . . . . .	68
I.1.4 Mesures de porosité . . . . .	69
I.2 Caractérisation des échantillons de RCVD . . . . .	73
I.3 Méthode d'analyse d'image . . . . .	75
<b>II Choix et préparation des matériaux</b> . . . . .	<b>78</b>
II.1 Dispositif d'imprégnation de poudre . . . . .	78
II.1.1 Imprégnation sous vide . . . . .	78
II.1.2 Imprégnation par Aspiration de Poudres Submicroniques . . . . .	80
II.2 Matériaux pour la réalisation de dépôt RCVD . . . . .	81
II.2.1 Le substrat initial . . . . .	81
II.2.2 Le dépôt de Pyrocarbone (PyC) . . . . .	82
II.2.3 Le traitement thermique . . . . .	82
II.3 Matériaux pour la densification de crus compacts de poudre par RCVI . . . . .	83
II.3.1 Les préformes utilisées . . . . .	83
II.3.2 Les poudres utilisées . . . . .	84
II.4 Méthode d'imprégnation des poudres au sein de préformes . . . . .	89
<b>III Dispositifs expérimentaux d'élaboration et d'études par les procédés RCVD et RCVI</b> . . . . .	<b>93</b>
III.1 Dispositif RCVD/RCVI . . . . .	93
III.1.1 Le réacteur et son système de pompage aval . . . . .	93
III.1.2 Dispositif d'introduction des gaz au sein du réacteur . . . . .	96
III.1.3 Les différentes configurations utilisées pour la réalisation des expériences de RCVD/RCVI . . . . .	99
III.2 Dispositif utilisé pour les analyses IRTF . . . . .	103
<b>IV Modélisation des procédés RCVD et RCVI</b> . . . . .	<b>105</b>

IV.1	Etude du réacteur et de la réaction chimique . . . . .	105
IV.1.1	Etude d'exothermie de la réaction de RCVD . . . . .	105
IV.1.2	Étude macroscopique du réacteur . . . . .	108
IV.2	Modèle unidirectionnel de RCVD . . . . .	110
IV.2.1	Modèle original de Deal-Grove . . . . .	110
IV.2.2	Transport de masse en phase gazeuse . . . . .	112
IV.2.3	Transport de masse en phase solide . . . . .	114
IV.2.4	Réaction de surface . . . . .	115
IV.2.5	Croissance du dépôt . . . . .	116
IV.2.6	Utilisations possibles du modèle . . . . .	117
IV.3	Modèle bi-dimensionnel RCVI . . . . .	119
IV.3.1	Transport de masse en phase gazeuse . . . . .	119
IV.3.2	Réaction de surface . . . . .	121
IV.3.3	Croissance du dépôt . . . . .	121
IV.3.4	Simulations et perspectives . . . . .	121
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>123</b>

---

## Introduction

Le chapitre précédent a permis un état des lieux sur les avancées dans le domaine de la mise en œuvre des matériaux CMC. Les procédés d'élaboration utilisés ont été décrits avec les avantages et inconvénients de chacun d'eux. Les objectifs des travaux présentés dans ce mémoire sont l'exploration des possibilités offertes par le procédé RCVD/RCVI et la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de son utilisation pour l'optimiser.

Ce deuxième chapitre présente les moyens expérimentaux mis en œuvre et les matériaux choisis pour répondre aux objectifs ciblés dans le chapitre précédent. La modélisation entreprise pour simuler le procédé RCVD/RCVI est également présentée. Les techniques et les choix retenus sont argumentés en quatre parties :

1. La première décrit les méthodes de caractérisation des matériaux avant et après leurs traitements RCVD/RCVI.
2. La deuxième partie décrit les matériaux et leurs préparations avant de subir le traitement RCVD/RCVI.
3. La troisième partie présente les réacteurs RCVD/RCVI utilisés pour l'élaboration des différents matériaux et l'étude des phénomènes locaux et macroscopiques mis en jeu lors du procédé (cinétique de croissance, conversion du substrat, évolution de la phase gazeuse au cours de son infiltration, etc.)
4. Enfin, deux modèles théoriques permettant la compréhension et la caractérisation de certains phénomènes des procédés RCVD et RCVI sont développés dans la quatrième partie : le modèle unidirectionnel de dépôt sur substrat plan et son adaptation aux milieux poreux avec le modèle bi-dimensionnel d'infiltration réactive.

## I Moyens et méthodes de caractérisation des matériaux

Différents dispositifs de caractérisation ont été utilisés au cours de cette thèse. La plupart sont en libre accès au sein du LCTS. Concernant certaines caractérisations, notamment pour les résidus solides de réaction, des collaborations ont été effectuées avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) (spectroscopie des électrons Auger, spectroscopie XPS, DRX en milieu inerte) et l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de l'Université de Bordeaux 1 (Spectroscopie infrarouge sur pastilles de KBr).

Dans le cas des échantillons RCVD, l'objectif fut la détermination des épaisseurs crues de carbure de titane et consommées de PyC. Ces mesures nécessitent l'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB). En plus de ces mesures, il est parfois utile de vérifier la nature des couches déposées par Diffraction des Rayons X (DRX). La spectroscopie Raman a également permis de comparer les différents carbones utilisés pour les dépôts RCVD.

Dans le cas des échantillons RCVI, la diversité des sources de matière engendre de possibles différences parmi les phases produites (source de gaz, poudre, paramètre d'infiltration). La DRX permet dans certains cas plus complexes que la RCVI du TiC à partir du carbone, de déterminer ces phases formées.

De plus, selon les études menées, les caractérisations n'ont pas le même objectif. Dans une première étude, ce sont les évolutions des teneurs apparentes en TiC et porosité résiduelles ainsi que du facteur de conversion volumique apparent en fonction de la distance à

la surface de la préforme qui sont l'objet d'intérêt. Dans une seconde étude, les paramètres expérimentaux déterminés au cours de la première étude sont adaptés à l'élaboration par RCVI de matrices pour les CMC. Dans ce contexte, les objets d'intérêt sont l'homogénéité de l'infiltration/densification et la bonne cohésion des blocs infiltrés avec la préforme.

Dans ce paragraphe, les différents moyens de caractérisation utilisés pour ces travaux sont décrits.

## I.1 Dispositifs de caractérisation

### I.1.1 Microscopie Électronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Un microscope électronique à balayage (MEB) est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne qui produit un fin faisceau d'électrons sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant le déplacement des échantillons dans les 3 directions de l'espace (x,y,z) ainsi que la rotation autour des axes x et z (tilt et rotation), et de détecteurs pour analyser les rayonnements émis par l'échantillon. L'appareil est également équipé d'un système de pompes à vide. La colonne est constituée de lentilles électromagnétiques disposées perpendiculairement au faisceau et parcourues par des courants synchronisés qui permettent de soumettre le faisceau à un balayage. L'appareil utilisé est un **MEB Quanta 400F<sup>®</sup>** de FEI.

Ce dispositif permet l'obtention d'images en électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE) mais aussi l'utilisation de la spectroscopie d'électrons par sélection d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry). La [figure 2.1](#) représente schématiquement les électrons créés lors de l'interaction d'un échantillon avec un faisceau incident d'électrons.

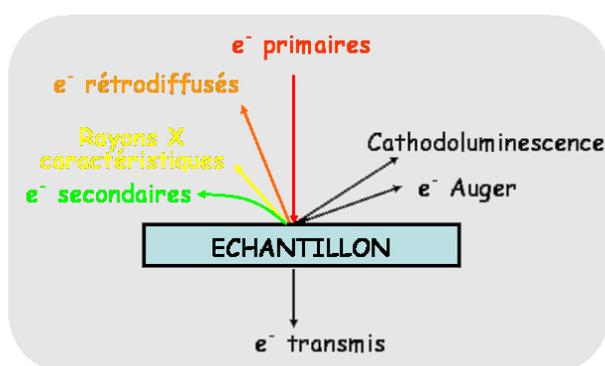


Figure 2.1 – Schéma du bombardement d'un échantillon par un rayonnement électronique  
*En couleur les rayonnements détectables par un dispositif MEB équipé*

- Électrons Auger (très faible énergie) :

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté avec émission d'un électron Auger. Un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée, l'électron éjecté perd de l'énergie pouvant être émise sous forme de photon X, ou alors transmise à un électron d'une orbite plus externe moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur. Les électrons Auger possèdent une faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de

l'échantillon, plus spécifiquement sur sa surface et le type de liaisons chimiques. Ces électrons ne sont pas analysés par le dispositif utilisé au LCTS. Cependant, un dispositif permettant leurs analyses est disponible au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMa) de l'ICMCB (**VG Microlab 310F**<sup>®</sup> de Thermo Scientific).

- Électrons secondaires (faible énergie  $\approx 50$  eV) :

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de cet électron secondaire. De par leur faible énergie, les électrons secondaires sont émis depuis les couches superficielles proches de la surface de l'échantillon (profondeur inférieure à 10 nm). Ils sont ainsi très sensibles au relief de l'échantillon : la moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés et permet donc de renseigner sur la topographie de surface de l'objet.

- Électrons rétrodiffusés (énergie élevée  $\approx 30$  keV) :

Ces électrons sont issus du faisceau primaire entré en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec peu de perte d'énergie. Le rendement d'émission est sensible au numéro atomique des atomes constituant le matériau : les atomes les plus lourds réémettent davantage d'électrons rétrodiffusés que les atomes les plus légers. Les images obtenues apparaissent en contraste chimique, ce qui permet de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et une analyse qualitative.

- Rayons X (haute énergie) :

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome d'une couche interne. La désexcitation se produit avec émission de rayons X, et l'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. Ce sont ces photons X qui sont analysés par EDS.

Le MEB est utilisé pour les mesures d'épaisseur des couches de TiC et des sous-couches résiduelles de PyC obtenues par RCVD et pour les analyses des teneurs en carbures, pores et facteur de conversion du carbone en carbure en fonction de la zone d'infiltration ou de la profondeur vis-à-vis de la périphérie du matériau obtenu par RCVI. Les descriptions des méthodes et procédures sont faites dans les paragraphes 1.2 et 1.3.

### 1.1.2 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse de la matière cristalline (métaux, céramiques...). Les résultats sont présentés sous forme de diffractogramme (intensité =  $f(\text{angle } 2\theta)$ ) qui permet de déterminer ou de contrôler la nature des phases cristallisées dans les produits analysés. Les diffractogrammes de revêtements de SiC et TiC déposés par CVD sur le graphite sont donnés à titre d'exemple à la [figure 2.2](#). Ce dispositif est utilisé pour l'analyse des phases obtenues lors des études RCVI et la vérification de l'obtention de la phase TiC lors des dépôts RCVD. L'appareil utilisé est un **Diffractomètre D8 Advance**<sup>®</sup> de Bruker.

Le principe de fonctionnement repose sur l'envoi d'un faisceau de rayons X sur l'échantillon et la détection de sa réponse à cette sollicitation. Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions. Les ondes issues des différents atomes interfèrent et conduisent aux pics de diffraction. Pour observer l'ordre des atomes

dans un cristal, la longueur d'onde ( $\lambda$ ) du faisceau doit être du même ordre de grandeur que les distances entre les atomes (interférences constructives). Chaque matériau cristallin possède une signature différente (intensités et positions des pics) en raison de sa structure cristallographique et des atomes qui le constituent. Les positions des pics sont données par la loi de Bragg (Équation 2.1) dans laquelle  $d$  représente la distance entre les plans cristallographiques (distance interréticulaire),  $\theta$  le demi-angle de déviation du faisceau lorsque le rayonnement incident interagit avec un atome de la structure (situé dans une maille et dans un plan du cristal) et  $n$  représente l'indice de réfraction du matériau et dépend donc de sa nature chimique et de sa structure.

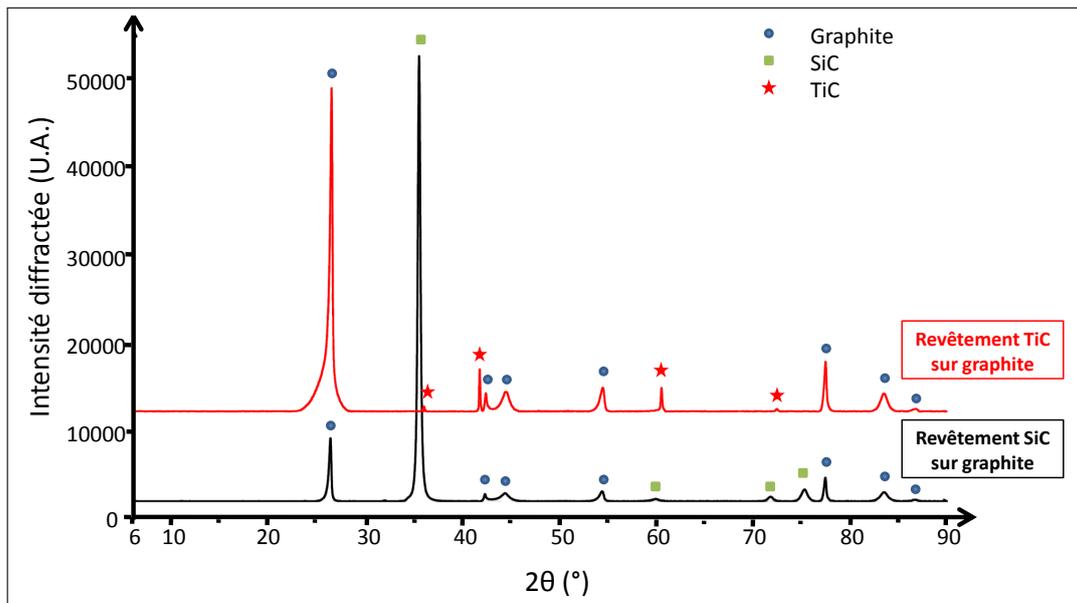


Figure 2.2 – Diffractogrammes DRX de revêtements CVD de SiC et TiC sur le graphite

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

Pratiquement, les diffractogrammes obtenus expérimentalement sont comparés avec une base de données comprenant des diffractogrammes représentatifs des structures de la grande majorité des matériaux cristallins connus (obtenus par calcul et modélisation des structures ou expérimentalement).

Plus les pics correspondant à une phase sont intenses, plus la proportion de la phase est importante dans un mélange. De plus, une orientation de certains cristaux peut être révélée par la différence d'intensité des pics observés pour une structure cristalline donnée.

### I.1.3 Spectroscopie Raman

#### *Principe de la spectroscopie Raman*

La spectroscopie Raman (ou spectrométrie Raman) est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la surface d'un matériau. Le principe est de bombarder un échantillon plan à l'aide d'un laser dont la longueur d'onde ( $\lambda$ ) est connue. Le signal est focalisé à l'aide d'une lentille. Le passage du signal lumineux dans le matériau modifie la longueur d'onde et une lentille monochromatrice et un photo-multiplicateur permettent d'obtenir l'intensité diffusée par le rayonnement réfléchi (figure 2.3). Les résultats sont présentés sous forme de spectres (intensité = f (nombre d'onde)).

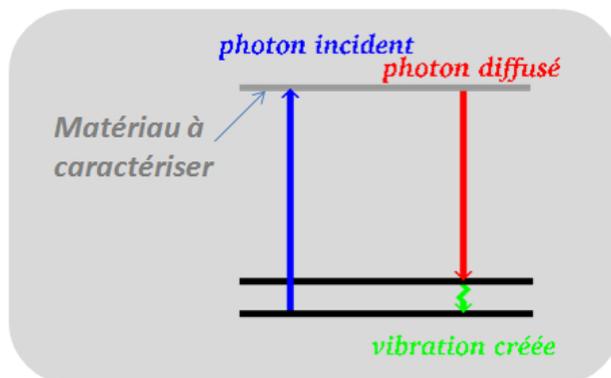


Figure 2.3 – Schéma du bombardement d'un échantillon par un rayonnement laser monochromatique

Dans le cas présenté par ces travaux, le dispositif **Spectromètre Raman Horiba Jobin Yvon®** de type Labran HR est utilisé afin de comparer différentes structures du PyC déposé pour réaliser les études RCVD (paragraphe II.2).

### *Analyses Raman des carbones graphitiques*

La spectroscopie Raman des matériaux graphitiques est explicitée dans les travaux de thèse de [Vallerot, 2004]. Toutes les études expérimentales ont démontré que les paramètres des bandes Raman du premier ordre des carbones graphitiques sont intimement liés aux défauts structuraux. L'indice  $L_a$  est basé sur le rapport d'intensité entre la bande G, et la bande « des défauts » D. Cette donnée est obtenue par l'intermédiaire de la formule de Scherrer sur les diffractogrammes des carbones analysés. Un autre indice permet la classification des PyC : FWHM est la largeur à mi-hauteur des bandes étudiées. Ces bandes sont plus larges lorsque le matériau présente plus de défauts intraplans.

#### **I.1.4 Mesures de porosité**

Généralement, la mesure de porosité ouverte d'un matériau nécessite la connaissance du volume apparent ou géométrique du matériau ( $V_G$ ) et du volume réel de celui-ci ( $V_E$ ) correspondant au volume solide du matériau. La connaissance de ces données permet le calcul du taux de porosité ( $\tau_p$ ) par l'Équation 2.2.

$$1 - \tau_p = \frac{V_E}{V_G} \quad (2.2)$$

Afin de déterminer le taux de porosité, plusieurs moyens peuvent être utilisés et sont présentés dans ce paragraphe ainsi que leurs avantages et inconvénients :

- la pycnométrie à l'hélium
- la mesure de densité à l'eau
- la porosimétrie au mercure
- la mesure de prise de masse

#### *Pycnométrie à l'hélium*

La pycnométrie à l'hélium permet de déterminer le volume d'un échantillon solide (massif, divisé ou poreux) de masse connue, permettant d'accéder à sa masse volumique. Elle permet notamment de déterminer les masses volumiques de poudres commerciales. Le principe de la mesure est d'injecter un gaz à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à

détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte.

L'application de la loi de Mariotte permet alors d'établir la relation 2.3 :

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot (V_0 + V_1 - V_E)$$

soit :

$$V_E = V_0 - V_1 \cdot \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \quad (2.3)$$

où  $V_1$ ,  $V_0$  et  $V_E$  sont respectivement les volumes de l'enceinte de référence, de l'enceinte de mesure et de l'échantillon et  $P_1$  et  $P_2$  sont respectivement les pressions du gaz dans l'enceinte de référence et dans l'enceinte de mesure après détente.

Pratiquement, l'essentiel est d'introduire l'échantillon d'une géométrie choisie (de volume apparent  $V_G$  déterminé par mesure au pied à coulisse dans le cas d'une géométrie simple), au sein de l'enceinte la plus appropriée. En effet, l'échantillon possède rarement la géométrie exacte de l'enceinte, ce qui crée un volume mort qui peut être important et qui peut perturber la mesure. Ce volume mort peut être diminué à l'aide d'un jeu d'inserts mais ne peut être complètement évité.  $V_E$  est obtenu à partir d'une moyenne de 10 mesures. La connaissance des différentes données présentées ci-dessus permet la mesure du taux de porosité ( $\tau_p$ ) par la relation 2.2. L'hélium est utilisé pour les mesures de  $V_E$  en raison de son faible diamètre atomique qui lui permet d'accéder dans l'ensemble des porosités ouvertes du matériau. Le dispositif utilisé est le pycnomètre **Accupyc 1330<sup>®</sup>** de Micromeritics.

### Densité à l'eau

La technique de mesure de densité à l'eau est un moyen rapide d'obtention du taux de porosité ( $\tau_p$ ). Il nécessite 3 mesures de masse présentées sur la figure 2.4 :

- la masse du matériau à caractériser à nu ( $m_0$ )
- la masse du matériau imprégné d'eau sous vide dans un dessiccateur ( $m_1$ )
- la masse du matériau imprégné et immergé dans l'eau ( $m_2$ )

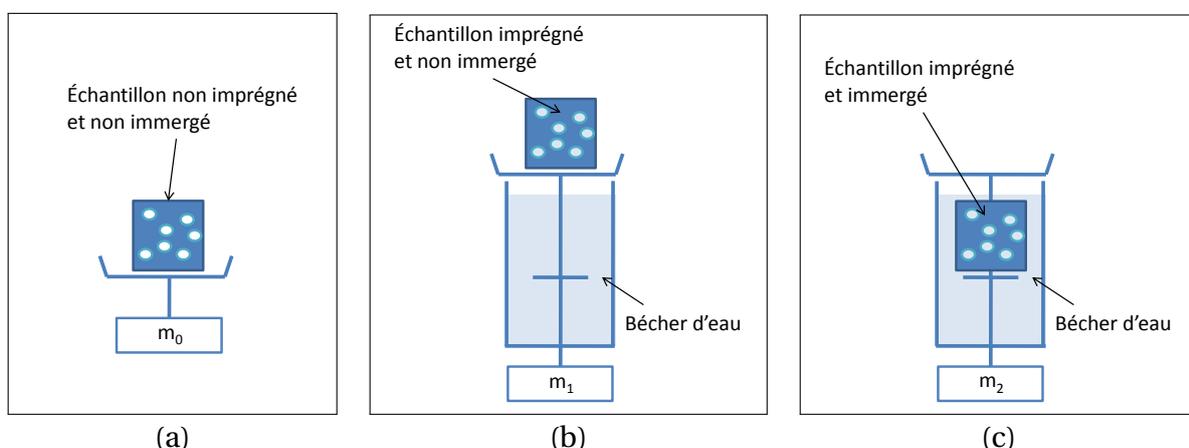


Figure 2.4 – Schéma de mesure des différentes masses par densité à l'eau permettant le calcul de  $\tau_p$  : (a)  $m_0$  ; (b)  $m_1$  ; (c)  $m_2$

Ces masses sont utilisées pour calculer  $\tau_p$  à l'aide de l'Équation 2.4.

$$\tau_p = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_2} \quad (2.4)$$

Cette méthode est simple de mise en œuvre puisqu'elle ne nécessite que de pouvoir effectuer des pesées et imprégnations sous vide. En revanche, le temps d'imprégnation ne doit pas être trop court pour que l'eau s'imprègne dans toutes les porosités qui lui sont accessibles. L'eau étant aussi dans de nombreux cas le solvant utilisé pour la réalisation des suspensions de poudres, elle permet une assez bonne représentativité de la porosité accessible par la barbotine. L'inconvénient est la difficulté de reproductibilité du protocole qui dépend de manipulations à réaliser par l'expérimentateur (notamment le fait de devoir éponger la surface du matériau entre les mesures de  $m_2$  et  $m_1$ ). Lors de la mesure sur des matériaux imprégnés de poudre, la surface peut aussi être légèrement modifiée par l'imprégnation.

### Porosimétrie au mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure permet d'obtenir les caractéristiques des matériaux solides poreux suivantes : la porosité, la distribution de la taille des pores et la densité. Les volumes  $V_G$  et  $V_E$  sont déterminés par le dispositif expérimental à l'aide des relations 2.5 et 2.6 pour lesquelles  $V_{bulbe}$  est le volume du bulbe vide dans lequel est introduit l'échantillon,  $V_{Hg}^{vide}$  est la somme des volumes de mercure introduits dans le bulbe et dans la tige du pénétromètre aux premiers instants de l'expérience,  $V_{stem}$  est le volume de la tige et  $\tau_{stem}^{fin} = h_{Hg}^{fin} / h_{stem}$  est la proportion du volume de la tige qui a été introduit dans le bulbe au cours de l'expérience. Les configurations schématisant ces données sont présentées sur la figure 2.5.

$$V_G = V_{bulbe} + V_{stem} - V_{Hg}^{vide} \quad (2.5)$$

$$V_E = V_{stem} \cdot \tau_{stem}^{fin} \quad (2.6)$$

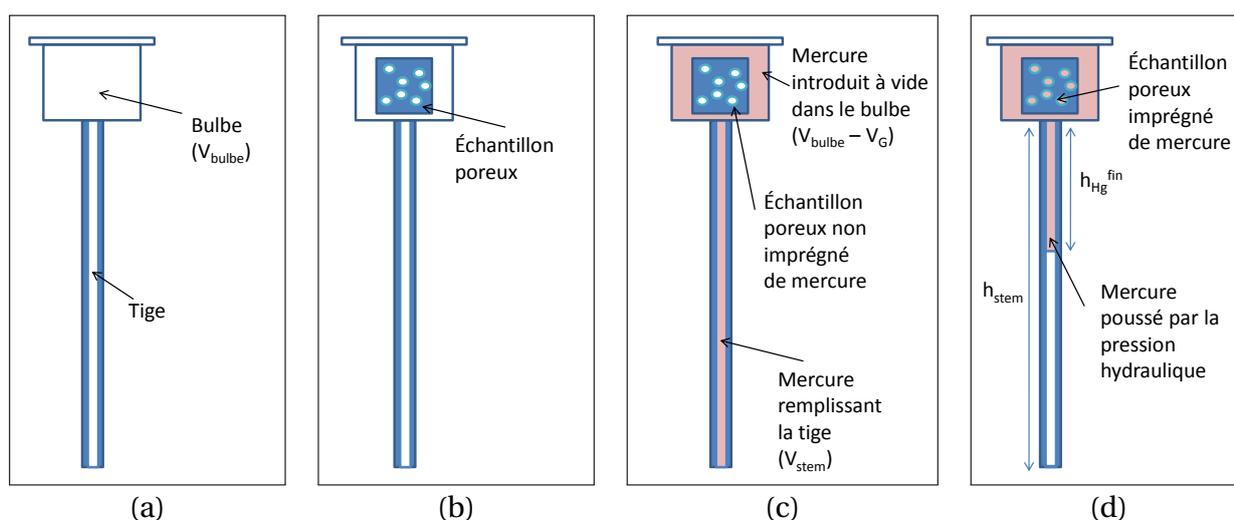


Figure 2.5 – Schéma du pénétromètre à différents moments de la mesure par porosimétrie au mercure : (a) à vide ; (b) avant introduction dans le dispositif ; (c) avant l'application du cycle de pression ; (d) lorsque la pression générée est maximale

Tandis que l'intrusion de mercure dans les macropores se produit déjà à basse pression, une pression plus élevée est nécessaire pour forcer l'intrusion de mercure dans les pores plus petits. De cette façon, une large étendue dynamique de la taille des pores peut être mesurée et une distribution de tailles de pore peut être obtenue à partir de 4 nm et jusqu'à 800  $\mu\text{m}$  lorsque le pénétromètre est sous vide. Ces tailles de pores sont déterminées par la théorie de Washburn [Washburn, 1921] à l'aide de l'Équation 2.7 qui considère les pores comme étant de géométrie cylindrique. Les résultats obtenus sont donc des diamètres d'entrée de pores.

$$r_n = \frac{2 A_{\text{Hg}} \cos\theta}{P_n} \quad (2.7)$$

avec :

- $r_n$  le rayon d'entrée du pore considéré comme cylindrique
- $A_{\text{Hg}}$  la tension de surface du mercure ( $0,48 \text{ N.m}^{-2}$ )
- $\theta$  l'angle de mouillage du mercure avec un solide ( $135^\circ - 140^\circ$ )
- $P_n$  la pression d'intrusion du mercure

La géométrie complexe des pores réellement présents dans un réseau poreux et l'environnement proche de ceux-ci ne permettent pas une précision importante sur les proportions de pores dans chaque famille de pores détectées. De plus, les pressions générées pour la pénétration du mercure sont importantes et peuvent engendrer une modification du matériau si celui-ci est souple.

Un diagramme de distribution de taille de pores est présenté sur la figure 2.6. Il permet d'observer, par la pénétration de mercure, les différentes familles de pores, et par la pénétration cumulée, la proportion de pores dans chacune de ces familles.

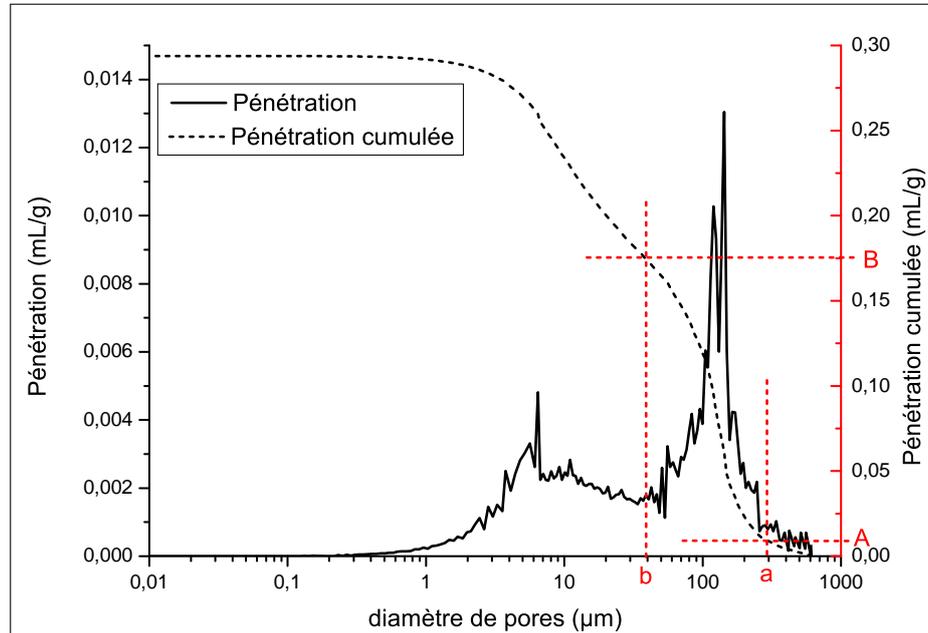


Figure 2.6 – Diagramme de distribution de taille de pores d'une préforme Guipex<sup>®</sup> de 3 mm

Sur la figure 2.6, deux tailles de pores sont prises en exemple (a et b) dont les pénétrations cumulées sont respectivement A et B. La pénétration totale de mercure qui pénètre dans le matériau après la montée à pression maximale est  $P_c^{\text{tot}}$ . Ainsi, la proportion de porosité dont la taille est comprise entre b et a est  $\tau_{b,a}$  donnée par la relation 2.8.

$$\tau_{b,a} = \frac{B - A}{P_c^{\text{tot}}} \quad (2.8)$$

Si  $a = 300 \mu\text{m}$  et  $b = 40 \mu\text{m}$ , la proportion de pores dont la taille est comprise entre ces deux tailles est  $\tau_{40,300} = 0,57$ . Ceci signifie que 57% des pores présents dans l'échantillon ont une taille située entre 40 et 300  $\mu\text{m}$ . En connaissant le taux de porosité total  $\tau_p$  du matériau déterminé par la relation 2.2 et calculé directement par le dispositif, un taux globale de porosité  $\tau_{b,a}^{\text{glob}}$  de la famille de pores peut être calculé par la relation 2.9.

$$\tau_{b,a}^{\text{glob}} = \tau_{b,a} \cdot \tau_p \quad (2.9)$$

Dans le cas de l'exemple,  $\tau_p = 0,43$  et  $\tau_{40,300}^{\text{glob}} = 0,24$ . Ceci signifie que 24% du volume géométrique  $V_G$  de l'échantillon représente des pores de tailles comprises entre 40 et 300  $\mu\text{m}$ . Le dispositif expérimental utilisé est l'**AutoPore IV**<sup>®</sup> de Micromeritics.

### Prise de masse

Lors de l'imprégnation de poudre dans un milieu poreux, dont le taux de porosité initial  $\tau_p$  est connu, la mesure de prise de masse  $\Delta m$  permet de déterminer le nouveau taux de porosité en utilisant l'Équation 2.10 où  $\rho_x$  est la masse volumique du matériau ajouté « x ».  $\rho_x$  peut être déterminé par exemple par pycnométrie hélium sur le matériau massif ou sur la poudre.

$$\tau_p^{\text{nouv}} = \frac{\tau_p^{\text{init}} \cdot V_G - \rho_x \cdot \Delta m}{V_G} \quad (2.10)$$

Cette technique est utilisée pour la détermination de la porosité d'un échantillon imprégné par aspiration de poudres submicroniques ou par transfert sous vide avec des poudres de SiC ou de carbone. Elle est fortement dépendante de l'état de l'échantillon qui, après imprégnation, peut sécher avec une couche de poudre non négligeable sur sa surface. Les masses volumiques de ces poudres ont été déterminées par pycnométrie hélium et sont de  $3,236 \text{ g.cm}^{-3}$  pour celle de SiC et  $1,887 \text{ g.cm}^{-3}$  pour celle de carbone. La détermination de la porosité d'un matériau imprégné par des mélanges de poudres implique de faire l'hypothèse de l'absence de filtration et d'un mélange homogène.

Pour un mélange A+B contenant les proportions  $v_A$  de A et  $v_B$  de B, la masse volumique du mélange est donc estimée par une loi des mélanges (Équation 2.11).

$$\rho_x = v_A \cdot \rho_A + v_B \cdot \rho_B \quad (2.11)$$

## I.2 Caractérisation des échantillons de RCVD

Les échantillons utilisés pour l'étude RCVD sont décrits dans le paragraphe II.2. Lors de la caractérisation, deux opérations sont réalisées :

- la fracture de l'échantillon non traité par RCVD, pour permettre la détermination de l'épaisseur initiale de PyC ( $e_{\text{PyC}}^{\text{ini}}$ ),
- la fracture de l'échantillon traité par RCVD, pour permettre la mesure de l'épaisseur de la couche de carbure de titane ( $e_{\text{TiC}}$ ) et de la couche de PyC résiduel ( $e_{\text{PyC}}^{\text{res}}$ ).

La procédure utilisée pour révéler les faces permettant de déterminer ces épaisseurs est décrite sur la figure 2.7. Les échantillons, une fois fracturés, sont enrobés dans une résine époxyde (Épofix<sup>®</sup> de Struers) de manière à ce qu'ils puissent être polis. Cependant, la résine

n'est pas très adhérente aux surfaces polies et les dépôts de TiC et de pyrocarbone ont des duretés si différentes qu'il est difficile d'obtenir des échantillons parfaitement polis.

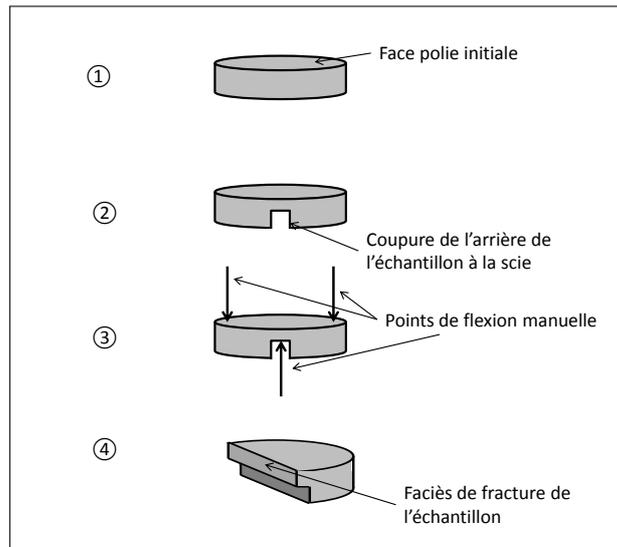


Figure 2.7 – Procédure de préparation de l'échantillon afin d'observer les épaisseurs de carbure et de carbone

Sur la [figure 2.8.a](#), la vue du dessus permet d'observer la continuité du dépôt sur l'ensemble de l'échantillon. La [figure 2.8.b](#) permet de déterminer les épaisseurs  $e_{\text{TiC}}$  et  $e_{\text{PyC}}^{\text{res}}$ . L'épaisseur  $e_{\text{PyC}}^{\text{ini}}$  est mesurée sur un échantillon n'ayant pas subi de traitement RCVD. Ainsi, l'épaisseur consommée  $e_{\text{PyC}}^{\text{cons}}$  et le facteur de conversion volumique du carbone apparent  $R_v$  sont calculés par les relations 2.12 et 2.13 en raison de la géométrie plane du substrat pour ce dernier. Les valeurs qui sont calculées par ces relations sont issues de moyennes calculées sur plusieurs clichés MEB d'un même échantillon.

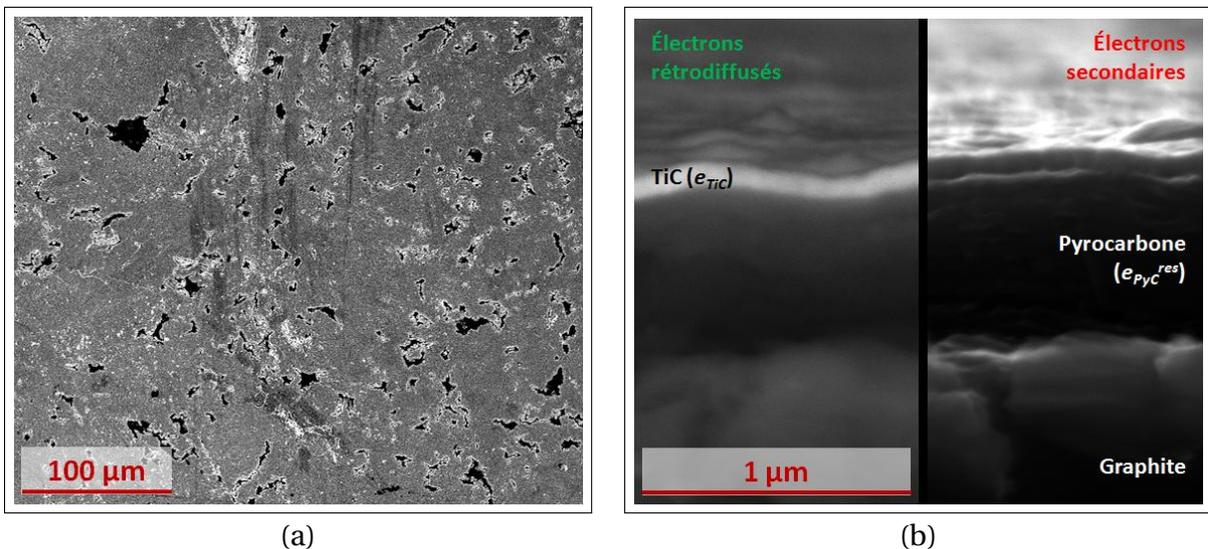


Figure 2.8 – Clichés MEB d'un échantillon ayant subi 4 heures de RCVD à 1000°C avec un taux de dilution  $r = 3$  : (a) vue du dessus en électrons rétrodiffusés ; (b) vue en tranche (BSE) et (SE)

$$e_{\text{PyC}}^{\text{cons}} = e_{\text{PyC}}^{\text{ini}} - e_{\text{PyC}}^{\text{res}} \quad (2.12)$$

$$R_v = \frac{e_{\text{TiC}}}{e_{\text{PyC}}^{\text{cons}}} \quad (2.13)$$

### I.3 Méthode d'analyse d'image

Une méthode d'analyse d'image a été mise en place afin de pouvoir, à partir d'un cliché MEB (BSE) obtenu sur un échantillon RCVI (description pré-RCVI, paragraphe II.3) caractériser l'évolution du matériau. Les zones les plus claires correspondent aux dépôts de TiC créés lors des infiltrations RCVI, elles ne présentent pas de difficulté particulière de reconnaissance par analyse d'image. Les zones sombres représentent soit des particules résiduelles de carbone, soit des pores. La difficulté est alors de les trier. Le tri entre particules de carbone (de forme généralement plutôt circulaire) entouré d'une couche de TiC et pores (en générale de forme plus complexe) se base sur leur différence de morphologie. Cependant, les morphologies peuvent être très différentes selon les conditions d'infiltration (durée, température...), la teneur en carbure de titane et les profondeurs auxquelles les clichés MEB sont réalisés par rapport à la surface du matériau. Différents exemples sont donnés à la [figure 2.9](#).

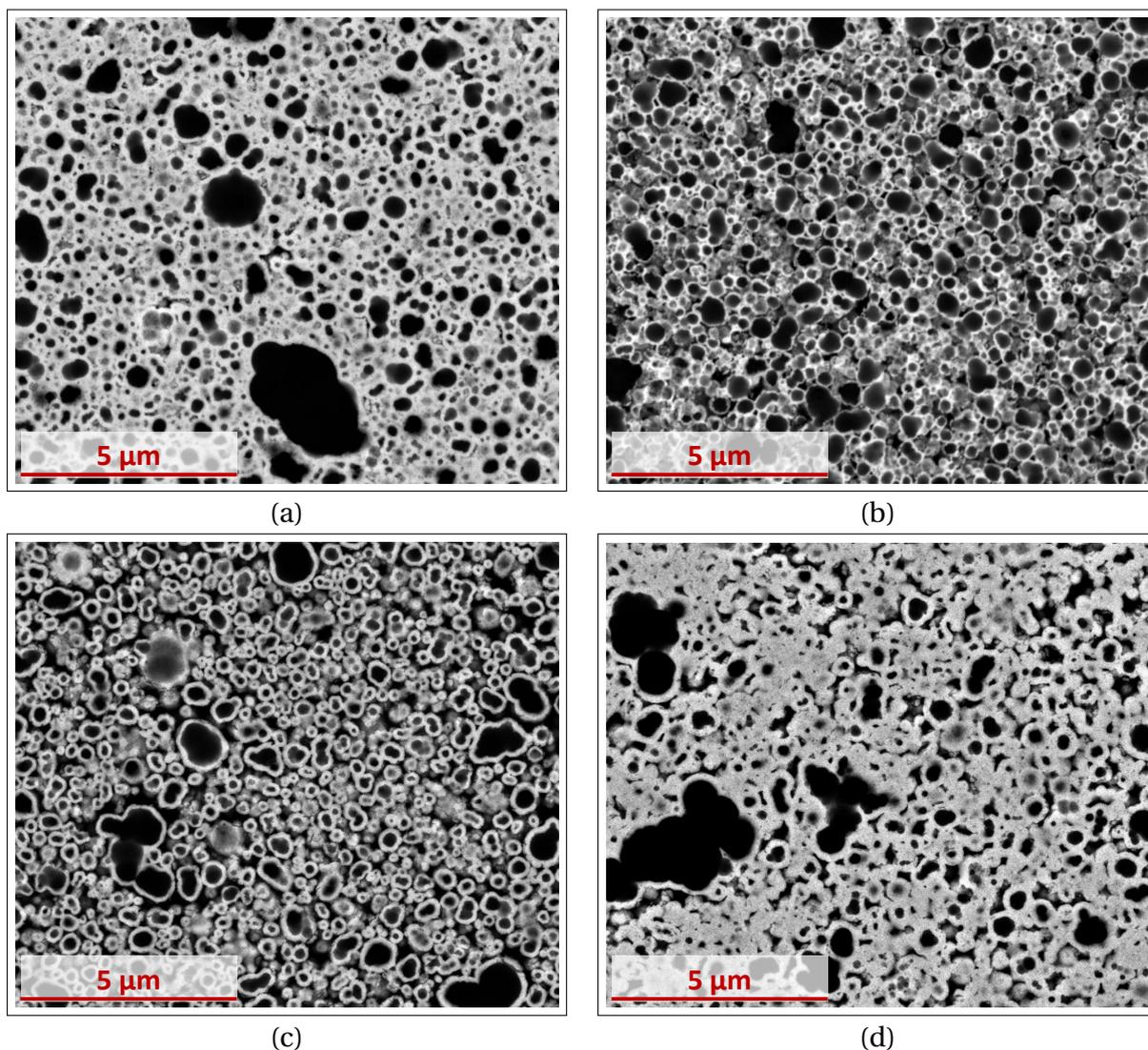


Figure 2.9 – Clichés MEB (BSE) d'échantillons ayant subi des infiltrations RCVI durant différentes durées et à différentes température pour une pression  $P_{Tot} = 5$  kPa et un taux de dilution  $r = 3$  : (a) 24 heures - 1050°C - 25  $\mu\text{m}$  de profondeur ; (b) 4 heures - 1000°C - 50  $\mu\text{m}$  de profondeur ; (c) 30 heures - 950°C - 100  $\mu\text{m}$  de profondeur ; (d) 40 heures - 950/1000/1050°C - 150  $\mu\text{m}$  de profondeur

La méthode utilisée pour déterminer les différents teneurs (carbone résiduel, carbure de titane et porosité) est décrite ci-dessous :

- Les clichés obtenus en électrons rétrodiffusés sont seuillés.

Les zones les plus claires sont affectées du niveau de gris 255 (blanc) et les plus sombres du niveau 0 (noir). Ces seuillages permettent de déterminer la teneur apparente en carbure de titane sur le cliché par l'Équation 2.14.

$$\tau_{\text{TiC}} = \frac{n_{\text{pix}}^{255}}{n_{\text{pix}}^0 + n_{\text{pix}}^{255}} \quad (2.14)$$

- Les images seuillées sont ensuite fermées morphologiquement à l'aide de dilatation et contraction des zones blanches.

Cette étape peut être réalisée pour différents rayons de dilatation/contraction et permet d'éliminer les zones de l'image qui ne sont pas nettes : couches de TiC non continues, artefacts de seuillage. Des tâches noires fermées sont obtenues.

- Un critère morphologique pour la tâche «  $n$  » permet de déterminer la rondeur  $\chi_n$  d'un objet en fonction de son périmètre  $\omega_n$  et de sa surface  $\sigma_n$ .

$$\chi_n = \frac{\omega_n^2}{4\pi \cdot \sigma_n} \approx \frac{n_{\text{pix},n}^{\text{cont}}}{4\pi \cdot n_{\text{pix},n}^{\text{tac}}} \quad (2.15)$$

L'adaptation de ce critère à une tâche noire de l'image obtenue suite aux seuillage et fermeture morphologique est obtenue par l'Équation 2.15 en fonction de nombre de pixels du contour  $n_{\text{pix},n}^{\text{cont}}$  et du nombre de pixels total de la tâche  $n_{\text{pix},n}^{\text{tac}}$ . Ce critère est égal à 1 lorsque la tâche est parfaitement circulaire. Pour chacune des tâches de l'image, un critère  $c_n$  est calculé par la méthode décrite ci-dessous (Équation 2.16) :

- La famille globale de tâches (contenant  $n_{\text{tac}}$  tâches) est divisée en «  $l$  » sous-familles de tâches selon leurs tailles  $t_n$ , formant ainsi «  $l+1$  » bornes sur l'ensemble de la famille globale de tâches (le 0,8 correspond à 80% des tâches de la famille globale) :

$$l = \text{arrondi} \left( \frac{\sqrt{3 \cdot 0,8 \cdot n_{\text{tac}}}}{2} - 1 \right)$$

- Un nombre  $\nu$  de tâches est sélectionné autour de chacune des «  $l+1$  » bornes des sous-familles :

$$\nu = \text{arrondi} \left( \frac{3 \cdot l}{2} \right)$$

- Le critère  $\chi_i$  de chacune de ces tâches  $A_i$  est calculé par la relation 2.15. Ces tâches sont triées dans «  $P$  » pour les pores ou «  $C$  » pour les particules de carbone selon la relation suivante :

$$\begin{aligned} \text{Si } \chi_i - \bar{\chi}_i < \bar{\chi}_i & \text{ alors } A_i \in C \\ & \text{sinon } A_i \in P \\ & \text{avec } \bar{\chi}_i = \frac{\sum_{x=0}^i \chi_x}{i} \end{aligned}$$

- Il y a donc «  $n$  » tâches dans la famille «  $P$  » et «  $n_{\text{tac}} - n$  » tâches dans la famille «  $C$  ». Le critère de la borne «  $j$  » est défini comme étant le plus petit critère  $c_j$  des tâches appartenant à la famille  $P$ .

$$c_j = \min_{i=0,\dots,n} (\chi_i) \text{ pour } A_i \in P$$

- Le critère  $c_n$  pour chaque tâche de la famille globale est ensuite extrapolé linéairement, sur une échelle logarithmique des tailles  $t_j$ , entre les bornes «  $j$  » et «  $j + 1$  » :

$$c_n = c_j + \frac{c_{j+1} - c_j}{\log t_{j+1} - \log t_j} \cdot \log t_n \quad (2.16)$$

Dans le cas d'un critère  $c_j > c_{j+1}$ , les deux sous-familles de pores sont fusionnées.

Ainsi, si  $\chi_n < c_n$ , alors la tâche est considérée comme une particule et sinon comme une porosité. La morphologie des tâches ne permet pas toujours le tri parfait entre particules résiduelles de carbone et pores (figure 2.9). Ainsi, la présence d'agglomérats de particules peut engendrer des erreurs de calculs. Les contours triés sont tracés avec des couleurs différentes suivant qu'il s'agit de particules de carbone ou de pores (figure 2.10). Ceci permet l'estimation de la pertinence du résultat. Les résultats considérés sont issus de la moyenne pour différents rayons de dilatation/contraction lors des fermetures morphologiques.

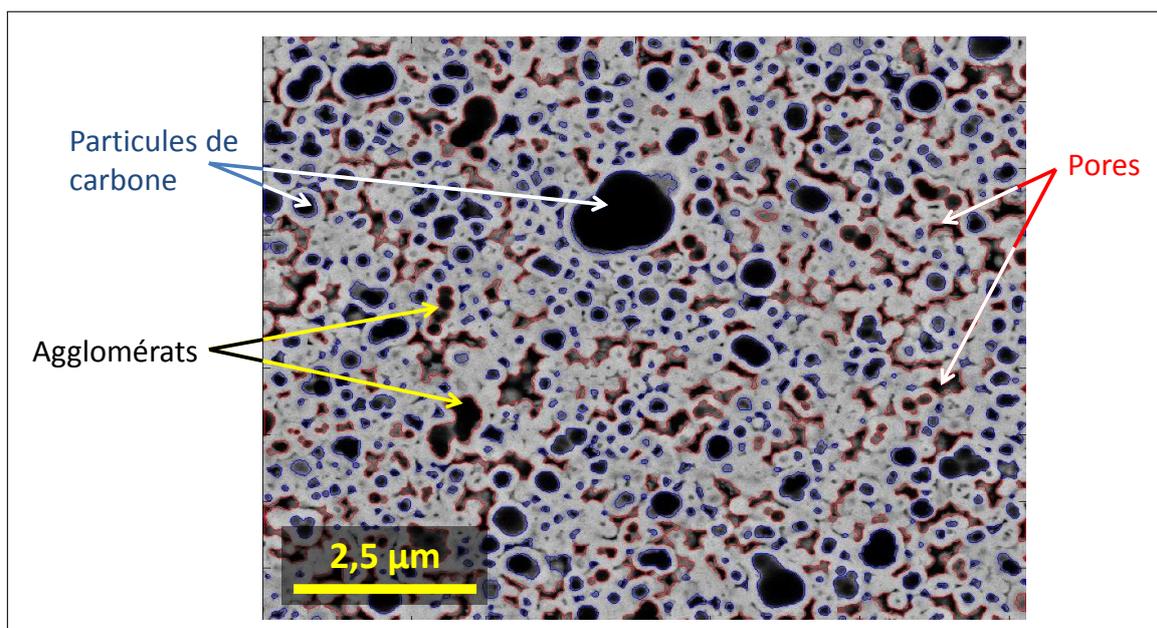


Figure 2.10 – Cliché MEB (SE) traité par analyse d'image pour la distinction des particules de carbone (entourées en bleu) et des pores (entourées en rouge) d'une zone observée à une profondeur de 150  $\mu\text{m}$  de la surface de la préforme d'un échantillon ayant subi une RCVI de 16h à 950°C puis 12h à 1000°C et enfin 6h à 1050°C avec  $P_{\text{Tot}} = 5 \text{ kPa}$  et  $r = 3$

Considérons  $n_C$  et  $n_P$  comme les nombres de particules et respectivement de pores recensés sur un cliché MEB.  $n_{\text{pix},i}^C$  et  $n_{\text{pix},i}^P$  sont les nombres de pixels des tâches «  $i$  » correspondant respectivement aux particules et pores. Avec ces données, il est possible de déterminer les taux de particules et réciproquement de porosités apparents ( $\tau_C$  et  $\tau_P$ ) pour chaque cliché MEB représentatif de l'échantillon étudié. Une fois ces données connues et après avoir déterminé le taux de porosité moyen ( $\tau_{p,\text{comp}}$ ) dans une zone compacte de l'échantillon avant RCVI (paragraphe II.3), il est possible de déterminer un facteur de conversion volumique apparent  $R_v$ . Ces différentes données sont obtenues en appliquant l'Équation 2.17.

$$\tau_C = \frac{\sum_{i=0}^{n_C} n_{\text{pix},i}^C}{\sum_{i=0}^{n_C} n_{\text{pix},i}^C + \sum_{i=0}^{n_P} n_{\text{pix},i}^P} \cdot (1 - \tau_{\text{TiC}})$$

$$\tau_p = 1 - \tau_{\text{TiC}} - \tau_C \quad (2.17)$$

$$R_v = \frac{\tau_{\text{TiC}}}{1 - \tau_{p,comp} - \tau_C}$$

Cette méthode d'analyse permet la détermination des caractéristiques des zones observées en fonction de leurs localisations dans la préforme. Selon que l'étude se porte sur l'analyse du procédé ou l'obtention de matrices pour les CMC, elle est déclinée de deux manières différentes : (i) détermination des caractéristiques des zones en fonction de leurs distances à la surface de la préforme (matériau d'étude) ou (ii) analyse de clichés représentatifs de zones (macropores initiaux des préformes Guipex<sup>®</sup> imprégnées par de la poudre compacte) d'une préforme type CMC (paragraphe II.3.1).

## II Choix et préparation des matériaux

Afin de répondre aux objectifs fixés, trois types d'études ont été réalisées : l'étude RCVD, l'étude RCVI et l'application de l'expérience acquise et des résultats des deux études précédentes à l'élaboration de matrices pour CMC. Pour mener ces différentes études, plusieurs types de matériaux ont été élaborés avant leur traitement RCVD/I :

- les substrats plans sont des plots de graphite revêtus d'une couche de PyC,
- les études RCVI sont effectuées sur des matériaux dits d'« étude » constitués de feutre à faible densité en fibres de carbone et dont la porosité est fractionnée par une poudre de carbone,
- l'élaboration de matrice pour CMC a été conduite sur des préformes Guipex<sup>®</sup> dont la porosité a aussi été fractionnée par l'imprégnation de poudre de carbone,
- des études de perspectives ont été menées sur des préformes Guipex<sup>®</sup> imprégnées de poudre de SiC ou de mélange de poudres de SiC et de carbone.

### II.1 Dispositif d'imprégnation de poudre

#### II.1.1 Imprégnation sous vide

Il existe deux types d'imprégnation sous vide : l'imprégnation dans le bain, pour laquelle la barbotine et l'échantillon sont introduits simultanément dans l'enceinte sous vide et l'imprégnation par transfert décrite ci-dessous.

L'imprégnation par transfert sous vide est réalisée dans une enceinte qui permet de réaliser un vide satisfaisant et dynamique. L'échantillon est placé dans un bécher au sein du dessiccateur sous vide dynamique (obtenu par une pompe à air comprimé) durant une période allant de 30 minutes à 1 heure. Durant cette période, la suspension à imprégner dans l'échantillon est dégazée dans une seconde enceinte elle aussi sous vide. La suspension est ensuite transférée depuis le bécher qui la contient vers celui qui contient l'échantillon, à l'aide d'une canalisation munie d'un robinet étanche ouvert uniquement lors du transfert, à l'intérieur de l'enceinte sous vide dynamique. L'échantillon est submergé par la suspension

avec un volume surnageant important afin de n'avoir aucun manque de suspension. Lorsque le transfert est réalisé, le système est conservé sous vide dynamique durant 1 heure afin de permettre une bonne pénétration de la suspension au sein de la préforme poreuse. Une fois l'imprégnation terminée, un séchage au sein d'une étuve est nécessaire pour évacuer le solvant. Au cours de cette étape, la configuration de la poudre au sein de la préforme est modifiée. Ce dispositif expérimental est présenté sur la [figure 2.11](#).

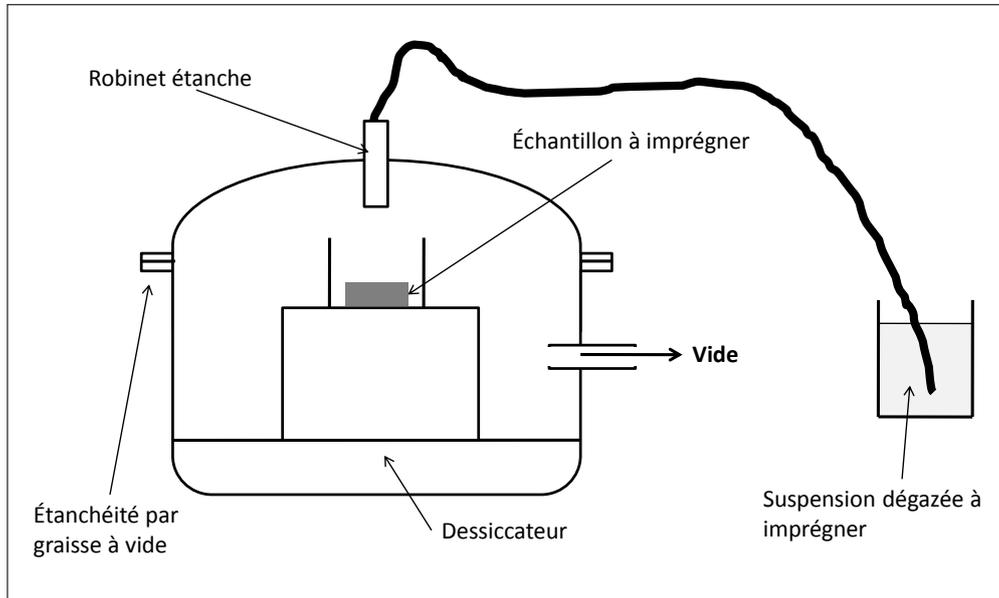


Figure 2.11 – Schéma du dispositif expérimental d'imprégnation par transfert sous vide

Lors de l'imprégnation de la suspension aqueuse au cœur de la préforme, les pores se remplissent théoriquement selon la [figure 2.12](#). Ainsi, pour une barbotine avec une charge de  $\tau_{bar}$  et une préforme de porosité initiale  $\tau_{p,sèche}$  connue, on peut calculer la porosité théorique (Équation 2.18) après chaque cycle d'imprégnation  $\tau_{p,théo}^{min}$  connaissant le nombre de cycles d'imprégnation  $n$ .

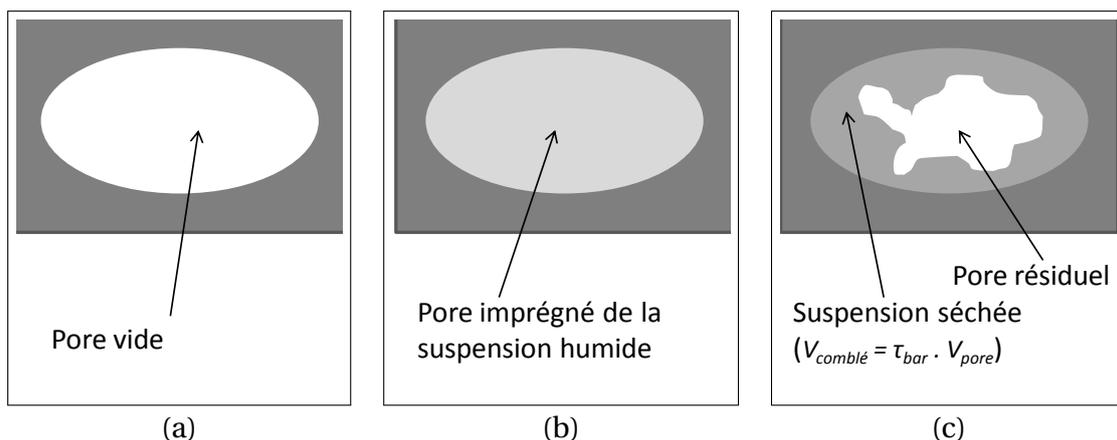


Figure 2.12 – Schéma du remplissage idéal d'un pore à différentes étapes du premier cycle d'imprégnation par transfert sous vide : (a) avant imprégnation ; (b) après imprégnation totale ; (c) après séchage

$$\tau_{p,théo}^{min} = \tau_{p,sèche} \cdot (1 - \tau_{bar})^n \quad (2.18)$$

La méthode sous vide permet l'imprégnation de multiples échantillons au cours de la même expérience et donc un possible gain de temps. En revanche, la qualité de remplissage

de la préforme est très dépendante de la suspension à imprégner (mouillage, charge, temps de stabilité, viscosité) et peut nécessiter plusieurs cycles d'imprégnation. Pratiquement, des suspensions les plus chargées possibles sont intéressantes en raison du pouvoir comblant de celles-ci. De plus, la géométrie de l'échantillon n'est pas un élément prépondérant.

### II.1.2 Imprégnation par Aspiration de Poudres Submicroniques

La méthode d'imprégnation par Aspiration de Poudres Submicroniques (APS) est tirée de la méthode de filtration sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner®. Elle consiste à introduire un échantillon de géométrie fixée dans l'empreinte d'un moule en téflon® (ici 2x2 cm<sup>2</sup>). Un filtre adapté à la taille des particules des suspensions est apposé sur l'échantillon (700 nm dans le cas de la poudre Luvommaxx N-991®). Ce dispositif est ensuite introduit dans un support en acier inoxydable qui, selon le choix des paramètres, peut être fermé par un couvercle permettant la fermeture étanche du système. Au préalable, la suspension est introduite dans le moule afin de mouiller l'échantillon avec celle-ci durant toute la période de l'imprégnation. Ainsi, une pression de poussée exercée avec de l'argon ( $P_p$ ) peut être appliquée au-dessus de la suspension alors qu'un vide primaire dynamique (obtenu par une pompe à air comprimé) peut être appliqué en dessous du filtre. Ce dispositif est schématisé sur la [figure 2.13](#). Le solvant est évacué de la préforme durant l'imprégnation et récupéré dans un réceptacle. L'étape de séchage sert finalement uniquement à éliminer les traces d'humidité dans la préforme.

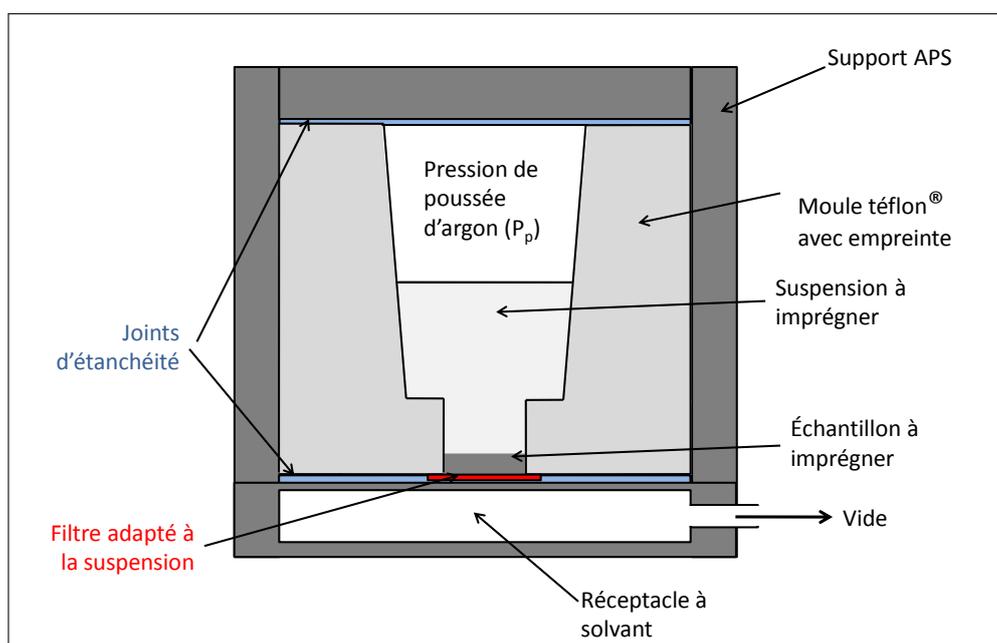


Figure 2.13 – Schéma du dispositif expérimental d'imprégnation par APS

Le remplissage d'un pore est schématisé sur la [figure 2.14](#). Théoriquement, au cours de l'imprégnation, la suspension remplit le pore et se vide parallèlement de son solvant ([figure 2.14.b](#) et [2.14.c](#)). Les particules de poudre se déposent ainsi en monocouches depuis la face inférieure jusqu'à la face supérieure du pore en comblant l'ensemble de celui-ci. Si la compacité de la poudre lorsqu'elle est sèche est connue ( $1 - \tau_{p,comp}$ , où  $\tau_{p,comp}$  est le taux de porosité dans les zones compactes sèches), le volume comblé du pore est représenté sur la [figure 2.14.d](#). La porosité globale théorique ([figure 2.14](#)) de la préforme est donc donnée par l'Équation 2.19.

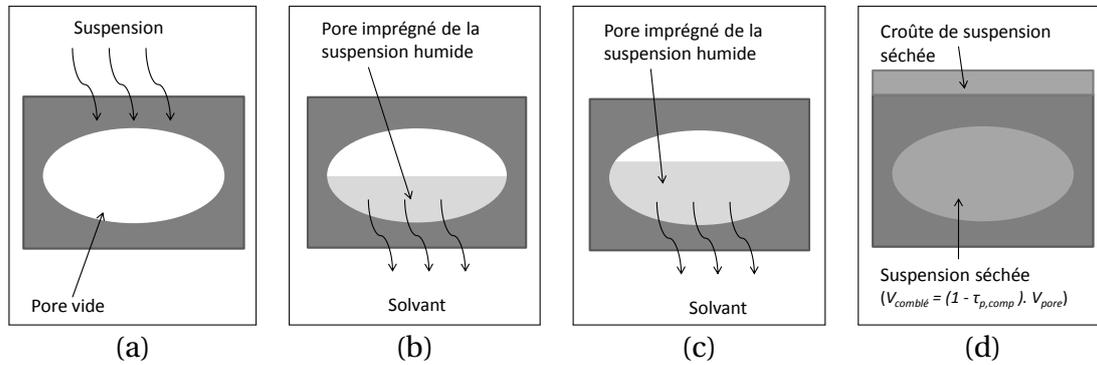


Figure 2.14 – Schéma du remplissage idéal d'un pore à différentes étapes de l'imprégnation APS : (a) en début d'imprégnation ; (b) après un temps  $t_1 < t_2$  ; (c) après un temps  $t_2$  ; (d) en fin d'imprégnation

$$\tau_{p,theo}^{min} = \tau_{p,sèche} \cdot \tau_{p,comp} \quad (2.19)$$

Pour l'APS, peu importe la charge de la barbotine, ce sont essentiellement les paramètres de viscosité, de différentiel de pression et de temps d'imprégnation qui dictent le rendement de la technique. L'aspiration du solvant et la filtration des poudres avec des filtres adaptés en sont la raison. La viscosité et la stabilité de la suspension dans le temps influent sur l'accessibilité de celle-ci dans l'ensemble des pores de la préforme. Lorsque la suspension n'accède plus du tout dans celle-ci, il se forme alors une croûte au-dessus de la préforme, comme schématisé sur la [figure 2.14.d](#). C'est la raison pour laquelle il est préférable d'utiliser des suspensions pas trop chargées en particules. Si la croûte se forme avant le comblement de l'ensemble de la macroporosité, des pores résiduels peuvent être présents dans le cœur de la préforme.

Les imprégnations réalisées au cours de cette thèse sont faites sans pression de poussée. Un vide primaire et dynamique est appliqué en dessous de la préforme. La suspension est introduite au goutte à goutte au-dessus de la préforme afin d'éviter une surcharge de la suspension lors de l'aspiration du solvant et donc une perte de pénétrabilité trop rapide de celle-ci. La préforme est mouillée avant le début de l'imprégnation avec le solvant de la suspension afin de préparer une bonne pénétration.

## II.2 Matériaux pour la réalisation de dépôt RCVD

### II.2.1 Le substrat initial

Les matériaux utilisés pour l'étude de la RCVD de TiC à partir du PyC sont des plots de graphite (Mersen Grade 2191<sup>®</sup>) de 3 mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre issus de cylindres de 25 cm de longueur polis sur leur surface extérieure. Les caractéristiques du fournisseur, intéressantes pour l'étude menée, sont présentées dans le [tableau 2.1](#). Les plots sont polis sur une des faces au micromètre à l'aide d'une polisseuse **Buehler Minimet 1000<sup>®</sup>** qui permet l'obtention de faces parallèles.

Densité géométrique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1,74
Porosité ouverte (%)	12
Coefficient de dilatation thermique ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$4,2\cdot 10^{-6}$

Tableau 2.1 – Propriétés fournisseur du graphite Mersen Grade 2191®

## II.2.2 Le dépôt de Pyrocarbone (PyC)

Les plots de graphite décrits précédemment sont introduits dans un réacteur CVD à chauffage inductif de diamètre interne 105 mm et dont la longueur de la zone chaude est de 9 cm. Un dépôt de PyC ex-propane est réalisé sur les plots dans des conditions de pression et température (PyC 975 :  $\text{PyC 975} : \theta = 975^{\circ}\text{C} - P_{Tot} = 2 \text{ kPa} - t_s = 1 \text{ s}$ ) permettant l'obtention d'une PyC Laminaire Régénéré [Vallerot, 2004] [Vallerot *et al.*, 2006]. Ce dépôt a pour but de déterminer la consommation de carbone qui est associée à la croissance RCVD à partir de son épaisseur initiale et résiduelle.

Un autre PyC ex-propane a été obtenu dans des conditions différentes afin d'observer l'effet de la nature du PyC sur le dépôt RCVD (PyC 1100 :  $\theta = 1100^{\circ}\text{C} - P_{Tot} = 2 \text{ kPa} - t_s = 0,8 \text{ s}$ ).

## II.2.3 Le traitement thermique

Afin de restructurer le PyC déposé et d'éliminer les impuretés dues aux décompositions thermiques du propane (hydrogène), et ainsi se rapprocher d'un carbone « idéal », les plots de graphite revêtus de PyC ont été traités thermiquement dans un four inductif à  $1500^{\circ}\text{C}$  durant 1 heure sous vide secondaire dynamique. La vitesse de chauffe était de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les évolutions des bandes D et G du carbone observées sur les spectres Raman présentés sur la [figure 2.15.a](#) sont typiques d'une amélioration du degré de la cristallisation du PyC. Les largeurs à mi-hauteur des bandes D, typiques des défauts, diminuent après traitement thermique ([figure 2.15.b](#)). Les différents PyC déposés et post-traités sont comparés au graphite et poudre de carbone utilisés.

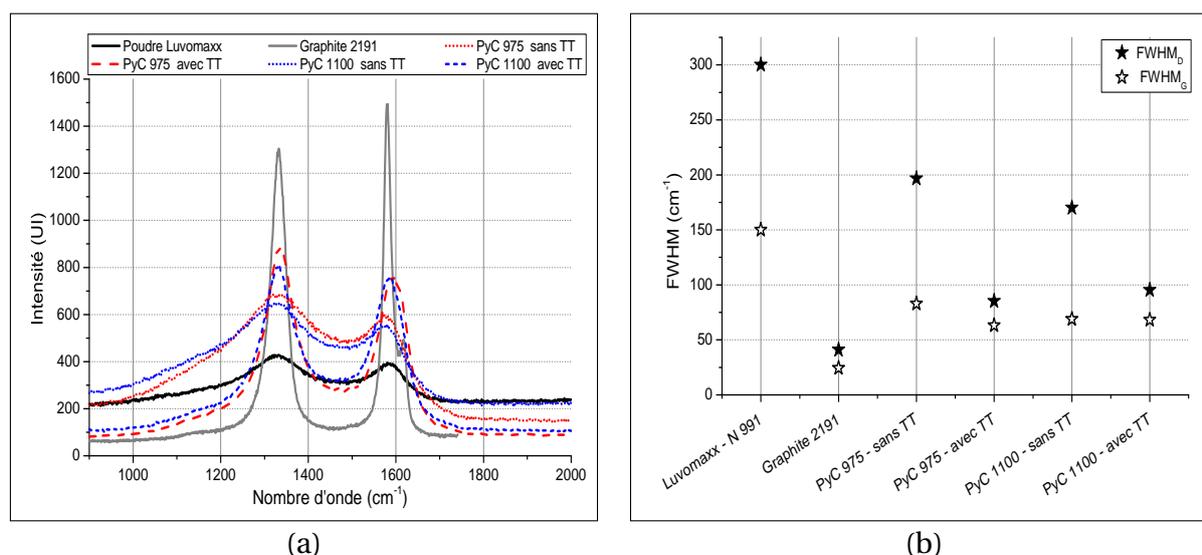


Figure 2.15 – (a) Spectres RAMAN des différents carbones utilisés ; (b) Largeurs à mi-hauteur (FWHM) des bandes D et G des différents carbones utilisés

## II.3 Matériaux pour la densification de crus compacts de poudre par RCVI

Les matériaux utilisés et choisis pour les études RCVI se présentent selon l'étude sous la forme d'une préforme plus ou moins riche en fibres (de carbone ou de SiC) et d'un ajout de poudres (carbone Luvomaxx N991<sup>®</sup>, carbure de silicium HC-Stark Grade BF12<sup>®</sup>, ou un mélange des deux).

### II.3.1 Les préformes utilisées

Au cours des études de RCVI, deux supports ont été étudiés selon les objectifs :

- Les travaux sur matériaux dits d'« étude » :

Préformes à faible teneur en fibres de carbone dont la nature du matériau appartient au système chimique étudié (les feutres RVG-2000<sup>®</sup>).

- Les travaux sur matériaux de type CMC (préformes Guipex<sup>®</sup> de SiC) :

Ces derniers sont constitués d'une préforme fibreuse assurant la tenue mécanique du matériau sous différentes sollicitations (mécaniques et environnementales). Ils contiennent donc des fibres dont la nature n'est pas idéalement celle du système chimique étudié. La fraction volumique de fibres est beaucoup plus élevée que dans les feutres RVG-2000<sup>®</sup> et, contrairement aux feutres où la distribution des fibres est aléatoire, les fibres y sont tissées. De plus, une consolidation avec une interphase PyC et une couche de SiC a été réalisée par CVI classique dans ces préformes afin d'approcher la configuration de celles utilisées industriellement.

Ces différentes préformes sont fournies par SAFRAN Herakles et leur description fait l'objet de ce paragraphe.

#### *Le feutre de carbone RVG-2000<sup>®</sup>*

Ce feutre (fournisseur industriel : Mersen) se présente sous la forme d'un drap de 6 mm d'épaisseur de fibres de carbone (ex-rayonne) dont la répartition est aléatoire. Il subit lors de sa fabrication, un traitement thermique à 2500°C afin d'en éliminer les hétéro-éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote. Selon le fournisseur, la compacité du feutre serait de 2% pour une densité apparente de 0,088 g.cm<sup>-3</sup>, mais d'après une mesure en pycnométrie Hélium elle avoisine plutôt 6-10%. Il est généralement utilisé dans les réacteurs de CVI comme isolant thermique. Sa faible teneur en fibres et sa faible densité en font un matériau intéressant pour étudier le procédé RCVI dans les conditions les plus proches de celles permettant d'obtenir un matériau « monolithique ».

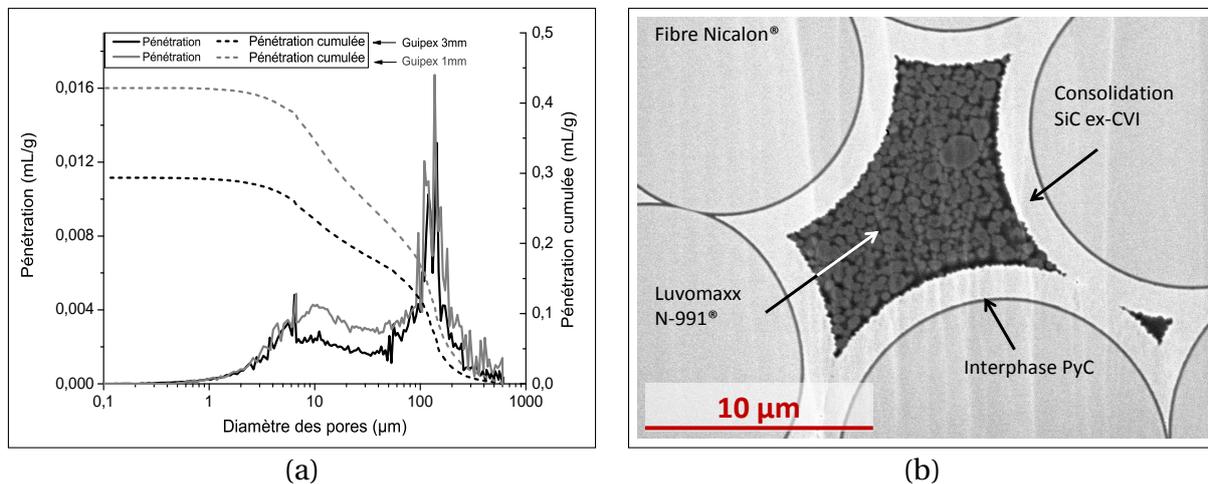
#### *Les préformes Guipex<sup>®</sup>*

Ces préformes ont été utilisées pour l'étude sur les matériaux de type CMC. Deux épaisseurs de préformes ont été utilisées :

- La première est une préforme de type Guipex<sup>®</sup> d'une épaisseur d'un millimètre ayant servi à mettre au point les imprégnations.
- La seconde, aussi du type Guipex<sup>®</sup> mais de 3 mm d'épaisseur, a permis l'étude de RCVI. Elle a été choisie volontairement plus épaisse pour mieux appréhender les limites géométriques du procédé.

Des analyses en porosimétrie au mercure permettent la détermination des tailles et proportions des porosités dans les préformes. Celles-ci sont constituées de fibres Nicalon® (Si-O-C) de 14 µm de diamètre, d'une interphase PyC de 0,1 µm et d'une couche de consolidation de SiC (ex-CVI) d'épaisseur comprise entre 1 et 1,5 µm (figure 2.16.b).

Sur la figure 2.16.a présentant la distribution de taille de pores dans chacune de ces deux préformes, deux familles de pores sont observées. La première, aux alentours de quelques centaines de micromètres, correspond à la macroposité initiale des préformes et plus particulièrement à la porosité inter-fils (macropores initiaux). La deuxième, de quantité plus faible (environ 40% pour les préformes de 3 mm et 33% pour les préformes de 1 mm) possède une taille allant de quelques micromètres jusqu'à environ 40 µm correspondant à la porosité intra-fil. Les taux de porosité  $\tau_p$  déterminés en porosimétrie mercure pour les deux épaisseurs de préformes sont : 51% pour les préformes de 1 mm d'épaisseur et 43% pour les préformes de 3 mm d'épaisseur. Des analyses un peu plus poussées ont été faites sur les préformes de 3 mm en raison de leur utilisation pour l'obtention des matériaux pour la RCVI. La porosité mesurée par un dispositif de densité à l'eau est de  $47 \pm 3\%$  tandis que la pycnométrie à l'hélium donne une porosité de  $52 \pm 2\%$ .



### II.3.2 Les poudres utilisées

#### *Le noir de carbone Luvomaxx N-991®*

Ce noir de carbone est utilisé au cours des études de la RCVI de TiC obtenu à partir du carbone solide et est fourni par SAFRAN Herakles. Afin de faciliter son utilisation et sa mise en œuvre, cette poudre est mise en suspension aqueuse dans des conditions qui avaient été mises en place par [Dekeyrel, 2010] et [Andréani, 2010] et reprises par [Griesser Clérambourg, 2012] au cours de leurs thèses au LCTS. Cette mise en suspension consiste à introduire l'eau, la poudre ainsi qu'un dispersant stérique afin de dissocier les amas de poudre formés lors du stockage. Le mélange est régulièrement réalisé avec une charge de 34% volumique et une quantité de dispersant (DisperBYK 181®) équivalent à 2,5% massique vis-à-vis de la poudre de carbone.

Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	12
Point de sublimation (°C)	3550
Point d'ébullition (°C)	4200
Densité	1,8 à 2,1
Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	10 à 500

Tableau 2.2 – Caractéristiques physico-chimique des noirs de carbone

La surface des particules de noir de carbone est principalement constituée de groupements hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP (anthracène) de surface hydrophobe (figure 2.17.a) [ICBA, 2004]. Le disperBYK 181<sup>®</sup>, quant à lui, est constitué d'un sel alkyloammonium d'un polymère fonctionnel dispersé dans un solvant à base d'éthers de glycol hydrophiles (figure 2.17.b) [BYK]. Le disperBYK 181<sup>®</sup> joue donc un double rôle : (i) rôle de dispersant, par adsorption d'un polymère fonctionnel en surface (répulsion stérique), et (ii) rôle de mouillant, en rendant la surface des particules hydrophiles. Sans l'utilisation de dispersant, les particules ont tendance à s'agglomérer et former des agrégats ou agglomérats (figure 2.18).

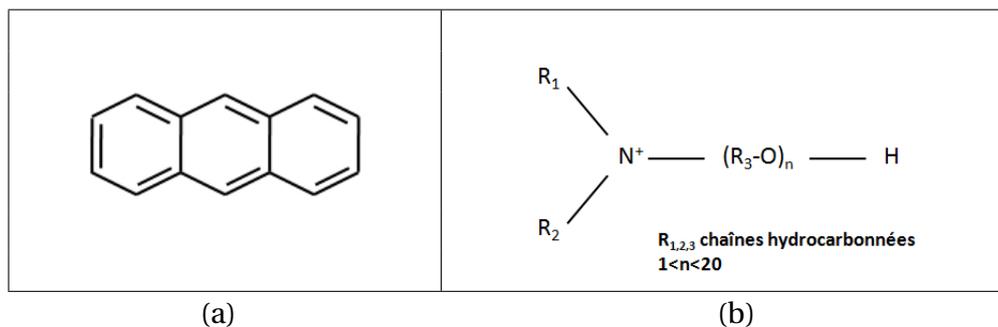
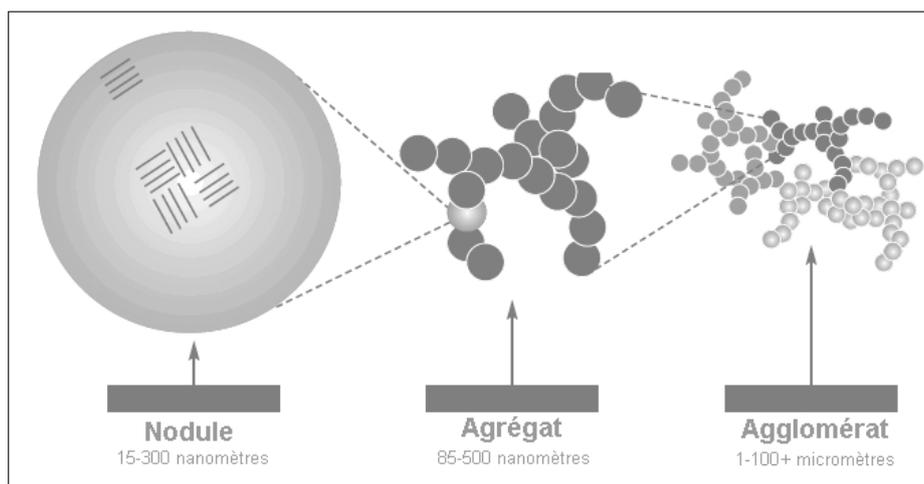
Figure 2.17 – (a) Surface de la poudre Luvomaxx N-991<sup>®</sup> ; (b) formule simplifiée du polymère constitutif du disperBYK 181<sup>®</sup>

Figure 2.18 – Séquence de développement de la structure des noirs de carbone [BYK]

Le protocole de mise en suspension pour l'obtention d'une barbotine chargée à 34% volumique est le suivant :

- Mélange de l'eau avec le dispersant (typiquement 50 g d'eau et 1,25 g de disperBYK 181<sup>®</sup>)
- Introduction progressive de l'intégralité de la masse de Luvomaxx N-991<sup>®</sup> (typiquement 50 g) dans le mélange eau/dispersant sous agitation modérée

- Forte agitation de la suspension durant 30-45 minutes
- Sonification de 3 minutes de la suspension à l'aide d'une sonde à ultrason (**Vibro-cell 75401**<sup>®</sup>), par des pulses de 2 secondes séparés de temps de repos de 1 seconde

Lors de l'imprégnation APS (paragraphe II.4), la charge de la suspension est diminuée en raison de la nécessité d'une viscosité suffisamment faible. Les paramètres permettant de stabiliser la suspension telle que présentée ont été déterminés au cours de différentes études précédentes [Dekeyrel, 2010]. Pour conserver une répulsion stérique suffisante au cours de la mise en suspension et parce que les particules sont plus éloignées du fait de la diminution de charge, la quantité de dispersant a été augmentée d'une valeur de 2,5%<sub>mass</sub> à 4%<sub>mass</sub>.

Le diagramme des tailles de grains obtenu à l'aide d'un granulomètre laser **Analysette 22 NanoTec Plus**<sup>®</sup> de Fritsch permet de voir une distribution monomodale de la poudre dans sa suspension avec un  $d_{50}$  de 600 nm.

Un spectre Raman d'une particule, ou d'un agglomérat de particules de poudre est présenté sur la figure 2.15.a et comparé avec les spectres obtenus sur les PyC traités et non traités thermiquement et utilisés pour l'étude RCVD. On y remarque les bandes D et G qui indiquent une structure plus proche de celle des PyC non traités thermiquement. La comparaison des largeurs à mi-hauteur indique des différences notables entre les structures des carbones de la poudre et ceux utilisés pour l'étude RCVD (figure 2.15.a). Le spectre Raman de la poudre est obtenu à partir d'un cru de la suspension séchée récupéré lors des imprégnations de poudre par APS au dessus des préformes Guipex<sup>®</sup>. Ce cru a été directement poli au **Cross Section Polisher SM-09010**<sup>®</sup> de Jeol. Un cliché MEB en électrons secondaires d'une zone compacte issue de l'APS et obtenue de manière similaire est présenté sur la figure 2.19.a. Une étude statistique réalisée sur une quinzaine de clichés de ce type par analyse d'images (seuillage et fermeture géométrique) a permis la détermination d'une porosité apparente  $\tau_{p,comp}$  de  $33 \pm 5\%$  dans les zones compactes de la préforme après APS.

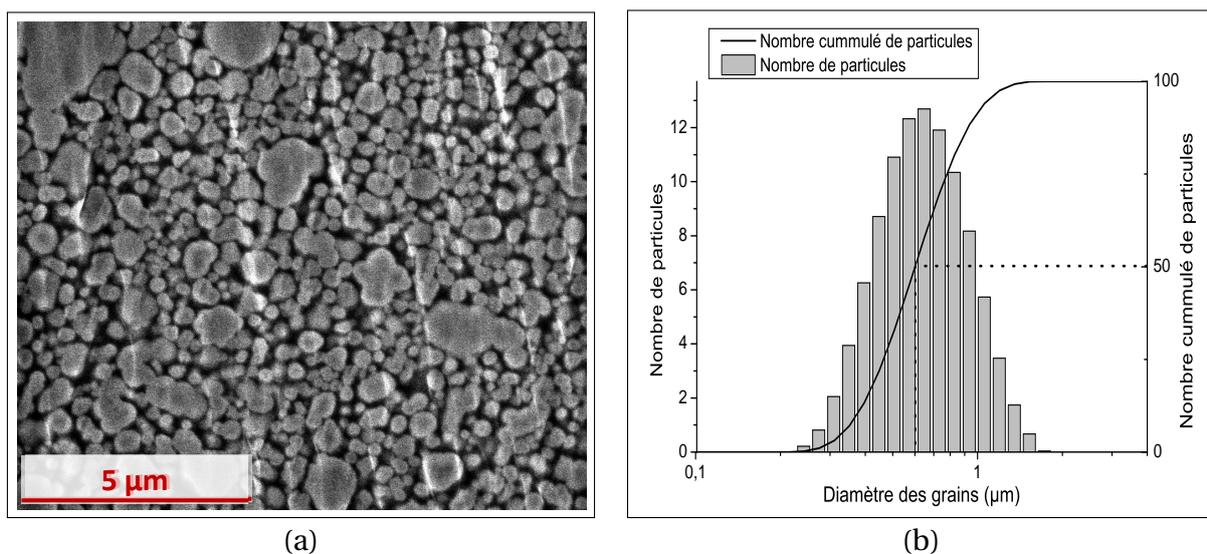


Figure 2.19 – (a) Cliché MEB (SE) d'une zone compacte de la poudre Luvomaxx N-991<sup>®</sup> imprégnée dans un macropore d'une préforme Guipex<sup>®</sup> de 3 mm d'épaisseur et polie par un Cross Section Polisher; (b) Diagramme de distribution des tailles de particules dans la suspension de Luvomaxx N-991<sup>®</sup>

### La poudre de carbure de silicium HC-Stark Grade BF12®

Cette poudre a été utilisée pour certains travaux de cette étude. Le carbure de silicium est un composé largement répandu dans les applications électroniques puisqu'il est chimiquement inerte [Bhatnagar et Baliga, 1993]. C'est un polymorphe qui cristallise sous deux formes principales : SiC- $\alpha$  (hexagonal) et SiC- $\beta$  (cubique). SiC- $\alpha$  est le polymorphe le plus couramment rencontré, mais l'utilisation commerciale de SiC- $\beta$  s'est répandue depuis une vingtaine d'années. Le [tableau 2.3](#) présente les principales propriétés de ces deux polymorphes.

	SiC- $\alpha$	SiC- $\beta$
Structure cristalline	Hexagonale	Cubique
Paramètre de maille (Å)	3,07 / 5,05	4,36
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	3,21	
Module d'Young (GPa)	220	≈ 450
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	490	360
Point de décomposition (°C)	2700	

Tableau 2.3 – Description des deux structures du carbure de silicium

Les caractéristiques fournisseurs de la poudre de SiC utilisée pour les travaux de cette thèse sont présentées sur le [tableau 2.4](#). Au cours de la fabrication, du transport ou du stockage de la poudre de carbure de silicium, une fine couche d'oxyde (silice) se forme en surface des particules [Hackley *et al.*, 1997]. En milieu aqueux, cette couche est hydratée, créant des groupes silanol (Si-OH) en surface des particules de SiC. Ces groupes sont des ampholytes à caractère acide, c'est-à-dire qu'en solution aqueuse, ils peuvent se comporter comme un acide ou une base [Crimp *et al.*, 1986].

Donnée	Valeur	Limite minimale	Limite maximale
SiC- $\beta$ (%massique)	95,6	95	-
Si libre (%m)	0,0	-	0,1
C total (%m)	30,2	29,5	30,5
O (%m)	0,5	-	1,5
Al (%m)	0,03	-	0,05
Fe (%m)	0,00	-	0,05
Ca (%m)	< 0,01	-	0,01
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	12,7	11,0	13,0
d <sub>10</sub> (µm)	0,23	0,2	0,30
d <sub>50</sub> (µm)	0,6	0,4	0,9
d <sub>90</sub> (µm)	1,7	1,0	2,0

Tableau 2.4 – Caractéristiques fournisseur de la poudre de SiC HC-Stark Grade BF12® du lot n°4837 utilisée pour les études réalisées

La dispersion des particules de SiC dans les suspensions aqueuses utilisées pour ces travaux a été faite par l'ajout de TMAH (TétraMéthylAmmonium Hydroxyde) comme composé augmentant le pH de la suspension. Les groupes silanol présents en surface des particules de SiC se dissocient dans l'eau pour former, dans une gamme de pH basiques, des charges de surface négatives. L'ajout de TMAH, une base forte, favorise la décomposition des groupes

(Si-OH) conduisant ainsi à une augmentation de la charge négative en surface, et donc du potentiel zêta  $\zeta$  (en valeur absolue).

Dans ce cas-ci, l'effet stérique est négligeable en raison de la faible masse molaire du TMAH : la stabilisation d'une suspension aqueuse de SiC avec du TMAH est gouvernée par une répulsion électrostatique entre les particules. Les suspensions de SiC utilisées pour ces travaux et leur formulation sont adaptées des travaux réalisés précédemment au LCTS [Griesser Clérambourg, 2012].

La distribution de tailles de particules présentée sur la [figure 2.20.b](#) indique un  $d_{50}$  de 400 nm avec la présence de trois familles de particules, une centrée autour de 300 nm et les autres se situant aux alentours de 1  $\mu\text{m}$ . Cette analyse est en accord avec l'observation d'une zone compacte de SiC imprégnée par APS dans un macropore initial d'une préforme ([figure 2.20.a](#)) telle que décrite dans le paragraphe II.3.1. L'analyse statistique de tels clichés indique une porosité apparente de  $39 \pm 5\%$ .

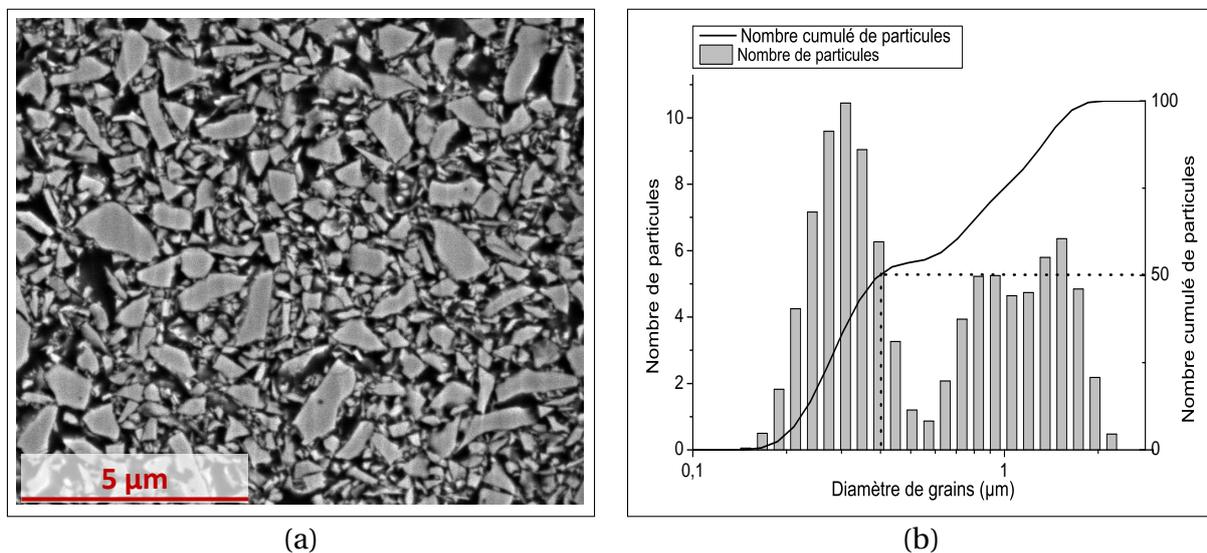


Figure 2.20 – (a) Cliché MEB (SE) d'une zone compacte de la poudre SiC HC-Stark Grade BF12<sup>®</sup> imprégnée dans un macropore d'une préforme Guipex<sup>®</sup> de 3 mm d'épaisseur et polie par un Cross Section Polisher; (b) Diagramme de distribution des tailles de particules dans la suspension de SiC HC-Stark Grade BF12<sup>®</sup> du lot n°4837

### Les mélanges carbone - SiC

Ces mélanges ont été utilisés afin d'optimiser les résultats de RCVI au sein des préformes Guipex<sup>®</sup>. Deux types de mélanges C-SiC ont été réalisés : A, contenant une proportion volumique de poudre de carbone Luvomaxx N-991<sup>®</sup> de 85% contre 15% pour le mélange B. Ces mélanges sont réalisés afin de pouvoir tester un excès de carbone ou de SiC sur la profondeur d'infiltration et la densification des couches infiltrées lors de RCVI. Ces mélanges ont été obtenus à partir de suspensions pures de Luvomaxx N-991<sup>®</sup> et HC-Stark Grade BF12<sup>®</sup> à 15%<sub>vol</sub> mélangées dans les proportions nécessaires à l'obtention des ratios volumiques pré-cités. Les clichés des zones compactes présentes dans les préformes Guipex<sup>®</sup> de 3 mm sont présentés sur la [figure 2.21](#). Une étude statistique réalisée par analyse d'images sur plusieurs clichés indique des porosités apparentes pour les mélanges A et B de  $32 \pm 5\%$  et respectivement  $34 \pm 5\%$ .

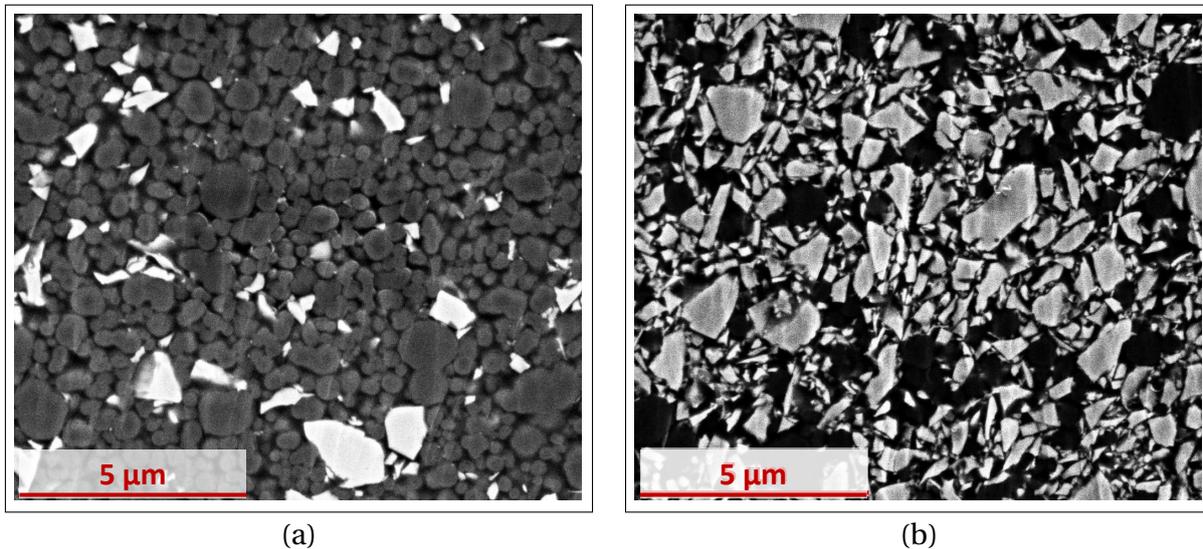


Figure 2.21 – Cliché MEB (SE) d'une zone compacte de poudre imprégnée dans un macropore initial d'une préforme Guipex<sup>®</sup> de 3 mm d'épaisseur et polie par un Cross Section Polisher : (a) Mélange A ; (b) Mélange B

## II.4 Méthode d'imprégnation des poudres au sein de préformes

Il existe plusieurs moyens d'imprégnation qui ont été décrits dans le paragraphe II.1 tels que l'imprégnation sous vide (par transfert ou dans le bain) ou encore l'aspiration de poudres submicroniques (APS). Dans le cadre des travaux sur matériaux poreux, deux techniques d'imprégnations ont été utilisées :

- L'imprégnation par transfert de la suspension dégazée au sein de la préforme conservée sous vide
- L'imprégnation par APS (aspiration de poudres submicroniques)

L'imprégnation de la poudre au sein des préformes engendre un comblement plus ou moins bon des macropores initialement présents en leur sein (description dans le paragraphe II.3.1). Le choix de la méthode d'imprégnation n'est donc pas fortuit.

Une zone compacte de poudre de carbone Luvomaxx N-991<sup>®</sup> obtenue par APS dans un macropore de la préforme Guipex<sup>®</sup> possède une porosité apparente, obtenue par analyse d'image, de  $\tau_{p,comp} = 0,33$ . La porosité théorique  $\tau_{p,th}^{min}$  qu'il est possible d'obtenir après une imprégnation APS peut donc être calculée à partir de la porosité initiale de la préforme sèche  $\tau_{p,sèche}$  par l'Équation 2.19 en considérant un comblement idéal de l'ensemble des macropores dans la préforme initiale avec une poudre de compacité égale à celle des zones compactes ( $\tau_{p,comp} = 0,33$ ).

Cependant, des effets de filtration et un mauvais comblement de la macroporosité peuvent se produire lors du passage de la barbotine au sein de la préforme et diminuer le rendement de l'APS. En parallèle, la théorie de comblement de porosité par imprégnation par transfert peut être appliquée au cas de  $\tau_{bar} = 0,34$  par la relation 2.18. Ces données théoriques sont comparables avec les valeurs expérimentales  $\tau_{p,imp}$  dans les différents cas d'imprégnation.

Les méthodes et leurs efficacités peuvent être comparées à l'aide de deux données que sont le taux de comblement  $\xi$  (Équation 2.20) et le rendement vis-à-vis de la théorie  $\xi/\xi_{max}$  (Équation 2.21).

$$\xi = \frac{\tau_{p,s\grave{e}che} - \tau_{p,imp}}{\tau_{p,s\grave{e}che}} \quad (2.20)$$

$$\frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{\tau_{p,s\grave{e}che} - \tau_{p,imp}}{\tau_{p,s\grave{e}che} - \tau_{p,th}^{min}} \quad (2.21)$$

La théorie développée autour des deux méthodes d'imprégnation précitées est appliquée et les résultats sont reportés dans le [tableau 2.5](#) pour une préforme Guipex® de 1 mm d'épaisseur. Elle indique un fort avantage de l'APS en raison du faible nombre de manipulations permettant l'obtention du matériau le mieux imprégné. Ces résultats théoriques sont cependant assez optimistes dans le cas d'imprégnation APS.

Les résultats obtenus par mesure de la porosité réelle en utilisant la méthode de pycnométrie à l'hélium indique une forte différence entre théorie et expérience, plus marquée dans le cas de la méthode APS. Les comparaisons sont faites avec les porosités des préformes sèches obtenues par la méthode de pycnométrie à l'hélium en raison de la méthode de détermination des porosités réelles après imprégnation.

Méthode d'imprégnation	$\tau_{p,th}^{min}$	$\tau_{p,imp}^*$	n	$\xi$ (%)	$\xi/\xi_{max}$ (%)
Préforme 1 mm	0,52 = $\tau_{p,s\grave{e}che}$	0	0	-	-
Préforme 3 mm	0,52 = $\tau_{p,s\grave{e}che}$	0	0	-	-
Transfert	0,34	0,37	1	29	83
Transfert	0,23	0,23	2	56**	100**
Transfert	0,15	-	3	-	-
APS	0,17	0,23	1	56	80

Tableau 2.5 – Comparaison des méthodes d'imprégnation dans une préforme Guipex® de 1 mm.  
\* mesurée par pycnométrie à l'hélium \*\* à partir de la porosité initiale

La distribution de taille de pores observée sur la [figure 2.22](#) indique l'apparition d'une famille fine de pores aux alentours de 140 nm lors de l'imprégnation par la méthode APS de préformes Guipex® de 3 mm d'épaisseur avec une suspension de carbone Luvomaxx N-991®.

Cette apparition de la famille de pores fins s'accompagne d'une quasi-disparition de la famille de pores inter-fils (macropores initiaux) et la diminution de la taille des porosités intra-fils. Ces modifications observées dans les porosités inter- et intra-fils peuvent être attribuées au fait que l'accès du mercure dans les pores de grandes tailles soit rendu plus difficile par la présence de zones compactes en périphérie de ces pores.

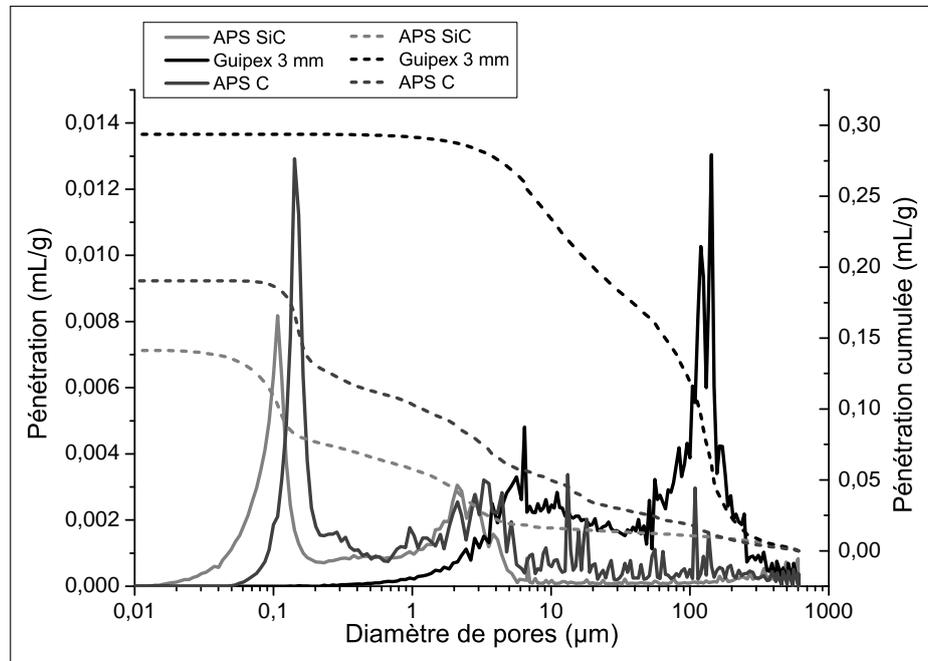


Figure 2.22 – Diagrammes de distribution des tailles de pores comparés de préformes Guipex® de 3 mm d'épaisseur imprégnées par la méthode APS avec du SiC ou du carbone

La comparaison des distributions de tailles de pores (figure 2.23.a) obtenues par porosimétrie au mercure sur différents supports (feutre RVG-2000®, préforme Guipex® de 3 mm, ou encore sans support) et par l'intermédiaire de différentes méthodes (imprégnation par le bain, par transfert ou par APS) indique qu'il n'y a pas de variation de la tailles des pores ( $\approx 140$  nm) selon la méthode d'imprégnation et la préforme.

De plus, la présence d'un support n'influe pas sur ces distributions de tailles de pores mais peut en revanche créer un léger élargissement de la distribution de la taille des pores au sein d'une même famille. La porosité globale d'un cru de carbone obtenu sans imprégnation dans un support est de 34%, valeur assez similaire à celle de la porosité apparente d'une zone compacte observée dans une préforme Guipex® de 3 mm imprégnée par APS. La description du matériau après imprégnation est récapitulée dans le tableau 2.6.

Méthode de mesure de la porosité	$\tau_{p,sèche}$	$\tau_{p,imp}$	$\xi$ (%)	$\xi/\xi_{max}$ (%)
Pycnométrie à l'hélium	$0,52 \pm 0,02$	-	-	-
Densité à l'eau	$0,47 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,03$	32	47
Porosimétrie au mercure	$0,43 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,01$	30	45
Prise de masse	$0,47 \pm 0,03^*$	$0,34 \pm 0,02$	28	42

Tableau 2.6 – Efficacité de la méthode d'imprégnation par APS au sein de préforme Guipex® de 3 mm d'épaisseur.

\* mesurée par densité à l'eau

En outre, la comparaison des diagrammes de distributions de pores pour des préformes imprégnées de SiC ou de carbone, sur la figure 2.23.b, montre que la famille de pore dans les zones compactes est plus fine ( $\approx 110$  nm) dans le cas d'une imprégnation par la suspension de SiC HC-Stark Grade BF12®. La famille de pores obtenue est légèrement plus large et la porosité finale de la préforme imprégnée obtenue par porosimétrie mercure est de 28%, une valeur faible au regard des valeurs obtenues pour les imprégnations APS de carbone.

Sur la [figure 2.23.b](#), différentes distributions de tailles de pores sont représentées :

1. APS de SiC : imprégnation APS d'une préforme Guipex<sup>®</sup> de 3 mm d'épaisseur
2. Cru APS direct de SiC : cru de SiC réalisé directement sur le filtre APS
3. Cru APS indirect de SiC : cru de SiC récupéré au dessus de la préforme Guipex<sup>®</sup> de 3 mm d'épaisseur lors d'une imprégnation APS
4. Cru imp de SiC : cru obtenu lors d'un dégazage/séchage de la suspension au sein d'un dessiccateur (le plus représentatif d'une imprégnation par transfert)

La moyenne de porosité dans les crus calculée à partir des résultats de porosimétrie au mercure est de  $40 \pm 3\%$  en accord avec la valeur moyenne obtenue par analyse d'image ( $39 \pm 5\%$ ). La [figure 2.23.b](#) donne deux informations : la première est l'effet de filtration due à la condition d'obtention du cru, la seconde est l'effet de la préforme sur différentes zones d'imprégnation APS (1, 2 ou 3).

Ces différences indiquent que le procédé d'imprégnation influe de manière importante sur la qualité du matériau lorsque la poudre ne possède pas une forme géométrique ou une granulométrie simple (sphérique et monomodale, paragraphe [II.3.2](#)).

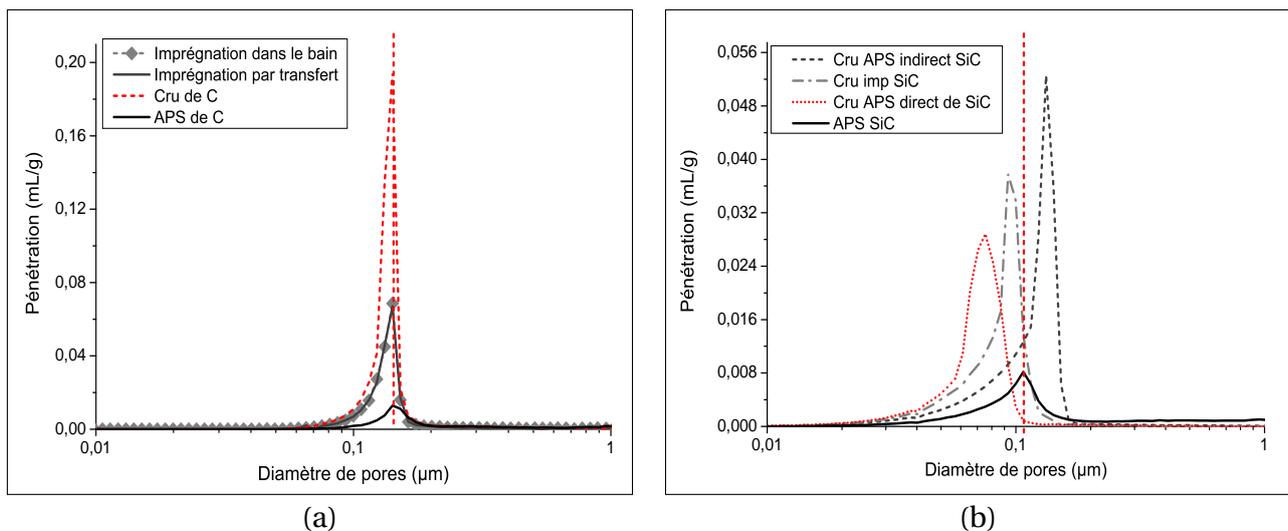


Figure 2.23 – Diagrammes de distribution des tailles de pores comparés et centrés sur les familles de pores représentatives des zones compactes : (a) après imprégnation de carbone dans différents supports ; (b) après imprégnation de SiC dans une préforme Guipex<sup>®</sup> de 3 mm d'épaisseur ou dans différentes conditions d'obtention des crus

En raison des différentes remarques faites dans ce paragraphe (taux de porosité, taux de comblement, rendement vis-à-vis de la théorie et nombre de manipulations nécessaires), la méthode choisie pour la réalisation des imprégnations de poudres directement au sein de préformes Guipex<sup>®</sup> de 3 mm d'épaisseur est l'APS.

### III Dispositifs expérimentaux d'élaboration et d'études par les procédés RCVD et RCVI

Au cours de l'étude du procédé RCVI, plusieurs axes d'exploration ont été ciblés :

1. Dans un premier temps, afin de comprendre les phénomènes mis en jeu localement sur des particules de carbone, des études sur substrats plans de carbone sont réalisées (croissance de carbure, consommation de carbone associée en fonction des conditions expérimentales)
2. Dans un second temps, afin d'étudier le procédé dans un milieu de porosité de petites tailles et ne contenant pas d'autres éléments que le carbone, des études sur « crus » de carbone sont réalisées.
3. Dans un troisième temps, afin de réaliser des matrices pour les CMC, des conditions expérimentales déduites des études précédentes sont utilisées pour la réalisation d'infiltration sur préformes complexes.
4. Enfin, dans un dernier temps, des études sur des systèmes chimiques différents ont été réalisées afin d'offrir quelques perspectives à l'étude du procédé.

Afin d'étudier ces différents axes, deux dispositifs expérimentaux et plusieurs configurations de ceux-ci ont été utilisés et sont présentés dans ce paragraphe :

- un dispositif pour la réalisation des dépôts RCVD et infiltrations RCVI,
- un dispositif d'analyse InfraRouge à transformée de Fourier (IRTF) de la phase gazeuse au cours du passage du précurseur de titane ( $\text{TiCl}_4$ ) dans une zone de réaction (zone de chauffage).

#### III.1 Dispositif RCVD/RCVI

Le réacteur utilisé pour les études RCVD et RCVI de cette thèse est composé de deux parties :

- Un réacteur vertical à paroi chaude et son système de pompage aval
- Un dispositif d'introduction des gaz réactifs au sein du réacteur

##### III.1.1 Le réacteur et son système de pompage aval

Le réacteur utilisé pour réaliser les dépôts et infiltrations RCVD et RCVI est représenté sur la [figure 2.24](#). Il s'agit d'un four constitué de deux demi-bobines résistives placées dans une gaine isolante. Dans ces demi-bobines est placé un tube de silice de diamètre interne 55 mm et de longueur 1 m. L'étanchéité du système est réalisée à l'aide de joints Viton® et de flasques respectivement en acier inoxydable 316 L et en cuivre pour le haut et le bas du réacteur. Des systèmes de raccordement, spécialement prévus pour l'introduction des gaz et leur évacuation ont été installés aux entrées et sorties du réacteur. Il s'agit de raccords ISO KF® assortis d'anneaux de centrage en acier inoxydable 304 L et de joints Viton® prévus pour maintenir un vide primaire et fournis par la société Cryotherm SA.

Les gaz sont introduits dans le réacteur tels que présentés dans le paragraphe [III.1.2](#) à l'aide de tubes en acier inoxydable 304 L de diamètre externe en  $\frac{1}{4}$  de pouce. Mise à part

le capteur de pression (MKS 600 series<sup>®</sup>) de gamme 0-100 kPa absolu et la buse d'entrée de gaz qui sont faits de raccord ISO KF<sup>®</sup> de Diamètre Nominal (DN) 25 mm, l'ensemble des raccordements sont réalisés en ISO KF<sup>®</sup> DN 40 mm. Le capteur de pression est placé directement en vis-à-vis de la buse d'entrée des gaz sans vanne d'isolement.

Afin d'éviter un maximum de pollution engendrée par l'utilisation de gaz corrosif, le raccordement du bas de réacteur avec les pièges cryogéniques (refroidis en cours d'expérience par de l'azote liquide) se fait à l'aide d'un tuyau flexible en acier inoxydable 304 L. Un piège à oxygène a aussi été conçu en sortie de réacteur afin de capter les gaz oxydés qui sont issus de la rétrodiffusion de l'huile de pompe, ou les gaz issus d'un possible dégazage des parois des tubes et tuyaux présents en aval du réacteur. Il est constitué d'un tuyau flexible (référence cryotherm : 113401) en acier inoxydable 304 L (ISO-KF<sup>®</sup> DN 40 mm) dans lequel des éponges de zirconium sont introduites. Ce tube est chauffé à 420°C afin de faciliter la réaction de piégeage des espèces gazeuses oxygénées. Entre chacune des expériences, les éponges de zirconium sont baignées dans l'eau pour les nettoyer de toutes espèces chlorées qui y sont infiltrées. Une fois ce bain effectué, elles sont traitées dans un bain d'acide fluorhydrique à 10-20% afin de les nettoyer des oxydes qui auraient pu s'y former au cours des expériences. Plusieurs cycles HF-eau puis HCl-eau sont réalisés afin de supprimer toute présence d'oxygène et de fluor dans les éponges.

Les pièges cryogéniques ont été conçus de façon à permettre un accès important des gaz en leur sein. Ils ont été produits par la société Précis 2000 à partir de raccords ISO-KF<sup>®</sup> DN 40 mm obtenus chez Cryotherm SA et des plaques et tubes en acier inoxydable 316 L. Cette gamme d'acier confère une meilleure résistance à la corrosion que l'acier inoxydable 304 L. La pompe à vide primaire (Alcatel Adixen : 2033C2) utilisée est régulièrement vidangée de son huile afin de maintenir sa bonne capacité de pompage. Une série de trois pièges refroidis par de l'azote liquide est placée entre la sortie du réacteur et la pompe à vide pour protéger au mieux cette dernière des espèces corrosives.

Comme les espèces gazeuses produites pendant la réaction de dépôt se condensent à des températures supérieures à la température d'ébullition de l'azote liquide utilisé pour refroidir les pièges (24,1°C pour TiCl<sub>4</sub>, 425°C pour TiCl<sub>3</sub> et 1035°C pour TiCl<sub>2</sub> contre 196°C pour l'azote liquide), l'entrée du premier piège est chauffée aux alentours de la température ambiante et seule la moitié inférieure du piège baigne dans l'azote liquide. Cela permet de piéger la majeure partie des espèces chlorées lourdes au fond de ce premier piège et d'éviter de boucher son entrée. Les deux autres pièges baignent par contre entièrement dans l'azote liquide pour les refroidir au maximum afin d'empêcher au mieux le passage des espèces corrosives qui n'ont pas été piégées dans le premier. Le raccordement entre les pièges est la pompe se fait à l'aide d'un tuyau en polymère armé (référence cryotherm : 130140).

La pompe est surmontée d'une vanne à boisseau sphérique permettant son isolement et d'une vanne motorisée qui permet de réguler la pression du réacteur (Servo vanne et capteur de pression MKS 600 series<sup>®</sup>). Après quelques expériences, ces vannes nécessitent un nettoyage car, malgré les trois pièges en amont, des résidus s'y accumulent empêchant leur bon fonctionnement.

Sur la [figure 2.24](#), TiCl<sub>4</sub> est le gaz réactif pris en exemple en raison de son utilisation prépondérante au cours des différentes études réalisées. Le système d'introduction des gaz réactifs dans le réacteur est présenté dans le [paragraphe III.1.2](#).

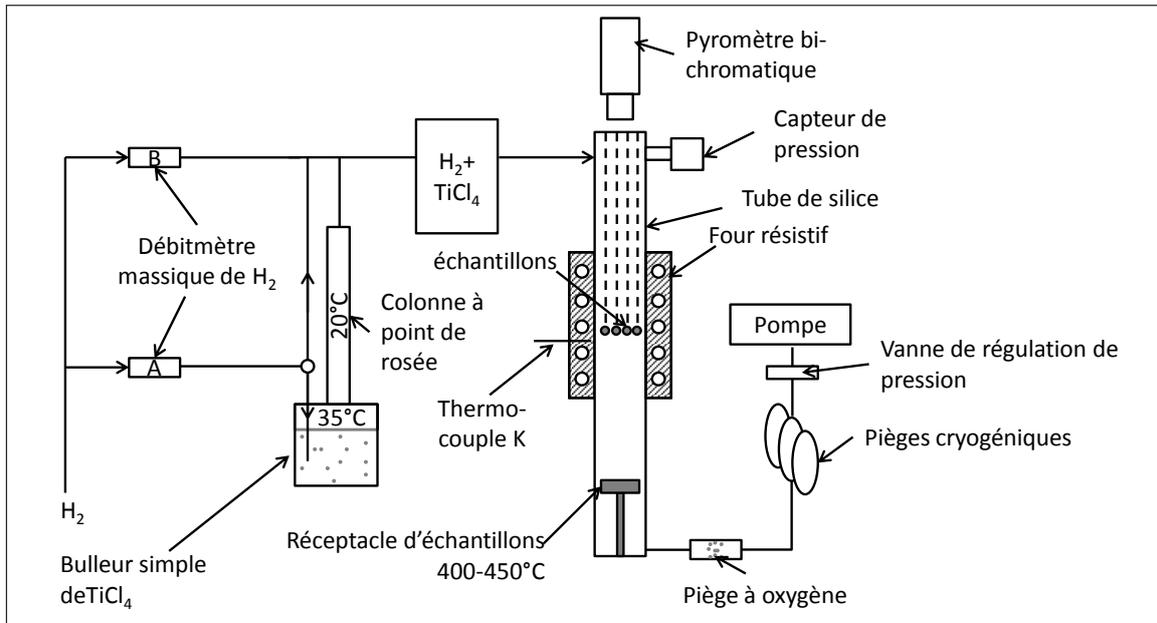


Figure 2.24 – Schéma du réacteur avec système d'introduction de  $\text{TiCl}_4/\text{H}_2$  dans le réacteur

La zone la plus chaude isotherme ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ), dans laquelle les échantillons sont placés au cours des expériences, mesure une dizaine de centimètres de long. La taille de celle-ci est déterminée à partir de profils thermiques réalisés sous  $\text{H}_2$  à l'aide d'un thermocouple type K. Ces profils thermiques sont présentés sur la [figure 2.25](#) pour les températures utilisées pour l'étude du procédé RCVI sur le carbone. Le thermocouple est placé au centre du réacteur et translaté à l'aide d'un passage étanche. Le profil thermique du réacteur est réalisé dans les conditions de débit et de pression utilisées habituellement par la suite lors des expériences (pression de travail  $P_{Tot} = 5 \text{ kPa}$ , débit d'hydrogène pur  $Q_{Tot} = 300 \text{ sccm}$  ( $\text{standard cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), temps de séjour  $t_s = 0,5 \text{ s}$ ). La température au sein du réacteur est réglée à l'aide d'un autre thermocouple de type K placé auprès d'une des demi-bobines résistives, d'un thyristor contrôlant la puissance de chauffe en fonction de la température de consigne imposée et d'un contrôleur Eurotherm® (réf. 2408).

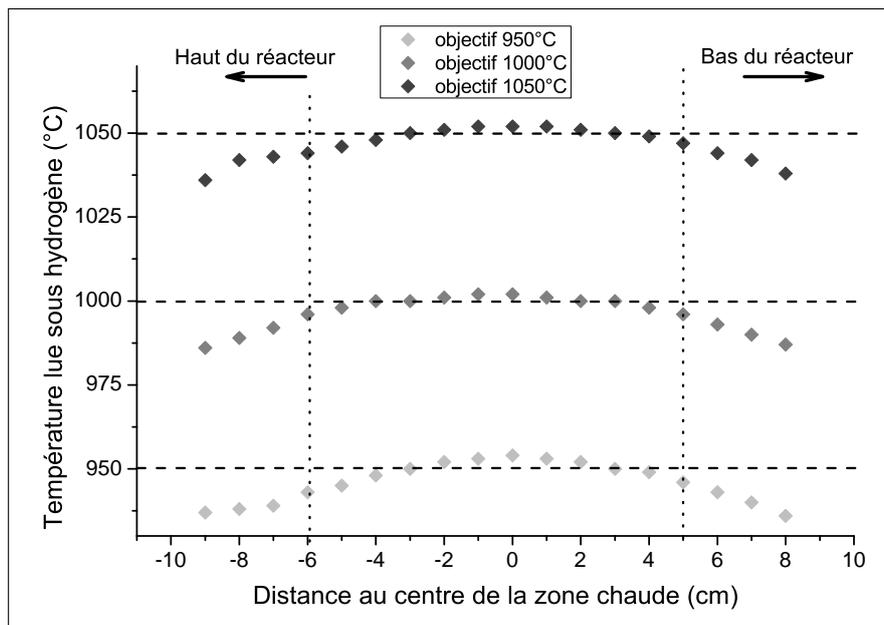


Figure 2.25 – Profil thermique du réacteur autour du centre de la zone chaude sous un balayage à 300 sccm d'hydrogène et 5 kPa de pression

Pour que les conditions d'études soient comparables entre les infiltrations RCVI et les dépôts RCVD, une lecture pyrométrique (pyromètre Keller - CellaTemp PA40<sup>®</sup>) est réalisée sur les échantillons et sous balayage d'H<sub>2</sub> au début de chacune des expériences réalisées.

La consigne de température est modifiée en conséquence afin d'obtenir la température désirée au niveau de l'échantillon. Le pyromètre a été calibré sous un flux d'H<sub>2</sub> avec l'aide d'un thermocouple de type K inséré dans un plot de graphite massif de 15 mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre, lui-même placé au centre de la zone chaude du réacteur.

La calibration a été effectuée pour chacune des températures utilisées lors des différentes études et a permis de déterminer l'émissivité de la voie bi-chromatique du pyromètre. Avant l'utilisation du pyromètre, un étalonnage régulier des températures de consigne était réalisé de la même manière que lors de la détermination de la zone chaude.

La procédure mise en place lors des différentes expériences permettant de limiter les accès de gaz polluant dans le réacteur est la suivante :

- Mise à pression atmosphérique du réacteur sous fort balayage d'argon
- Démontage et nettoyage des pièces en acier inoxydable situé en aval du réacteur
- Remontage du bas de réacteur jusqu'au piège à oxygène sous un balayage d'argon moyen
- Fermeture du réacteur sous pression atmosphérique d'argon
- Mise en place successive d'un balayage lent d'argon et de l'ouverture du réacteur par son haut
- Mise en place des échantillons sous balayage moyen d'argon
- Fermeture du réacteur sous balayage faible d'argon
- Mise en place des pièges à oxygène et cryogéniques

### **III.1.2 Dispositif d'introduction des gaz au sein du réacteur**

L'introduction des gaz au sein du réacteur se fait par le haut de celui-ci. Le dispositif expérimental est prévu pour réaliser des expériences de CVD à pression pulsée, il est donc équipé de cuves de mélange en amont du réacteur qui permettent d'obtenir une réserve de pression amont lors de l'utilisation du dispositif en mode « pulsé » ou plus généralement l'homogénéisation du mélange gazeux avec pertes de charges supplémentaires vis-à-vis de la pression de consigne. Deux gaz réactifs ont été utilisés au cours des expériences réalisées. Le schéma de la [figure 2.26](#) représente les différentes possibilités pour l'introduction des gaz réactifs dans le réacteur.

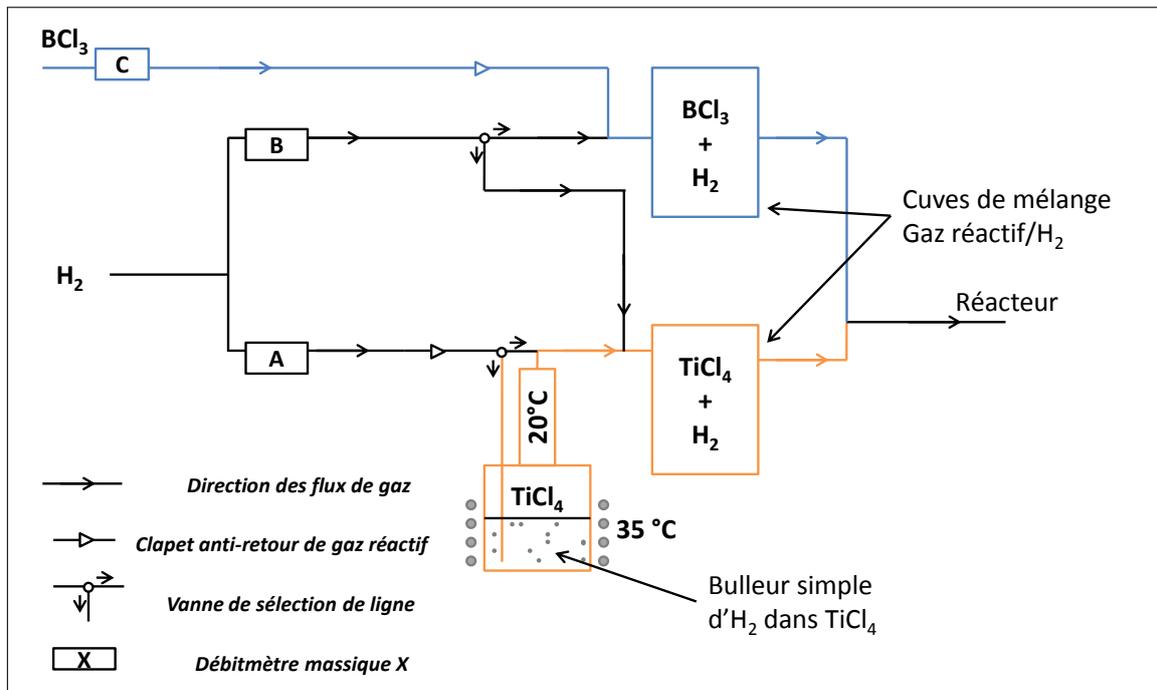


Figure 2.26 – Schéma du panneau d'alimentation du réacteur avec les gaz réactifs utilisés

### Le tétrachlorure de titane, $TiCl_4$

Ce précurseur est le plus utilisé comme source de titane pour l'élaboration par CVD de revêtements contenant cet élément. Pour permettre l'obtention du mélange gazeux riche en titane, nous avons adopté la méthode d'entraînement de la vapeur de  $TiCl_4$  par barbotage avec l'hydrogène. Dans tous les cas, l'hydrogène est à la fois un gaz vecteur et un agent réducteur lors de la réaction globale de dépôt des carbures par RCVD.

A température ambiante,  $TiCl_4$  est liquide et sa pression de vapeur saturante  $P_{TiCl_4}$  est plus faible que la pression de travail  $P_{Tot}$  choisie dans le réacteur ( $P_{TiCl_4} = 1,278$  kPa à  $20^\circ C$ ). Le mélange est réalisé à l'aide d'un barbotage simple de  $H_2$  dans  $TiCl_4$ . La buse d'introduction de l'hydrogène dans le bulleur (en quantité  $n_{H_2,A}$  ou avec un débit  $Q_{H_2,A}$  fixé par le débitmètre-régulateur A, de gamme 0-1000 sccm, [figure 2.26](#)) est proche du bas de la cuve afin de forcer le passage de celui-ci dans le  $TiCl_4$  liquide et donc favoriser l'entraînement de  $TiCl_4$  gazeux. De plus, le bulleur est chauffé à  $35^\circ C$  afin d'évaporer une quantité de  $TiCl_4$  plus importante que nécessaire. Ce n'est pas la température de la cuve qui contrôle la quantité de gaz précurseur introduite dans les lignes ( $n_{TiCl_4}$  ou débit  $Q_{TiCl_4}$ ) mais la température de re-condensation de celui-ci au sein d'une colonne à point de rosée dont la surface d'échange thermique est importante.

La colonne est maintenue à  $20^\circ C$ , température inférieure à celle du bulleur, à l'aide d'une circulation d'eau contrôlée par un Ministat<sup>®</sup>. Cette méthode avec re-condensation permet de s'assurer que la saturation du gaz vecteur  $H_2$  en  $TiCl_4$  est bien atteinte en sortie de la colonne.  $n_{TiCl_4}$  dépend non seulement de la température de la colonne à point de rosée mais aussi de la pression de travail en haut de la colonne,  $P_{hc}$ . Cette dernière a été mesurée à l'aide d'un capteur de pression car elle peut y être légèrement supérieure à celle du réacteur  $P_{Tot}$  en raison de la perte de charge dans les lignes. La perte de charge ( $P_{hc} - P_{Tot}$ ) mesurée est de l'ordre de 0,4 kPa. Ainsi le taux de dilution  $r_{hc}$  de  $TiCl_4$  dans  $H_2$  en sortie de colonne est donné par l'[Équation 2.22](#).

$$r_{hc} = \frac{n_{H_2,A}}{n_{TiCl_4}} = \frac{Q_{H_2,A}}{Q_{TiCl_4}} = \frac{P_{hc} - P_{TiCl_4}}{P_{TiCl_4}} \quad (2.22)$$

Dans les conditions habituelles d'expérience, la pression dans le réacteur  $P_{Tot}$  est fixée à 5,0 kPa, soit un rapport  $r_{hc} = (5,4-1,278)/1,278 = 3,23$ . C'est la dilution minimum qu'il est possible d'atteindre dans ces conditions. Enfin, le taux de dilution  $r$  de  $TiCl_4$  dans  $H_2$  à l'entrée du réacteur peut être augmenté en ajoutant de l'hydrogène pur (débit  $Q_{H_2,B}$ , fixé par le débitmètre-régulateur B, [figure 2.26](#), de gamme 0-2000 sccm) dans une ligne d'alimentation supplémentaire parallèle à celle passant par le système bulleur/colonne. Le taux de dilution  $r$  est alors défini par l'Équation 2.23.

$$r = \frac{n_{H_2,A} + n_{H_2,B}}{n_{TiCl_4}} = \frac{Q_{H_2,A} + Q_{H_2,B}}{Q_{TiCl_4}} \quad (2.23)$$

Pour une valeur désirée de  $r$  ( $\geq r_{hc}$ ) et un débit total  $Q_{Tot}$  (Équation 2.24) fixé, le débit d'hydrogène supplémentaire  $Q_{H_2,B}$  à injecter dans la ligne parallèle est alors donné par l'Équation 2.25.

$$Q_{Tot} = Q_{H_2,A} + Q_{H_2,B} + Q_{TiCl_4} \quad (2.24)$$

$$Q_{H_2,B} = \frac{r - r_{hc}}{r + 1} \cdot Q_{Tot} \quad (2.25)$$

Il est ainsi possible d'étudier l'influence du taux de dilution  $r$  à pression totale  $P_{Tot}$  et débit total  $Q_{Tot}$  constants en ne jouant que sur les deux débits d'hydrogène  $Q_{H_2,A}$  et  $Q_{H_2,B}$ . Par exemple à  $P_{Tot} = 5$  kPa,  $Q_{Tot} = 300$  sccm et une température de colonne à point de rosée de 20°C, on fixe (i)  $Q_{H_2,A} = 229$  sccm et  $Q_{H_2,B} = 0$  pour obtenir  $r = r_{hc} = 3,23$  et  $Q_{TiCl_4} = 71$  sccm ou (ii)  $Q_{H_2,A} = 88$  sccm et  $Q_{H_2,B} = 185$  sccm pour obtenir  $r = 10$  et  $Q_{TiCl_4} = 27$  sccm.

Nous avons choisi d'étudier l'influence de  $r$  à  $P_{Tot}$  et  $Q_{Tot}$  constants au lieu de celle de  $Q_{TiCl_4}$  car il a été montré dans la littérature que le rôle du débit d'hydrocarbure est plus important lors du dépôt de TiC en CVD classique que celui de  $TiCl_4$  [Takahashi *et al.*, 1967], [Suhrahmanyam *et al.*, 1980], [Jonsson et Hintermann, 1980] et [Boiteau-Auvray, 1997].

Dans le cas présent en RCVD, le carbone n'est pas apporté par un hydrocarbure gazeux mais par un dépôt de pyrocarbone (PyC) et l'étape de diffusion du carbone en phase solide dans la couche de TiC peut-être l'étape limitante dans la cinétique du dépôt de TiC. De plus, le temps de séjour des gaz dans la zone chaude est un paramètre important qui permet la réaction de décomposition en phase homogène du  $TiCl_4$ . C'est pourquoi il est préférable de le conserver en maintenant le débit total constant lors de toutes les expériences.

### *Le trichlorure de bore, BCl<sub>3</sub>*

Ce précurseur est majoritairement utilisé pour les applications de la microélectronique en raison de son aptitude à doper « p » le silicium dans les semi-conducteurs. Dans le cadre du développement de matrices autocicatrisantes pour les applications CMC, la présence de bore permet de former des verres borosilicatés lors de la réaction de la matrice à moyenne température avec l'air.  $BCl_3$  est un bon candidat potentiel pour introduire le bore dans la matrice par le procédé RCVI. En raison de sa pression de vapeur de 140 kPa à 20°C, il est conservé en bouteille fournie par Air Liquide. La bouteille de  $BCl_3$  fournit une pression de

l'ordre de 2-3 bars dans une ligne d'alimentation générale du gaz pour le laboratoire à laquelle est relié le panneau d'alimentation du réacteur. La quantité de  $\text{BCl}_3$  introduite dans le réacteur est contrôlée à l'aide du débitmètre-régulateur massique C (gamme 0-300 sccm) présenté sur la [figure 2.26](#).

Les études de RCVD précédemment menées telles que celle de [Piquero *et al.*, 1992] indiquent la nécessité, pour l'obtention de dépôt de carbure de bore  $\text{B}_y\text{C}$  avec  $y$  le plus proche possible de 4, d'un taux de dilution de  $\text{BCl}_3$  dans  $\text{H}_2$   $r'$  (Équation 2.26) de l'ordre de 1,5 et d'un débit total faible. Les conditions utilisées lors des expériences sont  $r' = 1,5$  et  $Q_{Tot} = 150$  sccm correspondant à des valeurs les plus faibles utilisables sur le dispositif présenté.

$$r' = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{BCl}_3}} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q_{\text{BCl}_3}} \quad (2.26)$$

### III.1.3 Les différentes configurations utilisées pour la réalisation des expériences de RCVD/RCVI

Au cours des différents travaux réalisés sur le réacteur présenté précédemment, trois configurations d'introduction des échantillons ont été utilisées :

- Configuration A, [figure 2.27](#) : traitements RCVD sur plots de graphites revêtus de pyro-carbone PyC,
- Configuration B, [figure 2.29](#) : traitements RCVI sur matériaux dits d'« étude »,
- Configuration C, [figure 2.30](#) : traitements RCVI sur préformes fibreuses.

Pour les traitements RCVI, le refroidissement se fait sous balayage d'hydrogène jusqu'à 200-300°C. En ce qui concerne les traitements RCVD, un système de lâcher permet un refroidissement rapide en faisant chuter les échantillons en cours d'expérience tandis que le dernier présent dans la zone isotherme du réacteur est refroidi lentement sous vide primaire en fin d'expérience. La nature des parois du réacteur peut être influente sur le dépôt qui est produit par le procédé RCVD (formation possible de  $\text{SiCl}_p$  lors de la RCVD sur SiC ou de  $\text{BCl}_p$  pour la RCVD sur  $\text{B}_4\text{C}$  ou SiBC) ; une passivation des parois en corrélation avec le dépôt souhaité est réalisée avant les expériences de l'étude.

#### Configuration A :

Cette configuration, présentée sur la [figure 2.27](#), consiste en l'introduction de 4 échantillons plans identiques revêtus de PyC dont seule l'épaisseur peut différer d'un substrat à l'autre. Ces échantillons sont suspendus à des chaînettes en acier inoxydable passivées avec une couche de SiC très fine. Les chaînettes, d'une longueur de 45 cm, n'entrent pas dans les zones les plus chaudes du réacteur et leurs parties inférieures subissent un maximum de 750°C lorsque la température de consigne est la plus forte.

Elles soutiennent, à l'aide de crochets réalisés en acier inoxydable et en graphite, des fibres de SiC SCS-6® (Textron, USA) de diamètre 100-150  $\mu\text{m}$ . L'avantage de ces fibres est leur bonne tenue en température. C'est donc elles qui soutiennent les échantillons dans la zone chaude au cours des traitements RCVD. Leur diamètre est suffisamment important pour leur permettre de ne pas trop se fragiliser au cours des traitements et suffisamment faible pour limiter les surfaces de réaction inutiles pour l'étude.

Les chaînettes sont suspendues au sommet du réacteur à l'aide d'aimants internes/externes placés de part et d'autre d'un hublot en quartz ([figure 2.28.a](#)). Au cours d'une expérience

RCVD, des lâchers successifs d'échantillon sont effectués en retirant un à un les aimants externes, ce qui permet d'obtenir 4 durées de traitement différentes en une seule expérience et donc un gain de temps pour mesurer les cinétiques de dépôt.

Afin de guider et permettre une chute la plus verticale possible, les aimants internes sont séparés les uns des autres par un croisillon en Papyex® (figure 2.28.c) d'une vingtaine de centimètres positionné de manière affleurante au hublot en quartz séparant les aimants externes des internes. Ce croisillon est passivé avec du SiC pour éviter les pollutions et est introduit dans un raccord en verre borosilicaté de 11 cm de longueur fourni par la société Neyco. Ce raccord a pour objectif de ne pas perturber la chute des aimants en ne les attirant pas durant les premiers centimètres de leurs courses. Le hublot en quartz est utilisé en raison de sa transparence lors des visées pyrométriques.

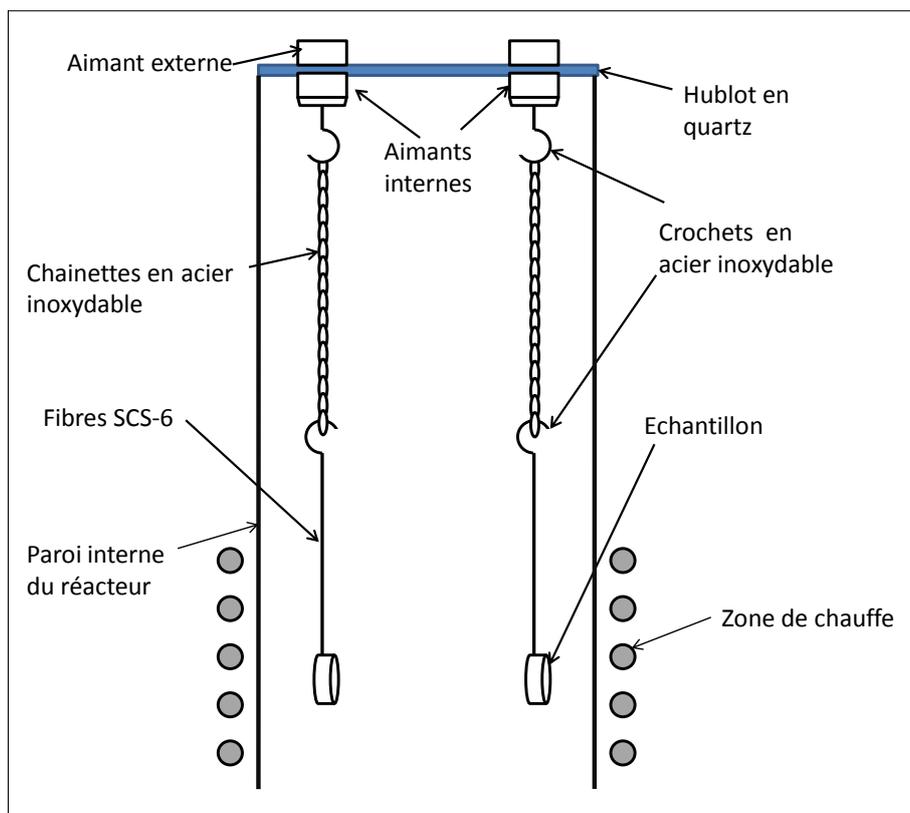


Figure 2.27 – Schéma de la configuration A

Les échantillons, qui sont chauds lors de leur chute, sont réceptionnés dans un creuset en graphite et Papyex® passivé par une couche épaisse de carbure de titane obtenu par un mélange  $TiCl_4-CH_4-H_2$  à  $1100^\circ C$ . Ce creuset placé entre la zone chaude et la sortie en bas du four a pour intérêt la réception des échantillons dans un environnement similaire à celui dans lequel sont réalisés les dépôts.

Le creuset est situé suffisamment haut par rapport à la sortie du four pour éviter la contamination par les retours « oxygénés » issus du système de pompage dont une partie parvient à passer le piège à oxygène décrit plus haut. Dans cette zone, la température du creuset est comprise entre  $350$  et  $400^\circ C$ , ce qui est suffisamment bas pour stopper la croissance RCVD.

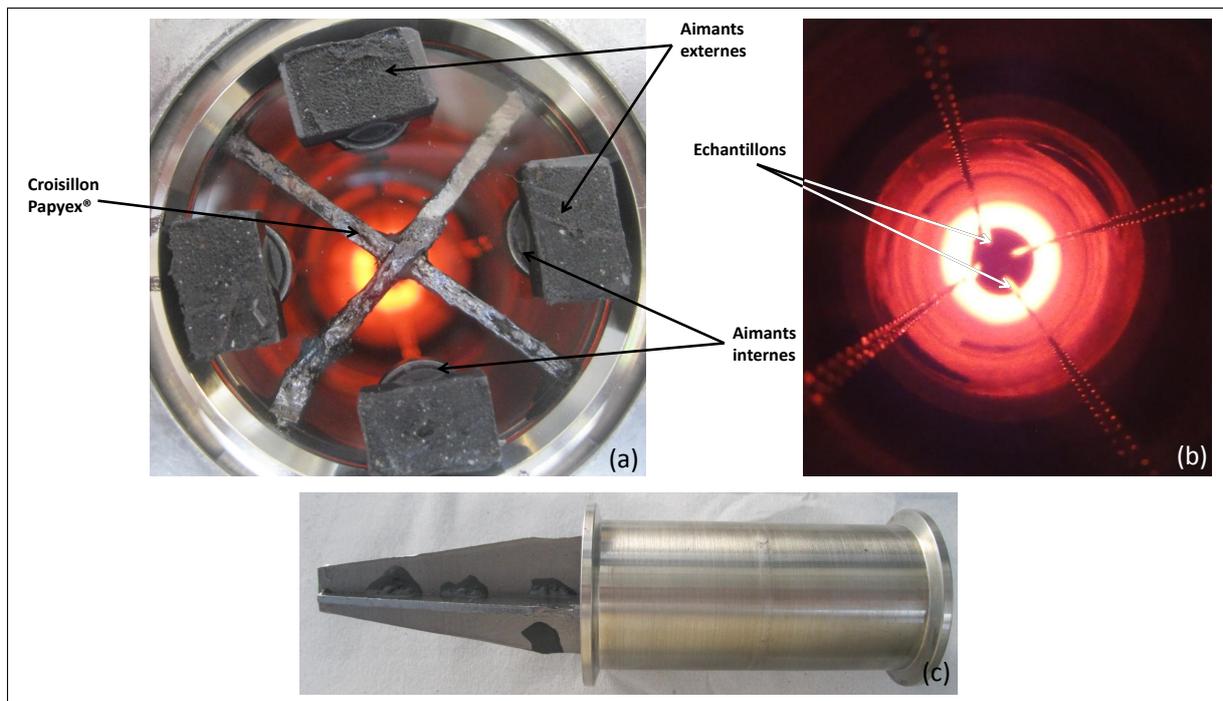


Figure 2.28 – Photos du positionnement des aimants hors du réacteur (a), des échantillons positionnés dans la zone isotherme du réacteur (b) et du croissillon en Papyex® dans un raccord en acier inoxydable 316 L (c)

#### Configuration B :

Comme indiqué sur la [figure 2.29](#), un creuset en Papyex® et graphite, passivé par des dépôts CVD de SiC ou de TiC, est introduit au centimètre près au centre de la zone isotherme. Il peut contenir un lot allant jusqu'à 6 échantillons initialement identiques en début d'expérience et dont la description est faite dans le paragraphe [II.3](#). Ces échantillons sont placés dans le creuset à l'extérieur du réacteur et sont introduits dans le réacteur par son haut afin d'avoir une observation continue de ceux-ci durant l'introduction.

Jusqu'à 6 traitements de RCVI sont réalisés en retirant entre chaque traitement un échantillon. Afin d'avoir une répartition homogène et une dissipation progressive des effets de placement au cours des traitements RCVI, des rotations méthodiques sont effectuées entre les échantillons restants (étapes a, b,... e, [figure 2.29](#)). La température de traitement peut être différente d'une étape à l'autre.

Par rapport à la configuration A, le réacteur est fermé par le haut à l'aide d'un obturateur en acier inoxydable et les échantillons ne sont pas visibles. La température a été préalablement déterminée à l'aide d'un thermocouple type K introduit au centre de la zone chaude et sous les conditions habituelles de débit et de pression utilisées pour les travaux réalisés dans cette configuration.

Des réévaluations régulières des températures ont été faites au cours de ces travaux. Dans cette configuration, aucun piège à oxygène n'est mis en place en raison de la conservation des échantillons dans la zone isotherme durant le refroidissement. Les échantillons introduits dans le creuset peuvent selon l'infiltration réalisée mesurer entre 5 et 10 mm de longueur pour 6 mm de largeur et 5 mm de hauteur.

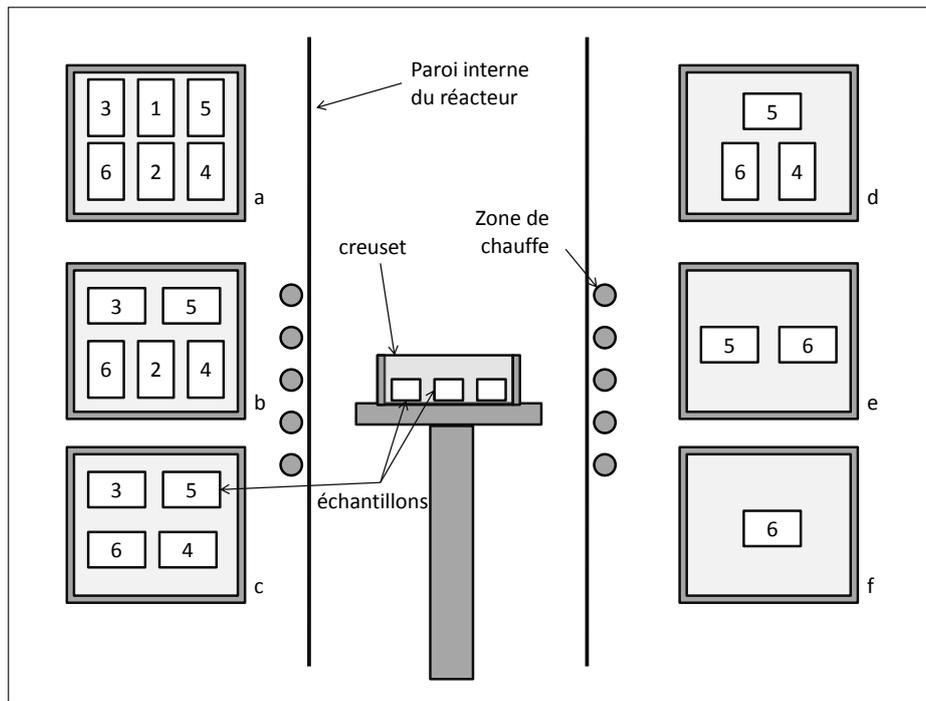


Figure 2.29 – Schéma de la configuration B et placement des échantillons à chaque traitement RCVI

Configuration C :

Pour les premières infiltrations de préformes fibreuses libres, le système d’attache de la configuration A a été adapté. Un gonflement important des échantillons a été alors observé selon les plans perpendiculaires aux chemins de tissage des préformes. Le problème a été résolu par l’utilisation d’un conformateur (figure 2.30.a) réalisé à l’aide de deux plaques de graphite dont l’épaisseur est comprise entre 3 et 5 mm. Ces plaques sont trouées de part en part et de manière symétrique avec des trous de 3 diamètres différents. Ces trous ont des fonctions différentes selon leur diamètre lors de l’infiltration.

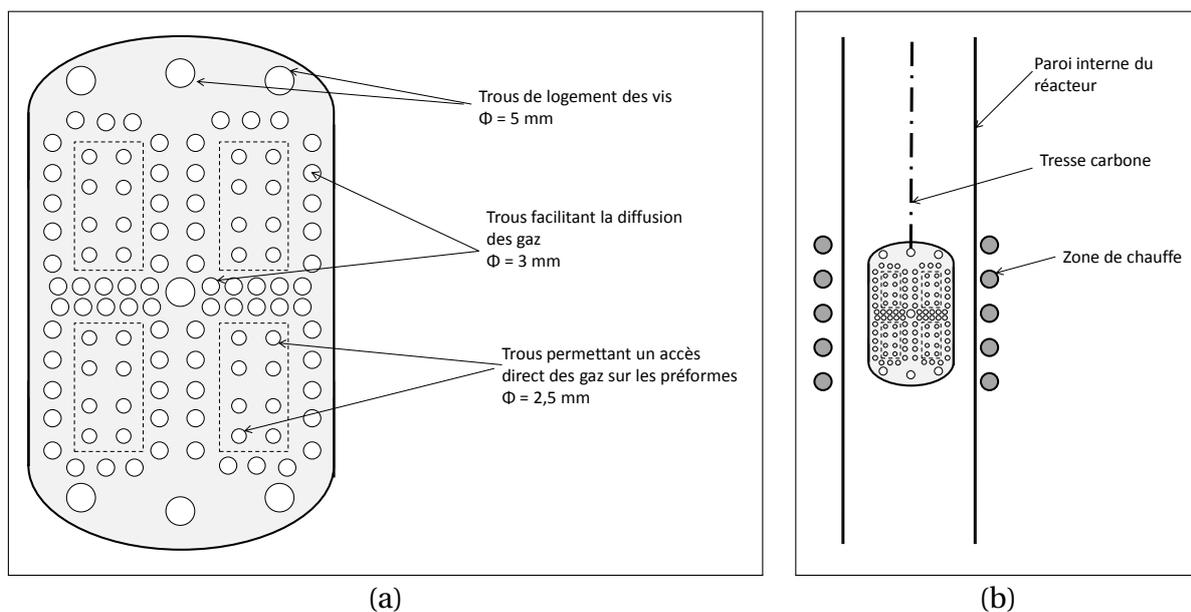


Figure 2.30 – Schémas (a) du conformateur ; (b) de la configuration C

- Les trous de diamètre 5 mm sont utilisés pour loger des boulons en graphite qui fixent l'écartement entre les deux plaques comprimant légèrement les préformes. Pour une bonne tenue mécanique du système, les vis et écrous ont été réalisés par SAFRAN Herakles en composites C/C.
- Les trous de diamètre 3 mm, présents autour des logements de préformes, permettent un accès favorisé des gaz au cœur du conformateur et au contact des faces transverses des préformes. Ils jouent le rôle de cage de diffusion des gaz au sein du conformateur et permettent une homogénéisation de la phase gazeuse en son sein.
- Les trous de diamètre 2,5 mm sont directement en contact avec les faces parallèles au tissage et permettent un accès des gaz supplémentaire à celui des faces transverses.

### III.2 Dispositif utilisé pour les analyses IRTF

Pour comprendre les mécanismes chimiques se produisant dans la phase gazeuse, des études annexes en spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) en absorption ont été réalisées. Ces analyses ont eu lieu dans un second réacteur équipé d'une colonne déportée d'analyses et permettant les études *In-situ* (en direct dans le réacteur) et *Ex-Situ* (en sortie de réacteur). Ce réacteur diffère de celui utilisé pour les études RCVD et RCVI dans le fait que le chauffage est inductif et non résistif. Ceci engendre la présence d'un suscepteur et d'une double enceinte pour la protection de la bobine inductive. La deuxième enceinte est parcourue par un flux d'argon à la pression de travail désirée. L'argon est pompé par la même voie que les gaz réactifs et passe dans les pièges cryogéniques (figure 2.31).

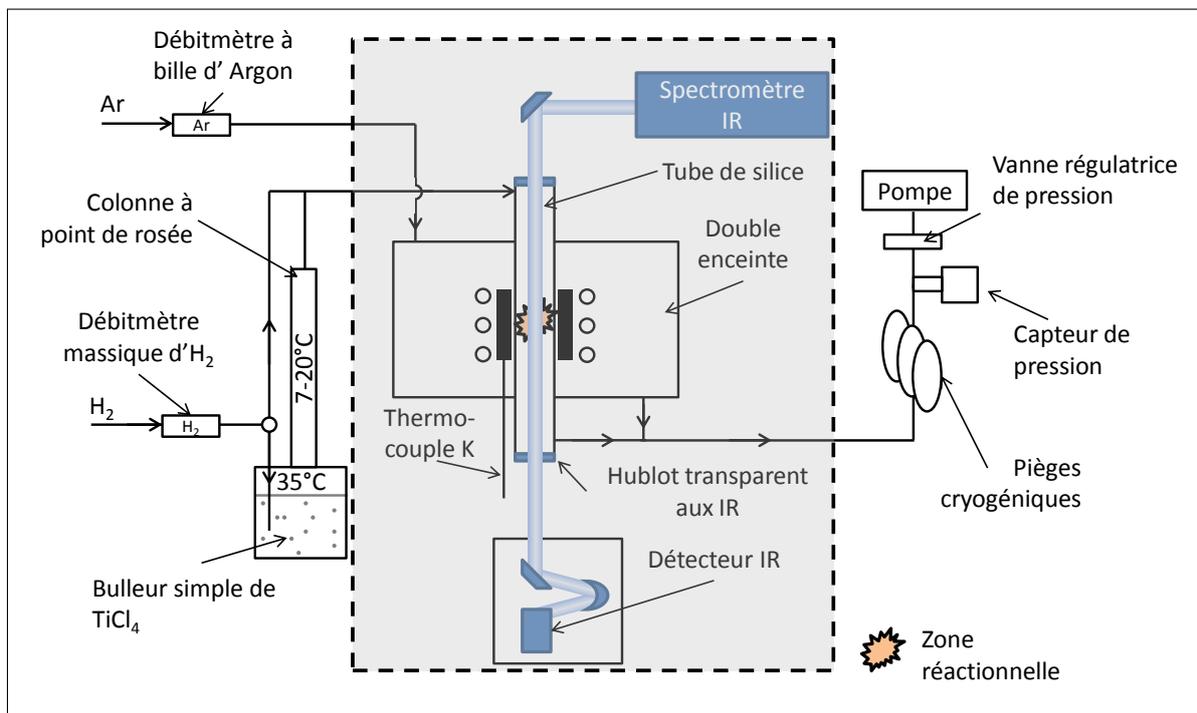


Figure 2.31 – Schéma du réacteur utilisé pour les analyses IRTF (encadré gris, zone de modifications entre *In-Situ* et *Ex-Situ*)

La taille différente de la zone chaude nécessite une adaptation des conditions expérimentales vis-à-vis du réacteur présenté dans le paragraphe précédent. Il est nécessaire de travailler, non pas à même débit total, mais à même temps de séjour ( $t_s$ ).  $t_s$  est le temps de parcours qu'auraient les gaz depuis l'entrée vers la sortie de la zone chaude s'ils ne subissaient pas de décomposition. C'est le rapport du volume réactionnel  $V_r$  (considéré comme étant

celui de la zone isotherme cylindrique) avec le débit volumique total du gaz en zone chaude sans décomposition.  $t_s$  est calculé à partir de l'Équation 2.20 où  $T_0$  et  $P_0$  sont la température et la pression standard (298,13 K et 101,3 kPa),  $Q_{Tot}$  est le débit volumique total qu'aurait le gaz s'il était dans les conditions standards à  $T_0$  et  $P_0$  et  $T$  la température dans la zone chaude réactionnelle. Le diamètre interne est de 3,5 cm et la hauteur de la zone isotherme est ici de 2-3 cm contre 5,5 cm de diamètre et 10 cm de hauteur dans le cas des expériences de RCVD/RCVI réalisées dans le réacteur précédent (figure 2.24).

$$t_s = \frac{V_r}{Q_{Tot} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P_{Tot}}} \quad (2.27)$$

En plus de ces caractéristiques connues, les conditions de chauffage des gaz en amont de la zone isotherme ne sont pas similaires et par conséquent la phase gazeuse introduite dans la zone isotherme n'est pas rigoureusement identique. C'est la raison pour laquelle il est difficile de faire une comparaison quantitative des quantités de gaz observables lors de ces analyses. Ces raisons nous ont poussés à ne réaliser que des analyses pseudo-qualitatives.

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectromètre **Nicolet Magna IR 550**<sup>®</sup> dans les dispositions présentées sur la figure 2.32. Le faisceau infrarouge, selon la configuration, ne traverse pas les mêmes environnements. Le faisceau ayant traversé la zone d'analyses est conduit par un jeu de miroirs plans et sphériques vers un détecteur **MCT-A**<sup>®</sup> (HgCdTe) refroidi à l'azote liquide durant les analyses.

Durant son chemin depuis le spectromètre vers le détecteur, le faisceau traverse deux hublots en ZnSe transparents aux infrarouges dans la gamme d'analyse choisie (700–3500 cm<sup>-1</sup>). Les spectres sont obtenus à l'aide du logiciel OMNIC<sup>®</sup> bien connu des spécialistes des analyses IRTE.

Trois configurations expérimentales ont été testées lors de cette étude :

- Deux *Ex-Situ* avec et sans substrat de carbone, qui consistent en l'introduction ou non d'une préforme de fibres de carbone Aiguilletex<sup>®</sup> à forte surface spécifique dans la zone de chauffage du réacteur. La comparaison des résultats obtenus suite aux analyses réalisées dans ces deux configurations peut indiquer la présence d'espèces différentes, voire une exacerbation de la formation d'espèces par la présence du substrat.
- Une *In-Situ* sans substrat de carbone

Dans le cas des analyses *Ex-Situ*, figure 2.32.b, le faisceau infrarouge passe dans une colonne déportée et ne permet d'analyser que les espèces les plus stables à température ambiante produites lors de la réaction de dépôt RCVD.

Dans le cas d'analyses *In-Situ*, figure 2.32.a, le faisceau infrarouge passe directement dans la zone de chauffage et de refroidissement des gaz. Les analyses se font sur l'ensemble de la zone réactionnelle du réacteur. Cette configuration permet notamment de déterminer la présence d'espèces instables à température ambiante et issues de réactions en phase homogène.

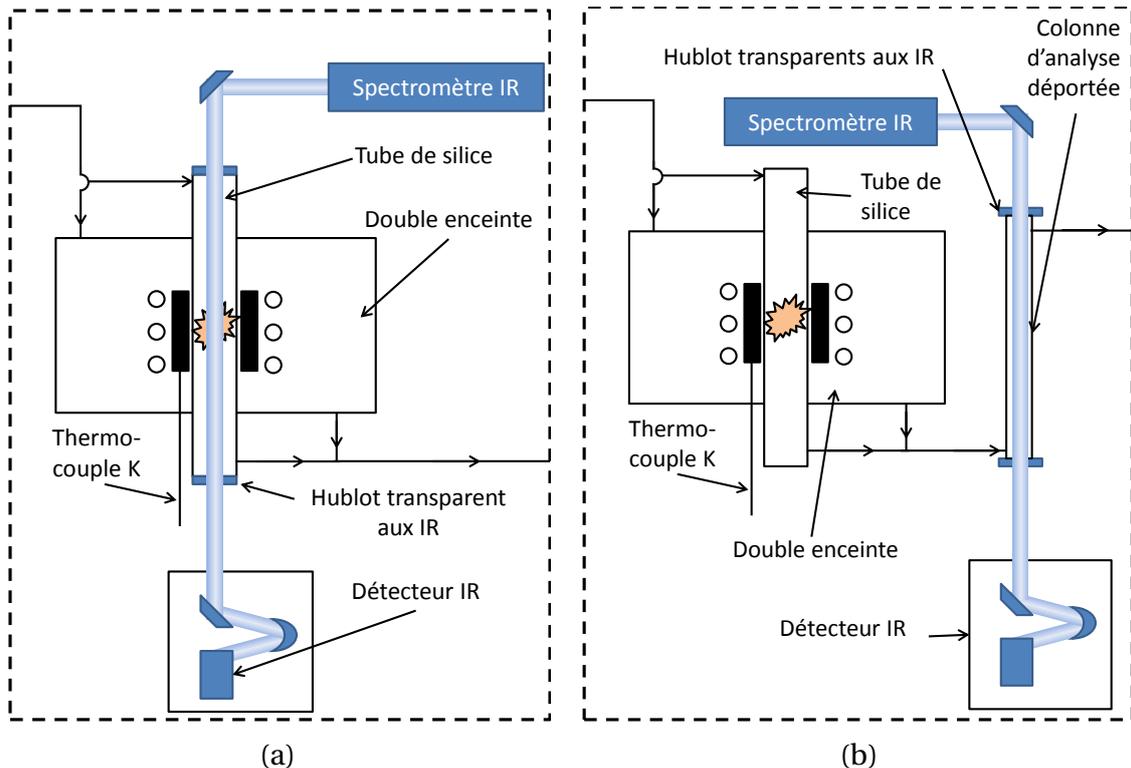


Figure 2.32 – Schéma des modifications du dispositif utilisé pour les analyses IRTF : (a) *In-Situ*; (b) *Ex-Situ*

## IV Modélisation des procédés RCVD et RCVI

Afin d'avoir un aperçu des possibilités offertes par le procédé étudié, un modèle simple de RCVI a été développé. Comme vue dans le chapitre 1, le procédé RCVD est représenté par une réaction globale représentative et par une limitation possible de la cinétique de dépôt avec la diffusion en phase solide du carbone au sein de la couche de carbure de titane en cours de croissance. Ces phénomènes sont représentés par les constantes de réaction directe ( $k_d$ ) et indirecte ( $k_i$ ) pour la réaction chimique et  $D_{a,C}$ , le coefficient d'inter-diffusion ou  $D_{x,C}$ , le coefficient de diffusion chimique du carbone dans le carbure de titane.

La méthode employée est la suivante :

1. Mise en place d'un modèle unidirectionnel
2. Récupération des constantes représentatives du dépôt
3. Implémentation du modèle 1D dans un code de calcul 2D

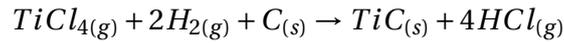
La description des étapes 1 et 3 fait l'objet de ce paragraphe.

### IV.1 Etude du réacteur et de la réaction chimique

#### IV.1.1 Etude d'exothermie de la réaction de RCVD

##### *Chaleur de la réaction*

L'objet de ce paragraphe est la détermination de l'augmentation potentielle de la température de l'échantillon lors de la réaction chimique de formation du carbure de titane à partir du carbone.



Les phases solides mises en jeu dans la réaction de dépôt du carbure de titane sont : le carbone, considéré dans le cas présent comme du graphite et le carbure de titane dont on prend l'hypothèse qu'il s'agit d'un  $TiC_1$  :

Pour le carbone :

$$\rho_C = 2,16 \text{ g.cm}^{-3};$$

$$M_C = 12,01 \text{ g.mol}^{-1};$$

$$\Omega_C = 5,56 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1};$$

$$C_p^0(T) = 17,558 + 4,241.10^{-3}T$$

$$\text{entre } 1000 \text{ K} \leq T \leq 1600 \text{ K}$$

Pour le carbure de titane :

$$\rho_{TiC} = 4,87 \text{ g.cm}^{-3};$$

$$M_{TiC} = 59,34 \text{ g.mol}^{-1};$$

$$\Omega_{TiC} = 12,21 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1};$$

$$C_p^0(T) = 43,270 + 4,553.10^{-3}T$$

$$\text{entre } 1000 \text{ K} \leq T \leq 3200 \text{ K}$$

Les éléments de la phase gazeuse sont le tétrachlorure de titane  $TiCl_4$ , le dihydrogène  $H_2$  et le chlorure d'hydrogène  $HCl$  dont les capacités calorifiques à pression constante sont :

–  $TiCl_4$  :

$$C_p^0(T) = 106,857 + 1,049.10^{-3}T \text{ entre } 1000 \text{ K} \leq T \leq 6000 \text{ K}$$

–  $H_2$  :

$$C_p^0(T) = 18,563 + 12,257.10^{-3}T \text{ entre } 1000 \text{ K} \leq T \leq 2500 \text{ K}$$

–  $HCl$  :

$$C_p^0(T) = 31,92 + 3,20.10^{-3}T \text{ entre } 1200 \text{ K} \leq T \leq 6000 \text{ K}$$

Avec ces données, une enthalpie de réaction est déterminée comme étant :

$$\Delta_r H(T) = -1,854.10^5 + 1,002.10^2 T \text{ soit } \Delta_r H(1300 \text{ K}) = -5,52.10^4 \text{ J.mol}^{-1}$$

Le calcul à réaliser est celui de la chaleur émise par une réaction se produisant sur une surface unité lors de la croissance d'une couche de carbure de titane d'environ 150 nm durant une expérience de 4 heures. L'épaisseur de carbone initiale peut être modifiée afin d'observer son effet sur l'élévation de température.

Après réaction, et en considérant que  $TiCl_4$  est l'espèce limitant la réaction et que la conversion du carbone est totale avec un facteur de conversion volumique de 2 pour 1, il existe dans le système (cas d'une couche d'1  $\mu\text{m}$  de carbone initiale) :

– 12,3 mmol de  $TiC$ ;

– 49,1 mmol de  $HCl$ ;

– 12,3 mmol de  $H_2$ ;

– 161,3 mmol de  $C$ .

La chaleur produite lors de la réaction est, par approximation d'Ellingham, assimilée comme l'enthalpie de réaction pondérée de la quantité de  $TiC$  produite durant celle-ci :

$$Q = n_{TiC}^{\text{formé}} \cdot \Delta_r H(1300 \text{ K}) = -684,3 \text{ J}$$

Si la réaction est considérée comme assez rapide pour être adiabatique, l'élévation de température ( $T_f - 1300$ ) que subirait le substrat, au cas où aucune chaleur ne pourrait être évacuée par le système, peut être calculée par la relation 2.28. La température de l'échantillon dans ce cas est déterminée pour différentes quantités de carbone résiduel dans le système (figure 2.33).

$$\int_{1300}^{T_f} \sum_i n_i C_p^i(T) dT = -Q \quad (2.28)$$

Dans le cas d'une épaisseur initiale de carbone d'1  $\mu\text{m}$  :

$$\int_{1300}^{T_f} (5,161 + 10,479 \cdot 10^{-4} T) dT = 684,3$$

$$[5,161 T + 5,24 \cdot 10^{-4} T^2]_{1300}^{T_f} = 684,3$$

$$5,24 \cdot 10^{-4} T_f^2 + 5,161 T_f - 8277 = 0$$

$$T_f = 1405 \text{ K}$$

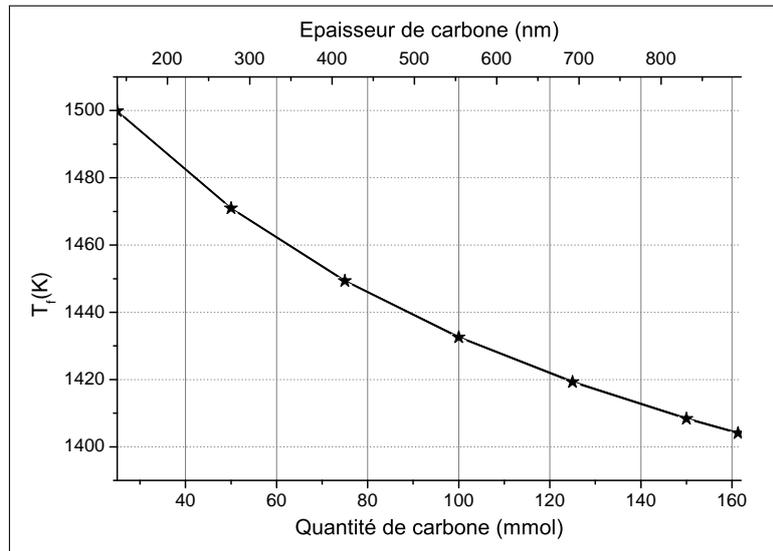


Figure 2.33 – Température du substrat lors de la réaction dans le cas d'un système fermé et pour différentes quantités de carbone résiduel

Sur la [figure 2.33](#), la température de l'échantillon diminue avec la quantité de carbone résiduelle, ce qui signifie que la présence de carbone en plus grande quantité permet une meilleure répartition de la température dans l'échantillon.

### Évacuation de la chaleur

Le cas défavorable thermiquement consiste à considérer une réaction linéaire au cours du temps, il y a donc durant les 4 heures de la réaction, une puissance générée de :

$$P_{\text{réaction}} = \frac{684,3}{4 \times 60 \times 60} = 47,5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$$

Supposons une élévation de température de 10 K par rapport à la température initiale de 1300 K. L'écart entre la densité de puissance rayonnée à 1300 K et celle à 1310 K, dans le cas d'une émissivité du TiC ( $\epsilon_{\text{TiC}} = 0,75$ ), vaut :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P_{\text{ray}}}{S} &= \sigma \epsilon_{\text{TiC}} ((1310^4 - T_0^4) - (1300^4 - T_0^4)) \\ &= \sigma \epsilon_{\text{TiC}} (1310^4 - 1300^4) \\ &= 3780 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

$\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ ).

Finalement, la puissance évacuée par rayonnement est largement supérieure à la puissance générée par la réaction, la température de l'échantillon au cours de l'expérience est donc stable. Cependant, la température  $T_f$  est assez importante vis-à-vis de la température du réacteur, pouvant indiquer une accumulation de chaleur et donc une augmentation de température au sein d'un milieu poreux.

#### IV.1.2 Étude macroscopique du réacteur

Les différentes configurations du réacteur sont décrites dans le paragraphe III.1.3. Des simulations de la température et du transport des gaz dans le réacteur ont été faites pour deux configurations mises en place grâce au logiciel Fluent<sup>®</sup> d'ANSYS<sup>1</sup>. Dans le cadre de ces simulations, le gaz est introduit dans le réacteur avec une vitesse de  $35 \text{ cm.s}^{-1}$ . La température imposée, dans la zone chaude de 30 cm dans laquelle les échantillons sont centrés, est de 1300 K. Ces conditions sont présentées sur la figure 2.34.

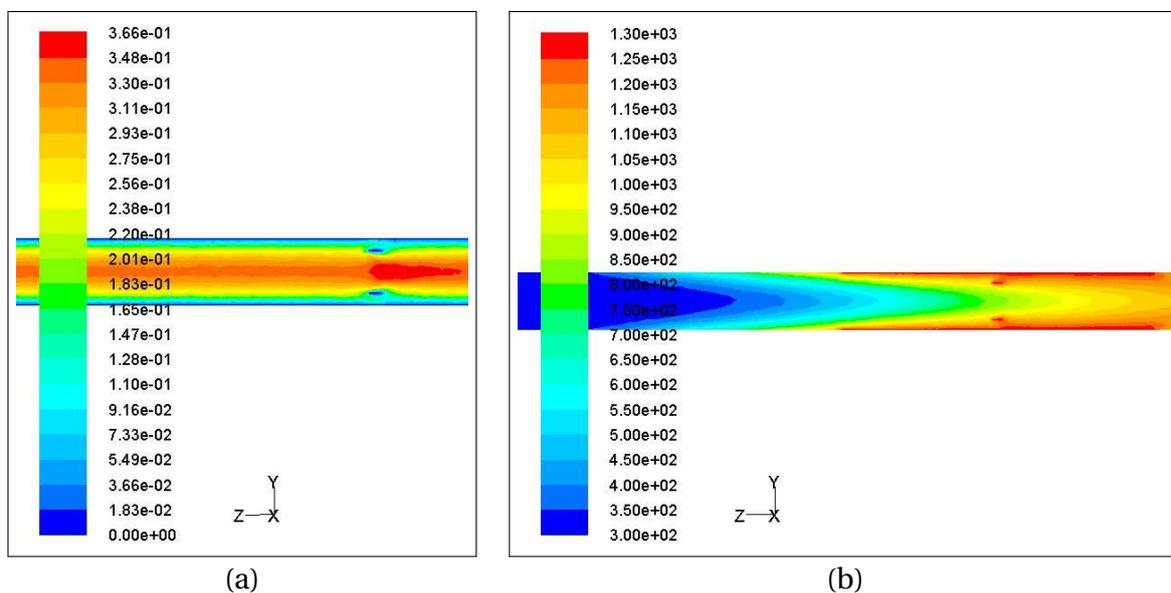


Figure 2.34 – Vue globale du réacteur dans les conditions de simulation : (a) transport des gaz ; (b) température du réacteur

#### Étude macroscopique de la vitesse de l'hydrogène dans le réacteur

Dans le cadre des dépôts RCVD, les échantillons sont suspendus dans le réacteur à l'aide de chaînettes en acier inoxydable et fibres SCS-6 en contact direct avec les gaz. Ils sont introduits à 45 cm de la buse d'introduction des gaz. Les chaînettes et les fibres d'attache ne sont pas représentées dans la simulation.

La circulation de l'hydrogène est présentée sur la figure 2.36.a. On observe sans surprise l'accélération convective de l'hydrogène lorsqu'il passe entre les quatre échantillons, dont seuls deux sont visibles sur la coupe. On note également, et avec plus d'acuité en observant les trajectoires des particules de fluide, que le gaz circule bien plus lentement du côté de l'échantillon proche de la paroi que du côté central. Cela peut avoir un impact sur l'apport en espèces réactives à la surface, et conduire à des différences de dépôt notable entre les deux faces.

1. ANSYS Fluent<sup>®</sup> offre toutes les capacités physiques nécessaires pour la modélisation des écoulements fluides, des turbulences, des transferts de chaleur et des réactions chimiques.

Toutefois, il faut noter que le dispositif de suspension ne permet pas de contrôler l'orientation de l'échantillon : leur inclinaison par rapport au rayon du réacteur cylindrique n'est pas nécessairement de  $90^\circ$ , valeur retenue pour la simulation. Ainsi, les possibles disparités de dépôt liées à l'orientation ne sont pas totalement prédictibles.

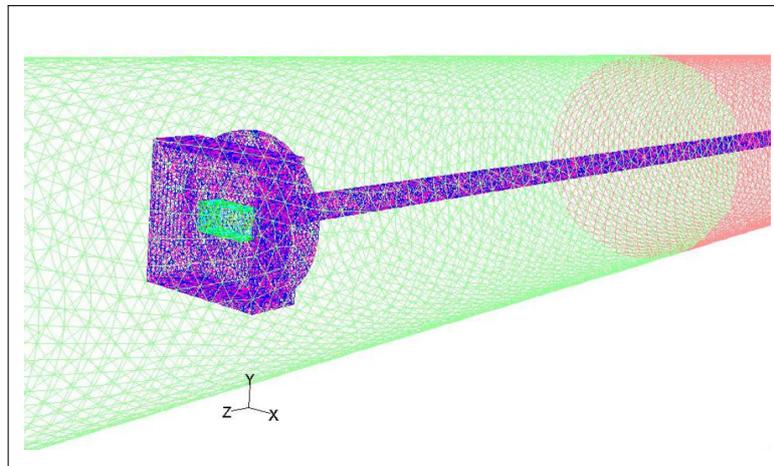


Figure 2.35 – Maillage 3D du support et de l'échantillon dans la configuration RCVI

Dans le cas du montage d'infiltration RCVI, tout le porte-échantillon est simulé (figure 2.35). Il s'agit d'une tige de graphite arrimée au bas du réacteur, soutenant une plateforme circulaire surmontée d'une boîte en Papyex<sup>®</sup> épais passivée par des dépôts de SiC et TiC. Dans cette boîte est déposée la préforme de carbone imprégnée de poudre de carbone (en bleu-vert sur la figure 2.35).

Les résultats de la simulation, présentés par la figure 2.36.b, mettent en lumière une accélération des gaz au voisinage de l'obstacle plus importante que dans le cas du montage de dépôt. L'hydrogène, afin de franchir le large support, accélère jusqu'à  $48 \text{ cm.s}^{-1}$ . En revanche, la boîte de graphite crée une zone morte autour de la préforme, où la circulation des gaz est extrêmement défavorisée.

Le support de la boîte contribue à dégrader les conditions d'écoulement, en faisant émerger en aval une zone de roulement. L'allure de l'écoulement autour de la préforme n'est donc pas favorable au transport des espèces, à savoir l'apport des réactifs et l'évacuation des sous-produits.

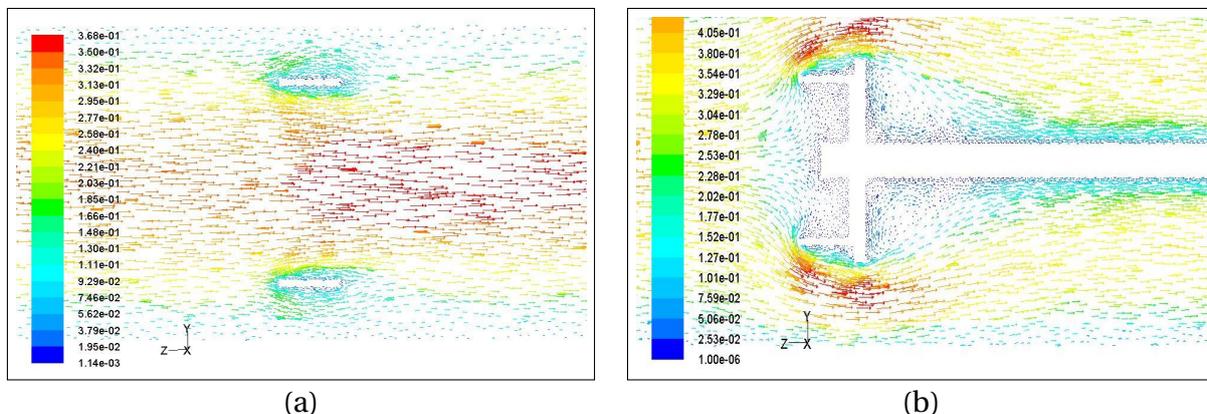


Figure 2.36 – Vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ ) et transport des gaz dans le réacteur dans différentes configurations de placement des échantillons : (a) RCVD sur échantillons plans ; (b) RCVI sur échantillon présenté dans un creuset

### Étude thermique macroscopique du réacteur

Les profils de température, dans le cas des dépôts RCVD (figure 2.37.a), montrent un réchauffement progressif du gaz au cours de son avancée dans le réacteur, avec un « cœur » de gaz plus froid le long de l'axe du réacteur et des parois plus chaudes. Le gaz se réchauffe au contact des surfaces, tandis que les surfaces échangent la chaleur par rayonnement, mode de transfert de l'énergie prépondérant à cette température élevée. Ainsi, les parois en amont de la zone chaude centrale sont plus chaudes que le gaz et l'atmosphère avec lesquels elles sont en contact. De même, les échantillons présentent une température uniforme et égale à celle de la paroi thermostatée. Leur présence contribue même à chauffer l'hydrogène.

Les deux faces de l'échantillon sont cependant soumises à des gradients de température très différents : alors que la face en vis-à-vis de la paroi est au contact de gaz à plus de 1200 K, la face en contact avec le « cœur » est exposée à du gaz à près de 800 K. Cette configuration peut générer des différences significatives de thermo-diffusion.

La simulation thermique, dans le cas des infiltrations RCVI (figure 2.37.b), met en évidence, à l'instar de la simulation pour le dépôt, l'importance du transfert radiatif entre les solides. En effet, bien que la préforme soit abritée par la boîte de Papyex<sup>®</sup>, et qu'elle soit située dans une zone morte, elle est à la même température que la paroi chauffée. Les gradients à proximité de la préforme sont cependant plus modérés et équilibrés que dans la configuration de dépôt : tout le gaz avoisinant la préforme est à une température supérieure à 1050 K.

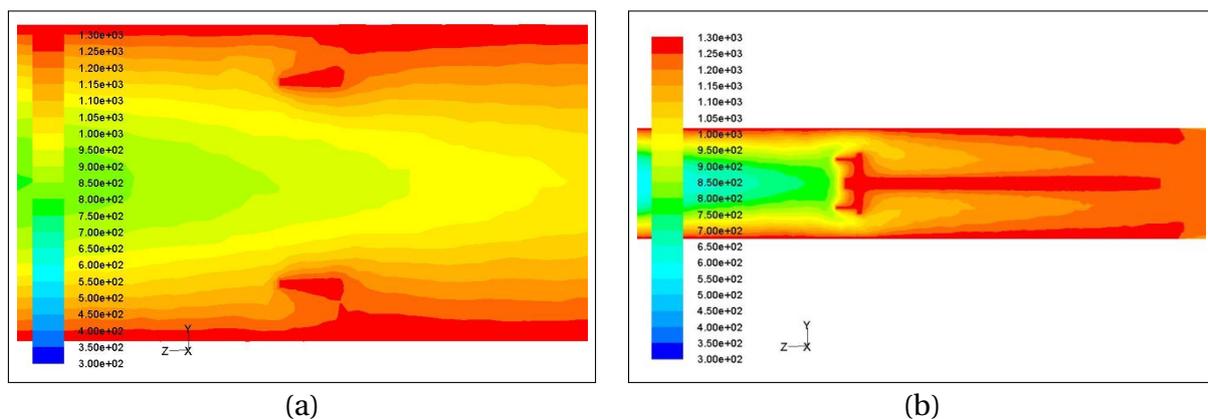


Figure 2.37 – Température (K) en tous points du réacteur dans différentes configurations de placement des échantillons, pour une température imposées sur les parois à 1300 K : (a) RCVD sur échantillons plans ; (b) RCVI sur échantillon présenté dans un creuset

En conclusion, on retiendra que la configuration de dépôt expose les substrats plans à un balayage de gaz d'environ  $25 \text{ cm.s}^{-1}$ , et que le gaz réagissant à leur surface est à 1300 K. Dans la configuration d'infiltration, la préforme n'est pas installée dans un balayage de gaz mais dans une zone de gaz stagnant à 1300 K, échangeant avec le gaz en circulation avoisinant.

## IV.2 Modèle unidirectionnel de RCVD

### IV.2.1 Modèle original de Deal-Grove

Le modèle de Deal-Grove pour l'oxydation du silicium [Deal et Grove, 1965] par le dioxygène a été choisi comme modèle de base, à adapter, en raison de fortes similitudes avec le cas d'un dépôt de carbure de titane à partir du carbone. Ce modèle, illustré par la figure 2.38,

considère l'état stationnaire de diffusion d'une atmosphère de dioxygène (i) à travers une couche de silice (ii), à la surface d'un bloc de silicium. Le dioxygène parvient à l'interface silicium-silice et oxyde le silicium (iii) suivant une cinétique chimique d'ordre 1 par rapport à la concentration en dioxygène, ce qui épaissit le dépôt de silice et freine par conséquent la diffusion du gaz à travers le dépôt d'oxyde.

Le dépôt de carbure de titane se fait de façon similaire. La réaction d'une phase gazeuse avec le substrat forme le dépôt de TiC. La croissance de la couche engendre une diffusion de plus en plus longue du carbone du substrat consommé au cours de la réaction. Il y a donc une diminution de la cinétique du dépôt.

Le modèle de Deal-Grove ne comporte aucune dimension thermique, des études de l'augmentation possible de la température, due à la réaction (paragraphe IV.1.1), et des températures et transports des gaz dans le réacteur (paragraphe I.2.2) ont été menées. L'absence de surchauffe locale confirme que le modèle de Deal-Grove est une base pertinente. Le dépôt de carbure de titane est illustré par la figure [figure 2.38](#).

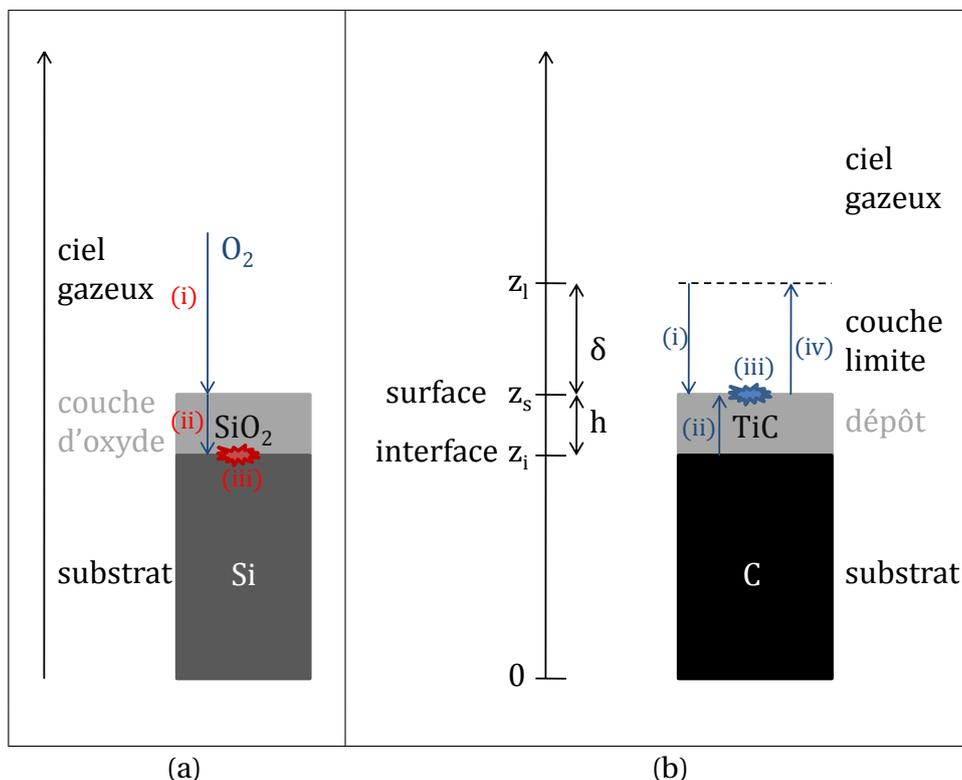


Figure 2.38 – Schémas comparatifs de la formation selon les hypothèses de [Deal et Grove, 1965] (a) de silice à partir d'un substrat de silicium ; (b) de TiC à partir d'un substrat de carbone

Cependant, deux aspects du procédé en diffèrent significativement. D'une part, le gaz réactif ne se dissout pas dans le dépôt pour aller réagir à l'interface des solides. D'autre part, la réaction du silicium avec le dioxygène est connue, et conduit à un dépôt stœchiométrique, alors que les mécanismes de décomposition du tétrachlorure de titane sont méconnus.

Dans le cas du dépôt de carbure de titane, il se produit simultanément les étapes suivantes :

- i le mélange contenant TiCl<sub>4</sub> et le H<sub>2</sub> diffuse depuis le ciel gazeux vers la surface de dépôt (z<sub>s</sub>) où se produit une succession de décomposition telles que celles décrites dans les travaux de [Streitwieser, 2004],

- ii le carbone diffuse au travers de la couche de carbure de titane en cours de dépôt depuis l'interface ( $z_i$ ) vers la surface de dépôt ( $z_s$ ),
- iii la réaction entre le gaz contenant le titane et le carbone se produit à la surface de dépôt ( $z_s$ ),
- iv les produits de réaction sont évacués depuis la couche limite de diffusion en phase gazeuse ( $\delta$ ) vers le ciel gazeux.

Les étapes potentiellement limitantes dans la description du dépôt sont l'étape de diffusion du carbone (ii) et l'étape de la réaction chimique (iii). La réaction se produit en surface en raison de la diffusion plus rapide du carbone au sein de la couche de carbure de titane. En effet, [Sarian, 1969] et [van Loo et Bastin, 1989] ont montré que la diffusion du titane est environ  $10^4$  fois plus lente que celle du carbone dans TiC. De plus, le carbure de titane est une solution solide, pouvant contenir du carbone en teneur variée selon la température. Dans les conditions les plus générales, la composition peut ainsi varier de  $TiC_{0,52}$  à  $TiC_{0,98}$ .

Enfin, le modèle de Deal-Grove présente des limites notables. Il ne considère *que l'état stationnaire* et ne permet donc pas d'étudier les tout premiers instants du dépôt. Il ne fournit de bons résultats que sur le silicium monocristallin pur, car la diffusion est sensiblement accélérée si le réseau cristallin est déstructuré par des joints de grain ou mis sous tension par des impuretés. Ces limites s'appliqueront donc au modèle qui en est dérivé pour décrire la formation de carbure de titane<sup>2</sup>.

#### IV.2.2 Transport de masse en phase gazeuse

En considérant un couplage entre les transferts et des équilibres thermo-chimiques locaux [Aubretton *et al.*, 1998], le transport de masse en phase gazeuse au sein du réacteur est gouvernée par la somme d'équations de la relation 2.29, pour chaque espèce chimique  $A_i$ .

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{j}_i^c + \vec{j}_i^m + \vec{j}_i^t) = S_i \quad (2.29)$$

où

$$\vec{j}_i^c = c_0 \cdot x_i \vec{v} \quad \text{est le transport convectif (mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{),}$$

$$\vec{j}_i^m = - \sum_{j \neq i} c_0 \cdot D_{ij} \cdot \vec{\nabla} x_i \quad \text{est le transport diffusif de type Maxwell-Stefan (mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{),}$$

$$\vec{j}_i^t = -D_i^T \cdot \frac{\vec{\nabla} T}{T} \quad \text{est la thermo-diffusion (mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{),}$$

$$S_i \quad \text{est le terme de production-consommation (mol.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{).}$$

avec  $c_0$  la concentration de référence ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $x_i$  la fraction molaire de l'espèce  $A_i$ ,  $\vec{v}$  le vecteur vitesse de l'élément de gaz ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $D_{ij}$  le coefficient d'inter-diffusion des espèces  $A_i$  et  $A_j$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), et  $D_i^T$  le coefficient de thermo-diffusion de l'espèce  $A_i$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

2. Il est cependant envisageable d'ajouter au modèle une constante d'amorçage, dépendante de la température, pour tenir compte de l'observation expérimentale d'une étape d'amorçage.

Le transport convectif des espèces est simplifié, en considérant que l'écoulement gazeux se fait à l'extérieur d'une couche limite de gaz immobile d'épaisseur  $\delta$ , accrochée au substrat. La solution de Blasius des équations de Navier-Stokes (Équation 2.30) donne l'épaisseur de la couche limite en fonction de la distance  $d$  au bord d'attaque. La viscosité dynamique est quant à elle estimée grâce à la formule de Sutherland (Équation 2.31).

$$\delta(d) = 0,04 \cdot \sqrt{\frac{\mu RT v}{MPd}} \quad (2.30)$$

$$\mu = \mu_{\text{ref}} \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{T_{\text{ref}} + S}{T + S} \quad (2.31)$$

avec  $\mu$  la viscosité dynamique (Pa.s),  $P$  la pression totale (Pa),  $M$  la masse molaire du mélange ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\mu_{\text{ref}}$  la viscosité dynamique de référence (Pa.s) à  $T_{\text{ref}}$  la température de référence (K), et  $S$  la température de Sutherland.

La formule de Sutherland ne tient pas compte de la pression de travail réduite. À  $P = 5$  kPa, la pression a un impact négligeable sur la viscosité [van Itterbeek et Class, 1936]. En outre, en dehors de la couche limite, le mélange gazeux est considéré comme parfaitement agité, et donc de composition constante et homogène ( $p_{\text{TiCl}_4,\infty}$ ,  $p_{\text{HCl},\infty}$ ). De plus, vu la faible épaisseur de la couche limite et le profil de température à proximité des échantillons (figure 2.37.a), il n'est pas nécessaire de prendre en compte la thermo-diffusion.

Enfin, comme les réactions en phase homogène ne sont pas considérées, le terme source  $S_i$  est nul en dehors de la surface active du dépôt. La masse molaire du mélange gazeux réel est inconnue, car cela suppose de connaître sa composition chimique. Il est donc assimilé à du dihydrogène, contenant de faibles quantités de  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{HCl}$ .

Cette simplification se répercute également sur le transport diffusif de Fick, puisque les équations de Maxwell-Stefan ( $\vec{j}_i^m$ ) qui décrivent la diffusion multi-composants se ramènent à deux simples lois de Fick, c'est-à-dire la diffusion de  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{HCl}$  (respectivement (i) et (iv) sur la figure 2.38) dans le solvant  $\text{H}_2$  suivant leurs gradients de pression partielle (Équations 2.32 et 2.33).

$$j_{\text{TiCl}_4} = -\frac{D_{\text{TiCl}_4}}{RT\delta} \cdot (p_{\text{TiCl}_4,\infty} - p_{\text{TiCl}_4,s}) \quad (2.32)$$

$$j_{\text{HCl}} = -\frac{D_{\text{HCl}}}{RT\delta} \cdot (p_{\text{HCl},\infty} - p_{\text{HCl},s}) \quad (2.33)$$

Les coefficients de diffusion des gaz dans le mélange sont calculés d'après la loi exprimée par l'Équation 2.34, issue de la théorie cinétique des gaz.

$$D_{AB} = \frac{1}{3} \cdot \sqrt{\frac{k_B^3}{\pi^3}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2m_A} + \frac{1}{2m_B}} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P \left(\frac{d_A + d_B}{2}\right)^2} \quad (2.34)$$

avec  $m_A$  la masse d'une molécule de l'espèce  $A$  (kg) et  $d_A$  le diamètre d'une molécule de l'espèce  $A$  (m).

### IV.2.3 Transport de masse en phase solide

La diffusion du carbone dans la couche de carbure de titane présente une difficulté supplémentaire. Le carbone n'est pas un soluté dans la phase  $\text{TiC}_x$ , mais participe à sa structure. Dès lors, la force motrice de la diffusion n'est plus le gradient de concentration mais le gradient d'activité.

$$j_C = -D_{a,C} \cdot c_0 \cdot \frac{a_s - a_i}{h} \quad (2.35)$$

où  $D_{a,C}$  est le coefficient de diffusion en termes d'activité (autrement nommé coefficient d'inter-diffusion), lié au coefficient de diffusion en termes de fraction molaire (coefficient de diffusion « classique » ou coefficient de diffusion chimique),  $D_{x,C}$ , par la relation suivante, issue du modèle d'Eyring :

$$D_{x,C} = \gamma_C \cdot \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial \ln x} \right) \cdot D_{a,C}$$

avec  $\gamma_C$  le coefficient d'activité du carbone et  $x$  sa fraction molaire. L'activité du carbone dans le carbure de titane a été obtenue à partir de calculs thermodynamiques [Andersson *et al.*, 2002], ce qui permet de faire le lien entre composition et activité : elle est interpolée avec une précision satisfaisante par un polynôme de degré 4.

$$\ln \gamma_C = \sum_{i=0}^4 g_i \cdot x^i$$

Ainsi, l'activité à l'interface  $a_i$  peut être calculée ; elle correspond à celle du carbone dans un TiC saturé :  $a_i = 0,13$ . La dépendance du coefficient de diffusion en terme de fraction molaire à la température et à la composition a été établie par [van Loo *et al.*, 1989] :

$$D_{x,C} = 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot e^{9,2y} \cdot e^{\left( -\frac{39500}{T} \right)} \quad \text{en } \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ pour } \text{TiC}_{1-y}$$

$$\text{avec } y = \frac{2x-1}{x-1} \quad \text{et } x \text{ la fraction molaire de carbone}$$

Dès lors, le coefficient de diffusion en termes d'activité est donné par la relation

$$D_{a,C} = \frac{4,8 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\left( 9,2 \cdot \frac{2x-1}{x-1} \right)} \cdot e^{\left( -\frac{39500}{T} \right)}}{e^{\left( \sum_{i=0}^4 g_i \cdot x^i \right)} \cdot \left( 1 + \sum_{i=1}^4 i \cdot g_i \cdot x^i \right)} \quad (2.36)$$

Les résultats obtenus (figure 2.39) sont en accord avec ceux de [Teyssandier *et al.*, 1984] et montrent un effet prépondérant de la teneur «  $x$  » en carbone dans le carbure de titane  $\text{TiC}_x$  sur la diffusion de celui-ci. Les résultats d'autres études ([Sarian, 1968b], [Sarian, 1968a], [Kohlstedt *et al.*, 1970] et [Quinn et Kohlstedt, 1984]) indiquent une faible dépendance du coefficient d'inter-diffusion avec la teneur en carbone dans le carbure ( $0,87 < x < 0,97$ ). Ils sont cependant déterminés hors de la gamme de température visée. C'est la raison pour laquelle l'étude de [van Loo *et al.*, 1989] fut utilisée lors des travaux RCVD de cette thèse, en plus de son utilisation pour certaines études RCVD précédentes [Fakih, 2008] et de la prise en compte de l'effet de la teneur en carbone dans le TiC sur le coefficient d'inter-diffusion.

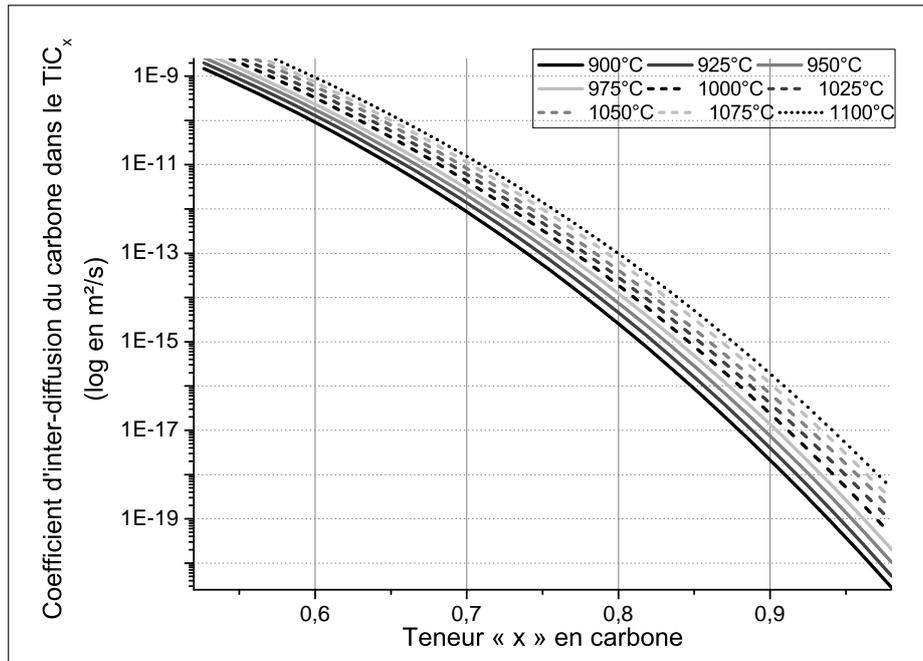
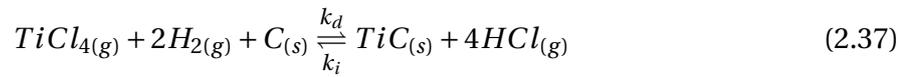


Figure 2.39 – Effet de la teneur « x » en carbone pour différentes températures sur le coefficient d'inter-diffusion du carbone dans le  $TiC_x$  [van Loo *et al.*, 1989]

#### IV.2.4 Réaction de surface



La réaction de dépôt retenue est présentée par l'Équation 2.37. Il s'agit de la réaction globale qui traduit le dépôt. Elle ne tient pas compte de l'activation de  $TiCl_4$  en phase gazeuse par le dihydrogène. On fait l'hypothèse que la réaction n'intervient qu'à la surface du substrat, sans prise en compte des potentielles réactions en phase homogène. En effet, les conditions de dépôt ne favorisent pas la formation d'hydrures de titane [Sandim *et al.*, 2005] et [Liu *et al.*, 2009], seul autre dépôt solide possible. On fait également l'hypothèse, analogue à celle de Deal-Grove, que la cinétique chimique est gouvernée par une loi simple : la réaction admet un ordre, et les ordres partiels sont les coefficients stœchiométriques. La cinétique chimique de la réaction prend la forme présentée par l'Équation 2.38 [Soustelle, 2010] :

$$v_r = k_d \cdot a_s \cdot \frac{p_{TiCl_4,s}}{P_0} - k_i \cdot \frac{p_{HCl,s}^4}{P_0^4} \quad (2.38)$$

avec  $v_r$  la vitesse de réaction ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ),  $k_d$  la constante cinétique directe ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ),  $a_s$  l'activité du carbone à la surface de  $TiC$ ,  $p_{TiCl_4,s}$  la pression partielle de  $TiCl_4$  à la surface du dépôt (Pa),  $P_0$  la pression de référence (Pa),  $k_i$  la constante cinétique inverse ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ) et  $p_{HCl,s}$  la pression partielle de  $HCl$  à la surface du dépôt (Pa). Dans un premier temps, la réaction inverse (attaque du carbure de titane par le chlorure d'hydrogène) est négligée : on se place dans une situation de *rupture d'équilibre*. La cinétique de réaction est donc représentée par l'Équation 2.39. Cette hypothèse est valable si l'on considère que, dans le cas d'un dépôt sur substrat plan, il y a un renouvellement suffisant de la phase gazeuse à proximité de la surface de dépôt.

$$v_r = k_d \cdot a_s \cdot \frac{p_{TiCl_4,s}}{P_0} \quad (2.39)$$

En revanche, il est plus probable que son accumulation dans des pores, où le transport est diffusif, soit un facteur de ralentissement du dépôt. D'autres lois cinétiques peuvent également être envisagées, à l'exemple des modèles développés par [Popovska *et al.*, 2005].

Par ailleurs, dans le cadre des hypothèses de Deal-Grove, on se place à l'état stationnaire. Pour qu'il n'y ait pas d'accumulation de réactif ou de produit, la relation 2.40 doit être vérifiée.

$$v_r = j_C = -j_{TiCl_4} = \frac{1}{4} \cdot j_{HCl} \quad (2.40)$$

En substituant les équations 2.32, 2.35 et 2.40 dans l'équation 2.39, il vient l'équation algébrique 2.41 représentative de la croissance de TiC. Celle-ci permet de déterminer l'activité du carbone, mais ne suffit pas à décrire la cinétique de dépôt.

$$\boxed{D_{a,C} \cdot c_0 \cdot \frac{a_i - a_s}{h} = \frac{k_d \cdot a_s}{P_0} \cdot \left( p_{TiCl_4, \infty} - \frac{D_{a,C} \cdot (a_i - a_s) \cdot c_0 RT \delta}{h D_{TiCl_4}} \right)} \quad (2.41)$$

#### IV.2.5 Croissance du dépôt

Pendant un intervalle de temps infinitésimal  $dt$ , la position de la surface et celle de l'interface ont varié respectivement de  $dz_s$  et  $dz_i$ . Il y a donc une variation de la quantité  $n_C$  de carbone  $dn_C = \frac{1}{\Omega_C} \cdot S \cdot dz_i$ , où  $\Omega_C$  est le volume molaire du carbone. Par conséquent, vu la stœchiométrie de la réaction,

$$\begin{aligned} dn_C &= -dn_{TiC} \\ dn_C &= -\frac{1}{\Omega_{TiC}} \cdot S \cdot (dz_s - dz_i) \\ \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_C}{dt} &= -\frac{1}{\Omega_{TiC}} \cdot \frac{dh}{dt} \end{aligned}$$

d'où

$$j_C = \frac{1}{\Omega_{TiC}} \cdot \frac{dh}{dt}$$

et d'après l'équation Équation 2.35,

$$j_d = D_{a,C} \cdot c_0 \cdot \frac{a_i - a_s}{h}$$

on obtient finalement l'équation différentielle horaire 2.42 :

$$\boxed{\frac{dh}{dt} = \Omega_{TiC} \cdot D_{a,C} \cdot c_0 \cdot \frac{a_i - a_s}{h}} \quad (2.42)$$

Ainsi, le système d'équations qui gouverne la croissance du dépôt est obtenu en couplant l'équation algébrique 2.41 et l'équation différentielle 2.42.

### IV.2.6 Utilisations possibles du modèle

Le modèle développé, du fait de la prise en compte des paramètres expérimentaux, permet pour chaque température d'obtenir des simulations différentes selon les valeurs du coefficient d'inter-diffusion du carbone dans  $\text{TiC}_x$  ( $D_{a,C}$ ) et de la constante réactionnelle directe ( $k_d$ ) de la réaction globale considérée (Équation 2.37). De ce fait, deux régimes de croissance sont observables selon les valeurs accordées aux deux paramètres représentatifs du dépôt ( $D_{a,C}$  et  $k_d$ ). Sur la figure 2.40, les effets de ces paramètres sont distinguables (a) selon que  $D_{a,C}$  est très supérieur aux valeurs considérées pour la croissance RCVD de TiC dans la gamme visée de température ( $\approx 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $1100^\circ\text{C}$  [Fakih, 2008]) et (b) selon une valeur intermédiaire de  $k_d$  non rapportée dans la littérature. Sur la figure 2.40.a, la croissance ralentie dans le temps d'un dépôt RCVD est nettement distinguable pour des valeurs importantes de  $k_d$  ( $7 \cdot 10^{-1}$  et  $4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) tandis que pour les faibles valeurs, la croissance est linéaire ( $7 \cdot 10^{-4}$  à  $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Sur la figure 2.40.b, la croissance ralentie dans le temps d'un dépôt RCVD est nettement distinguable pour des valeurs faibles de  $D_{a,C}$  ( $< 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

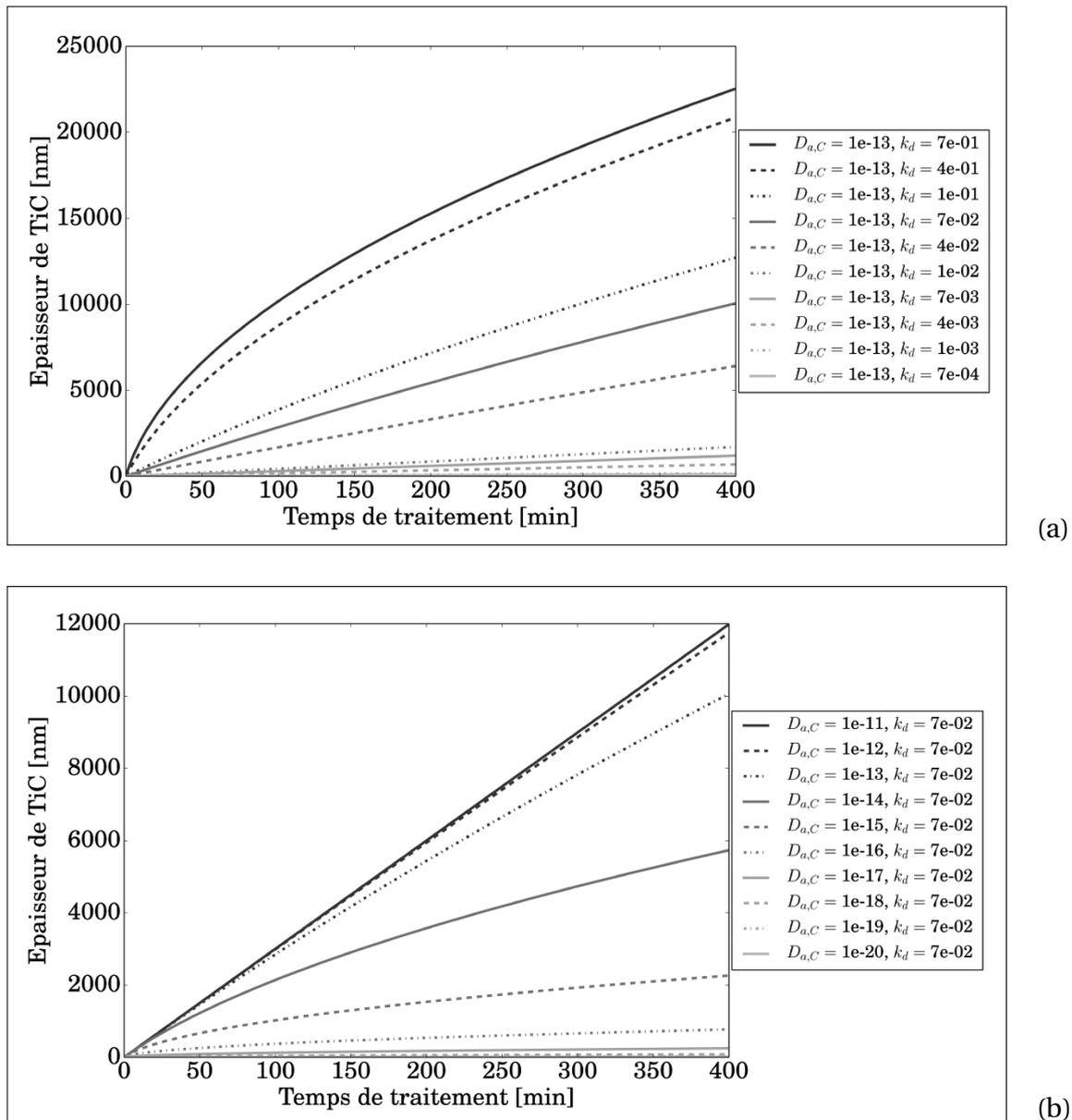


Figure 2.40 – Simulations de croissance d'une couche de TiC par RCVD à partir d'un substrat carbone ( $\theta = 1000^\circ\text{C}$ ,  $r = 10$  et  $P_{Tot} = 5 \text{ kPa}$ ) pour (a)  $D_{a,C} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et différentes valeurs de  $k_d$  et (b)  $k_d = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et différentes valeurs de  $D_{a,C}$

La détermination de  $D_{a,C}$  suit généralement l'hypothèse d'une réactivité totale du mélange gazeux en surface du dépôt ( $k_d$  important). Cette hypothèse est valide pour les hautes températures pour lesquelles des croissances paraboliques sont observées (impliquant un régime de croissance par la diffusion du carbone). Cependant celle-ci implique que les paramètres de la phase gazeuse n'ont que peu d'effet sur la croissance. Ces effets sont présentés sur la figure 2.41.

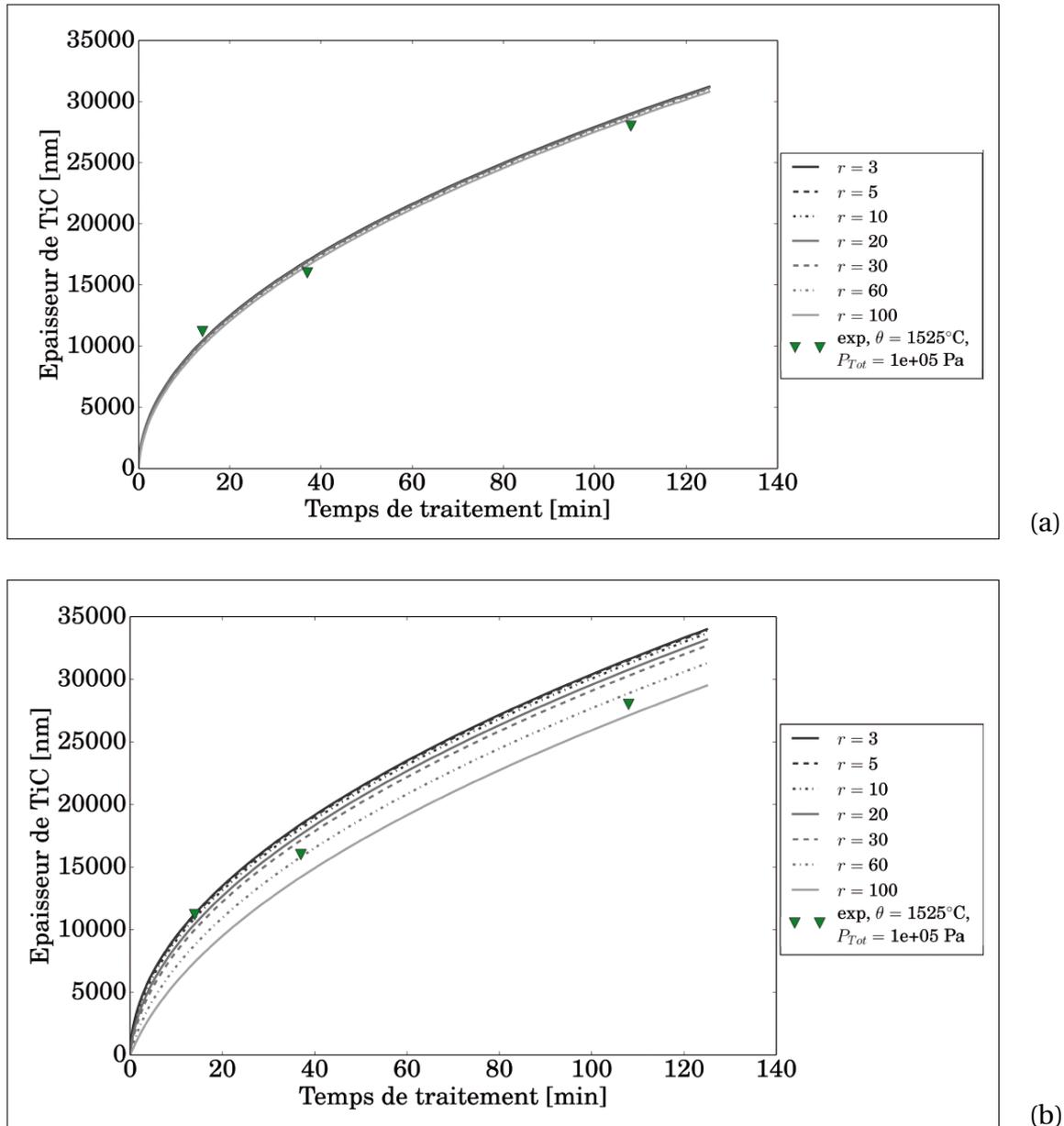


Figure 2.41 – Simulations de croissance d'une couche de TiC par RCVD à partir d'un substrat carbone selon les résultats de [Vincent, 1987] ( $\theta = 1525^\circ\text{C}$  et  $P_{Tot} = 100 \text{ kPa}$ ) avec différentes valeurs de  $r$  pour (a)  $k_d = 10 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $D_{a,C} = 5.10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et (b)  $k_d = 1 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $D_{a,C} = 6.10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Selon les conditions expérimentales ( $\theta = 1525^\circ\text{C}$ ,  $P_{Tot} = 100 \text{ kPa}$  et  $r = 59,6$ ) des travaux de [Vincent, 1987], les résultats sont en bonne corrélation avec les simulations du modèle pour des valeurs  $k_d = 10 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $D_{a,C} = 5.10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  (figure 2.41.a). La valeur de  $k_d$  est volontairement choisie très élevée pour se positionner dans leurs hypothèses. La diminution de  $k_d$  ( $1 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) engendre un légère augmentation nécessaire de la diffusion du carbone ( $D_{a,C} = 6.10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ) afin de conserver une corrélation satisfaisante (figure 2.41.b). Cependant, les points expérimentaux pour les courtes durées de traitement RCVD ne sont plus cohérents avec la courbe simulée à  $r = 60$ . Ces simulations sont cohérentes avec une

réaction très favorisée à haute température. Mais, dans des conditions moins favorables à la réaction, une différence importante peut apparaître selon les conditions expérimentales régissant la phase gazeuse.

En conclusion, le modèle développé peut permettre de se positionner selon 2 régimes de croissance : (i) le régime *diffusionnel* pour lequel la croissance est parabolique et (ii) le régime *chimique* pour lequel la croissance est linéaire.

Cependant la présence d'un régime diffusionnel ne signifie pas pour autant une croissance indépendante de la cinétique de la réaction. La présence d'un régime « transitionnel » est possible et sera mis en évidence par une évolution notable des courbes simulées selon les conditions de la phase gazeuse.

### IV.3 Modèle bi-dimensionnel de RCVI

L'utilisation du modèle unidirectionnel présenté dans le paragraphe IV.2.1 sur des résultats expérimentaux doit permettre la détermination du comportement, en fonction de différents paramètres expérimentaux, de la constante de réaction et du coefficient d'inter-diffusion du carbone dans  $\text{TiC}_x$ .

Le substrat utilisé pour l'adaptation du modèle est décrit dans le paragraphe II.3 comme l'addition d'un feutre de carbone à faible teneur en fibre et d'une poudre submicronique de noir de carbone imprégnée au sein du feutre. Celui-ci diffère du substrat plan par plusieurs aspects :

1. Il s'agit d'un objet centimétrique dont l'échelle caractéristique est cependant nanométrique. En effet, c'est dans des pores de quelques centaines de nanomètres que le dépôt a lieu. La différence importante entre ces deux échelles exclut de combiner l'infiltration et la circulation des gaz en une seule simulation.
2. La structure précise (taille, position, forme) de chacun des pores ne peut pas être connue. On aura donc recours à un modèle qui *moyenne les propriétés du matériau*. L'évolution n'est donc pas simulée particule par particule. Au contraire, le matériau est considéré comme continu, et des paramètres de porosité  $\varepsilon$  et de tortuosité  $\tau$  représentent sa nature pulvérulente.
3. La finesse des pores change le régime de diffusion en phase gazeuse. Comme le libre parcours moyen des molécules est supérieur au diamètre hydraulique des pores, la diffusion se fait suivant le régime de Knudsen.
4. La phase solide est constituée de sphères de quelques centaines de nanomètres empilées. Lorsque l'effet Kirkendall se manifeste sur des objets nanométriques, il peut conduire à une coalescence importante des défauts [Fan *et al.*, 2007]. Cela peut significativement altérer le transport de masse en phase solide. Cependant, aucune observation en microscopie électronique à balayage des poudres infiltrées ne vient jusqu'à présent corroborer cette hypothèse.

#### IV.3.1 Transport de masse en phase gazeuse

La raréfaction du gaz en milieu poreux est mesurée par le nombre de Knudsen, rapport entre le libre parcours moyen théorique des molécules  $\lambda$  et le diamètre moyen des pores  $d_{\text{por}}$  :

$$K_n = \frac{\lambda}{d_{\text{por}}}$$

Le libre parcours moyen théorique correspond au libre parcours moyen dans les mêmes conditions de température et de pression hors du milieu poreux. Il est donné selon la théorie cinétique des gaz par la relation :

$$\lambda = \frac{RT}{\pi\sqrt{2}P\mathcal{N}_a d_{\text{por}}\sigma^2}$$

où  $P$  est la pression totale (Pa),  $\mathcal{N}_a$  est le nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ) et  $\sigma$  la section de collision efficace (m). Le diamètre hydraulique des pores quant à lui est donné par

$$d_{\text{por}} = \frac{4\varepsilon}{S_{\text{vol}}}$$

où  $S_{\text{vol}}$  est la surface volumique du poreux ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ), reliée à la porosité  $\varepsilon$  selon le modèle des sphères aléatoires recouvrantes. Dans la gamme de porosité considérée,  $S_{\text{vol}}$  est interpolée selon l'équation suivante :

$$S_{\text{vol}} = \frac{1}{r_0}(7,9373 \cdot \varepsilon^3 - 13,9724 \cdot \varepsilon^2 + 8,2693 \cdot \varepsilon + 0,2684)$$

avec  $r_0$  le rayon initial moyen des particules de poudre.

La porosité du milieu ne suffit pas à rendre compte des obstacles que constituent les particules pour le transport de masse. Il faut adjoindre un second paramètre, la tortuosité  $\tau$ . La relation tortuosité-porosité est difficile à obtenir expérimentalement, et fait l'objet de recherches poussées. Elle dépend très fortement de la nature des particules qui constituent le milieu poreux. Il est aussi possible de définir des relations tortuosité-porosité différentes pour chaque direction de l'espace  $\tau_x, \tau_y, \tau_z$  si le poreux présente une structure anisotrope. C'est notamment le cas pour les milieux fibreux texturés. Dans le cas d'un milieu poudreux, ce n'est pas nécessaire. Dans le cadre de ce modèle, l'objet de l'étude n'a pas été la détermination d'une relation entre porosité et tortuosité. Plusieurs relations proposées par la littérature pour des particules sphériques recouvrantes [Tassopoulos et Rosner, 1992] [Abbasi *et al.*, 1983] ont été testées mais cela reste un paramètre du modèle qui peut être adapté au matériau à simuler.

Enfin, le coefficient de diffusion  $\tilde{D}_i$  de l'espèce  $A_i$  est donné par

$$\tilde{D}_i = v_{rms,i} \cdot \frac{\lambda}{3 \cdot (1 + K_n)}$$

avec la vitesse quadratique moyenne  $v_{rms,i}$  :

$$v_{rms,i} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}$$

En fin de compte, on aboutit à la formulation de la densité de flux pour l'espèce  $A_i$

$$\vec{j}_i = -\frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \tilde{D}_i \cdot \vec{\nabla} c_i$$

Les échanges avec le gaz en circulation dans le réacteur sont quant à eux simulés à l'aide des conditions aux limites du substrat. Le transfert de masse est représenté par la diffusion à travers une couche limite d'épaisseur constante et uniforme  $\delta$ , au delà de laquelle la composition du gaz est constante et uniforme.

### IV.3.2 Réaction de surface

La réaction de surface est modélisée comme dans le paragraphe IV.2.1 : une réaction directe, non équilibrée, du premier ordre par rapport à  $\text{TiCl}_4$ . La différence réside dans l'expression de la vitesse de réaction, désormais proportionnelle à la surface volumique accessible  $S_{\text{vol}}$ .

$$v_r = k_d \cdot S_{\text{vol}} \cdot \frac{p_{\text{TiCl}_4,s}}{P_0} \cdot a_s$$

La consommation des réactifs est proportionnelle à la vitesse de réaction, tout comme l'apparition des produits. Le coefficient de proportionnalité pour l'espèce  $A_i$  est le coefficient stœchiométrique  $\nu_i$ .

Ainsi, les équations décrivant la concentration des espèces en phase gazeuse sont de la forme :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i = \nu_i \cdot v_r$$

### IV.3.3 Croissance du dépôt

Comme la production et la consommation des réactifs sont traduites par la vitesse de réaction, les équations de densification sont :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= -(\Omega_{\text{TiC}} - \Omega_{\text{C}}) v_r \\ \frac{\partial h}{\partial t} &= v_r \frac{\Omega_{\text{TiC}} - \Omega_{\text{C}}}{S_{\text{vol}}} \end{aligned}$$

### IV.3.4 Simulations et perspectives

L'ensemble des équations et des conditions est introduit dans le logiciel de résolution numérique d'équations aux dérivées partielles FlexPDE<sup>®</sup>. Ce programme gère simultanément la résolution des équations et le maillage du domaine de calcul de façon dynamique, en adaptant la finesse à la courbure des solutions pour garantir la précision. Il permet en outre, à l'aide de fonctions d'import/export de données, de simuler des phases successives d'infiltration à des températures différentes, appelées *infiltrations séquentielles*.

Sur la [figure 2.42](#) sont présentés les résultats tirés du modèle pour 16 heures d'infiltration dans des conditions proches de celles utilisées dans l'étude expérimentale ( $r = 3$ ,  $\theta = 1000^\circ\text{C}$  et  $P_{\text{Tot}} = 5 \text{ kPa}$ ). Les valeurs de  $D_{a,C}$  et  $k_d$  sont choisies arbitrairement afin que le calcul se fasse dans un temps raisonnable et soit mené à son terme. Des difficultés ont été rencontrées lors de simulation dans les conditions déterminées par le modèle RCVD (paragraphe IV.2.1) et simulés à partir de résultats expérimentaux.

Les lignes d'iso-porosité dans un demi-échantillon similaire à ceux utilisés dans la configuration B (paragraphe III.1.3) présentés sur la [figure 2.42.a](#) indiquent une évolution du milieu poreux jusqu'à 1,5 mm de sa périphérie. Ces résultats sont confirmés par l'évolution de la porosité après infiltration ([figure 2.42.c](#)) avec une diminution de la porosité atténuée entre la périphérie et le cœur. Sur la [figure 2.42.b](#), l'évolution de la porosité au cours de l'infiltration est présentée en périphérie, à 1,5 mm de la périphérie et au cœur de la préforme.

Cette diminution de porosité est rapide en périphérie mais suit cependant une légère courbure. Cette courbure, si elle peut rendre compte du ralentissement de la cinétique locale

de dépôt du TiC, n'est pas en accord avec les résultats du modèle RCVD (figure 2.43, cinétique constante pour  $k_d = 6.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

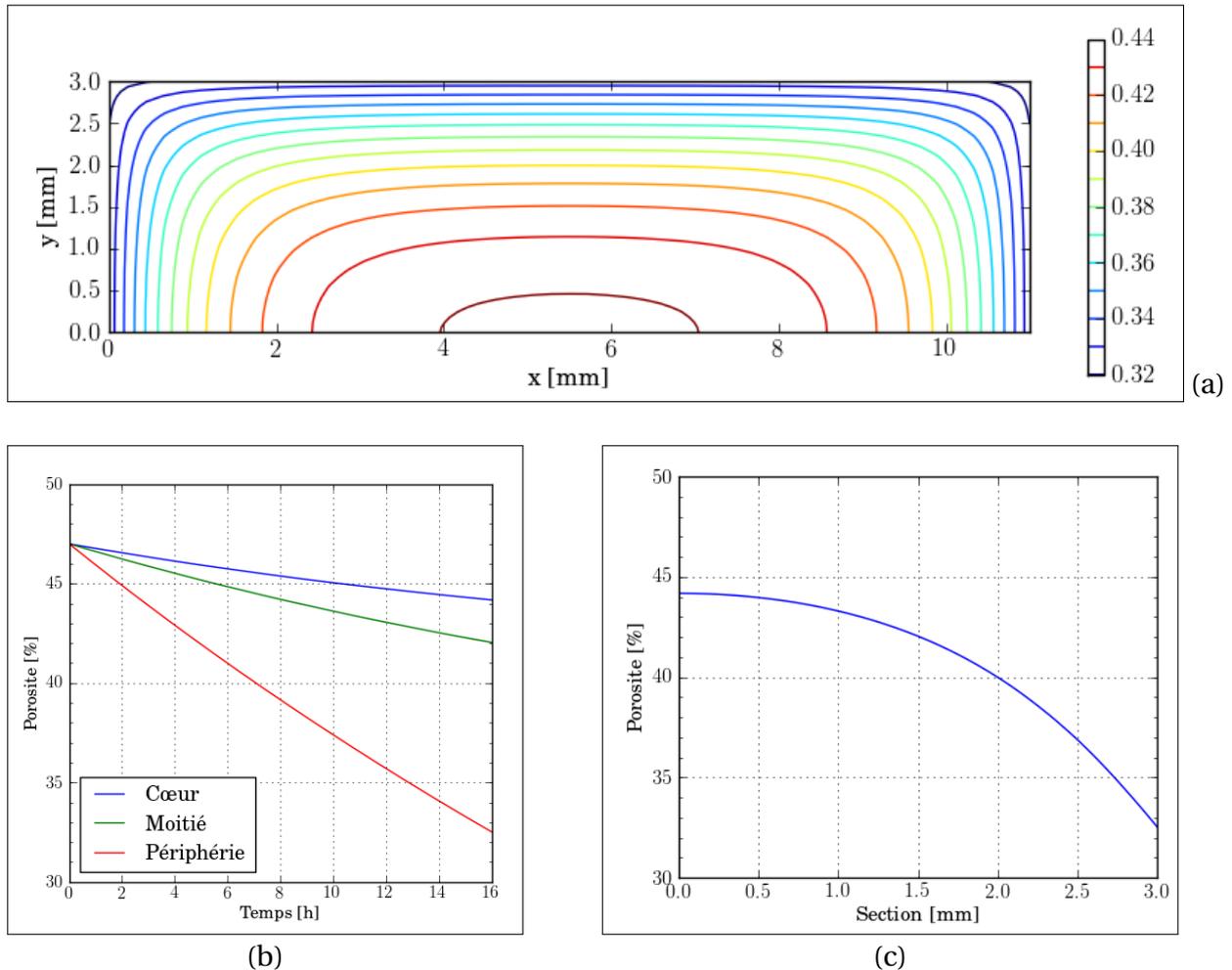


Figure 2.42 – Résultat de simulation d’infiltration d’un demi-échantillon de géométrie similaire à celle utilisée en configuration B après 16 heures avec  $k_d = 6.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $D_{a,C} = 3.10^{-19} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  : (a) lignes d’iso-porosité dans le demi-échantillon; (b) évolution de la porosité en périphérie, à cœur et entre ces deux zones de l’échantillon; (c) évolution de la porosité après l’infiltration depuis la périphérie jusqu’au cœur de l’échantillon

Les conditions de simulation ne sont pas représentatives de ce qu’il se passe expérimentalement en RCVD puisque  $k_d$  est très faible (notamment vis-à-vis des valeurs utilisées dans le paragraphe IV.2.6) et ne permet pas que la cinétique soit importante en début d’infiltration et suffisamment diminuée au cours de celle-ci.

La figure 2.43 montre les simulations de la croissance de TiC par RCVD dans des conditions proches de celles utilisées pour la simulation RCVI présentée. Il est nécessaire d’appliquer un facteur d’environ 50 sur la valeur de  $k_d$  afin d’observer un ralentissement de la croissance. Avec ce facteur, l’épaisseur maximale obtenue est, selon la simulation, de l’ordre de 50 nm.

Cette valeur est très en deçà de la taille moyenne des pores dans une zone compacte de poudre carbone que nous envisageons de densifier par le procédé RCVI ( $\approx 140 \text{ nm}$ ). Il est de plus nécessaire de prendre en compte la consommation de carbone associée à cette croissance pour se rendre compte de l’écart actuel entre les possibilités du modèle RCVI et les souhaits expérimentaux.

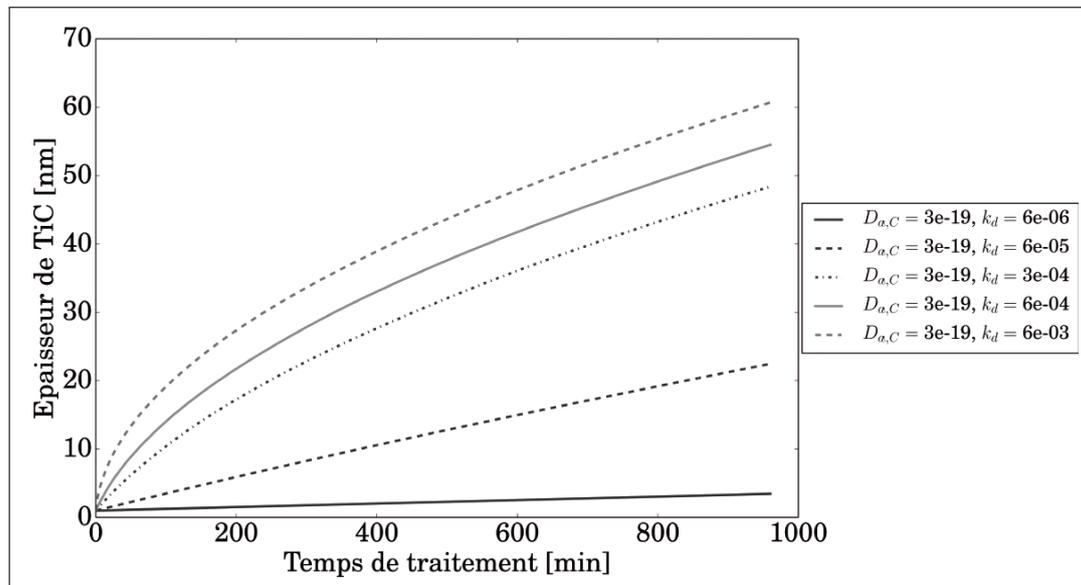


Figure 2.43 – Simulation de la croissance de TiC par RCVD dans les conditions adaptées au cas des simulations RCVI

De plus, le modèle actuel ne tient pas compte de la possible l'influence de HCl et de la forte dispersion de taille de grains dans les zones compactes à infiltrer. La relation tortuosité-porosité est aussi une valeur qu'il est difficile d'évaluer et nécessite des études spécifiques afin d'établir des relations plus convenables entre les réalités des matériaux infiltrés expérimentalement et numériquement.

Les différentes observations quant aux limites actuelles du modèle nécessitent de retravailler sur la manière d'implémenter les équations dans le logiciel FlexPDE<sup>®</sup> afin que des conditions plus réalistes soient utilisables. Les relations tortuosité-porosité et l'influence potentielle de HCl sont des données qui nécessitent de réaliser des travaux expérimentaux dédiés. Une meilleure connaissance des cinétiques de dépôt par RCVD devrait permettre d'étoffer le modèle RCVD et ainsi permettre une meilleure adaptation avec le modèle RCVI.

## Conclusion

Dans ce chapitre sont présentées les méthodes et techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours des travaux de cette thèse et permettant une connaissance suffisante des matériaux avant et après avoir subi un traitement RCVD/RCVI. La description des matières premières et matériaux issus de modifications de pré-traitement a été faite et a permis la détermination de données importantes pour la suite de l'étude. Les études RCVD/RCVI seront faites sur des matériaux et dans les conditions suivantes :

- pour la RCVD, des substrat de graphite ont été revêtus de carbone et leurs natures et différences ont été référencées,
- pour la RCVI, un milieu d'une porosité de 33% dans les zones compactes de carbone avec un diamètre moyen de pores d'environ 140 nm,
- des études exploratoires sur différents systèmes chimiques ont été décrites,
- les paramètres utilisées durant la thèse ( $\theta = 950-1100^{\circ}\text{C}$ ,  $r = 3, 10$  ou  $20$ ,  $P_{Tot} = 5$  kPa,  $Q_{Tot} = 300$  sccm) et la manière de les redéterminer,
- 3 configurations de suspensions des échantillons ont été décrites.

En parallèle de la détermination de ces données, les dispositifs expérimentaux nécessaires aux traitements RCVD/RCVI et à l'analyse de ce qu'il se produit dans le réacteur durant un traitement ont été décrits dans ce chapitre.

Pour finir, des modèles RCVD et RCVI ont été développés, présentés et analysés et ont mis en évidence leurs possibilités et lacunes actuelles.

# Chapitre 3

## Étude des procédés RCVD et RCVI dans le système Ti-H-Cl-C<sub>(s)</sub>

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>126</b>
<b>I Cinétique de croissance par RCVD de TiC sur substrats de PyC</b> . . . . .	<b>126</b>
I.1 Croissance de couches minces . . . . .	126
I.1.1 Résultats expérimentaux sur substrat de PyC avec TT126	
I.1.2 Détermination du coefficient de diffusion $D_{a,C}$ de C dans TiC . . . . .	128
I.1.3 Effet de la nature du substrat de carbone . . . . .	131
I.2 Dépôts multicouches PyC/TiC . . . . .	131
I.3 Conclusion partielle . . . . .	133
<b>II Consommation du carbone et sous-produits de réaction</b> . . . . .	<b>134</b>
II.1 Consommation du carbone associée à la croissance de TiC . . . . .	134
II.2 Analyses des sous-produits de la réaction de RCVD . . . . .	135
II.2.1 Résidus solides récupérés après RCVD . . . . .	135
II.2.2 Analyses des gaz et sous-produits par IRTF <i>ex- et in-situ</i> . . . . .	140
II.2.3 Conclusion partielle . . . . .	145
<b>III RCVI au sein des préformes RVG-2000® imprégnées de poudre Luvomaxx N-991®</b> . . . . .	<b>146</b>
III.1 Effet de la température sur l'infiltration . . . . .	148
III.2 Études spatio-temporelles de la RCVI . . . . .	151
III.2.1 RCVI à 950°C . . . . .	151
III.2.2 RCVI à 1050°C . . . . .	155
III.2.3 Comparaison entre RCVI à 950°C et RCVI à 1050°C . . . . .	159
III.2.4 RCVI à paliers de température croissants . . . . .	160
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>164</b>

---

## Introduction

Le procédé RCVI est une adaptation du procédé RCVD à l'infiltration dans un milieu poreux (CVI). Dans ce cadre, plusieurs morphologies de réseau poreux peuvent être choisies afin de réaliser l'étude de ce procédé. Nous avons retenu le cas d'une poudre de carbone compactée telle que celle que l'on peut obtenir dans une préforme de CMC par imprégnation. Cependant, il est d'abord nécessaire d'avoir une connaissance satisfaisante des mécanismes réactionnels et des effets des paramètres sur l'obtention de revêtements plans sur substrats denses afin de comprendre les mécanismes locaux de croissance des couches obtenues par RCVD. Ensuite, en RCVI, il faut garder à l'esprit que la phase gazeuse subit des phénomènes supplémentaires lors de son infiltration au sein d'un réseau de porosité tels qu'un gradient de température et une maturation différente ou encore une consommation accrue des espèces réactives.

Dans une première partie, une étude de la croissance des couches de TiC par RCVD sur des substrats de carbone de différentes natures et dans différentes conditions est exposée. C'est un préalable à la compréhension des phénomènes se produisant au cœur du milieu poreux.

Dans une deuxième partie, afin de comprendre les évolutions chimiques de la phase gazeuse, une étude des produits de réaction est menée afin de proposer les possibles évolutions de celle-ci au cours de l'infiltration. En parallèle, la consommation du substrat de carbone associée à la croissance de TiC est aussi examinée.

Enfin la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de RCVI dans différentes conditions de température afin d'observer l'aptitude de ce procédé à l'obtention de matrice pour les CMC. Ces matériaux doivent être infiltrés et densifiés de manière homogènes sur des distances les plus grandes possibles.

Ces différentes études sont menées dans le système chimique Ti-H-Cl-C<sub>(s)</sub>, en faisant réagir un mélange de TiCl<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> sur du carbone, en raison de sa relative simplicité. En effet, celui-ci ne permet que l'obtention d'un dépôt binaire Ti-C dans lequel le carbone peut diffuser en phase solide.

## I Cinétique de croissance par RCVD de TiC sur substrats de PyC

### I.1 Croissance de couches minces

Des cinétiques de croissance de TiC par RCVD ont été déterminées à partir d'expériences sur plots de graphites revêtus de PyC en utilisant le système de lâcher correspondant à la configuration A décrite dans le chapitre précédent (figure 2.27).

#### I.1.1 Résultats expérimentaux sur substrat de PyC avec TT

Ici, le PyC a été déposé au préalable sur les plots de graphite à 975°C et traité thermiquement à 1500°C durant 1 heure sous vide ( "PyC975 avec TT").

Deux traitements RCVD ont été réalisés à 1000°C avec  $Q_{Tot} = 300$  sccm et  $P_{Tot} = 5$  kPa : un avec  $r = 3$  (valeur arrondie) et l'autre avec  $r = 10$ . Une diminution progressive de la cinétique est observée au cours du temps. Un palier de croissance est atteint pour les temps longs avec une épaisseur maximale de dépôt d'environ 120 nm (figure 3.1). Au début du traitement la

cinétique est plus élevée avec  $r = 3$ . Le palier est atteint au bout de  $\sim 200$ - $250$  min avec  $r = 3$  et  $\sim 300$  min avec  $r = 10$ . Un tel palier de croissance avait été mis en évidence par [Fakih *et al.*, 2006] lors de la RCVD de TiC sur SiC à  $1100^\circ\text{C}$  avec  $r = 4$ . Ils avaient attribué l'existence de ce plateau au développement par effet Kirkendall de pores qui pouvaient couper le chemin de diffusion du carbone. Si de tels pores ont pu être observés dans nos travaux, ils ne l'ont pas été lors des traitements RCVD de différentes durées sur substrats PyC avec TT mais sans TT pour obtenir des multicouches PyC/TiC/SiC. De plus, ces couches de TiC avec pores ont été obtenues à plus haute température ( $1100^\circ\text{C}$ ) et ont une épaisseur très supérieure à  $120$  nm sans qu'un palier n'ait été atteint (figure 3.5.b).

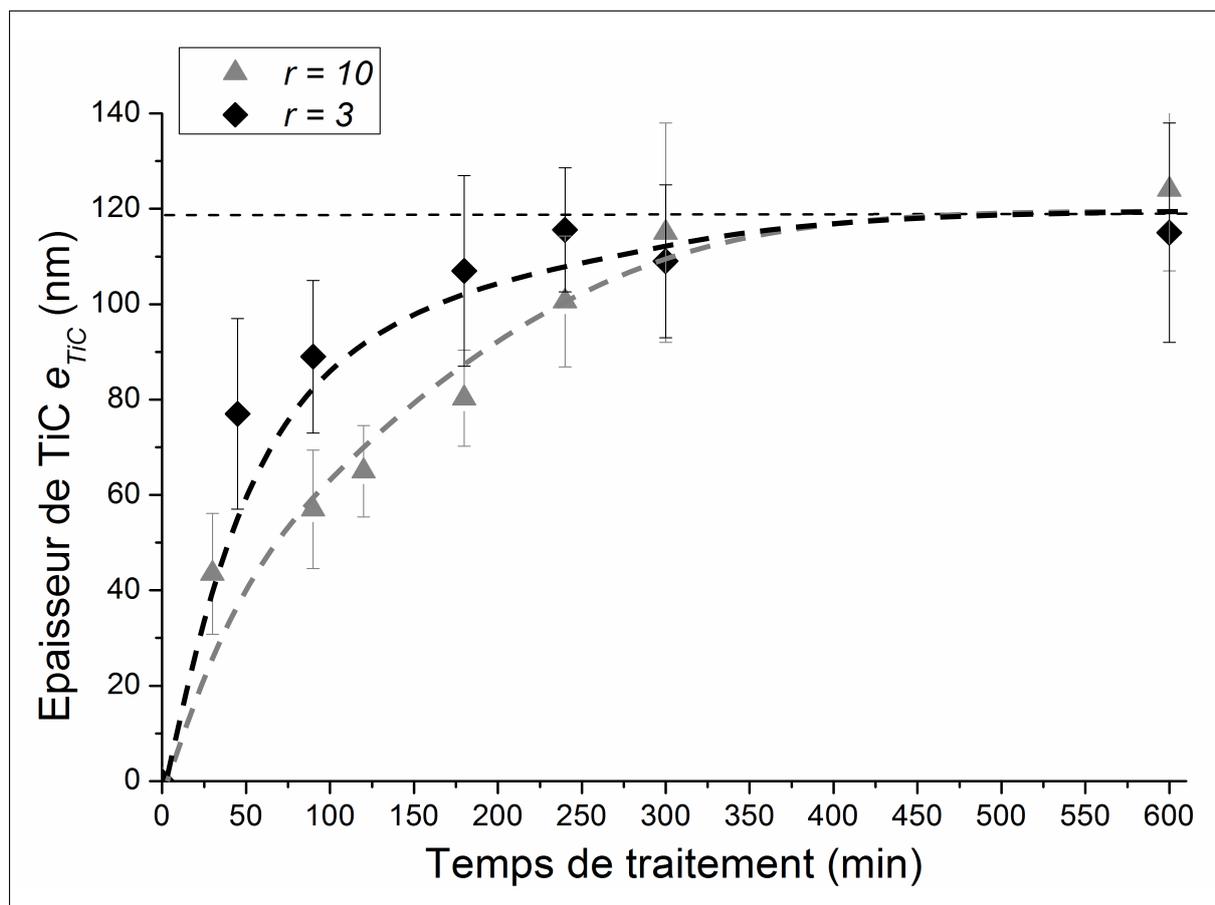


Figure 3.1 – Évolution en fonction du temps de l'épaisseur de TiC obtenue par RCVD à  $1000^\circ\text{C}$  sur substrat PyC975 avec TT sous 5 kPa pour 2 taux de dilution  $r = 3$  et  $r = 10$

Dans sa thèse, [Fakih, 2008] a aussi émis l'hypothèse de l'évaporation du carbone à l'interface TiC/gaz sous la forme de  $\text{CH}_4$  gazeux. Ce serait l'association de la diffusion en phase solide du carbone avec son évaporation au lieu de réagir avec le titane qui conduirait à un régime stationnaire dans lequel la couche de TiC garde une épaisseur constante. Nous verrons plus loin que nous avons pu mettre en évidence un phénomène de "surconsommation" du substrat carbone avec production de molécules de gaz contenant du carbone.

Dans notre cas, l'épaisseur maximale de dépôt atteinte est légèrement inférieure à la taille moyenne des pores ( $\approx 140$  nm) dans la poudre de carbone (Luvomaxx N-991<sup>®</sup>) après imprégnation, ce qui devrait tout juste permettre de combler la poudre par RCVI si la consommation de carbone se fait avec un facteur de conversion volumique en carbure  $R_v \approx 2$ .

Comme attendu, la cinétique est plus rapide à  $1100^\circ\text{C}$  qu'à  $1000^\circ\text{C}$ , tout en observant également un effet de ralentissement avec le temps (figure 3.2). L'épaisseur déposée après 300

min de traitement est environ deux fois supérieure à celle obtenue à 1000°C dans les mêmes conditions. Des traitements de plus longue durée n'ont pas pu être réalisés, ce qui empêche de déterminer l'éventuelle existence d'un palier de croissance.

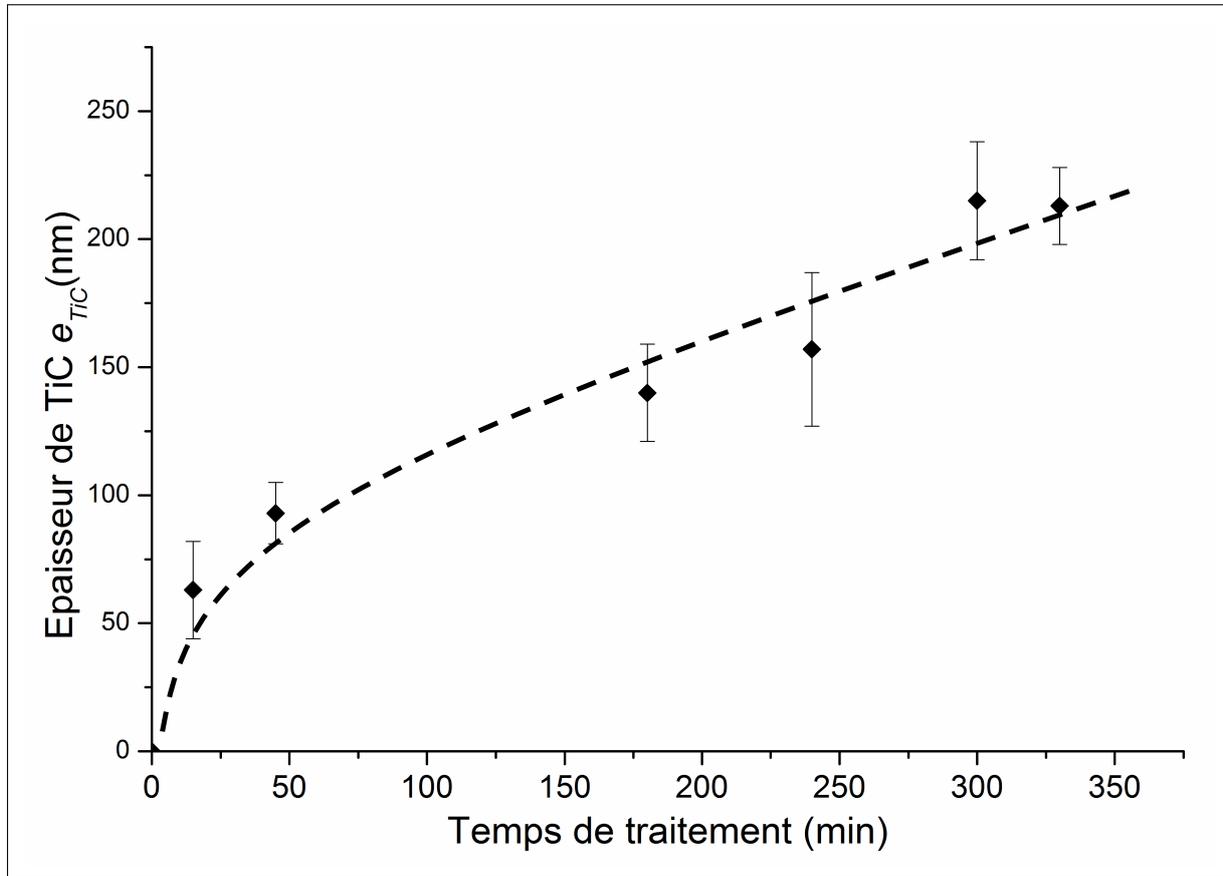


Figure 3.2 – Évolution en fonction du temps de l'épaisseur de TiC obtenue par RCVD à 1100°C sur substrat PyC975 avec TT sous 5 kPa pour un taux de dilution  $r = 3$

### I.1.2 Détermination du coefficient de diffusion $D_{a,C}$ de C dans TiC

Les cinétiques qui diminuent au cours du temps indiquent un régime limité par la diffusion en phase solide. Cependant les différences relevées sur les cinétiques en fonction du taux de dilution  $r$  à 1000°C (figure 3.1) indiquent que la croissance est également influencée par la réaction chimique de surface (2.37) et qu'elle se produit selon un régime intermédiaire entre un régime chimique et un régime de diffusion. Le modèle unidirectionnel développé et présenté au chapitre précédent ne permet pas de prendre en compte l'existence du palier de croissance apparent et n'est donc pas adapté lorsque ce palier a été atteint. Pour les temps inférieurs à 300 min, les courbes simulées à 1000°C à partir du modèle qui permettent le meilleur ajustement avec les points expérimentaux à  $r = 3$  et  $r = 10$  avant le plateau sont obtenues avec un coefficient de diffusion en termes d'activité  $D_{a,C} = 3.10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et une constante cinétique directe de la réaction  $k_d = 2.10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (figure 3.3).

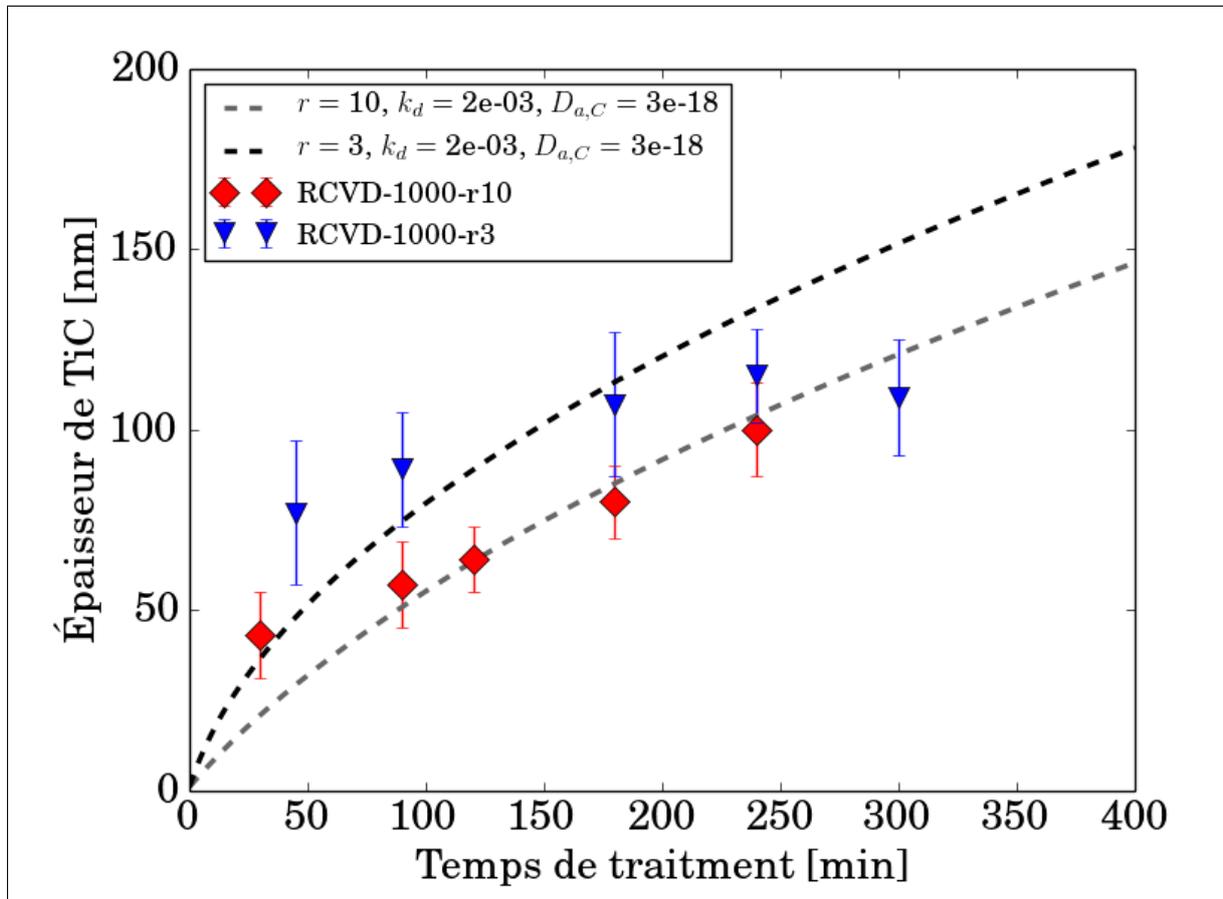
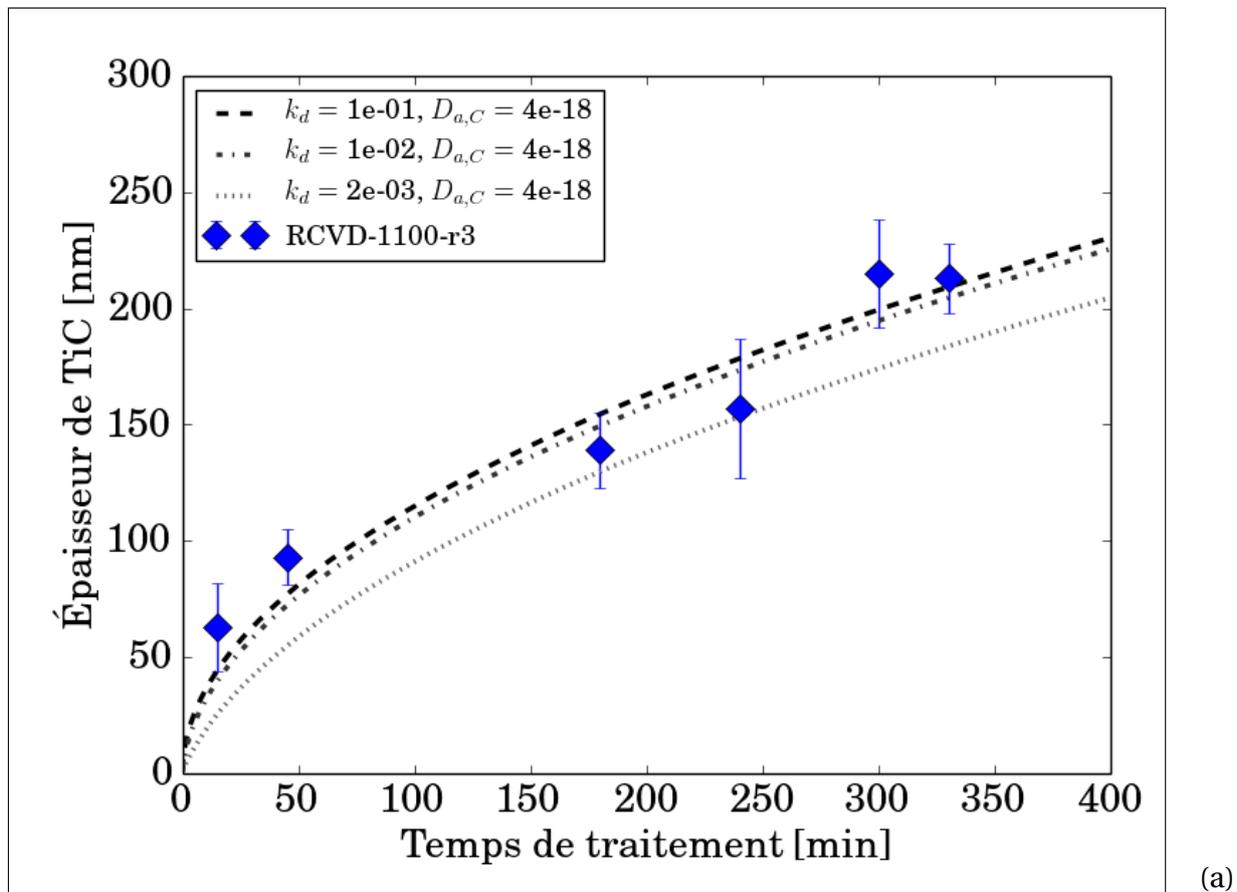


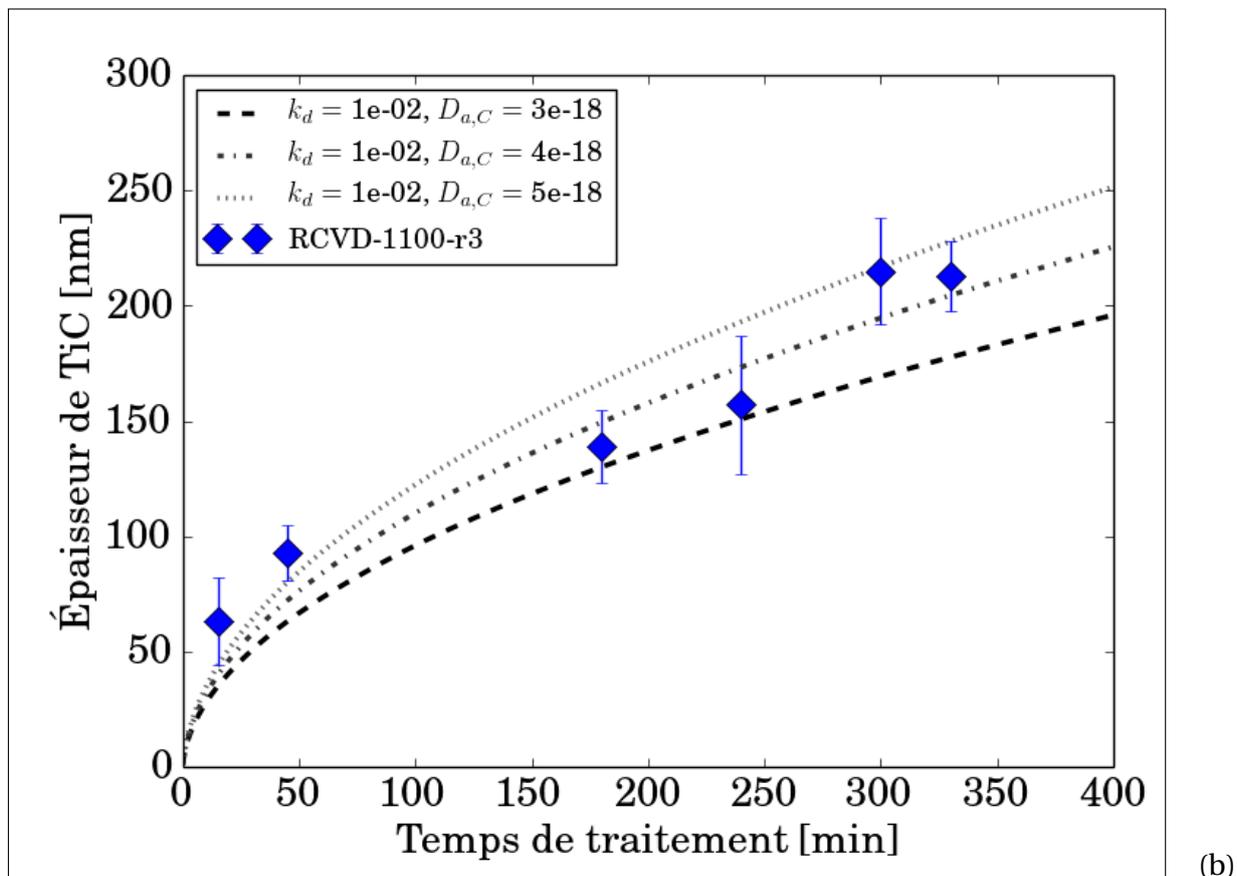
Figure 3.3 – Courbes simulées ajustées et points expérimentaux à 1000°C sous 5 kPa pour  $r = 3$  et  $r = 10$  pour la RCVD de TiC sur *PyC975 avec TT*

Pour l'expérience à 1100°C deux types de simulations ont été réalisés. Le premier consiste à étudier l'effet de la cinétique de la réaction chimique de surface en faisant varier  $k_d$  avec un coefficient de diffusion  $D_{a,C}$  supérieur à celui obtenu à 1000°C et permettant une corrélation satisfaisante entre simulation et expérience ( $4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) (figure 3.4.a). En augmentant  $k_d$ , les courbes simulées s'ajustent le mieux aux points expérimentaux à partir de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Au-delà de cette valeur, les courbes simulées n'évoluent plus et ont tendance à se superposer entre elles. Ce résultat montre qu'à 1100°C la croissance de TiC est principalement limitée par la diffusion puisqu'avec une valeur suffisamment grande  $k_d$  n'a pratiquement pas d'influence sur le bon ajustement entre la simulation et les valeurs expérimentales.

Le deuxième type de simulation a été réalisé en fixant  $k_d$  à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et en faisant varier  $D_{a,C}$  entre  $3 \cdot 10^{-18}$  et  $5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (figure 3.4.b). Les différences importantes entre les courbes simulées dans cette gamme restreinte de valeurs de  $D_{a,C}$  confirment la forte influence de ce paramètre et donc la forte limitation par la diffusion du carbone en phase solide. Le meilleur ajustement est obtenu pour la valeur intermédiaire de  $D_{a,C}$  égale à  $4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Si cette valeur est supérieure à celle obtenue à 1000°C, elle reste cependant du même ordre de grandeur. Ce résultat est surprenant car à teneur  $x$  dans  $\text{TiC}_x$  constante, une augmentation de la température de 100°C devrait entraîner une augmentation de  $D_{a,C}$  de un demi à un ordre de grandeur (relation 2.36 et figure 2.39). Soit la teneur moyenne de carbone dans le carbure est plus élevée dans le cas de la RCVD à 1100°C qu'à 1000°C, soit un paramètre supplémentaire est responsable de la forte limitation par la diffusion à 1100°C.



(a)



(b)

Figure 3.4 – Courbes simulées ajustées et épaisseurs de TiC expérimentales en fonction du temps de RCVD à 1100°C sous 5 kPa pour  $r = 3$  pour la RCVD de TiC sur PyC975 avec  $TT$  : (a) effet de  $D_{a,C}$  pour  $k_d = 1.10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ; (b) effet de  $k_d$  pour  $D_{a,C} = 4.10^{-18} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

### I.1.3 Effet de la nature du substrat de carbone

Un traitement RCVD de 5 heures a été réalisé à 1100°C sous une pression de 5 kPa avec  $r = 3$  sur 5 types de substrats de carbone : du graphite (Mersen Grade 2191<sup>®</sup>) et des pyrocarbones déposés à 975°C ou 1100°C avec traitement thermique préalable à 1500°C durant 1 heure sous vide ("*PyC 975 avec TT*" et "*PyC 1100 avec TT*") ou sans traitement thermique ("*PyC 975 sans TT*" et "*PyC 1100 sans TT*"). Les épaisseurs de TiC obtenues sont reportées au [tableau 3.1](#). Les épaisseurs de TiC sont similaires dans le cas des substrats de graphite et de PyC traités thermiquement, i.e. les carbones qui présentent les meilleurs degrés de cristallisation et le moins de défauts structuraux d'après les spectres Raman présentés au chapitre 2. Dans le cas des PyC sans traitement thermique, l'épaisseur de TiC obtenue est de 4 à 5 fois plus élevée.

Au cours de sa thèse, [Rapaud, 2002] a montré qu'il existait une phase d'amorçage de la croissance de TiC par RCVD pulsée sur PyC liée à un processus de germination qui se produit avant la croissance classique avec diffusion du carbone à travers la couche de carbure. Au cours de cette étape, des îlots de carbure de quelques nanomètres apparaissent par germination puis se densifient et coalescent latéralement pour former des couches continues. Il a mis en évidence l'influence de la nature du PyC sur cette étape.

Dans le cas d'un PyC moins organisé obtenu en limitant la maturation de la phase gazeuse, la densité des îlots de carbure croît plus rapidement à sa surface et la couche de carbure devient plus rapidement continue. Le basculement entre cette étape d'amorçage et la croissance en épaisseur de la couche de carbure continue avec diffusion en phase solide intervient plus tôt. Il a attribué cette différence à une plus forte présence de sites actifs en surface du PyC moins organisé qui favorisent la germination du carbure.

Dans le cas de notre étude où la différence de structure entre les substrats de carbone est très marquée (e.g. graphite vs. PyC sans traitement), il est possible que l'étape d'amorçage influence la microstructure du carbure obtenu. Ainsi, la densité, l'orientation et la continuité des joints de grains du TiC obtenu par RCVD peuvent notamment dépendre de la nature du substrat de carbone. Comme les températures de l'étude sont relativement modérées, la diffusion du carbone peut se produire préférentiellement aux joints de grains (diffusion intergranulaire) plutôt qu'en volume dans les grains (diffusion transgranulaire) et ainsi dépendre fortement de leur arrangement.

Substrat carbone	<i>Graphite 2191<sup>®</sup></i>	<i>PyC 975 avec TT</i>	<i>PyC 975 sans TT</i>	<i>PyC 1100 avec TT</i>	<i>PyC 1100 sans TT</i>
Épaisseur de TiC (nm)	206 ± 45	217 ± 45	1069 ± 98	278 ± 50	1220 ± 50

Tableau 3.1 – Épaisseurs de TiC obtenues après RCVD de 5 heures à 1100°C sous une pression de 5 kPa avec  $r = 3$  sur différents types de substrats de carbone

## I.2 Dépôts multicouches PyC/TiC

Les dépôts multicouches ont été réalisés au cours d'une unique expérience (par température) sans système de lâcher durant laquelle, le dépôt des sous-couches de PyC est réalisé à la température d'étude. Ensuite, chaque sous-couche de PyC est partiellement consommée par un traitement RCVD au cours duquel une couche de TiC croît. Ces deux étapes sont répétées successivement 3 ou 4 fois avec des temps de traitements RCVD de plus en plus grands jusqu'à 60 ou 80 minutes.

Ces dépôts sont illustrés sur la [figure 3.5.a](#) sur laquelle les multicouches PyC/TiC/SiC sont réalisés à 1100°C dans les conditions habituelles de dépôt. Les durées de traitement RCVD sont de 10, 25, 40 et 60 minutes et des inter-couches de SiC ont été ajoutées afin de séparer les bi-couches PyC/TiC et permettre une meilleure observation.

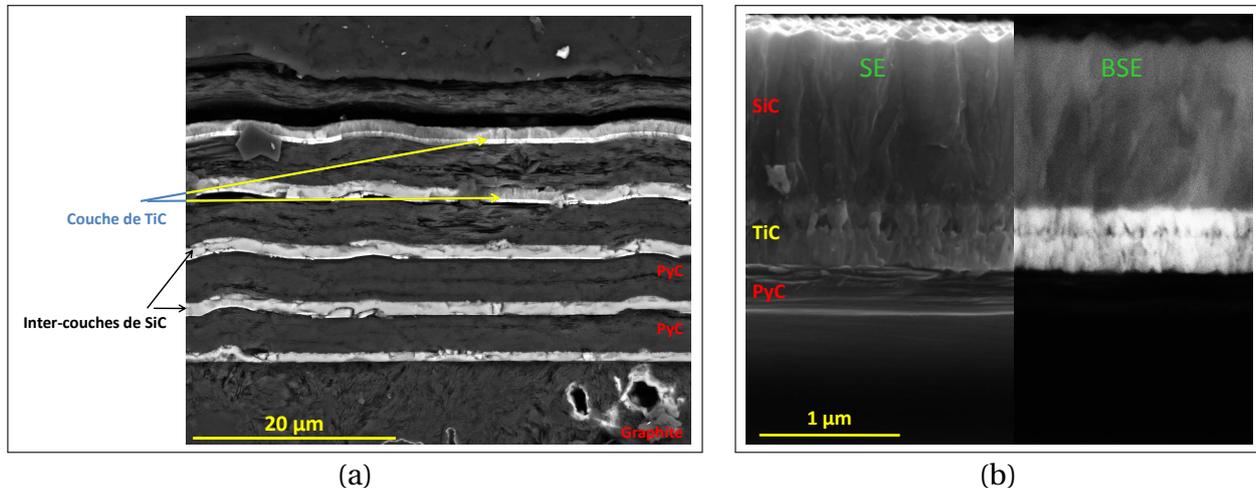


Figure 3.5 – Clichés MEB des dépôts RCVD multicouches de TiC à partir de PyC sans TT à 1100°C sous 5 kPa avec  $r = 3$  : (a) vue globale pour 10, 25, 40 et 60 minutes (BSE) et (b) pour 60 minutes (SE) et (BSE)

La nature du carbone est donc légèrement différente selon la température de dépôt mais reste celle d'un PyC non traité thermiquement. On constate donc logiquement que les cinétiques de croissance de TiC obtenues sont plus élevées que celles présentées au début du chapitre avec le PyC 975 avec TT ([figure 3.6](#)).

A 1100°C, la courbe a été simulée avec une constante cinétique directe de la réaction  $k_d = 10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , valeur minimale pour obtenir les meilleures simulations comme dans le cas des monocouches sur PyC 975 avec TT. Augmenter  $k_d$  au-dessus de cette valeur ne change pas le résultat. A cette température, nous obtenons un coefficient de diffusion  $D_{a,C}$  compris entre  $3.10^{-16}$  et  $5.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Une expérience supplémentaire a été réalisée avec une durée de RCVD de 240 min qui montre que l'on a bien une diminution de la cinétique de croissance avec le temps. A 1050°C, le meilleur ajustement est obtenu avec  $k_d = 8.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $D_{a,C} = 9.10^{-17} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Dans ce cas, des variations de  $k_d$  ont une légère influence sur la position des courbes simulées. Enfin à 950°C, une épaisseur de 30 nm est rapidement atteinte (10 minutes) et celle-ci n'évolue plus ou très peu pour les durées de traitement supérieures. Le modèle s'adapte mal à ce cas, mais en prenant une valeur de  $k_d = 5.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  le coefficient de diffusion simulé est  $D_{a,C} = 3.10^{-18} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

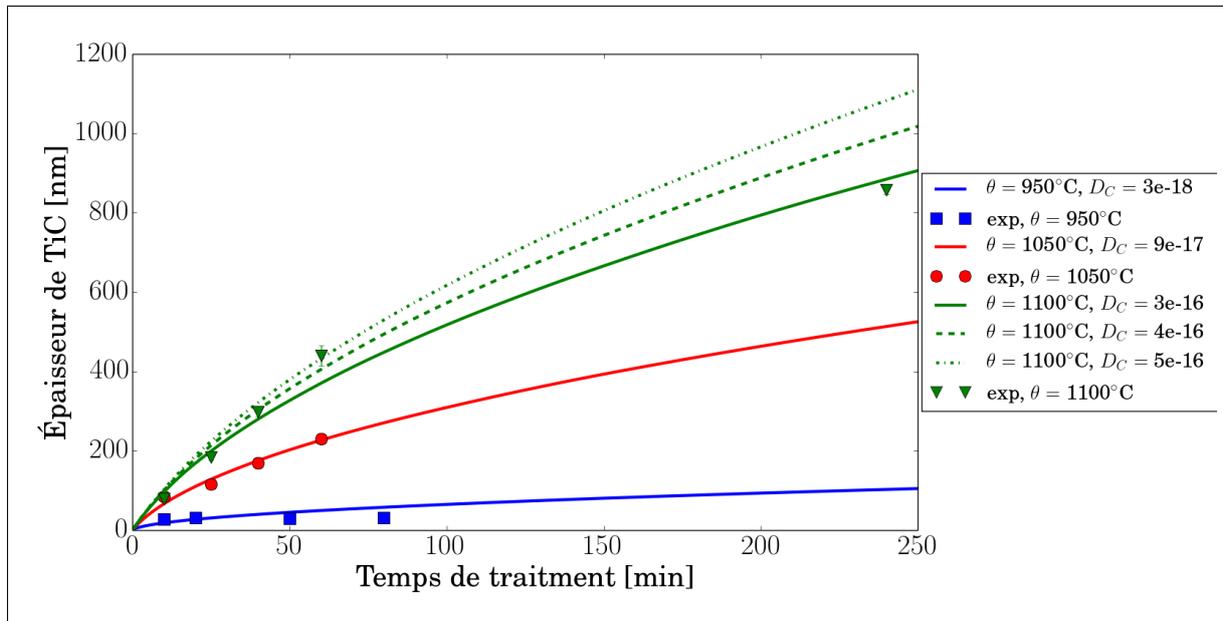


Figure 3.6 – Courbes simulées ajustées et épaisseurs des sous-couches TiC expérimentales obtenues au sein de dépôts multicouches PyC/TiC en fonction du temps de RCVD à 950, 1050 et 1100°C sous 5 kPa et pour  $r = 3$

### I.3 Conclusion partielle

Les constantes cinétiques de réaction  $k_d$  et les coefficients de diffusion  $D_{a,C}$  obtenus par ajustement des courbes simulées avec les épaisseurs de TiC en fonction du temps sont reportés au [tableau 3.2](#). A 1100°C, la réaction chimique globale du dépôt (2.37) est rapide avec  $k_d \geq 10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et la croissance de TiC a lieu selon un régime limité par la diffusion en phase solide. A une température inférieure ou égale à 1050°C, la réaction chimique est plus lente avec  $k_d < 10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et la croissance a lieu selon un régime intermédiaire entre un régime chimique et un régime de diffusion.

Type de dépôt	Température (°C)	$k_d$ ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	$D_{a,C}$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$D_{x,C}$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$x^{corresp.}$
monocouche (PyC avec TT)	1000	$2.10^{-3}$	$3.10^{-18}$	$3.10^{-18}$	0,93
	1100	$\geq 10^{-2}$	$4.10^{-18}$	$2,4.10^{-17}$	0,95
multicouche PyC/TiC (PyC sans TT)	950	$5.10^{-3}$	$3.10^{-18}$	$1.10^{-18}$	0,91
	1050	$8.10^{-3}$	$9.10^{-17}$	$1,4.10^{-17}$	0,89
	1100	$\geq 10^{-2}$	$4.10^{-16}$	$4,4.10^{-17}$	0,88

Tableau 3.2 –  $k_d$ ,  $D_{a,C}$  et  $D_{x,C}$  obtenus à partir de l'ajustement des courbes simulées avec les points expérimentaux et teneur  $x$  dans  $\text{TiC}_x$  correspondant en fonction du type de dépôt et de la température

La diffusion du carbone dans le carbure est plus rapide si le substrat PyC n'a pas été traité thermiquement. La teneur moyenne  $x$  que devrait avoir le carbone dans  $\text{TiC}_x$  d'après la relation 2.36 et [figure 2.39](#) a été calculée dans chaque cas à partir du coefficient de diffusion obtenu par la simulation et reportée dans le [tableau 3.2](#). La diffusion du carbone plus rapide dans un  $\text{TiC}_x$  qui croît par RCVD sur un PyC non traité pourrait s'expliquer ainsi par une sous-stœchiométrie de  $\text{TiC}_x$  plus importante. En raison de la trop faible épaisseur des couches de TiC obtenues ( $< 1 \mu\text{m}$ ), ce point n'a pas pu être vérifié par exemple par analyse EPMA. Une autre hypothèse serait une microstructure de TiC qui dépend de celle du substrat carbone en

raison d'un phénomène d'amorçage de la croissance différent. Ainsi, dans le cas d'un substrat de PyC non traité thermiquement et donc comportant plus de sites actifs, le TiC résultant pourrait comporter une densité de joints de grains continus dans la direction de croissance plus importante, ce qui favoriserait la diffusion intergranulaire du carbone vers la surface.

Un palier de croissance a été mis en évidence aussi bien pour la RCVD de TiC en monocouche sur PyC traité thermiquement qu'en multicouche sur PyC non traité lorsque la température utilisée est faible et que la durée de traitement est suffisamment élevée. Comme supposé par [Fakih, 2008], ce palier peut être dû à la rupture du pont de diffusion en phase solide du carbone et/ou au départ de ce dernier dans la phase gazeuse. Cette dernière hypothèse implique un phénomène de « surconsommation » du substrat carboné, c'est-à-dire un facteur de conversion volumique du carbone en carbure apparent  $R_v$  inférieur à la valeur théorique minimale  $R_{v,th}^{min} = 2$  dû à la perte de carbone par la phase gazeuse.

## II Consommation du carbone et sous-produits de réaction

### II.1 Consommation du carbone associée à la croissance de TiC

Les épaisseurs de PyC consommées ont été déterminées en mesurant au MEB les épaisseurs du PyC résiduelles après RCVD et dans chaque cas l'épaisseur de PyC initiale avant RCVD. Elles sont reportées à la figure 3.7. Pour chaque point, une trentaine de mesures ont été réalisées.

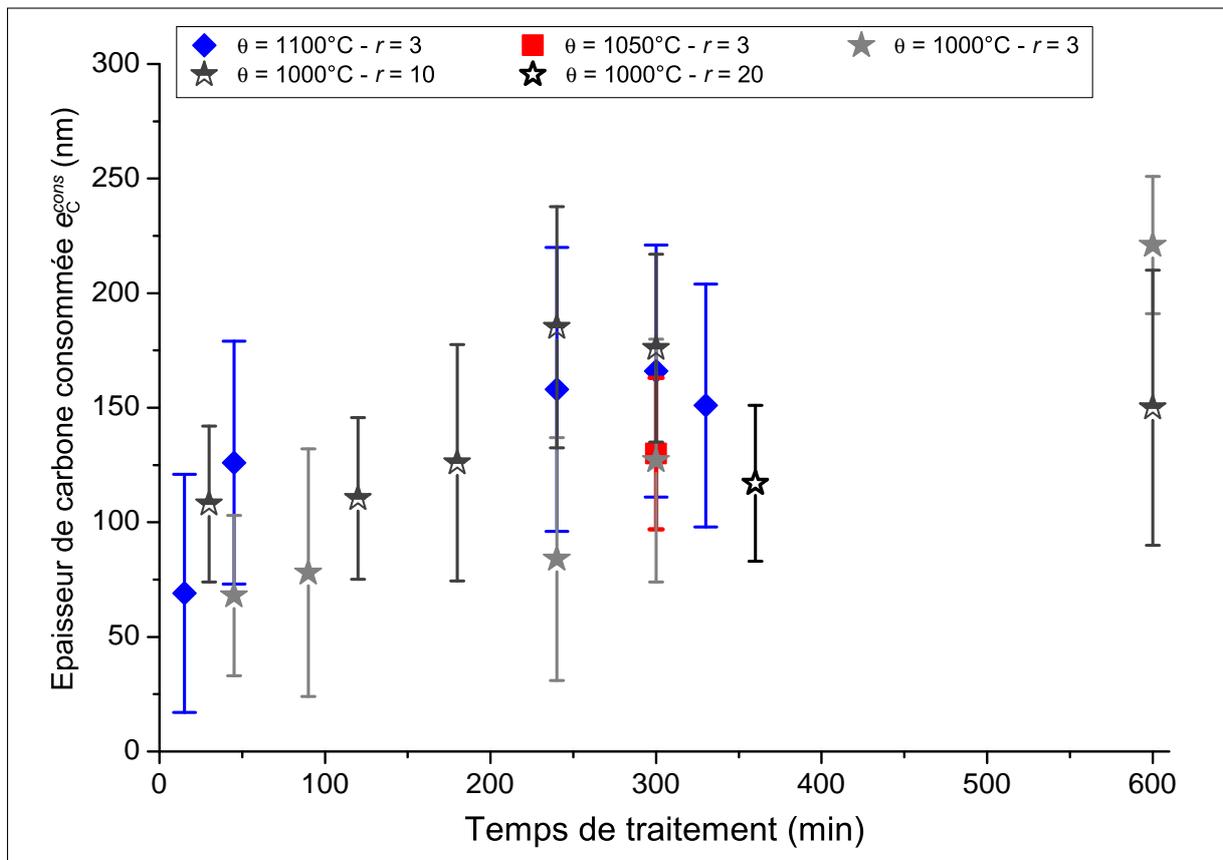


Figure 3.7 – Évolution en fonction du temps de l'épaisseur de carbone consommée  $e_{\text{PyC}}^{\text{cons}}$  obtenu lors de la croissance de TiC sur PyC975 avec TT par RCVD sous différentes conditions

Le facteur de conversion volumique apparent  $R_v$  entre le carbure de titane crû et le carbone consommé est obtenu en divisant l'épaisseur de TiC par celle du PyC consommé.

Les résultats obtenus pour les expériences de 5 ou 6 heures ont été reportés au [tableau 3.3](#). Les valeurs moyennes  $R_v^{moy}$  sont nettement inférieures au facteur théorique  $R_{v,th}$  minimum ( $R_{v,th}^{min} = 2,0$ ) correspondant à la conversion d'un pyrocarbone en carbure de titane quasi-stœchiométrique ( $TiC_{0,98}$ ) sans perte de carbone.

Par rapport aux mesures directes de TiC crû, celles du carbone consommé réalisée en deux étapes impliquent une incertitude environ deux fois plus grande. Dans chaque cas, une valeur de  $R_v$  minimum et une valeur de  $R_v$  maximum ont été calculées en prenant en compte les différentes incertitudes ([tableau 3.3](#)). A part l'expérience à 1100°C, les valeurs de  $R_v$  maximum restent inférieures à celle de  $R_{v,th}^{min}$ . Ainsi, il apparaît que tout le carbone consommé dans la couche de PyC initiale ne se retrouve pas dans la couche de TiC produite en surface comme le prévoit la réaction globale (2.37). Cette « surconsommation » du carbone ne peut s'expliquer que si cet élément est transporté loin du substrat sous la forme de sous-produits gazeux carbonés.

Température	$r$	Durée (min)	$e_{TiC}$ (nm)	$e_{PyC}^{cons}$ (nm)	$R_v^{min}$	$R_v^{moy}$	$R_v^{max}$
1000°C	3	300	109 ± 16	127 ± 53	0,5	0,9	1,6
1000°C	10	300	115 ± 22	176 ± 40	0,4	0,7	1,0
1000°C	20	360	118 ± 13	116 ± 35	0,7	1,0	1,6
1050°C	3	300	153 ± 23	129 ± 34	0,8	1,2	1,9
1100°C	3	300	215 ± 23	169 ± 56	0,9	1,3	2,2

Tableau 3.3 –  $R_v$  apparent moyen, minimum et maximum calculés à partir des épaisseurs de TiC crû et de carbone consommé après 300 ou 360 minutes de RCVD sous différentes conditions

## II.2 Analyses des sous-produits de la réaction de RCVD

### II.2.1 Résidus solides récupérés après RCVD

Pendant les expériences RCVD, des produits solides se déposent sur les parties froides en sortie de réacteur. Ils se présentent sous la forme d'une poudre violette (résidu A) et sous la forme de flocons noirs violacés (résidu B) ([figure 3.8](#)). Ils ont été récupérés et conservés sous balayage et atmosphère d'argon afin de limiter au maximum leur contact avec l'air ambiant.

Leurs manipulations ont été faites dans des boîtes à gants jetables sous balayage d'argon ou dans une boîte à gants fixe dont le taux d'oxygène et d'humidité sont contrôlés et indétectables. Alors que la poudre de résidu A semble pure (sans flocons de B), les flocons de résidu B sont intimement liés avec un peu de poudre de résidu A. C'est pourquoi les tests portent soit sur du résidu A seul, soit sur un mélange des deux résidus A et B concassés dans un mortier avec pilon en agate. Leurs analyses sont comparées à celles de produits commerciaux de  $TiCl_2$  et  $TiCl_3$  (Sigma-Aldrich®).

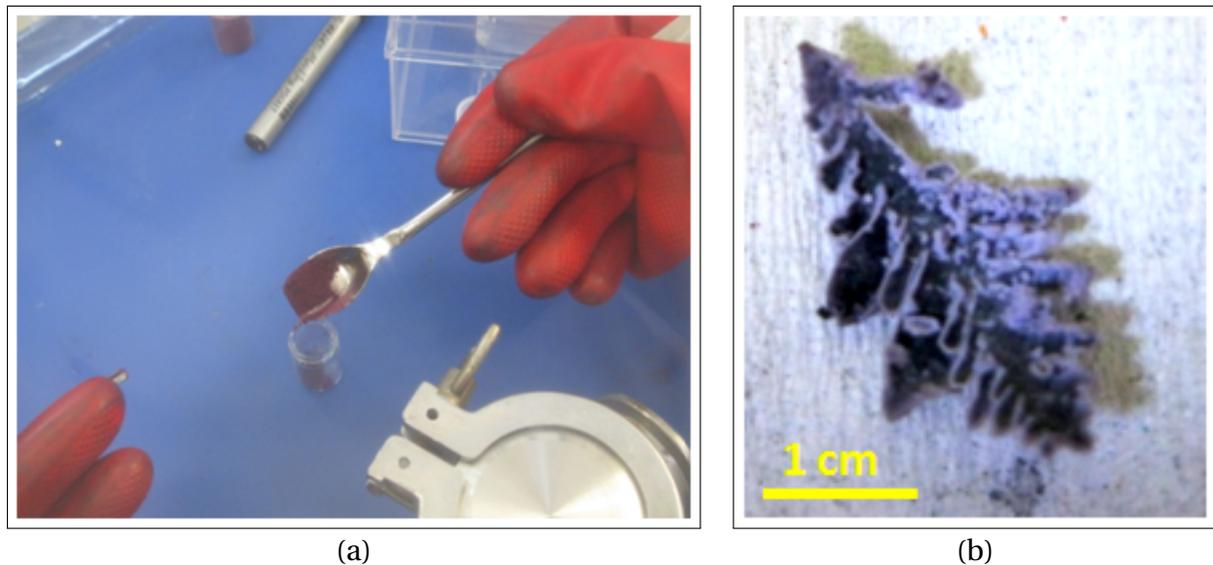


Figure 3.8 – Résidus solides A (a) et B (b) récupérés sur les parties froides en sortie de réacteur après une expérience de croissance de TiC sur PyC par RCVD à 1050°C, sous 5 kPa et avec  $r = 3$

Les diffractogrammes des poudres commerciales semblent concorder de manière satisfaisante avec les données de l'étude de [Farber *et al.*, 1955]. Cette concordance n'est pas totale en raison notamment de l'absence de la raie intense de  $\text{TiCl}_3$  pour  $2\theta = 35,7^\circ$  (figure 3.9). Les intensités relatives des raies des diffractogrammes expérimentaux ne sont cependant pas comparables avec celles des références citées ou des bases de données en raison de la préparation des échantillons pour les analyses. Cette préparation peut entraîner une orientation préférentielle des particules par le tassement de la poudre avec une lame de verre, cette orientation étant dépendante de la morphologie des particules.

$\text{TiCl}_3$  existe sous 4 formes allotropiques étudiées par [Natta *et al.*, 1955]. Les formes  $\alpha$ ,  $\delta$  et  $\gamma$  sont violettes tandis que la forme  $\beta$  présente un aspect brun. Les résidus étudiés et issus de la réalisation des expériences de RCVD sont tous les deux violets. La forme  $\text{TiCl}_3$ - $\beta$  peut donc être exclue des candidats potentiels dans l'attribution des diffractogrammes. Il semble que la forme  $\text{TiCl}_3$ - $\alpha$  soit celle présentée par [Farber *et al.*, 1955] puisqu'il y a une concordance avec l'étude de [Klemm et Krose, 1947] aussi citée dans l'étude de [Natta *et al.*, 1955] à propos de  $\text{TiCl}_3$ - $\alpha$ .

Le diffractogramme DRX des flocons B contenant un peu de poudre A est très semblable à celui du  $\text{TiCl}_3$  commercial avec des positions de pics communes ; seules les intensités relatives des pics diffèrent (figure 3.9). Les flocons B contiennent donc très probablement du  $\text{TiCl}_3$ - $\alpha$  en grande proportion et/ou bien cristallisés. Sur le diffractogramme de la poudre A, bien que de plus faible intensité, la plupart des pics sont communs avec ceux du précédent.

Cependant, la présence de certaines raies supplémentaires ( $2\theta = 17^\circ$  ;  $2\theta = 35,7^\circ$ ) semble indiquer la présence d'une ou plusieurs espèces différentes. Ce peut être soit une autre forme allotropique de  $\text{TiCl}_3$  dont le diffractogramme ne correspond à aucun de ceux présentés, soit  $\text{TiCl}_2$  car ces raies sont présentes dans le diffractogramme reconstitué de [Farber *et al.*, 1955] et de la poudre de  $\text{TiCl}_2$  commerciale de référence. Ainsi la poudre A contient certainement des sous-chlorures  $\text{TiCl}_2$  et/ou  $\text{TiCl}_3$ . Ces sous-chlorures sont, soit moins cristallisés que dans les flocons B, soit présents en plus faible quantité et mélangés avec un produit qui ne diffracte pas les rayons X.

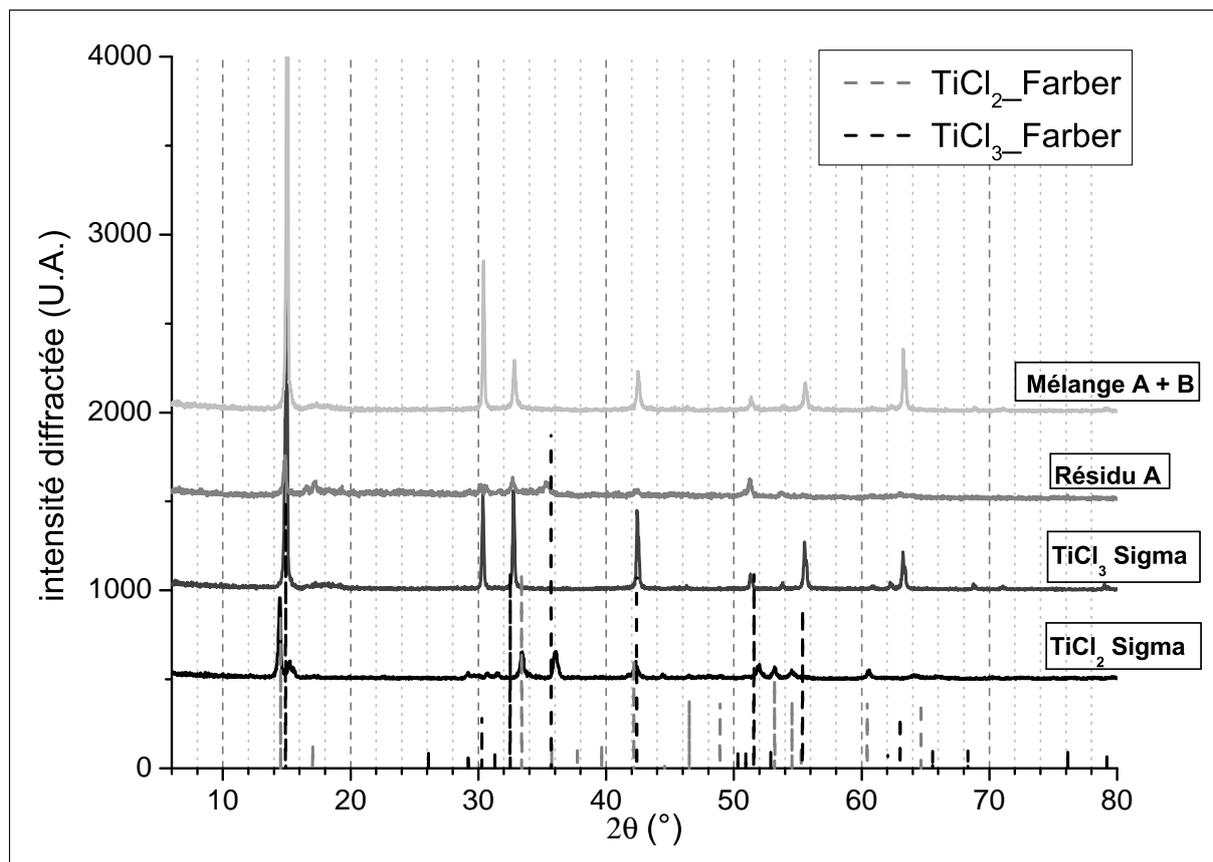


Figure 3.9 – Diffractogrammes DRX sous atmosphère d’argon du résidu A, du mélange de résidus A et B (sous-produits solides de RCVD - 1050°C - 5 kPa -  $r = 3$ ), de poudres commerciales de  $\text{TiCl}_2$  et  $\text{TiCl}_3$  (Sigma-Aldrich®) et positions et intensités des pics de diffraction de  $\text{TiCl}_2$  et  $\text{TiCl}_3$  [Farber *et al.*, 1955]

En complément de l’étude DRX, des analyses XPS ont été réalisées sur les sous-chlorures commerciaux et sur les résidus solides formés au cours de la RCVD (figure 3.10). Ces analyses ont été réalisées dans des conditions strictement identiques avec préparation en boîte à gants sous argon avec contrôle de la teneur en oxygène et de l’humidité, puis transfert dans le dispositif d’analyses XPS à l’aide d’une valise de transfert étanche en légère surpression d’argon et pour finir mise sous vide 12 h avant analyse dans le sas du dispositif ( $\sim 10^{-7}$  mbar).

La présence d’oxygène et de carbone dans les profils des références commerciales Sigma-Aldrich® montre qu’une pollution a eu lieu au cours de la préparation malgré les précautions prises. Toutefois, une telle pollution est classiquement observée lors d’analyses XPS. La teneur en chlore est logiquement plus marquée dans  $\text{TiCl}_3$  que dans  $\text{TiCl}_2$ . Dans les deux cas après décapage, la teneur en oxygène, de l’ordre de 20-25%, est plus importante que celle de carbone,  $\sim 10\%$ .

Les résidus de réactions présentent des profils de composition différents de ceux des références commerciales. Les quantités de chlore et de titane sont similaires pour les deux résidus. Les teneurs en oxygène sont similaires à celles des références commerciales indiquant une pollution équivalente entre résidus et références. En revanche, la teneur en carbone est deux à trois fois plus élevées ( $\sim 20\text{-}30\%$ ) pour les résidus A que pour les références. Dans le cas des résidus B, cette teneur en carbone est encore plus importante ( $\sim 40\%$ ). La présence du carbone dans les résidus ne paraît donc pas uniquement liée à la pollution générée lors de la préparation des échantillons.

Les liaisons chimiques du titane dans les résidus sont difficiles à analyser en raison de la

contamination par l'oxygène. En revanche, les liaisons chimiques du carbone sont typiques de liaisons des groupements méthyle.

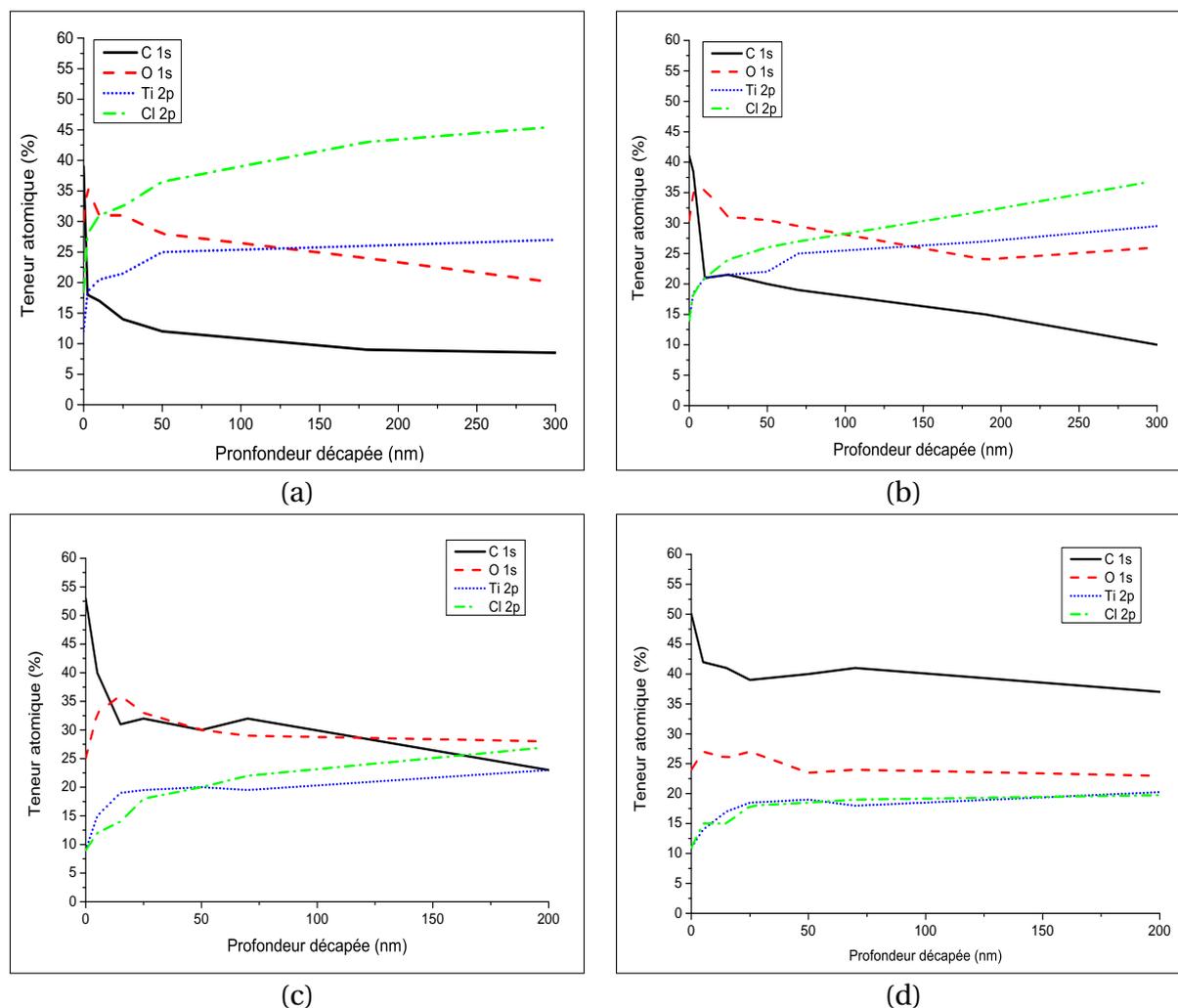


Figure 3.10 – Profils de composition obtenus par XPS des références commerciales (Sigma-Aldrich®) TiCl<sub>2</sub> (a) et TiCl<sub>3</sub> (b) et des résidus A (c) et B (d)

Des pastilles de KBr contenant les résidus A et B ainsi que les sous-chlorures commerciaux ont été préparées au sein de la boîte à gants fixe sous argon et scellées dans des piluliers en polypropylène et introduites au sein de films plastiques sous vide avant leur analyse par IRTF.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés avec un spectromètre IRTF **Thermo Nicolet Nexus 670®**, équipé d'un détecteur DTGS, à une résolution spectrale de 4 cm<sup>-1</sup>. Les spectres IR ont été réalisés en mode transmission sur des pastilles de KBr dans le domaine spectral compris entre 450 et 4000 cm<sup>-1</sup>. Ces conditions permettent des analyses classiques par IRTF.

Les spectres révèlent la présence de H<sub>2</sub>O, de CO<sub>2</sub> et de bandes typiques de molécules contenant du titane oxydées dans la région de nombre d'onde inférieur à 1000 cm<sup>-1</sup> que l'on ne peut donc pas exploiter (figure 3.11.a). Une pollution des échantillons a donc eu lieu lors de leur transfert entre le lieu de conditionnement et le dispositif d'analyses. Cependant, on peut également y observer des bandes caractéristiques de TiCl<sub>3</sub> dans les résidus solides.

Dans la région située entre 950 et 1480 cm<sup>-1</sup>, des bandes supplémentaires sont observées sur le spectre du résidu A (figure 3.11.b). Leurs positions sont reportées au tableau 3.4 et comparées avec celles de bandes attribuées à CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub> et (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> par [McKean *et al.*,

1991] et [McGrady *et al.*, 1996]. Si les correspondances ne sont pas totalement parfaites, les positions sont très proches, ce qui indique une forte probabilité de la présence d'un groupement CH<sub>3</sub> au sein du résidu A. Cette observation est également faite pour le résidu B mais avec des bandes moins intenses.

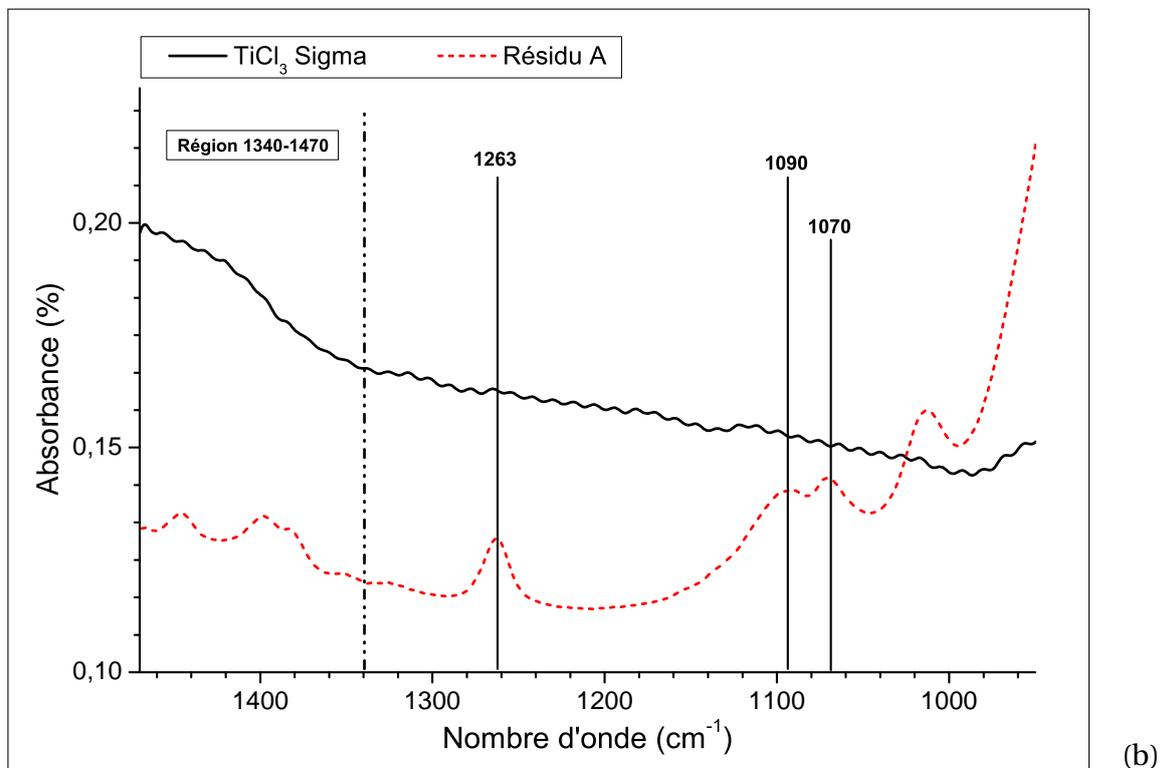
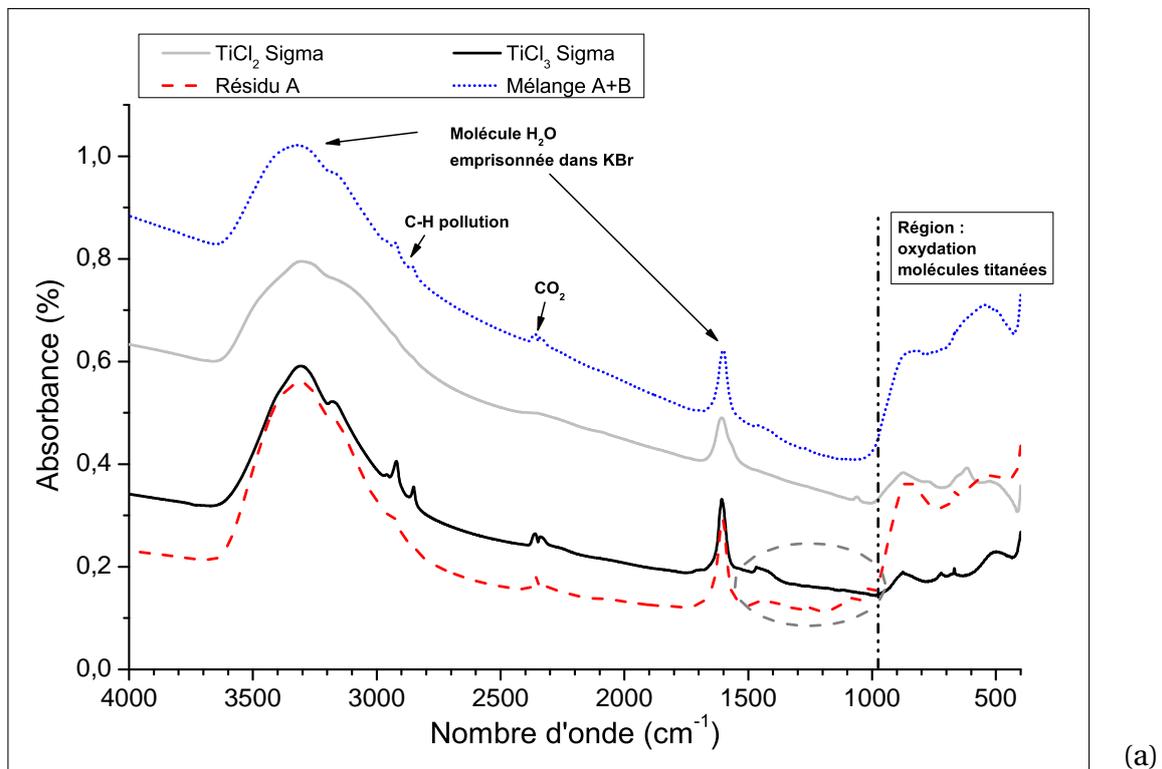


Figure 3.11 – Spectres IRTF du résidu A, du mélange de résidus A et B (sous-produits solides récupérés des parties froides après RCVD - 1050°C - 5 kPa -  $r = 3$ ) et de poudres commerciales de TiCl<sub>2</sub> et TiCl<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich®) (a) et agrandissement des spectres du résidu A et du TiCl<sub>3</sub> commercial (b)

Résidu A	Correspondance CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>			Correspondance (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>		
	Bandes ou région (cm <sup>-1</sup> )	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Réf.	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
1070 et 1090	1092	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	[McKean <i>et al.</i> , 1991]	1086	2 $\nu_{as}$ TiC <sub>2</sub>	[McGrady <i>et al.</i> , 1996]
	1070	2 $\nu$ TiC				
1263	1112 + 155 (1267) (harmonique)	$\delta_s$ CH <sub>3</sub> + $\delta_{as}$ TiCl <sub>3</sub>	[McKean <i>et al.</i> , 1991]	1119 + 152 (1278) (harmonique)	$\delta_s$ CH <sub>3</sub> + $\delta_{as}$ TiCl <sub>2</sub>	[McGrady <i>et al.</i> , 1996]
1340 - 1470	1352 - 1363	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>	[McKean <i>et al.</i> , 1991]	1371 - 1374 - 1379 - 1473	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>	[McGrady <i>et al.</i> , 1996]

Tableau 3.4 – Bandes ou région du spectre IRTF du résidu A et correspondances possibles selon les références [McKean *et al.*, 1991] et [McGrady *et al.*, 1996]

Des différentes analyses menées, il ressort que les sous-produits de la RCVD donnant des résidus solides qui se déposent sur les parties froides en sortie de réacteur contiennent du TiCl<sub>3</sub>- $\alpha$  et peut-être d'autres variétés allotropiques telles que TiCl<sub>3</sub>- $\delta$  et TiCl<sub>3</sub>- $\gamma$  et TiCl<sub>2</sub>. Ces résidus contiennent également en quantité non négligeable du carbone, apparemment sous la forme de groupements méthyle pouvant appartenir à des molécules contenant également du titane et du chlore.

## II.2.2 Analyses des gaz et sous-produits par IRTF *ex-* et *in-situ*

Les analyses présentées ici ont eu lieu dans le second réacteur équipé d'un spectromètre à Infra-Rouge à Transformée de Fourier permettant d'étudier directement les gaz *in-situ* et également équipé d'une colonne déportée permettant d'étudier les gaz *ex-situ* en sortie de réacteur (figure 2.32). Le volume réactionnel de ce réacteur étant plus petit que celui du premier réacteur, le débit total des gaz entrant a été abaissé de 300 sccm à 90 sccm par rapport aux conditions habituelles précédentes.

Avant de présenter les spectres acquis en cours d'expérience RCVD avec circulation des gaz, un spectre obtenu sous vide dynamique après une série d'expérimentations RCVD avec substrat de carbone et après refroidissement complet du réacteur est présenté figure 3.12. Une fine pellicule de résidu solide s'est formée sur le hublot transparent aux signaux infrarouges en ZnSe de la colonne d'analyse.

Dans la région 2650-3100 cm<sup>-1</sup>, les nombreuses bandes étroites mettent en évidence le relargage de HCl gazeux qui se produit classiquement en CVD longtemps après refroidissement du réacteur. Un amas de bandes est également visible à 2955-2964 cm<sup>-1</sup> et, bien que peu intense, un autre aux alentours de 2900 cm<sup>-1</sup>. Ils peuvent être attribués à la présence de groupements CH<sub>3</sub> ( $\nu_{as}$  CH<sub>3</sub> à 2967 cm<sup>-1</sup> [McKean *et al.*, 1991] et 2974-2988 cm<sup>-1</sup> [McGrady *et al.*, 1996];  $\nu_s$  CH<sub>3</sub> à 2893 cm<sup>-1</sup> [McKean *et al.*, 1991] [McGrady *et al.*, 1996]). Dans la région 750-1400 cm<sup>-1</sup>, nous retrouvons la bande à 1263 cm<sup>-1</sup> comme dans le cas des analyses du résidu A précédentes ainsi qu'un amas aux alentours de 1050-1100 cm<sup>-1</sup> pouvant englober les bandes à 1070 et 1090 cm<sup>-1</sup> mises également en évidence précédemment. Ces résultats

sont en accord avec ceux obtenus auparavant sur les résidus solides récupérés sur les parties froides en sortie de réacteur.

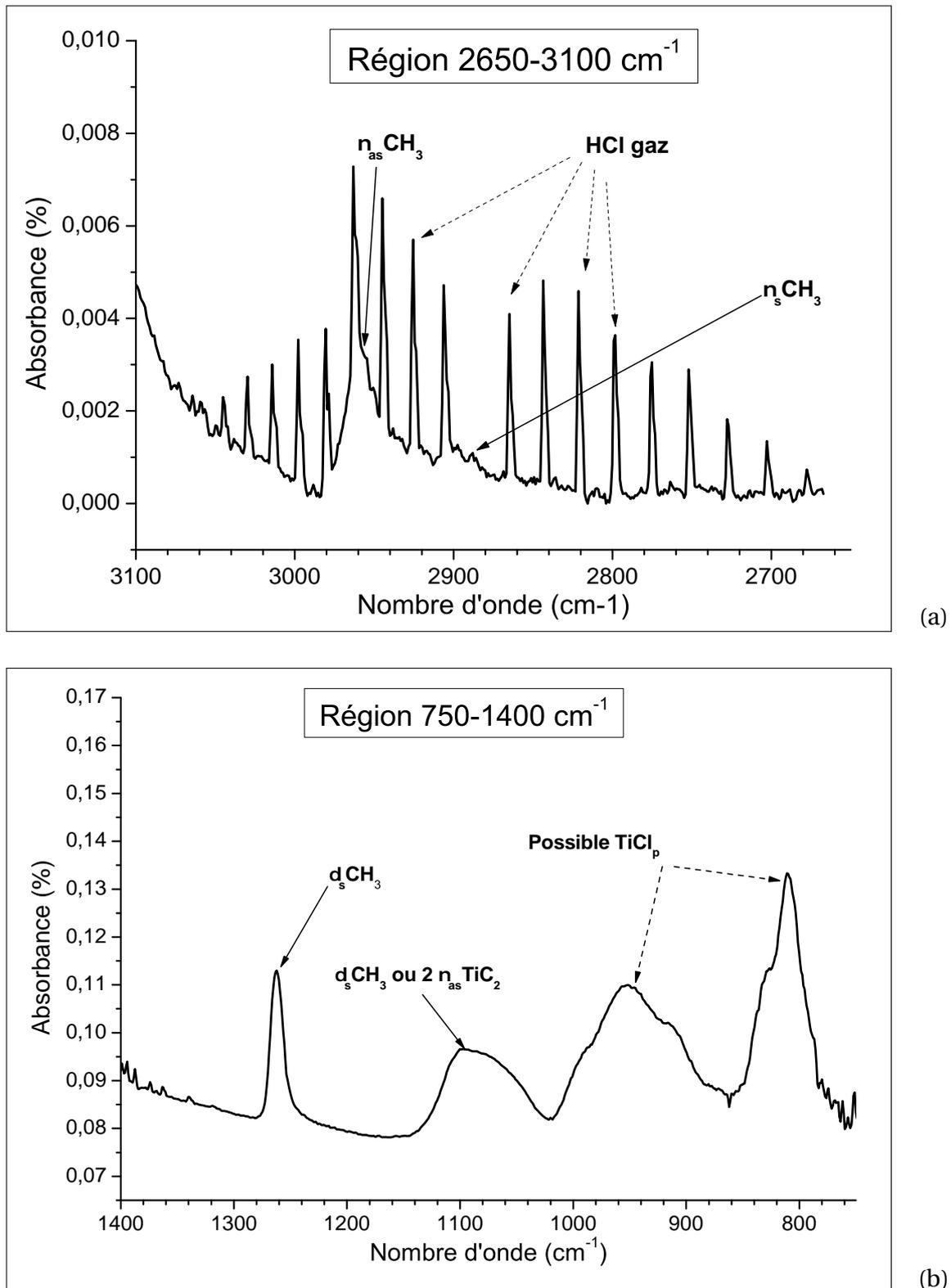


Figure 3.12 – Spectres IRTF *ex-situ* obtenus sous vide dynamique après une série d'expérimentations RCVD avec substrat de carbone et après refroidissement complet du réacteur dans les régions 2650-3100 cm<sup>-1</sup> (a) et 750-1400 cm<sup>-1</sup> (b)

Le [tableau 3.5](#) récapitule les différentes bandes présentes dans les espèces  $CH_3TiCl_3$  et  $(CH_3)_2TiCl_2$  selon les références [McKean *et al.*, 1991] et [McGrady *et al.*, 1996] et représentatifs des différentes liaisons potentiellement présentes dans le système chimique Ti-H-C-Cl.

Notation	Bandes (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	liaison	Espèce
A	395	$\nu_s$	TiCl <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>
B	575	$\nu_{as}$	TiCl <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>
C	429	$\rho$	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>
D	551	$\nu_{as}$	TiC <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>
E	1119	$\delta_s$	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>
A'	390	$\nu_s$	TiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>
B'	550	$\nu_{as}$	TiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>
C'	155	$\delta_{as}$	TiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>
D'	136	$\delta_s$	TiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>
E'	111	$\rho$	TiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>
F'	159	$\tau$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>
G'	464	$\rho$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>
H'	536	$\nu$	TiC	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>
I'	1112	$\delta_s$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>
<b>A + B</b>	<b>970</b>		<b>TiCl<sub>2</sub></b>	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub></b>
<b>A' + B'</b>	<b>940</b>		<b>TiCl<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub></b>
<b>2A</b>	<b>790</b>		<b>TiCl<sub>2</sub></b>	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub></b>
<b>2A'</b>	<b>780</b>		<b>TiCl<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub></b>
<b>2B</b>	<b>1150</b>		<b>TiCl<sub>2</sub></b>	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub></b>
<b>2B'</b>	<b>1100</b>		<b>TiCl<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub></b>
<b>G' + A'</b>	<b>854</b>		<b>TiCl<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub></b>
<b>C + A</b>	<b>824</b>		<b>TiCl<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub></b>	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub></b>
<b>G' + B'</b>	<b>1014</b>		<b>TiCl<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub></b>
<b>C + B</b>	<b>1004</b>		<b>TiCl<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub></b>	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub></b>
<b>H' + B'</b>	<b>1086</b>		<b>TiCl<sub>3</sub> + TiC</b>	<b>CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub></b>
<b>D + B</b>	<b>1126</b>		<b>TiCl<sub>2</sub> + TiC<sub>2</sub></b>	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub></b>
<b>H' + A'</b>	<b>926</b>		<b>TiCl<sub>3</sub> + TiC</b>	<b>CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub></b>
<b>D + A</b>	<b>946</b>		<b>TiCl<sub>2</sub> + TiC<sub>2</sub></b>	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub></b>
<b>B' + 2D'</b>	<b>822</b>		<b>TiCl<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub></b>

Tableau 3.5 – Bandes ou région du spectre IRTF du résidu A et correspondances possibles selon les références [McKean *et al.*, 1991] et [McGrady *et al.*, 1996]

Les analyses IRTF dans le système Ti-H-Cl sont peu courantes dans la littérature. Parmi les chlorures et sous-chlorures de titane TiCl<sub>p</sub>, seuls des spectres de TiCl<sub>4</sub> ont fait l'objet de publications [Johannesen *et al.*, 1954] [SiG]. Les liaisons Ti-Cl ont été cependant étudiées dans les molécules CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub> et (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, donc avec des groupements CH<sub>3</sub> dans leurs environnements. Le [tableau 3.5](#) recense les bandes caractéristiques des différentes liaisons présentes dans ces molécules rapportées dans les études de [McKean *et al.*, 1991] et [McGrady *et al.*, 1996]. De possibles harmoniques ont été calculées et sont indiquées dans le [tableau 3.5](#). La gamme de mesure du spectromètre étant comprise entre 700 et 3500 cm<sup>-1</sup>, pratiquement seules les harmoniques peuvent être observables.

Le spectre IRTF obtenu avec le mélange TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> circulant dans le réacteur à froid présentes 3 bandes à 888, 910, et 1000 cm<sup>-1</sup> correspondant aux harmoniques de TiCl<sub>4</sub> [Johannesen *et al.*, 1954]. Ces bandes sont également observables dans l'ensemble des spectres obtenus à chaud en conditions de RCVD ([figure 3.13](#)).

Les analyses *ex-situ* sans préforme ne montrent pas de différence avec le spectre du mélange à froid. L'analyse *in-situ* sans préforme montre l'apparition de bandes à 782, 818, 839 et 1263  $\text{cm}^{-1}$  et une augmentation de la bande à 910  $\text{cm}^{-1}$  tandis que celles à 1000 et 888  $\text{cm}^{-1}$  ne semblent pas évoluer. Ces observations montrent l'apparition de sous-produits ou d'espèces intermédiaires en quantité trop faible ou trop instables pour passer dans la colonne d'analyse déportée lors des analyses *ex-situ*.

La bande à 1263  $\text{cm}^{-1}$ , ici de faible intensité, est celle déjà vue lors des analyses des résidus solides et attribuée à un groupement méthyle. Malgré l'absence de préforme, le carbone n'est pas totalement absent dans le réacteur, notamment en raison de la protection de la paroi de silice par une feuille de Papyex<sup>®</sup>, ce qui peut expliquer l'observation d'espèces carbonées.

Les analyses *ex-situ* après 30 minutes de réaction avec préforme de carbone à forte surface spécifique font apparaître les mêmes bandes que celles obtenues *in-situ* sans préforme (818, 839 et 1263  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que l'augmentation de la bande à 910  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi, la présence de la préforme à forte surface spécifique permet logiquement d'exacerber les réactions RCVD.

Il est à noter que les possibles harmoniques des molécules  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$  (tableau 3.5) ne sont pas trouvées sur ces spectres en dehors de la bande à 782  $\text{cm}^{-1}$  qui pourrait éventuellement être attribuée à l'harmonique **2A'** (tableau 3.5).

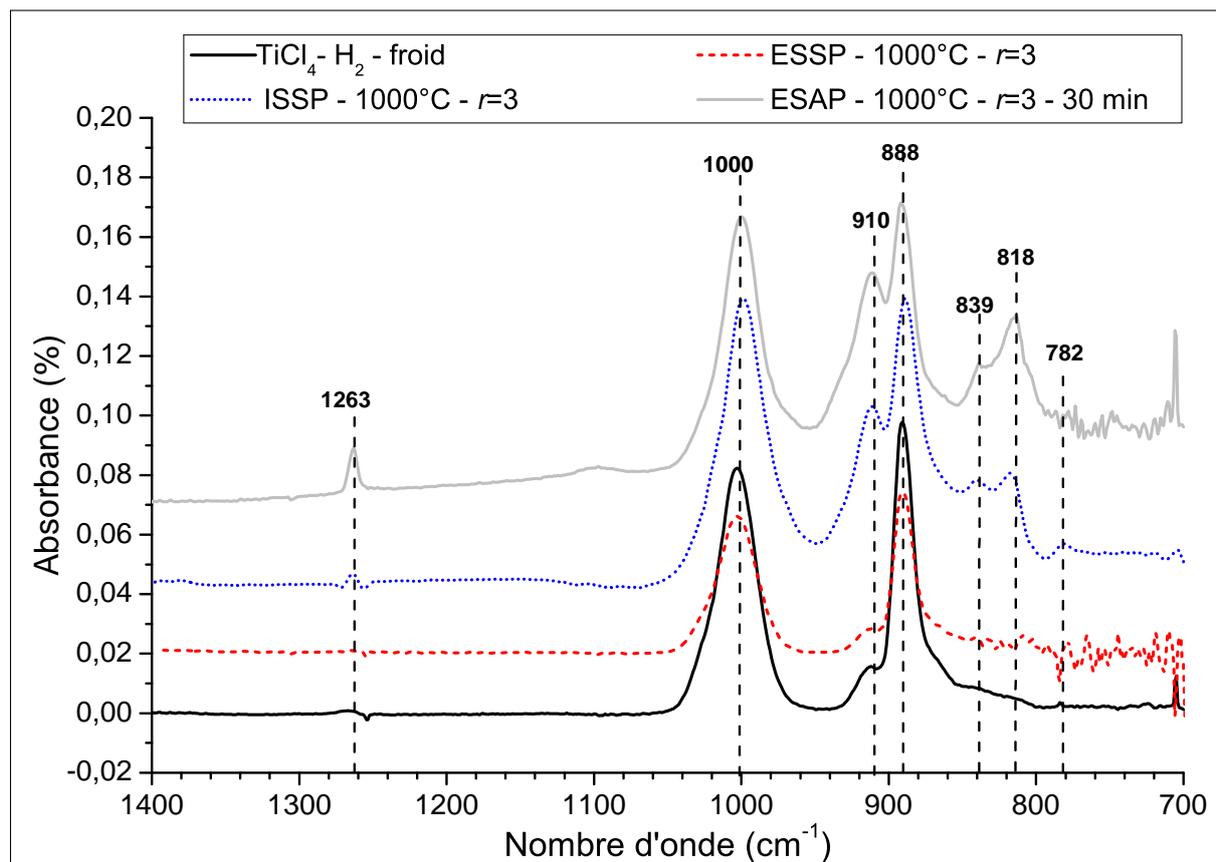


Figure 3.13 – Spectres IRTF avec le mélange  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$  circulant dans le réacteur froid avec un débit gazeux  $Q_{Tot} = 90$  sccm puis dans le réacteur à 1000°C sous 5 kPa avec  $r = 3$  (ESSP : *ex-situ* sans préforme, ISSP : *in-situ* sans préforme et ESAP : *ex-situ* avec préforme de carbone après 30 minutes de réaction)

Sur les spectres *in-situ* obtenus à 1000°C et 1100°C avec  $Q_{Tot} = 90$  sccm (figure 3.14), le ratio d'absorbance entre les bandes à 818 et 839  $\text{cm}^{-1}$  est inversé, ce qui indique la production d'au moins deux espèces distinctes.

A 1100°C, lorsque le débit total diminue et donc que le temps de séjour augmente dans la zone réactionnelle, l'absorbance des bandes attribuées à TiCl<sub>4</sub> diminue, ce qui indique une consommation accrue du TiCl<sub>4</sub> dans le réacteur (figure 3.14). Les bandes à 818 et 839 cm<sup>-1</sup> sont toujours bien présentes montrant la même production d'espèces que précédemment. Un épaulement de la bande à 1000 cm<sup>-1</sup> aux alentours de 975 cm<sup>-1</sup> apparaît montrant la production d'une espèce supplémentaire à haute température. De plus, un léger épaulement de la bande à 910 cm<sup>-1</sup> apparaît aux alentours de 930 cm<sup>-1</sup> indiquant la production d'une espèce supplémentaire lorsque le temps de séjour augmente dans la zone réactionnelle. Ces deux épaulements peuvent respectivement et éventuellement être associés aux harmoniques **A+B** (970 cm<sup>-1</sup>) et **A'+B'** (940 cm<sup>-1</sup>) ou **H'+A'** (926 cm<sup>-1</sup>) (tableau 3.5).

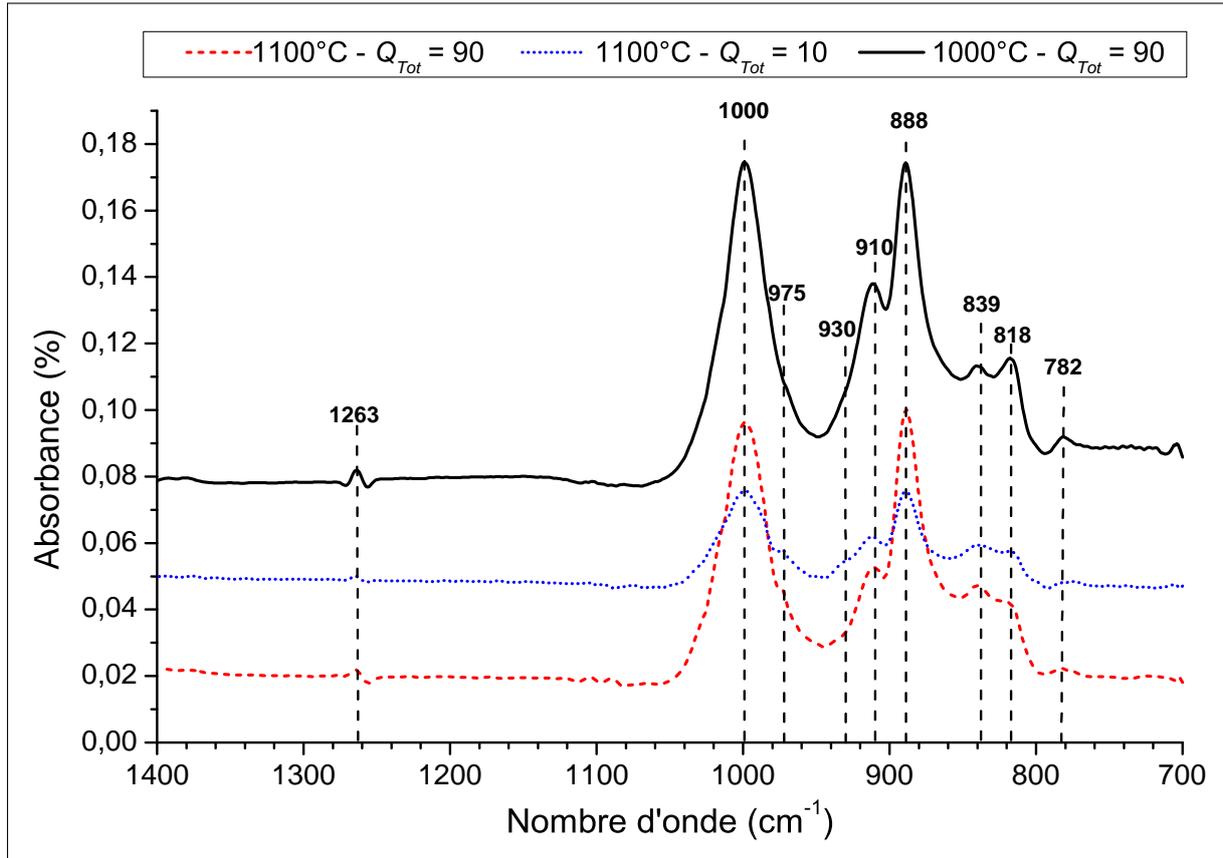


Figure 3.14 – Spectres IRTF *in-situ* en RCVD sans préforme à 1000°C ou 1100°C sous 5 kPa avec  $r = 3$  et un débit total de gaz entrant  $Q_{Tot} = 90$  sccm ou  $Q_{Tot} = 10$  sccm

La figure 3.15 présente différents spectres IRTF acquis au cours d'une expérience RCVD en fonction du temps de traitement compris entre 3 et 90 min et dont le temps d'acquisition est toujours le même. Les bandes supplémentaires à celles de TiCl<sub>4</sub> à 818, 839 et 1263 cm<sup>-1</sup> et l'amas vers 1070-1100 cm<sup>-1</sup> de plus en plus intenses correspondent à ceux du spectre du résidu solide. Ainsi, le dépôt de plus en plus important de ce résidu sur le hublot est observé lors des analyses en conditions RCVD, ce qui empêche certainement de bien observer certaines bandes des gaz produits. Toutefois la bande à 910 cm<sup>-1</sup> qui devient très intense avec le temps de RCVD est peu visible sur le spectre du résidu solide seul. Il peut donc être attribué, au moins en partie, à un gaz dont la production devient de plus en plus importante au fur et à mesure de l'infiltration des réactifs dans le substrat à forte surface spécifique. L'amas vers 955 cm<sup>-1</sup> observé pour le résidu après refroidissement n'est pas clairement visible sur les spectres acquis en RCVD avec les gaz mais il pourrait expliquer l'augmentation de la ligne de base qui se produit dans ce domaine de nombre d'onde.

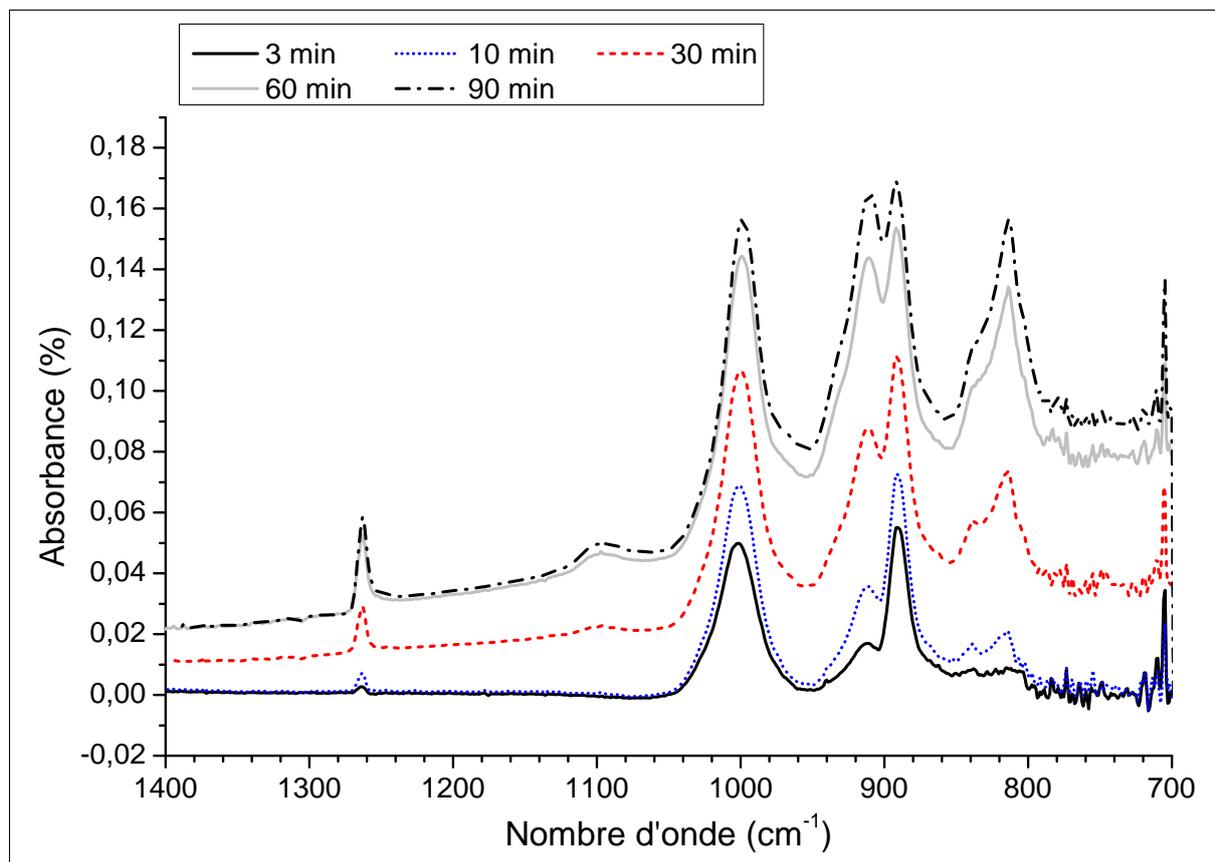


Figure 3.15 – Spectres IRTF *ex-situ* avec préforme de carbone à 1000°C sous 5 kPa avec  $r = 3$  avec différentes durées de RCVD

### II.2.3 Conclusion partielle

Les différentes analyses montrent que les sous-produits et/ou espèces intermédiaires des réactions de RCVD de  $\text{TiCl}_4/\text{H}_2$  sur substrat de carbone contiennent au moins  $\text{TiCl}_3$  et du carbone. Il semble que ce carbone soit présent sous la forme de groupements méthyle qui pourraient appartenir à des molécules du système Ti-C-H-Cl. Cependant, les analyses IRTF ne permettent pas d'identifier précisément ces espèces. Il est aussi envisageable de trouver des molécules contenant directement des liaisons Ti-H telles que  $\text{TiH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{TiHCl}_3$  qui n'ont pas été rapportées dans la littérature. Une première difficulté pratique pour identifier les résidus solides déposés sur les parties froides en sortie de réacteur est leur grande sensibilité à l'air en présence duquel ils se dégradent très vite. Une deuxième difficulté est la gamme de réponse en absorbance de ces molécules qui ne concerne que des harmoniques dans le domaine spectral disponible. De plus, l'analyse des gaz proprement dits semble être gênée par les résidus solides qui se déposent sur le hublot de ZnSe transparent aux IR du réacteur en mode *in-situ* ou de la colonne d'analyse déportée en mode *ex-situ*.

La présence de  $\text{TiCl}_3$  parmi les espèces détectées peut être attribuée à la réduction de  $\text{TiCl}_4$  en sous-chlorure de titane selon les équations 1.17.a ou 1.18.a [Streitwieser, 2004]. Cependant, même si sa production est exacerbée en présence d'un substrat de carbone à forte surface spécifique, il est difficile d'attribuer sa présence en tant que réel intermédiaire ou en tant que simple sous-produit de la réaction conduisant à la formation de TiC. Les quantités importantes de sous-chlorure récupérées en sortie de réacteur attestent d'un faible rendement de cette réaction globale de RCVD par rapport au titane dans les conditions

"habituelles" utilisées dans cette étude. Une telle formation de sous-produits est néanmoins classique et inévitable en CVD/CVI de carbure tel que SiC.

La présence de carbone dans les résidus solides confirme la présence de cet élément dans la phase gazeuse produite, seule voie de transport des espèces du réacteur vers les parties froides en sortie. Ceci est en accord avec le phénomène de « surconsommation » constaté à partir de l'étude cinétique sur substrat plan et des mesures d'épaisseurs de PyC qui ont révélé un facteur de conversion volumique apparent  $R_v$  entre le carbure de titane crû et le carbone consommé inférieur à la valeur théorique minimale. La production de méthane en RCVD dans les systèmes Ti-H-Cl-C(s) et Ti-H-Cl-SiC(s) est possible [Dibkov, 1998] [Fakih, 2008] (chapitre 1). Cet hydrocarbure pourrait être envisagé comme intermédiaire de réaction selon les réactions 1.26. Le méthane n'a pas été détecté ici en IRTF mais on peut imaginer une recombinaison de CH<sub>4</sub> ou d'espèces radicalaires telles que CH<sub>3</sub> avec les sous-chlorures pour donner des espèces du système Ti-C-H-Cl.

Nous ne pouvons pas vérifier ce point avec un calcul en thermodynamique par manque de données. S'il nous paraît peu probable qu'un mécanisme de dépôt de type CVD classique (i.e. où tous les éléments du dépôt proviennent d'une phase gazeuse) ait lieu à partir de ces espèces gazeuses carbonées produites en RCVD une fois l'étape d'amorçage effectuée, le confinement des gaz dans une préforme poreuse en RCVI peut rendre un tel mécanisme localement significatif. Des analyses IRTF *in-situ* avec préforme auraient été intéressantes pour étudier l'effet du substrat carbone sur le rapport entre gaz réactifs consommés et gaz produits. Mais de telles analyses sont difficiles à mettre en place au sein d'un réacteur de petit diamètre.

### III RCVI au sein des préformes RVG-2000® imprégnées de poudre Luvomaxx N-991®

Cette partie présente les résultats obtenus avec les matériaux dits d'« étude » qui sont les préformes de feutres de carbone RVG-2000® imprégnées de poudre de carbone luvomaxx N-991® présentées au chapitre 2. Les expériences de RCVI sont faites selon la configuration B (figure 2.29). Les conditions de débit de gaz et de pression utilisées en RCVI sont celles habituellement utilisées ( $P_{Tot} = 5$  kPa,  $Q_{Tot} = 300$  sccm,  $r = 3$  (valeur arrondie)).

Les matériaux d'étude avant RCVI présentent initialement une porosité dans les zones compactes de poudre  $\tau_{p,comp} = 0,33 \pm 0,05$ . Dans ces zones compactes, dont les caractéristiques sont reproductibles selon les méthodes d'imprégnation et les types de préformes (chapitre 2, figure 2.23.a), la taille moyenne des pores est de l'ordre de 140 nm.

Le suivi d'infiltration se fait selon la méthode décrite dans le chapitre 2 (paragraphe I.3). Elle consiste à effectuer des mesures de  $\tau_{TIC}$  (relation 2.14) et  $\tau_C$ ,  $\tau_p$  et  $R_v$  (relation 2.17) en fonction de la distance à la surface de la préforme (profondeur infiltrée) dans des zones éloignées des macropores et des coins de la préforme.

L'étude par porosimétrie au mercure d'une préforme Guipex® de 3 mm imprégnée de la poudre et ayant subi un traitement thermique d'une heure sous vide secondaire dynamique à 1100°C (figure 3.16), indique une augmentation de la taille des pores de  $d_{init} = 140$  nm à  $d_{TT} = 165$  nm dans les zones compactes des préformes Guipex® de 3 mm d'épaisseur. Ces valeurs permettent un réajustement de la porosité initiale avant RCVI selon deux calculs, l'un

donnant  $\tau_p^{ini} = 0,54$  pour des pores sphériques (relation 3.1) et l'autre  $\tau_p^{ini} = 0,46$  pour des pores considérés cylindriques (d'après la méthode de porosimétrie au mercure) dont la taille est le diamètre moyen de la section d'entrée (relation 3.2).

$$\tau_p^{ini} = \left( \frac{d_{TT}}{d_{init}} \right)^3 \cdot \tau_{p,comp} \quad (3.1)$$

ou

$$\tau_p^{ini} = \left( \frac{d_{TT}}{d_{init}} \right)^2 \cdot \tau_{p,comp} \quad (3.2)$$

Les pores n'étant ni sphériques, ni cylindriques mais de forme complexe, la porosité initiale dans les zones compactes peut être assimilée à  $\tau_p^{ini} \approx 0,50$ .

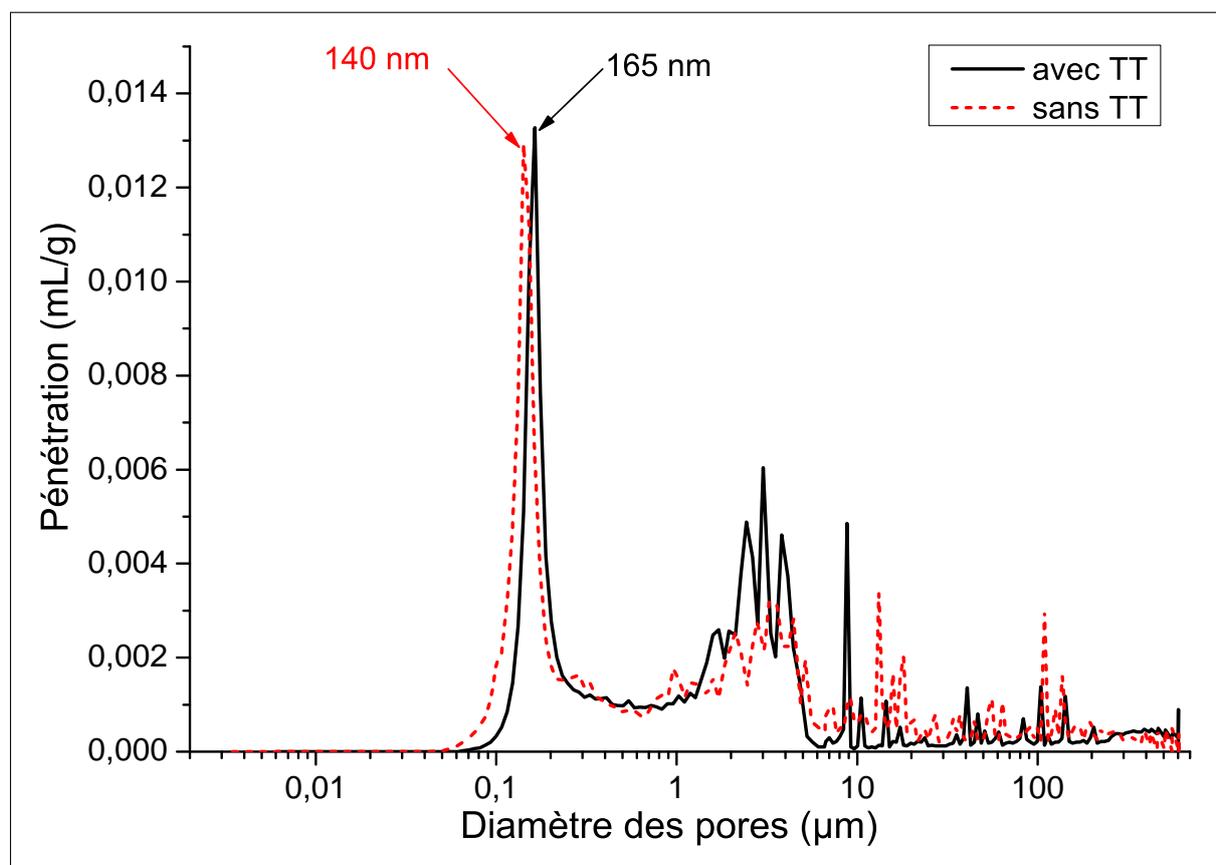


Figure 3.16 – Diagrammes de distribution de tailles des pores obtenus par porosimétrie au mercure dans des préformes Guipex<sup>®</sup> de 3 mm d'épaisseur imprégnées de poudre Luvomaxx N-991<sup>®</sup> par APS et ayant subi ou non un traitement thermique d'une heure à 1100°C sous vide secondaire dynamique

La configuration des préformes Guipex<sup>®</sup> est différente de celle des feutres RVG-2000<sup>®</sup> des matériaux d'étude de la RCVI avec notamment un confinement plus important des zones compactes de poudre après imprégnation. Les réarrangements de poudre peuvent donc être différents selon les préformes. Aucune étude sur l'ouverture de porosité n'a été faite en fonction des effets de la température ou du type de préforme. Cependant, les mesures par analyse d'image dans les zones les plus profondes des matériaux d'étude infiltrés d'un minimum de TiC indiquent une porosité résiduelle de l'ordre de 45-50%. La valeur la plus forte est en accord avec le réajustement de la porosité initiale moyenne obtenu par les relations 3.1 et 3.2. Il est donc probable que le même phénomène d'augmentation de la porosité de la poudre observé après un simple traitement thermique dans les préformes Guipex<sup>®</sup> ait également lieu dans les matériaux d'étude pendant la montée en température précédant la

RCVI. Deux valeurs du facteur de conversion volumique du carbone en carbure apparent ont donc été déterminées :  $R_v$  pour une porosité initiale  $\tau_{p,comp}$  de 33% et  $R'_v$  pour une porosité initiale  $\tau_p^{ini}$  de 50%.

### III.1 Effet de la température sur l'infiltration

Après 4 heures de RCVI, les préformes contiennent du carbure de titane jusqu'à une profondeur de  $\sim 250 \mu\text{m}$  pour des températures comprises entre 950 et 1050°C et seulement jusqu'à  $\sim 100 \mu\text{m}$  pour une température de 1100°C (figure 3.17). Dans la zone des 100 premiers micromètres, le taux maximum de TiC mesuré croît logiquement avec la température. Cependant dans chaque cas, ce maximum n'est pas obtenu en extrême surface. Selon la température, la zone la plus riche en TiC se situe entre 10 et 80  $\mu\text{m}$  sous la surface. Ce phénomène peut être dû à la bonne évacuation des gaz par convection forcée en périphérie de préforme.

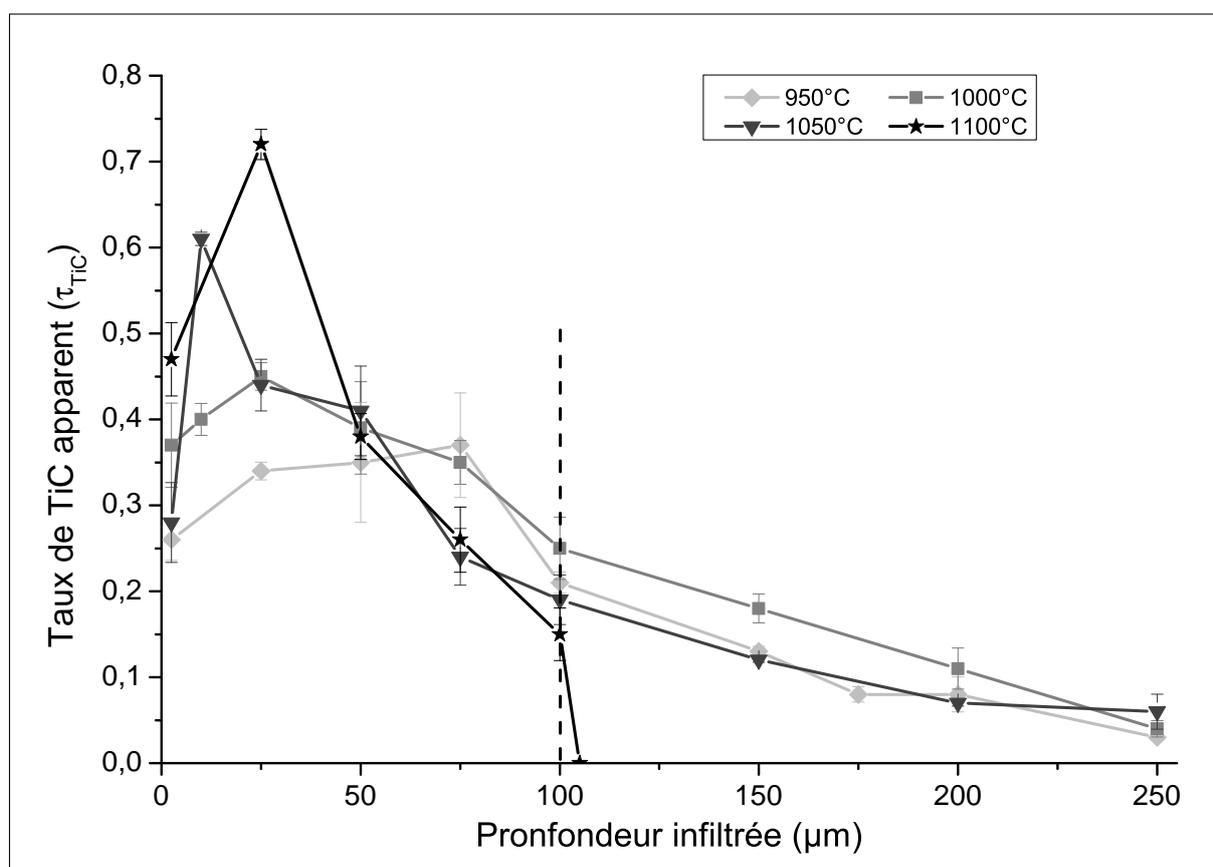


Figure 3.17 –  $\tau_{\text{TiC}}$  mesuré par analyse d'image dans les matériaux d'étude en fonction de la profondeur après 4 h de RCVI à différentes températures

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat :

- La poudre est initialement moins compacte à la surface.
- L'évacuation vers la périphérie d'HCl produit en profondeur (réaction 2.37) gêne la croissance de TiC en surface de préforme.
- Une meilleure évacuation du mélange gazeux par les échanges avec les gaz du réacteur permet un meilleur renouvellement du gaz qui reste riche en  $\text{TiCl}_4$  dans la zone la plus périphérique alors qu'au contraire le gaz s'enrichit en sous-produits gazeux tels que  $\text{TiCl}_3$  plus en profondeur par effet de confinement. Si l'on admet que  $\text{TiCl}_3$  est un intermédiaire de la réaction de RCVD, celle-ci est alors favorisée sous la surface.

- Les espèces carbonées présentes dans la phase gazeuse produite en profondeur dans la préforme de carbone à forte surface spécifique agissent sur le mécanisme de croissance en fonction de la profondeur pouvant favoriser une réaction gaz-gaz type CVD classique au détriment d'une réaction directe entre le carbone solide et le (sous-)chlorure de titane gazeux.

A 1050-1100°C, cette zone la plus riche en carbure avec des taux apparents supérieurs à 50% apparaît plus proche de la surface (~10-30 µm) qu'à 950-1000°C (~20-80 µm) où les taux maximums en carbure sont inférieurs. A 1050-1100°C, TiC paraît dense, il a comblé la porosité entre les particules de carbone qui ont été fortement consommées tandis qu'à 950-1000°C le matériau est constitué de particules de carbone plus grosses entourées individuellement d'une couche de TiC présentant une architecture de type cœur-coquille (figure 3.18). La fermeture rapide et complète de la porosité en périphérie de la préforme à 1100°C peut expliquer la faible pénétration de TiC dans la profondeur. Un front brutal marquant la frontière entre la zone infiltrée et la zone ne contenant pas de carbure est observé à ~100 µm de profondeur sur la figure 3.19.d. Dans la gamme 950-1050°C la vitesse moyenne d'avancement du front d'infiltration est de l'ordre de 60 µm/h.

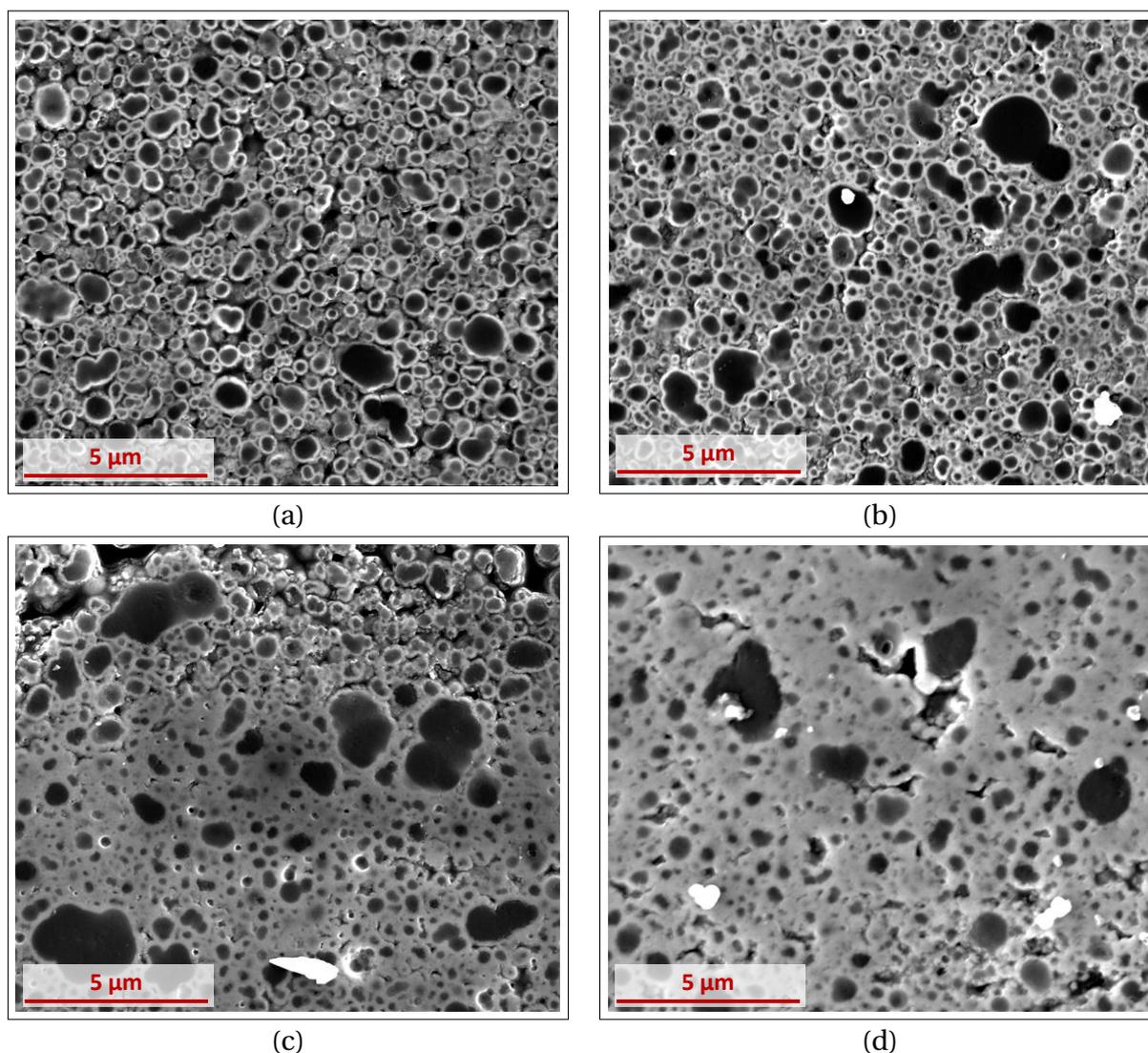


Figure 3.18 – Observations au MEB (BSE) des zones les plus riches en TiC des matériaux d'étude après 4h de RCVI à 950°C (a), 1000°C (b), 1050°C (c) et 1100°C (d)

Pour les échantillons réalisés à 950, 1000 et 1050°C et au-delà de 100 µm de profondeur, les taux apparents de TiC en fonction de la profondeur sont proches et décroissent progressivement jusqu'à 250 µm de profondeur avec des valeurs toutefois légèrement supérieures pour le matériau traité à 1000°C. Les transitions en profondeur entre zone non infiltrée et zone infiltrée sont plus progressives qu'à 1100°C et ce, d'autant plus que la température est basse (figure 3.19). Ainsi, l'effet RCVI recherché pour infiltrer en profondeur le matériau sans boucher prématurément la périphérie ne peut être atteint que si la température est inférieure à 1100°C. De telles températures ont donc été retenues pour étudier l'avancement de la RCVI en fonction du temps.

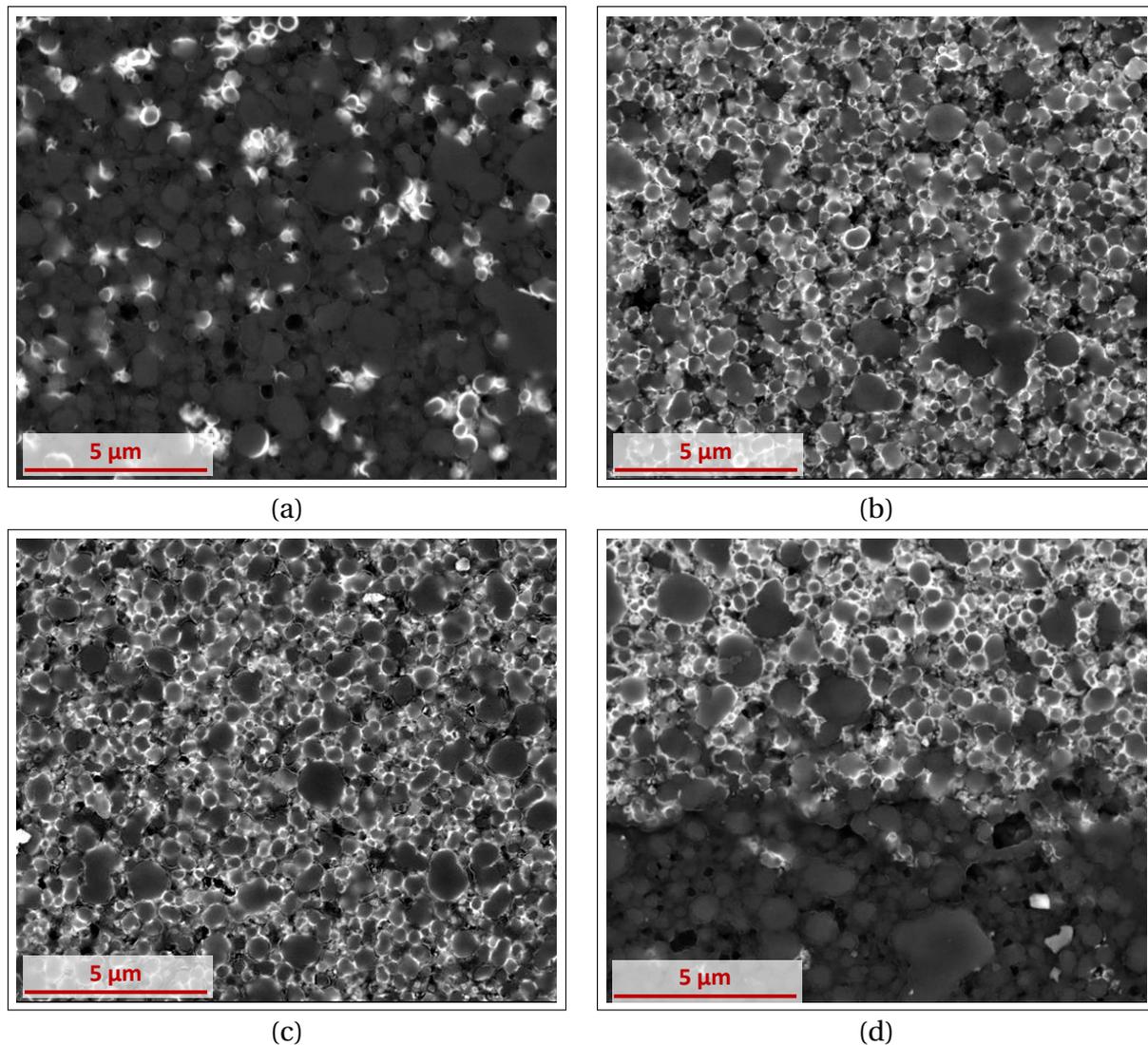


Figure 3.19 – Observations MEB (BSE) des zones les plus profondes contenant du TiC des matériaux d'étude après 4h de RCVI à 950°C-250 µm (a), 1000°C-250 µm (b), 1050°C-250 µm (c) et 1100°C-100 µm (d)

L'épaisseur moyenne des couches de carbures entourant les particules de carbone obtenues après 4 heures de RCVI à 950°C est de  $110 \pm 30$  nm. Cette épaisseur est de l'ordre de 4 fois supérieure au palier de croissance RCVD obtenu lors de l'étude des multicouches PyC/TiC. La nature de la poudre Luvomaxx N-991<sup>®</sup> est plus proche d'un PyC sans traitement thermique bien que son  $\text{FWHM}_D$  soit 50% supérieur à celui du PyC975 *sans TT* (chapitre 2, figure 2.15.b).

## III.2 Études spatio-temporelles de la RCVI

### III.2.1 RCVI à 950°C

A 950°C, lorsque la durée de RCVI augmente, non seulement le taux de TiC augmente avec la durée de RCVI, mais aussi la profondeur maximale d'infiltration. Dans toute la zone infiltrée, le taux de TiC tend vers un palier situé vers 0,4-0,5 (figure 3.20). Ce maximum est atteint plus vite en périphérie qu'en profondeur. Au final, le palier d'épaisseur maximum atteint est quasiment le même partout jusqu'à 500 µm de profondeur au bout de 30h de RCVI. Un dernier essai avec une durée totale augmentée à 36h semble montrer que l'homogénéisation de l'infiltration se poursuit plus encore en profondeur.

En traçant l'évolution de l'épaisseur moyenne apparente de la couche de TiC présente autour des particules en fonction du temps à différentes profondeurs (figure 3.21), on constate qu'à toutes les profondeurs d'infiltration, l'épaisseur de la couche de TiC tend vers un palier d'autant plus brutalement que la zone concernée est proche de la périphérie du matériau d'étude. Une augmentation plus progressive de la quantité de TiC déposée en fonction de la profondeur était attendue. Néanmoins, le palier d'épaisseur maximum est tout de même atteint moins rapidement qu'en surface, notamment grâce à un amorçage de la réaction de croissance de TiC plus important en fonction de la profondeur. L'effet d'auto-équilibre qui était initialement recherché entre cinétique ralentie en périphérie et accès des gaz se poursuivant en profondeur semble être atteint en RCVI à 950°C.

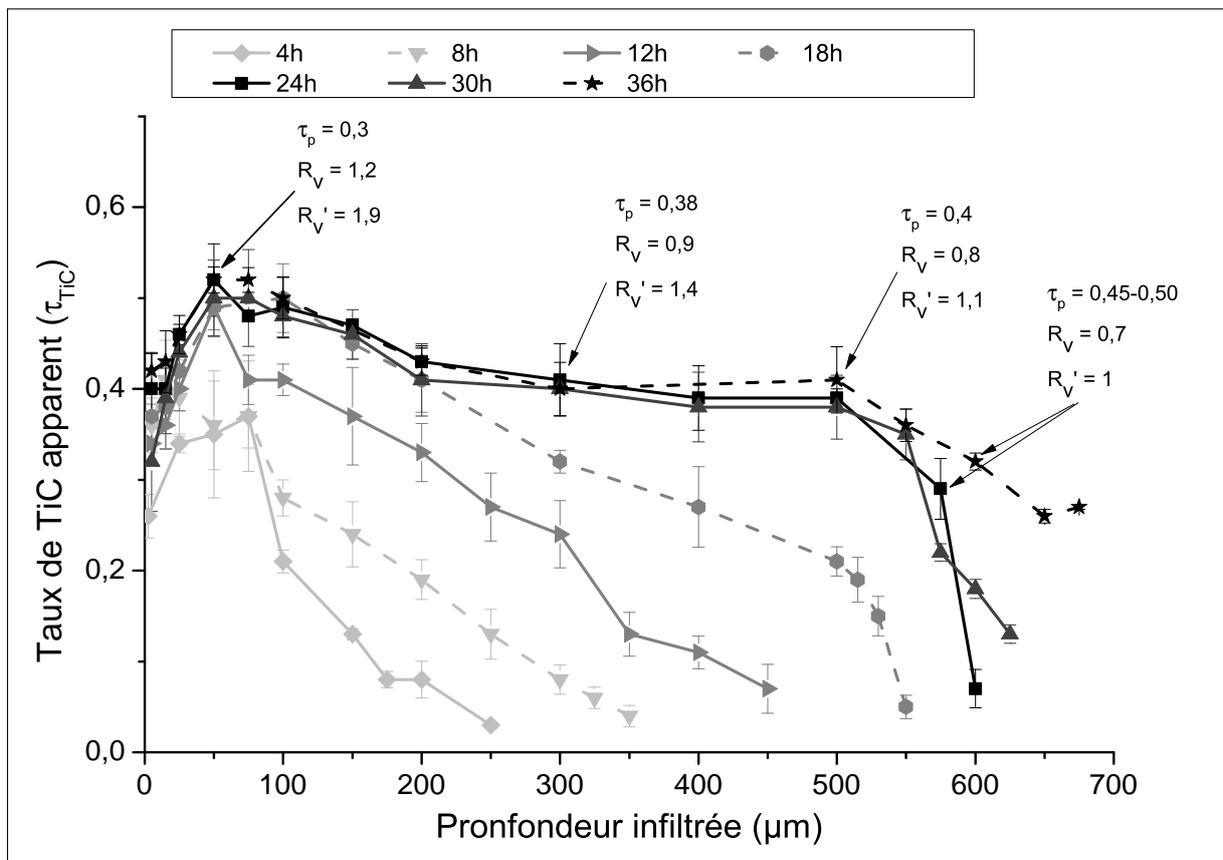


Figure 3.20 – Taux de TiC mesuré par analyse d'image dans les matériaux d'étude en fonction de la profondeur après différents temps de RCVI à 950°C. Les fractions volumiques de pores  $\tau_p$  mesurées par analyse d'image à différentes profondeurs et les facteurs de conversion volumique du carbone en carbure apparents calculés par rapport à une porosité initiale  $\tau_p^{ini} = \tau_{p,comp}$  de 33% ( $R_v$ ) ou  $\tau_p^{ini}$  de 50% ( $R'_v$ ) sont indiqués en certains points après les plus longues durées de RCVI

L'existence d'un palier rapidement atteint à 950°C avait été mise en évidence en RCVD dans les multicouches PyC/TiC. Cependant, l'épaisseur maximale obtenue était beaucoup plus faible : ~30 nm. L'épaisseur atteinte, ici de ~110-130 nm en RCVI à 950°C, est de l'ordre de celle atteinte en RCVD à 1000°C sur *PyC975 avec TT*. Le gaz réactif et le gaz contenant du carbone produit par l'effet de surconsommation de la poudre pourraient, du fait de leur confinement dans le matériau poreux, se recombinaient pour former TiC par un mécanisme local de CVD.

Ce phénomène expliquerait l'épaisseur de TiC plus importante que sur substrat plan, mais pas le palier atteint. Il est possible que la réaction de RCVD exothermique entraîne une légère augmentation de la température à l'intérieur du matériau où les phénomènes de transferts de chaleur par convection et rayonnement sont atténués. En plus du décalage d'épaisseur de TiC entre RCVD et RCVI, cette hypothèse pourrait aussi expliquer les zones périphériques moins riches en TiC vues précédemment où la température serait moins élevée du fait des transferts de chaleurs facilités avec le milieu extérieur.

A partir de la [figure 3.21](#), il est possible de décrire de façon détaillée l'évolution du processus en le découpant en 3 périodes :

1. En périphérie du matériau, la croissance est très rapide. En 4 h, l'épaisseur de la couche de TiC s'élève à 90% de la valeur obtenue après 36 heures de RCVI. Pour une profondeur intermédiaire, aux alentours de 150 µm, l'épaisseur s'élève en 4 h à seulement 55% de sa valeur finale tandis que durant cette période aucune trace de TiC n'est observée à des profondeurs plus importantes. Entre 4 et 8 heures, les zones périphériques évoluent peu. Durant cette période la vitesse d'avance du front d'infiltration est élevée ( $\approx 60 \mu\text{m/h}$ ).
2. Durant les périodes d'infiltration situées entre 8 heures et 18 heures, l'épaisseur dans la zone de profondeur intermédiaire atteint environ 70% de l'épaisseur maximale. TiC apparaît brusquement autour des particules dans les zones plus profondes, aux alentours de 300 µm de profondeur, d'abord avec une épaisseur égale à 55% de l'épaisseur maximale puis 70% après 18 heures. La vitesse d'avancée du front d'infiltration est divisée par 3 ( $\approx 20 \mu\text{m/h}$ ).
3. Entre 18 et 36 heures d'infiltration, l'épaisseur des couches de TiC augmente progressivement dans les zones où celui-ci était déjà présent jusqu'à l'épaisseur maximale. C'est durant cette période que TiC apparaît puis croît dans la zone située aux alentours de 500 µm de profondeur. La vitesse d'avance du front d'infiltration est encore diminuée ( $\approx 8 \mu\text{m/h}$ ).

La perte de réactivité de la phase gazeuse se produit principalement par deux phénomènes physico-chimiques. Le premier concerne la consommation progressive des espèces réactives présentes dans la phase gazeuse lors de son cheminement au sein du réseau de porosité. Ce phénomène se produit de manière intense lors de l'amorçage de la réaction de formation des couches de TiC et diminue progressivement par le ralentissement local de la cinétique de croissance des couches. Le second concerne les phénomènes de transport des espèces réactives depuis la surface de la préforme vers les zones de réaction. Ce phénomène est accentué par l'évolution des zones infiltrées dans lesquelles les molécules actives doivent diffuser. Le changement de morphologie (tortuosité, porosité local et conformation des pores) joue de manière prépondérante sur ce phénomène de transport. Un troisième phénomène éventuel de maturation de la phase gazeuse peut se produire durant le transport de celle-ci.

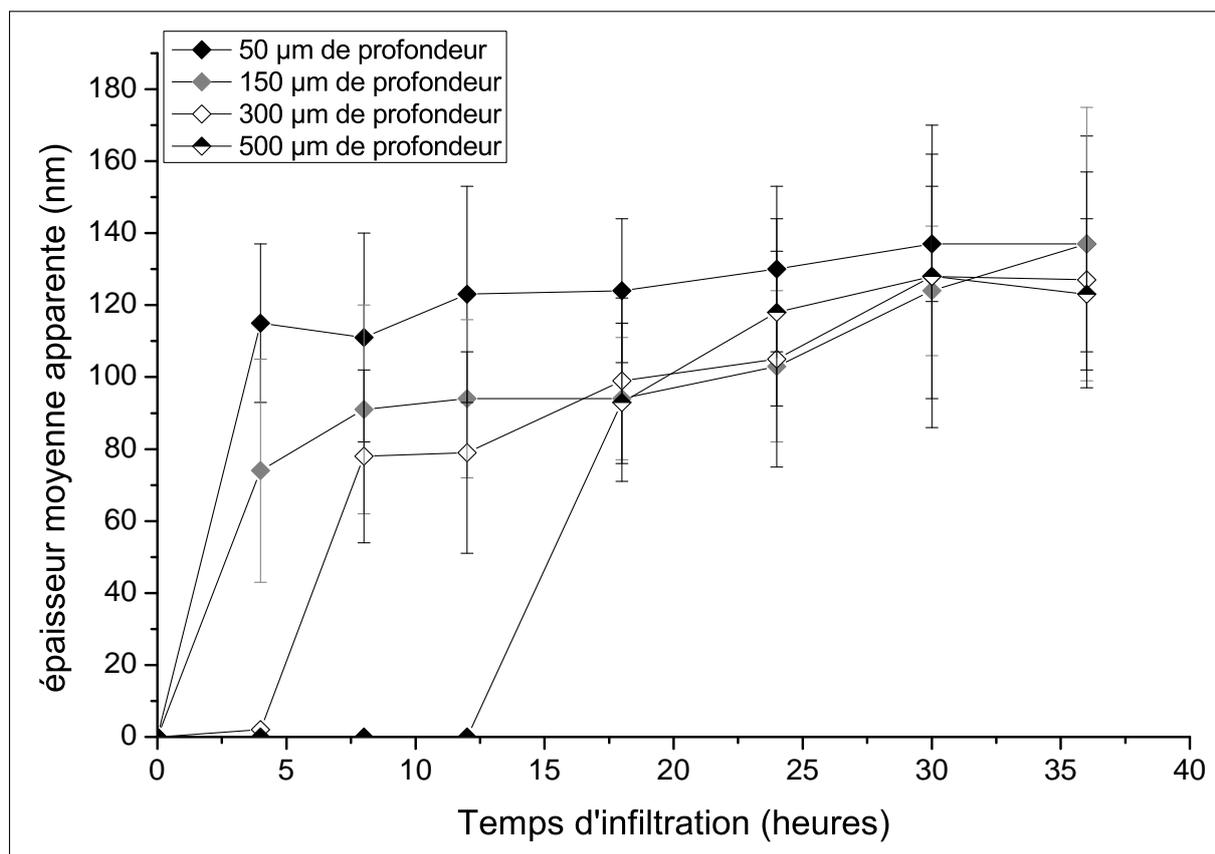


Figure 3.21 – Épaisseur de la couche de TiC autour des particules de carbone mesurée au MEB en fonction du temps de RCVI à 950°C et de la profondeur d'observation

Durant la première période, la faible augmentation de la teneur dans les zones périphériques entre 4 et 8 heures de RCVI indique que le mélange gazeux n'est plus assez réactif dans ces zones. Il s'agit d'un phénomène de compétition entre perte de réactivité et maturation de la phase gazeuse. Le transport assez rapide des espèces vers les zones sous-jacentes de faible teneur en TiC (ou vierge de conversion) ne permet pas aux molécules réactives de suffisamment se former dans ces zones périphériques.

Durant la deuxième période, l'apparition de zones assez riches en TiC (30-40%) entre 100 et 200 µm de profondeur semble ralentir suffisamment la diffusion des espèces gazeuses pour que des molécules actives puissent se former dans les zones périphériques. Une fois la teneur en TiC assez haute, malgré une diffusion rendue difficile, l'activation de la phase gazeuse ne permet cependant plus l'amélioration des zones périphériques.

Après 18 heures, la maturation nécessaire de la phase gazeuse pour perpétuer la réaction n'est pas assez efficace jusqu'à 250 µm de profondeur. La consommation faible des espèces réactives par les réactions locales ne permet pas une trop forte diminution de la réactivité de la phase gazeuse. Ainsi il se produit une perte de réactivité par les phénomènes de transport puisque les teneurs en TiC n'atteignent pas leurs valeurs maximales d'environ 50% dans les zones périphériques. Il est donc nécessaire à la phase gazeuse de diffuser au travers de plus de 250 µm de zones poreuses afin d'être assez mature pour perpétuer la réaction. Cette maturation est aussi combinée à un seuil de réactivité nécessaire inférieure en raison de la plus faible teneur en TiC (10-30%) dans ces zones. Elle permet l'amélioration des zones situées entre 250 et 500 µm de profondeur.

Les facteurs de conversion volumique du carbone en carbure  $R_v$  et  $R'_v$  reportés sur la [figure 3.20](#), pour les plus longues durées, sont faibles. Les valeurs de  $R'_v$ , inférieures au minimum théorique  $R_{v,th}^{min}$ , indiquent que le phénomène de "surconsommation" du carbone ne se transformant pas seulement en carbure de titane mais aussi en sous-produits gazeux a lieu, comme en RCVD. Les valeurs des facteurs de conversion volumique apparents mesurés, après différentes durées de RCVI et à des profondeurs intermédiaires situées à 50-150  $\mu\text{m}$ , montrent peu d'évolution et sont faibles (aux alentours de 1,4) pour les zones les plus profondes (100-150  $\mu\text{m}$ ).

En périphérie les valeurs de  $R'_v$  sont 30% supérieures. Ainsi, si l'infiltration est homogène en profondeur, la conversion du carbone en carbure n'est pas suffisamment efficace pour combler la porosité qui reste très importante. Les particules de type cœur-coquille C-TiC semblent globalement peu liées quelle que soit la profondeur d'observation ([figure 3.22](#)). Des observations à plus fort grandissement montrent en effet que si des points de contacts avec formation de liaisons entre les couches de TiC commencent à apparaître vers la périphérie du matériau d'étude entre 4 h et 36h de RCVI ([figure 3.23.a et b](#)), ils sont quasiment inexistant à 300  $\mu\text{m}$  de profondeur ([figure 3.23.c et d](#)).

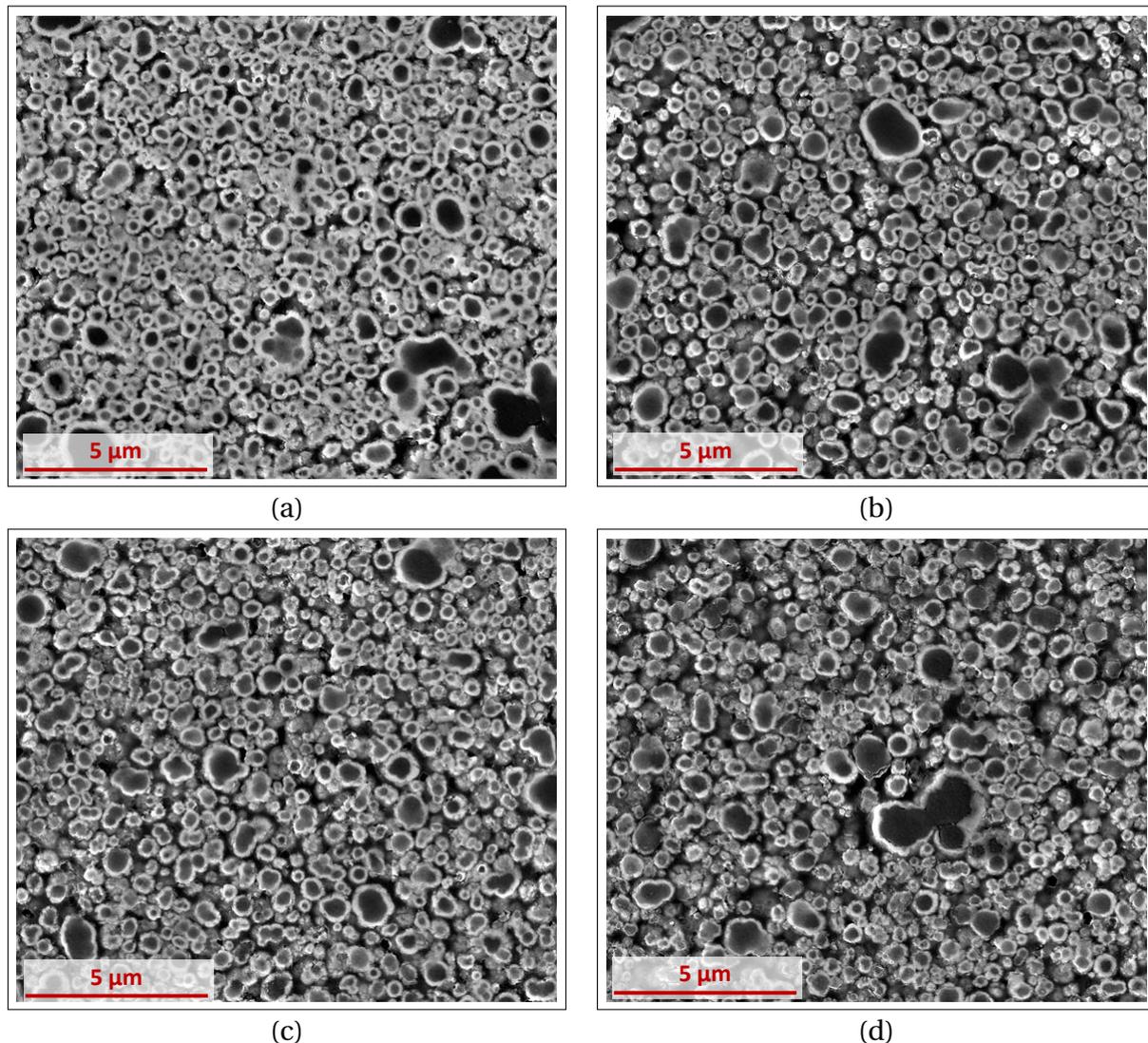


Figure 3.22 – Observations MEB (BSE) des matériaux d'étude après 30 (b et c) ou 36h (a et d) de RCVI à 950°C à 50  $\mu\text{m}$  (a), 300  $\mu\text{m}$  (b), 500  $\mu\text{m}$  (c) et 600  $\mu\text{m}$  (d) de profondeur

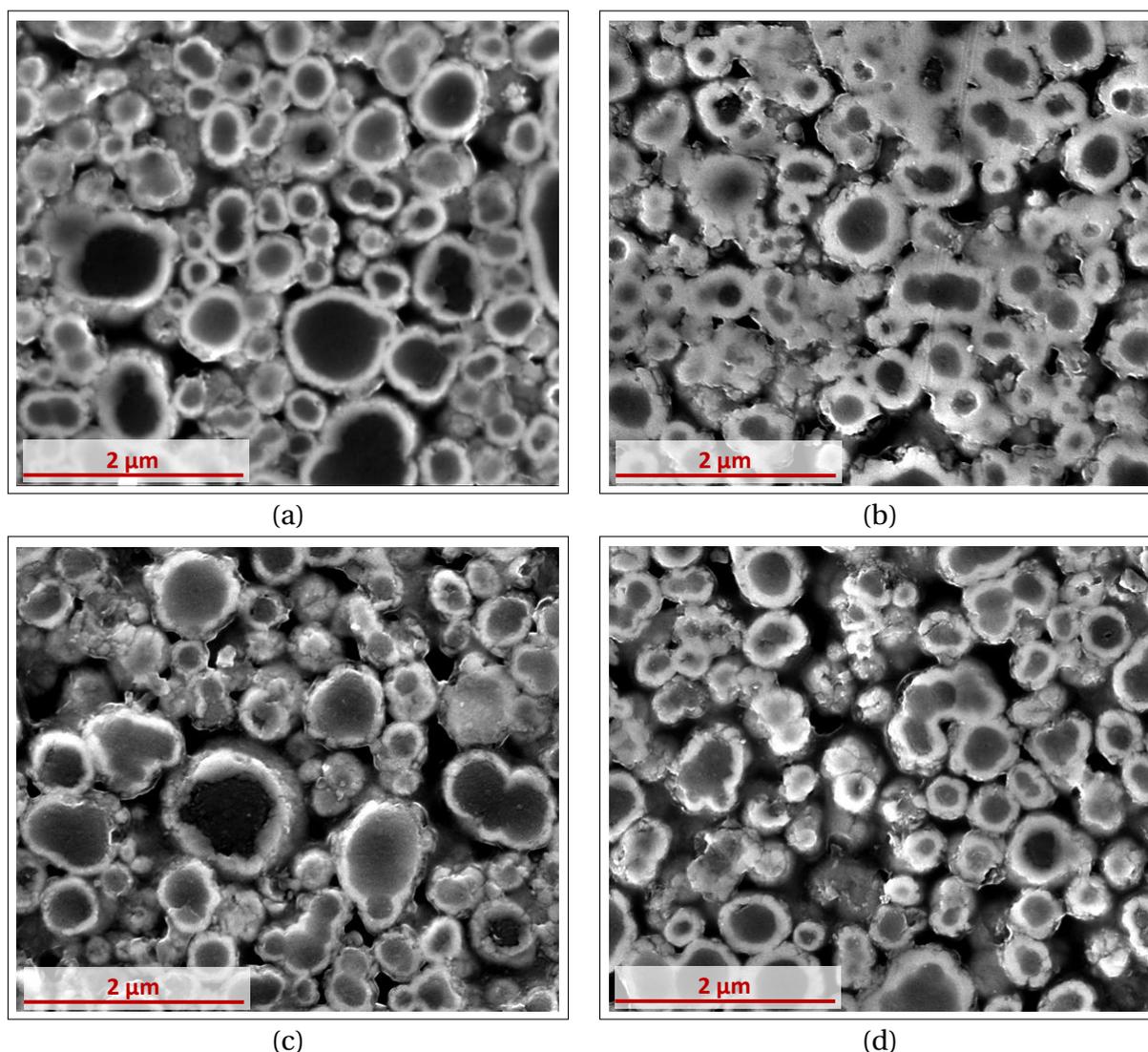


Figure 3.23 – Observations MEB (BSE) des matériaux d'étude après RCVI à 950°C à 50 μm de profondeur après 4h (a) et 36h (b) et à 300 μm de profondeur après 18h (c) et 30 h (d)

### III.2.2 RCVI à 1050°C

A 1050°C lorsque la durée de RCVI augmente, si la profondeur maximale d'infiltration augmente peu, le taux de TiC augmente par contre de 0,2 à 0,4, à la profondeur intermédiaire de ~100 μm, entre 8 h et 16 h de RCVI (figure 3.24).  $\tau_{\text{TiC}}$  ne semble plus évoluer au-delà de 16h. Ainsi, alors que la zone la plus riche en TiC située vers la périphérie du matériau paraissait déjà très dense après 4h de RCVI (figures 3.18.c et 3.25.a), la très faible porosité de celle-ci n'a pas complètement empêché la RCVI de se poursuivre plus en profondeur jusqu'à un temps de 16h.

Il semble donc que le passage des gaz ait été encore possible en quantité suffisante pendant cette durée pour perpétuer la réaction dans les zones moins converties. La zone dense a d'ailleurs elle-même évolué puisque la consommation du carbone entraîne entre 4h et plus de 16h de RCVI, une augmentation de  $\tau_{\text{TiC}}$  de 0,6 à 0,8-0,9 et se traduit visuellement par la diminution du nombre et de la taille des particules restantes (figure 3.25). Cette évolution peut également s'expliquer par une diffusion en phase solide au sein des couches de TiC enrobant et liant les particules de carbone résiduel et venant perpétuer la réaction au proche de cette zone "dense".

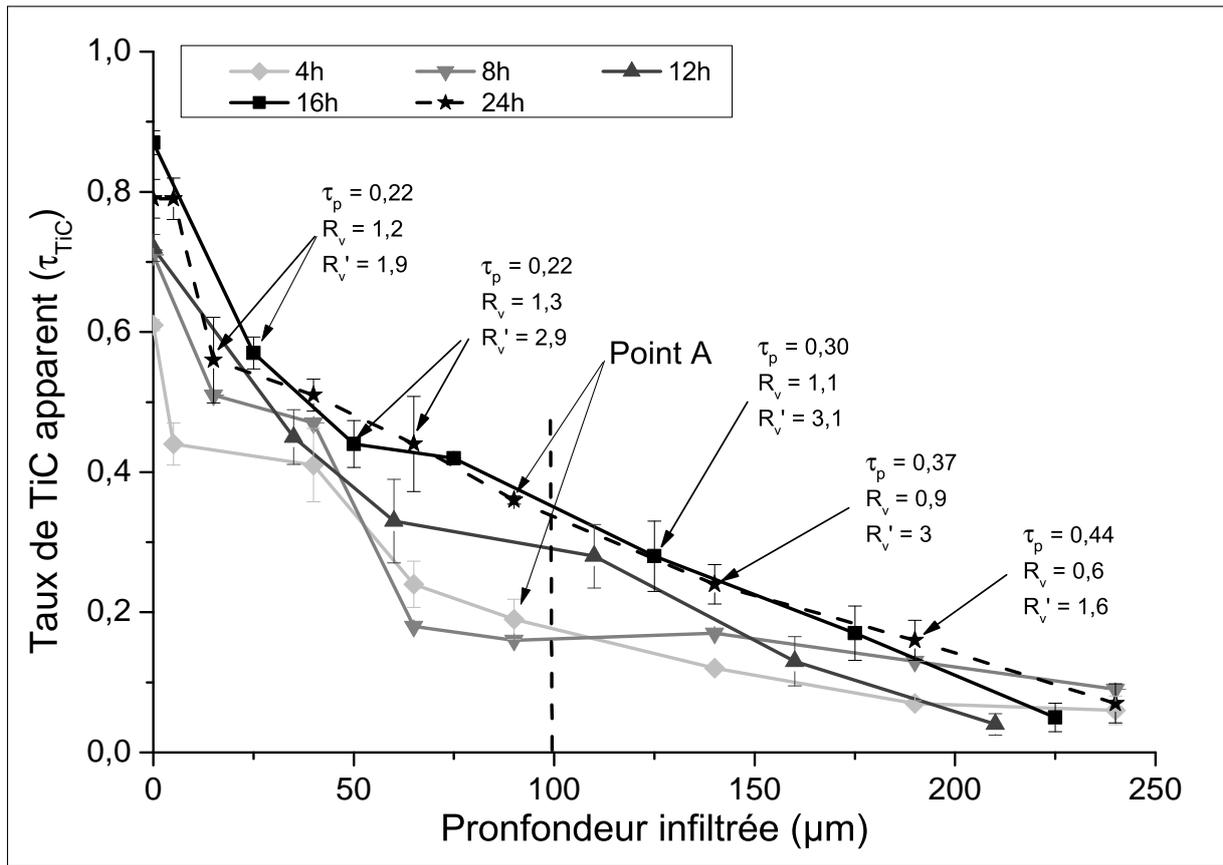


Figure 3.24 –  $\tau_{TiC}$  mesuré par analyse d'image dans les matériaux d'étude en fonction de la profondeur après différents temps de RCVI à 1050°C. (L'origine de l'échelle des profondeurs est la zone la plus riche en TiC.). Les fractions volumiques de pores  $\tau_p$  mesurées par analyse d'image à différentes profondeurs et les facteurs de conversion volumique du carbone en carbure apparents calculés par rapport à une porosité initiale  $\tau_p^{ini} = \tau_{p,comp}$  de 33% ( $R_v$ ) ou  $\tau_p^{ini}$  de 50% ( $R'_v$ ) sont indiqués en certains points après pour les plus longues durées de RCVI

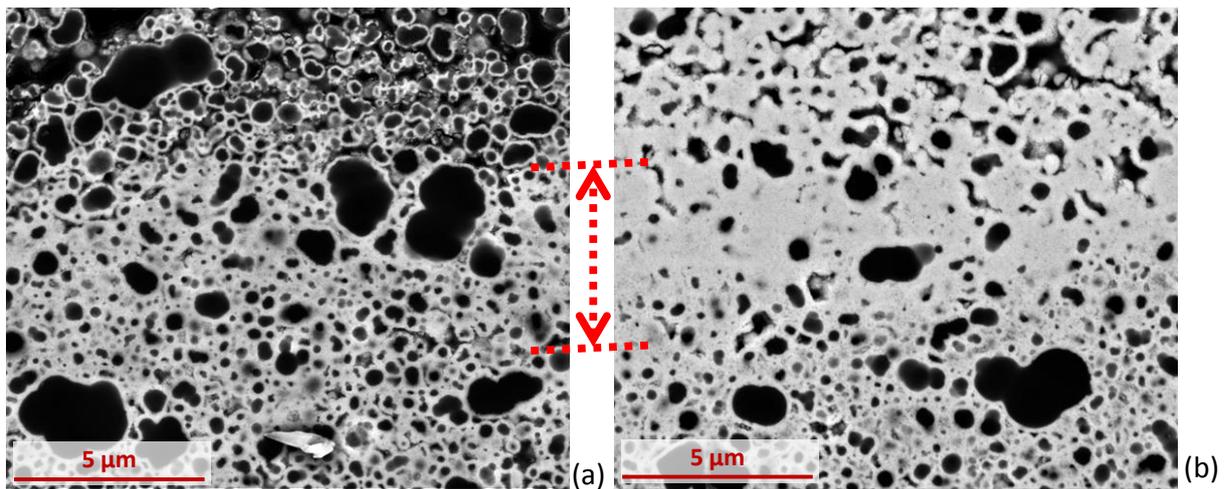


Figure 3.25 – Observations MEB (BSE) des zones périphériques les plus riches en TiC des matériaux d'étude après 4 h (a) et 24 h (b) de RCVI à 1050°C

Les valeurs de  $R_v$  obtenues pour les durées de RCVI les plus longues ont été reportées à la figure 3.24. Comme en RCVD sur substrats de PyC, elles sont nettement inférieures à la valeur théorique minimum  $R_{v,th}^{min}$ , ce qui traduirait également une "surconsommation" du carbone. Cependant, la valeur de porosité initiale réajustée,  $\tau_p^{ini} = 0,50$ , donne des valeurs  $R'_v$  supérieures ou égales à la valeur  $R_{v,th}^{min}$ . Ceci indiquerait qu'il n'y a pas globalement de

"surconsommation" avec perte de carbone par la phase gazeuse et que TiC peut être sous-stœchiométrique.

L'amélioration de la teneur en TiC ( $\Delta\tau_{TiC} = 0,1-0,2$ ) dans les zones sous-jacentes à la zone la plus dense se fait obligatoirement par le passage d'espèces contenant du titane au sein de celle-ci. La morphologie dense des zones dans lesquelles le mélange gazeux diffuse permet une meilleure maturation de la phase gazeuse, par l'allongement du chemin de diffusion et donc du temps de séjour effectif, provoquant une reprise de croissance. Les facteurs de conversion volumique apparents  $R'_v$  de l'ordre de 2 à 3 dans ces zones indiquent que ces espèces titanées peuvent réagir préférentiellement avec le carbone contenu dans  $TiC_x$  plutôt que de perpétuer la consommation des particules de carbone.

Les valeurs de  $\tau_C$  dans les zones représentatives du point A (figure 3.24) sont similaires et égales à 0,36 pour 4 heures (figure 3.26.a) et 24 heures (figure 3.26.b) de RCVI. Ces valeurs ont été obtenues sur des clichés à moins fort grandissement afin d'obtenir des valeurs plus représentatives. Dans cette zone, l'évolution maximale de la teneur en TiC ( $\Delta\tau_{TiC} \approx 0,2$ ) est observée et correspond à une augmentation du facteur de conversion volumique  $R'_v$  de 1,6 à 2,6. Il peut donc se produire un comblement de porosité par la croissance de TiC non associée à une consommation supplémentaire du carbone des particules.

La valeur initialement faible du facteur de conversion volumique indique cependant que la formation de ces zones faiblement riches en TiC se fait par une réaction de conversion pour laquelle le carbone est fortement évacué par la phase gazeuse. Les espèces carbonées présentes dans la phase gazeuse pourraient diffuser vers les zones périphériques et se recombinaient avec les espèces titanées présentes dans le mélange gazeux pour former ces zones denses. Ce carbone peut aussi éventuellement réagir avec les espèces titanées diffusant au travers de la zone "dense" pour combler la porosité sans perpétuer la consommation des particules de carbone.

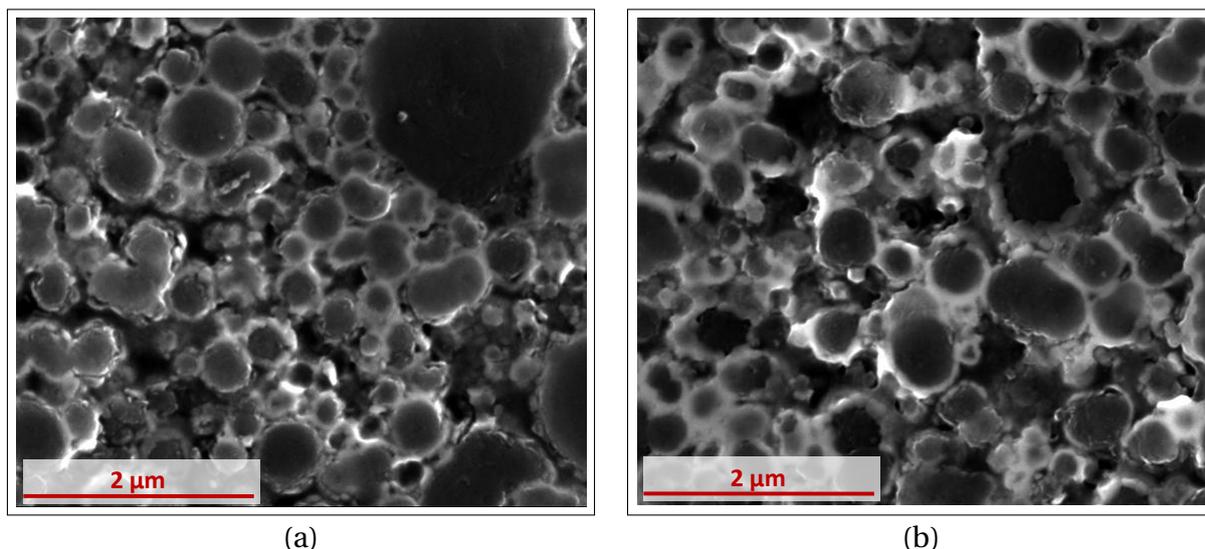


Figure 3.26 – Observations au MEB (SE) des matériaux d'étude après 4 heures (a) et 24 heures de RCVI à 1050°C à 90 µm de profondeur correspondant au point A

Après 16h de RCVI, plus la profondeur est importante plus les morphologies de type cœur-coquille sont observables en raison de la porosité qui est de moins en moins comblée par TiC (figure 3.27). Un agrandissement de la zone la plus profonde permet néanmoins d'observer des coalescences entre les couches de TiC entourant les particules de carbone

(figure 3.28). Ces pontages sont indispensables pour donner au matériau final une bonne tenue mécanique mais ils peuvent aussi permettre au carbone de diffuser en phase solide dans la continuité du réseau de TiC pour assurer la consolidation du matériau lors de la RCVI.

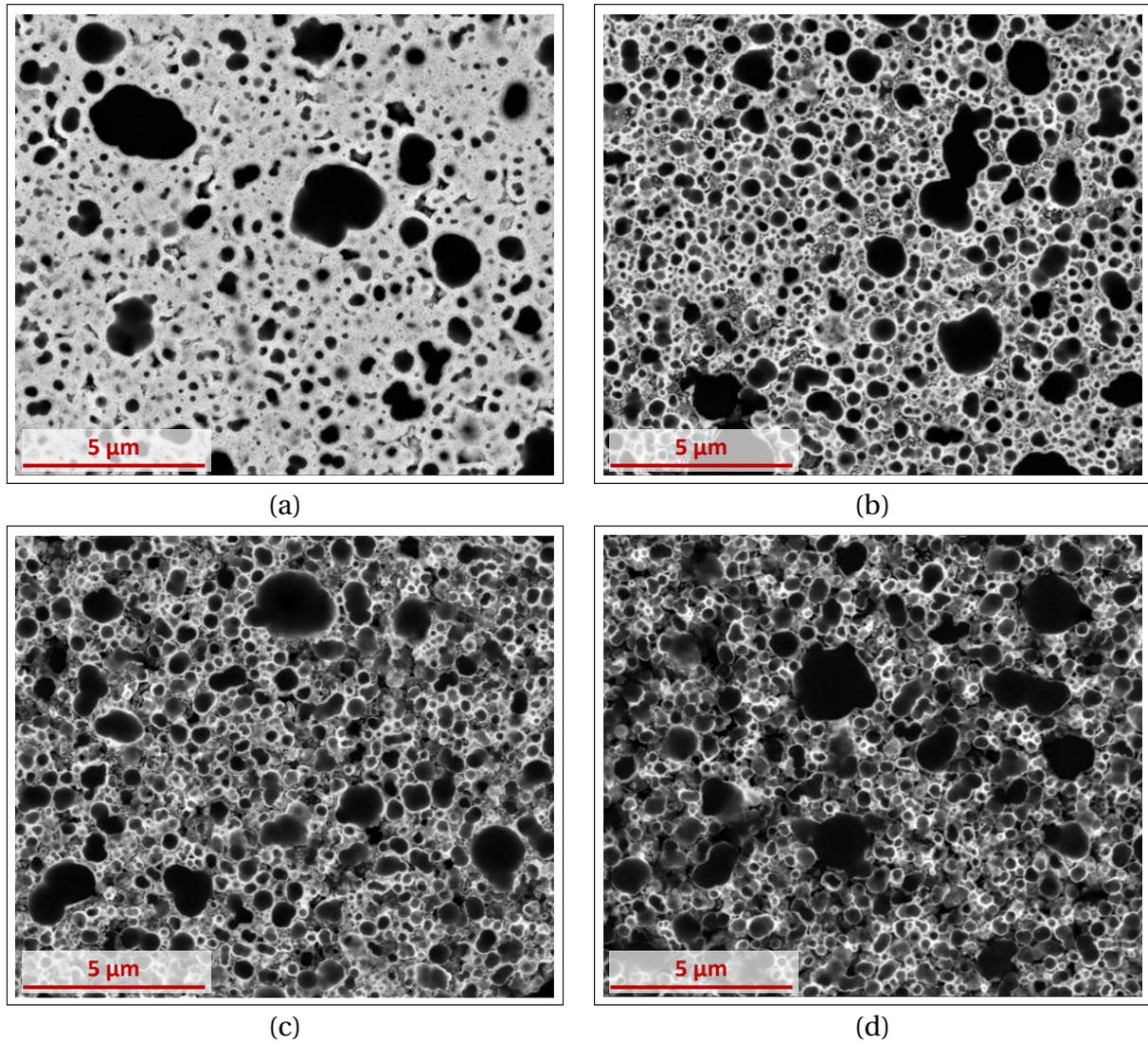


Figure 3.27 – Observations MEB (BSE) des matériaux d'étude après 16h de RCVI à 1050°C à 25 μm (a), 50 μm (b), 125 μm (c) et 175 μm (d) de profondeur

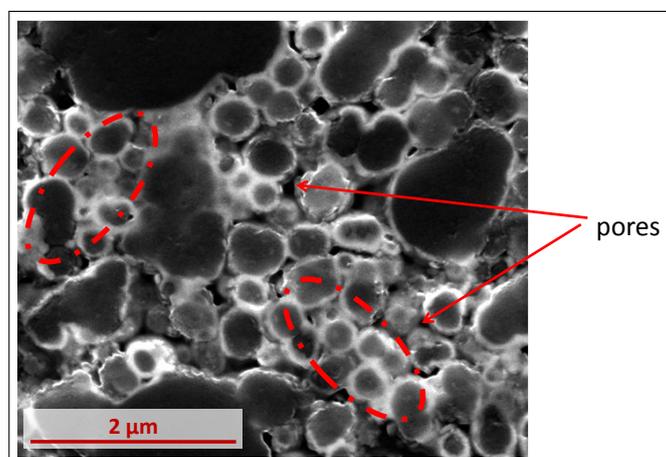


Figure 3.28 – Observation MEB (BSE) du matériau d'étude après 16 h de RCVI à 1050°C à 175 μm de profondeur

### III.2.3 Comparaison entre RCVI à 950°C et RCVI à 1050°C

A taux de TiC apparents identiques, les morphologies des matériaux après RCVI à 950°C et 1050°C sont différentes (figure 3.29). A 950°C, les structures des particules de type cœur-coquille se distinguent très nettement comme si le matériau était simplement constitué d'une poudre où les particules de carbone auraient été enrobées de TiC avant d'être compactées. Alors que les couches de TiC paraissent plus épaisses que celles obtenues par la RCVI à 1050°C, il n'y a que de simples points de contact entre les "coquilles" de TiC. A 1050°C, la phase TiC enrobant les particules de carbone forme une matrice bien plus continue. Ces observations traduisent les différences de  $R_v$ , mesurés aux deux températures, avec une consommation moins importante des particules de carbone lors de la croissance de TiC à 1050°C. Cette consommation inférieure permet de diminuer la distance entre les particules enrobées. A 950°C, il y a une augmentation de l'épaisseur de la couche de TiC mais quasiment pas de la taille de la particule enrobée en raison du phénomène de "surconsommation" du carbone.

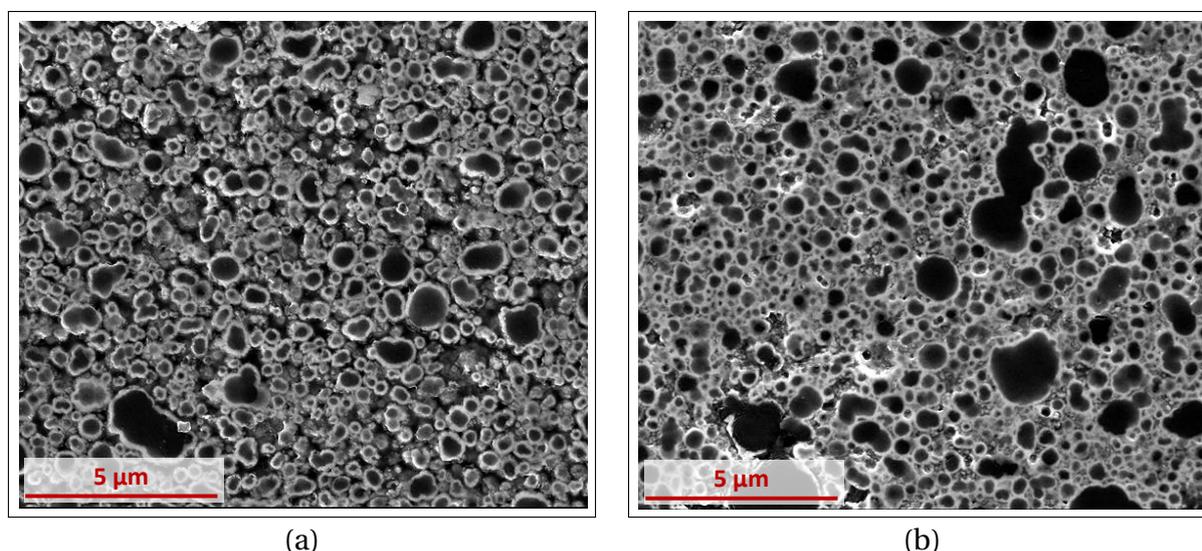


Figure 3.29 – Observations au MEB (BSE) à 75 µm de profondeur des matériaux d'étude avec un taux de TiC de 40% après 12 h de RCVI à 950°C ( $\tau_p = 38\%$ ) (a) et 16 h de RCVI à 1050°C ( $\tau_p = 23\%$ ) (b)

Ce phénomène de surconsommation du carbone a été constaté en RCVD quelles que soient les températures. Ici en RCVI, s'il a bien lieu à 950°C, ce n'est plus le cas à 1050°C lors de longues durées. Il est possible que, sous l'effet combiné du confinement et de la température élevée, les sous-produits gazeux contenant du carbone, issus de l'attaque des particules, réagissent dans la porosité avec les précurseurs du titane pour former du TiC supplémentaire. L'augmentation de l'efficacité de la conversion volumique de carbone en carbure favorise la formation d'une zone dense vers la périphérie qui bouche plus rapidement l'accès des gaz réactifs vers le cœur de la préforme. A 950°C, la température serait trop faible pour permettre cette réaction de ces sous-produits gazeux carbonés qui sont alors évacués sans réagir hors de la préforme, puis vers la sortie du réacteur comme en RCVD. Si cela permet de mieux infiltrer en profondeur et de façon homogène, le facteur de conversion volumique du carbone en carbure est insuffisant pour bien densifier le matériau. Les différences de comportement aux deux températures sont schématisées à la figure 3.30.

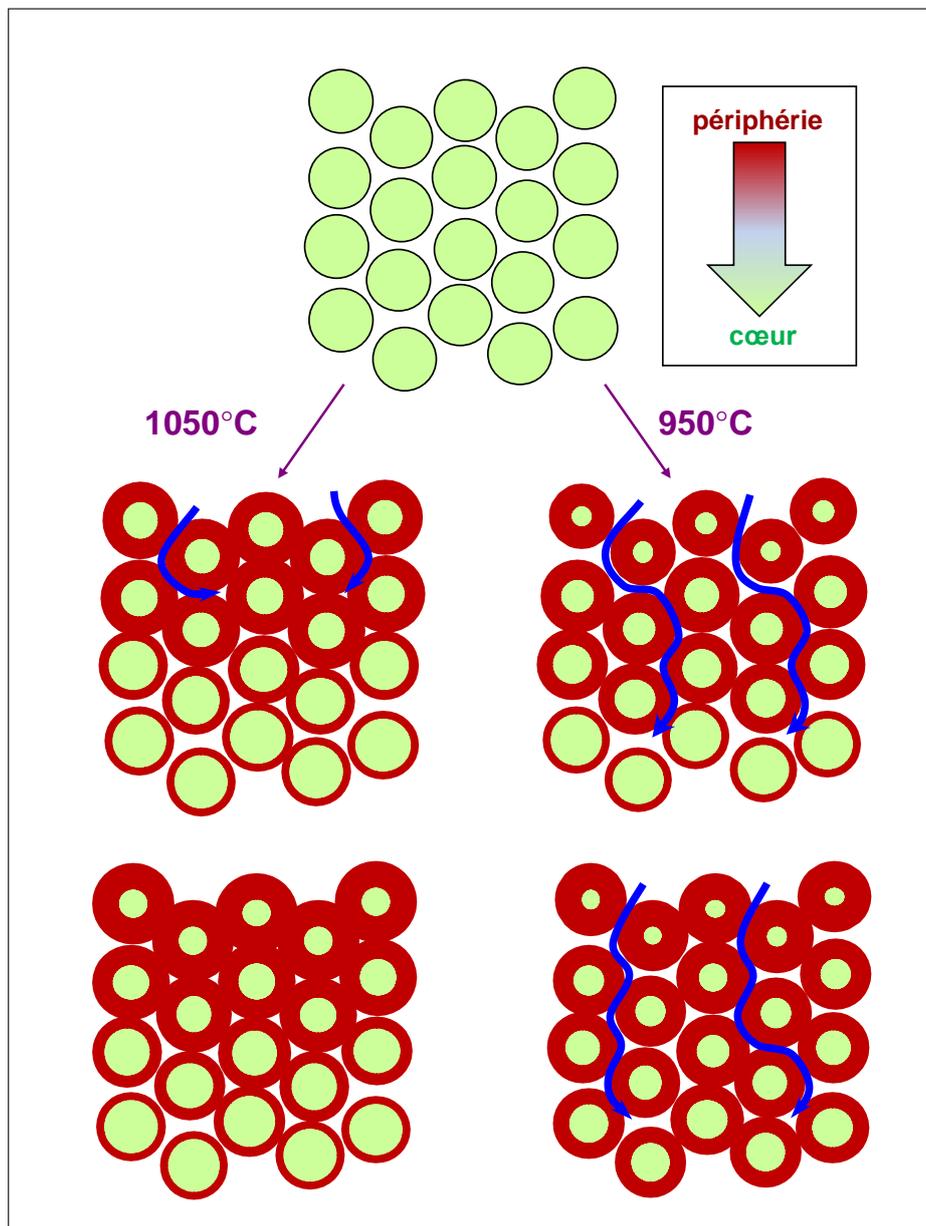


Figure 3.30 – Schémas de l'évolution de la poudre de carbone en RCVI à 1050°C et 950°C

### III.2.4 RCVI à paliers de température croissants

Une étude spatio-temporelle de la RCVI a été menée sur les matériaux d'étude avec augmentation de la température par paliers au cours du temps. Le but est de combiner la bonne homogénéité d'infiltration en profondeur obtenue à basse température avec la bonne densification par pontage des particules cœur-coquille et le bon comblement de la porosité obtenus à plus haute température.

Un premier palier de 16h à 950°C a permis d'obtenir une infiltration profonde de carbure ( $\sim 500 \mu\text{m}$ ) avec un gradient de taux de TiC limité entre le cœur et la périphérie et un taux de TiC maximum de 0,5 (figure 3.31). Ce résultat est en accord avec celui obtenu précédemment dans l'étude de l'infiltration à 950°C. Les paliers de température suivants ont été divisés en séries de 6 heures afin d'avoir un aperçu intermédiaire de l'évolution de l'infiltration. A 1000°C, il y a augmentation à la fois de la profondeur d'infiltration ( $\approx 8 \mu\text{m/h}$ ) et de la teneur générale en TiC. L'avance du front d'infiltration est similaire à celle obtenue durant la troisième période

de RCVI à 950°C. Enfin à 1050°C, une augmentation du taux de TiC est encore observée en périphérie du matériau d'étude, de 25 à 100 µm de profondeur.

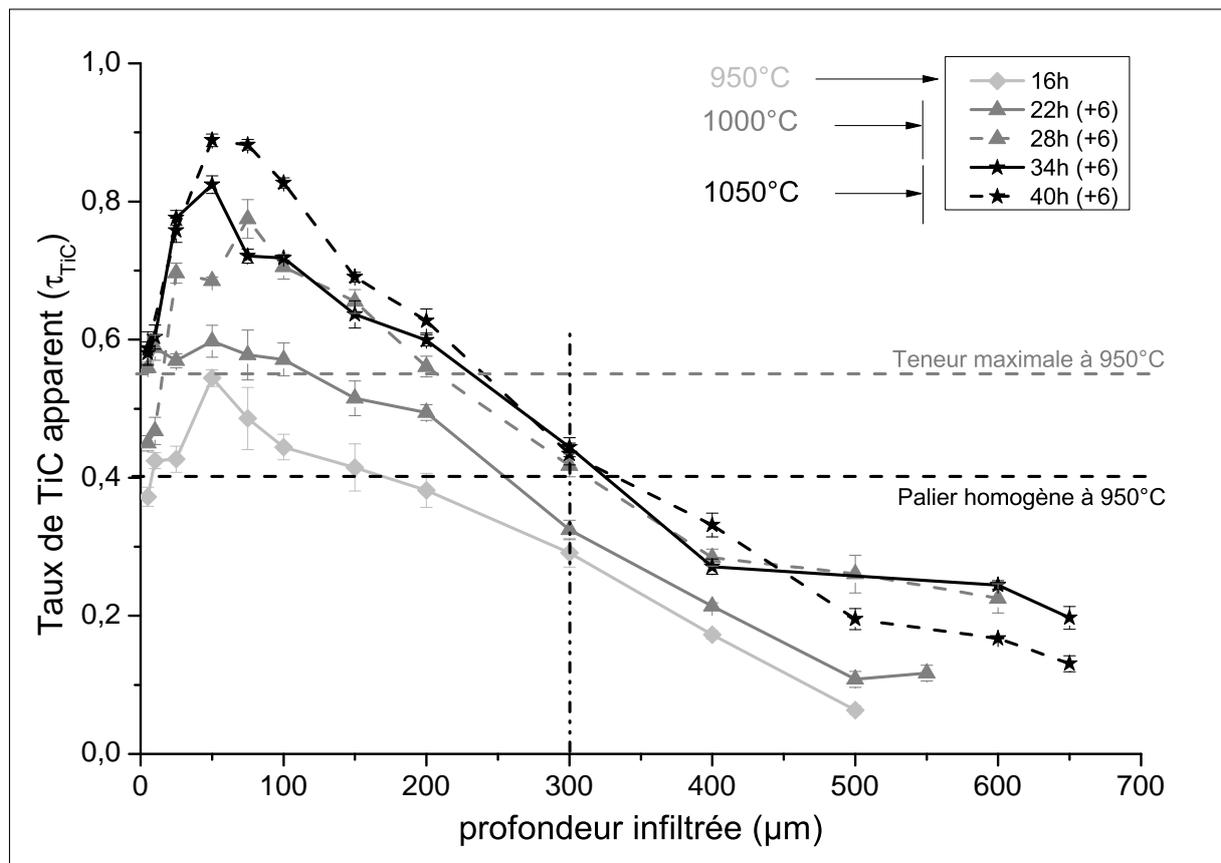


Figure 3.31 –  $\tau_{TiC}$  mesuré par analyse d'image dans les matériaux d'étude en fonction de la profondeur après RCVI avec température augmentant par paliers de 950°C à 1050°C

Les observations MEB montrent que le matériau est bien densifié jusqu'à une profondeur de 200-300 µm (figure 3.32). La matrice de TiC présente une bonne continuité avec une porosité de seulement 3% dans la zone la plus dense et de 18% à 200 µm de profondeur. A cette profondeur, l'utilisation d'une température unique de 950°C aboutissait à  $\tau_p$  supérieur à 30%. Dans cette zone, le bon comblement de la porosité initiale est en accord avec un facteur de conversion volumique  $R'_v \approx 2,2$  proche de la valeur minimale théorique  $R_{v,th}^{min}$  traduisant le bon rendement de conversion du carbone en carbure.

Les fractions de pores et les facteurs de conversion volumiques ont été mesurés à différentes profondeurs après les différents paliers (figure 3.33). En périphérie,  $R'_v$  atteint quasiment sa valeur maximale dès le premier palier, tandis que plus en profondeur, il augmente progressivement avec le temps et la température. En profondeur, le carbone a ainsi de plus en plus tendance à se convertir en carbure plutôt qu'à s'évacuer vers la périphérie et au dehors de la préforme contrairement à une RCVI à température constante basse de 950°C ( $R'_v \approx 1,4$  entre 150 et 300 µm de profondeur après 36h à 950°C).

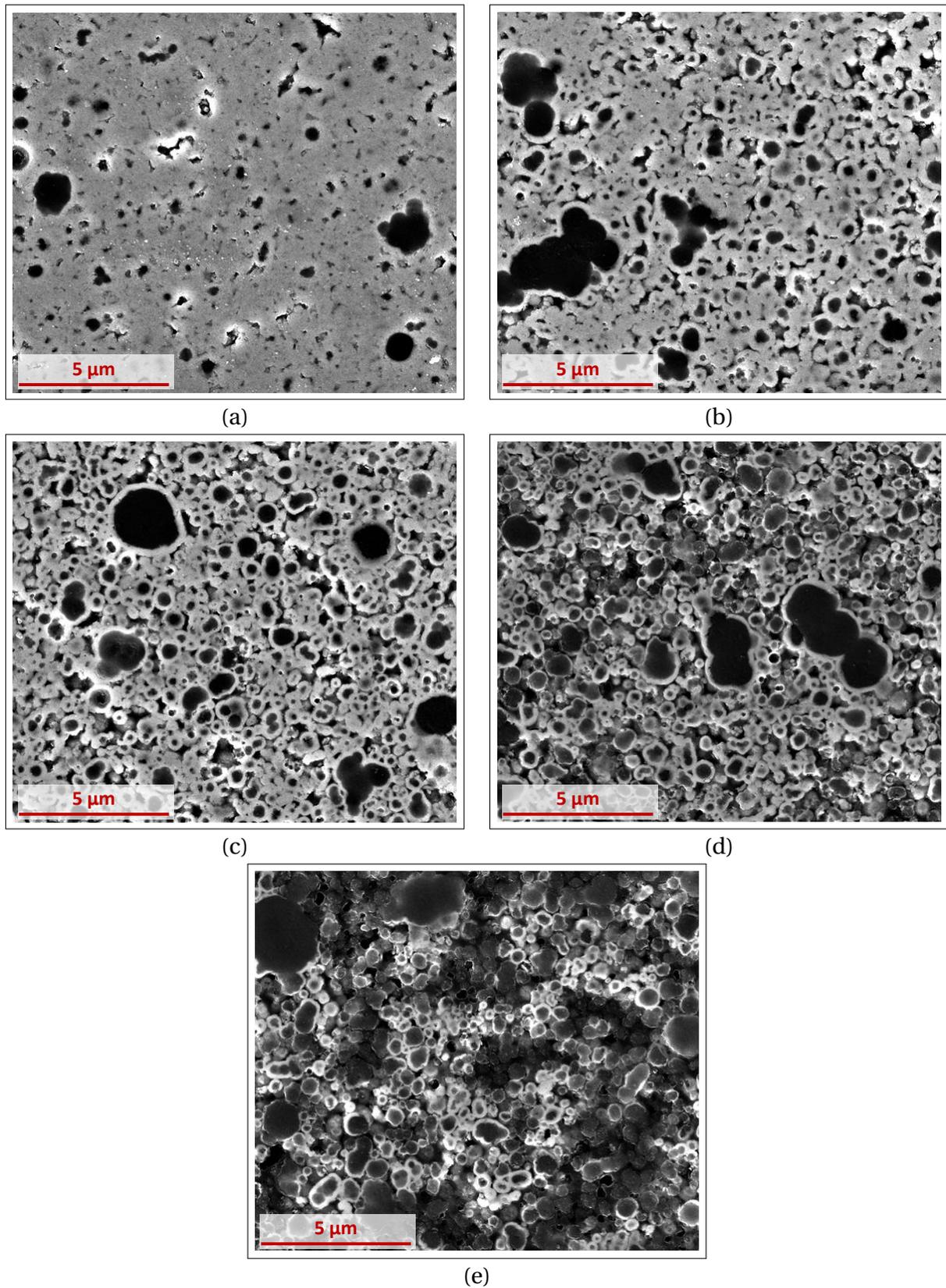


Figure 3.32 – Observations MEB (BSE) des matériaux d’étude après 40 h de RCVI à paliers de température croissants de 950°C à 1050°C à 75  $\mu\text{m}$  (a), 150  $\mu\text{m}$  (b), 200  $\mu\text{m}$  (c), 300  $\mu\text{m}$  (d) et 500  $\mu\text{m}$  (e) de profondeur

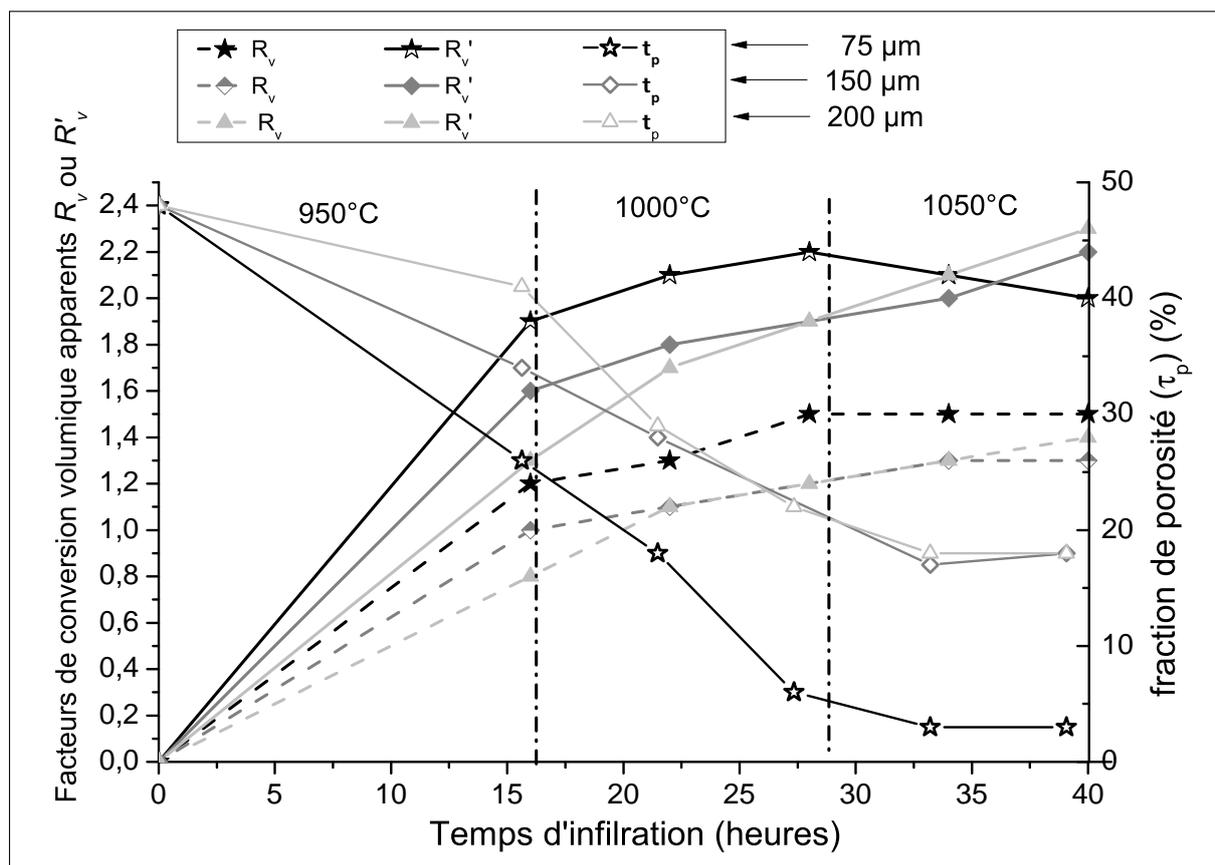


Figure 3.33 – Facteurs de conversion volumique apparents du carbone en carbure  $R_v$  ( $\tau_p^{ini} = 33\%$ ) et  $R'_v$  ( $\tau_p^{ini} = 50\%$ ) et  $\tau_p$  dans les matériaux d'étude après RCVI à paliers de température croissants en fonction du temps et à différentes profondeurs

La transition entre les premier et deuxième paliers de température permet un regain de réactivité du mélange gazeux permettant une reprise de croissance locale des couches de TiC (figure 3.34). Cette reprise de croissance se produit essentiellement durant la première partie du palier à 1000°C et est plus intense en périphérie de préforme. Elle diminue ensuite dans les zones plus profondes (200 - 300  $\mu\text{m}$ ).

A 300  $\mu\text{m}$  de profondeur, l'épaisseur moyenne des couches de TiC atteint en 34h le palier d'épaisseur maximum de  $\sim 125$  nm qui avait été observé en RCVI à température constante de 950°C alors que l'augmentation de température permet de le dépasser aux profondeurs inférieures tout en améliorant l'efficacité de la conversion du carbone. Par rapport à une RCVI à température constante, les conditions choisies pour cette dernière RCVI ont permis d'améliorer la densification du matériau jusqu'à cette profondeur de  $\sim 300$   $\mu\text{m}$ .

La perpétuation de la croissance locale des couches de TiC enrobant les particules permet, vis-à-vis de la RCVI à 950°C, une meilleure consolidation des zones infiltrées les plus proches de la périphérie. La croissance locale, trop marquée lors de la RCVI à 1050°C, montre une consolidation sur de moins grandes profondeurs. Ceci montre l'intérêt de l'augmentation progressive de la réactivité de la phase gazeuse, par l'augmentation de température, pour l'obtention d'un meilleur compromis entre infiltration et consolidation.

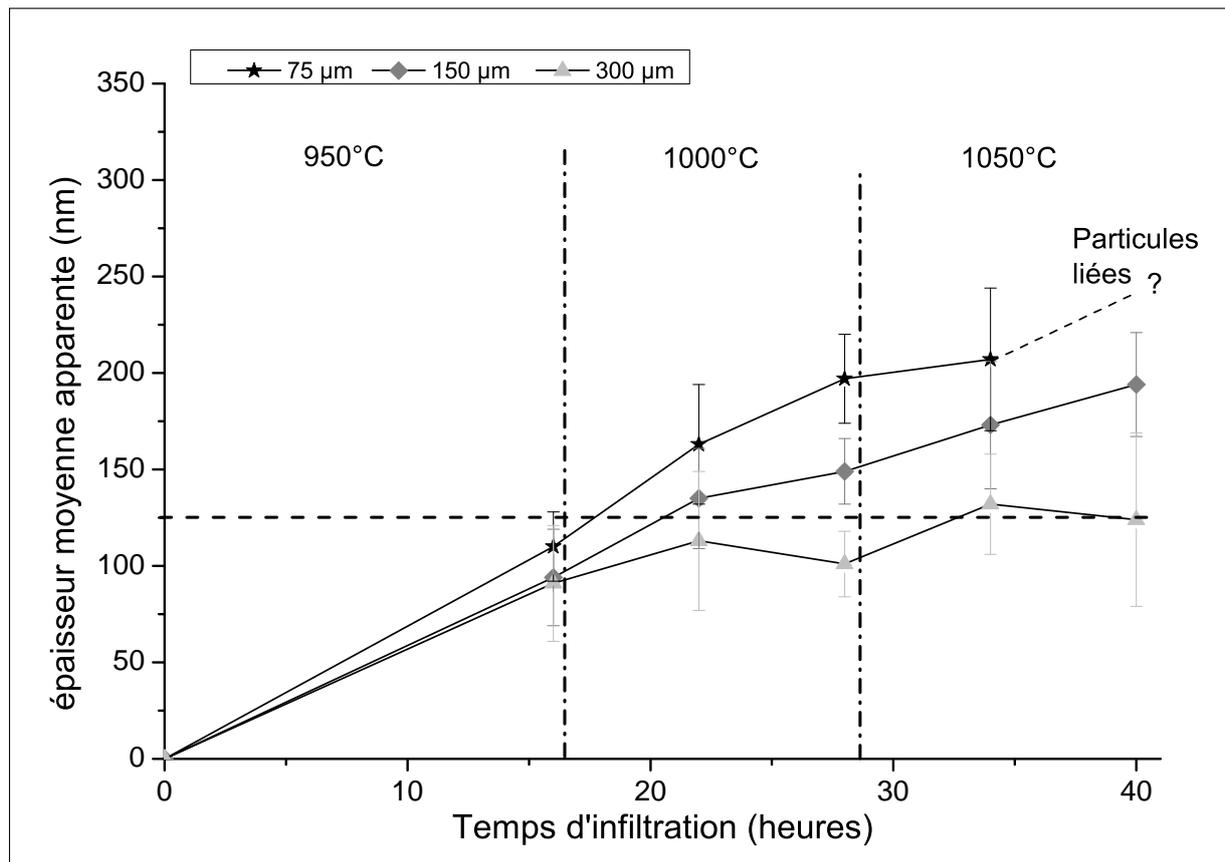


Figure 3.34 – Épaisseur moyenne des couches de TiC autour des particules de carbone mesurée au MEB en fonction du temps de RCVI à paliers de température croissants et de la profondeur d'observation

## Conclusion

En RCVD, les ajustements des courbes simulées grâce au modèle développé avec les épaisseurs obtenues expérimentalement en fonction du temps ont permis d'obtenir à différentes températures les valeurs de constante cinétique directe de la réaction  $k_d$  et de coefficient de diffusion en termes d'activité  $D_{a,C}$  du carbone dans TiC. À une température inférieure ou égale à 1050°C, la croissance a lieu selon un régime intermédiaire entre un régime chimique et un régime de diffusion tandis qu'elle est limitée principalement par la diffusion en phase solide à 1100°C. La diffusion du carbone dans le carbure est plus rapide si le substrat PyC n'a pas été initialement traité thermiquement.

Dans tous les cas, si l'on admet que la diffusion est transgranulaire, les coefficients de diffusion obtenus correspondent à du carbure de titane  $TiC_x$  sous-stœchiométrie avec  $0,88 \leq x \leq 0,95$ . Pour une même température, les différences obtenues selon la nature du substrat pourraient aller de pair avec des stœchiométries différentes. Si la diffusion du carbone vers la surface de TiC est intergranulaire, alors les différences s'expliqueraient plutôt par des changements de microstructures du carbure. Un palier de croissance a été mis en évidence en RCVD qui peut être dû à la rupture des ponts de diffusion en phase solide du carbone et/ou au départ de ce dernier dans la phase gazeuse.

Les mesures de la consommation du substrat pendant la RCVD montrent que le facteur de conversion volumique apparent  $R_v$  entre le carbure de titane crû et le carbone consommé est inférieur à la valeur minimale théorique  $R_{v,th}^{min}$ . Les analyses montrent la présence de carbone

dans les sous-produits de la réaction de RCVD et confirment que, outre les sous-chlorures de titane, des espèces gazeuses carbonées sont produites et évacuées vers la sortie du réacteur entraînant le phénomène de "surconsommation" du substrat.

En RCVI, à 1050°C la croissance trop rapide de TiC autour des particules de carbone engendre une fermeture prématurée de la porosité en périphérie de préforme. Il ne se forme cependant pas en extrême surface de seal-coat comme en CVI classique. Une légère évolution de la teneur en TiC est tout de même observée, dans la zone la plus dense sous la surface, et pourrait être expliquée par un accès encore suffisant des gaz ou par une diffusion en phase solide du carbone par le biais des liaisons faites entre les couches de TiC enrobant les particules. A 950°C, il semble que ce ne soit pas tant la limitation de la cinétique de croissance de TiC mais le phénomène de "surconsommation" des particules de carbone qui permet, en limitant le gonflement global des particules transformées, une bonne homogénéisation du matériau et une augmentation progressive de la profondeur infiltrée. Les mesures donnent en effet des valeurs de conversion volumique apparents à peine supérieures à 1, valeur pour laquelle la conversion est isochore donc sans diminution de la porosité du matériau.

L'utilisation de paliers de température croissants, entre 950°C et 1050°C, permet de combiner la meilleure homogénéité et la plus grande profondeur d'infiltration obtenues à basse température avec la meilleure densification obtenue à plus haute température. Cependant, pour pouvoir réaliser des CMC de plusieurs millimètres d'épaisseur, le procédé doit être encore amélioré. L'optimisation pourrait passer notamment par l'allongement du premier palier, à basse température, à plus de 16h. Une modélisation 2D complète du procédé de RCVI prenant en compte l'évolution constatée de  $R_v$  en fonction de la température et de la profondeur permettrait, au moyen de simulations, cette optimisation. Enfin, d'autres systèmes impliquant d'autres éléments que le carbone et le titane seraient intéressants à étudier.



# Chapitre 4

## Applications du procédé RCVI

### Sommaire

---

<b>I</b>	<b>Applications du procédé à l'élaboration de CMC SiC<sub>f</sub>-SiC-C/TiC</b>	<b>168</b>
I.1	Étude préliminaire des infiltrations au sein de préformes Guipex <sup>®</sup> imprégnées de poudre Luvomaxx N-991 <sup>®</sup>	168
I.1.1	RCVI en configuration A	168
I.1.2	RCVI en configuration C	170
I.2	Étude sur préformes Guipex <sup>®</sup> optimisées	176
I.2.1	Échantillons et méthodes de caractérisation	176
I.2.2	Étude de la RCVI par paliers	178
I.2.3	Homogénéité d'infiltration/consolidation de l'échantillon <i>APS I</i>	187
I.3	Conclusion - Matrices pour CMC dans le système Ti-H-Cl-C <sub>(s)</sub>	193
<b>II</b>	<b>Étude préliminaire du procédé RCVI dans les systèmes (SiC-C)<sub>poudre</sub>-TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> et (SiC/C)<sub>poudre</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub></b>	<b>194</b>
II.1	Présentation des échantillons	194
II.2	RCVI dans le système (SiC-C) <sub>poudre</sub> -TiCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	195
II.2.1	Étude quantitative	195
II.2.2	Étude morphologique	196
II.2.3	Conclusion partielle	200
II.3	RCVI dans le système (SiC/C) <sub>poudre</sub> -BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	201
II.3.1	Étude quantitative	201
II.3.2	Étude morphologique	204
II.3.3	Conclusion partielle	206
	<b>Conclusion</b>	<b>207</b>

---

# I Applications du procédé à l'élaboration de CMC SiC<sub>f</sub>-SiC-C/TiC

Ce paragraphe décrit des applications du procédé RCVI dans le système chimique Ti-H-Cl-C<sub>(s)</sub> à des composites à matrice céramique renforcés par des fibres longues. Une préforme de carbure de silicium, tissée 2,5D Guipex<sup>®</sup>, a été utilisée pour ces expériences. Les résultats sont présentés en fonction de la distance par rapport à un bord libre de la préforme, perpendiculaire au plan de tissage des fibres. Un tel bord représente une des faces de 3 mm bordant la préforme. Ce bord libre est choisi pour l'étude car il représente un accès direct du mélange gazeux au sein de la préforme. Les études d'infiltration par le procédé RCVI en fonction du temps et de la température ont été réalisées dans les conditions d'infiltration présentées dans le chapitre 2 :

- pression de travail,  $P_{Tot} = 5$  kPa,
- débit gazeux,  $Q_{Tot} = 300$  sccm,
- taux de dilution,  $r = 3$  (valeur arrondie),
- température sous hydrogène,  $\theta = 950 - 1050^{\circ}\text{C}$ .

L'objectif de cette étude est de déterminer si le composite est infiltré et consolidé de manière homogène par le procédé RCVI étudié dans le chapitre 3.

## I.1 Étude préliminaire des infiltrations au sein de préformes Guipex<sup>®</sup> imprégnées de poudre Luvomaxx N-991<sup>®</sup>

### I.1.1 RCVI en configuration A

La [figure 4.1](#) présente une préforme ayant subi un traitement RCVI de 10 heures à 950°C dans les conditions habituelles de RCVI, avec  $r = 3$ .

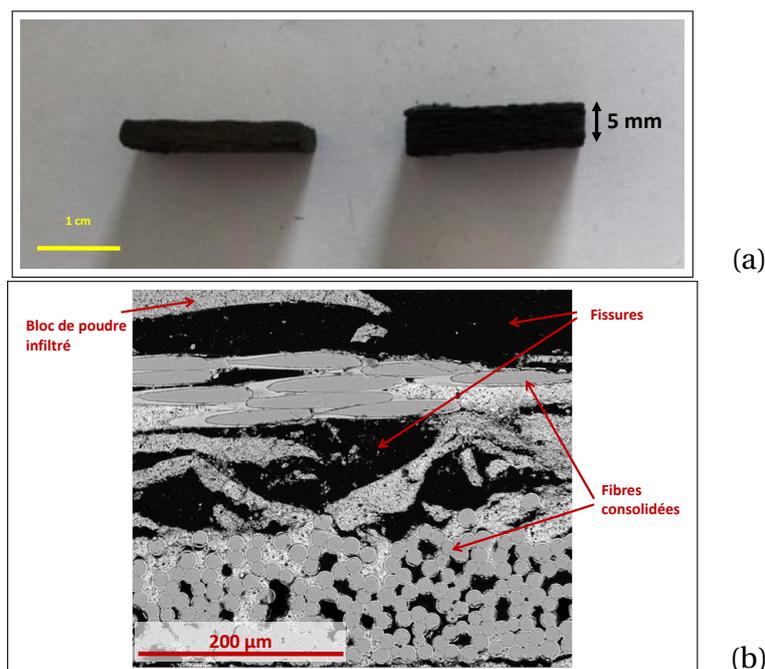


Figure 4.1 – Observations d'un échantillon introduit en configuration A dans le réacteur et après 10 heures de RCVI à 950°C : (a) gonflement de la préforme (photographie) ; (b) Cliché MEB (BSE) de la préforme

En configuration A (préformes suspendues dans le réacteur et en contact direct avec les gaz), la RCVI a engendré un gonflement de la préforme de l'ordre de 67%. Ce gonflement s'accompagne de fissures et de désolidarisations des blocs de poudre infiltrés vis-à-vis des fibres consolidées. Il se produit uniquement dans la direction orthogonale au plan de tissage principal des fibres. Il a lieu en dépit de l'utilisation de préformes 2,5D contenant des fibres selon cette direction. Des temps d'infiltration plus courts ont montré que le gonflement se produit progressivement durant l'infiltration ; et non uniquement au cours de l'étape de refroidissement. Ainsi, la différence de coefficient de dilatation thermique entre les fibres, leurs consolidations en SiC ex-CVI et le carbone provenant de la poudre et le TiC formé par RCVI n'est pas l'unique explication.

Une première hypothèse pouvant expliquer ces gonflements serait l'augmentation de volume accompagnant la conversion de carbone en TiC qui entraînerait le gonflement global des blocs de poudre convertie au lieu de ne combler que la porosité entre les particules. Cependant, l'étude menée sur les matériaux modèles avait donné à 950°C des valeurs de  $R_v$  inférieures à 1. Une deuxième hypothèse serait une production importante et rapide de gaz accompagnant la formation de TiC. L'évacuation de ces gaz serait défavorisée dès lors que les zones infiltrées sont densifiées, leur pression augmenterait et provoquerait l'endommagement de l'échantillon.

La première solution envisagée, afin de contrecarrer le gonflement, est la diminution de la quantité de TiCl<sub>4</sub> par dilution dans le mélange gazeux ( $r = 10$  au lieu de 3). L'évolution de la teneur  $\tau_{TiC}$  en fonction de la distance au bord libre est présentée figure 4.2. Cette teneur n'est pas très élevée puisqu'elle atteint seulement 50% en périphérie de préforme après 5 heures de RCVI à 950°C avec  $r = 10$ . Un cliché MEB d'une zone se situant à 50  $\mu\text{m}$  du bord libre de la préforme est présenté figure 4.3.

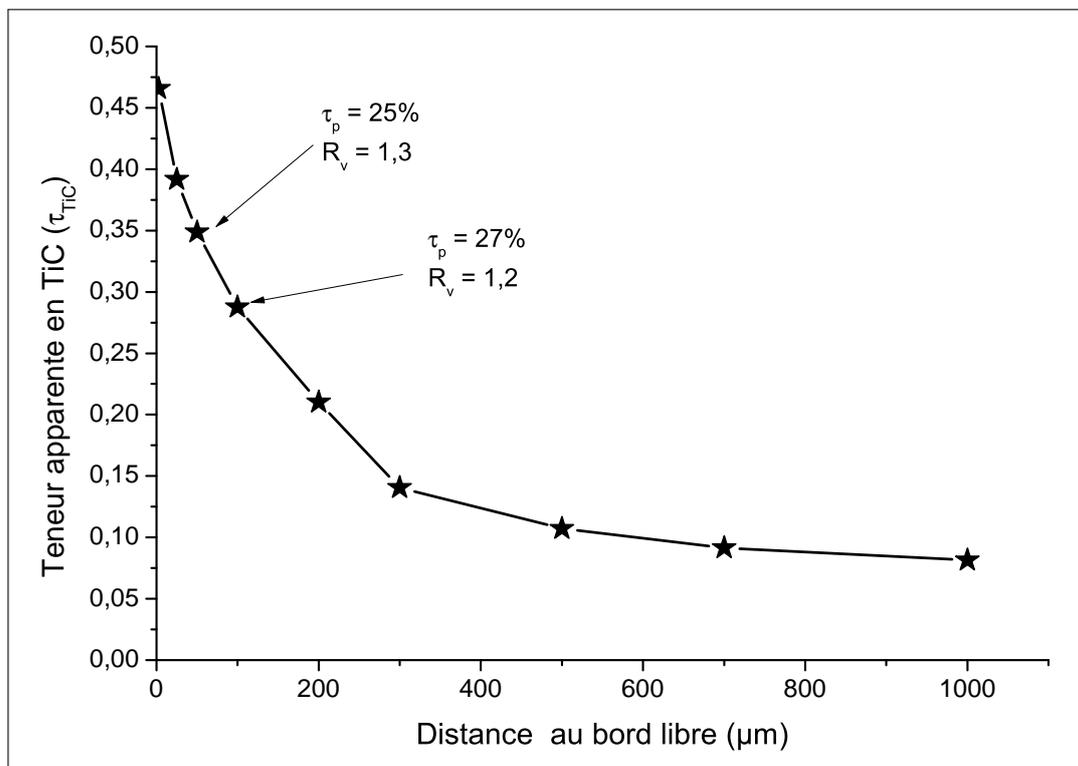


Figure 4.2 – Évolution de  $\tau_{TiC}$  en fonction de la distance au bord libre dans un échantillon ayant subi une infiltration RCVI de 5 heures à 950°C avec  $r = 10$

Les valeurs de  $R_v$  sont légèrement supérieures à celles obtenues pour des conditions de dilution plus faible. En effet, dès lors qu'il y a seulement 30% de TiC apparent, les valeurs de  $R_v$  sont supérieures à 1 pour  $r = 10$  alors qu'elles étaient inférieures à 1 pour  $r = 3$ . Ces constatations montrent que le phénomène de « surconsommation » de la poudre avec évacuation du carbone dans la phase gazeuse est moins important avec  $r = 10$ .

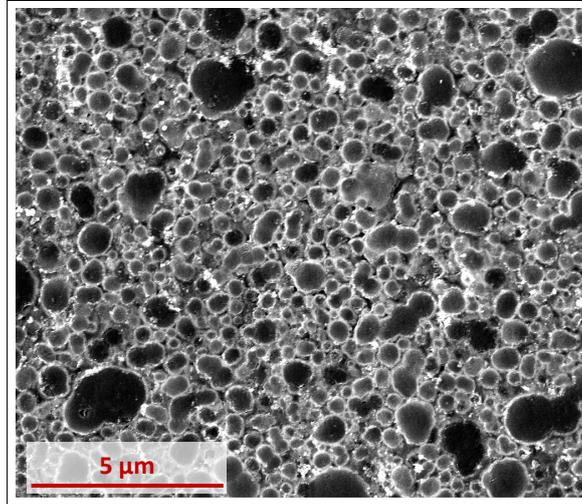


Figure 4.3 – Cliché MEB (SE) d'une zone se situant à 50 µm du bord libre de la préforme ayant subi une infiltration RCVI de 5 heures à 950°C avec  $r = 10$

L'utilisation de ces conditions expérimentales permet d'éviter le gonflement de la préforme malgré l'augmentation de  $R_v$ . Il s'agit donc ici d'une voie prometteuse pour la formation de TiC au sein d'un milieu de porosité de petites tailles. Cependant, la surconsommation du carbone, dont l'effet bénéfique à 950°C a été montré au chapitre précédent pour l'infiltration à cœur, n'est plus observée ici avec  $r = 10$ , ce qui peut impacter l'homogénéité d'infiltration de la préforme. Cette voie a été volontairement mise de côté afin de conserver des conditions d'infiltrations similaires à celles des études menées dans le chapitre 3.

### I.1.2 RCVI en configuration C

L'utilisation d'un conformateur (configuration C) permet d'empêcher mécaniquement le gonflement des préformes fibreuses. Cependant, l'accès des gaz à la surface des préformes est différent vis-à-vis des configurations précédentes.

C'est pourquoi une étude préliminaire de l'infiltration a été réalisée. Les différentes expériences présentées sont résumées dans le [tableau 4.1](#).

Échantillon	Nombre de paliers	Température (°C)	Durées (h)
<i>éch. I</i>	1	950	10
<i>éch. II</i>	2	950	10
		1000	10
<i>éch. III</i>	3	950	10
		1000	10
		1050	5

Tableau 4.1 – Description des différents échantillons de l'étude préliminaire

La [figure 4.4](#) présente les teneurs apparentes en TiC ( $\tau_{TiC}$ ) dans une préforme ayant subi un palier à 950°C (*éch. I*) ; et trois paliers : 950-1000 et 1050°C (*éch. III*). L'évolution de  $\tau_{TiC}$  est

importante entre les premier et dernier paliers. La formation de TiC est observable, y compris à des profondeurs plus élevées et pour des temps plus courts que pour celle observée lors de l'étude présentée au chapitre 3 (10-25h contre 36).

Contrairement à ce qui avait été constaté dans les études du chapitre 3 pour lesquelles la profondeur infiltrée ne dépassait pas 700  $\mu\text{m}$  dans les matériaux d'étude avec feutre RVG-2000<sup>®</sup> après plus de 30 heures de RCVI en configuration B, TiC est observable dans les composites à préformes Guipex<sup>®</sup> sur une distance au bord libre supérieure au millimètre après RCVI en configuration C. La configuration B, en raison de l'utilisation d'un creuset, engendre une accumulation de HCl qui défavorise la réaction de formation de TiC. L'augmentation de  $\tau_{\text{TiC}}$ , dans les préformes infiltrées entre les premier et dernier paliers, d'un facteur  $\sim 2$  montre ici une meilleure réactivité sur les particules déjà revêtues sans pour autant provoquer de fermeture prématurée de la porosité de périphérie.

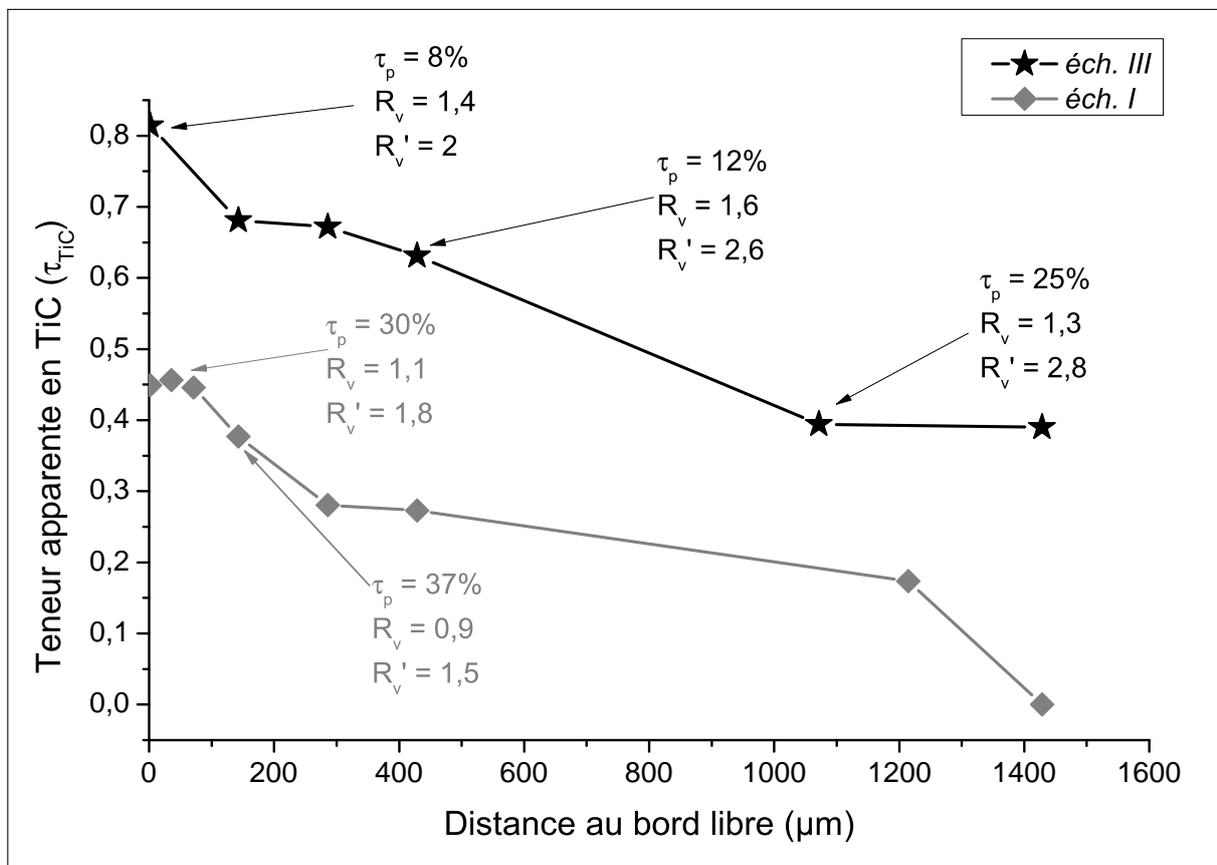


Figure 4.4 – Évolution de la teneur apparente  $\tau_{\text{TiC}}$  en fonction de la distance orthogonale au bord libre de *éch. I* et *éch. III* infiltrés dans les conditions habituelles

De plus, la présence des fibres tissées de la préforme Guipex<sup>®</sup> peut gêner l'imprégnation de la barbotine et l'obtention d'un cru de poudre aussi dense et homogène que dans le cas du matériau d'étude avec feutre de faible fraction volumique. Ainsi, une imprégnation plus difficile peut laisser des chemins d'accès supplémentaires des gaz vers le cœur du matériau pour y générer les réactions plus en profondeur.

L'échantillon *éch. I* élaboré avec un palier à 950°C montre une morphologie similaire à celles obtenues précédemment (chapitre 3) avec une porosité ouverte (figure 4.5.a). La porosité calculée pour cette couche est de l'ordre de 30%, tandis que celle de périphérie est comblée dans le cas de *éch. III* (figure 4.5.b).

A une profondeur infiltrée plus élevée ( $\sim 1000 \mu\text{m}$ ), la réaction n'est pas aussi avancée qu'en périphérie. Les particules de carbone ne sont pas toutes enrobées de TiC après un seul palier à  $950^\circ\text{C}$  (*éch. I*, [figure 4.5.c](#)). Dans le cas de *éch. III*, toutes les particules sont enrobées d'une couche de TiC ([figure 4.5.d](#)). Cependant, peu de liens entre les particules sont présents dans les zones profondes.

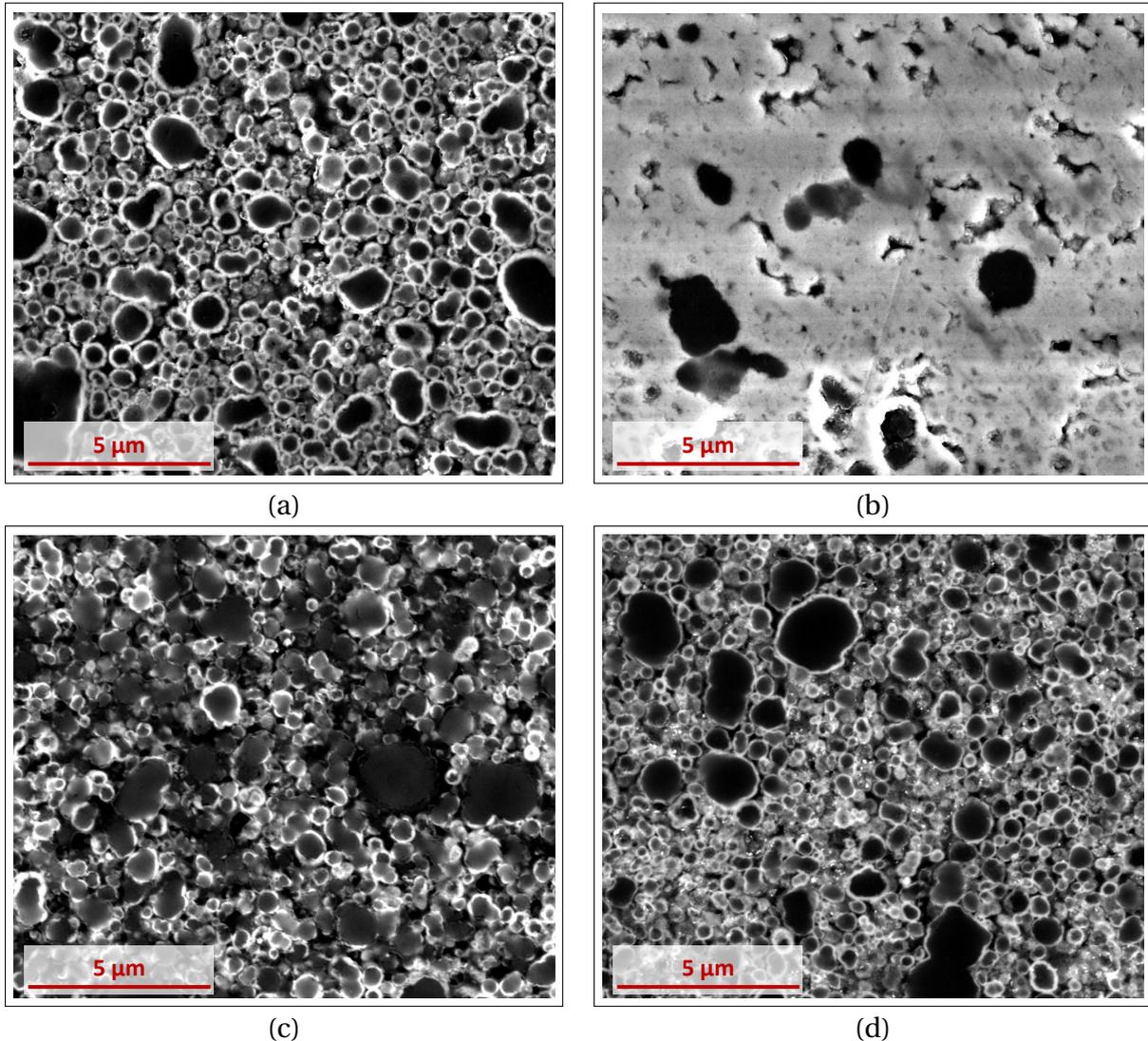


Figure 4.5 – Clichés MEB (SE) des préformes infiltrées (a) *éch. I* à  $50 \mu\text{m}$  et (b) *éch. III* à  $10 \mu\text{m}$  de profondeur et (BSE) des préformes infiltrées (c) *éch. I* à  $1200 \mu\text{m}$  et (d) *éch. II* à  $1100 \mu\text{m}$  de profondeur

La teneur  $\tau_{\text{TiC}}$  après un seul palier de 10 heures à  $950^\circ\text{C}$  présente un fort gradient avec la distance au bord libre. Selon les conclusions du chapitre 3, l'augmentation de la durée du palier en gardant cette faible température permet de réduire ce gradient et d'homogénéiser l'infiltration de TiC. C'est ce qui sera fait dans la suite de l'étude.

Une étude de la cohésion entre les fibres consolidées et les blocs de poudres environnants infiltrés par RCVI à paliers de température a été menée. Une micrographie de *éch. II* est présentée [figure 4.6](#). Des fissures intra-blocs sont visibles dans le sens perpendiculaire au tissage des fibres. De plus, des décohésions sont apparentes entre les fibres consolidées et les blocs de poudres infiltrés. Cette préforme ayant subi 20 heures d'infiltration dans les conditions habituelles présente du TiC jusqu'en son cœur à l'instar de *éch. III*. La [figure 4.7](#) présente les zones de poudres de carbone infiltrées et environnantes aux fibres consolidées par une couche de SiC (ex-CVI) dans *éch. II* à différentes profondeurs.

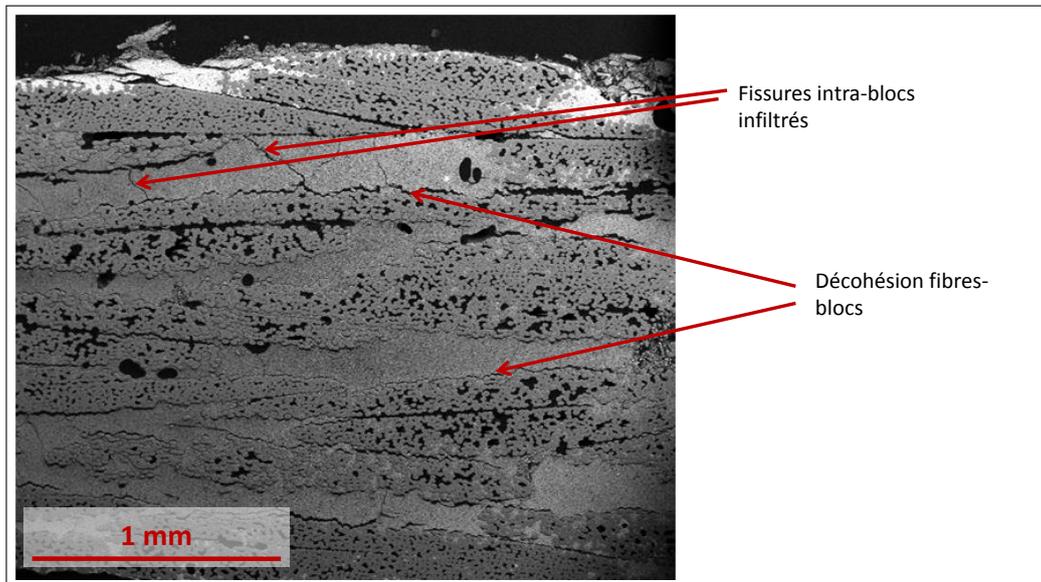


Figure 4.6 – Cliché MEB (SE) d'une vue globale de *éch. II* isolée des macropores et où apparaissent des décohésions entre les blocs de poudres infiltrés et des fissures intra-blocs

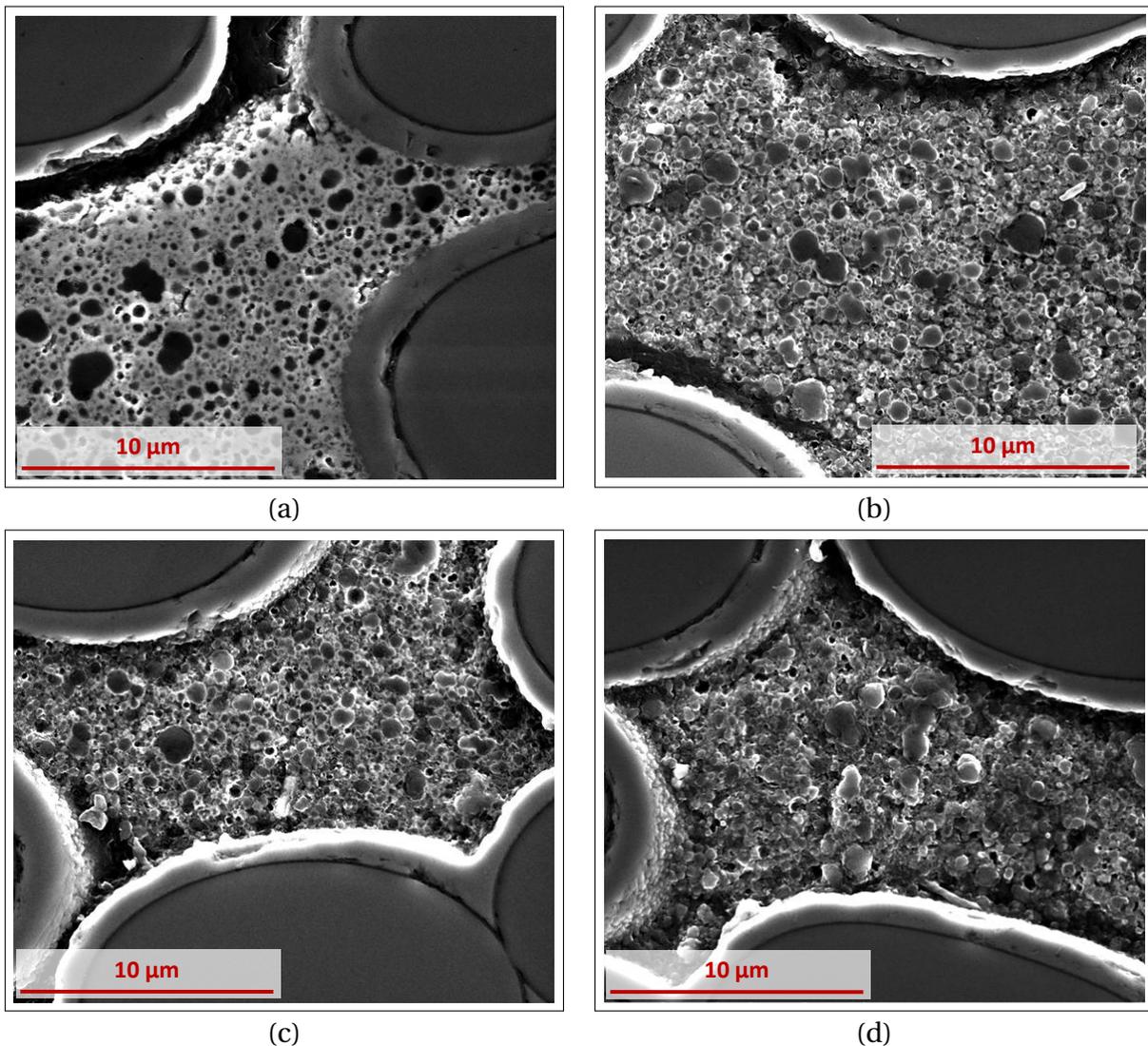


Figure 4.7 – Clichés MEB (SE) des zones environnantes aux fibres de l'*éch. II* (a) en périphérie de préforme et à (b) 200 μm, (c) 600 μm et (d) 1000 μm de profondeur

Après élaboration du composite, il est préférable que la matrice soit bien adhérente aux fibres ou à leur gaine de consolidation en SiC ex-CVI, comme cela peut être observé en certains endroits en périphérie de préforme (partie droite de la [figure 4.7.a](#)). Cependant, des décohésions entre les fibres enrobées et la poudre revêtue de TiC sont observables en de nombreuses autres zones de *éch. II*. Ces faibles accroches peuvent être préjudiciables à l'obtention de CMC ayant une tenue mécanique en accord avec les applications de ces matériaux.

Afin de remédier à ce problème, des traitements de *pré-consolidation* (RCVI de 5 heures à 1050°C dans les conditions habituelles) ont été réalisés sur des préformes imprégnées par de faibles quantités de poudre. Cette opération a pour objectif l'enrobage des gaines SiC ex-CVI des fils par de la poudre densifiée et adhérente, en facilitant l'accès des gaz réactifs.

Cette étape de *pré-consolidation* est réalisée sur des préformes imprégnées par transfert avec de faibles quantités de poudre Luvomaxx N-991<sup>®</sup> ( $\tau_{bar} = 0,1$ ,  $n = 1$ ) ([figure 4.8](#)). Les zones A, B et C sont présentées sur la [figure 4.9](#). Le traitement de *pré-consolidation* remplit son objectif d'une meilleure cohésion entre les blocs de poudres infiltrées et les fibres contenus dans leurs environnements. Après polissage, les surfaces des différents constituants apparaissent bien dans le même plan d'observation. Seuls quelques vides (de plus petite taille) peuvent être visibles entre les blocs de poudre densifiée et la consolidation SiC des fibres ([figure 4.9.b & c](#)).

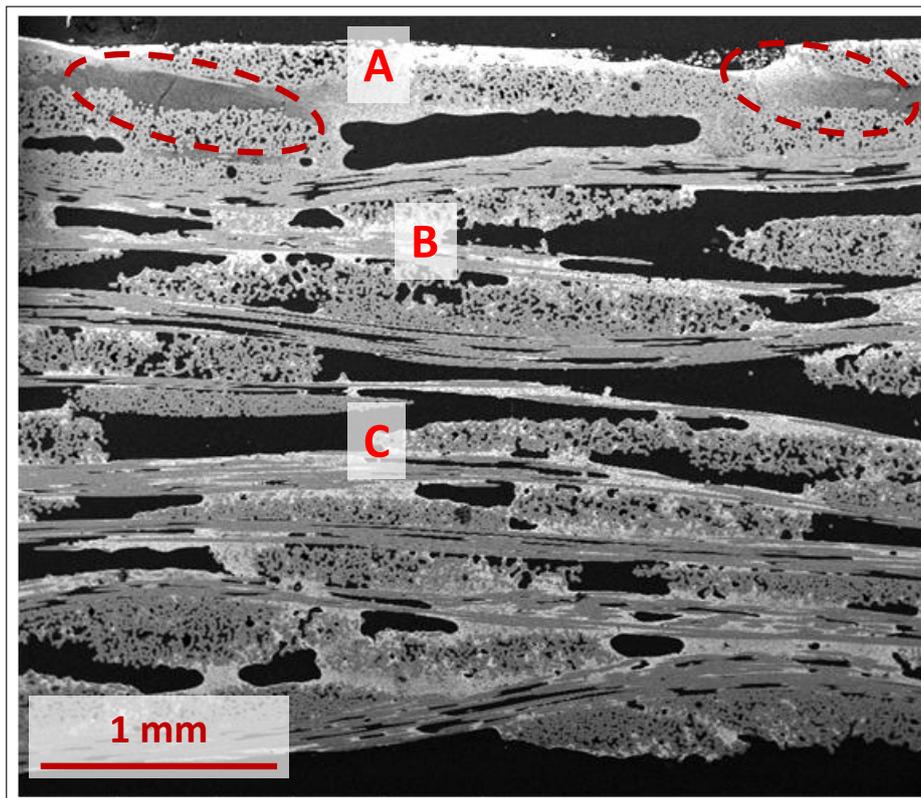


Figure 4.8 – Cliché MEB (BSE) d'une préforme pré-consolidée après imprégnation par transfert avec  $\tau_{bar} = 0,1$  et  $n = 1$

Cependant la périphérie de la préforme a été fortement comblée par la poudre densifiée au cours de la *pré-consolidation* (zones entourées en traits discontinus, [figure 4.8](#)), ce qui gêne la bonne imprégnabilité à cœur de la préforme.

Afin d'améliorer ces *pré-consolidations*, des imprégnations par transfert ont ensuite été réalisées à partir de suspension moins chargées ( $\tau_{bar} = 0,05$  à  $0,08$ ) et mieux dispersées

(augmentation de la teneur en dispersant afin d'augmenter la répulsion stérique des particules dans la suspension peu chargée).

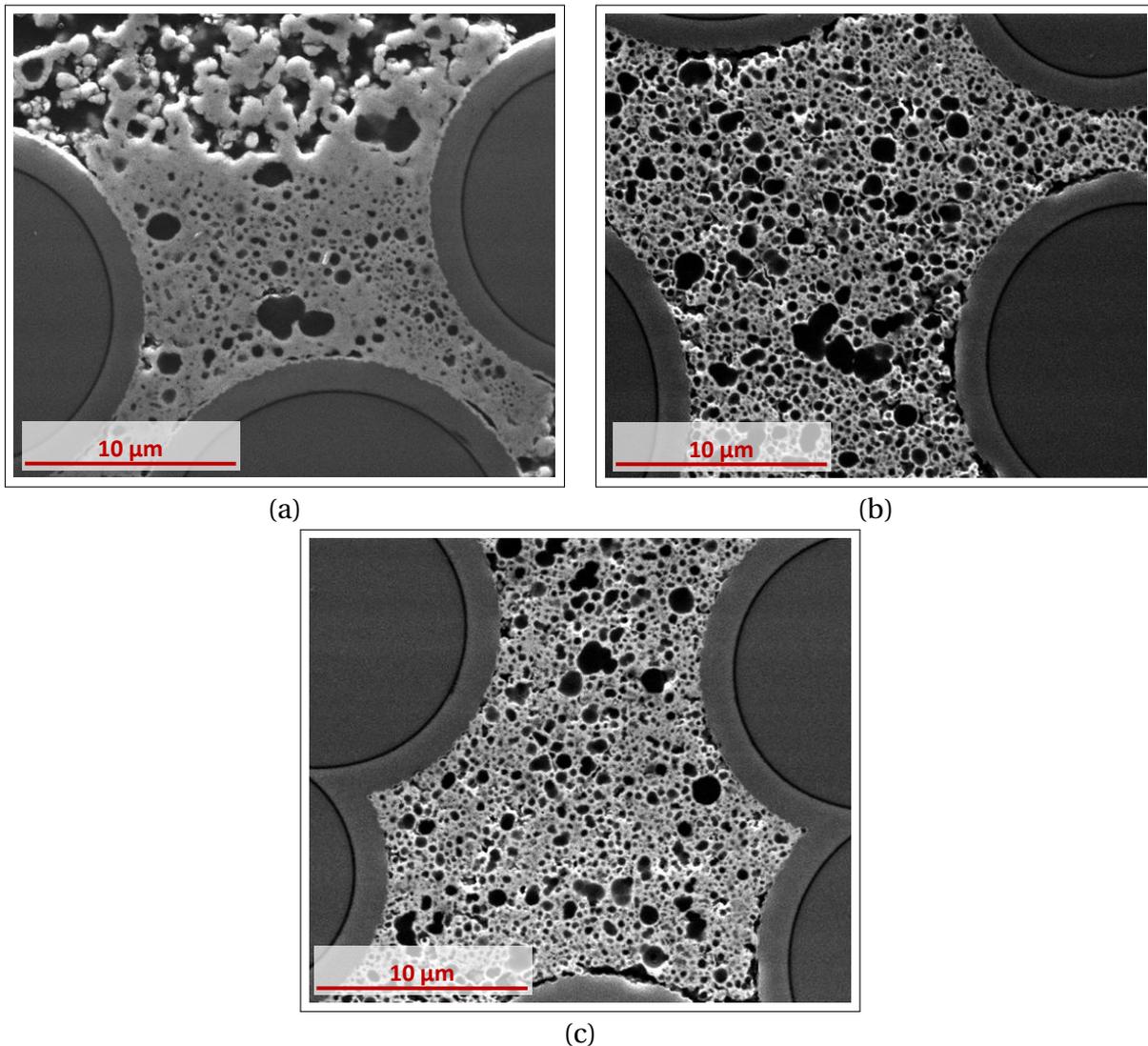


Figure 4.9 – Clichés MEB (SE) des zones environnant les fibres de l'échantillon *pré-consolidé* (a) zone A; (b) zone B et (c) zone C

### *Conclusion partielle*

L'étude préliminaire de la RCVI au sein des préformes Guipex<sup>®</sup> de 3 mm d'épaisseur a montré de nombreuses difficultés :

- *La présence d'un gonflement de 67% après seulement 5 heures d'infiltration à 950°C en configuration A.*

Celle-ci peut être évitée par l'utilisation de conditions expérimentales permettant une réaction moins rapide (par exemple, une dilution avec  $r = 10$ ). Cependant les conditions d'infiltration sont alors différentes de celles étudiées sur matériaux d'étude dans le chapitre 3. La consommation du carbone est plus faible.

La seconde solution envisagée est l'utilisation d'un conformateur permettant de contenir le gonflement de la préforme tout en conservant des conditions d'infiltrations habituelles. Les morphologies sont très similaires à celles obtenues sur les préformes d'étude.

Le temps d'amorçage de la réaction est largement favorisé par la configuration C. Cependant, les zones infiltrées, après un premier palier de 10 heures à 950°C, ne sont pas assez riches en TiC ( $\tau_{\text{TiC}} < 40\%$ ) pour que des liaisons entre particules puissent se faire efficacement sur de longues distances par rapport au bord libre. Afin de ne pas se limiter en taille de préforme, un palier plus long à 950°C est nécessaire pour obtenir ces zones homogènes sur une profondeur plus importante.

- *L'absence de liaisons entre les blocs de poudre infiltrés et les fils tissés et consolidés de la préforme.*

Ces décohésions s'accompagnent de fissurations intra-blocs. Ces observations peuvent être liées à une génération importante de contraintes dans les préformes lors de la RCVI. Ces contraintes sont résorbées par le gonflement de la préforme lorsqu'elle n'est pas introduite dans un conformateur (configuration A).

La solution trouvée afin de résoudre ce problème est la mise en place d'une étape de *pré-consolidation* par l'intermédiaire d'un palier de 5 heures de RCVI à 1050°C sur les préformes ayant subi une imprégnation par transfert d'une suspension faiblement chargée en poudre ( $\tau_{bar} < 0,1$ ,  $n = 1$ ).

## I.2 Étude sur préformes Guipex® optimisées

### I.2.1 Échantillons et méthodes de caractérisation

Le [tableau 4.2](#) présente les 3 échantillons élaborés pour l'étude de la RCVI sur préformes ayant subi une imprégnation de poudre optimisée. Parmi les trois préformes, deux ont subi des *pré-consolidations* telles que présentées paragraphe [I.1.2](#). Une est utilisée en configuration C et l'autre en configuration A afin d'observer le comportement de telles préformes en contact direct avec les gaz.

Échantillon	<i>pré-consolidation</i>	Imprégnation	Config.	Paliers	Température (°C)	Durées des paliers (h)
<i>APS 1</i>	non	APS; $\tau_{bar} = 0,2$	C	3	950	20
					1000	10
					1050	9
<i>Trans 2</i>	oui	Transfert; $\tau_{bar} = 0,34$ ; $n = 2$	C	3	950	20
					1000	10
					1050	9
<i>Trans 3</i>			A	3	950	20
					1000	10
					1050	9

Tableau 4.2 – Description des différents échantillons optimisés

Les préformes *pré-consolidées* *Trans 2* et *Trans 3* ont été imprégnées par transfert (2 imprégnations successives,  $n = 2$ ). Elles sont doublées dans le réacteur afin d'augmenter les capacités d'analyses dans des conditions similaires d'infiltration. Elles sont infiltrées selon les 5 étapes présentées dans le [tableau 4.3](#).

Étape	Paliers	Température (°C)	Durée du palier (h)	Durée totale (h)
E1	1	950	12	12
E2	1	950	6	18
E3	2	950	2	20
		1000	4	24
E4	1	1000	6	30
E5	1	1050	9	39

Tableau 4.3 – Description des étapes d'infiltration RCVI

Afin d'avoir un aperçu de l'évolution du matériau, des prises de masse ( $\Delta m$ ) sont effectuées par pesées après chaque étape. A l'aide de ces prises de masse, il est possible de déterminer les prises de volume  $\Delta v$  correspondant à la création de volume de carbure autour des particules de carbone à laquelle le volume de carbone consommé est soustrait. En absence de gonflement global de la préforme, ces prises de volume  $\Delta v$  permettent de combler la porosité interne durant les étapes de RCVI.

Les facteurs de conversion volumique apparents ( $R'_v$ ) obtenu pour les différentes températures imposées pour la RCVI (figure 3.33) sont :  $R'_v \approx 1,4$  à 950°C ; 1,6 à 1000°C et 2 à 1050°C. On définit, à partir de  $R'_v$  et des masses volumiques de TiC et carbone ( $\rho_{\text{TiC}}$  et  $\rho_{\text{C}}$ ), un facteur de conversion massique ( $R_m$ ) :

$$R_m = \frac{\rho_{\text{TiC}}}{\rho_{\text{C}}} \cdot R'_v$$

Connaissant  $R_m$ , il devient possible de déterminer la masse de carbone consommée  $m_{\text{C}}^{\text{conso}}$  et la masse de TiC formée  $m_{\text{TiC}}^{\text{formé}}$  :

$$m_{\text{C}}^{\text{conso}} = \frac{\Delta m}{R_m - 1}$$

$$m_{\text{TiC}}^{\text{formé}} = R'_v \cdot \frac{\rho_{\text{TiC}}}{\rho_{\text{C}}} \cdot m_{\text{C}}^{\text{conso}}$$

Finalement, la prise de volume est calculée par la relation 4.1 :

$$\Delta v = \frac{\Delta m \cdot (R'_v - 1)}{\rho_{\text{TiC}} \cdot R'_v - \rho_{\text{C}}} \quad (4.1)$$

Ces prises de volume calculées entre chaque étape, considérant les facteurs de conversion volumique apparents du carbone en carbure et une imprégnation idéale de la préforme, permettent d'obtenir un volume de porosité comblé par la RCVI.

Dans un second temps, les mesures de densité à l'eau permettent la détermination d'un taux de porosité après imprégnation par la poudre de carbone Luvomaxx N-991<sup>®</sup> et avant RCVI ( $\tau_{p,imp}$ ) et d'un taux de porosité après les différentes étapes de RCVI ( $\tau_{p,fin}$ ) (chapitre 2, relation 2.4). Connaissant le volume géométrique  $V_G$  d'un échantillon, un volume comblé  $V_{comb}$  peut être déterminé après RCVI par la relation 4.2 :

$$V_{comb} = (\tau_{p,fin} - \tau_{p,imp}) \cdot V_G \quad (4.2)$$

$V_{comb}$  est finalement la différence d'accessibilité de l'eau au sein de la préforme par la technique de densité à l'eau (chapitre 2, paragraphe I.1.4) entre son état initial après

imprégnation de la poudre et son état final après les différentes étapes de RCVI. Il s'agit de l'addition du volume de la porosité comblée par le procédé RCVI ( $\Delta v$ ) et du volume de la porosité devenue inaccessible à l'eau par la fermeture de certains pores par le procédé RCVI.

Pour finir, la détermination par porosimétrie au mercure des proportions de pores dans différentes familles de tailles permet de connaître l'évolution du réseau poreux au cours des 5 étapes de RCVI.

## I.2.2 Étude de la RCVI par paliers

### *Étude macroscopique*

Dans ce paragraphe sont présentés les différents aspects et phénomènes macroscopiques observés à diverses étapes d'infiltration par RCVI. Les prises de volume  $\Delta v$  (Équation 4.1) calculées après chaque étapes pour les valeurs de facteur de conversion volumique déterminées ou estimées durant les études précédentes (chapitre 3) sont représentées [tableau 4.4](#). Le volume géométrique est similaire pour chaque préforme utilisée et de valeur moyenne  $0,65 \pm 0,02 \text{ cm}^3$ , ce qui permet la comparaison des prises de volume des différents échantillons.

La première information à tirer de ces valeurs est la forte différence de prise de volume calculée entre les deux préformes ayant subi des *pré-consolidations*. Les débuts de chaque paliers de RCVI sont favorables à la préforme n'ayant pas été introduite dans le conformateur. En effet, les prises de volume calculées pour les étapes E1, E3 et E5 sont très supérieures dans le cas de l'échantillon *Trans 3* par rapport à *Trans 2*. Ceci indique que l'absence de conformateur permet une réaction plus rapide dans les premiers instants de chaque palier. La prise de volume redevient similaire dès lors que le palier touche à sa fin.

La seconde information est la réaction facilitée au sein des préformes n'ayant subi aucune *pré-consolidation*. En effet l'échantillon *APS1*, n'ayant pas été *pré-consolidé* subit une prise de volume équivalente à celle de la préforme *Trans 3* suspendue hors du conformateur. Ceci est en partie dû à la présence d'un volume plus important de poudre initialement non convertie. Pour cet échantillon, la seconde partie du palier est généralement plus efficace que pour ceux *pré-consolidés*.

Étape	$R'_v$ considéré	Prise de masse $\Delta m$ (mg)			Prise de volume $\Delta v$ de l'étape calculée en $10^{-3} \text{ cm}^3$		
		APS 1	Trans 2	Trans 3	APS 1	Trans 2	Trans 3
E1	1,4	114	82	126	9	7	10
E2	1,4	31	23	13	3	2	1
E3	1,6	167	129	176	17	13	18
E4	1,6	73	59	50	7	6	5
E5	2	240	188	264	30	23	33
total	$\sim 1,7$	627	481	630	66	51	67

Tableau 4.4 – Prise de masse et de volume calculé pour les différentes étapes de RCVI

La faible prise de masse mesurée après l'étape E2 indique qu'un palier plus long à  $950^\circ\text{C}$  est peu voire pas utile et que l'augmentation de la température entraîne un regain de réactivité permettant un meilleur comblement de la porosité.

Les volumes  $V_{comb}$  (relation 4.2) obtenus pour chaque échantillon entre leurs états avant et après RCVI, par mesure de densité à l'eau sont :

<i>APS 1</i>	<i>Trans 2</i>	<i>Trans 3</i>
$74.10^{-3}\text{cm}^3$	$84.10^{-3}\text{cm}^3$	$84.10^{-3}\text{cm}^3$

Ces valeurs de  $V_{comb}$  supérieures à celles des  $\Delta v$  totales révèlent la présence de porosité fermée au sein des préformes infiltrées qui peut s'expliquer par la formation de zones très denses en périphérie des blocs de poudre lors des paliers d'infiltration par RCVI à haute température (zones mises en évidence dans le chapitre 3).

Cette porosité fermée particulièrement forte pour les échantillons *pré-consolidés* peut s'expliquer par la présence de macropores résiduels générés par l'imprégnation de la poudre. En effet, l'étape de *pré-consolidation* génère des couches enrobant les fils de la préformes mais aussi une fermeture de la porosité initiale de la préforme qu'il est difficile de contrôler. Cette fermeture de porosité peut impacter sur l'imprégnabilité finale de la préforme avant les étapes RCVI. Ces macropores pourraient ne pas être accessibles par la technique de densité à l'eau.

La faible différence entre la valeur de  $\Delta v$  total et celle de  $V_{comb}$  pour l'échantillon *APS 1* indique que les gaz ont un meilleur accès pour combler la porosité dans les blocs de poudre tout au long de la RCVI.

Dans le cas des échantillons *Trans 2* et *Trans 3*, l'imprégnation de poudre préalable à la *pré-consolidation* comble une partie de la porosité initiale  $\tau_{p,sèche}$  de la préforme sèche. La nouvelle porosité  $\tau_{p,comb}$  est calculée par la méthode de prise de masse décrite dans le chapitre 2 (paragraphe I.1.4), à partir de la masse de poudre introduite  $\Delta m^{imp}$  (relation 4.3) dont les valeurs sont 45 mg (3,6% de gain volumique) pour *Trans 2* et 51 mg (4,1% de gain volumique) pour *Trans 3*.

$$\tau_{p,comb} = \tau_{p,sèche} - \frac{\Delta m^{imp}}{\rho_C \cdot V_G} \quad (4.3)$$

Une fois cette nouvelle porosité estimée, une porosité  $\tau_{p,préconso}$  après la RCVI de *pré-consolidation* est déterminée à l'aide de prise de masse  $\Delta m$  obtenue durant cette RCVI à 1050°C et la relation 4.1. Dans ce cas, la valeur du facteur de conversion volumique apparent considérée est  $R'_v = 2$ . Les méthodes de prise de masse et de calcul de prise de volume donnent une indication de l'évolution globale du milieu poreux. Localement, de fortes inhomogénéités peuvent être produites par l'imprégnation suivie de l'étape de *pré-consolidation*. Celles-ci ne sont pas prises en compte par la prise de masse.

Les valeurs de  $\Delta v$  obtenues sont  $27.10^{-3}\text{cm}^3$  pour *Trans 2* et  $13.10^{-3}\text{cm}^3$  pour *Trans 3*. Les prises de volumes sont très différentes selon les deux échantillons. Ceci indique que les préformes, bien qu'imprégnées d'une quantité similaire de poudre avant la *pré-consolidation*, ne sont pas densifiées de manière similaire lors de la RCVI de *pré-consolidation*. La valeur  $\tau_{p,préconso}$  est obtenue par la relation 4.4.

$$\tau_{p,préconso} = \tau_{p,comb} - \frac{\Delta v}{V_G} \quad (4.4)$$

Les porosités des préformes *Trans 2* et *Trans 3* après *pré-consolidation* sont respectivement de 39 et 41%. Ces valeurs sont très proches en raison du faible gain volumique obtenu

par ces différentes opérations. Ce sont par la suite ces valeurs de porosité ( $\tau_{p,préconso}$ ) qui sont utilisées pour le calcul du taux de comblement  $\xi$  (Équation 2.20) de la porosité par l'imprégnation de poudre préalable aux 5 étapes de RCVI. Dans la relation 2.20 (chapitre 2), la porosité  $\tau_{p,sèche}$  est ainsi remplacée par  $\tau_{p,préconso}$  tandis que  $\tau_{p,imp}$  est la valeur de porosité obtenue par la méthode de densité à l'eau (chapitre 2, relation 2.4) suite à l'imprégnation préalable à la RCVI à paliers de température.

Les valeurs de  $\xi$  sont de 22% pour *Trans 2* contre 30% pour *Trans 3*. La différence entre ces valeurs de comblement illustre la moins bonne imprégnation de la préforme *Trans 2* avant les étapes de RCVI. Les prises de volume ( $\Delta v$ ) très différentes pour les deux échantillons et les complements de porosité ( $\xi$ ) durant l'imprégnation préalable à la RCVI par paliers indiquent la forte difficulté à contrôler l'étape de *pré-consolidation*.

Sur le tableau 4.5 sont présentées les porosités globales de différentes familles de pores  $\tau_{b,a}^{glob}$  pour les trois échantillons étudiés ainsi que pour une préforme ayant subi une APS optimisée (APS C). Cette préforme APS C est une préforme en cru n'ayant pas subi de RCVI. APS C est représentatif du milieu poreux après imprégnation de la poudre de carbone par la voie APS et permet la comparaison des familles de pores entre les échantillons avant et après RCVI. Ces données expérimentales sont obtenues par porosimétrie au mercure et avec la méthode décrite dans le paragraphe 1.1.4 (chapitre 2). Rappelons que la méthode de porosimétrie au mercure est une méthode destructive qui ne permet pas de faire de comparaison direct avec un même échantillon entre avant et après RCVI.

Échantillon	Porosité Hg (%)	Porosité globale $\tau_{b,a}^{glob}$ par familles de pores en $\mu\text{m}$ (%)					
		0-0,1	0,1-0,15	0,15-0,2	0,2-0,5	0,5-10	10 et +
APS C	30	0,6	<b>6,2</b>	2,6	2,9	10	7,7
APS 1	20	1,4	<b>2,8</b>	1,4	1,4	10,5	3
Trans 2	19	1,2	<b>2,5</b>	1,5	4,5	6	3,3
Trans 3	19	1,2	<b>2</b>	1,8	3,9	5,6	4,5

Tableau 4.5 – Proportions globales de pores dans différentes familles de tailles obtenues par porosimétrie au mercure

Il est ainsi possible de constater une diminution globale de la porosité ouverte de 30 à 20% entre APS C en cru et APS 1 densifié par RCVI. Cette diminution se matérialise par la diminution des proportions de pores dont la taille est comprise entre 100 et 500 nm associée à une augmentation de la proportion de pores de tailles inférieures à 100 nm. Ce résultat indique que le procédé RCVI permet un comblement partiel de l'ensemble des pores de petites tailles.

Après les différentes étapes de RCVI, les échantillons *pré-consolidés Trans 2* et *Trans 3* possèdent globalement des taux de porosités ouvertes similaires à celui de APS 1 mais avec une distribution de tailles de pores différente. La proportion de pores de tailles comprises entre 200 et 500 nm est plus élevée dans les échantillons *pré-consolidés* que dans le cas de la préforme non *pré-consolidée* (APS 1). Cette différence de proportion peut trouver deux explications : (i) l'imprégnation rendue difficile par la *pré-consolidation* génère un effet de filtrage augmentant la proportion initiale de pores dans cette famille avant le procédé RCVI et/ou (ii) le procédé RCVI génère de la fissuration comme indiqué dans l'étude préliminaire (paragraphe 1.1) dont le diamètre moyen d'entrée se situe dans cette famille de tailles.

La proportion plus faible de pores de tailles comprises entre 0,5 et 10  $\mu\text{m}$ , qui peuvent en partie être attribués à la porosité intra-fils de la préforme Guipex<sup>®</sup>, est inférieure dans le cas des échantillons *pré-consolidés* vis-à-vis des autres préformes. Cette étape de *pré-consolidation* remplit donc son rôle d'enrobage des fils par une gaine de poudre consolidé.

Enfin, la proportion de pores dont la taille est comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et plus diminue après les étapes de RCVI. Ce fait indique que des macropores, qui étaient accessibles dans une préforme sans RCVI (APS C), peuvent devenir inaccessibles au mercure après RCVI.

### Étude morphologique

L'étude de la morphologie des zones infiltrées par la RCVI consiste en l'observation des blocs de poudre infiltrés dans différentes zones de la préforme présentées sur les figures 4.10 à 4.12.

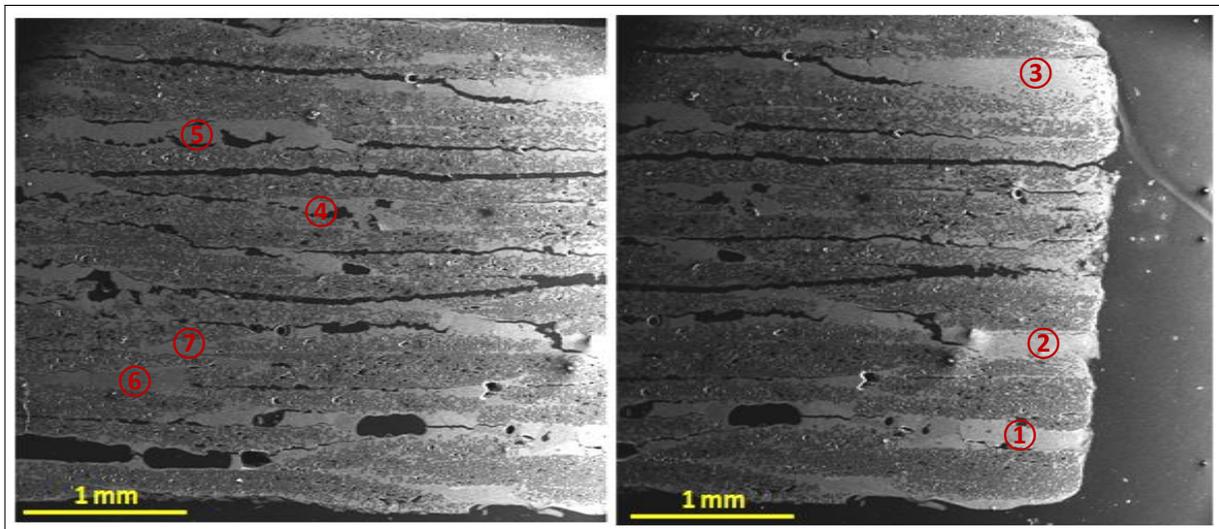


Figure 4.10 – Clichés MEB (BSE) d'une vue globale de l'échantillon *Trans 2*

Sur la [figure 4.10](#) sont présentés deux clichés MEB de l'échantillon *Trans 2*, sur lesquelles des zones d'observations sont notées par des chiffres cerclés rouges. L'observation de celles-ci a pour objectif d'étudier les morphologies représentatives de l'échantillon plus ou moins en profondeur. De nombreux macropores résiduels sont observés au cœur de la préforme. Ils sont parsemés au sein de celle-ci. De plus, des fissures traversantes en surface de préformes sont observables dans le sens du tissage. Ce sont des fissures qui se génèrent en cœur de préforme et se propagent jusqu'à la périphérie de celle-ci. Ces observations sont en accord avec les remarques du paragraphe précédent.

La [figure 4.11](#) présente successivement les clichés MEB de la zone 1 et des points A, B et C choisis au sein de cette même zone. Ces observations indiquent que la poudre est bien densifiée dans cette zone malgré les différences de morphologies entre la poudre densifiée en accès direct des gaz ([figure 4.11.c](#)) et celles présentant dans des pores issus de la *pré-consolidation* ([figure 4.11.b](#)). Cependant le cliché de l'interface *pré-consolidation*/poudre infiltrée ([figure 4.11.d](#)) ne montre pas de liaisons entre les blocs de *pré-consolidation* et les blocs infiltrés par paliers en périphérie de préforme. Des cohésions étaient présentes après des cycles RCVI similaires en périphérie de préforme entre les fibres et leurs environnements

de poudres infiltrées. Les observations au sein des zones 2 et 3 sont similaires à celles de la zone 1.

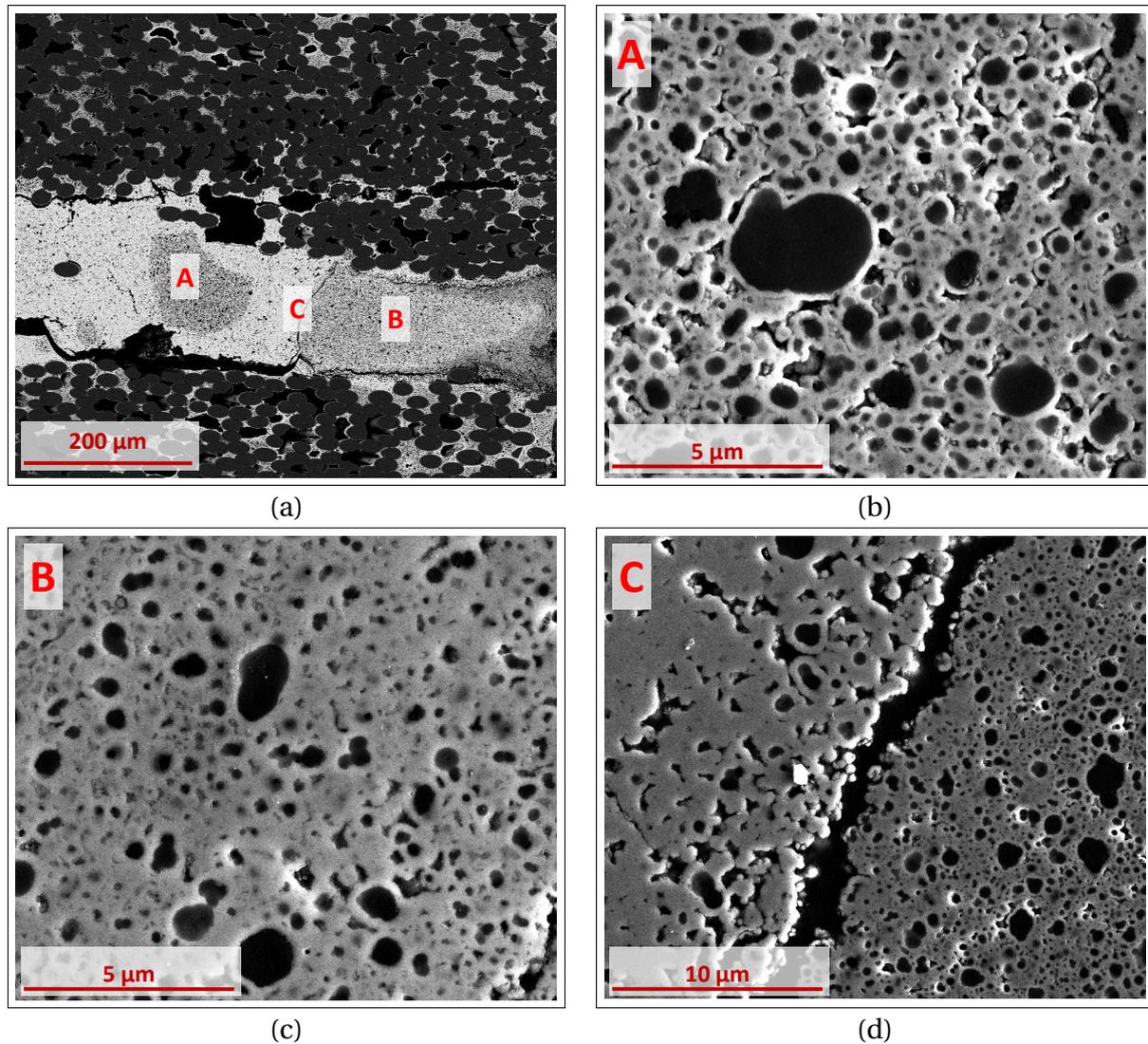


Figure 4.11 – Clichés MEB de la zone 1 de l'échantillon *Trans 2* : (a) (BSE) de la vue globale de la zone 1 et (SE) des points A (b), B (c) et C (d)

La [figure 4.12](#) présente les morphologies représentatives des blocs de poudres infiltrés dans les zones 4 à 7 de l'échantillon *Trans 2*. Ces zones se trouvent à des distances similaires du bord libre de la préforme. Cependant les 6 et 7 sont moins proches des macropores non remplis lors de l'imprégnation rendue plus difficile après *pré-consolidation*. Les morphologies en sont affectées mais dans l'ensemble, la présence de macropores résiduels et de fissures traversantes un peu partout dans la préforme permet d'homogénéiser les morphologies des couches infiltrées. Cette préforme *Trans 2* présente une bonne homogénéité de la morphologie des couches infiltrées avec seulement quelques zones éloignées des macropores qui possèdent très peu de liaisons entre les particules de carbones enrobées de TiC.

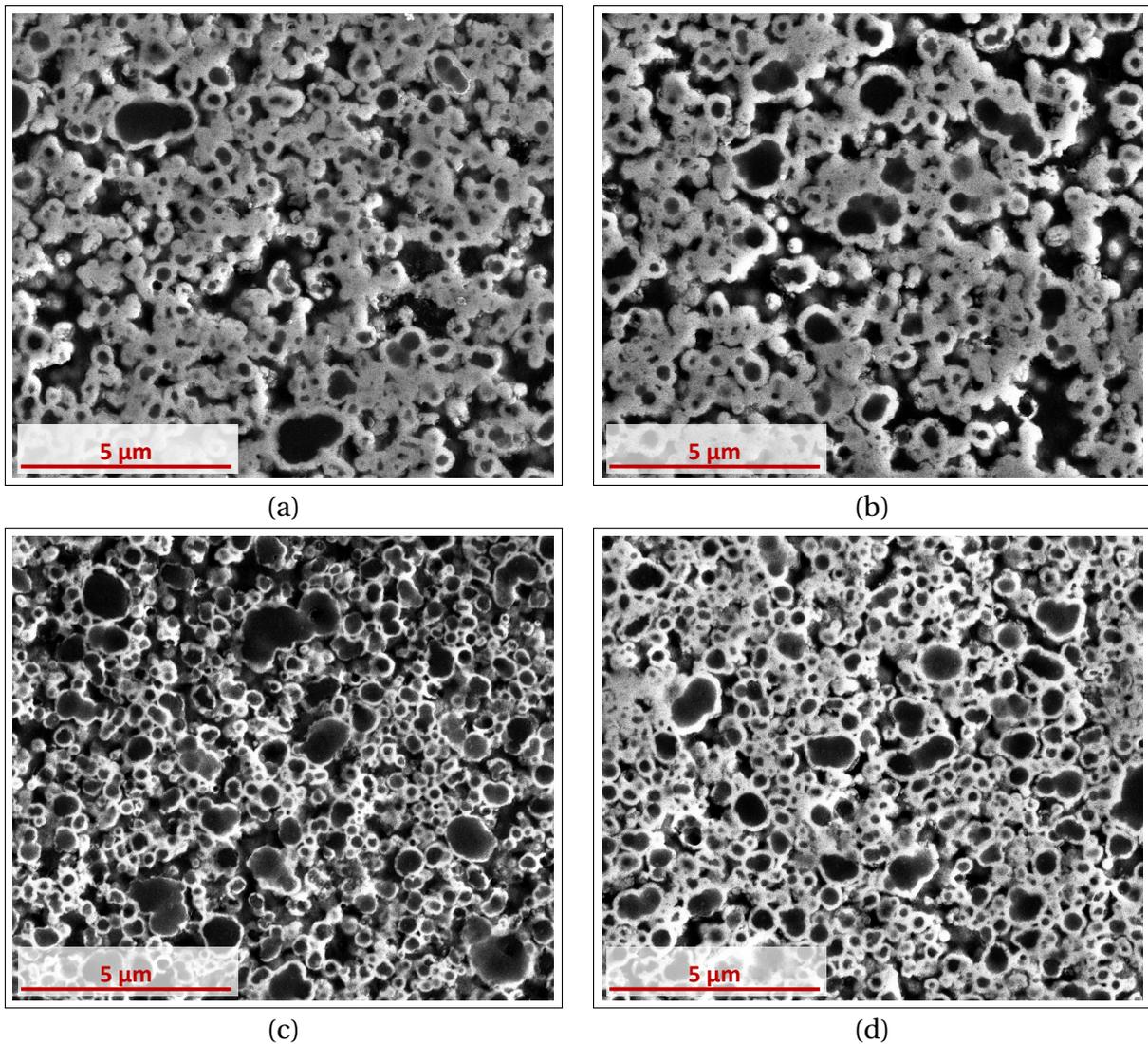


Figure 4.12 – Clichés MEB (SE) représentatifs des zones 4 (a) à 7 (d) de l'échantillon *Trans 2*

En comparaison, la [figure 4.13](#) présente deux clichés MEB de l'échantillon *Trans 3*, sur lesquels des zones représentées par les chiffres cerclés sont représentatives de l'échantillon. De même que pour l'échantillon *Trans 2*, des fissures traversantes sont visibles sur l'ensemble de la préforme et l'aspect macroscopique est très similaire entre les deux échantillons.

Cet échantillon présente moins de macropores que *Trans 2* en raison d'une imprégnation plus efficace entre l'étape de *pré-consolidation* et la RCVI finale à paliers de température. Les zones d'observation sont donc plus éloignées des macropores et les observations sont en accord avec les différences de prise de volume calculées pour les deux échantillons.

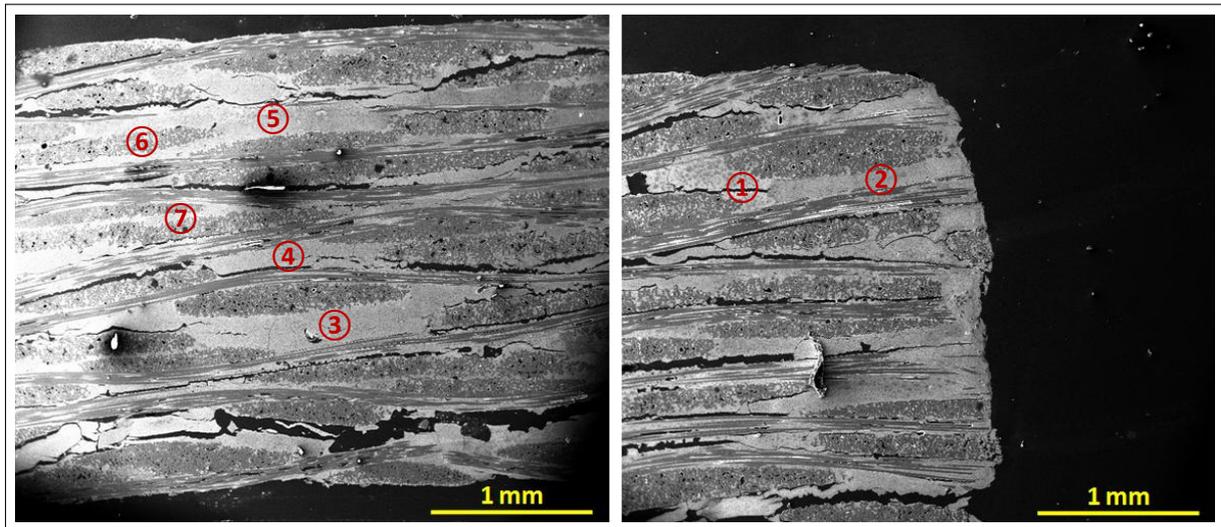


Figure 4.13 – Clichés MEB (BSE) d'une vue globale de l'échantillon *Trans 3*

L'enjeu de la RCVI à divers paliers de température et de temps est de créer une intimité entre les blocs de poudre de *pré-consolidation* et les blocs de poudre infiltrés par la suite. La [figure 4.14](#) présente un cliché MEB de l'interface entre les zones 1 et 2 et un cliché de la zone 2 à plus fort grandissement. Une grosse fissure est présente dans la zone 1 issue de la *pré-consolidation*. Celle-ci illustre les contraintes générées au sein de la préforme lors de la RCVI. En revanche, les morphologies des blocs périphériques sont similaires pour les échantillons *Trans 2* et *Trans 3*. De même, la liaison entre les blocs de poudre infiltrés lors de la *pré-consolidation* est tout autant absente dans les deux échantillons malgré les conditions d'accès de gaz plus favorables pour l'échantillon *Trans 3* en configuration A sans conformateur.

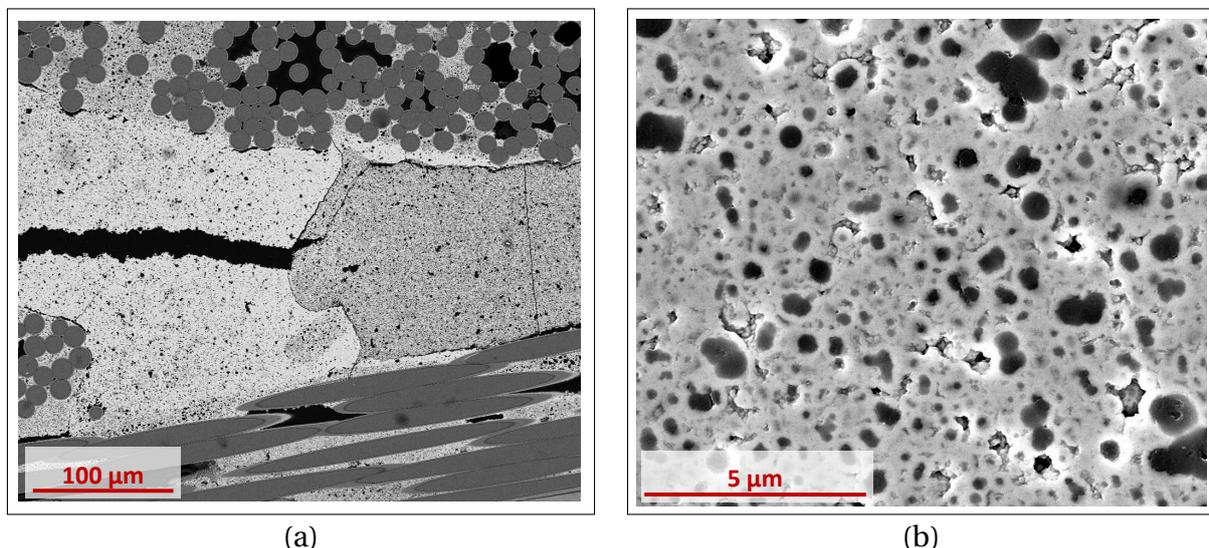


Figure 4.14 – Clichés MEB (BSE) de l'interface entre les zones 1 et 2 de l'échantillon *Trans 3* (a) et (SE) de la zone 2 (b)

La [figure 4.15](#) présente les morphologies des zones 3 à 5 de l'échantillon *Trans 3*. Celles-ci, plus éloignées des macropores, mais proches des fissures qui se génèrent au sein des préformes durant la RCVI, possèdent des accès privilégiés des gaz au cœur de la préforme. Les morphologies sont très homogènes au cœur de la préforme et aucune zone telle les 6 et 7 de l'échantillon *Trans 2*, avec peu de liaisons entre les particules, n'a été observée. Ces différences de présence de macropores, de fissuration et d'homogénéisation des zones infiltrées sont aussi en accord avec les prises de volume calculées dans le paragraphe précédent.

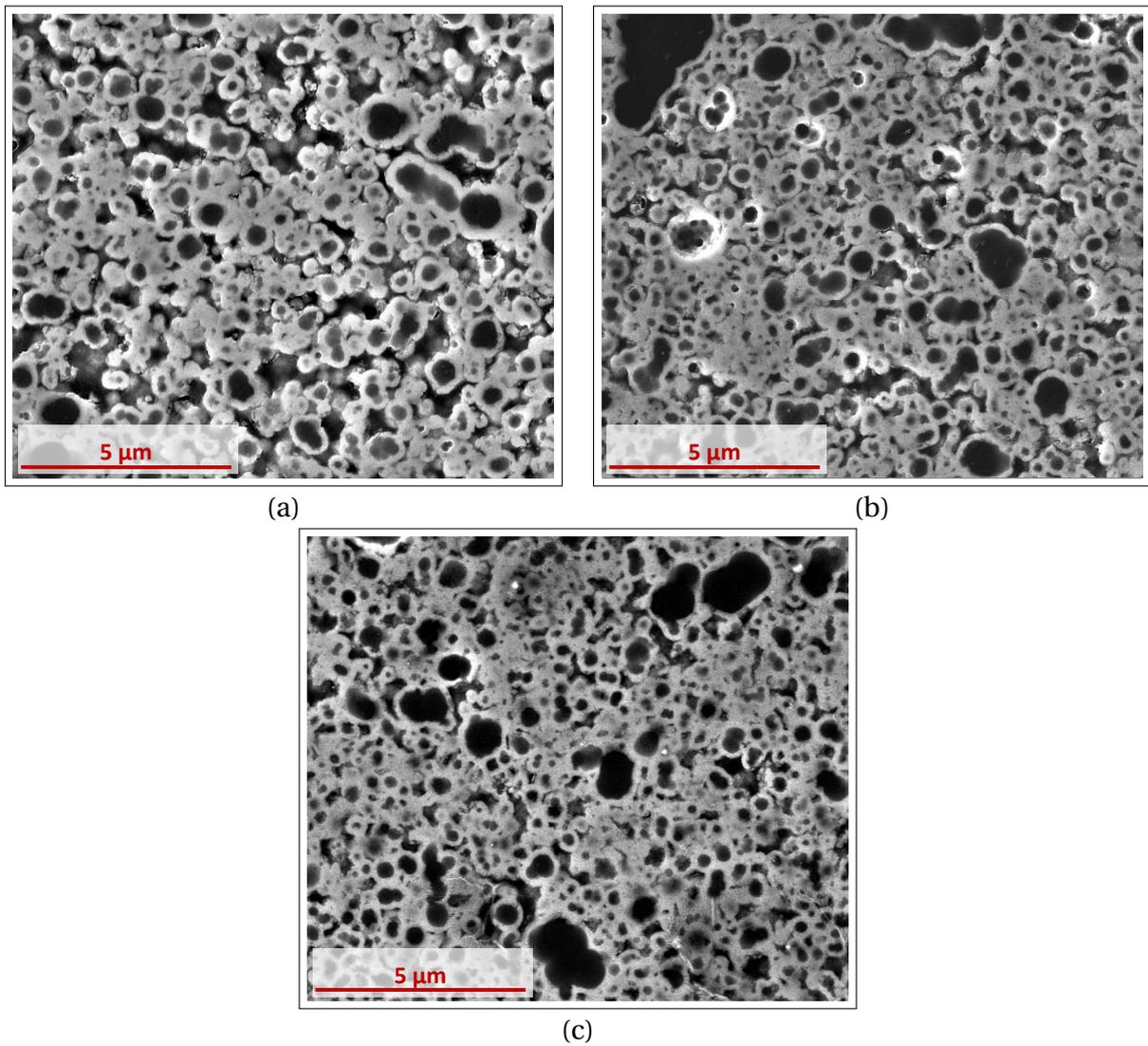


Figure 4.15 – Clichés MEB (SE) représentatifs des zones 3 (a), 4 (b) et 5 (c) de l'échantillon *Trans 3*

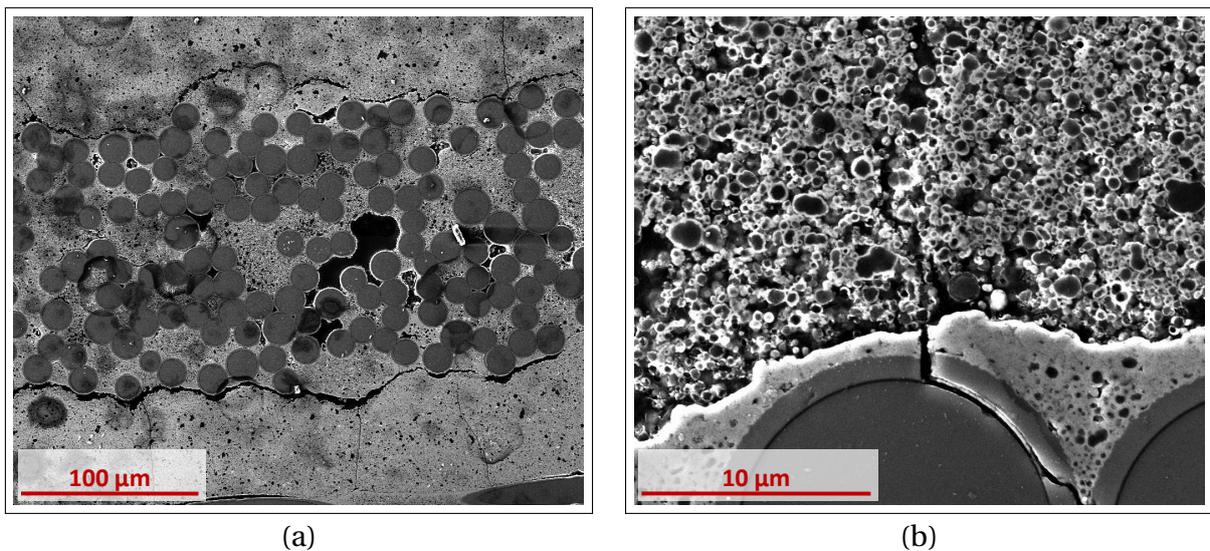


Figure 4.16 – Clichés MEB dans l'environnement des fibres de l'échantillon *Trans 3* (BSE) de la zone 6 (a) et (SE) de la zone 7 (b)

La [figure 4.16](#) présente les environnements des fibres de la préforme ayant dans un premier temps été *pré-consolidées* puis ré-imprégnée et infiltrée par RCVI à divers paliers de température.

Dans la zone 6 (figure 4.16.a), le contraste chimique homogène dans les zones de poudre infiltré par RCVI indique que l'environnement des fibres subit une consolidation homogène. Cette consolidation peut être uniquement due à l'étape de *pré-consolidation*. La présence de décohésions autour des fibres présentes en périphérie des fils consolidés de SiC ex-CVI indique la mauvaise liaison entre les zones de poudre consolidée et les fils de la préforme.

La zone 7 (figure 4.16.b) montre la mauvaise liaison entre les blocs de poudre de la *pré-consolidation* et les blocs infiltrés par la RCVI à paliers de température jusqu'au cœur de l'échantillon *Trans 3*. Des décohésions sont apparentes entre les fibres enrobées dans leur gaine de poudre infiltrée lors de la *pré-consolidation* et la poudre infiltrée ensuite lors de la RCVI à paliers qui les entoure. De plus, des fissures sont présentes dans les blocs infiltrés par paliers.

### *Conclusion partielle*

L'étude macroscopique de la RCVI à paliers sur les échantillons *pré-consolidés* indique la présence d'une porosité fermée non négligeable (écarts entre  $\Delta v$  et  $V_{comb}$ ), notamment dans l'échantillon *Trans 2*. Cet échantillon présente une quantité de macropores qui n'ont pas été remplis durant l'imprégnation préalable à la RCVI à paliers de température. Ces macropores résiduels sont générés lors de l'imprégnation par transfert rendu plus difficile. En effet, l'imprégnation mal contrôlée préalable à l'étape de *pré-consolidation* varie selon les échantillons et peut créer des fermetures d'accès de la suspension lors de l'imprégnation suivante préalable à la RCVI à paliers de température.

Ces macropores peuvent être isolés de l'extérieur de la préforme, et donc de l'accès des gaz, au cours de la RCVI s'ils sont entourés de zones compactes de poudres présentant des zones denses telles que présentées dans le chapitre 3. En porosimétrie au mercure, la diminution de moitié de la proportion de pores dont la taille est supérieure à 10  $\mu\text{m}$ , vis-à-vis d'une préforme sans *pré-consolidation* ni RCVI à paliers de température, indique que c'est le cas d'une partie de ces pores.

Les valeurs de prise de volume  $\Delta v$  calculées indiquent que la RCVI avec divers paliers de temps est bénéfique à chaque changement de température puisque celles-ci augmentent de manière conséquente. Les paliers temps/température permettent donc un regain de réactivité qui joue de manière favorable à l'amélioration des préformes.

La RCVI permet globalement un comblement de la porosité de petite taille. Cependant la *pré-consolidation* avant ré-imprégnation et RCVI laisse une porosité de taille comprise entre 200 et 500 nm au sein des échantillons *pré-consolidés*. Les observations morphologiques de ces échantillons indiquent la formation de fissures traversantes et débouchantes en périphérie de préformes.

Les échantillons *Trans 2* et *Trans 3* infiltrés par RCVI à paliers temps-températures avec et sans conformateur présentent des morphologies similaires avec une présence importante de macropores et fissures traversantes. La présence de ces fissures permet d'homogénéiser l'infiltration au sein des blocs compacts de poudres les plus profonds et sont de ce fait des freins à l'étude de la RCVI en tant que telle. En revanche, elles permettent, à défaut d'obtenir des préformes denses, de créer des chemins d'accès pour les gaz et de réaliser des matrices assez homogènes présentant une microporosité évidente mais aussi des liaisons intéressantes entre les particules enrobées.

Les blocs de poudres infiltrés lors de la RCVI de *pré-consolidation* présentent des décohésions avec les blocs de poudres ré-imprégnés et infiltrés ensuite par RCVI à paliers temps-températures. Ces décohésions sont présentes dans le matériau que ce soit en périphérie ou à cœur du fait de l'épaisseur importante de TiC qui se situe en périphérie des blocs de *pré-consolidation*. Ce TiC n'est pas directement réactif avec les gaz de RCVI comme peuvent l'être les particules de carbone ou même le SiC ex-CVI. La génération de liaisons entre les blocs issus de RCVI différentes en devient plus compliquée vis-à-vis d'une génération de cohésion entre fibres (consolidées par une gaine de SiC ex-CVI) et blocs de poudres durant des étapes haute température en périphérie de préforme (zones et conditions dans lesquelles les gaz ont une réactivité plus importante que plus à cœur de préforme).

En raison des différentes observations et remarques de ce paragraphe quant à l'infiltration des échantillons *pré-consolidés*, l'analyse de l'homogénéité morphologique et la quantification des éléments infiltrés au sein de la préforme sont réalisées plus spécifiquement sur l'échantillon *APS 1*.

### I.2.3 Homogénéité d'infiltration/consolidation de l'échantillon *APS 1*

La [figure 4.17](#) présente la préforme *APS 1* ayant subi un cycle complet de RCVI directement après imprégnation de la poudre par la voie APS. En traits discontinus jaunes sont présentées les limites en vis-à-vis d'un des orifices du conformateur en contact direct avec les grandes faces de la préforme. Les nombres cerclés correspondent à des zones dans lesquelles des clichés MEB représentatifs ont été réalisés afin de mesurer l'homogénéité de l'infiltration et/ou de la densification.

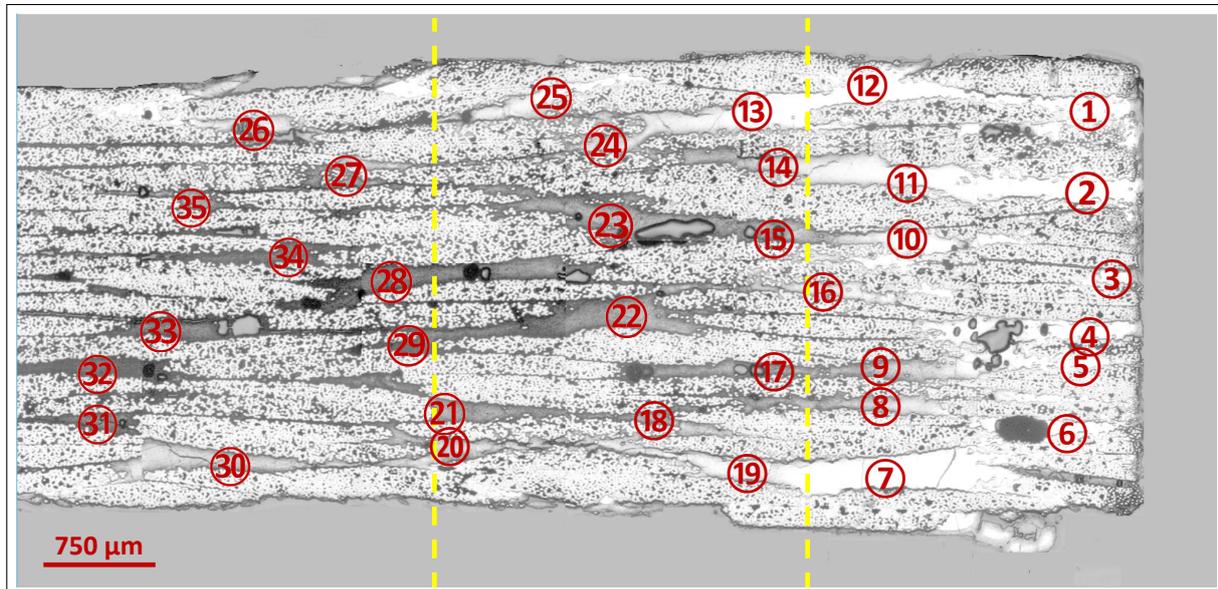


Figure 4.17 – Clichés en microscopie optique rassemblés de l'échantillon *APS 1*

#### *Analyses quantitatives*

Contrairement aux échantillons précédents, *APS 1* ne présente pas de fissures traversantes, seules des fissures intra-blocs sont observables aux environs des zones 7, 13 et 30 par exemple. Il est probable qu'une préforme imprégnée par transfert soit moins homogène et présente des blocs de poudre de compacités différentes dispersés, voire isolés les uns des autres, dans la préforme. De ce fait, certains blocs gonflent localement plus que d'autres à certains endroits de la préforme pendant la RCVI. La distribution très hétérogène des contraintes internes qui

en résulte provoque des éclatements de la préforme et l'apparition de fissures traversantes. Avec l'APS, la poudre est imprégnée de manière plus homogène sans discontinuité entre les différents blocs. Les contraintes qui peuvent apparaître pendant la RCVI sont distribuées de manière plus homogène et peuvent alors s'équilibrer, ce qui évite les éclatements et les fissures.

Les teneurs en TiC ( $\tau_{TiC}$ ) sont présentées dans différentes zones en fonction de leurs distances au bord libre de la préforme APS 1 dans le plan médian de l'échantillon (figure 4.18) ainsi que dans les zones supérieure et inférieure à celui-ci selon la figure 4.17 (figure 4.19) .

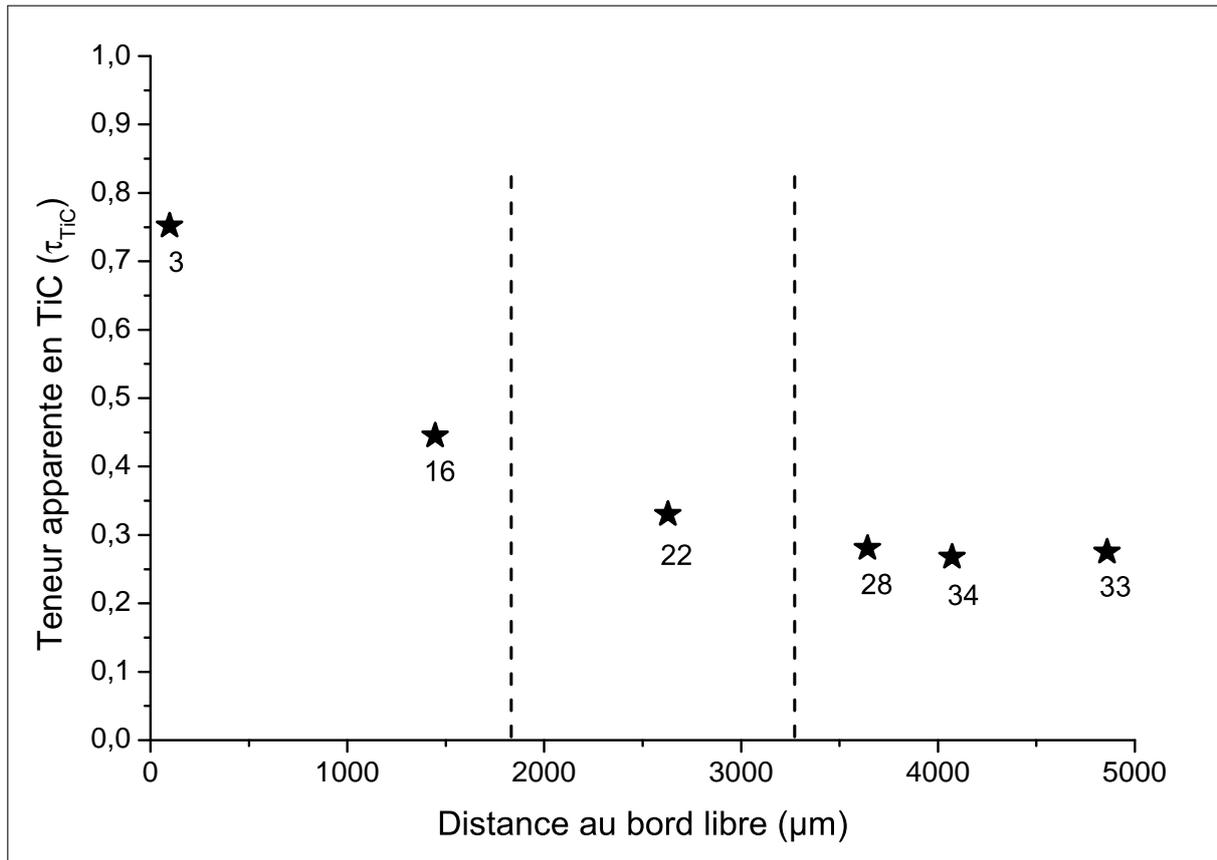


Figure 4.18 – Évolution de  $\tau_{TiC}$  dans différentes zones de l'échantillon APS 1 situées dans le plan médian de la vue présentée figure 4.17 en fonction de leurs distances au bord libre

La teneur  $\tau_{TiC}$  dans le plan médian de la préforme décroît logiquement avec la distance au bord libre. La teneur en TiC dans la zone 22 ne semble pas améliorée par la présence du trou du conformateur (figure 4.18). Le constat est identique dans les parties supérieure et inférieure de la préforme par rapport à ce plan médian où l'on n'observe pas d'augmentation de  $\tau_{TiC}$  dans la zone au droit du trou du conformateur (figure 4.19).

Une porosité de 30% est établie comme valeur seuil en dessous de laquelle la zone imprégnée a subi un gain de volume de matière entre l'étape d'imprégnation et l'infiltration par RCVI. Les zones situées à des distances inférieures à 1,5 mm du bord libre présentent une porosité moyenne de  $15 \pm 10\%$  mesurée par la méthode d'analyse d'image. Cette valeur diminue considérablement dès lors que les zones se situent à une distance inférieure à 500  $\mu\text{m}$  du bord libre ( $6 \pm 2\%$  contre  $20 \pm 8\%$  pour les autres). La présence dans ces zones d'une teneur  $\tau_{TiC}$  très supérieure à 45% indique que le procédé RCVI est efficace pour le comblement de porosité jusqu'à plus de 1,5 mm de profondeur lors d'un accès facilité des gaz dans la préforme par le bord libre.

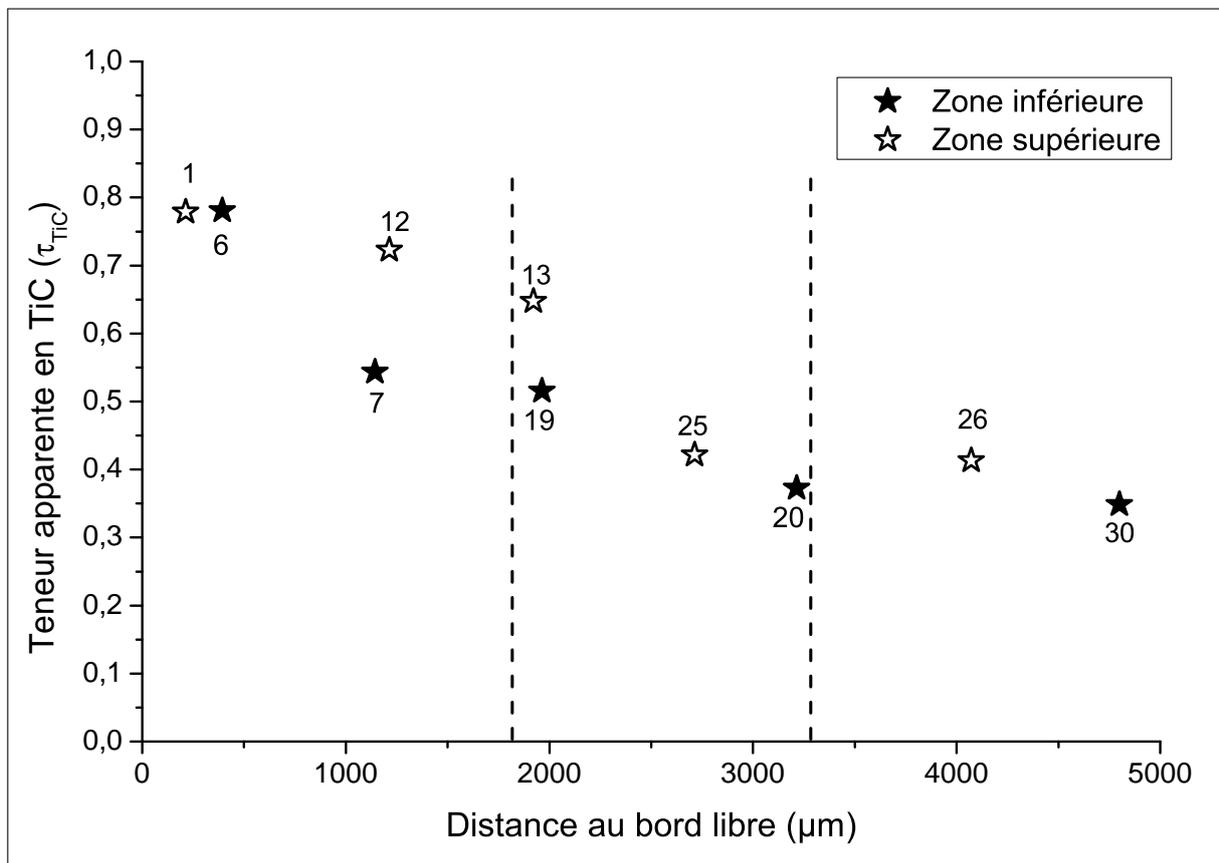


Figure 4.19 – Évolution de  $\tau_{TiC}$  dans différentes zones de l'échantillon APS I situées dans les zones supérieure ou inférieure au plan médian de la vue présentée figure 4.17 en fonction de leurs distances au bord libre

Dans les zones situées entre 0 et 1500  $\mu\text{m}$  du bord libre, la porosité est comblée au moins en partie et la conversion est assez importante pour considérer une amélioration globale des blocs de poudres après le cycle complet de RCVI. En revanche, une fois cette distance dépassée, il devient de plus en plus difficile de trouver des zones pour lesquelles l'infiltration a eu un effet de comblement de la porosité après imprégnation de la poudre imprégnée. La création de porosité due (i) au cycle thermique et (ii) à l'évacuation du carbone dans la phase gazeuse prennent généralement le pas sur l'effet désiré de densification (liaisons entre les particules de carbone enrobées).

Dans ces zones plus distantes du bord libre, une présence minimale de 25% de TiC est calculée. Parmi ces zones, certaines peuvent contenir des teneurs importantes en TiC avec notamment des porosités résiduelles inférieures à 30%. Il s'agit cependant de zones situées à proximité des grandes faces de l'échantillon.

L'étude a aussi montré une légère tendance à la diminution de  $\tau_{TiC}$  avec la distance par rapport à l'une des grandes faces de l'échantillon (figure 4.20). Cependant cet effet est très peu marqué en comparaison de celui de la distance au bord libre. Celui-ci, combiné avec le peu d'effet du trou présent sur le conformateur, montre que les gaz n'accèdent pas de manière optimale au sein de la préforme par l'intermédiaire des grandes faces de la préforme.

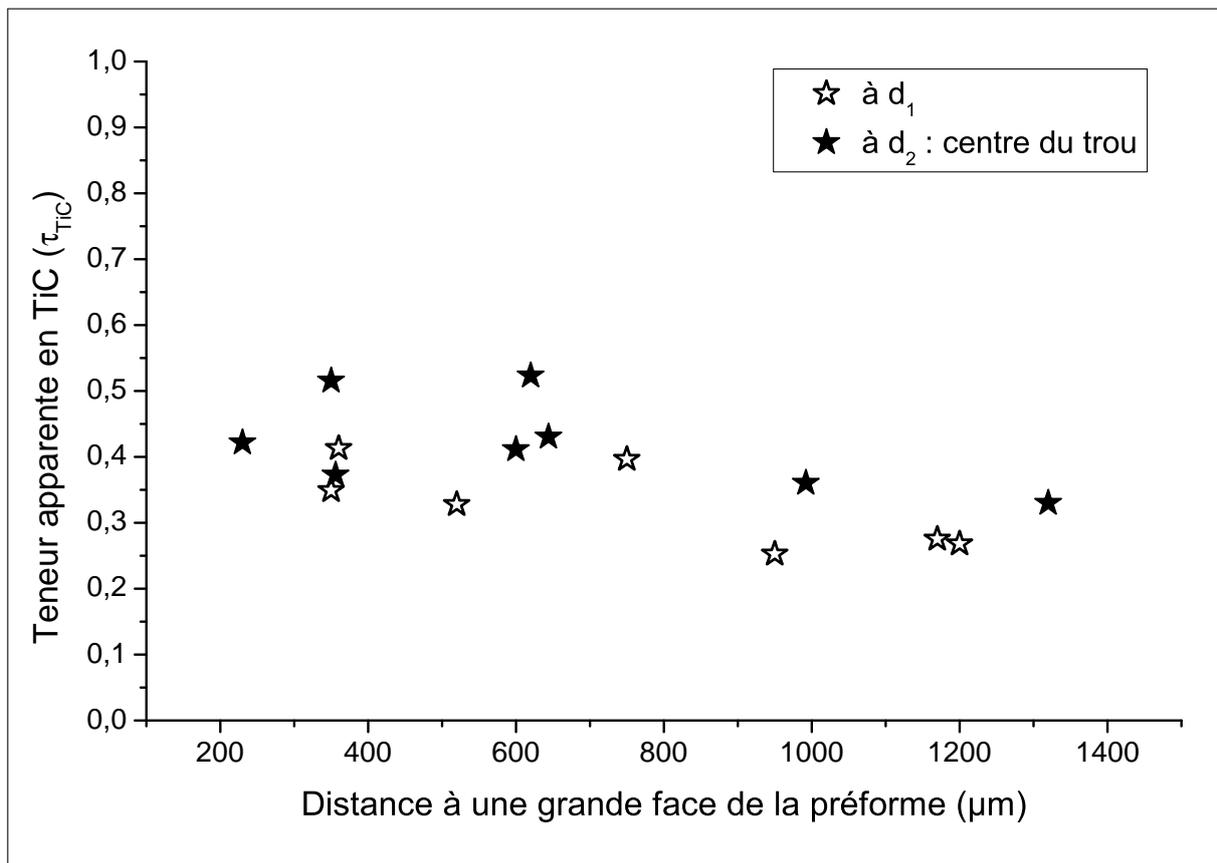


Figure 4.20 – Évolution de  $\tau_{TiC}$  à deux distances  $d_1 = 4,7 \pm 0,4$  mm (zones 26 ; 30 - 35) et  $d_2 = 2,7 \pm 0,4$  mm (zones 18 - 25) du bord libre de l'échantillon APS 1 en fonction de leurs distances à l'une des grandes faces de la préforme

Les zones situées à la distance  $d_2$  du bord libre semblent posséder une teneur  $\tau_{TiC}$  légèrement supérieure à celles situées à la distance  $d_1$ . En absence de bord libre, ces différences pourraient indiquer un léger effet du trou du conformateur. Cependant, l'effet marqué du bord libre présenté par les figures 4.18 et 4.19, même s'il est très atténué dans les zones distantes de plus de 1,5 mm du bord libre, peut expliquer la différence observée.

La préforme Guipex<sup>®</sup> est très anisotrope par sa conformation 2,5D, malgré la présence de liens entre les plans de tissage. Dans les directions orthogonales aux coupes en épaisseur, les accès de gaz se font parallèlement aux plans de tissage. Dans ces directions, les gaz peuvent s'infiltrer en profondeur dans la phase continue de poudre compactée sans avoir à traverser des renforts fibreux consolidés. Au contraire, dans la direction perpendiculaire aux grandes faces, les gaz rencontrent successivement, les plans de tissages des fibres consolidées et les blocs de poudre compacts qui sont séparés dans cette direction les uns des autres de façon plus ou moins étanche selon l'épaisseur de la consolidation SiC ex-CVI appliquée sur les fils (figure 4.17). L'anisotropie de la préforme explique donc l'anisotropie de la densification par RCVI.

L'utilisation de préformes de morphologies plus isotropes et avec une consolidation CVI moins poussée pourrait permettre d'obtenir plus facilement des CMC denses.

### Analyses morphologiques

Sur la [figure 4.21.a-c](#), les clichés MEB des zones 4, 10 et 16 permettent de discuter de la densification jusqu'à 1,5 millimètres du bord libre. Si les teneurs apparentes en TiC sont importantes, dès lors que les zones sont éloignées du bord libre, l'aspect dense obtenu pour la zone 4 disparaît rapidement.

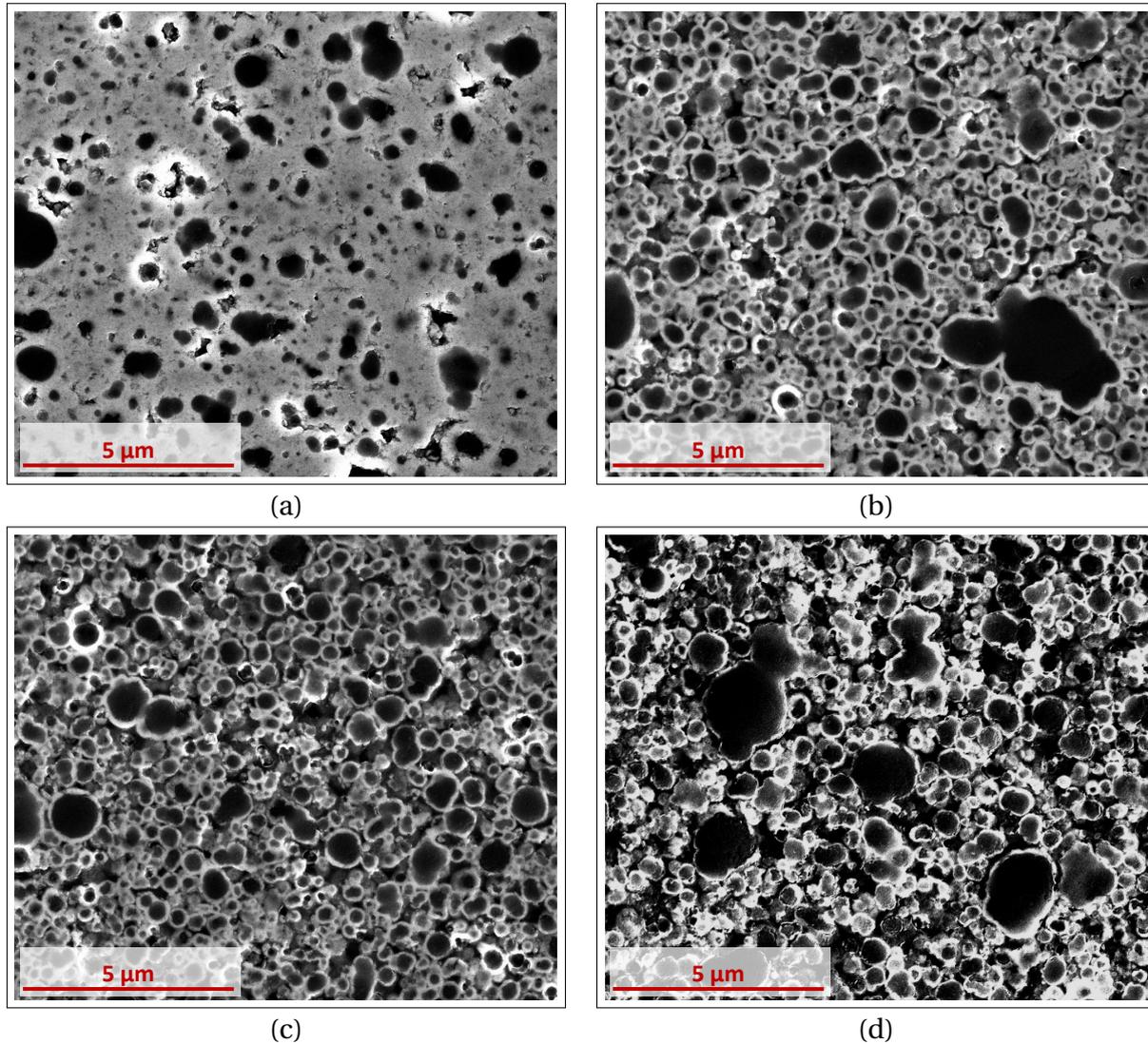


Figure 4.21 – Clichés MEB (SE) représentatifs des zones (a) 4, (b) 10, (c) 16 et (d) 22 dans l'échantillon *APS 1*

Dans les zones 10 et 16, les morphologies cœurs-coquilles sont très discernables et les liaisons entre particules enrobées disparaissent assez rapidement. La morphologie de la zone 16 est très proche de celle des couches périphériques obtenues lors de l'étude spatio-temporelle de l'infiltration à 950°C (chapitre 3).

Dans les zones 22, 28 et 33 (figures [4.21.d](#) et [4.22](#)) la teneur  $\tau_{TiC}$  chute. Le TiC ne permet pas de lier les particules et le comblement de porosité est très en deçà des attentes vis-à-vis du procédé RCVI. La figure [4.22](#) montre que les zones infiltrées sont moins consolidées (faibles liaisons entre particules) que ce qui a été obtenu sur les échantillons *Trans 2* et *Trans 3*.

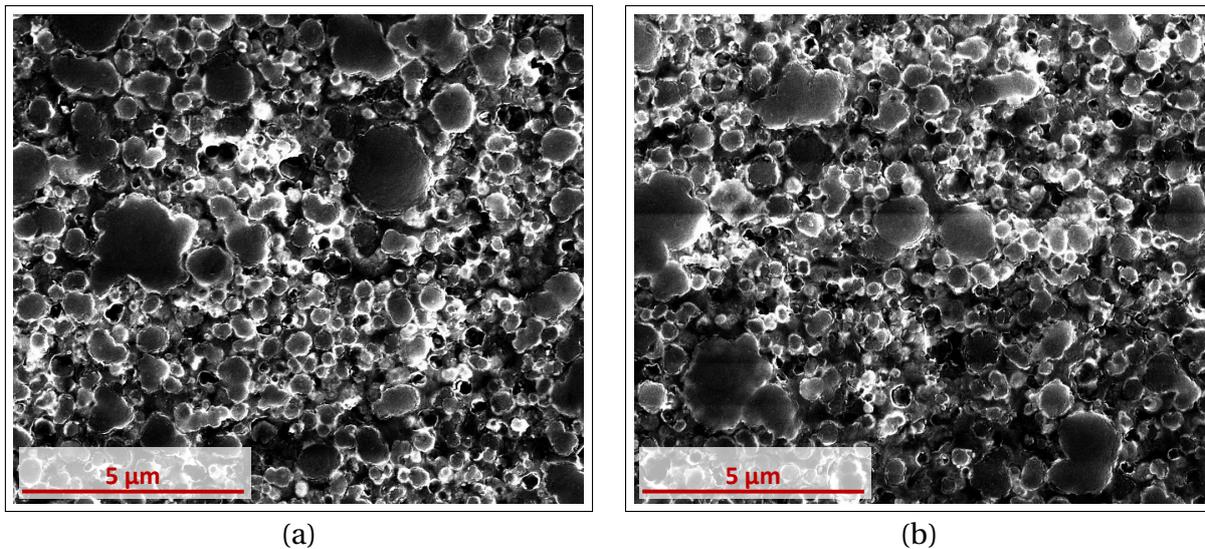


Figure 4.22 – Clichés MEB (BSE) représentatifs des zones (a) 28 et (b) 33 dans l'échantillon *APS 1*

Sur la [figure 4.23](#) sont présentés des clichés à faible grossissement des zones 2 et 32 sur lesquelles des fissures et des décohésions sont observables au sein des blocs infiltrés et respectivement entre les fibres et les blocs. Les fissures sont présentes dans de nombreuses zones. En revanche, les décohésions sont observables dans les zones les plus proches du bord libre, zones pour lesquelles la réaction est plus intense. Ces fissures qui se créent dans les blocs les plus densifiés sont elles aussi synonymes de contraintes internes importantes au sein de préformes durant le cycle de RCVI.

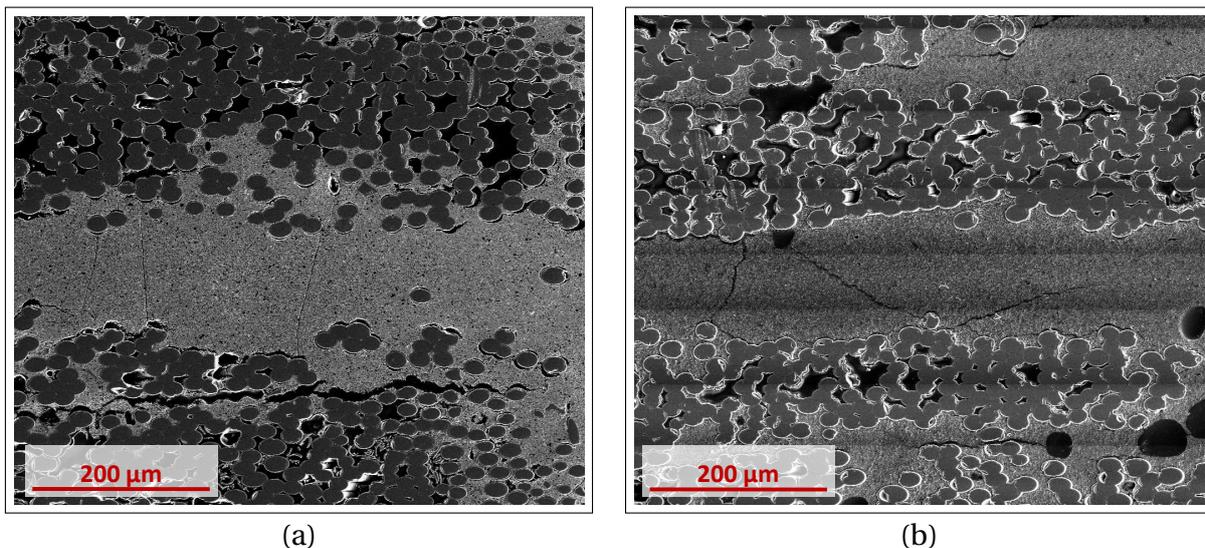


Figure 4.23 – Clichés MEB (BSE) de vues à faible grossissement des zones (a) 2 et (b) 32 dans l'échantillon *APS 1*

### I.3 Conclusion - Matrices pour CMC dans le système Ti-H-Cl-C<sub>(s)</sub>

Les différentes analyses menées sur les préformes infiltrées grâce au procédé d'infiltration par RCVI à palier temps-températures indiquent de nombreuses difficultés dans le procédé. Outre celles relevées au cours des études du chapitre 3 (comblement faible de la porosité après l'imprégnation de la poudre de carbone), l'infiltration par RCVI au sein des préformes Guipex<sup>®</sup> pose deux problèmes :

1. Un faible comblement de porosité au cœur de la préforme malgré l'utilisation de conditions à priori plus favorables que lors des études du chapitre 3.

Les seules conditions permettant l'infiltration et la « densification » quasiment homogène des différentes zones de la préforme sont celles qui provoquent la génération de fissures traversantes et une présence accrue de macropores résiduels après imprégnation de la poudre. Ces conditions sont obtenues en réalisant une *pré-consolidation* de la préforme à l'aide d'un palier RCVI de 5 heures à 1050°C sur une préforme très peu imprégnée de poudre.

Si la *pré-consolidation* n'est pas réalisée, les fissures traversantes n'apparaissent plus en raison de la faible réactivité du mélange gazeux à cœur de préforme. Cet accès de gaz n'étant plus présent, l'homogénéité de l'infiltration dans la préforme n'est pas satisfaisante.

La forte anisotropie de la préforme empêche une bonne infiltration dans le sens orthogonale aux grandes faces des échantillons que l'on soit au droit d'un trou du conformateur ou non. L'utilisation de préformes présentant d'autres types de tissages et ayant subi une consolidation CVI moins poussée pourrait permettre une meilleure infiltration/densification dans cette direction. Ainsi l'utilisation d'un conformateur optimisé pour augmenter le contact gaz/grandes faces serait plus intéressante et permettrait l'augmentation des chemins d'accès des gaz au cœur de la préforme.

2. Le second est la faible cohésion entre les paquets de fibres consolidés par une couche de SiC ex-CVI et les blocs de poudre infiltrés par le procédé RCVI.

La méthode utilisée pour tenter de régler ce problème permet d'obtenir des blocs de poudre *pré-consolidés* adhérents aux gaines de consolidation SiC ex-CVI. Cependant elle entraîne (i) la formation de fissures traversantes au sein de la préforme et (ii) un manque de cohésion entre les blocs *pré-consolidés* et les nouveaux blocs infiltrés par la RCVI à paliers temps-températures. La raison est à chercher dans la réactivité de la couche de TiC épaisse en surface des blocs *pré-consolidés* qui est encore plus faible que celle de SiC.

Une solution à envisager est le dépôt d'une fine couche sacrificielle de pyrocarbone réactif sur la consolidation SiC ex-CVI des fibres ou sur les blocs de *pré-consolidation*.

D'un point de vue plus général, les conditions d'infiltrations ont été peu modifiées durant les différentes études menées afin de conserver une certaine cohérence dans les observations et analyses réalisées. Une étude avec un taux de dilution plus élevé a cependant montré des résultats intéressants et nécessiterait des travaux complémentaires.

La RCVI au sein de préformes contenant du carbone n'est pas la seule possibilité et d'autres systèmes chimiques peuvent être étudiés. La partie suivante concerne une étude préliminaire de la RCVI dans les systèmes (SiC-C)<sub>poudre</sub>-TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> (mélanges de carbone et SiC) et (SiC/C)<sub>poudre</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> (carbone ou SiC).

## II Étude préliminaire du procédé RCVI dans les systèmes (SiC-C)<sub>poudre</sub>-TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> et (SiC/C)<sub>poudre</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>

### II.1 Présentation des échantillons

Les échantillons de cette étude ont été obtenus, comme expliqué dans le chapitre 2, par la voie APS au sein de préformes Guipex<sup>®</sup> de 3 mm d'épaisseur et introduites dans le réacteur en configuration C. Les teneurs en SiC/C dans les échantillons avant les traitements RCVI ainsi que les températures et durées d'infiltration sont présentées [tableau 4.6](#).

Échantillon	Teneur volumique initiale en C	Teneur volumique initiale en SiC	Nature de gaz	Durée d'infiltration (h)	Température (°C)
<i>RCVISC</i>	0%	100%	TiCl <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	8	1050
<i>RCVIC</i>	100%	0%			
<i>RCVISCC</i>	15%	85%			
<i>RCVICSC</i>	85%	15%			
<i>RCVIBCSC</i>	0%	100%	BCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	8	1100
<i>RCVIBCC</i>	100%	0%			

Tableau 4.6 – Description des échantillons de l'étude

Les échantillons du système (SiC/C)<sub>poudre</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> sont infiltrés avec un mélange gazeux réactif BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> à  $P_{Tot} = 5$  kPa avec un débit gazeux  $Q_{Tot} = 150$  sccm et un taux de dilution H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>  $r' = 1,5$ . Les échantillons du système (SiC-C)<sub>poudre</sub>-TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> sont infiltrés dans les conditions habituelles d'un mélange gazeux réactif TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>.

L'effet désiré par l'imprégnation de mélanges (i) SiC-C ou (ii) C-SiC dans les préformes est de créer une différence locale de réactivité du mélange gazeux (TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>). Dans le premier cas, la présence de carbone en plus faible quantité doit permettre une croissance plus rapide dans les zones environnantes directes des particules de carbone pour permettre une meilleure consolidation des zones infiltrées. Dans le second cas, la présence de SiC en plus faible quantité doit retarder la fermeture de la porosité dans les zones directement environnantes aux particules de SiC et ainsi générer un accès toujours satisfaisant des gaz au cœur des préformes.

Afin d'obtenir des résultats comparables, les observations sont faites à partir du bord libre et sur une coupe de la préforme orthogonale à celui-ci.

Les morphologies des poudres de SiC et de carbone sont totalement différentes avec des grains assimilés comme « circulaires » pour le carbone et « pyramidales » pour les particules de SiC. La distribution de taille de grains, est monomodale (~600 nm) pour le carbone et bimodale pour le SiC (~300 et 1000 nm). De plus, le diamètre moyen des pores (obtenu par porosimétrie au mercure) est plus faible pour les préformes imprégnées de SiC. Des effets de filtrage peuvent intervenir durant l'imprégnation du SiC dans les préformes. Ils peuvent engendrer une distribution plus large des tailles de pores dans la préforme, bien que centrée sur une valeur moyenne de 110 nm contre 140 nm pour les zones compactes de carbone. Ces effets de filtrages sont essentiellement dus à la distribution bimodale de la poudre SiC mise en suspension et aux formes très inhomogènes des particules SiC au sein de cette même poudre.

Ces effets ont été présentés dans le chapitre 2 concernant différentes zones de récupération des zones compactes de poudres analysées par porosimétrie au mercure (figure 2.23.b).

Les infiltrations par RCVI dans les milieux à fortes teneurs initiales en carbone sont caractérisées par la méthode mise en place dans le chapitre 2 (paragraphe I.3). En revanche, le contraste chimique des phases SiC, TiC, B<sub>y</sub>C et de la porosité facilite la détermination des teneurs en SiC résiduel, en porosité et en espèces infiltrées (borées ou titanées) par la prise de clichés MEB (BSE).

## II.2 RCVI dans le système (SiC-C)<sub>poudre</sub>-TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>

### II.2.1 Étude quantitative

Les différences entre les échantillons infiltrés par RCVI avec le mélange gazeux réactif TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> en fonction de la nature de la poudre imprégnée peuvent être imputées à deux phénomènes : (i) la différence de réactivité du mélange gazeux entre SiC et le carbone et (ii) la différence de morphologies des réseaux poreux (tortuosité, porosité globale et taille de pores) engendrée par les imprégnations de SiC, de carbone ou de mélange à teneur majoritaire de l'une ou l'autre des poudres. Aucune référence n'est donnée dans la littérature concernant la différence de réactivité d'un tel mélange gazeux sur le SiC ou le carbone en RCVD. Cependant, la nécessité de rompre les liaisons Si-C et de faire diffuser le silicium en phase solide dans TiC en cours de croissance peut avoir une influence. Il serait nécessaire d'effectuer une étude comparative plus poussée entre RCVD de TiC sur substrat de carbone et sur substrat de carbure de silicium.

La teneur apparente  $\tau_{\text{TiC}}$  est présentée sur la figure 4.24 dans les échantillons en fonction de la distance au bord libre. Au delà de 175  $\mu\text{m}$ , la teneur  $\tau_{\text{TiC}}$  est légèrement supérieure dans la préforme ayant été imprégnée uniquement avec SiC (RCVISC) vis-à-vis de celle imprégnée avec le carbone seul (RCVIC). SiC, qui peut être moins réactif que le carbone, pourrait permettre de conserver une porosité de périphérie ouverte sur une durée de RCVI plus longue et ainsi permettre à la réaction de perdurer. La différence de porosité initiale dans les zones compactes ( $\tau_{p,comp} = 39\%$  pour SiC contre 33% pour le carbone) peut aussi expliquer la légère différence observée.

La RCVI dans les mélanges C-SiC (RCVICSC) ou SiC-C (RCVISCC) montre des résultats assez similaires. La différence la plus marquée se situe entre poudre pure (C seul ou SiC seul) et poudre mélangée quelle que soit la proportion du mélange. Les porosités initiales apparentes dans les blocs compacts de poudres, pour les mélanges, sont assez similaires (32 et 34% respectivement dans les échantillons RCVICSC et RCVISCC) et proches de celle des zones compactes de carbone pur ( $\tau_{p,comp} = 33\%$ ). En revanche, les diamètres moyens des pores dans ces mélanges n'ont pas été déterminés dans ces zones compactes. Une explication convenable à cette différence importante d'infiltration est, à  $\tau_{p,comp} \sim \text{constant}$ , une tortuosité plus forte dans le cas de mélanges de particules de formes différentes.

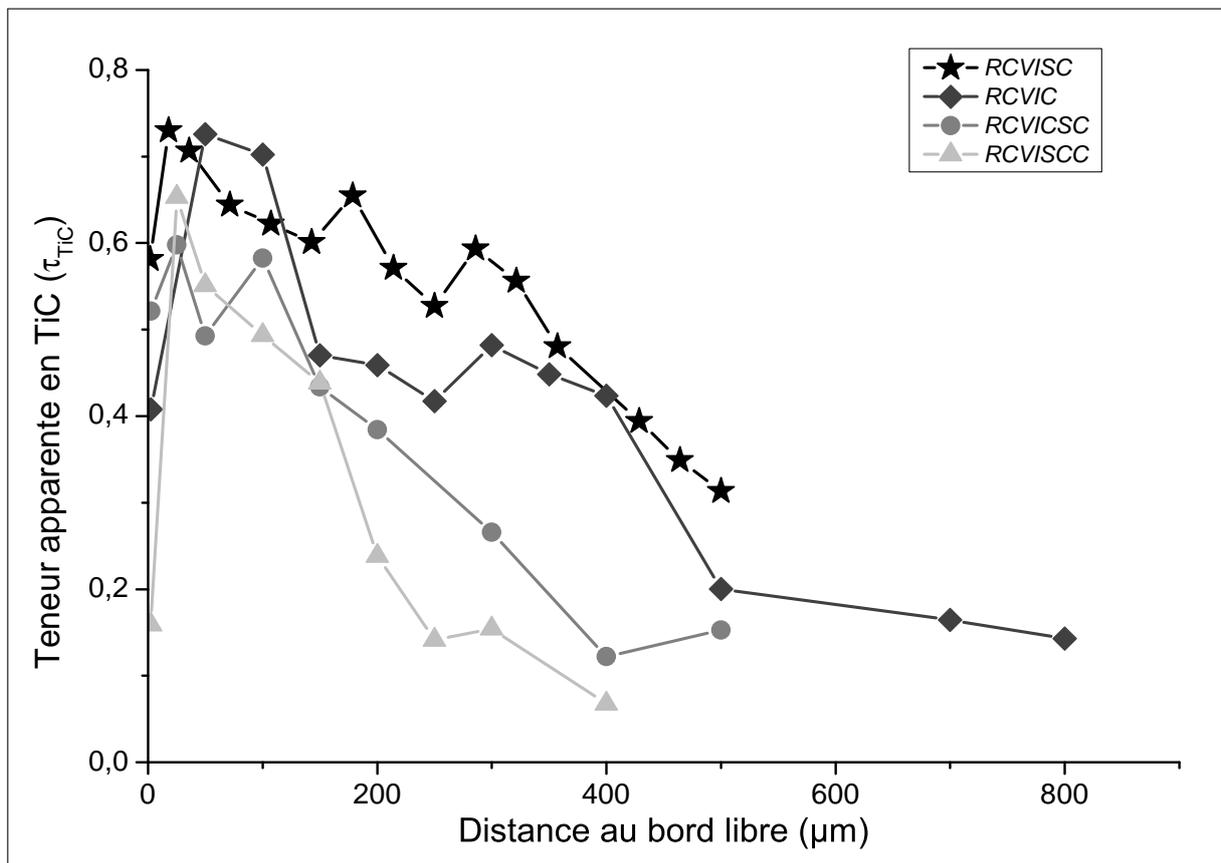


Figure 4.24 – Évolution de la teneur  $\tau_{\text{TiC}}$  dans les différents échantillons du système  $(\text{SiC-C})_{\text{poudre}}\text{-TiCl}_4\text{-H}_2$

## II.2.2 Étude morphologique

Les zones périphériques des 2 échantillons contenant initialement SiC en majorité sont présentées par le biais des clichés MEB en électrons secondaires afin d'avoir un aperçu de la morphologie (figure 4.25) mais aussi en électrons rétrodiffusés afin de pouvoir distinguer SiC de TiC (figure 4.26).

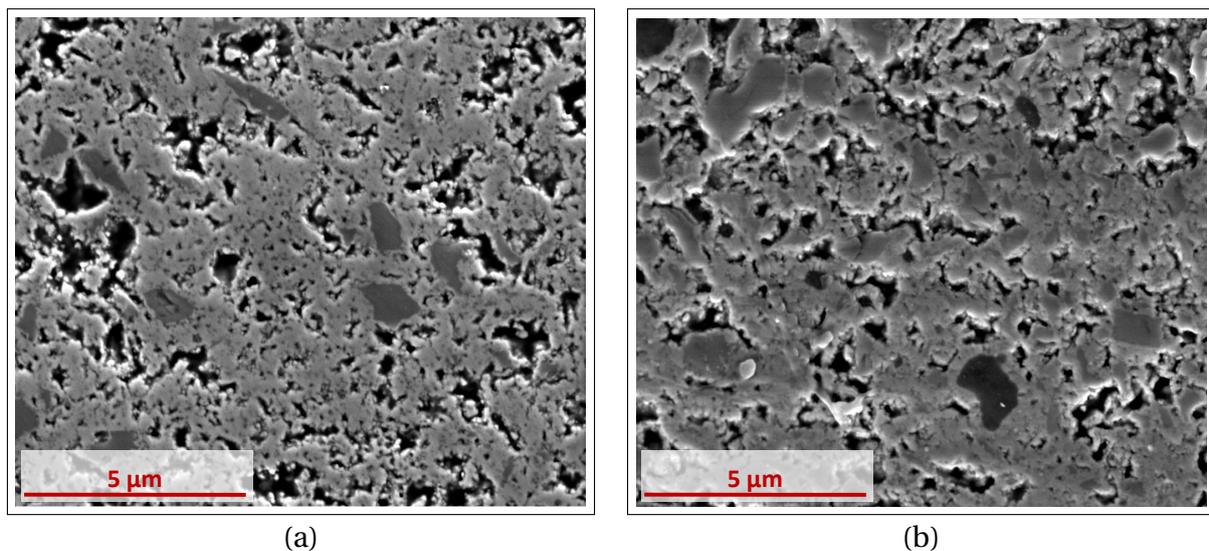


Figure 4.25 – Clichés MEB (SE) des zones périphérique des échantillons : (a) *RCVISC* et (b) *RCVISCC*

La présence de porosité résiduelle est nettement visible. Cette porosité semble plus fine et morcelée dans *RCVISC* que dans *RCVISCC*. Le peu de carbone qui reste dans l'échantillon *RCVISCC* montre qu'il a bien été converti. Cette conversion permet de combler une partie de

la porosité. La partie de la porosité qui est comblée par la conversion du carbone en TiC peut expliquer une fermeture plus rapide de la porosité de périphérie par rapport à l'échantillon *RCVISC*. Il faut noter que les morphologies sont ici observées sur des échantillons post-mortem et que la fermeture de porosité peut avoir eu lieu à des instants différents pour tous les échantillons.

La présence de particules de SiC de grande taille (~1 µm) est plus flagrante dans l'échantillon *RCVISCC* que dans *RCVISC*. L'effet de filtrage a pu entraîner une répartition moins homogène entre les particules de grande taille et celles de petite taille dans *RCVISCC*. La taille des particules de SiC présentes initialement et leur concentration dans les zones compactes peuvent jouer sur le comportement du mélange gazeux.

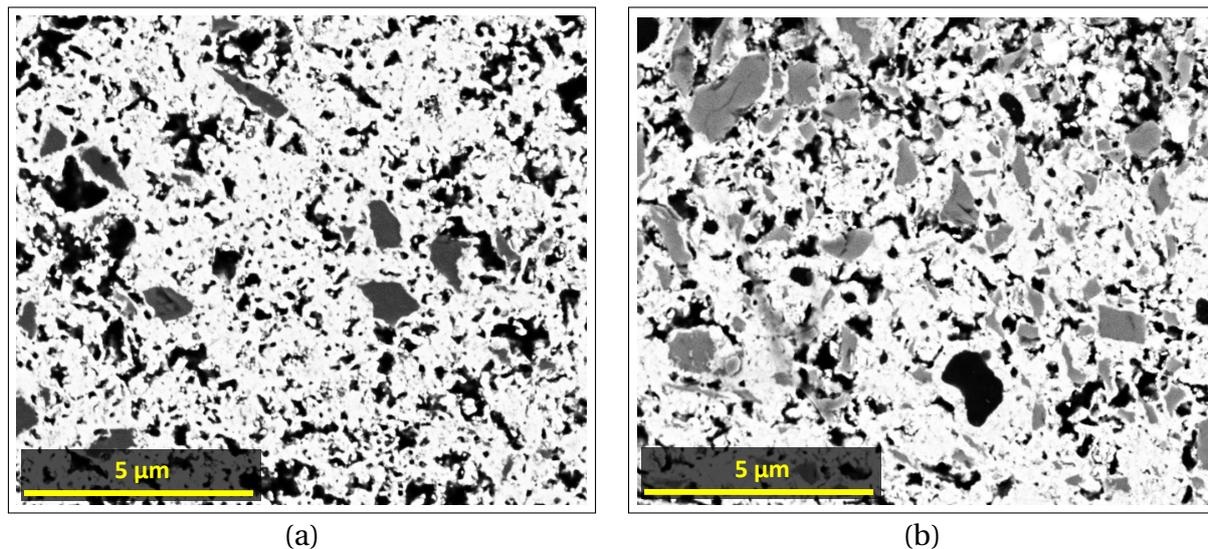


Figure 4.26 – Clichés MEB (BSE) des zones périphériques des échantillons : (a) *RCVISC* et (b) *RCVISCC*

Les morphologies des zones périphériques des échantillons à teneur importante en carbone sont illustrées [figure 4.27](#). Elles sont assez similaires, qu'il y ait initialement un peu de SiC ou non. Contrairement au cas précédent, les deux types d'échantillons présentent très peu de porosité résiduelle. Dans l'échantillon *RCVICSC*, la présence des grains de SiC est notable bien qu'elle ne s'élève qu'à 5% de la surface apparente du cliché. Ces grains de SiC sont enfermés dans la matrice de carbone/TiC apparemment aussi dense que dans *RCVIC*.

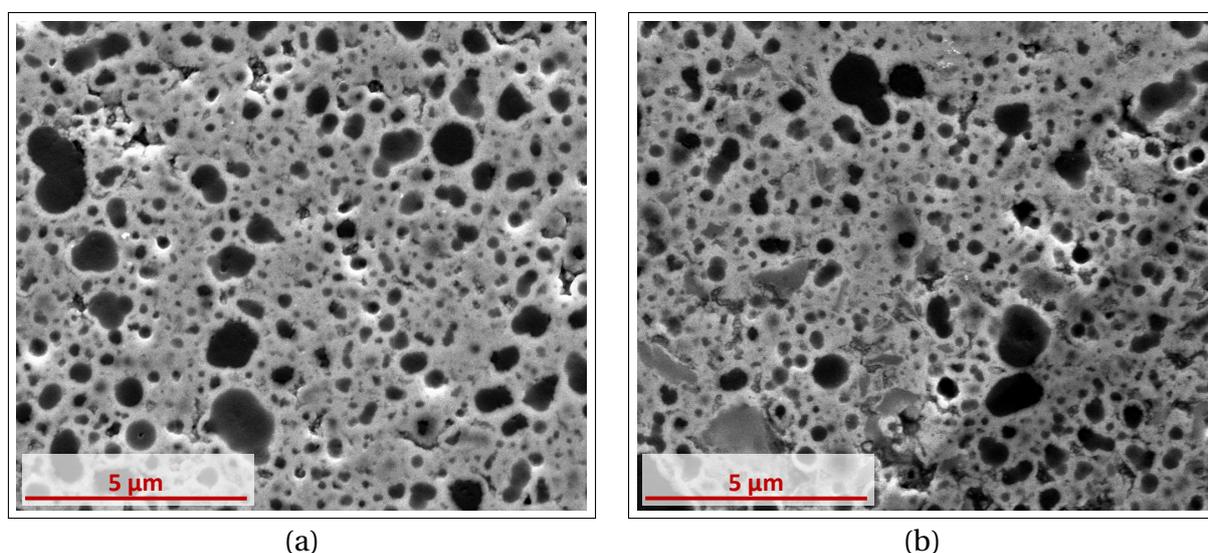


Figure 4.27 – Clichés MEB (SE) des zones périphériques des échantillons : (a) *RCVIC* et (b) *RCVICSC*

Les observations des zones plus profondes (150  $\mu\text{m}$ ) des différents échantillons sont représentées sur les figures 4.28, 4.29 et 4.30. Elles permettent d’avoir un aperçu de ce qui peut se produire en périphérie durant des infiltrations de plus courtes durées. Sur les figures 4.28 et 4.29, la différence remarquable de tailles de particule de SiC entre les échantillons RCVISC et RCVISCC peut être le signe, outre un effet de filtrage, que les particules de grande taille ne réagissent que très peu dans l’échantillon RCVISCC contenant initialement un peu de carbone. En effet, sont entourées en rouge les zones dans lesquelles un enrobage de TiC est obtenu autour de fines particules de SiC ayant réagi (figure 4.29.b). Ces différences de réactivité des particules de SiC présentant des rapport surface/volume différents s’accompagnent ainsi d’une différence importante dans les valeurs de teneurs apparentes en TiC.

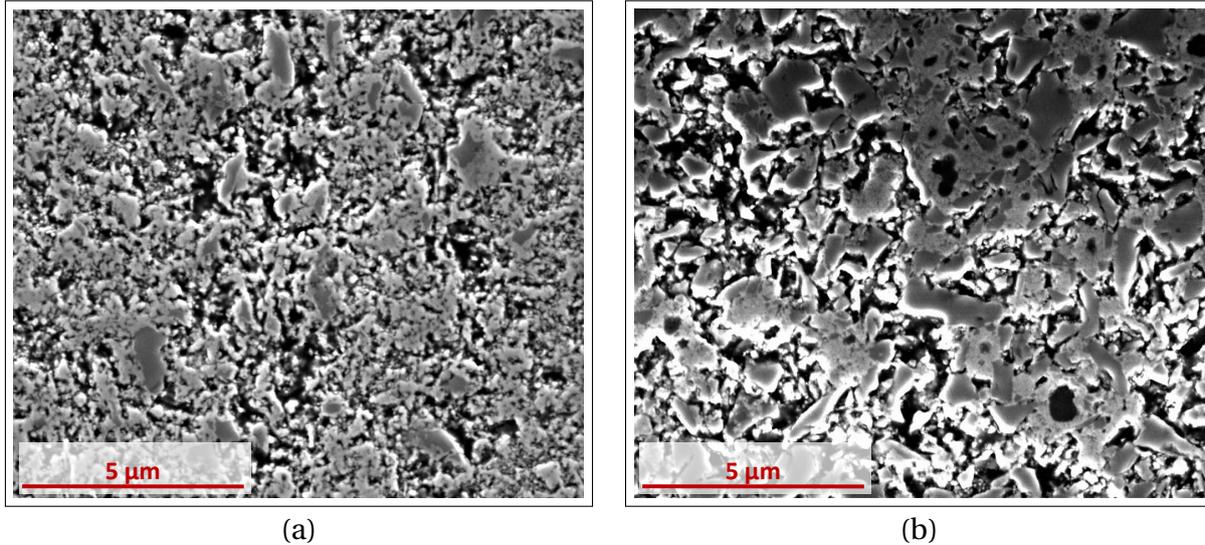


Figure 4.28 – Clichés MEB (SE) des zones aux alentours de 150  $\mu\text{m}$  de profondeur des échantillons : (a) RCVISC et (b) RCVISCC

La présence en grande quantité de petites particules de SiC ( $\sim 300\text{ nm}$ ), à priori moins réactives que le carbone, engendre la nanoporosité observée dans la matrice SiC/TiC de l’échantillon RCVISC. Dans le cas de RCVISCC, la conversion du carbone comble une partie de cette nanoporosité tandis que la moins bonne répartition des tailles de particules est responsable de la porosité plus grossière.

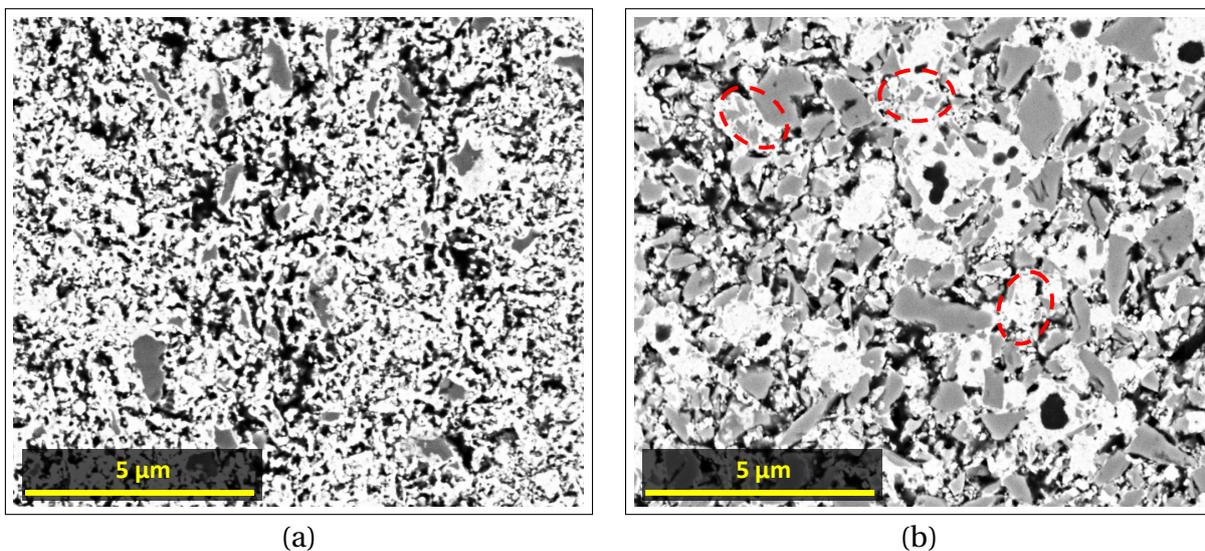


Figure 4.29 – Clichés MEB (BSE) des zones aux alentours de 150  $\mu\text{m}$  de la périphérie de préforme des échantillons (a) RCVISC et (b) RCVISCC

Sur l'échantillon *RCVICSC* (figure 4.30.b), la présence de TiC autour des particules de carbone est moins importante que sur l'échantillon *RCVIC* (figure 4.30.a) et très peu de liaisons entre les particules sont créées (en dehors des petites particules de carbone). Les particules de SiC présentes dans l'échantillon *RCVICSC* sont globalement moins enrobées de TiC que les particules de carbone et ne montrent pas de liaison avec les particules de carbone enrobées. Ceci correspond à l'effet désiré par l'introduction du SiC qui est de ralentir le comblement des pores pour empêcher la fermeture prématurée de l'accès des gaz au cœur de la préforme.

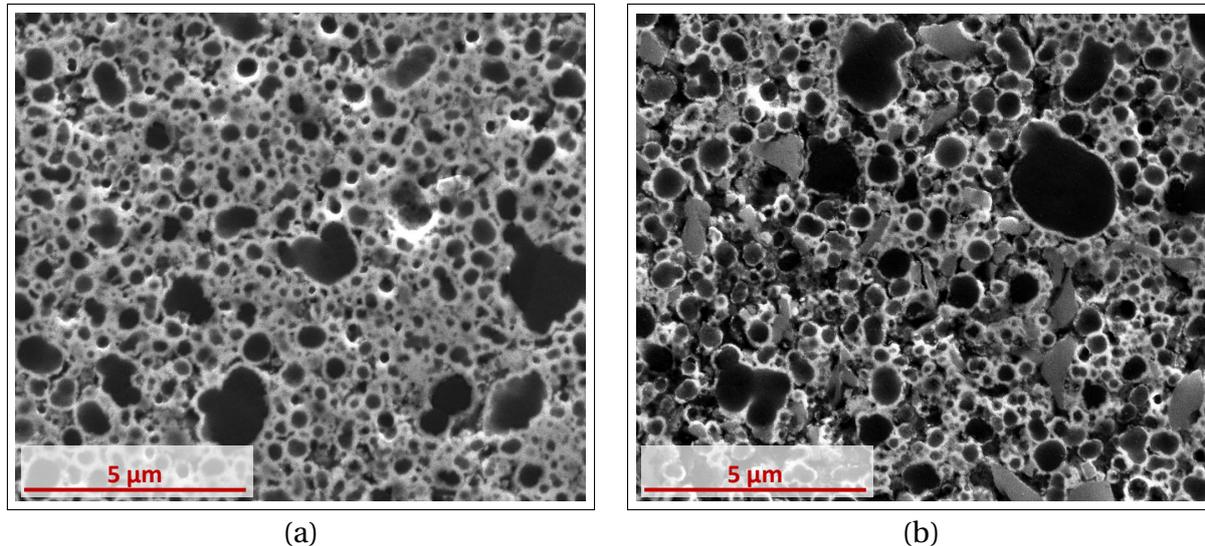


Figure 4.30 – Clichés MEB (SE) des zones aux alentours de 150 µm de la périphérie de préforme des échantillons (a) *RCVIC* et (b) *RCVICSC*

En périphérie, les fibres et leurs consolidations SiC ex-CVI semblent connaître, par endroits, des zones de cohésion avec la matrice SiC/TiC qui les environne (figure 4.31). Ce n'est plus le cas dès lors que ces fibres sont plus éloignées du bord libre de la préforme où apparaissent, de la même manière que pour le carbone, des décohésions qui engendrent des différences de profondeur d'observation entre la matrice et les fibres.

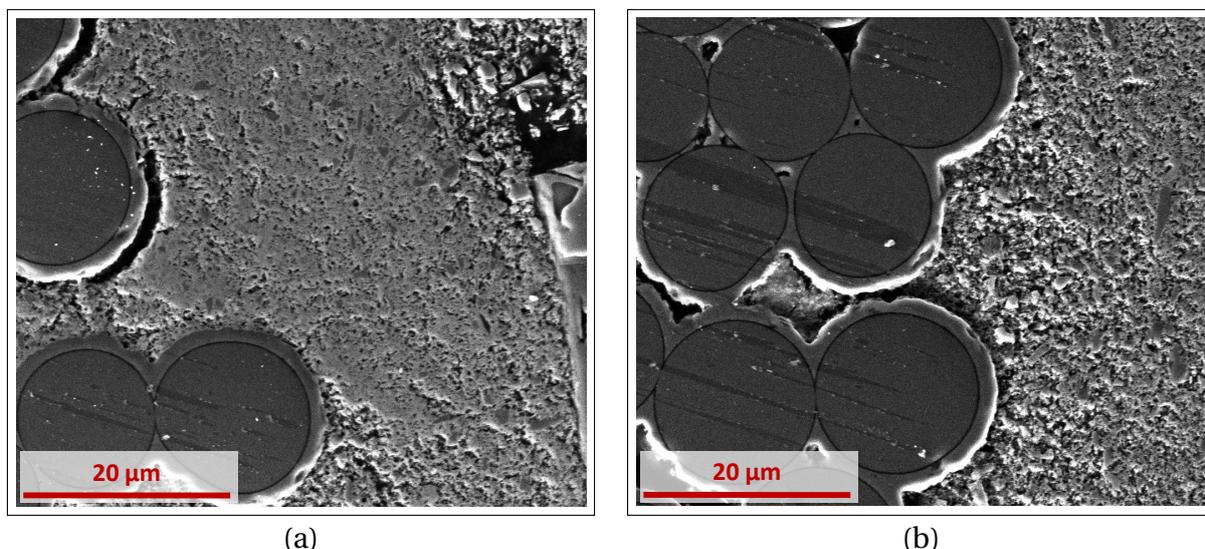


Figure 4.31 – Clichés MEB (SE) des environnement de fibres de l'échantillon *RCVISC* : (a) en périphérie et (b) à 250 µm du bord libre

Des cycles de RCVI supplémentaires seraient nécessaires pour connaître l'évolution de la densification des différentes préformes avec le temps. L'utilisation de la poudre de SiC pourrait avoir un effet bénéfique par rapport au cas d'une poudre de carbone pure puisqu'elle permet d'éviter la formation rapide de zones périphériques très denses pouvant boucher l'accès des gaz vers le cœur de la préforme.

### II.2.3 Conclusion partielle

L'objectif de cette étude est de trouver des voies alternatives à la RCVI au sein de réseau poreux de carbone. Les premières études réalisées montrent que selon qu'il y ait ou non du carbone dans la suspension, les morphologies des poudres qui pénètrent au sein des préformes ne sont pas identiques. Cette première remarque engendre de grosses difficultés de comparaison.

Cependant, un premier résultat est une réactivité du mélange  $TiCl_4-H_2$  qui semble plus importante sur les particules de carbone que sur SiC. Cette réactivité différente nécessite des études plus poussées afin de déterminer son origine. S'il s'agit d'une étape d'amorçage plus longue sur les particules de SiC [Fakih, 2008], les couches de TiC enrobant les particules de carbone devraient, dès lors qu'elles deviennent épaisses, permettre un rattrapage de la réaction sur les particules de SiC. Au contraire, si la réactivité ne diffère pas par une étape d'amorçage, les particules de SiC devraient être, au même titre que les particules de carbone, enrobées de TiC.

Il serait intéressant de réaliser des études de réactivité entre carbone et SiC dans différentes conditions expérimentales afin de déterminer si cette différence de réactivité dépend de la température et est exacerbée par un appauvrissement de la phase gazeuse en espèces contenant du titane. Dans ces différents cas, des analyses complémentaires permettant de connaître la composition de la phase gazeuse seraient favorables à une meilleure compréhension de l'influence de la nature des deux substrats.

La maîtrise du procédé RCVI par la voie des mélanges SiC-carbone nécessite d'améliorer leur imprégnation afin de pouvoir réaliser une comparaison fiable des résultats d'infiltration. En effet, la compréhension des phénomènes menant à une infiltration plus ou moins profonde, par l'ajout de carbone en plus ou moins grande quantité, nécessite que les particules de SiC qui soient imprégnées au cœur de la préformes soit comparables selon la teneur en carbone dans le mélange. Il semble néanmoins que la présence de particules de petite taille permette une meilleure conversion du substrat en TiC.

Afin d'améliorer ces imprégnations, il est nécessaire d'optimiser les suspensions avant imprégnation et de corréliser les paramètres des suspensions aux morphologies de poudres imprégnées. Une étape de filtrage des grosses particules pourrait être favorable à l'obtention de matériaux plus comparables. C'est seulement après ces étapes que des optimisations de RCVI peuvent être envisageables par la voie des mélanges.

Cette étude préliminaire avec des poudres de SiC menée avec un seul cycle court de RCVI nécessite d'être poursuivie notamment pour connaître l'évolution de la densification des différentes préformes avec un temps prolongé. L'utilisation de poudres de SiC apparaît intéressante à plusieurs titres. Les zones périphériques présentent une phase TiC qui semble liée et, contrairement au cas des poudres initialement riches en carbone, conservent une porosité qui peut permettre d'éviter le bouchage prématuré de la préforme et d'améliorer

l'homogénéité de la densification par RCVI. De plus, la présence de particules de SiC résiduelles dans la matrice devrait améliorer les propriétés du composite telles que sa résistance à l'oxydation.

## II.3 RCVI dans le système (SiC/C)<sub>poudre</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>

### II.3.1 Étude quantitative

Une autre voie que la nature du substrat peut être envisagée pour améliorer le procédé RCVI. L'utilisation de BCl<sub>3</sub> au lieu de TiCl<sub>4</sub> permettrait de réaliser une meilleure protection de la matrice par la formation de B<sub>y</sub>C et/ou SiBC qui en milieu oxydant forment des verres fluides permettant d'auto-cicatriser la matrice lorsqu'elle est soumise aux conditions sévères de son environnement sous sollicitations. En plus d'un faible taux de dilution de BCl<sub>3</sub> dans H<sub>2</sub>, la nécessité de fortes températures pour obtenir B<sub>4</sub>C, et non du bore libre, a été mise en relief par des études précédentes en RCVD [Piquero *et al.*, 1992]. La gamme de température utilisée dans notre cas peut donc permettre d'obtenir des cinétiques de dépôt assez basses pour réaliser une infiltration homogène au cœur de préformes Guipex® de 3 mm d'épaisseur mais avec le risque de déposer du bore libre par un mécanisme de CVI classique.

Une étude des échantillons *RCVIBCC* et *RCVIBCSC* en DRX (figure 4.32) montre la présence de SiC (fibres et/ou poudre) et de carbone (interphase ou poudre). De plus, certains pics peuvent être attribués à la phase de carbure de bore (étoiles bleues) ou au bore pur (croix noires). La proximité des pics de diffraction de ces deux phases ne permet pas de les différencier.

Les pics de faibles intensité à  $2\theta = 34,8^\circ$  et  $37,8^\circ$  peuvent être attribués à B<sub>4</sub>C mais les pics à  $2\theta = 67,8^\circ$  et  $79^\circ$  attribués uniquement au bore sont aussi présents dans l'échantillon *RCVIBCC* avec une intensité faible. Ces informations permettent de penser, sans certitude, à la présence de bore libre dans l'échantillon *RCVIBCC*. En effet, des pics caractéristiques à cette phase (situés à  $2\theta = 14,2^\circ$ ;  $20,2^\circ$  ou  $29^\circ$ ) ne sont pas présents. De plus, si B<sub>y</sub>C est présent, la valeur de la teneur « y » n'est pas déterminée.

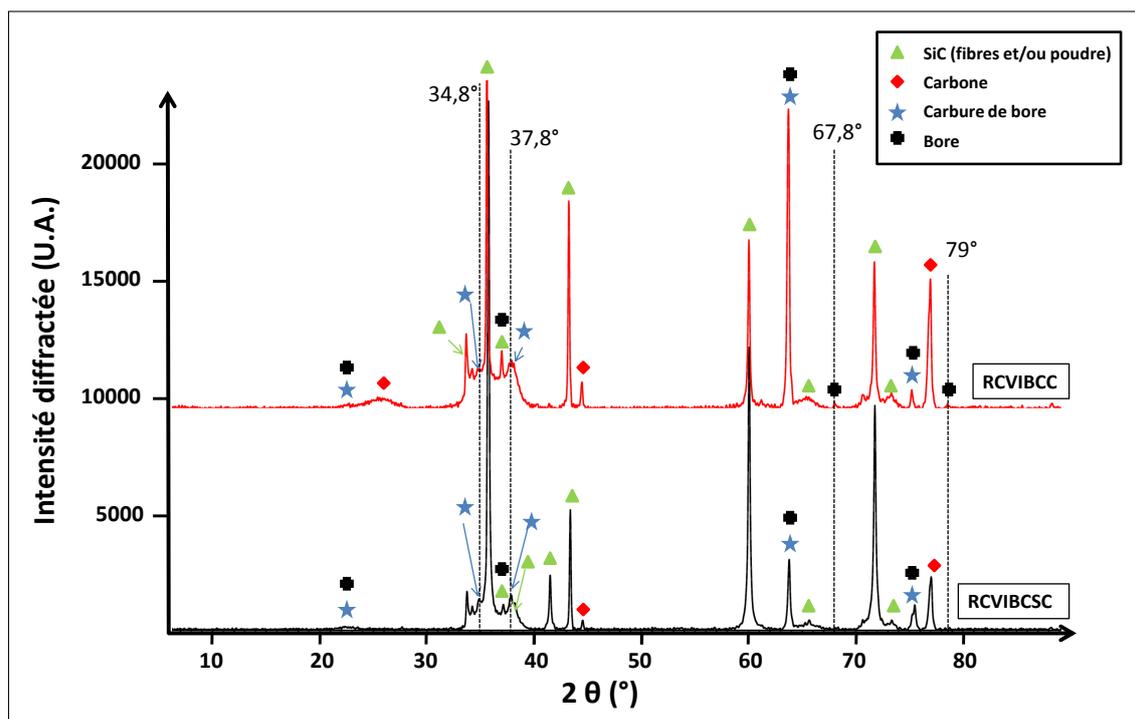


Figure 4.32 – Diffractogrammes DRX des échantillons *RCVIBCC* et *RCVIBCSC*

Les différences d'intensité des pics du SiC dans les deux échantillons peuvent être expliquées par la faible pénétration des rayons X dans SiC vis-à-vis du carbone. La matrice dans l'échantillon *RCVIBCC* étant majoritairement composée de carbone, il est possible que SiC soit analysé plus en profondeur. Les couches de SiBC déposées habituellement en CVD sont amorphes [Berjonneau, 2006] et ne peuvent donc pas être détectées par DRX.

Si TiC se différencie facilement du carbone ou de SiC au MEB en BSE, ce n'est pas le cas pour différencier  $B_yC$  du carbone. C'est la raison pour laquelle, seuls des calculs de compacité/porosité sont effectués sur l'échantillon *RCVIBCC*. Cette difficulté de différenciation est illustrée par la figure 4.33.

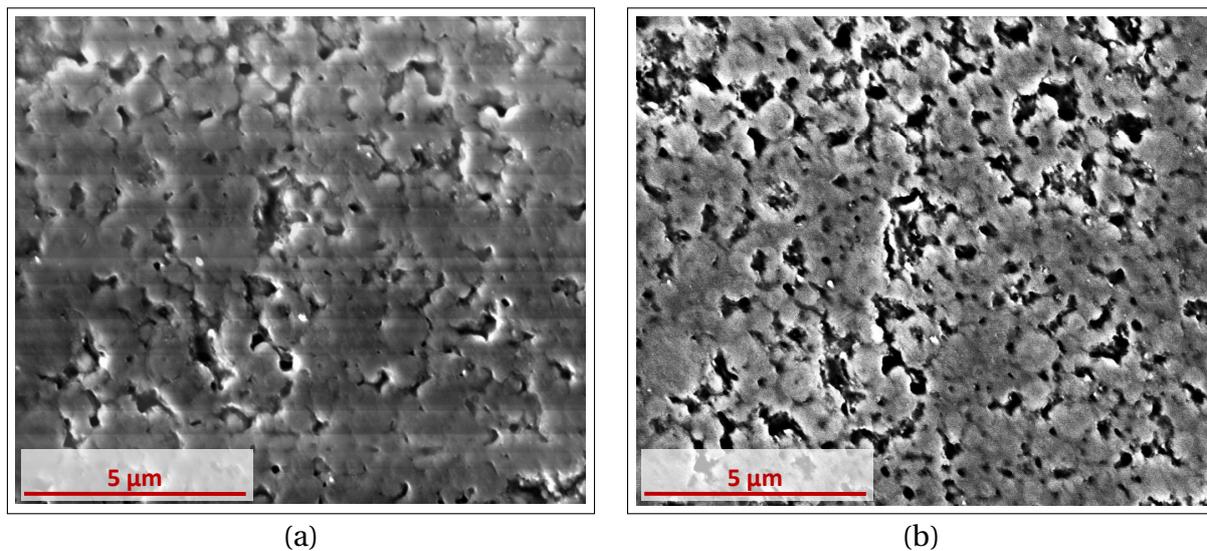


Figure 4.33 – Clichés MEB (SE) (a) et (BSE) (b) représentatifs des zones périphériques de l'échantillon *RCVIBCC*

Sur la figure 4.34, les compacités sont présentées en fonction de la distance au bord libre. Les traits discontinus représentent les compacités et porosités présentes initialement dans les zones compactes de carbone. La profondeur infiltrée est très faible puisqu'elle n'excède pas 250 µm avec cependant une porosité des zones infiltrées assez homogène. L'aspect morphologique des zones de périphérie (figure 4.33), à l'instar de ce qui était observé pour la RCVI de carbure de titane, indique une présence de pores isolés qui ne permettraient plus l'accès de gaz au cœur de la préforme.

Le faible contraste chimique ne permet cependant pas de déterminer une consommation partielle des particules de carbone. Le dépôt de bore libre par un procédé de CVI classique peut expliquer la faible profondeur infiltrée. En effet, un tel mécanisme ne tirerait pas profit de la cinétique ralentie de la RCVI pour l'infiltration et l'homogénéisation des zones profondes.

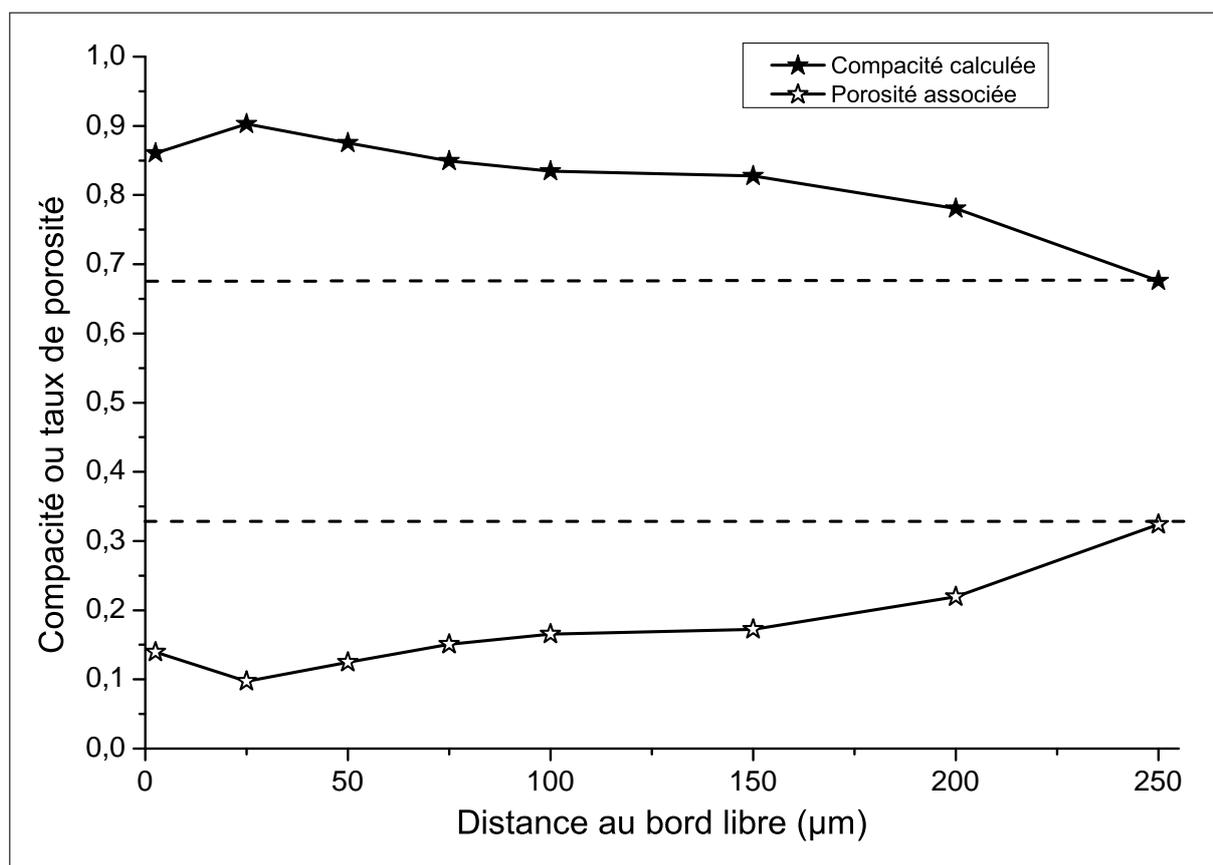


Figure 4.34 – Évolutions des compacité et porosité apparentes au sein de l'échantillon *RCVIBCC* en fonction de la distance au bord libre

De même que pour l'échantillon *RCVIBCC*, le *RCVIBCS* présente un profil de porosité similaire avec une même profondeur infiltrée de l'ordre de 250 µm (figure 4.35). La porosité initiale plus importante (39% au lieu de 33% dans les zones compactes de carbone) n'a pas permis d'améliorer l'infiltration. Les taux de porosité initiaux sont atteints à 250 µm dans les deux cas.

Ces similitudes font penser à un dépôt de bore libre par CVI qui serait suivi de la formation de carbure de bore par réaction solide-solide entre ceux-ci. Cependant aucun seal-coat n'est observé en périphérie de préforme. De plus, la consommation du SiC est plutôt significative d'un dépôt par le procédé RCVI. Il peut dans ce cas se produire un comblement de porosité par deux biais : (i) réaction à forte cinétique entre le bore solide et le carbone du SiC (comblement de la porosité par du carbure de bore) ou (ii) réaction à cinétique faible du bore avec le carbone du SiC (comblement de la porosité par du bore).

Dans le premier cas, si la réaction nécessite de convertir le bore en carbure pour se perpétuer, celle-ci est nécessairement ralentie par la diffusion du carbone au sein de la couche grandissante de carbure (principe RCVD). Or, [Piquero, 1993] indique une diffusion très lente du carbone et du bore dans les couches de carbure de bore. Les dépôts, réalisés à plus haute température que dans notre étude, mènent à des épaisseurs de seulement 50 nm.

Les conditions à très basse température utilisées pour ces RCVI semblent favoriser la seconde possibilité. De ce fait, ce serait dans un second temps que le bore se convertirait en carbure et la porosité serait comblée de façon linéaire par le dépôt local (type CVI) de bore dans la porosité ouverte. L'absence de seal-coat est alors inexplicable. Si effectivement le bore se dépose dans sa forme pure, dès lors que la porosité de périphérie est comblée par ce

bore libre, celui-ci doit continuer à se déposer à l'extérieur du milieu poreux. A moins que la cinétique de dépôt de la phase  $B_yC$  en périphérie soit faible au point de ne pas suffisamment combler la périphérie de surface, pour créer un seal-coat, tout en consolidant les zones infiltrées.

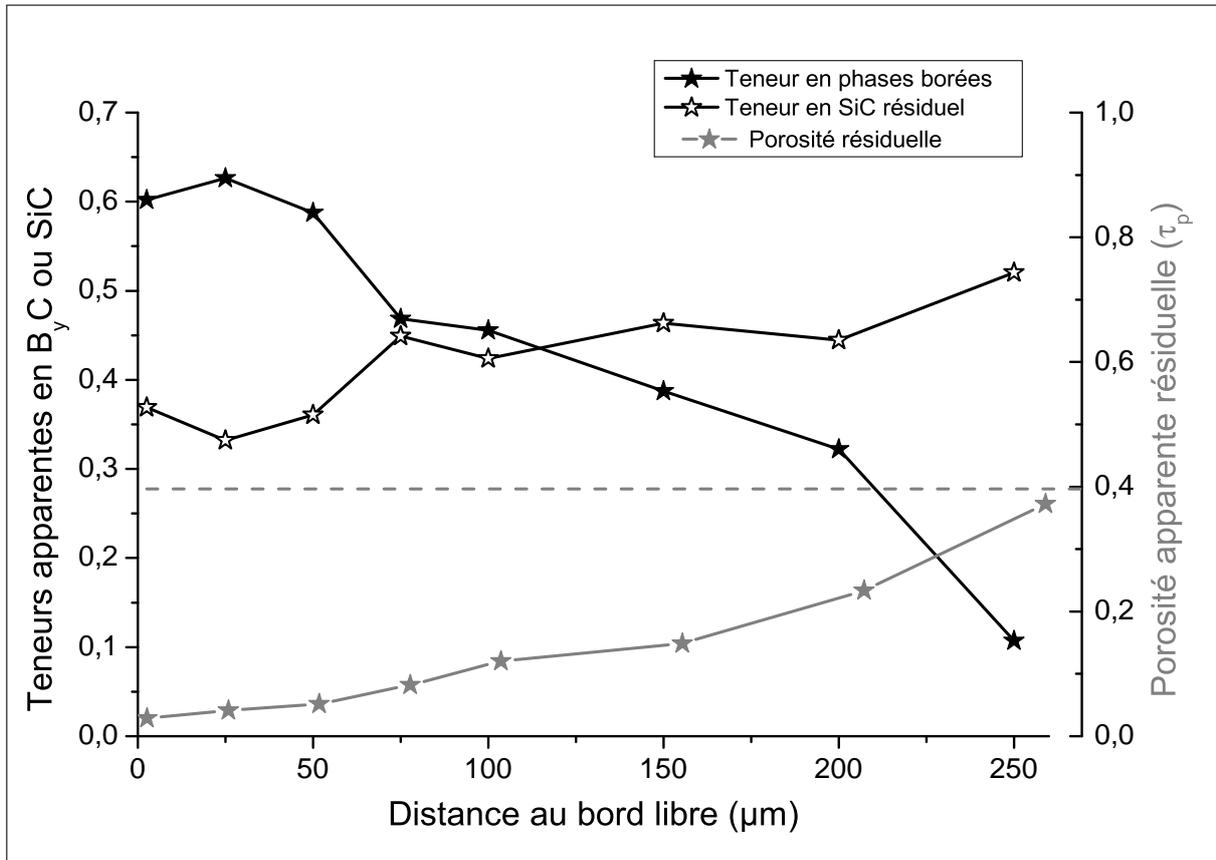


Figure 4.35 – Évolutions des teneurs apparentes en espèces borées, SiC et porosité au sein de l'échantillon *RCVIBCSC* en fonction de la distance orthogonale au bord libre

Les résultats similaires pour *RCVIBCC* et *RCVIBCSC* font penser que la cinétique de réaction est la même que ce soit sur du carbone ou sur SiC. Cependant, de même que pour la réaction de formation de TiC, une différence de réactivité semble concevable en raison de la nécessité de casser les liaisons chimiques entre le silicium et le carbone pour l'obtention de carbure de bore en absence de SiBC. C'est pour cette raison qu'il est envisageable d'obtenir une partie du comblement de la porosité par infiltration de type CVI.

Il faut noter que la porosité de périphérie sur l'échantillon *RCVIBCSC* est légèrement plus faible que celle des couches périphériques de *RCVIBCC*. Cette observation peut signifier une réaction facilitée du mélange  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$  sur SiC vis-à-vis du carbone, d'autant que les zones compactes de SiC sont initialement plus poreuses que celles de carbone.

### II.3.2 Étude morphologique

L'étude morphologique se focalise sur l'échantillon *RCVIBCSC* en raison de la plus grande facilité à différencier les phases présentes dans les zones observées. Si des différences étaient nettes dans l'étude précédente avec  $\text{TiCl}_4$  sur les mélanges SiC-carbone, les aspects consolidés sont très similaires dans les deux échantillons, malgré une meilleure distinction de phases pour *RCVIBCSC*.

La porosité en surface de l'échantillon *RCVIBCSC* est constituée de petits pores isolés (figure 4.36). Dès lors que la zone d'observation est située plus en profondeur (figure 4.37), les pores sont plus interconnectés. Cependant, à l'instar de la réaction de TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> sur SiC, il semble que la réaction se fasse préférentiellement sur les petites particules comme en attestent les zones entourées de traits discontinus sur le cliché en BSE obtenu à 150 µm du bord libre (figure 4.37.b).

En périphérie, il reste une quantité importante de gros grains qui ne sont que partiellement consommés. En comparaison avec la réaction du SiC avec le mélange TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> pour laquelle les zones périphériques étaient bien plus riches en TiC, la conversion était plus importante et la teneur en particules de SiC de grande taille n'était pas aussi importante. Ces différences peuvent être dues à l'effet de filtrage durant l'imprégnation présenté précédemment. Cependant l'échantillon *RCVIBCSC* ne présente pas de mélange avec du carbone.

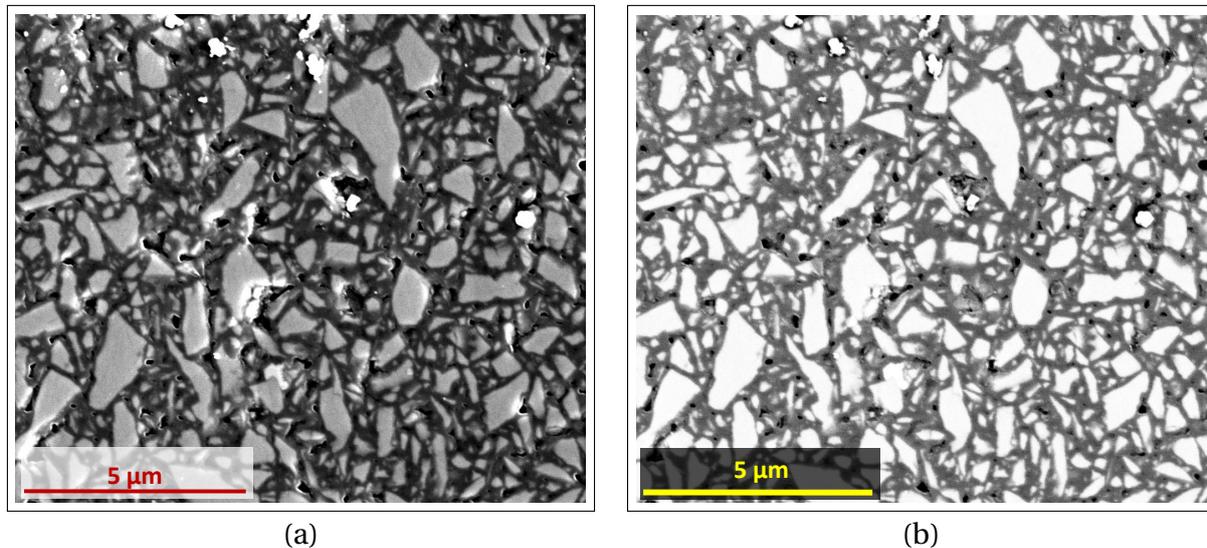


Figure 4.36 – Clichés MEB (SE) (a) et (BSE) (b) représentatifs des zones périphériques de l'échantillon *RCVIBCSC*

Les morphologies peu poreuses des zones périphériques présentent visuellement une teneur résiduelle en SiC évaluée à 35% qui est plus importante que ce qui avait été obtenu lors des RCVI de TiC (10% de SiC résiduel dans les couches périphériques de *RCVISC*). Ceci implique notamment que la réaction de formation du carbure de bore est moins consommatrice de carbone puisque B<sub>y</sub>C peut contenir jusqu'à 50 fois plus de bore que de carbone (y = 50, [Piquero, 1993]). Cette consommation faible va dans le sens d'un dépôt quasiment pur en bore et donc un mécanisme proche de celui de la CVI classique.

Les blocs de poudres infiltrés par RCVI et environnant les fibres de la préforme à une distance de ~100 µm du bord libre des échantillons *RCVIBCC* et *RCVIBCSC* montrent une meilleure cohésion dans le système SiC<sub>poudre</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> vis-à-vis du système C<sub>poudre</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> (figure 4.38). La réaction sur le carbone n'est peut-être pas assez favorable pour permettre de bien combler la porosité située entre les consolidations (SiC ex-CVI) et les blocs de poudre infiltrés environnants. Toutefois, même dans ce dernier cas, l'observation au MEB montre que les cohésions sont plus fortes que dans le système (C-SiC)<sub>poudre</sub>-TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> (paragraphe I.1.2 ou figure 4.31.b). L'observation MEB n'est pas suffisante pour conclure sur la bonne cohésion des renforts avec la « matrice » mais elle indique néanmoins une tendance. Ainsi, même avec la poudre de carbone, le traitement avec BCl<sub>3</sub> permet une meilleure accroche des blocs de poudre sur la surface de la consolidation qu'avec TiCl<sub>4</sub>.

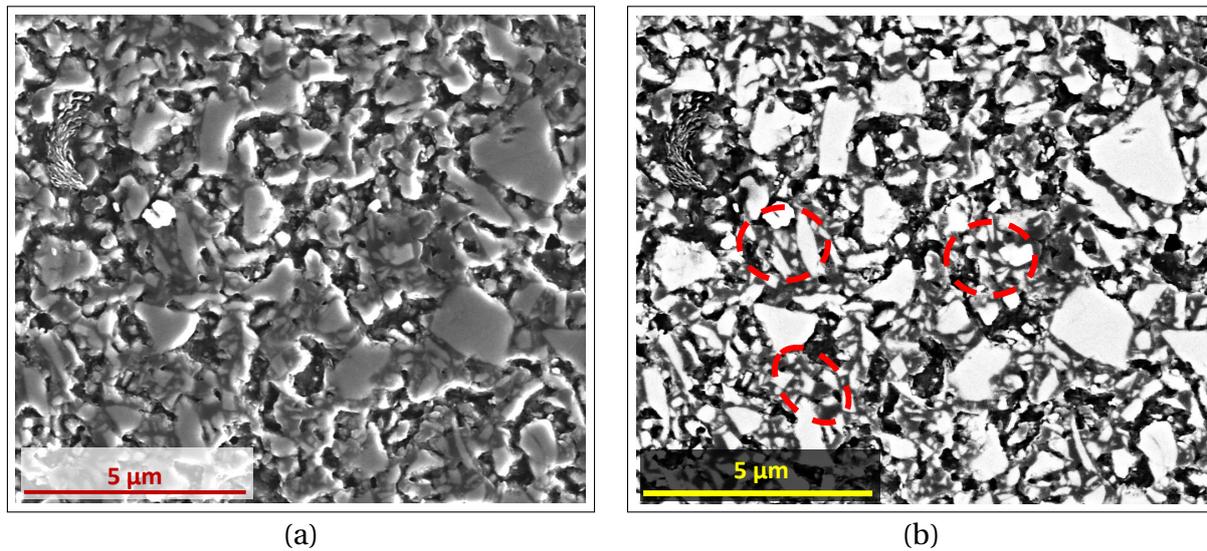


Figure 4.37 – Clichés MEB (SE) (a) et (BSE) (b) représentatifs des zones intermédiaires (~150  $\mu\text{m}$  de profondeur) de l'échantillon *RCVIBCSC*

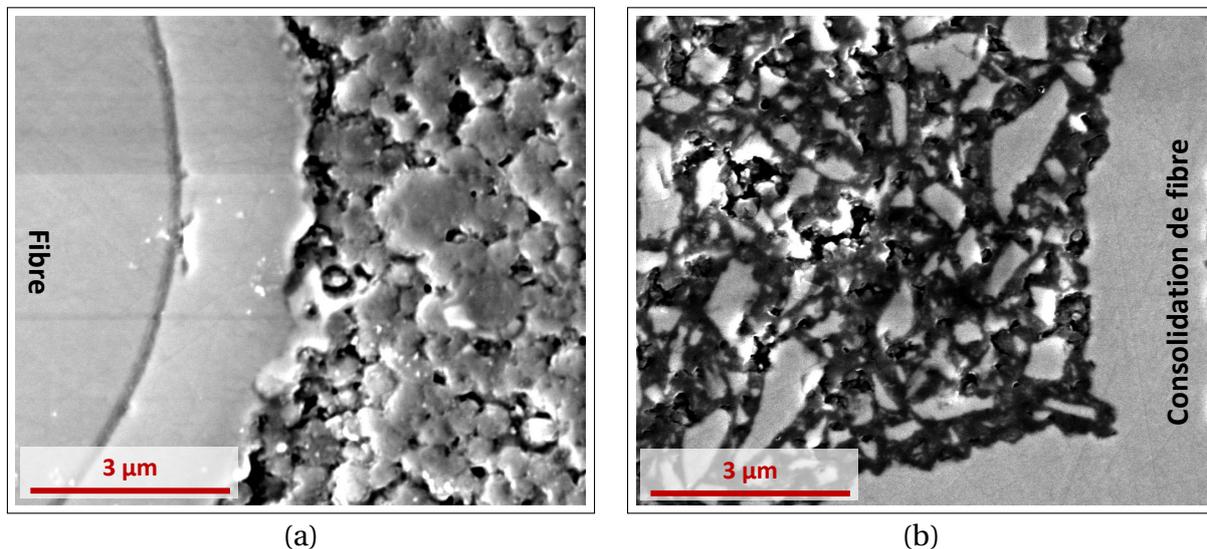


Figure 4.38 – Clichés MEB (SE) des zones environnantes des fibres dans des zones situées à ~100  $\mu\text{m}$  du bord libre pour les échantillons (a) *RCVIBCC* et (b) *RCVIBCSC*

### II.3.3 Conclusion partielle

L'étude réalisée dans le système  $(\text{C}/\text{SiC})_{\text{poudre}}\text{-BCl}_3\text{-H}_2$  montre des profondeurs infiltrées plus faibles que celles obtenues dans des conditions de transport de gaz similaires (configuration C) dans le système  $(\text{C-SiC})_{\text{poudre}}\text{-TiCl}_4\text{-H}_2$ . Cette différence peut s'expliquer par un changement du mécanisme réactionnel menant à la formation du carbure.

Dans le système  $(\text{C-SiC})_{\text{poudre}}\text{-TiCl}_4\text{-H}_2$ , la réaction solide-gaz crée le dépôt de carbure. La diffusion du carbone dans les couches de TiC enrobant les particules de carbone provoque une diminution suffisante de la cinétique locale de dépôt et permet au mélange de gaz réactifs de diffuser à plus longue distance avant leurs consommations.

A ce stade de l'étude du système  $(\text{C}/\text{SiC})_{\text{poudre}}\text{-BCl}_3\text{-H}_2$ , il n'est pas possible de déterminer si la formation de  $\text{B}_y\text{C}$  se produit dans l'échantillon *RCVIBCC* selon un mécanisme de RCVI similaire au cas de  $\text{TiCl}_4$  dans la poudre de carbone ou selon un mécanisme de CVI du bore suivie d'une réaction solide-solide. Ce type de mécanisme de dépôt en deux étapes et appelé

CVI-R avait notamment été observé dans l'étude de [Streitwieser *et al.*, 2005] sur l'infiltration de SiC par le mélange gazeux  $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$  au sein de préformes de carbone.

Les études précédentes de [Piquero *et al.*, 1992] et [Piquero, 1993] concernant la RCVD du  $\text{B}_4\text{C}$  réalisées à des températures bien supérieures à celle utilisée pour cette étude, montrent notamment la formation de couches très fines ( $\sim 50$  nm) autour de fibres de carbone. Cette épaisseur est bien plus faible que la taille moyenne des pores dans les zones compactes des échantillons *RCVIBCC* et *RCVIBCSC* (respectivement  $\sim 140$  et  $\sim 110$  nm).

L'observation des zones périphériques indique un comblement important de la porosité initiale. L'épaisseur faible crue par RCVD à basse température n'est pas en accord avec ce comblement important de porosité en périphérie de préforme.

Le procédé RCVI dans ce système chimique n'a pas été étudié de manière assez poussée pour en comprendre les mécanismes principaux. L'infiltration de bore pur à  $1100^\circ\text{C}$  n'est pas exclue et par conséquent une perspective pourrait être l'augmentation des températures d'infiltration ( $> 1200^\circ\text{C}$ ). Ce changement de conditions expérimentales nécessiterait cependant une adaptation du dispositif expérimental et potentiellement une augmentation de la granulométrie des poudres utilisées afin d'augmenter la taille des pores.

L'utilisation des fibres de nouvelle génération, qui supportent des températures supérieures à  $1100^\circ\text{C}$ , permettrait une ouverture de l'étude de ce procédé aux plus hautes températures.

Hormis ces différentes remarques, le procédé RCVI dans ce système gazeux avec  $\text{BCl}_3$  semble favoriser la réaction sur SiC. Les zones périphériques, après des RCVI de 8 heures dans les mêmes conditions, montrent un comblement plus important dans le cas d'une réaction sur SiC. De plus, les environnements de fibres montrent une meilleure accroche des consolidations SiC ex-CVI des fibres dans le système  $\text{SiC}_{\text{poudre}}\text{-BCl}_3\text{-H}_2$  que celui avec le carbone. L'augmentation de la température pourrait permettre d'améliorer encore ces cohésions fibres/matrice.

## Conclusion

Le procédé RCVI pour réaliser une matrice pour un matériau CMC a été étudié. Diverses difficultés sont apparues. Parmi celles-ci, la mauvaise cohésion apparente des fibres avec les blocs de poudres infiltrées les environnant est une des plus marquantes. Les fibres, pour jouer pleinement leur rôle, nécessitent une bonne cohésion avec la matrice. Les différentes études menées ont montré que, quel que soit le substrat, le mélange de gaz réactif ou la pré-consolidation présente dans la préforme, il est nécessaire que la réactivité des gaz soit assez similaire entre la préforme (nue ou *pré-consolidée*) et les blocs de poudre qui vont être infiltrés par l'intermédiaire du procédé RCVI. La solution la plus simple à envisager est le revêtement des couches à lier par une couche sacrificielle de carbone avant l'imprégnation des préformes par la poudre.

Les seuls critères qui permettront de connaître la cohésion réelle des fibres avec leurs environnements pulvérulents plus ou moins densifiés seront néanmoins les résultats obtenus à partir d'essais de traction/flexion ou de nano-indentation. Les essais mécaniques ne sont cependant envisageables qu'après l'obtention de matrices qui soient densifiées de manière

suffisamment homogène dans l'ensemble de la préforme. La microstructure complexe des blocs de poudre infiltrée est un critère qui oriente les premiers essais mécaniques sur la nano-indentation parce que celle-ci va permettre de caractériser localement des zones homogènes.

Actuellement, le second point bloquant du procédé RCVI tel qu'il a majoritairement été étudié avec les conditions habituelles d'infiltration, est la présence de contraintes internes (d'origine thermique ou volumique) au sein de la préforme durant l'infiltration des gaz réactifs. En effet, l'étude faite sur les préformes Guipex<sup>®</sup> de 3 mm ayant été imprégnée par une APS optimisée a montré la nécessité d'utiliser un conformateur pour éviter le gonflement des préformes durant les infiltrations par RCVI. L'utilisation d'un conformateur implique la présence d'un bord libre par lequel les gaz ont un meilleur accès dans la préforme que par les grandes faces des échantillons (en contact avec le conformateur).

La présence d'une *pré-consolidation* a montré des résultats intéressants afin de contrecarrer l'effet des contraintes internes puisque la préforme ne gonfle visiblement plus après cette première étape de RCVI. Cependant le matériau finalement obtenu contient alors des fissures traversantes. Des fissures ont également été générées dans les blocs de *pré-consolidation*. Ces fissures ont cependant l'effet positif d'homogénéiser les zones infiltrées au cœur de la préforme. Il est possible que ces fissures traversantes ne soient pas présentes dans la préforme infiltrée par paliers temps-températures sans *pré-consolidation* car la réaction n'est pas assez avancée au cœur de la préforme.

Le procédé RCVI a montré, dans les préformes sans *pré-consolidation*, la présence d'une teneur apparente d'un minimum de 25% de TiC jusqu'aux zones les plus isolées des zones d'accès des gaz : les zones de cœur des préformes. Cependant la taille assez réduite des préformes étudiées ne permet pas de conclure quant aux aptitudes du procédé RCVI pour des pièces de tailles industrielles. L'accès des gaz se fait préférentiellement par un bord libre perpendiculaire aux plans de tissage des préformes Guipex<sup>®</sup> qui permet une infiltration jusqu'à plus de 1,5 millimètres de profondeur. Les pièces industrielles possèdent des épaisseurs minimum de 1 millimètre.

L'accès des gaz par les grandes faces parallèles aux plans de tissage de ces préformes est plus difficile, les échantillons risquent donc d'être mal infiltrés à cœur. D'autres types de préformes avec des tissages différents et des consolidations moins poussées pourraient être plus adaptées à ce procédé de RCVI.

Une première étude a été faite sur l'utilisation de conditions expérimentales différentes (augmentation du taux de dilution). Celle-ci a mené à une infiltration moins efficace mais sans gonflement de la préforme. C'est une voie pour laquelle il serait intéressant de pousser les investigations car elle montre des morphologies des zones infiltrées assez différentes de celles obtenues dans les conditions habituelles utilisées pour les différentes études de cette thèse.

L'amélioration du procédé RCVI peut aussi passer par l'utilisation de systèmes chimiques différents. Les RCVI préliminaires qui ont été réalisées avec des poudres de SiC ou des mélanges SiC-carbone ont montré des résultats qui peuvent être probants. Il est nécessaire de réaliser des études plus poussées afin d'en tirer le meilleur parti.

L'étude du mélange gazeux  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$  comme phase gazeuse a eu pour objectif de mettre en avant les possibles avantages et inconvénients de l'utilisation de cette voie pour obtenir

---

des matrices pour CMC contenant des éléments permettant son auto-protection vis-à-vis de son environnement sous sollicitations mécaniques. En effet, TiC n'est que peu résistant à son environnement, au même titre que le carbone, puisqu'il s'oxyde rapidement dès 450°C. Les premiers résultats montrent une réactivité de  $H_2/BCl_3$  qui semble plus importante sur SiC que sur le carbone. Il est cependant possible que le procédé RCVI tel qu'il est envisagé (cinétique locale de dépôt du carbure ralentie par la diffusion en phase solide du carbone au sein des couches de carbure de bore) ne soit pas l'unique phénomène qui se produise au sein des préformes poreuses. En effet, une température insuffisante peut engendrer un dépôt très riche en bore s'effectuant en CVI plutôt qu'en RCVI.

D'autres voies, non présentées dans ce manuscrit, sont aussi envisageables telles que l'enrobage des poudres de carbone par de fines couches de SiC pour les rendre temporairement moins réactives, ou l'utilisation de poudres plus grossières pour obtenir un fractionnement différent de la porosité initiale des préformes. D'autres moyens de fractionnement de porosité que la voie poudre peuvent aussi être envisagés (xérogel, résine pré-céramique). Enfin, le procédé peut être adapté, à l'instar du procédé PIP, par une réalisation de plusieurs cycles successifs d'imprégnation/RCVI. L'utilisation du procédé RCVI pour obtenir des matériaux CMC n'en est qu'à ses débuts. L'objectif de cette étude préliminaire était d'ouvrir la voie à d'autres travaux dans ce domaine.



# CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ces travaux de thèse consistait à proposer une étude du procédé d'infiltration par voie gazeuse réactive (RCVI) au sein de milieu de porosité fractionnée de taille submicro-nique. Celle-ci a consisté à mettre en œuvre les moyens expérimentaux permettant l'obtention d'infiltrations profondes ( $> 500 \mu\text{m}$ ) et la transition du procédé depuis des matériaux d'étude vers des préformes de type CMC.

Les conditions (température & débits gazeux) permettant le dépôt de TiC par le procédé RCVD sont plus facilement atteintes dans le cas d'un dépôt de  $\text{TiC}_x$ , à partir du mélange gazeux  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$  sur substrat de carbone, que pour  $\text{B}_7\text{C}$  à partir du mélange gazeux  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ . Dans un autre contexte, le dépôt RCVD de SiC par la réaction du mélange  $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$  sur le carbone du substrat est très dépendant de la température et la diffusion en phase solide du carbone n'est pas suffisante pour obtenir des couches de SiC suffisamment épaisses pour la densification finale du matériau. Le choix du système chimique  $\text{Ti-H-Cl-C}_{(s)}$  pour débiter ces travaux fut donc dicté par sa plus grande simplicité vis-à-vis d'autres systèmes permettant des dépôts combinés binaires/ternaires ( $\text{Ti-H-Cl-SiC}_{(s)}$  /  $\text{B-H-Cl-SiC}_{(s)}$ ). En effet, la réaction de la phase gazeuse contenant le titane avec un substrat solide de carbone ne peut thermodynamiquement mener qu'à la formation de  $\text{TiC}_x$  solide ou de co-dépôts contenant cette phase et du titane ou du carbone.

La première phase a consisté en l'étude de la croissance de TiC par RCVD sur substrat plan de carbone dans la gamme de température  $950\text{-}1100^\circ\text{C}$ . Les travaux réalisés sur monocouches ou multicouches ont mis en évidence un effet non négligeable de la nature du carbone sur la croissance de TiC par RCVD. Selon les conditions, un palier de croissance peut apparaître après des durées de RCVD plus ou moins longues (e.g.  $\approx 30 \text{ nm}$  après  $10\text{-}25$  minutes à  $950^\circ\text{C}$ ). La croissance de TiC est facilitée sur des carbones présentant une concentration plus importante de défauts. L'utilisation d'un modèle RCVD adapté de Deal-Grove a notamment permis l'évaluation de la vitesse de diffusion en phase solide du carbone au sein du  $\text{TiC}_x$ . Ce modèle, développé au cours de cette thèse, prend également en compte la réaction chimique. Il a ainsi montré que, selon les conditions expérimentales, la croissance de TiC peut se produire selon un régime intermédiaire entre un régime contrôlé par la diffusion du carbone et un régime contrôlé par la réaction chimique.

La croissance de TiC est associée à la consommation du substrat de carbone. Ce phénomène inhérent à la RCVD n'a jamais été quantifié dans la littérature. Les études menées ont révélé un facteur de conversion volumique apparent  $R_v$  du carbone en TiC très inférieur à la valeur théorique  $R_{v,th}^{min} \approx 2$ . Ces observations, associées à l'étude des produits de la réaction de formation de TiC, ont mis en évidence une évacuation du carbone, non converti en TiC, par la phase gazeuse (seule voie de transport). Ces analyses des produits solides déposés sur les parties froides du réacteur indiquent notamment la formation en grande quantité de  $\text{TiCl}_3$ .

TiCl<sub>4</sub> ne peut directement permettre l'obtention de TiC qu'à partir de 1100°C. TiCl<sub>3</sub> peut thermodynamiquement être le précurseur effectif de TiC à partir de 1000°C. En dessous de cette température, la production de TiC ne peut se faire que par l'intermédiaire d'autres espèces du système Ti-H-Cl. Selon la thermodynamique, ces autres espèces, mis à part TiCl<sub>2</sub> en très faible quantité, ne peuvent pas être produites en dessous de 1000°C à partir d'un mélange TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>.

L'étude des produits gazeux de réaction par IRTE, qui a été présentée, fut très limitée en raison de la méconnaissance des spectres IR en absorbance des espèces potentiellement créées lors de l'élévation en température du mélange gazeux TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. La gamme spectrale disponible ainsi que la production de dépôts solides issus de la recondensation des espèces gazeuses sur les parties froides du réacteur et particulièrement sur les hublots ZnSe n'ont permis que des comparaisons limitées en fonction des conditions expérimentales. A 1000°C, ces analyses montrent cependant une production exacerbée des espèces « intermédiaires » lors de la présence d'un substrat de carbone à forte surface spécifique dans la zone réactionnelle. L'augmentation de la température et du temps de séjour conduit à la création d'espèces intermédiaires supplémentaires.

La seconde phase de ce travail fut la mise en place et l'optimisation d'un procédé d'imprégnation de la poudre Luvomaxx N-991<sup>®</sup> au sein de préformes (RVG-2000<sup>®</sup>, Guipex<sup>®</sup> de 1 et 3 mm d'épaisseur) de différents types en vue, dans un premier temps, d'étudier les mécanismes de RCVI (matériau d'étude) et, dans un second temps, d'élaborer de matrices pour CMC. La poudre de carbone Luvomaxx N-991<sup>®</sup> présente une distribution monomodale avec un  $d_{50} = 600$  nm.

Les matériaux d'études ont été préparés à partir de préformes RVG-2000<sup>®</sup> contenant 5-10% de fibres de carbone ayant subi une double imprégnation par transfert de barbotines chargées à 34%<sub>vol</sub> de poudre. Ils possèdent une porosité globale de l'ordre de 47%. Ces matériaux présentent des zones compactes de poudre de carbone de porosité locale apparente de 33% s'étendant sur des longueurs supérieures au millimètre. Dans ces zones compactes, le diamètre moyen des pores, obtenu par porosimétrie au mercure, est d'environ 140 nm.

Les préformes Guipex<sup>®</sup> type CMC présentent, quant à elles, une porosité globale de 30% avec 48% de fibres à base de SiC revêtues d'une interphase PyC (épaisseur  $\approx 100$  nm) et d'une consolidation SiC ex-CVI (épaisseur  $\approx 1,5$   $\mu$ m) après leurs imprégnations par la voie APS de barbotines chargées à 20%<sub>vol</sub> de poudre de carbone. Ces préformes présentent des zones compactes similaires à celles des matériaux d'étude dans les macropores initiaux (porosité inter-fils) des préformes<sup>®</sup> de 3 mm d'épaisseur.

Enfin, des préformes type CMC ont été imprégnées de poudre SiC HC Stark grade BF12<sup>®</sup> de distribution bimodale avec  $d_{50} = 400$  nm. A l'instar des préformes imprégnées de Luvomaxx N-991<sup>®</sup> ces préformes présentent des zones compactes de SiC de porosité locale apparente 39% dans lesquelles le diamètre moyen des pores est d'environ 110 nm. Elles possèdent une porosité globale légèrement inférieure, de l'ordre de 28%.

Les phases 3, 4 et 5 ont été dédiées au procédé RCVI et réalisées dans des conditions expérimentales constantes ( $P_{Tot} = 5$  kPa,  $Q_{Tot} = 300$  sccm et  $r = 3$ ). Seules les températures et les configurations des maintiens des échantillons dans le réacteur ont été modifiées.

La troisième phase de cette thèse fut l'étude des mécanismes de RCVI et leur corrélation avec les observations faites durant la première phase. L'effet de la température sur la RCVI a montré la formation de zones riches en TiC à une distance de 10 à 80  $\mu\text{m}$  de la périphérie des préformes d'étude. Les profondeurs infiltrées sont de l'ordre de 250  $\mu\text{m}$  pour les températures comprises entre 950 et 1050°C contre seulement 100  $\mu\text{m}$  à 1100°C.

A haute température (1050-1100°C), la zone riche est très dense et présente des pores apparemment très isolés. Cette zone « dense » continue d'évoluer pour des durées de RCVI allant jusqu'à 16 heures avec une consommation progressive des particules de carbone se situant en leur sein. Ces zones « denses » proches de la périphérie de la préforme limitent fortement l'accès des gaz mais n'empêchent cependant pas l'infiltration des espèces contenant du titane dans les zones sous-jacentes. Dans ces zones, la teneur en TiC double avec une augmentation de  $R_v$  depuis des valeurs inférieures à  $R_{v,th}^{min}$  jusqu'à des valeurs supérieures. Il se produit un « décapage » progressif des particules de carbone avec départ de celui-ci dans la phase gazeuse. Les molécules de gaz produites contenant le carbone peuvent rétrodiffuser vers les zones périphériques et se recombinaient pour créer TiC par un procédé local proche de la CVD et ainsi expliquer les zones « denses » créées. Dès lors que la porosité se comble, les molécules de gaz contenant le carbone rétrodiffusent moins et se recombinaient plus localement. Ceci peut expliquer l'augmentation de  $R_v$  au cours de la RCVI.

A 950°C, la zone à teneur maximale en TiC n'est pas dense et présente une porosité finale de l'ordre de 22%. Les particules de carbone enrobées de TiC présentent une morphologie de type cœur-coquille. L'épaisseur de la couche de TiC les enrobant a atteint un palier de croissance d'environ 130 nm après 36 heures de RCVI, 90% de cette épaisseur maximale ayant été atteints dès les 4 premières heures de RCVI. Un palier de croissance avait aussi été observé lors de l'étude RCVD. A cette température, l'épaisseur était cependant 3 à 4 fois inférieure. Il peut donc se produire une maturation de la phase gazeuse associée avec une mauvaise évacuation des gaz dans ces zones riches. Le palier atteint en RCVI à 950°C est proche de celui qui avait été obtenu en RCVD à 1000°C ; il peut donc aussi se produire une exothermie à l'origine d'une élévation de température en raison de la mauvaise évacuation par convection et rayonnement de la chaleur produite par la réaction dans les pores. La valeur de  $R_v$  est inférieure à  $R_{v,th}^{min}$  et constante durant l'ensemble de la RCVI. Il se produit donc une consommation du carbone des particules sans conversion en carbure. Cette « surconsommation » accompagnée de la production de molécules de gaz contenant du carbone mise en évidence durant la première phase de l'étude, peut expliquer l'épaisseur locale des couches de TiC plus importante qu'en RCVD par des mécanismes locaux proches de la CVD. Les valeurs faibles de  $R_v$  s'accompagnent cependant de faibles coalescences des particules enrobées par l'intermédiaire des couches de TiC. Ces faibles coalescences et le palier d'épaisseur inférieure au diamètre moyen des pores expliquent que la profondeur infiltrée augmente avec le temps avec une vitesse allant de  $\sim 60$   $\mu\text{m}/\text{heure}$  durant les 4-8 premières heures jusqu'à  $\sim 8$   $\mu\text{m}/\text{heures}$  en fin de RCVI. Après 36 heures, la profondeur infiltrée est  $\sim 700$   $\mu\text{m}$ . Durant les périodes de faible vitesse d'avancement du front d'infiltration, les couches infiltrées voient leurs teneurs en TiC s'homogénéiser aux alentours de 40%.

L'augmentation progressive de la réactivité de la phase gazeuse au cours de différents paliers de température de RCVI a permis l'obtention de matériaux présentant des profondeurs infiltrées similaires à celle obtenue à 950°C. Cette RCVI à paliers avait pour objectif de combiner le pouvoir infiltrant des basses températures (16 heures de RCVI à 950°C) avec le pouvoir densifiant des hautes températures (12 heures à 1000°C, puis 12 heures à 1050°C).

Cette effet a été obtenu sur des distances avoisinant seulement les 300  $\mu\text{m}$  en raison de la faible homogénéité des zones infiltrées après seulement 16 heures à 950°C. Des simulations à partir d'un modèle RCVI permettraient d'améliorer le choix des paliers afin de permettre une densification à plus longue distance.

Le modèle RCVI développé au cours de cette thèse n'est pas suffisamment abouti pour permettre son utilisation. Il ne prend pas en compte les « surconsommations » et conditions locales changeantes de RCVD. De plus, les conditions extrapolées de la RCVD ne permettent pas son utilisation avec le logiciel FlexPDE<sup>®</sup>.

La quatrième phase de l'étude fut l'application du procédé RCVI à l'élaboration de matrices homogènes et denses pour les CMC. Cette étude, faite dans des conditions d'accès de gaz différentes vis-à-vis de l'étude de la troisième phase, a montré une infiltration des préformes Guipex<sup>®</sup> imprégnées de Luvomaxx N-991<sup>®</sup> jusqu'en leur cœur. Cependant plusieurs difficultés sont apparues : (i) un gonflement important de la préforme, (ii) une mauvaise accroche des fibres et des blocs de poudre infiltrés et (iii) la formation de fissures traversantes et débouchantes en quantité importante dans certaines conditions.

Le gonflement de la préforme a été contrecarré par l'utilisation d'un conformateur. L'infiltration se fait principalement à partir d'un bord libre (non en contact avec une paroi du conformateur) perpendiculaire aux plans de tissage de la préforme. L'infiltration est homogène et dense sur plus d'un millimètre à partir du bord libre. Le conformateur, le tissage des fils et leur consolidation SiC ex-CVI ralentissent la formation des zones denses en cœur de préforme.

La mauvaise accroche des fibres avec les blocs infiltrés environnants est imputée à la réactivité plus faible du mélange de gaz avec SiC. Une étape de *pré-consolidation* a été mise en place afin d'améliorer cette accroche. Celle-ci, consistant en l'imprégnation par transfert d'une barbotine faiblement chargée en carbone, associée à une RCVI haute température, a permis une accroche des fibres avec les blocs de *pré-consolidation*. Après cette étape, la RCVI à paliers n'a pas permis de meilleure accroche entre les blocs de *pré-consolidation* et les autres blocs. En périphérie de préforme, aucune accroche n'est observée entre les différents blocs. Les zones formées, très denses et riches en TiC, sont moins réactives que SiC et les accroches, si faibles soient elles sur SiC, ne sont plus observables en périphérie. De plus, cette étape rend l'imprégnation plus difficile et crée une quantité plus importante de macropores résiduels avant RCVI à paliers de température. Dans ces conditions, l'homogénéité des préformes finales est meilleure grâce à la bonne infiltration des blocs de poudres mais des fissures traversantes/débouchantes apparaissent. L'étape de *pré-consolidation* permet en revanche de s'affranchir de l'utilisation d'un conformateur.

Enfin, la dernière phase a consisté à ouvrir le procédé RCVI à d'autres systèmes chimiques tels que  $(\text{C-SiC})_{\text{poudre}}\text{-TiCl}_4\text{-H}_2$  ou  $(\text{C/SiC})_{\text{poudre}}\text{-BCl}_3\text{-H}_2$ .

Le premier système a consisté en l'imprégnation de SiC ou de mélanges C-SiC au sein des préformes Guipex<sup>®</sup>. L'infiltration RCVI du mélange gazeux  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$  à 1050°C, durant 8 heures, a montré une légère amélioration des teneurs en TiC infiltré par RCVI dans les préformes imprégnées uniquement de SiC, pour des profondeurs intermédiaires (entre 200 et 400  $\mu\text{m}$ )

vis-à-vis de réseau poreux de carbone. Les profondeurs infiltrées sont cependant similaires à celles obtenues sur le carbone uniquement.

La RCVI dans les préformes imprégnées de mélanges C-SiC a montré des limites géométriques plus importantes avec cependant une réactivité plus forte sur les particules de carbone dans des zones profondes pour lesquelles uniquement le carbone est converti. Dans ces zones, les petites particules de SiC semblent aussi réagir plus favorablement que les grandes avec le mélange gazeux. La présence d'une poudre bi-modale de SiC a généré des effets de filtrage importants qui ne permettent pas de comparaisons fiables des échantillons contenant SiC ou les mélanges C-SiC.

Dans ces échantillons, l'accroche fibres-blocs n'est pas satisfaisante mais reste tout de même présente en périphérie de préforme.

Finalement à 1100°C durant 8 heures, les résultats de RCVI du mélange gazeux  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$  sur carbone ou SiC sont assez similaires avec une profondeur infiltrée d'environ 150  $\mu\text{m}$ . Ils montrent la possible présence de bore libre dans les préformes. Ceci indique que le bore peut se déposer selon un mécanisme de type CVD dans les pores avant une réaction solide-solide avec le carbone diffusant au travers des couches  $\text{B}_y\text{C}$  s'étant préalablement formées. L'absence de seal-coat après 8 heures de RCVI ainsi que la faible porosité de périphérie semble cependant contredire ce mécanisme malgré un comblement de la porosité rapide au vue de la cinétique attendue de croissance de  $\text{B}_y\text{C}$  à cette température. Dans ce système, la réaction semble favorisée sur SiC par rapport au carbone, avec notamment une meilleure accroche fibres/blocs infiltrés.

L'étude en 5 phases du procédé RCVI a permis la mise en évidence d'un effet positif de l'adaptation du procédé RCVD au sein de préformes de porosité de faible taille. En comparaison de l'infiltration CVI de SiC dans des milieux de porosité identique, le procédé RCVI permet, selon la température, d'obtenir des profondeurs infiltrées de l'ordre de 5 à 13 fois supérieures. Les conditions de CVI sont les plus faibles utilisables (800°C, 5 kPa et  $\alpha = 3$ ). Elles permettent une cinétique constante inférieure à 300 nm/heure avec des co-dépôts C-SiC. En dessous de cette température, un bouchage rapide des pièges cryogéniques en sortie de réacteur limite la durée de l'expérience de CVI. La mauvaise pureté des dépôts obtenus dans ces conditions joue de plus en défaveur du procédé CVI.

A haute température, l'amélioration apportée par la RCVI est probablement due en partie à la consommation progressive des particules, générant un volume poreux à combler avec TiC plus important qu'en CVI classique. En effet, les cinétiques, même diminuées progressivement par la diffusion en phase solide du carbone, sont à ces températures bien supérieures à celle d'un dépôt de SiC par CVD dans des conditions défavorables (800°C).

A basse température, la présence du palier de croissance et la « surconsommation » du carbone permet d'améliorer la profondeur infiltrée par la non fermeture prématurée de la porosité de périphérie et l'homogénéisation des teneurs en TiC. En revanche, la fermeture de porosité ne se produit jamais et très peu de coalescences des particules par les couches de TiC sont observées.

Le procédé CVI a montré son intérêt pour la densification des préformes « nues ». Si elle nécessite de nombreuses heures d'infiltration et des usinages, elle permet l'obtention de

matériaux de faibles porosités ouvertes finales ( $\approx 10\%$ ). Les possibilités actuelles du procédé RCVI, décrites dans ce mémoire, montrent le chemin qu'il est encore nécessaire de parcourir avant de pouvoir confronter ces deux procédés. La porosité ouverte des préformes obtenues après 40 heures de RCVI est d'environ 20%.

Le procédé RCVI peut être adapté, à l'instar du procédé PIP, par l'application de plusieurs cycles d'imprégnation/RCVI pour permettre l'amélioration des caractéristiques finales des matériaux. Les morphologies et caractéristiques des milieux poreux peuvent aussi être adaptées. Le revêtement des particules de carbone par SiC, la modification de la granulométrie, une meilleure stratégie d'obtention des mélanges C-SiC sont autant de voies qui peuvent être mises en place pour améliorer les caractéristiques des matériaux finaux. Enfin, il est aussi envisageable de modifier les conditions expérimentales (taux de dilution, débit gazeux et pression de travail) utilisées pour réaliser les RCVI afin de trouver le meilleur compromis entre infiltration et densification.

Ces différentes adaptations nécessitent une connaissance accrue des phénomènes réactionnels dans les différents systèmes chimiques envisagés. Une meilleure connaissance des effets paramétriques est nécessaire à l'amélioration du modèle RCVI développé au cours de cette thèse. Grâce à des simulations, ce modèle devrait notamment permettre d'adapter les morphologies créées lors du fractionnement de porosité et les modifications de réactivités associées à l'évolution de la phase gazeuse lors de son transport dans le réseau de porosité.

Dans un autre contexte, les propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux ne sont pas atteignables actuellement en raison de la trop forte inhomogénéité des infiltrations obtenues. L'accroche fibres-blocs doit être obtenue afin de pouvoir réaliser des essais mécaniques de type traction ou flexion. Dans un premier temps, des essais d'indentation devraient permettre une première analyse des propriétés mécaniques des matériaux ex-RCVI.

## Bibliographie

- ABBASI, M. H., J. W. EVANS et I. S. ABRAMSON, «Diffusion of gases in porous solids : Monte Carlo simulations in the Knudsen and ordinary diffusion regimes», *AIChE Journal*, vol. 29, n° 4. 1983, p. 617–624. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690290415>.
- ABE, T., M. Y., K. OBARA, S. HIROKI, K. NAKAMURA, T. MIZOGUCHI, A. DOI et K. INAGAWA, «Development of TiC coated walls materials for JT-60», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 133-134. 1985, p. 754–759. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90251-x](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(85)90251-x).
- ANDERSSON, J.-O., T. HELANDER, L. HÖGLUND, P. SHI et B. SUNDMAN, «Thermo-Calc<sup>®</sup> & DICTRA<sup>®</sup>, computational tools for materials science», *Calphad : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 26. 2002, p. 273–312. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0364-5916\(02\)00037-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0364-5916(02)00037-8).
- ANDRÉANI, A.-S. 2010, *Revêtements céramiques réfractaires à résistance accrue à l'oxydation : corrélation entre mécanisme de diffusion, microstructure et composition*, Thèse de doctorat n°4172, Université Bordeaux I. URL <http://www.theses.fr/2010B0R14172>.
- AUBRETON, J., E. BLANQUET, M. F. ELCHINGER et M. PONS, «Les différentes voies de modélisation macroscopique du procédé de dépôt de SiC par voie gazeuse», *Annales de Chimie et Science des Matériaux*, vol. 23. 1998, p. 753–789. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0151-9107\(99\)80022-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0151-9107(99)80022-1).
- BAKLANOVA, N. I., V. N. KULYUKIN, M. A. KORCHAGIN et N. Z. LYAKHOV, «Formation of Carbide Coatings on Nicalon Fiber by Gas-Phase Transport Reaction», *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 6, n° 1. 1998, p. 15–20. URL <http://dx.doi.org/10.1023/a:1022650907968>.
- BAKLANOVA, N. I., B. N. ZAITSEV, A. T. TITOV et T. M. ZIMA, «The chemistry, morphology, topography of titanium carbide modified carbon fibers», *Carbon*, vol. 46. 2008, p. 261–271. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.019>.
- BAKLANOVA, N. I., T. M. ZIMA, A. I. BORONIN, S. V. KOSHEEV, A. T. TITOV, N. V. ISAEVA, D. V. GRASCHENKOV et S. S. SOLNTSEV, «Protective ceramic multilayer coatings for carbon fibers», *Surface & Coatings Technology*, vol. 201. 2006, p. 2313–2319. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.03.046>.
- BERJONNEAU, J. 2006, *Mécanismes de dépôt par voie gazeuse de céramiques base Si-B-C*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°3235. URL <http://www.sudoc.fr/110572696>.
- BERSA, L. et M. LIU, «A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)», *Progress in Materials Science*, vol. 52, n° 1. 2007, p. 1–61. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>.
- BHATNAGAR, M. et B. J. BALIGA, «Comparison of 6h-SiC, 3C-SiC and Si for power device», *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 40, n° 3. 1993, p. 645–655. URL <http://dx.doi.org/10.1109/16.199372>.
- BISCH, C., M. NADAL, F. TEYSSANDIER, M. BANCEL et B. VALLON, «Chemical vapour deposition of titanium carbide on WC-Co cemented carbides», *Materials Science and Engineering A*, vol. 202. 1995, p. 238–248. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09812-7](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(95)09812-7).

- BOITEAU-AUVRAY, S. 1997, *Quels sont les enjeux d'une barrière de diffusion de carbure de titane entre le tungstène et le carbure de silicium, sur l'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur, et sur les propriétés mécaniques du renfort filamentaire de SiC*, Thèse de doctorat n°1675, Université Bordeaux 1.
- BOKROS, J., «1. The control of the structure and properties of pyrolytic carbon (Plenary Lecture)», *Carbon*, vol. 7, n° 6. 1969a, p. 709 –. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(69\)90530-2](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(69)90530-2).
- BOKROS, J. 1969b, *Deposition, Structure and Properties of Pyrolytic Carbon*, vol. 5, Walker, P. L. editors, 1-118 p..
- BOUIX, J., M. P. BERTHET, R. BOSSELET, M. FAVRE, P. M., O. RAPAUD, J.-C. VIALA, C. VINCENT et H. VINCENT, «Physico-chemistry of interfaces in inorganic-matrix composites», *Composites Science and Technology*, vol. 61. 2001, p. 355–362. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00107-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00107-X).
- BOURBAN, P.-E., C. LEIF, J. P. MERCIER et J.-A. E. MANSON. 2004, *Matériaux composites à matrice organique : Constituants, procédés et propriétés, Traité des Matériaux*, vol. 15, Presses Polytechniques et Universitaires Romances.
- VAN DEN BREKEL, C. H. J., R. M. M. FONVILLE, P. J. M. VAN DER STRATEN et G. VERSPUI, «CVD of Ni, TiN and TiC on complex shapes», *Proceedings of Electrochemical Society*, vol. 81. 1981, p. 142–156.
- BRENTNALL, J. W. D., M. VAN ROODE, P. F. NORTON, S. GATES, J. R. RICE, O. JIMENEZ et N. MIRIYALA. 2002, *Ceramic gas turbine development at solar Turbines Incorporated*, ASME Press, van Roode M, et al., editors, 155-192 p..
- BREWER, W., «HSR/EPM combustor materials development program», *Materials Science and Engineering A*, vol. 261. 1999, p. 284–291. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01079-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01079-X).
- BRYANT, W., «Producing extended area deposits of uniform thickness by a new chemical vapor deposition technique», *Journal of Crystal Growth*, vol. 35, n° 3. 1976, p. 257 – 261. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90181-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(76)90181-0).
- BUNSELL, A. R. et M.-H. BERGER, «Fine diameter ceramic fibres», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, n° 13. 2000, p. 2249–2260. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00090-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00090-X).
- BURCHELL, T. N., W. P. EATHERLY, J. M. ROBBINS et S. J. P., «The effect of neutron irradiation on the structure and properties of carbon-carbon composite materials», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 191-194. 1992, p. 295–299. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(09\)80053-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(09)80053-6).
- BURGERS, W. et J. BASART, «Über die Bildung hochschmelzender Metallcarbide beim Glühen eines Kohlenfadens in Dampf einer flüchtigen Halogenverbindung des Metalles», *Zeitschrift für anorganische un allgemeine Chemie*, vol. 216, n° 3. 1934, p. 209–222. URL <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19342160302>.
- BYK. *Disperbyk 181- Disperbyk 187, Additifs mouillants et dispersants pour systèmes aqueux - Notice d'utilisation - BYK Additives & Instruments*.

- CADOFF, I. et J. NIELSEN, «Transactions of the American Institute of mining, metallurgical and petroleum engineers», *Transaction AIME*, vol. 197. 1953, p. 248.
- CHAND, S., «Review Carbon fibers for composites», *Journal of Material Science*, vol. 35, n° 6. 2000, p. 1303–1313. URL <http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1004780301489>.
- CHATERJEE, S. et S. CHANDRASHEKHAR, «Deposition methods, properties and metal cutting applications of ceramic films», *Key Engineering Materials*, vol. 114. 1996, p. 67–104. URL <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.114.67>.
- CHRISTIN, F., «Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites», *Advanced Engineering Materials*, vol. 4, n° 12. 2002, p. 903–912. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200290001>.
- CHRISTIN, F., «A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices : from research to production», *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 2, n° 2. 2005, p. 97–104. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02011.x>.
- CHRISTIN, F., R. NASLAIN, P. HAGENMULLER et J. J. CHOURY, «Pièce poreuse carbonée densifiée in-situ par dépôt chimique en phase vapeur de matériaux réfractaires autres que le carbone et procédé de fabrication», *French Patent No. 77/26979*. Sept. 1977.
- CHUNG, G. Y., B. J. MCCOY, J. M. SMITH, D. E. CAGLIOSTRO et M. CARSWELL, «Chemical Vapor Infiltration : Modelling deposition solid in ceramic-ceramic composites», *Chemical Engineering Science*, vol. 46, n° 3. 1991, p. 723–733. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)80178-2](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(91)80178-2).
- CRIMP, M. J., R. E. JOHNSON JR, J. W. HALLOAN et D. L. FEKE, «Colloidal behavior of silicon carbide and silicon nitride», *Science of Ceramic Chemical Processing*. 1986, p. 539–549.
- DEAL, B. E. et A. S. GROVE, «General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon», *Journal of Applied Physics*, vol. 36. 1965, p. 3770–3778. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1713945>.
- DEKEYREL, A. 2010, *Mise au point d'un procédé rapide d'élaboration de composites carbone/carbone haute densité*, Thèse de doctorat n°4017, Université Bordeaux I. URL <http://www.theses.fr/2010BOR14017>.
- DERRE, A., F. TEYSSANDIER et M. DUCARROIR, «How to avoid decarburization of steel substrates during chemical vapour deposition of titanium carbide», *Thin Solid Films*, vol. 202. 1991, p. 125–135. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90548-c](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(91)90548-c).
- DIBKOV, V., «Growth kinetics of chemical compound layers», *Cambridge International Scientific Publications*. 1998.
- DICARLO, J., Y. H.-M., G. MORSCHER et R. BHATT. 2006, *SiC/SiC Composites for 1200°C and Above*, Handbook of Ceramic Composites, Narottam P. Bansal, 83-104 p.
- DONALDSON, D. B. et S. L. MIRACLE. 2001, *Composites*, *ASM Handbook*, vol. 21, AMS International.
- DONG, S., Y. KATOH, A. KOHYAMA, S. SCHWAB et L. SNEAD, «Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis (PIMP) process», *Ceramics International*, vol. 28, n° 8. 2002, p. 899–905. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00071-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00071-8).

- EBERLING-FUX, N. 2006, *Matériaux composites à matrice nanostructurée dans les système Si-B-C-Ti et Si-B-C-N*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°3235. URL <http://www.theses.fr/2006BOR13235>.
- EDIE, D. D., «The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers», *Carbon*, vol. 36, n° 4. 1998, p. 345–362. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223\(97\)00185-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223(97)00185-1).
- EHRBURGER, P., P. BARANNE et J. LAHAYE, «Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide», *Carbon*, vol. 24, n° 4. 1986, p. 495–499. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(86\)90274-5](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(86)90274-5).
- EUSTATHOPOULOS, N., M. NICHOLAS et B. DREVET. 1999, *Wettability at high temperatures*, R.W. Cahn.
- FAKIH, H. 2008, *Elaboration de revêtements de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> sur SiC par RCVD*, Thèse de doctorat n°13-2008, Université Claude Bernard - Lyon 1. URL <http://www.theses.fr/2008LY010013>.
- FAKIH, H., S. JACQUES, M. BERTHET, F. BOSSELET, O. DEZELLUS et J. VIALA, «The growth of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> coatings onto SiC by reactive chemical vapor deposition using H<sub>2</sub> and TiCl<sub>4</sub>», *Surface & Coatings Technology*, vol. 201. 2006, p. 3748–3755. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.040>.
- FAN, H. J., U. GÖSELE et M. ZACHARIAS, «Formation of Nanotubes and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes : A Review», *Small*. 2007.
- FARBER, M., A. DARNELL et F. BROWN, «X-Ray Diffraction Patterns of TiCl<sub>2</sub> and TiCl<sub>3</sub>», *Journal of chemical Physics*, vol. 23. 1955, p. 1556. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1742366>.
- FERGUS, J. W. et W. L. WORRELL, «Silicon carbide/boron-containing coatings for oxidation protection of graphite», *Carbon*, vol. 33, n° 4. 1995, p. 537–543. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00178-3](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(94)00178-3).
- FERRO, G., Y. MONTEIL, H. VINCENT, F. CAUWET, J. BOUIX, P. DURUPT, J. OLIVIER et R. BISARO, «Infrared kinetic study of ultrathin SiC buffer layers grown on Si(100) by reactive chemical vapour deposition», *Thin Solid Films*, vol. 278. 1996, p. 22–27. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08034-1](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)08034-1).
- FITZER, E., «The future of carbon-carbon composites», *Carbon*, vol. 25, n° 2. 1987, p. 163–190. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(87\)90116-3](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(87)90116-3).
- FITZER, E. et R. GADOW, «Investigations of the reactivity of different carbons with liquid silicon», *Proceedings of International Symposium on Ceramic Component for Engine*. 1983, p. 561–572.
- FITZER, E. et D. KEHR, «Carbon, Carbide and Silicide Coatings», *Thin Solid Films*, vol. 39. 1976, p. 55–67. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(76\)90623-4](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(76)90623-4).
- FITZER, E., D. KEHR et M. SAHEBKAR, «Beschichtung von Kohlenstoff-Fäden – Coatings of Carbon Fibers», *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 45, n° 21. 1973, p. 1244–1250. URL <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330452104>.

- GHANEM, H., N. POPOVSKA et H. GERHARD, «Processing of biomorphix Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics by CVI-R technique with SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> system», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27. 2007, p. 2119–2125. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.06.008>.
- GOLEKI, I., R. C. MORRIS, D. NARASIMHAN et N. CLEMENTS, «Rapid densification fo carbon-carbon composites by therma-gradient chemical vapor infiltration», *Ceramic Transactions*, vol. 58. 1995, p. 231–236. URL <http://dx.doi.org/10.1002/9780470314715.ch34>.
- GOTO, T., C.-C. JIANG et T. HIRAI, «Thermodynamic analysis for the chemical vapour deposition of non-stoichiometric titanium carbides», *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 159. 1990, p. 231–236. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90151-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(90)90151-9).
- GOUJARD, S., L. VANDENBULCKE et H. TAWIL, «Oxidation tests of carbonaceous composite materials protected by Si-B-C CVD coatings», *Thin Solid Films*, vol. 245, n° 1-2. 1994, p. 86–97. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90882-6](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(94)90882-6).
- GREIL, P., «Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers», *Jounral of the Amercian Ceramic Society*, vol. 78, n° 4. 1995, p. 835–848. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08404.x>.
- GREIL, P., «Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics», *Jounral of the European Ceramic Society*, vol. 18, n° 13. 1998, p. 1905–1914. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0955-2219\(98\)00129-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0955-2219(98)00129-0).
- GREIL, P., «Polymer derived engineering ceramics», *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, n° 6. 2000, p. 339–348. URL [http://dx.doi.org/10.1002/1527-2648\(200006\)2:6<339::AID-ADEM339>3.0.CO;2-K](http://dx.doi.org/10.1002/1527-2648(200006)2:6<339::AID-ADEM339>3.0.CO;2-K).
- GREIL, P. et M. SEIBOLD, «Modelling of dimensional changes during polymerceramic conversion for bulk component fabrication», *Jounral of Materials Science*, vol. 27, n° 4. 1992, p. 1053–1060. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf01197660>.
- GRIESSER CLÉRAMBOURG, A. 2012, *Réalisation de matériaux composites à conductivité thermique accrue pour l'aéronautique*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1. URL <http://www.theses.fr/2012BOR14699>.
- GRIFFITHS, S. K. et R. H. NILSON, «Optimum Conditions for Composites Fiber Coating by Chemical Vapor Infiltration», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, n° 4. 1998, p. 1263–1272. URL <http://dx.doi.org/10.2172/355006>.
- HACKLEY, V. A., U. PAIK, B. KIM et S. G. MALGHAN, «Aqueous porcessing of sintered reaction-bonded silicon carbide : 1, dispersion of silicon powder», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, n° 8. 1997, p. 1781–1788. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03052.x>.
- HANNACHE, H., R. R. NASLAIN et C. BERNARD, «Boron nitride chemical vapour infiltration of fibrous materials from BCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> or BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> mixtures : a thermodynamic and experimental approach», *Journal of the Less-common Metals*, vol. 95, n° 2. 1983, p. 221–246. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90517-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(83)90517-9).
- HANNACHE, H., J. M. QUENISSET, R. R. NASLAIN et L. HÉRAUD, «Composite materials made from a porous 2D-carbon-carbon preform densified with boron nitride by chemical vapour infiltration», *Journal of Materials Science*, vol. 19, n° 1. 1984, p. 202–212. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf02403127>.

- HAUPFEAR, E. A. et L. D. SCHMIDT, «Kinetics and multiple steady states in the chemical vapour deposition of titanium carbide», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140. 1993, p. 1791–1801. URL <http://dx.doi.org/10.1149/1.2221644>.
- HINO, T., T. JINUSHI, M. HASHIBA, Y. HIROHATA, Y. KATOH et A. KOHYAMA, «Silicon-carbide as plasma facing or blanket materials», *Ceramic Transactions*, vol. 144. 2002, p. 353–361. URL <http://dx.doi.org/10.1002/9781118406014.ch32>.
- HUNTER, R. 1989, *Foundations Of Colloid Science*, vol. 1 - 2, Oxford University Press, USA.
- ICBA. 2004, *Carbon Black user's guide*, International Carbon Black Association - Safety, health & environmental information.
- ITER JOINT CENTRAL TEAM, «The impact of materials selection on the design of the International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER)», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 212–215, Part 1. 1994, p. 3–10.
- ITOH, K., M. IMUTA, A. SAKAI, J. GOTOH et K. SUGIYAMA, «Pulsed chemical vapour infiltration of SiC to three-dimensional carbon fibre preforms», *Journal of Materials Science*, vol. 27, n° 22. 1992, p. 6022–6028. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf01133744>.
- VAN ITTERBEEK, A. et A. CLASS, «Mesures sur la viscosité de l'oxygène gazeux à basses températures, dépendance de la pression», *Physica*, vol. 3. 1936, p. 275–281. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0031-8914\(36\)80231-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0031-8914(36)80231-6).
- JACQUES, S., H. DI-MURRO, M.-P. BERTHET et H. VINCENT, «Pulsed reactive chemical vapor deposition in the C-Ti-Si system from H<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>», *Thin Solid Films*, vol. 478. 2005, p. 13–20. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.09.043>.
- JACQUES, S., H. FAKIH et J.-C. VIALA, «Reactive chemical vapor deposition of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> with and without pressure pulses : Effect on the ternary carbide texture», *Thin Solid Films*, vol. 518. 2010, p. 5071–5077. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.02.059>.
- JACQUES, S., I. JOUANNY, O. LEDAIN, L. MAILLÉ et P. WEISBECKER, «Nanoscale multilayered and porous carbide interphases prepared by pressure-pulsed reactive chemical vapor deposition for ceramic matrix composites», *Applied Surface Science*, vol. 275. 2013, p. 102–109. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.100>.
- JAWED, I. et D. C. NAGLE, «Oxidation protection in carbon-carbon composites», *Materials Research Bulletin*, vol. 21. 1986, p. 1391–1395. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90075-9](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(86)90075-9).
- JIANG, C.-C., T. GOTO et T. HIRAI, «Microhardness of non-stoichiometric TiC<sub>x</sub> plates prepared by chemical vapour deposition», *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 163. 1990, p. 339–346. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90600-o](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(90)90600-o).
- JOHANNESSEN, R., C. GORDON, J. STEWART et R. GILCHRIST, «Application of Infrared Spectroscopy to the Determination of Impurities in Titanium Tetrachloride», *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 53, n° 4. 1954, p. 197–200. URL <http://dx.doi.org/10.6028/jres.053.024>.
- JONES, R., A. SZWEDA et D. PETRAK, «Polymer derived ceramic matrix composites», *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, n° 4. 1999, p. 569–575. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x\(98\)00151-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x(98)00151-1).

- JONES, R. H., C. H. HENAGER JR et G. W. HOLLENBERG, «Composite materials for fusion applications», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 191-194. 1992, p. 75–83. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3115\(09\)80013-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3115(09)80013-5).
- JONES, R. H., D. STEINER, H. L. HEINISCH, G. A. NEWSOME et H. M. KERSH, «Radiation resistant ceramic matrix composites», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 245. 1997, p. 87–107. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3115\(97\)00022-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3115(97)00022-6).
- JONNSON, H. et H. HINTERMANN, «Supply of carbon to a CVD TiC-layer on cemented carbides», *Proceeding of the 3th European Conference on CVD*, vol. 263. 1980, p. 200–207.
- JONSSON, H. et H. E. HINTERMANN, «Supply of carbon to a CVD TiC-layer on cemented carbides», *Proceeding of the 3rd European Conférence on CVD*, vol. 127. 1980, p. 200–207.
- JOUANNY, I., S. JACQUES, P. WEISBECKER, C. LABRUGÈRE, M. LAHAYE et R. PAILLER, «Synthesis of TiC from porous carbon coating on Si-C-O (Nicalon) fibres by reactive chemical vapour deposition in pressure-pulsed mode or at atmospheric pressure», *Journal of Materials Science*, vol. 45. 2010, p. 6747–6756. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-4769-9>.
- KARIM, M. Z., D. C. CAMERON et M. S. J. HASHMI, «Vapour deposited boron nitride thin films», *Materials & Design*, vol. 13, n° 4. 1992, p. 207–214. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0261-3069\(92\)90026-e](http://dx.doi.org/10.1016/0261-3069(92)90026-e).
- KATOH, Y., S.-M. DONG et A. KOHYAMA, «A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications», *Ceramic Transactions*, vol. 144. 2002a, p. 77–86. URL <http://dx.doi.org/10.1002/9781118406014.ch6>.
- KATOH, Y., A. KOHYAMA, S.-M. DONG, H. T. et J. KAI, «Microstructure and properties of liquid phase sintered SiC/SiC composites», *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2002b, p. 363–370.
- KELLER, K. A., G. JEFFERSON et R. J. KERANS. 2006, *Oxide-Oxide Composites*, Handbook of Ceramic Composites, Narottam P. Bansal, 377-423 p..
- KERANS, R. J., R. S. HAY, T. A. PARTHASARATHY et M. K. CINIBULK, «Interface design for oxidation-resistant ceramic composites», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, n° 11. 2002, p. 2599–2632. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00505.x>.
- KIM, D., J. YOO et J. CHUN, «Effect of deposition variables on the chemical vapour deposition of TiC using propane», *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 4, n° 2. 1986, p. 219–221. URL <http://dx.doi.org/10.1116/1.573474>.
- KLEMM, W. et E. KROSE, «Die Kristallstrukturen von ScCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub> und VCl<sub>3</sub>», *Zeitschrift für anorganische Chemie*, vol. 253, n° 3-4. 1947, p. 218–225. URL <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19472530313>.
- KOHLSTEDT, D. L., W. S. WILLIAMS et J. B. WOODHOUSE, «Chemical Diffusion in Titanium Carbide Crystals», *Journal of Applied Physics*, vol. 41. 1970, p. 4476–4484. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1658485>.
- KOHYAMA, A., S.-M. DONG et Y. KATOH, «Development of SiC/SiC composites by nano-infiltration and transient eutectic (NITE) process», *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2000, p. 311–318. URL <http://dx.doi.org/10.1002/9780470294741.ch36>.

- KONYASHIN, I. Y., «The influence of Fe-group metals on the CVD of titanium carbide», *Chemical vapor deposition*, vol. 2. 1996, p. 199–208. URL <http://dx.doi.org/10.1002/cvde.19960020509>.
- KOTANI, M., A. KOHYAMA, K. OKAMURA et T. INOUE. 1999, *Fabrication of High Performance SiC/SiC Composite by Polymer Impregnation and Pyrolysis Method*, 309-316 p..
- KOWBEL, W., Y. HUANG et H. TSOU, «Effect of boron ion implantation on the oxidation behavior of three-dimensional carbon-carbon composite», *Carbon*, vol. 31, n° 2. 1993, p. 355–363. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90040-h](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(93)90040-h).
- KRENKEL, W. 2006, *Carbon Fiber Reinforced Silicon Carbide composites (C-SiC, C/C-SiC)*, Handbook of Ceramic Composites, Narottam P. Bansal, 117-148 p..
- KRENKEL, W. et F. BERNDT, «C/C-SiC composites for space applications and advanced friction system», *Materials Science and Engineering A*, vol. 412. 2005, p. 177–181. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.204>.
- KRENKEL, W., B. HEIDENREICH et R. RENZ, «C/C-SiC composites for advanced friction systems», *Advanced Engineering Materials*, vol. 4, n° 7. 2002, p. 427–436. URL [http://dx.doi.org/10.1002/1527-2648\(20020717\)4:7<427::aid-adem427>3.0.co;2-c](http://dx.doi.org/10.1002/1527-2648(20020717)4:7<427::aid-adem427>3.0.co;2-c).
- KRENKEL, W. et T. HENKE, «Design of high performance CMC brake discs», *Key Engineering Materials*, vol. 164-165. 1999, p. 421–424. URL <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.164-165.421>.
- KRENKEL, W. et P. SCHANZ, «Fiber ceramic structures based on liquid impregnation technique», *Acta Astronautica*, vol. 28. 1992, p. 159–169. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0094-5765\(92\)90021-a](http://dx.doi.org/10.1016/0094-5765(92)90021-a).
- KUMAR, A. et A. G. FOX, «Microstructural Study of the Hot Corrosion of a Calcium Aluminosilicate Glass-Ceramic and a Si-C-O-Fiber-Reinforced Calcium Aluminosilicate Matrix Composite via Sodium Sulfate in Air and Argon at 900°C», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81. 1998, p. 613–623. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02381.x>.
- LACOSTE, M., A. LACOMBE, P. JOYEZ, R. A. ELLIS, J. C. LEE et F. M. PAYNE, «Carbon/carbon extendible nozzles», *Acta Astronautica*, vol. 50, n° 6. 2002, p. 357–367. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0094-5765\(01\)00178-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0094-5765(01)00178-3).
- LAMOUREUX, F., S. BERTRAND, R. PAILLER et R. NASLAIN, «A multilayer ceramic matrix for oxidation resistant carbon fibers-reinforced CMCs», *Key Engineering Materials*, vol. 164-165. 1999a, p. 365–368. URL <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.164-165.365>.
- LAMOUREUX, F., S. BERTRAND, R. PAILLER, R. NASLAIN et M. CATALDI, «Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites», *Composites Science and Technology*, vol. 59. 1999b, p. 1073–1085. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538\(98\)00146-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538(98)00146-8).
- LEBER, S., M.-A. DOURGES, L. MAILLÉ, R. PAILLER et A. GUETTE, «Ceramic Matrix Composites Densification by Active Filler Impregnation Followed by a P.I.P. process», *Ceramic Transactions*, vol. 215. 2010a, p. 113–123. URL <http://dx.doi.org/10.1002/9780470909836.ch11>.

- LEBER, S., R. PAILLER, L. MAILLÉ et M.-A. DOURGES, «Manufacturing of CMCs by active filler technique followed by PIP process», *High Temperature Ceramic Materials and Composites*, 2010b, p. 119–125.
- LEE, M. et M. RICHMAN, «Chemical vapour deposition of TiC coating on a cemented-carbide cutting tool», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 120, 1973, p. 993–996. URL <http://dx.doi.org/10.1149/1.2403614>.
- LEE, S.-H., M. WEINMANN et F. ALDINGER, «Fabrication of Fiber-reinforced Ceramix Composites by the Modified Slurry Infiltration Technique», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 8, 2007, p. 2657–2660. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01795.x>.
- LI, H., L. ZHANG, L. CHENG et Y. WANG, «Fabrication of 2D C/ZrC-SiC composite and its structural evolution under high-temperature treatment up to 1800°C», *Ceramics International*, vol. 35, 2009, p. 2831–2836. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.030>.
- LI, J.-F., S. SATOMI, R. WATANABE, M. OMORI et T. HIRAI, «Fabrication and characterization of SiC rod-particulate-reinforced reaction-bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, 2000, p. 1795–1802. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00045-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00045-5).
- LIU, H., P. HE, J. C. FENG et J. CAO, «Kinetic study on nonisothermal dehydrogenation of TiH<sub>2</sub> powders», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, p. 3018–3025. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.095>.
- VAN LOO, F. J. J. et G. F. BASTIN, «On the Diffusion of Carbon in Titanium Carbide», *Metallurgical Transactions A*, vol. 20A, 1989, p. 403–411. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf02653919>.
- VAN LOO, F. J. J., W. WAKELKAMP, G. F. BASTIN et R. METSELAAR, «Diffusion of Carbon in TiC<sub>1-y</sub> and ZrC<sub>1-y</sub>», *Solid State Ionics*, vol. 32/33, Part 2, 1989, p. 824–832.
- LOUMAGNE, F., F. LANGLAIS et R. NASLAIN, «Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>H<sub>2</sub> gas precursor», *Journal of Crystal Growth*, vol. 155, n° 3–4, 1995, p. 198 – 204. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00180-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(95)00180-8).
- LUTHRA, K. L. et G. S. CORMAN, 2001, *Melt infiltrated (MI) SiC/SiC composites for gas turbine applications*, High temperature ceramic matrix composites. Weinheim (Germany), Wiley VCH, Krenkel W, et al., editors, 744-753 p..
- LUTHRA, K. L., R. N. SINGH et B. M.K., «Toughened Silcomp composites - Process and preliminary properties», *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 72, n° 7, 1993, p. 79–85.
- MAGNANT, J. 2010, *Composites fibreux denses à matrice céramique autocicatrisante élaborées par des procédés hybride*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1. URL <http://www.theses.fr/2010B0R14105>.
- MALGRAVE, J. L., «Gaseous molecules of geochemical significance», *Journal of Physical Chemistry*, vol. 60, 1956, p. 715–717. URL <http://dx.doi.org/10.1021/j150540a003>.

- MCGRADY, G., A. DOWNS et D. MCKEAN, «Molecular Structure of Dimethyldichlorotitanium(IV) by Gas-Phase Electron Diffraction, IR and NMR Spectroscopies, and Density Functionnal Theory Calculations. Unexpected Distorsion from Tetrahedral Coordination Geometry», *Inorganic Chemistry*, vol. 35. 1996, p. 4713–4718. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ic960177n>.
- MCKEAN, D., G. MCQUILLAN, I. TORTO, N. BEDNELL, A. DOWNS et J. DICKINSON, «Infrared spectra of MeTiCl<sub>3</sub> species, methyl group geometry and a force field», *Journal of Molecular Structure*, vol. 247. 1991, p. 73–78. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860\(91\)87064-o](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860(91)87064-o).
- MCKEE, D. W., «Borate treatment on carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance», *Carbon*, vol. 24, n° 6. 1986, p. 737–741. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(86\)90183-1](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(86)90183-1).
- MCKEE, D. W., «Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites», *Carbon*, vol. 25, n° 4. 1987, p. 551–557. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(87\)90197-7](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(87)90197-7).
- MCKEE, D. W., «Oxidation behavior of matrix-inhibited carbon/carbon composites», *Carbon*, vol. 26, n° 5. 1988, p. 659–665. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(88\)90068-1](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(88)90068-1).
- MCKEE, D. W., C. L. SPIRO et E. J. LAMBY, «The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons», *Carbon*, vol. 22, n° 6. 1984, p. 507–511. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(84\)90083-6](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(84)90083-6).
- MIRIYALA, N. et J. PRICE, «Liners tested 10 000 h : mileston in using SiC/SiC CFCC liners in gas turbine», *CFCC News*, vol. 19, n° 11. 1999, p. 1–3.
- MIRIYALA, N., J. F. SIMPSON, V. M. PARTHASARTHY et B. W., «The evaluation of CFCC liners after field-engine testing in a gas turbine», *Proceedings International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition, Indianapolis*, vol. 19, No. 11, Trans. ASME. 7-10 June 1999.
- NAKAMURA, K., Y. FUKUBE et K. INAGAWA, «The application of TiC and TiN thck films by PVD processes», *Proceddings of the 3rd International Conférence on Titanium*, vol. 3. 1982, p. 2245–2253. URL [http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-1758-7\\_80](http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-1758-7_80).
- NAKANO, K., K. SUZUKI, M. DRISSI-HABTI et Y. KANNO, «Processing and characterization of 3D carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride matrix composites», *Ceramic Transactions*, vol. 99. 1998, p. 157–166.
- NANNETTI, C., A. ORTONA, D. A. PINTO et B. RICCARDI, «Manufacturing SiC fiber reinforced SiC matrix composites by improved CVI/slurry infiltration/polymer impregnation and pyrolysis», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, n° 7. 2004, p. 1205–1209. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.tb20093.x>.
- NASLAIN, R., J. Y. ROSSIGNOL, P. HAGENMULLER, F. CHRISTIN, L. HÉRAUD et J. J. CHOURY, «Synthesis and properties of new composite materials for high temperature applications based on carbon fibers and C-SiC or C-TiC hybrid matrices», *Revue Chimie Minérale*, vol. 18, n° 5. 1981, p. 544–564.

- NASLAIN, R. R. 1985, *Introduction aux matériaux composites*, vol. 2, Matrices métalliques et céramiques, édition CNRS et IMC.
- NASLAIN, R. R., «The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites», *Composites part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 29, n° 9-10. 1998, p. 489–496. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x\(97\)00128-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x(97)00128-0).
- NASLAIN, R. R., «Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors : an overview», *Composites Science and Technology*, vol. 64, n° 2. 2004, p. 155–170. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538\(03\)00230-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538(03)00230-6).
- NASLAIN, R. R., H. HANNACHE, L. HERAUD, J. Y. ROSSIGNOL, F. CHRISTIN et C. BERNARD, «Chemical vapor infiltration technique», *Proceedings of the 4th European Conférence on Chemical Vapor Deposition*. 1983, p. 293–304.
- NASLAIN, R. R. et F. LANGLAIS, «CVD processing of ceramic-ceramic composite materials», *Tailoring Multiphase and Composites Ceramics*, vol. 20. 1986, p. 145–164. URL [http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4613-2233-7\\_12](http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4613-2233-7_12).
- NASLAIN, R. R., F. LANGLAIS et R. FEDOU, «The CVI-processing of ceramic matrix composites», *Journal of Physics*, vol. 50. 1989, p. 191–207. URL <http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1989526>.
- NASLAIN, R. R., R. PAILLER, X. BOURRAT, S. BERTRAND, F. HEURTEVENT, P. DUPEL et F. LA-MOUROUX, «Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI», *Solid states ionic*, vol. 141-142. 2001, p. 541–548. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2738\(01\)00743-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2738(01)00743-3).
- NATTA, G., P. CORRADINI et G. ALLEGRA, «The Different Crystalline Modification of  $\text{TiCl}_3$  a Catalyst for the polymerization of  $\alpha$ -Olefins I :  $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ - $\text{TiCl}_3$  II :  $\delta$ - $\text{TiCl}_3$ », *Journal of Polymer Science*, vol. 51. 1955, p. 399–410. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1961.1205115602>.
- NICKL, J. et M. REICHLER, «Chemical vapor deposition in the titanium-carbon system», *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 24. 1971, p. 63–72. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90167-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(71)90167-6).
- NICKL, J. J. 1969, *The refractory carbides. Von E. K. Storms. Aus der Reihe refractory materials. Vol. 2, herausgeg. von J. L. Margrave. Academic Press, New York-London 1967. 1. Aufl., XIII, 285 S., 74 Abb. und 83 Tab. 12.50.*, vol. 81, WILEY-VCH Verlag GmbH, 436–436 p..
- NISHIO, K., K. I. IGASHIRA, K. TAKE et T. SUEMITSU, «Development of a combustor liner composed of ceramic matrix composite (CMC)», *Proceedings International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition, Indianapolis*, vol. Trans. ASM 121. 1999, p. 12–17. URL <http://dx.doi.org/10.1115/1.2816300>.
- OHNABE, H., S. MASAKI, M. ONOZUKA, K. MIYAHARA et T. SASA, «Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components», *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 30A. 1999, p. 486–496. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x\(98\)00139-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x(98)00139-0).

- OHZAWA, Y., M. TAKAHASHI et K. SUGIYAMA, «Pressure-pulsed chemical vapour infiltration of SiC into two-dimensional-Tyranno/SiC particulate preforms from  $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ », *Journal of Materials Science*, vol. 32, n° 16. 1997, p. 4289–4294. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5107\(96\)02021-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5107(96)02021-1).
- OKAMURA, K., M. SATO, T. SEGUSHI et S. KAWANISHI, «High temperature strength improvement of Si-C-O fiber by the reduction of oxygen content», *Proceedings of the first Japanese International SAMPE Symposium*. 1989, p. 929–934.
- ORTONA, A., A. DONATO, G. FILACCHIONI, U. DE ANGELIS, A. LA BARBERA, C. NANNETTI, B. RICCARDI et J. YEATMAN, «SiC-SiC<sub>f</sub> CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques : Process optimization», *Fusion Engineering and Design*, vol. 51-52. 2000, p. 159–163. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0920-3796\(00\)00310-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0920-3796(00)00310-0).
- PATIBANDLA, N. et W. HILLIG, «Processing of Molybdenum Disilicide Using a New Reactive Vapor Infiltration Technique», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, n° 6. 1993, p. 1630–1634. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03955.x>.
- PATIBANDLA, N., W. HILLIG, M. RAMAKRISHNAN, D. ALAMN et N. STOLOFF, «In-situ processing of MoSi<sub>2</sub>-base composites», *Materials Science Society Symposium Proceedings*, vol. 322. 1994, p. 59–68.
- PEYRE, J., F. ROHART et J. TESSIER, «Mechanical properties of TiN and TiC coatings using PVD and CVD», *International Seminary on Plasma Heat Treatment*. 1987, p. 265–273.
- PIERSON, H. 1996, *Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes Publication, New Jersey, USA.
- PIQUERO, T. 1993, *Revêtements multicouches de fibres de carbone par RCVD en vue de l'élaboration de composites à matrice métallique*, Thèse de doctorat n°292-93, Université Claude Bernard - Lyon 1. URL <http://www.theses.fr/1993LY010157>.
- PIQUERO, T., J. BOUIX, J. P. SCHARFF, C. VINCENT et H. VINCENT, «Élaboration d'une double couche B<sub>4</sub>C-SiC sur substrat de graphite par CVD réactive : prévision thermodynamiques et résultats expérimentaux», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 185, n° 1. 1992, p. 121–144. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90560-v](http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388(92)90560-v).
- PIQUERO, T., C. VINCENT, H. VINCENT et J. BOUIX, «Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers», *Carbon*, vol. 33, n° 4. 1995, p. 455–467. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00170-5](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(94)00170-5).
- PIVKINA, A., P. VAN DER PUT, Y. FROLOV et J. SCHOONMAN, «Reaction-Bonded Titanium Nitride Ceramics», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 16. 1996, p. 35–42. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00108-5](http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219(95)00108-5).
- PONTHENIER, J. 1987, *Dépôt de carbure de silicium sur substrats de carbone par CVD réactive. Application aux fibres de carbone*, Thèse de doctorat n°51-87, Université Claude Bernard - Lyon 1. URL <http://www.theses.fr/1987LY010167>.
- POPOVSKA, N., D. A. STREITWIESER, C. XU et H. GERHARD, «Paper derived biomorphic porous titanium carbide and titanium oxide ceramics produced by chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R)», *Journal of European Ceramic Society*, vol. 25. 2005, p. 823–836. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.007>.

- PROBST, K. J., T. M. BESMANN, D. P. STINTON, R. A. LOWDEN, T. J. ANDERSON et T. L. STARR, «Recent advances in forced-flow, thermal-gradient CVI for refractory composites», *Surface and Coatings Technology*, vol. 120-121. 1999, p. 250–258. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00459-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00459-4).
- QUINN, C. J. et D. L. KOHLSTEDT, «Solid-State Reaction Between Titanium Carbide and Titanium Metal», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67. 1984, p. 305–310. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19527.x>.
- RAPAUD, O. 2002, *Nouvelles interphases pour matériaux composites céramiques : Revêtements multicouches nanoséquenceés (PyC/TiC)<sub>n</sub>*, Thèse de doctorat n°169-2002, Université Claude Bernard - Lyon 1. URL <http://www.theses.fr/2002LY010169>.
- RAPAUD, O., S. JACQUES, H. DI-MURRO, H. VINCENT, M. P. BERTHET et J. BOUIX, «SiC/SiC minicomposites with (PyC/TiC)<sub>n</sub> interphases processed by pressure-pulsed reactive CVI», *Journal of Materials Science*, vol. 39. 2004, p. 173–180. URL <http://dx.doi.org/10.1023/b:jmsc.0000007742.34926.65>.
- RAWLINGS, R. D., «Glass-Ceramic Matrix Composites», *Composites*, vol. 25. 1994, p. 372–379. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4361\(94\)80007-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4361(94)80007-3).
- REUGE, N. et G. L. VIGNOLES, «Modeling of isobaric - isothermal chemical vapor infiltration : effect of reactor control parameters on a densification», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 166. 2005, p. 15–29. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.07.064>.
- RIDEALGH, J. A., R. R. D. et R. D. WEST, «Laser Cutting of Glass Ceramic Matrix Composite», *Materials and Science Technology*, vol. 6. 1990, p. 395–398. URL <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1990.6.4.395>.
- ROSSO, M., «Ceramic and metal matrix composites : routes and properties», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 175, n° 1-3. 2006, p. 364–375. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.038>.
- RUDY, E., D. HARMON et C. BRUKL. 1965, *Phase equilibria investigation of binary, ternary, and higher order systems*, vol. 2, U.S. Air Force Technical Documentation.
- SAKAI, A., K. NISHI et S. MOTOJIMA, «Examination and computational fluid dynamics study on the gas flow in two different reaction cells of pressure pulse chemical vapour infiltration», *Journal of Materials Science Letters*, vol. 15. 1996, p. 708–711. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf00264122>.
- SANDIM, H. R. Z., B. V. MORANTE et P. A. SUZUKI, «Kinetics of Thermal Decomposition of Titanium Hydride Powder Using *in situ* High-temperature X-ray Diffraction (HTXRD)», *Materials Research*, vol. 8, n° 3. 2005, p. 293–297. URL <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392005000300012>.
- SARIAN, S., «Anomalous Diffusion of <sup>14</sup>C in TiC<sub>0.67</sub>», *Journal of Applied Physics*, vol. 39. 1968a, p. 5038–5041. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1655921>.
- SARIAN, S., «Diffusion of Carbon in TiC», *Journal of Applied Physics*, vol. 39. 1968b, p. 3305–3310. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1656774>.

- SARIAN, S., «Diffusion of  $^{44}\text{Ti}$  in  $\text{TiC}_x$ », *Journal of Applied Physics*, vol. 40, n° 9. 1969, p. 3515–3520. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1658229>.
- SATO, K., A. TEZUKA, O. FUNAYAMA, T. ISODA, Y. TERADA, S. KATO et M. IWATA, «Fabrication and pressure testing of a gas-turbine component manufactured by a preceramic polymer-impregnation method», *Composites Science and Technology*, vol. 59, n° 6. 1999, p. 853–859. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538\(99\)00015-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538(99)00015-9).
- SHIMADA, S. et A. ONUMA, «Reaction of  $\text{TiC}$  with  $\text{SiCl}_4$  vapor with formation of  $\text{SiC-TiC}$  composites», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29. 2009, p. 2403–2409. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.010>.
- SIEBER, H., «Biometric synthesis of ceramics and ceramic composites», *Materials Science and Engineering A*, vol. 412. 2005, p. 43–47. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.062>.
- SIEBER, H., C. ZOLLFRANK, N. POPOVSKA, D. ALMEIDA et H. GERHARD, «Gas Phase Processing of Porous, Biomorphous  $\text{TiC}$ -Ceramics», *Key Engineering Materials*, vol. 264-268. 2004, p. 2227–2230. URL <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.264-268.2227>.
- SiG. *FT-IR Spectra*, ed. 2, vol. 3, Bibliothèque Sigma-Aldrich, 4720 B p..
- SINGH, M. et D. R. BEHRENDT, «Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms», *Material Science and Engineering*, vol. A, n° 194. 1995, p. 193–200. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)09663-5](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(94)09663-5).
- SORARU, G., F. BABONNEAU et J. MACKENZIE, «Structural evolutions from polycarbosilane to  $\text{SiC}$  ceramic», *Journal of Materials Science*, vol. 25, n° 9. 1990, p. 3886–3893. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf00582455>.
- SOTIRCHOS, S. V., «Dynamic modeling of chemical vapor infiltration», *AIChE Journal*, vol. 37, n° 9. 1991, p. 1365–1378. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690370909>.
- SOUSTELLE, M. 2010, *Handbook of Heterogeneous Kinetics*, Iste Series, John Wiley & Sons, ISBN 9781848211001. URL <http://books.google.fr/books?id=Kl3wPAAACAAJ>.
- STJERNBERG, K., H. GASS et H. HINTERMANN, «The rate of chemical vapour deposition of  $\text{TiC}$ », *Thin Solid Films*, vol. 40. 1977, p. 81–88. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90105-5](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(77)90105-5).
- STREITWIESER, D. A. 2004, *Kinetic Investigation of the Chemical Vapor Infiltration and Reaction (CVI-R) Process for the Production of  $\text{SiC}$  and  $\text{TiC}$  Biomorphic Ceramics from Paper Preforms*, Thèse de doctorat, University of Erlangen.
- STREITWIESER, D. A., N. POPOVSKA, H. GERHARD et G. EMIG, «Application of the chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) technique for the preparation of highly porous biomorphic  $\text{SiC}$  ceramics derived from paper», *Journal of European Ceramic Society*, vol. 25. 2005, p. 817–828. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.006>.
- SUBRAHMANYAM, J., A. K. LAHIRI et K. P. ABRAHAM, «Kinetics of chemical vapour deposition», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 127. 1980, p. 1230–1235. URL <http://dx.doi.org/10.1149/1.2129905>.

- SUGIYAMA, K. et Y. KIRISU, «Pulsed chemical vapour infiltration of TiN inot a fine silica capillary sealed at one end», *Journal of Materials Science*, vol. 27. 1992, p. 4070–4074. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf01105106>.
- SUGIYAMA, K. et T. NAKAMURA, «Pulse CVI of porous carbon», *Journal of Materials Science Letters*, vol. 6, n° 3. 1987, p. 331–333. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf01729344>.
- SUGIYAMA, K. et Y. OHZAWA, «Consolidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder-preform by infiltration of BN using the pulse CVI process», *Journal of Materials Science Letters*, vol. 7, n° 11. 1988, p. 1221–1224. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf00722342>.
- SUGIYAMA, K. et E. YAMAMOTO, «Reinforcement and antioxidizing of porous carbon by pule CVI of SiC», *Journal of Materials Science*, vol. 24. 1989, p. 3756–3762. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf02385767>.
- TAI, N.-H. et C.-F. CHEN, «Nanofiber Formation in the Fabrication of Carbon/Silicon Carbide Ceramic Matrix Nanocomposites by Slurry Impregnation and Pulse Chemical Vapor Infiltration», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, n° 8. 2001, p. 1683–1688. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00899.x>.
- TAKAHASHI, T., K. SUGIYAMA et K. TOMITA, «The chemical vapour deposition of titanium carbide coatings on iron», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 114. 1967, p. 1230–1235. URL <http://dx.doi.org/10.1149/1.2426456>.
- TAKEDA, M., J. SAKAMOTO, Y. IMAI et H. ICHIKAWA, «High performance silicon carbide fiber Hi-Nicalon for ceramic matrix composites», *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, vol. 16, n° 4. 1995, p. 37–44. URL <http://dx.doi.org/10.1002/9780470314715.ch3>.
- TANG, S., J. DENG, W. LIU et K. YANG, «Mechanical and ablation properties of 2D-carbon/carbon composites pre-infiltrated with a SiC filler», *Carbon*, vol. 44, n° 14. 2006, p. 2877 – 2882. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.003>.
- TANG, S., J. DENG, S. WANG et W. LIU, «Fabrication and Characterization of an Ultra-High-Temperature Carbon Fiber-Reinforced ZrB<sub>2</sub>-SiC Matrix Composite», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 10. 2007a, p. 3320–3322. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01876.x>.
- TANG, S., J. DENG, S. WANG, W. LIU et K. YANG, «Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites», *Materials Science and Engineering : A*, vol. 465, n° 1–2. 2007b, p. 1 – 7. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.040>.
- TASSOPOULOS, M. et D. E. ROSNER, «Simulation of vapor diffusion in anisotropic particulate deposits», *Chemical Engineering Science*, vol. 47, n° 2. 1992, p. 421–443. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)80031-7](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(92)80031-7).
- TEYSSANDIER, F. et M. ALLENDORF, «Thermodynamic and Kinetics of Gas-Phase Reactions in the Ti-Cl-H system», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, n° 6. 1998, p. 2167–2178. URL <http://dx.doi.org/10.1149/1.1838613>.
- TEYSSANDIER, F., M. DUCARROIR et C. BERNARD, «Thermodynamic Study if the Titanium-Carbon-Nitrogen Phase Diagram at High Temperature», *CALPHAD*, vol. 8, n° 3. 1984, p. 233–242. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916\(84\)90015-4](http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916(84)90015-4).

- TONG, C., L. CHENG, X. YIN, L. ZHANG et Y. XU, «Oxidation behavior of 2D C/SiC composite modified by SiB<sub>4</sub> particles in inter-bundle pores», *Composites Science and Technology*, vol. 68, n° 3–4. 2008, p. 602 – 607. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.10.016>.
- TUERSLEY, I. P., A. P. HOULT et I. R. PASHBY, «The processing of a Magnesium Alumino-Silicate Matrix, SiC Fibre Glass-Ceramic Matrix Composites Using a pulsed Nd-YAG Laser», *Journal of Materials Science*, vol. 31. 1996, p. 4111–4119. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf00352676>.
- VAIDYRAMAN, S., W. J. LACKEY, G. B. FREEMAN et P. K. AGRAWAL, «Acting as a non-inert carrier gas has positive effect», *Journal of Materials Research*, vol. 10. 1995, p. 1469–1477.
- VALLEROT, J., X. BOURRAT, A. MOUCHON et G. CHOLLON, «Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques», *Carbon*, vol. 44, n° 9. 2006, p. 1833–1844. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.029>.
- VALLEROT, J.-M. 2004, *Matrice de Pyrocarbone : Propriété, structure et anisotropie optique*, Thèse de doctorat n°2875, Université Bordeaux 1. URL <http://www.theses.fr/2004B0R12875>.
- VANDENBULCKE, L., «Thermodynamic approach to the chemical vapour deposition of non-stoichiometric titanium carbide at 1300-1500 K; comparison with experimental results», *Proceeding of the 8th International Conference on CVD*, vol. 263. 1981, p. 32–43.
- VANDENBULCKE, L., G. FANTOZZI, S. GOUJARD et M. BOURGEAON, «Outstanding ceramic matrix composites for high temperature applications», *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, n° 3. 2005, p. 137–142. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200400197>.
- VIGNOLES, G. L., C. DESCAMPS et N. REUGE, «Interaction between a reactive preform and the surrounding gas-phase during CVI», *Journal of Physics IV France*, vol. 10. 2000, p. 9–17. URL <http://dx.doi.org/10.1051/jp4:2000202>.
- VINCENT, C. 1987, *Dépôt de carbure de titane sur substrats de carbone par CVD réactive : Application aux fibres de carbone*, Thèse de doctorat n° 87-23, Université de Lyon 1. URL <http://www.theses.fr/1987LY010193>.
- VINCENT, C., J. DAZORD, H. VINCENT et J. BOUIX, «Dépôt de TiC sur fibres de carbone par {CVD} réactive : Influence des conditions expérimentales sur les caractéristiques des fibres obtenues», *Journal of the Less Common Metals*, vol. 146. 1989a, p. 1 – 15. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90359-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(89)90359-7).
- VINCENT, C., J. DAZORD, H. VINCENT, J. BOUIX et L. PORTE, «Effet des conditions expérimentales sur la {CVD} réactive de couches minces de TiC sur carbone», *Journal of Crystal Growth*, vol. 96, n° 4. 1989b, p. 871 – 880. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90647-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(89)90647-7).
- VINCENT, C., T. PIQUERO, M. P. BERTHET, H. VINCENT et J. BOUIX, «Preparation of B<sub>4</sub>C-SiC composites by reactive chemical vapour deposition from a gaseous BCl<sub>3</sub>-SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> phase», *Materials at High Temperature*, vol. 13, n° 1. 1995, p. 17–28.

- VINCENT, C., H. VINCENT, M. P. BERTHET, T. PIQUERO et J. BOUIX, «ESCA characterization of boron and silicon carbide mixed layers deposited on HR and HM carbon fibres by RCVD : properties of the as-coated fibres», *Composites : Part A*, vol. 27A. 1996, p. 365–377. URL [http://dx.doi.org/10.1016/1359-835x\(95\)00031-v](http://dx.doi.org/10.1016/1359-835x(95)00031-v).
- VINCENT, C., H. VINCENT, H. MOURICHOUX et J. BOUIX, «Characterization by XPS and SEM of reactive chemical vapour deposited boron carbide on carbon fibre», *Journal of Materials Science*, vol. 27. 1992, p. 1892–1900. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf01107217>.
- VINCENT, H., J. L. PONTHEINER, L. PORTE, C. VINCENT et J. BOUIX, «Influence des conditions expérimentales du dépôt de SiC par RCVD sur l'infiltration de substrats de carbone poreux», *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 157. 1990, p. 1–13. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90401-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(90)90401-5).
- VOUDOURIS, N. et G. ANGELOPOULOS, «Modelling of titanium carbide coating growth on carbon steel by conventional and fluidized bed CVD», *Surface and coatings Technology*, vol. 115. 1999, p. 38–44. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(99\)00067-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(99)00067-5).
- WASHBURN, E. W., «The Dynamics of Capillary Flow», *Physical Review*, vol. 17, n° 3. 1921, p. 273. URL <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.17.273>.
- WATARI, T., S.-I. SHIMOMURA, T. TORIKAI et Y. IMAOKA, «Reactive Infiltration of Magnesium Vapor into Alumina Powder Compacts», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19. 1999, p. 1889–1893. URL [http://dx.doi.org/10.1016/s0955-2219\(98\)00291-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0955-2219(98)00291-x).
- WILD, M. et P. BUHLER, «On the phase composition of polymethylsiloxane derived ceramics», *Journal of Materials Science*, vol. 33, n° 22. 1998, p. 5441–5444. URL <http://dx.doi.org/10.1023/a:1004414820662>.
- YAJIMA, S., Y. HASEGAWA, J. HAYASHI et M. IIMURA, «Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus», *Journal of Materials Science*, vol. 13, n° 12. 1978, p. 2569–2576. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10975.x>.
- YAJIMA, S., J. HAYASHI, M. OMORI et K. OKAMURA, «Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength», *Nature*, vol. 5562, n° 261. 1976a, p. 683–685. URL <http://dx.doi.org/10.1038/261683a0>.
- YAJIMA, S., K. OKAMURA, J. HAYASHI et M. OMORI, «Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 59, n° 7-8. 1976b, p. 324–327. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf02402743>.
- YANG, Y., Q. GUO, J. SHI et L. LIU, «Preparation of SiC foams by CVI-R technique with SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> system», *Materials Letter*, vol. 63. 2009, p. 224–226. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.059>.
- YANG, Z., X. HE, M. WU, L. ZHANG, A. MA, R. LIU, H. HU, Y. ZHANG et X. QU, «Fabrication of diamond/SiC composites by Si-vapor vacuum reactive infiltration», *Ceramics International*, vol. 39, n° 3. 2013, p. 3399 – 3403. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.084>.
- YOON, S., H. KIM et J. CHUN, «Effect of chromium in the substrate steel on the chemical vapour deposition of TiC», *Journal of Materials Science*, vol. 22. 1987, p. 2629–2634. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf01082155>.

- YOSHIZAWA, I., M. FUKUTOMI et K. KAMADA, «Residual stress in coated low-Z films of TiC and Ti : III. PVD coated films», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 122-123. 1984, p. 1320–1324. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(84\)90262-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(84)90262-9).
- ZHA, J. et H. ROGGENDORF, «Sol–gel science, the physics and chemistry of sol–gel processing, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound—ISBN 0-12-134970-5», *Advanced Materials*, vol. 3, n° 10. 1991, p. 522–522. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.19910031025>.
- ZHU, Y., Z. HUANG, S. DONG, M. YUAN et D. JIANG, «Manufacturing 2D carbon-fiber-reinforced SiC matrix composites by slurry infiltration and {PIP} process», *Ceramics International*, vol. 34, n° 5. 2008, p. 1201–1205. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.02.014>.
- ZIEGLER, G., J. HEINRICH et G. WÖTTING, «Review : Relationship between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride», *Journal of Materials Science*, vol. 22. 1987, p. 3041–3086. URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf01161167>.
- ZIEGLER, G., I. RICHTER et D. SUTTOR, «Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix : processing, matrix formation and properties», *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, n° 4. 1999, p. 411 – 417. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00128-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00128-6).