université de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par **Alexandre Marchais**

****

Etude des mécanismes de montée capillaire du silicium liquide au sein d'une préforme en carbure de silicium

****

Soutenue le 26/02/2016

Devant la commission d'examen formée de :

M. ROSSIGNOL Fabrice, Directeur de Recherche (CNRS, Limoges).....Rapporteur
M. DEZELLUS Olivier, Maître de Conférences (UCB Lyon 1) .....Rapporteur
Mme MENDEZ Emilie, Ingénieur de Recherche (Herakles) .....Examinateur
M. TEYSSANDIER Francis, Directeur de Recherche (CNRS, Perpignan) .....Président
M. LEPETITCORPS Yann, Professeur des Universités (UB).....Directeur de thèse
M. ROGER Jérôme, Maître de Conférences (UB) …….....Co-encadrant de thèse
M. PAILLER René, Ingénieur de Recherche (CNRS, Pessac)……..…..…Co-directeur de thèse

Résumé

Le développement des moteurs aéronautiques du futur a permis d'accentuer les recherches concernant les matériaux composites thermostructuraux SiC/SiC. La voie classique d'élaboration de ces matériaux consiste en l'infiltration de la matrice *via* un procédé par voie gazeuse. Due à leur porosité résiduelle importante, ces matériaux possèdent une faible conductivité thermique. Cette dernière peut générer de forts gradients thermiques pouvant entrainer une rupture prématurée de la pièce. Afin de réduire cette porosité, un procédé alternatif peut être utilisé : l'infiltration par du silicium liquide (procédé MI : Melt Infiltration). L'objectif de ce travail est de comprendre l'ensemble des mécanismes intervenant au cours de l'infiltration du silicium au sein d'une préforme fibreuse composée de fibres SiC Hi-Nicalon S. Ce procédé nécessite une étape en amont de l'imprégnation du silicium consistant en l'introduction de particules de SiC au sein de la préforme.

La première partie de ce travail a consisté d'une part, en la définition de l'architecture poreuse des matériaux et, d'autre part, en la réalisation de tests de montée capillaire en utilisant des fluides organiques modèles. A l'aide de l'équation de Washburn, il est ainsi possible d'identifier des tailles de pores caractéristiques au sein de la préforme fibreuse et de la matrice granulaire et de prévoir le courbes d'ascension capillaire du silicium liquide au sein des matériaux. La seconde partie de ce travail décrit la mise en place d'un four permettant de réaliser le suivi *in-situ* de la prise de masse en silicium au cours du procédé MI. Une comparaison entre les résultats expérimentaux et les courbes prévisionnelles obtenues à l'aide de l'équation de Washburn a ainsi pu être effectuée. La dernière partie de ce travail a consisté en la réalisation d'essai d'imprégnation partielle afin d'identifier les mécanismes de montée capillaire du silicium liquide durant le procédé MI.

Abstract

The development of aeronautic engines increased the need in high temperature SiC/SiC composite researches. A standard way to proceed is to infiltrate the matrix by chemical vapor infiltration. Due to their high porosity, their thermal conductivity is generally low. This could lead to strong thermal gradients and an early failure in a harsh environment. To reduce porosity, an alternative process can be used: the infiltration of molten silicon (MI: Melt Infiltration). The aim of this work is to understand all mechanisms occurring during the infiltration of silicon in a fibrous preform composed of SiC Hi-Nicalon S fibers. This process needs a first step which consists in the introduction of SiC particles into the preform before the MI process.

First, this work focused on the definition of the porous structure of studied materials and capillarity tests using wetting organic solvent. With the use of Washburn's law, it was possible to identify pore sizes within the fibrous preform and the granular matrix, and so to predict the capillarity ascent graphs of molten silicon into our material. A second part was devoted to the conception of an infiltration furnace which allows in situ following of the samples weight gain. The correlation between graphs obtained with the Washburn model and the experimental process could be established. Finally, the last part of this work presents partial infiltrations of molten silicon into studied materials which permit to identify capillary mechanisms occurring during the MI process.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique et contexte scientifique 5
I Les composites à matrice céramique (CMC) 6
I.A. Définition du matériau composite 6
I.B. Généralités sur les composites à matrice céramique (CMC) 6
I.B.1. Les domaines d'application des CMC 6
I.B.2. Composition des composites à matrice céramique 8
I.B.3. Les procédés d'élaboration de la matrice à base de SiC 12
II Procédés d'élaboration par imprégnation de silicium liquide 14
II.A. Les céramiques RSBC 15
II.B. Les composites SiC/SiC-Si 18
II.C. Mouillage, capillarité et lois d'imprégnation 24
II.C.1. Tension de surface et mouillage 24
II.C.2. Loi de Laplace – Pression capillaire 26
II.C.3. Dynamique de l'imprégnation capillaire 28
II.D. Imprégnation capillaire de matériaux poreux 34
III Les propriétés du silicium liquide 47
III.A. Les propriétés physiques du silicium liquide 48
III.A.1. Evolution de la masse volumique du silicium liquide 48
III.A.2. Evolution de la tension de surface du silicium liquide 49
III.A.3. Evolution de la viscosité en fonction de la température 49
III.B. Mouillage et réactivité du silicium liquide 50
III.B.1. Mouillage du silicium liquide 50
III.B.2. Réactivité du silicium liquide 52
IV Etude de la montée capillaire du silicium liquide 55
V Positionnement du sujet 59

Chapitre II : Matériaux, matériels et méthode 61
I Description du procédé SCMI (Slurry Cast Melt Infiltration) 62
I.A. La préforme fibreuse en SiC 62
I.B. Opérations liées au procédé CVI 63

I.C. Imprégnation de la préforme par Aspiration de Poudres Submicroniques (APS) 64
I.C.1. Préparation de la barbotine 64
I.C.2. Imprégnation de la barbotine de poudre SiC 65
I.D. Densification du composite par imprégnation de silicium liquide via le procédé MI 66
II Matériels et méthodes 66
II.A. Sélection des matériaux d'étude et démarche de travail 66
II.B. Techniques expérimentales 69
II.B.1. Techniques associées à l'élaboration des matériaux 69
II.B.2. Techniques associées à la caractérisation des matériaux 79
III Conclusion 93

Chapitre III : Caractérisation du réseau poral et étude de la montée capillaire d'un fluide modèle 95
I Introduction 96
II Travaux réalisés sur préformes stade CVI sur plaques PL3196 et 3197 98
II.A. Détermination de la porosité des préformes stade CVI 98
II.A.1. Résultats obtenus par les techniques de porosimétrie et pycnométrie. 98
II.A.2. Distribution de tailles de pores des préformes stade CVI 100
II.B. Imprégnation de solvants modèles dans les préformes stade CVI 102
II.B.1. Description de la progression de l'hexadécane dans les préformes stade CVI 102
III Travaux sur compacts de poudre de SiC 113
III.A. Influence du ΔP appliqué au cours de l'opération d'APS 114
III.A.1. Sélection des conditions utilisées pour ces travaux 114
III.A.2. Caractérisation de la porosité des compacts de poudre 114
III.A.3. Imprégnations d'hexadécane dans les compacts de poudre SiC 116
III.B. Influence du THT sur le réseau poral des compacts de poudre SiC 122
III.B.1. Evolution du réseau poral au cours du THT 123
III.B.2. Imprégnation d'hexadécane sur compacts MT59 après THT 126
III.B.3. Prévision des cinétiques d'imprégnation du silicium au sein des compacts de poudre MT59 129
III.B.4. Conclusion sur l'étude sur compacts de poudre MT59 131
IV Travaux sur préformes stade APS 132
IV.A. Définition de l'architecture poreuse des préformes stade APS 132
IV.B. Imprégnations de l'hexadécane au sein des préformes stade APS 136
IV.C. Influence du THT sur les préformes stade APS 152

V Conclusion 161

Chapitre IV : Imprégnation capillaire du silicium liquide au sein des matériaux d'étude 164

I Imprégnation capillaire du silicium liquide au sein de préformes au stade CVI 165

I.A. Suivi *in-situ* de la prise de masse en silicium au sein de préformes stade CVI 165

I.B. Caractérisations des préformes stade CVI imprégnées par le silicium 166

I.C. Compréhension des mécanismes de montée capillaire du silicium au sein des préformes stade CVI 169

II Imprégnation capillaire de silicium liquide au sein de compact de poudre SiC MT59 171

II.A. Suivi *in-situ* de prise de masse en silicium liquide au sein de compact de poudre SiC MT59 171

II.B. Caractérisations après imprégnation par le silicium liquide 172

II.C. Interaction du silicium liquide avec les grains de SiC 174

III Travaux d'imprégnation capillaire du silicium au sein de préformes stade APS 182

III.A. Résultats des imprégnations sous vide 182

III.A.1. Suivi in-situ des imprégnations du silicium liquide 182

III.A.2. Caractérisations des préformes imprégnées 183

III.A.3. Détermination de d_{eff} à partir des imprégnations du silicium liquide 184

III.A.4. Interaction chimique entre le silicium liquide et les préformes stade APS 185

III.B. Influence de la température et des conditions environnementales sur la montée capillaire 188

III.B.1. Description des conditions expérimentales 188

III.B.2. Suivi in-situ de la prise de masse en silicium liquide 189

III.B.3. Interprétation des cinétiques de prise de masse en silicium sur la montée capillaire du silicium 190

III.C. Etude des mécanismes de montée capillaire du silicium au sein des préformes stade APS .. 194

IV Conclusion 213

Conclusion générale 216

Références bibliographiques 221

Liste des figures

Figure 1. Exemples de pièces en composites à matrice céramique à base de SiC (renfort fibreux carboné ou SiC) pour applications aéronautiques au niveau des turboréacteurs (domaine militaire principalement) [4], [7]..... 7
Figure 2. Exemples de pièces en composite à matrice céramique à base de SiC (renfort fibreux carboné) pour applications spatiales au niveau du système de protection thermique de navettes spatiales (projet Hermès développé il y a plusieurs années) [4], [7]..... 8
Figure 3. Représentation schématique de la cellule élémentaire (fibre/interphase/matrice) d'un composite, [15] 8
Figure 4. Procédés d'élaboration des fibres Nicalon® et Hi-Nicalon®,[16],[19]..... 9
Figure 5. Les différents types de tissage des préformes fibreuses, [22] 10
Figure 6. Procédé d'élaboration par voie céramique de composite à matrice SiC/SiC, [34] 13
Figure 7. Composition d'une céramique SiC/Si réalisée par imprégnation de Si liquide 15
Figure 8. Taux de silicium libre obtenu en fonction de la densité et de la porosité initiale de la préforme en carbone, [22] 17
Figure 9. Procédés d'élaboration des matériaux Sigrasic et Sictex, ... 18
Figure 10. Représentation schématique des voies Prepeg MI et Slurry Cast MI, [62]..... 19
Figure 11. Procédé d'imprégnation du silicium liquide utilisé par GE, [64]..... 19
Figure 12. Description du programme CFCC de GEGR, [62] 20
Figure 13. Image d'un composite SiC(SCS-6)/SiC-Si avec interphase BN, [62]..... 21
Figure 14. Micrographie d'un composite SiC/SiC-Si imprégné par un alliage Si-B contenant 0,5%massique (A) et 5%massique (B) en bore, [62]..... 22
Figure 15. Procédé d'imprégnation du silicium liquide utilisé par la société Honeywell (ex DuPont Lanxide), [71] 23
Figure 16. Procédé d'imprégnation du silicium liquide utilisé par Toshiba, [72]..... 24
Figure 17. Forces cohésives à l'interface liquide/gaz 25
Figure 18. Schéma de la ligne triple à l'interface liquide, solide, gaz..... 26
Figure 19. Les différents cas de mouillage d'un liquide sur un substrat..... 26
Figure 20. Interphase courbe entre deux fluides 27
Figure 21. Interface entre deux liquides 27
Figure 22.Ascension de liquide dans un tube capillaire de rayon R..... 30
Figure 23. Hauteurs de Jurin dans des capillaires de rayons différents ([80])..... 31
Figure 24. a) Essai d'imprégnation d'éthanol dans un tube capillaire en verre ([82]) (à gauche) b) Essai d'imprégnation de pentane dans un tube capillaire en verre ([83]) (à droite) 31
Figure 25. Linéarité de la fonction $h^2(t)$ dans le régime visqueux de montée capillaire, [83] 33
Figure 26. Montage expérimental utilisé pour la montée capillaire de liquide au sein d'un compact de poudre,[88] 36
Figure 27. Les différentes phases de la montée capillaire [90] 36
Figure 28. Montage expérimental utilisé par Batch pour la montée capillaire sur fibres de verre, [91] 37
Figure 29. Montage utilisé par Amico et Lekakou pour le suivi de montée capillaire, [93] 38
Figure 30. Montage expérimental utilisé par Sénécot pour l'imprégnation de tissu de verre (1), [94]. 40

Figure 31. Montage expérimental utilisé par Sénécot pour l'imprégnation de tissu de verre (2), [94]. 40
Figure 32. Montage utilisé par Benltoufa pour l'imprégnation de jersey de coton [96] 41
Figure 33. Représentation schématique de l'imprégnation dans les macropores, [94] 41
Figure 34. Représentation schématique d'un rayon capillaire équivalent associé aux micropores, [94] 42
Figure 35. Montage utilisé par Fanaei et Lebel pour l'imprégnation de tissu de verre, [97] et [98] 43
Figure 36. Représentation schématique des canaux de porosités dans un tissu de verre, [97] 43
Figure 37. Représentation d'un motif de pores en série de diamètres différents, [101] 44
Figure 38. Modèle à deux tailles de pores utilisé par Einset, [100] 45
Figure 39. Essai de perméabilité à l'eau sur préforme C/C, selon Kumar [103] 46
Figure 40. Représentation schématique de la double échelle de porosité dans les préformes C/C, [103] 46
Figure 41. Dispositif ESL utilisé par la société Loral 48
Figure 42. Evolution de la masse volumique du silicium en fonction de la température 48
Figure 43. Evolution de la tension de surface du silicium en fonction de la température 49
Figure 44. Evolution de la viscosité dynamique du silicium en fonction de la température 49
Figure 45. Angle de mouillage du silicium liquide sur différents substrats de SiC, [122] 50
Figure 46. Evolution de l'angle de mouillage θ du silicium liquide sur substrats en graphite de rugosités R_a différentes 51
Figure 47. Diagramme de phases Si-C, [130] 52
Figure 48. Observation de l'interface Si/C après essai en utilisant un substrat en carbone graphite (en haut) ou en carbone vitreux (en bas), [137] 54
Figure 49. Réactivité Si/C, étape 1, [137] 54
Figure 50. Réactivité Si/C, étape 2, [137] 54
Figure 51. Réactivité Si/C, étape 3, [137] 55
Figure 52. Suivi du front de silicium liquide au sein de préformes poreuses en carbone, [99] 56
Figure 53. Suivi de la progression du silicium liquide par utilisation de thermocouples, [99] 56
Figure 54. Suivi de la progression du silicium liquide par utilisation de thermocouples (2), [53] 57
Figure 55. Dispositif expérimental utilisé par Kumar pour le suivi de montée capillaire du silicium, [145] 58
Figure 56. Fronts de silicium sur des temps de montée capillaire compris entre 36 et 180s à une température de 1650°C [145] 58
Figure 57. Reconstruction d'images obtenues par tomographie X d'une préforme fibreuse de type Interlock 63
Figure 58. Micrographies optiques d'une préforme en SiC de type Interlock découpée : a) selon le sens trame, b) selon le sens chaine 63
Figure 59. Dispositif expérimental utilisé pour l'imprégnation de la barbotine de poudre SiC par APS au sein d'une texture fibreuse 65
Figure 60. Photographie des trois types de matériaux étudiés au cours de la thèse 67
Figure 61. Schéma général du four d'imprégnation du silicium liquide 70
Figure 62. Photographie de la partie haute du montage 71
Figure 63. Ouverture du four par translation de la partie haute du montage 72
Figure 64. Photographie de la partie basse du montage 72
Figure 65. Positionnement de l'inducteur dans l'enceinte 73
Figure 66. Système de fixation de l'échantillon à imprégner 74

Figure 67. Profil thermique du four d'imprégnation du silicium liquide 74
Figure 68. Positionnement de l'échantillon et du creuset dans la zone chaude 75
Figure 69. Détermination du gradient de température au sein d'un échantillon lors d'une imprégnation dans le four du LCTS 75
Figure 70. Face avant du VI développé pour le pilotage du vérin et l'acquisition de données 77
Figure 71. Schéma de principe des différentes phases de montée capillaire intégrées dans le VI 78
Figure 72. Schéma du banc de mouillage du LCTS 79
Figure 73. Dispositif expérimental de suivi de montée capillaire de solvants au sein d'échantillons poreux 82
Figure 74. Cinétiques d'évaporation des différents solvants modèles 83
Figure 75. Captures d'écran de l'évolution du front de liquide au sein d'un drain en carbone 84
Figure 76. Courbe type de suivi de masse lors d'un essai d'imprégnation capillaire 85
Figure 77. Courbe de prise nette de liquide au sein de l'échantillon, corrigée du poids du ménisque extérieur 86
Figure 78. Courbe $h^2(t)$ obtenue pour l'imprégnation d'hexadécane dans un drain en C 88
Figure 79. Courbe $(m(t)-m_{ménisque})^2$ obtenue pour l'imprégnation d'hexadécane dans un drain en C ... 88
Figure 80. Imprégnations d'hexadécane dans une préforme stade CVI 89
Figure 81. Imprégnations d'hexadécane dans une préforme stade APS 89
Figure 82. Suivi de la progression d'hexadécane dans une préforme stade CVI à l'aide d'un microscope numérique Keyence (observation face supérieure) 91
Figure 83. Suivi de la progression d'hexadécane dans une préforme stade CVI à l'aide d'un microscope numérique Keyence (observation face latérale) 91
Figure 84. Préparation de l'essai de suivi in-situ de la montée capillaire sous MEB 92
Figure 85. Photographies de préformes en SiC stade CVI usinée : a) une plaque de dimensions 200x110x3mm et b) une languette de dimensions 100x10x3mm issue de l'usinage de la plaque 96
Figure 86. Dénomination des échantillons étudiés 97
Figure 87. Plan de prélèvement des éprouvettes issues de la plaque PL3196 97
Figure 88. Plan de prélèvement des éprouvettes issues de la plaque PL3197 97
Figure 89. Distribution de tailles de pores obtenue sur préformes stade CVI 100
Figure 90. Micrographie d'électrons rétrodiffusés d'un échantillon de la plaque PL3197 stade CVI .. 100
Figure 91. Intrusion cumulée de mercure sur un échantillon de la plaque PL3197 stade CVI 101
Figure 92. Courbes de prise de masse en hexadécane dans les préformes stade CVI 102
Figure 93. Courbe de suivi du front d'hexadécane sur préformes stade CVI 102
Figure 94. Progression du liquide dans une préforme stade CVI 103
Figure 95. Imprégnations d'hexadécane sur préformes stade CVI de la plaque PL3197 104
Figure 96. Courbes de prise de masse en hexadécane sur l'échantillon 3197/T/1 105
Figure 97. Evolution de l'imprégnation d'hexadécane en fonction de la hauteur d'échantillon (observation face supérieure) 106
Figure 98. Clichés obtenus au microscope optique de sections d'une préforme stade CVI découpée à trois hauteurs différentes 107
Figure 99. Calcul des hauteurs de Jurin associées à chaque taille de pores présente au sein des préformes stade CVI 108
Figure 100. Imprégnation de l'hexadécane dans une préforme stade CVI en fin d'essai (observation face latérale) 108

Figure 101. Progression d'hexadécane dans une préforme stade CVI d'une hauteur de 3,8cm 109
Figure 102. Progression d'hexadécane dans une préforme stade CVI d'une hauteur de 5,8cm 109
Figure 103. Courbes d'évolution du carré de la prise de masse en hexadécane sur préformes stade CVI 110
Figure 104. Courbes d'évolution du carré du front d'hexadécane sur préformes stade CVI 111
Figure 105. Observation de la face supérieure avant et après imprégnation d'hexadécane au sein de l'échantillon 3197/C/2 (h≈10,2cm)..... 111
Figure 106. Courbes expérimentale et théorique du suivi de hauteur du front d'hexadécane au sein de l'échantillon 3196/C/1 112
Figure 107. Courbe prévisionnelle de suivi du front de silicium liquide au sein d'une préforme stade CVI 113
Figure 108. Représentation schématique de la porosité inter-grains 115
Figure 109. Distribution de tailles de pores obtenues par porosimétrie Hg sur compacts MT59 116
Figure 110. Courbes de prise de masse en hexadécane dans les compacts MT59..... 117
Figure 111. Courbes d'évolution du front d'hexadécane dans les compacts MT59 117
Figure 112. Captures d'images du front d'hexadécane pour les temps d'imprégnation de 1800s et 7200s 118
Figure 113. Courbes du carré de la prise de masse en hexadécane dans les compacts MT59..... 118
Figure 114. Courbes du carré de l'évolution du front d'hexadécane dans les compacts MT59 119
Figure 115. Représentation schématique de la montée capillaire de liquide au sein d'un compact de poudre 120
Figure 116. Modèles utilisés et valeurs obtenues pour la description des pores des compacts MT59 sur la base de 2 tailles de pore (modèle de Dullien) et 1 taille de pore (modèle de Washburn) 121
Figure 117. Courbes prévisionnelle et expérimentale de prise de masse en dodécane dans un compact MT59 (4bar/P_a)..... 122
Figure 118. Courbes prévisionnelle et expérimentale du suivi de la hauteur du front de dodécane dans un compact MT59 (4bar/P_a)..... 122
Figure 119. Distribution de tailles de pores sur compacts MT59 avant (trait plein) et après (traits pointillés) THT..... 123
Figure 120. Clichés MET en fond clair de particules de SiC MT59 après THT(HKS) 124
Figure 121. Cliché d'électrons rétrodiffusés d'un compact MT59 après un THT de 5h à 1700°C sous vide 125
Figure 122. Cycles thermiques vus par les compacts de poudre avant imprégnation du silicium liquide 125
Figure 123. Distribution de tailles de pores sur compacts en fonction des différents traitements thermiques de consolidation appliqués..... 126
Figure 124. Prises de masse en hexadécane sur compacts SiC MT59 (4bar/P_a) avant et après THT(HKS) et THT(LCTS) 127
Figure 125. Suivi du front d'hexadécane sur compacts SiC MT59 (4bar/P_a) avant et après THT(HKS) et THT (LCTS)..... 127
Figure 126. Carré de l'évolution de prise de masse en hexadécane sur compacts SiC MT59 avant et après THT(HKS) et THT(LCTS)..... 128
Figure 127. Carré de l'évolution du front d'hexadécane sur compacts SiC MT59 avant et après THT(HKS) et THT(LCTS) 128

Figure 128. Evolution du modèle à deux tailles (modèle de Dullien) et une taille (modèle de Washburn) de pores des compacts SiC MT59 (4bar/P_a) avant et après THT(HKS) et THT(LCTS) 129
Figure 129. Courbe prévisionnelle de la prise de masse de silicium d'un compact de poudre SiC MT59 à 1500°C en fonction du temps 130
Figure 130. Courbe prévisionnelle d'évolution du front de silicium d'un compact de poudre SiC MT59 à 1500°C en fonction du temps 131
Figure 131. Prise en masse de poudre SiC au cours de l'opération d'APS sur préformes stade CVI 132
Figure 132. Distribution de tailles de pores de préformes stade APS obtenue par porosimétrie Hg .. 134
Figure 133. Distribution de tailles de pores sur préformes stade CVI (PL3196), sur compact de poudre SiC MT59 et sur deux préformes stade APS 134
Figure 134.Distribution de tailles de pores sur préformes stade CVI (PL3197), sur compact de poudre SiC MT59 et sur deux préformes stade APS 135
Figure 135. Cliché d'électrons rétrodiffusés d'une préforme stade APS (3196/C/5) 136
Figure 136. Suivi de prise de masse d'hexadécane dans les préformes stade APS découpées selon le sens trame 136
Figure 137. Suivi du front d'hexadécane dans les préformes stade APS découpées selon le sens trame 137
Figure 138. Suivi de prise de masse d'hexadécane dans les préformes stade APS découpées selon le sens chaine 137
Figure 139. Suivi du front d'hexadécane dans les préformes stade APS découpées selon le sens chaine 137
Figure 140. Coupes en sens trame à différentes hauteurs d'un même échantillon (3197/Chaine) 138
Figure 141. Evolution du carré de la prise de masse d'hexadécane en fonction du temps dans les préformes stade APS découpées selon le sens trame 138
Figure 142. Evolution du carré de la hauteur du front d'hexadécane en fonction du temps dans les préformes stade APS découpées selon le sens trame 139
Figure 143. Evolution du carré de la prise de masse d'hexadécane en fonction du temps dans les préformes stade APS découpées selon le sens chaine 139
Figure 144. Evolution du carré de la hauteur du front d'hexadécane en fonction du temps dans les préformes stade APS découpées selon le sens chaine 139
Figure 145. Comparaison de la montée capillaire d'hexadécane au sein d'un compact de poudre MT59 et d'une préforme stade APS 140
Figure 146. Comparaison des courbes h(t) expérimentales (tracés continus) et $h(t)_{cal}$ calculées (tracés pointillés) issues des imprégnations d'hexadécane au sein des préformes stade APS découpées selon le sens chaine 141
Figure 147. Comparaison des courbes h(t) expérimentales (tracés continus) et $h(t)_{cal}$ calculées (tracés pointillés) issues des imprégnations d'hexadécane au sein des préformes stade APS découpées selon le sens trame 141
Figure 148. Représentation schématique de la progression d'hexadécane dans une préforme stade APS 142
Figure 149. Courbes calculées h(t) obtenues pour l'imprégnation d'hexadécane au sein de l'échantillon 3196/T/3 sur la base des d_{eff} obtenus à partir des mesures expérimentales du front et de la prise de masse 143
Figure 150. Zone d'observation choisie pour l'observation d'un essai de progression capillaire d'hexadécane dans une préforme stade APS 144

Figure 151. Suivi de l'imprégnation d'hexadécane dans une préforme chargée en poudre 147
Figure 152. Courbes prévisionnelles et expérimentales du gain en masse et de progression du front lors de l'imprégnation de dodécane au sein de l'échantillon 3196/T/3 149
Figure 153. Courbes prévisionnelles et expérimentales du gain en masse et de progression du front lors de l'imprégnation de dodécane au sein de l'échantillon 3196/T/4 149
Figure 154. Courbe du carré de prise en masse d'hexadécane en fonction du temps au sein de l'échantillon 3196/T/3 150
Figure 155. Courbe du carré de prise de masse d'hexadécane en fonction du temps au sein d'un compact de poudre SiC MT 59 150
Figure 156. Evolution de la distribution de tailles de pores sur préformes stade APS, avant et après THT (HKS) 152
Figure 157. Evolution du pic caractéristique de la porosité inter-grains avant et après THT(HKS) sur compacts MT59 et sur préformes stade APS obtenue par porosimétrie Hg 153
Figure 158. Distribution de la porosité inter-grains au sein des préformes stade APS en fonction des conditions de THT 154
Figure 159. Evolution des prises en masse d'hexadécane au sein des préformes stade APS avant et après THT(HKS) 155
Figure 160. Evolution du front d'hexadécane au sein des préformes stade APS avant et après THT(HKS) 155
Figure 161. Evolution des prises en masse d'hexadécane au sein des préformes stade APS avant et après THT(LCTS) 156
Figure 162. Evolution du front d'hexadécane au sein des préformes stade APS avant et après THT(LCTS) 156
Figure 163. Courbes prévisionnelles et expérimentales de gains en masse en fonction du temps lors de l'imprégnation de dodécane au sein des préformes stade APS + THT(HKS) 158
Figure 164. Evolution de la prise en masse d'hexadécane sur préforme 3197/T/4 au stade APS, après THT n°1 et après THT n°2 159
Figure 165. Evolution de la hauteur du front d'hexadécane sur préforme 3197/T/4 au stade APS, après THT n°1 et après THT n°2 159
Figure 166. Prévision des courbes $h(t)_{cal}$ et h(t) pour l'imprégnation de silicium au sein des préformes stade APS de la plaque PL3196 160
Figure 167. Prévision des courbes $h(t)_{cal}$ et h(t) pour l'imprégnation de silicium au sein des préformes stade APS de la plaque PL3197 161
Figure 168. Prises de masse en silicium au sein des échantillons 3196/T/1, 3196/T/2 et 3196/C/2 .. 165
Figure 169. Clichés obtenus en tomographie X sur la préforme 3196/T/1 imprégnée de Si liquide ... 168
Figure 170. Clichés obtenus en tomographie X sur la préforme 3196/C/2 imprégnée de Si liquide ... 168
Figure 171. Clichés obtenus au MEB en électrons rétrodiffusés sur l'échantillon 3196/T/1 après MI 169
Figure 172. Evolution de la prise de masse en silicium au sein de l'échantillon 3196/C/1 (l≈5mm) ... 170
Figure 173. Evolution de la prise de masse en silicium au sein d'un compact MT59 171
Figure 174. Front d'imprégnation du silicium au sein d'un compact de poudre MT59 172
Figure 175. Variation du carré de la prise en masse de silicium au sein d'un compact MT59 173
Figure 176. Evolution de la distribution de tailles de pores au sein d'une préforme stade APS avant et après attaque HF/HNO_3 175
Figure 177. Evolution de la distribution de tailles de pores au sein d'un compact MT59 avant et après imprégnation de silicium et attaque HF/HNO_3 176

Figure 178. Evolution de la taille des cristallites au sein des grains de SiC 176
Figure 179. Evolution de la taille de cristallites au sein de compacts MT59 lors de différents traitements thermiques 177
Figure 180. Corrélation linéaire de l'évolution du rayon moyen des cristallites et du temps avec une loi utilisant un exposant d'Ostwald n=4 178
Figure 181. Evolution de la cinétique de croissance de la taille de cristallites en fonction de la température 178
Figure 182. Evolution de la distribution de tailles de grains après 3h, 5h et 8h de traitement à 1450°C 180
Figure 183. Présence d'éléments métalliques au niveau du front d'imprégnation de silicium 181
Figure 184. Prises de masse des échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 & 3196/T/4 au cours de la MI. Ce cycle inclus la mise en contact de l'échantillon entre le Si liquide et la rupture de ce contact 182
Figure 185. Coupe transversale en zone basse des échantillons 3196/T/4 (à gauche) et 3196/C/3 (à droite) 183
Figure 186. Evolution du carré de la prise en masse de silicium liquide au sein des échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 et 3196/T/4 184
Figure 187. Détermination des pentes dans le régime visqueux pour les échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 et 3196/T/4 185
Figure 188. Evolution de la distribution de tailles de pores d'une préforme stade APS avant THT, après THT et après imprégnation de silicium et attaque HF/HNO_3 186
Figure 189. Evolution comparée de la porosité inter-grains avant THT, après THT et après imprégnation de silicium et attaque HF/HNO_3 au sein d'un compact et d'une préforme stade APS 186
Figure 190. Evolution de la morphologie des grains de SiC avant et après imprégnation du silicium (fond clair contrasté à gauche et fond noir à droite) 187
Figure 191. Prises de masse en silicium au cours d'essais d'imprégnations sous différentes conditions de MI et de température 189
Figure 192. Evolution du rapport $\frac{\sigma_{Si}.\rho_{Si}^{2}}{\eta_{Si}}$ pour le silicium en fonction de la température 191
Figure 193. Début d'imprégnation de l'échantillon 3197/T/4 192
Figure 194. Coupes longitudinale et transversales obtenues par tomographie sur l'échantillon 3197/T/5 192
Figure 195. Clichés obtenus au MEB en électrons rétrodiffusés des préformes imprégnées de silicium sous vide primaire ou sous débit d'Argon 193
Figure 196. Mécanisme 1 : progression du liquide suivant un front plan et saturant 195
Figure 197. Mécanisme 2 : progression par les fissures puis alimentation des blocs de poudre 195
Figure 198. Mécanisme 3 : progression par la matrice granulaire puis invasion des fissures de retrait 196
Figure 199. Courbe de prise de masse au cours de l'imprégnation partielle de l'échantillon 3196/T/7 196
Figure 200. Echantillon 3196/T/7 après opération de MI 197
Figure 201. Coupes longitudinales de l'échantillon 3196/T/7 obtenues en tomographie X 197
Figure 202. Clichés MEB de coupes transversales au-dessus et en dessous du front de Si 198
Figure 203. Clichés MEB d'une coupe longitudinale au niveau du front de Si 198

Figure 204. Imprégnation du Si liquide au niveau du front 199
Figure 205. Présence de microfissures et de bords de fissure remplis par le silicium liquide 200
Figure 206. Observation d'une fine couche de silicium en bordure de fissure 200
Figure 207. Répartition du volume poreux dans l'échantillon après APS 201
Figure 208. Distribution de tailles de pores de l'échantillon 3196/C/5 202
Figure 209. Imprégnation du réseau de fissures interconnectées et débouchantes à la pression P1 . 202
Figure 210. Imprégnation du réseau de fissures non connectées à la pression P_2 203
Figure 211. Interconnexion des fissures au sein d'un élément de volume de l'échantillon 3196/T/7 . 204
Figure 212. Courbe de prise en masse m(t) de l'échantillon 3196/T/6 au cours de la MI 205
Figure 213. Analyses en tomographie X sur l'échantillon 3196/T/6 après essai de MI 206
Figure 214. Réseau de fissures imprégnées par le Si liquide 206
Figure 215. Réseau de fissures non imprégnées par le silicium liquide 207
Figure 216. Montée capillaire au sein des blocs de poudre au niveau du front 207
Figure 217. Montée capillaire par le réseau de fissures interconnectées 208
Figure 218. Courbe de prise en masse m(t) de l'échantillon 3196/C/4 au cours de la MI 208
Figure 219. Analyses en tomographie X sur l'échantillon 3196/C/4 après essai de MI 209
Figure 220. Clichés MEB de l'échantillon 3196/C/4 montrant l'imprégnation des fissures 209
Figure 221. Imprégnation du silicium dans les fils en bas d'échantillon (1cm du bas) 210
Figure 222. Imprégnation du silicium dans les fils en milieu d'échantillon (5cm du bas) 210
Figure 223. Imprégnation du silicium dans les fils en haut d'échantillon (9cm du bas) 210
Figure 224. Courbe de prise en masse m(t) de l'échantillon 3196/C/6 au cours de la MI 211
Figure 225. Analyses en tomographie X sur l'échantillon 3196/C/6 après essai de MI 212
Figure 226. Porosité résiduelle en bas (à gauche) et en haut (à droite) de l'échantillon 3196/C/6 après MI 212

Liste des tableaux

Tableau 1. Angles de mouillage du silicium liquide sur substrats en carbure de silicium 51
Tableau 2. Solubilité du carbone dans le silicium liquide 55
Tableau 3. Propriétés de la fibre Hi-Nicalon type S 62
Tableau 4. Proportions massiques des différents constituants pour la préparation de la barbotine de poudre SiC 65
Tableau 5. Matériaux sélectionnés et paramètres étudiés 68
Tableau 6. Propriétés des solvants sélectionnés pour les essais de montée capillaire. 83
Tableau 7. Relevés géométriques des dimensions des échantillons stade CVI 98
Tableau 8. Détermination des porosités des échantillons stade CVI 98
Tableau 9. Détermination des densités et de la porosité des préformes stade CVI par porosimétrie mercure 99
Tableau 10. Détermination des densités vraie et apparente et de la porosité des préformes stade CVI par porosimétrie à l'eau 99
Tableau 11. Comparaison des masses théorique et expérimentale d'hexadécane imprégnées dans le préformes stade CVI de la plaque PL3197 104
Tableau 12. Prise de masse et saturation obtenues sur les imprégnations d'hexadécane pour des hauteurs successivement réduites de l'échantillon 3197/T/1 105
Tableau 13. Conditions de pressions utilisées au cours du procédé d'APS 114
Tableau 14. Porosités retenues pour les compacts MT59 115
Tableau 15. Détermination des diamètres de col des compacts MT59 116
Tableau 16. Détermination des diamètres effectifs des compacts MT59 à partir des prises en masse et de la hauteur du front de liquide 119
Tableau 17. Evolution des d_{col} sur compacts MT59 avant et après THT 123
Tableau 18. Evolution de la surface totale de pores avant et après THT (HKS) sur compacts MT59 .. 123
Tableau 19. Evolutions du diamètre d_{col} et de la surface de pores S_{pores} sur compacts MT59 (4bar/P_a) après THT(HKS) et THT(LCTS) 126
Tableau 20. Evolution du d_{eff} des compacts MT59 (4bar/P_a) avant et après THT(HKS) et THT(LCTS) . 129
Tableau 21. Paramètres utilisés pour le calcul prévisionnel de temps de montée capillaire du silicium au sein des compacts MT59 130
Tableau 22. Porosimétrie à l'eau sur préformes stade APS 133
Tableau 23. Résultats obtenus en pycnométrie hélium sur préformes stade APS 133
Tableau 24. Détermination des d_{eff} à partir des imprégnations d'hexadécane au sein des préformes stade APS découpées selon le sens trame 140
Tableau 25. Détermination des d_{eff} à partir des imprégnations d'hexadécane au sein des préformes stade APS découpées selon le sens chaine 140
Tableau 26. Paramètres associés aux imprégnations de solvants au sein des préformes stade APS issues de la plaque PL3196 151
Tableau 27. Porosités résiduelles des préformes stade APS après THT(HKS) 152
Tableau 28. Surface de pores au sein des préformes stade APS, avant et après THT(HKS) obtenue par porosimétrie Hg 153
Tableau 29. Evolution des diamètres effectifs des préformes stade APS avant et après THT (HKS/LCTS) 157

Tableau 30. Evolution des diamètres effectifs de l'échantillon 3197/T/4 au stade APS, après THT n°1 et après THT n°2 159
Tableau 31. Conditions expérimentales pour l'imprégnation de silicium liquide au sein des échantillons 3196/T/1, 3196/T/2 et 3196/C/2 165
Tableau 32. Taux de comblement et porosités résiduelles calculés après imprégnation de silicium au sein des échantillons 3196/T/1, 3196/T/2 et 3196/C/2 167
Tableau 33. Caractérisations expérimentales des porosités résiduelles des échantillons 3196/T/1, 3196/T/2 et 3196/C/2 167
Tableau 34. Calcul de la hauteur de front en fonction de la prise en masse en silicium 172
Tableau 35. Détermination des diamètres effectifs min et max du compact MT59 à partir de l'imprégnation par le silicium 174
Tableau 36. Conditions expérimentales d'infiltration de Si liquide pour les échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 & 3196/T/4 182
Tableau 37. Taux de comblement de l'opération de MI pour les échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 & 3196/T/4 183
Tableau 38. Porosimétrie H_2O sur les échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 & 3196/T/4 183
Tableau 39. Comparaison des diamètres effectifs obtenus via l'hexadécane et le silicium sur les échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 et 3196/T/4 185
Tableau 40. Facteurs et niveaux utilisés pour les travaux sur l'influence de la température et des conditions de MI sur la montée capillaire du silicium 188
Tableau 41. Répartition des échantillons pour les travaux sur l'influence de la température et des conditions de MI 188
Tableau 42. Rendements et porosités résiduelles après opération de MI sur préformes stade APS .. 189
Tableau 43. Porosités résiduelles obtenues sur les échantillons 3197/C/6, 3197/T/7 et 3197/T/8.... 190
Tableau 44. Evolution des différents paramètres en fonction de la température 191
Tableau 45. Conditions expérimentales de l'essai d'imprégnation partielle sur l'échantillon 3196/T/7 196
Tableau 46. Rendement et porosité finale de l'échantillon 3196/T/7 après l'opération de MI 197
Tableau 47. Pressions capillaires au sein d'une fissure moyenne et d'un pore inter-grains avec le Si liquide 200
Tableau 48. Répartition de la porosité inter-fils dans l'échantillon 3196/C/5 201
Tableau 49. Conditions expérimentales de l'essai d'imprégnation partielle sur l'échantillon 3196/T/6 205
Tableau 50. Rendement et porosité finale de l'échantillon 3196/T/6 après l'opération de MI 205
Tableau 51. Conditions expérimentales de l'essai d'imprégnation partielle sur l'échantillon 3196/C/4 208
Tableau 52. Rendement et porosité finale de l'échantillon 3196/C/4 après l'opération de MI 209
Tableau 53. Conditions expérimentales de l'essai imprégnation partielle de l'échantillon 3196/C/6 211
Tableau 54. Rendement et porosité finale de l'échantillon 3196/C/6 après l'opération de MI 211

Introduction générale

Le développement des moteurs aéronautiques du futur nécessite une amélioration de leur rendement et une diminution de leurs émissions polluantes. Ceci passe par l'emploi de matériaux capables de résister à des températures voisines de 1400°C, en environnement oxydant.

Les super-alliages utilisés actuellement étant limités à des températures voisines de 1100°C et les céramiques présentant un comportement trop fragile, seuls les composites à matrice céramique sont potentiellement capables de répondre à ces exigences.

Les premières études ont démontré la compatibilité des composites à matrice céramique (CMC) avec de tels besoins. Cependant, avant de généraliser leur usage, ceux-ci devront mieux résister aux contraintes d'origine thermique. En effet, beaucoup de ces matériaux possèdent une faible conductivité thermique entrainant lors de l'utilisation, de forts gradients thermiques responsables de leur rupture prématurée.

Cette mauvaise conduction thermique résulte en partie d'une porosité résiduelle importante (10-15%) due à leur élaboration par infiltration chimique en phase vapeur (CVI). Afin d'éliminer cette porosité, les dernières recherches se sont orientées vers un autre procédé de densification : l'imprégnation par le silicium liquide.

L'étude porte sur l'élaboration d'un matériau composite SiC/SiC par un procédé nommé Slurry Cast MI au cours duquel la densification par le silicium liquide (Melt Infiltration ou MI) constitue la dernière étape de fabrication. Des taux de porosité résiduelle inférieurs à 5%vol sont généralement obtenus *via* ce procédé. Une première étape de tissage de fils en SiC est effectuée afin d'obtenir une préforme fibreuse en 3D. Une seconde opération de dépôt par voie gazeuse d'une interphase et d'une couche de SiC permet d'octroyer une tenue mécanique et une pré-densification du matériau. Une étape supplémentaire appelée APS (Aspiration de Poudres Submicroniques), consistant en l'imprégnation sous pression d'une barbotine composée d'une poudre de SiC, permet d'obtenir un premier comblement du composite. La densification finale est obtenue par imprégnation de cette préforme par du silicium liquide à haute température (T>1415°C).

L'objectif des travaux entrepris au cours de cette thèse a consisté, d'une part, à définir les paramètres clés régissant l'ascension du liquide au sein du pré-composite et, d'autre part, à déterminer les mécanismes de la progression capillaire du silicium. Ces derniers étant fortement liés à la répartition de la porosité après l'étape de densification par APS, un travail de compréhension a été mené afin d'établir une corrélation précise entre la description du réseau poral des matériaux et les cinétiques de progression du liquide. Cette méthodologie amène ainsi à présenter les résultats de cette thèse en deux volets principaux décrivant, dans le premier, le réseau poreux des matériaux et pour le second, le processus d'imprégnation par le silicium liquide.

Le matériau de l'étude, correspondant à une préforme densifiée de poudre de SiC, est caractérisé par une architecture poreuse complexe dans laquelle une structure fibreuse est combinée à un milieu granulaire. Ainsi, pour une meilleure compréhension, l'étude de ce matériau a été couplée à deux études préliminaires sur préformes fibreuses seules et sur compacts de poudre élaborés par APS. Ces deux parties ont permis de dissocier les effets d'écoulement de liquide associés à la texture fibreuse et ceux liés à la progression au sein de la matrice composé d'un matériau pulvérulent.

Ce mémoire de thèse se décompose en quatre chapitres.

Le chapitre I décrit l'état de l'art sur les procédés industriels intégrant une étape de densification par imprégnation du silicium liquide. Ces derniers sont généralement associés à l'élaboration de matériaux monolithiques ou composites céramiques pour des applications aéronautiques, militaires et nucléaires. Cette partie présente également les lois fondamentales décrivant les phénomènes de capillarité d'un liquide au sein d'un milieu poreux. Ces équations, qui seront appliquées au cours de ce travail, sont notamment largement utilisées pour prévoir la formation de bulles lors du procédé RTM (Resin Transfer Molding) utilisé pour l'élaboration de composite à matrice organique. Enfin, ce chapitre I permettra de présenter les différentes propriétés physico-chimiques (viscosité, tension de surface, masse volumique…) du silicium liquide issues de la littérature et de décrire les différents moyens expérimentaux développés pour l'étude des phénomènes d'ascension capillaire à hautes températures.

Le chapitre II propose de revenir de manière plus détaillée sur le procédé Slurry Cast MI et sur la sélection des trois matériaux de l'étude : la préforme fibreuse, le compact de poudre de SiC et la préforme fibreuse densifiée de poudre. Ce chapitre permet également de décrire la démarche adoptée et l'ensemble des techniques d'élaboration et de caractérisations utilisées au cours de ces travaux. Enfin, ce chapitre décrit les deux moyens expérimentaux mis en place au LCTS au cours de la thèse : un dispositif d'imprégnation de fluide avec un suivi combiné de prise de masse et de hauteur du front et un four d'imprégnation du silicium liquide avec un suivi de prise de masse.

Le chapitre III est consacré aux résultats concernant la caractérisation de l'architecture poreuse des différents matériaux. Ces derniers sont associés, d'une part, à l'utilisation de techniques conventionnelles comme la pycnométrie hélium ou la porosimétrie mercure et, d'autre part, à la détermination de tailles de pores caractéristiques des matériaux obtenues par le biais des équations de Washburn à l'aide du dispositif d'imprégnation de fluides. Ces lois de Washburn ont également permis d'établir des courbes prévisionnelles de cinétiques de montée capillaire du silicium liquide.

Le chapitre IV décrit les travaux d'imprégnation du silicium liquide au sein des trois matériaux d'étude. Les résultats expérimentaux sont ensuite confrontés aux courbes prévisionnelles, établies au cours du chapitre III, lors des imprégnations de fluides modèles. Ce chapitre permettra également d'évaluer l'influence de différents paramètres sur les cinétiques d'ascension capillaire, tels que la température ou l'atmosphère utilisée au sein du four. Enfin, des essais d'imprégnation partielle seront présentés et permettront de décrire la progression du silicium liquide dans les préformes.

Chapitre I : Synthèse bibliographique et contexte scientifique

I Les composites à matrice céramique (CMC)

I.A. Définition du matériau composite

Par définition, les matériaux composites sont constitués d'au moins deux matériaux distincts. Cette association confère à l'ensemble des propriétés améliorées par rapport à celles obtenues sur chaque constituant pris séparément [1]. Ce dernier est généralement composé d'un renfort fibreux définissant l'ossature du matériau, et d'une matrice qui assure la cohésion et la transmission des efforts mécaniques lors de sollicitations. La matrice joue également un rôle de protection du renfort fibreux face aux phénomènes d'oxydation. Les renforts ainsi que la nature de la matrice dépendent étroitement de l'application pour laquelle le matériau est conçu. Il existe ainsi de nombreux composites suivant :

- La morphologie des constituants élémentaires : trichites, fibres, filaments ;
- Leur nature respective : organique, métallique, verre, céramique ;
- Leur dispersion relative : fibres alignées, croisées, tissées, distribution aléatoire ;
- La nature des propriétés recherchées : mécaniques, magnétiques, optiques…

I.B. Généralités sur les composites à matrice céramique (CMC)

I.B.1. ***Les domaines d'application des CMC***

Les matériaux céramiques sont connus pour leur haute réfractarité avec une conservation de bonnes propriétés mécaniques (haut module d'élasticité et dureté élevée) en température. Les céramiques sont caractérisées par une grande inertie chimique couplée à une masse volumique relativement faible comparativement aux matériaux métalliques. Leurs associations avec un renfort fibreux (au sein d'un composite) permettent de pallier à leur principale faiblesse : leur fragilité.

Les Composites à Matrice Céramique (CMC) peuvent être envisagés à terme pour la fabrication de pièces de moteur pour l'aéronautique ou d'engins spatiaux, voire pour des applications nucléaires civiles et militaires. Ces composites dits « thermostructuraux » ont ainsi beaucoup été étudiés [2], [3], [4], [5], [6] et [7].

Dans le cadre d'applications aéronautiques à moyenne et à haute températures (600°C-1400°C) dans des conditions environnementales sévères (oxydation, corrosion), les CMC à renfort fibreux de carbone ou de carbure de silicium comportant une matrice à base de carbure de silicium se sont révélés les plus prometteurs et les mieux adaptés d'un point de vue propriétés, compatibilité et industrialisation [8], [9], [10], [11]. En effet, ces matériaux allient des propriétés thermomécaniques intéressantes à une faible densité, une grande refractarité et une excellente résistance à l'oxydation [10], [12].

Ces matériaux sont appelés à être utilisés pour la conception de diverses pièces de navettes spatiales ou de moteurs aéronautiques (militaires et civiles) [1], [13], [10], [11], [4], [7]. Dans ce dernier cas, l'objectif tend vers une céramisation des moteurs avec, à terme, le remplacement des superalliages, à base de nickel ou de cobalt, beaucoup plus lourds (densité de 8-8,5) et présentant une température de fusion autour de 1300°C [14]. L'utilisation de CMC (matrice base SiC) plus réfractaires et plus légers permettrait une augmentation de la température maximale de

fonctionnement dans le turboréacteur, améliorant ainsi le rendement du moteur et diminuant, par conséquent, les émissions polluantes.

Clean Sky, est un important programme européen lancé en 2008 visant à orienter le développement de l'aéronautique vers de moindres nuisances, et à réduire l'impact du transport aérien sur l'environnement. L'objectif étant, d'ici à 2020, de développer pour la prochaine génération d'avions, des technologies qui permettront des progrès très significatifs en termes de réduction des nuisances :

- 50% des émissions de CO_2 grâce à une baisse drastique de la consommation ;
- 80% des émissions de NO_x ;
- 50% du bruit extérieur.

Quelques exemples d'applications effectives ou potentielles de ces CMC à matrice base SiC sont présentées respectivement sur les Figure 1 et Figure 2.

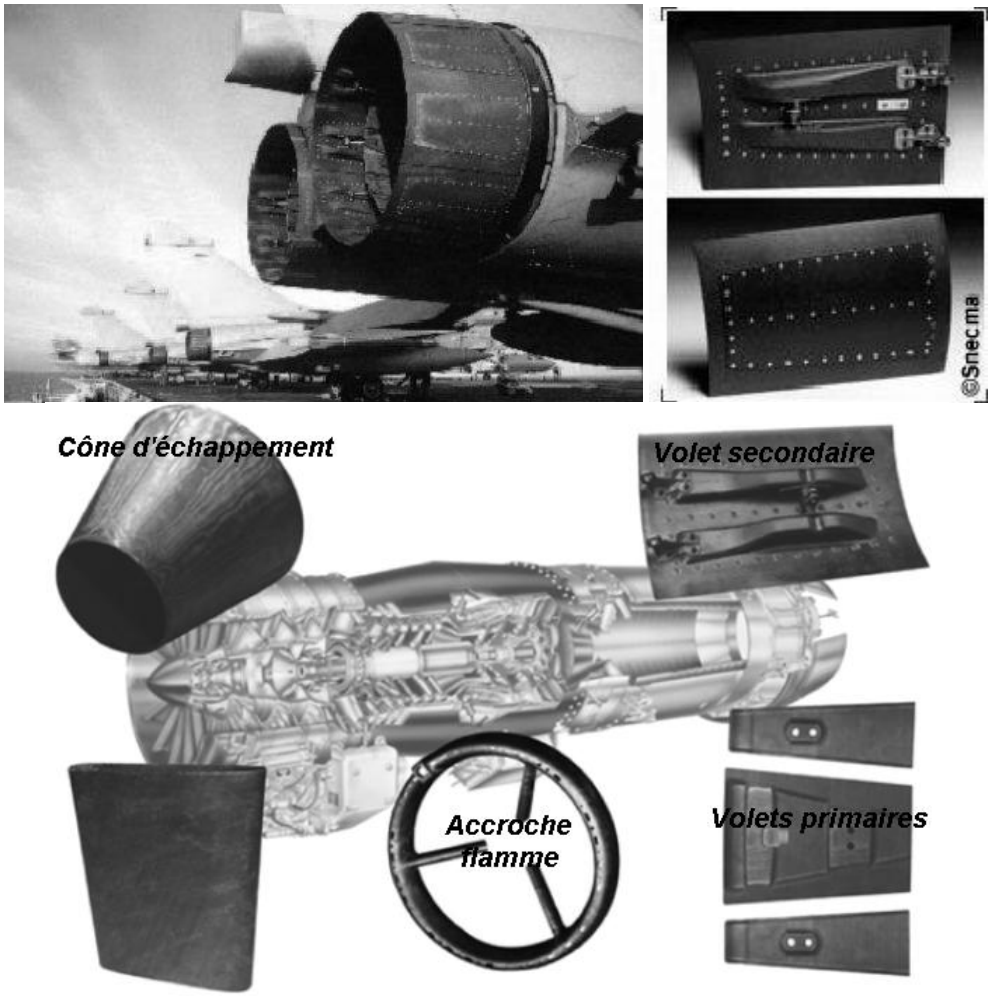


Figure 1. Exemples de pièces en composites à matrice céramique à base de SiC (renfort fibreux carboné ou SiC) pour applications aéronautiques au niveau des turboréacteurs (domaine militaire principalement) [4], [7]

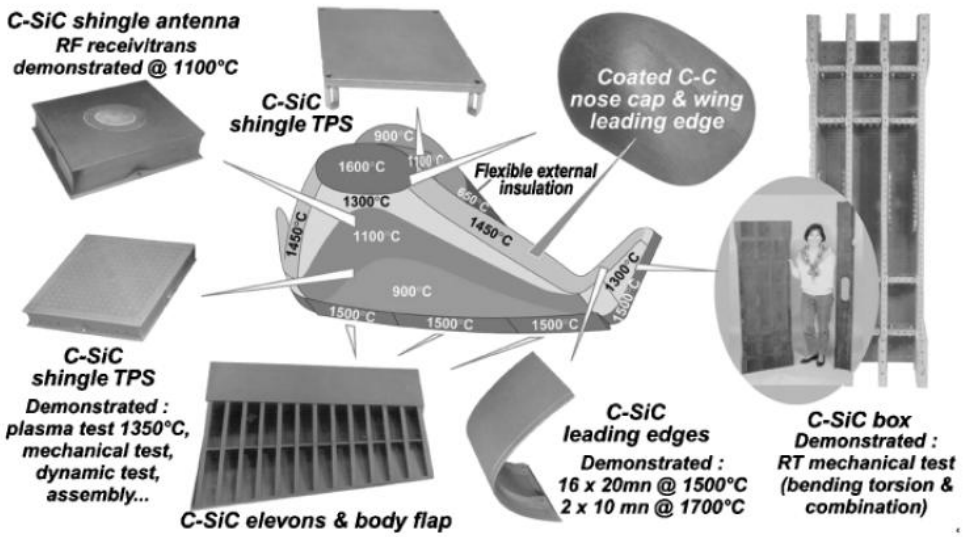


Figure 2. Exemples de pièces en composite à matrice céramique à base de SiC (renfort fibreux carboné) pour applications spatiales au niveau du système de protection thermique de navettes spatiales (projet Hermès développé il y a plusieurs années) [4], [7]

I.B.2. ***Composition des composites à matrice céramique***

Les composites à matrice céramique de type SiC/SiC sont des matériaux composés d'une architecture fibreuse en SiC entourée d'une interphase généralement en PyroCarbone (PyC), le tout enrobée par une matrice céramique en SiC (cf. Figure 3).

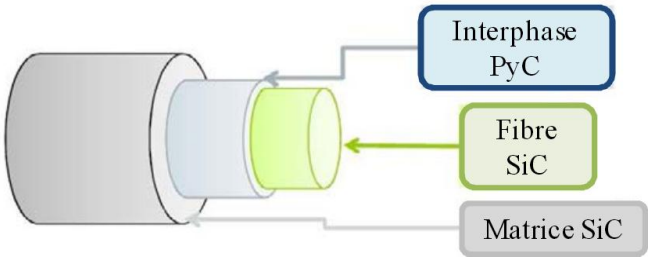


Figure 3. Représentation schématique de la cellule élémentaire (fibre/interphase/matrice) d'un composite, [15]

I.B.2.a. Les fibres SiC

La première génération de fibres SiC a été développée dans les années 70 par la société Nippon Carbon. Cette dernière est connue sous le nom commercial de fibre Nicalon® [16], [17]. Elle est élaborée en quatre étapes :

- Déchloration par le sodium du diméthyldichlorosilane (DMDCS) afin d'obtenir le polydiméthylsilane (PDMC). Un réarrangement de ce dernier permet l'obtention du polycarbosilane (PCS) ;
- Extrusion à 300°C du PCS afin d'obtenir une fibre organique ;
- Réticulation par oxydation ménagée du précurseur dans le but d'obtenir une fibre infusible ;
- Pyrolyse de la fibre à 1200°C sous N_2 afin d'obtenir une fibre céramique.

La haute teneur en oxygène de cette fibre (environ 12%$_{mass.}$) sous forme de phase amorphe Si-C-0 limite l'utilisation de cette dernière à des températures inférieures à 1200°C [18].

Une seconde génération de fibre (dite fibre Hi-Nicalon®) a été élaborée en réalisant l'étape de réticulation de la fibre par irradiation ou bombardement électronique avant pyrolyse sous N_2 [19] (cf. Figure 4). Cette évolution du procédé permet de réduire considérablement la présence d'oxygène (>1%) au sein de la fibre.

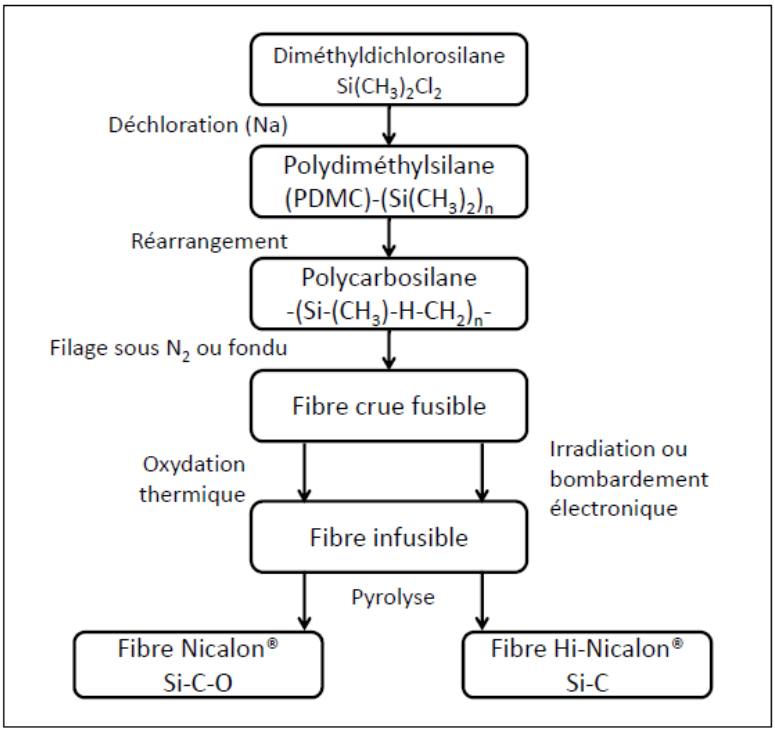


Figure 4. Procédés d'élaboration des fibres Nicalon® et Hi-Nicalon®,[16],[19].

Cette deuxième génération de fibre est constituée de nanocristaux de SiC et de carbone libre en excès au niveau des joints de grains. La stabilité thermique de cette fibre a pu être portée à 1400°C [20].

Les fibres de troisième génération ont également été développées par Nippon Carbon. L'appellation commerciale de la fibre obtenue est la fibre Hi-Nicalon S® [21]. Dow Corning l'a rejoint sur le marché avec la fibre Sylramic® ainsi que UBE avec la fibre Tyranno SA®. Ces fibres ne contenant plus que des traces d'oxygène ont une stœchiométrie très proche de celle du carbure de silicium. Elles possèdent une meilleure résistance à l'oxydation et au fluage. Leur thermostabilité permet d'envisager des applications intégrant des températures supérieures à 1400°C. Ces fibres sont ensuite regroupées pour former un fil. Un fil Hi-Nicalon S est ainsi défini par la mise en commun d'environ 500 fibres. Ces fils sont ensuite tissés et structurés afin de former une préforme fibreuse. Ces fils peuvent être tissés en strates suivant diverses géométries (toile, satin…), et ensuite empilés : si les strates sont reliées entre elles, il s'agit d'une texture 3D, sinon d'une texture 2D. Quelques exemples de texture sont présentés sur la Figure 5.

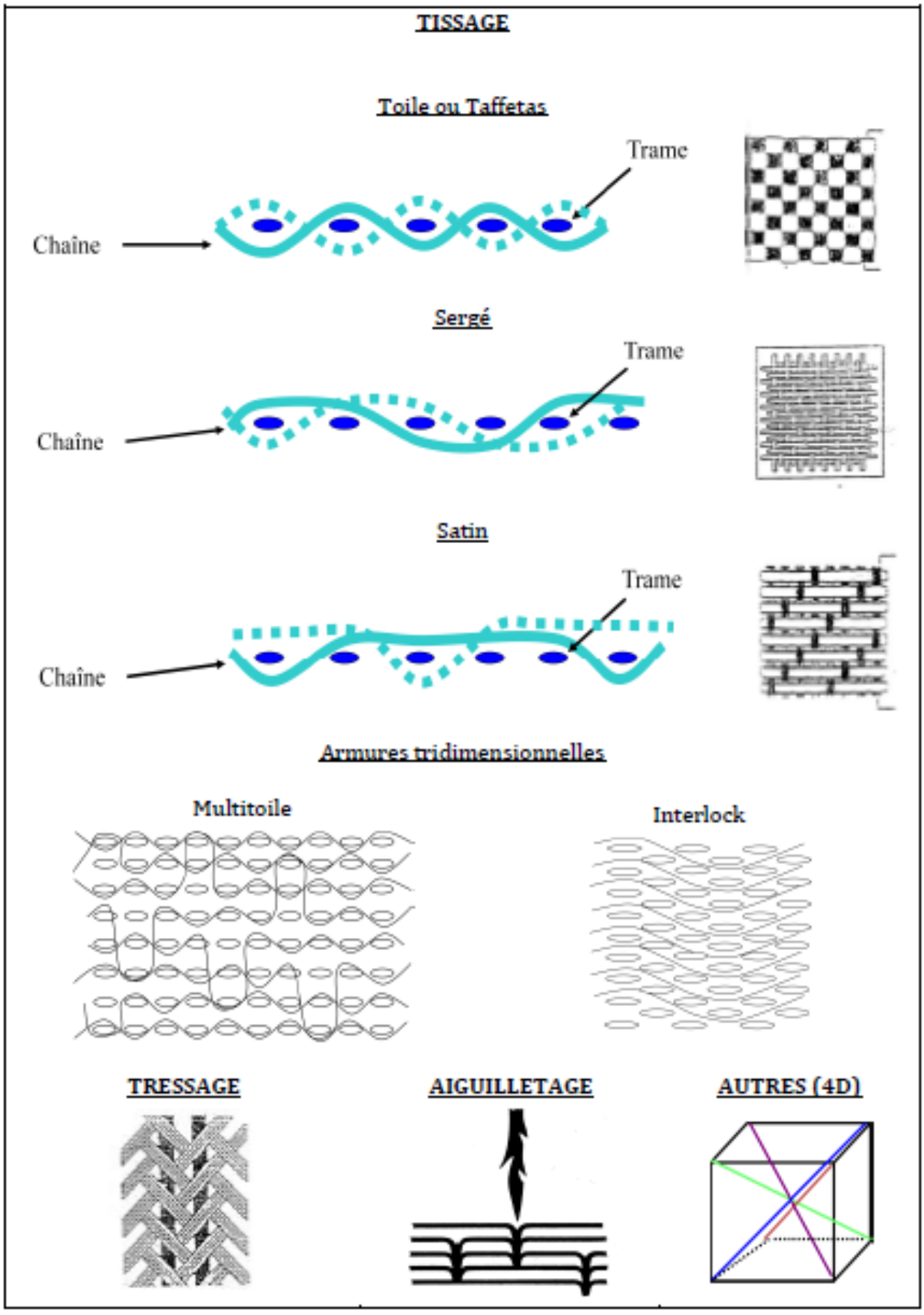


Figure 5. Les différents types de tissage des préformes fibreuses, [22]

I.B.2.b. L'interphase

L'interphase est un revêtement d'épaisseur très faible (de 50nm à 1µm) déposée entre la fibre et la matrice. Cette dernière est élaborée par dépôt en phase gazeuse ou CVI (Chemical Vapor Infiltration).

Elle possède un rôle essentiel dans le comportement mécanique du composite en jouant le rôle de déviateur de fissures générées au sein de la matrice. Ainsi, la fibre, protégée de la fissuration, peut reprendre les efforts générés par la fissure et ainsi empêcher la rupture fragile et prématurée du composite.

L'interphase est le siège des interactions entre la fibre et la matrice et doit [23] :

- Etre chimiquement compatible avec les fibres et la matrice ;
- Assurer le transfert de charge entre la matrice et les fibres ;
- Conserver ses propriétés à haute température ;
- Jouer le rôle de fusible mécanique en déviant les fissures parallèlement à l'axe de sollicitation, ce qui a pour but de dissiper l'énergie de propagation des microfissures.

Pour cela, l'interphase doit être réalisée à partir d'un matériau possédant une microstructure anisotrope et une structure lamellaire avec des couches parallèles à la surface des fibres garantissant une faible résistance au cisaillement. De plus, la liaison entre la fibre et la matrice doit être suffisamment forte afin de permettre la déviation de fissures au sein de l'interphase et non à la surface de la fibre.

L'interphase a fait l'objet de nombreuses études [24], [25]. Les deux principaux matériaux d'interphase déposés par CVI sont le PyC et le nitrure de bore (BN). Ils sont respectivement élaborés à partir de la décomposition des précurseurs gazeux tels que le méthane (CH_4) ou le propane (C_3H_8) pour le PyC et de la réaction entre le trichlorure de bore (BCl_3) et de l'ammoniac (NH_3) pour le nitrure de bore selon la réaction :

$$BCl_{3(g)} + NH_{3(g)} \rightarrow BN + 3HCl_{(g)}$$

Etant donné la présence de chemins de fissuration dans le composite, l'interphase constitue le dernier rempart entre les fibres et l'atmosphère potentiellement corrosive du milieu d'utilisation du CMC. Par conséquent, elle doit aussi jouer le rôle de barrière à la diffusion des espèces oxydantes.

Le BN permet d'obtenir de meilleures propriétés que le PyC quant à la résistance à l'oxydation mais s'avère être plus difficile à obtenir sous sa forme cristallisée [26], [27].

I.B.2.c. La matrice SiC

La matrice assure le transfert de charges appliquées au composite vers les fibres tout en maintenant le renfort selon les axes privilégiés de sollicitation. De plus, elle assure la protection des fibres et de l'interphase vis-à-vis des agressions du milieu extérieur, que ce soit d'un point de vue chimique ou mécanique [28]. L'intérêt de l'utilisation d'une matrice en carbure de silicium par rapport à une matrice en carbone réside dans sa résistance à l'oxydation due à la formation d'une couche passivante de silice suivant les réactions :

$$SiC_{(s)} + 2O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)} + CO_{2(g)}$$

$$SiC_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)} + CO_{(g)}$$

En dessous de 1000°C, cette oxydation se révèle être assez lente et ne permet pas une protection optimale du composite lors de la création de fissures au sein de la matrice.

La mise au point de matrice auto-cicatrisante a permis d'améliorer la résistance à l'oxydation des composites dans une gamme de température de 650°C à 1000°C où le seul effet d'oxydation du SiC n'est pas suffisant [29],[30],[31]. L'idée réside dans l'introduction de phases borées (B_4C et Si-B-C) au sein de la matrice SiC qui permet de générer à partir de 650°C une phase liquide, B_2O_3, qui, par capillarité vient colmater les fissures matricielles et empêcher la progression des espèces oxydantes vers l'interphase et les fibres.

Le prochain paragraphe propose de détailler les différents procédés d'élaboration de la matrice à base de carbure de silicium.

I.B.3. ***Les procédés d'élaboration de la matrice à base de SiC***

I.B.3.a. Elaboration par voie gazeuse

L'élaboration par voie gazeuse de matériaux composites SiC/SiC est le procédé le plus couramment utilisé. Il repose sur l'infiltration chimique en phase gazeuse (Chemical Vapor Infiltration, CVI).

Ce procédé consiste à faire germer puis croitre un dépôt solide sur un substrat massif ou poreux à partir d'une ou plusieurs espèces réactives apportées par l'intermédiaire de précurseurs sous forme gazeux [32]. Ce procédé est généralement réalisé à des températures modérées (entre 900 et 1100°C) sous pression réduite (P<10kPa). La phase de dépôt fait intervenir de nombreux mécanismes de diffusion et de réactions des espèces [33]. La matrice à base de SiC est généralement obtenue par décomposition du précurseur MéthylTricloroSilane (MTS) de formule $SiCl_3CH_3$ en utilisant le dihydrogène H_2 comme gaz vecteur et réducteur.

Ce procédé permet de travailler dans des conditions de températures compatibles avec l'utilisation des fibres Nicalon. Cependant, ce dernier ne permet pas d'obtenir de matériaux denses (porosité résiduelle de 10 à 15% vol.). Cet aspect est dû à la diffusion plus lente des espèces gazeuses à cœur des préformes fibreuses et, par conséquent, à un dépôt en surface plus épais entrainant un bouchage des porosités et empêchant une infiltration optimale à l'intérieur de la préforme (effet de seal-coat). Ce ralentissement de la vitesse de dépôt rend la densification très lente et donc très coûteuse [8].

I.B.3.b. Elaboration par voie céramique

Dans la voie céramique, la matrice est élaborée à partir d'une suspension constituée de poudre de SiC, d'ajouts de frittage (type Al_2O_3 ou Y_2O_3) ainsi que de liants fugitifs [34]. Cette dernière est ensuite imprégnée au sein de la texture fibreuse puis séchée. La densification de la matrice a lieu

par frittage de la poudre de SiC sous pression (de 15 à 20MPa) et par l'application d'une température de l'ordre de 1800°C (cf. Figure 6). Ce procédé nécessite le dépôt d'une interphase de forte épaisseur afin de protéger les fibres des contraintes thermiques et mécaniques imposées lors du processus de frittage.

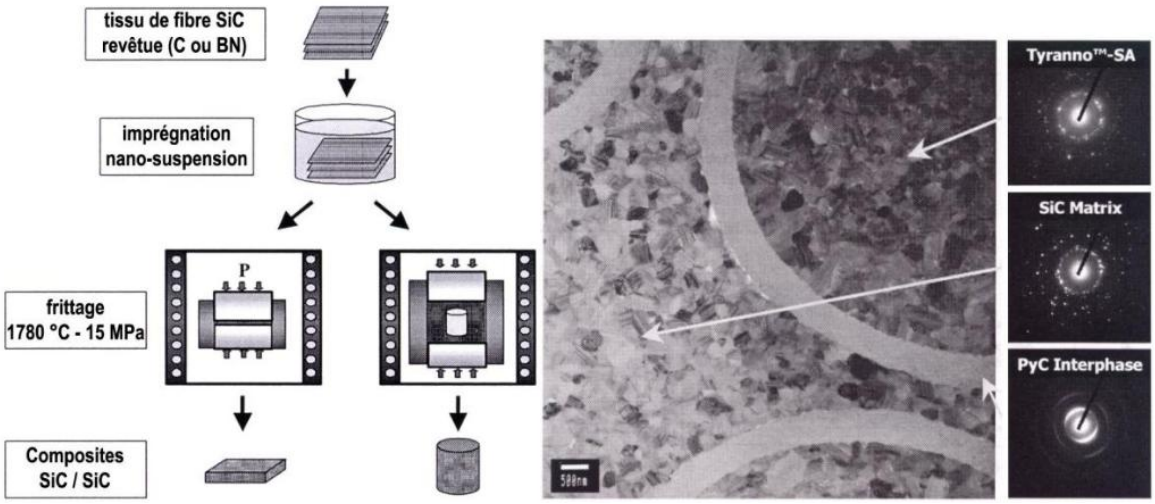


Figure 6. Procédé d'élaboration par voie céramique de composite à matrice SiC/SiC, [34]

I.B.3.c. Elaboration par voie liquide

Les procédés par voie liquide sont généralement classés en deux catégories : le procédé PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) et le procédé MI/RMI (Melt Infiltration/ Reactive Melt Infiltration).

I.B.3.c.i. Le procédé PIP

Le procédé consiste en l'introduction de résine pré-céramique au sein du réseau poreux d'une préforme fibreuse dans laquelle a été déposée au préalable une interphase et une couche de consolidation par CVI [35]. Un cycle thermique à des températures entre 1000 et 1400°C est ensuite effectué afin d'obtenir la réticulation puis la pyrolyse de la résine afin d'obtenir la céramique désirée. Les principaux précurseurs utilisés pour la réalisation de matrice SiC sont des polymères de type polycarbosilane, polysiloxane ou polysilazane.

Le taux de céramisation est cependant très variable selon les paramètres opératoires utilisés (précurseur, atmosphère, température). Il est généralement compris entre 70 et 90% [11]. Cette transformation est accompagnée d'un fort dégagement gazeux et d'un retrait important de la résine. Ce dernier aspect oblige à réaliser plusieurs cycles d'imprégnation (de 6 à 10 cycles) pour permettre l'obtention de matériaux composites denses [36] et fait de ce procédé un procédé long et coûteux.

Une amélioration possible du procédé consiste en l'introduction de charge céramique au sein de la résine afin d'en diminuer son retrait au cours de la pyrolyse. Cependant, l'introduction de charges tend à augmenter la viscosité de la résine et ainsi rendre difficile l'imprégnation à cœur du matériau [6] [37], [38] et [39].

I.B.3.c.ii. Le procédé Melt Infiltration (MI)/Reactive melt infiltration (RMI)

Le procédé MI/RMI est un procédé permettant la densification d'un matériau poreux par l'imprégnation d'un métal en fusion. Ce dernier est basé sur le seul phénomène de capillarité ou par l'application d'une pression extérieure. Le procédé MI est utilisé dans notre étude dans le but d'obtenir une densification d'un matériau composite SiC/SiC par le silicium liquide. La progression du silicium au sein du composite est ici basée sur les seules forces capillaires du liquide au sein du réseau poreux du matériau. Une introduction de particules de SiC et/ou C par la voie céramique est effectuée en amont du procédé MI/RMI afin d'une part, de fragmenter la porosité initiale du composite et ainsi faciliter la progression par capillarité et, d'autre part, de réduire la quantité de silicium libre présente dans le matériau final.

Par définition, le procédé MI correspond à une interaction non réactive entre le liquide et le milieu poreux, le silicium liquide progresse alors sans réagir au sein d'une matrice uniquement composé de SiC. Ce procédé MI donne lieu à la réalisation finale d'un matériau composite SiC/SiC-Si possédant une proportion en silicium libre importante dans la matrice. Cette quantité de silicium libre tend à limiter la température d'utilisation ainsi que la résistance au fluage du composite [6], [8], [9], [40].

Le procédé RMI comporte une réaction chimique entre le liquide et le milieu poreux. Ce procédé est donc défini par le couplage entre la montée capillaire du silicium et sa réaction avec le carbone pré-imprégné dans la préforme. Cette réaction génère ainsi la création *in-situ* de carbure de silicium au cours de la progression capillaire permettant ainsi de réduire la proportion de silicium libre dans le matériau final.

Ce procédé est généralement réalisé dans une gamme de températures allant de 1430°C à 1600°C sous vide ou sous atmosphère inerte. Ces conditions de température nécessitent l'utilisation de fibres de SiC de dernière génération possédant une grande stabilité en température. Ces dernières sont revêtues d'une interphase PyC ou BN et d'une consolidation en SiC avant l'introduction des charges dans la matrice.

Le procédé MI/RMI possède l'avantage d'être un procédé très rapide comparativement aux procédés CVI et PIP. Cependant, ce dernier nécessite l'application de températures élevées et l'utilisation de silicium liquide très corrosif pour les matériaux en contact avec ce dernier. Ces deux aspects pourraient engendrer des dégradations importantes des propriétés mécaniques de l'architecture fibreuse au cours de l'élaboration du matériau. L'objet du prochain paragraphe est de décrire de façon plus détaillée les procédés intégrant une opération d'imprégnation par le silicium liquide.

II Procédés d'élaboration par imprégnation de silicium liquide

L'imprégnation de silicium liquide au sein d'un matériau poreux est essentiellement utilisée pour l'obtention de deux types de matériaux : la réalisation de céramique monolithique SiC-Si appelée RBSC (Reaction Bonded Silicon Carbide) et l'obtention de matériaux composites SiC/SiC-Si denses. Ce procédé permet dans ces deux cas, d'obtenir des matériaux très denses (porosité

résiduelle inférieure à 5%vol.) avec la présence de silicium libre dans la matrice due à une conversion incomplète du C en SiC ou à un excédent de Si dans la matrice.

Les premiers travaux concernant un procédé d'imprégnation liquide réactive datent des années 60 avec les travaux de Popper sur le frittage réactif du SiC. General Electric (GE) a introduit l'imprégnation de céramiques renforcées par des fibres de carbone dans les années 70 avant d'élargir l'étude sur composites à fibres longues dans les années 90.

II.A. Les céramiques RSBC

Les premiers travaux de Popper ont consisté à effectuer une imprégnation de Si liquide dans une préforme poreuse composée de poudre de SiC et d'une charge en C [41]. La bonne mouillabilité du silicium liquide sur SiC (angle de mouillage proche des 40°) permet une imprégnation complète de ces matériaux. Le procédé fut par la suite optimisé puis mis en œuvre industriellement par Ford (KT SiC), Atomic Energy Authority (REFEL SiC) [42] en Grande Bretagne et Norton Ceramics (NS 435) au USA.

La charge de carbone peut être introduite sous forme pulvérulente ou par pyrolyse d'un liant organique de type résine époxy. Le matériau final est composé de grains de SiC-β, formés par la réaction entre le carbone et le silicium liquide, interconnectés aux grains de SiC-α initialement présents au sein du matériau. La porosité résiduelle présente entre les grains de SiC-α et SiC-β est remplie de silicium libre (cf. Figure 7).

D'après certains auteurs [43] [44], la conversion du C en SiC-β est due à un phénomène de sursaturation en C du Si liquide et précipitation de SiC-β par nucléation sur le SiC-α déjà présent au sein du matériau. La diffusion du C au sein du silicium liquide serait assurée par la diffusion de clusters de Si-C ou d'unités CSi_4. Cette diffusion est d'autant plus rapide que le gradient thermique, dû à la réaction exothermique de formation du SiC, est élevé.

La proportion de silicium résiduel ainsi que la microstructure finale du matériau sont principalement dépendantes de la nature des constituants et de la porosité initiale de la préforme. La mise en œuvre de ce procédé est effectuée sous vide à des températures proches des 1500°C et sans retrait, permettant de rendre le procédé plus simple et moins coûteux.

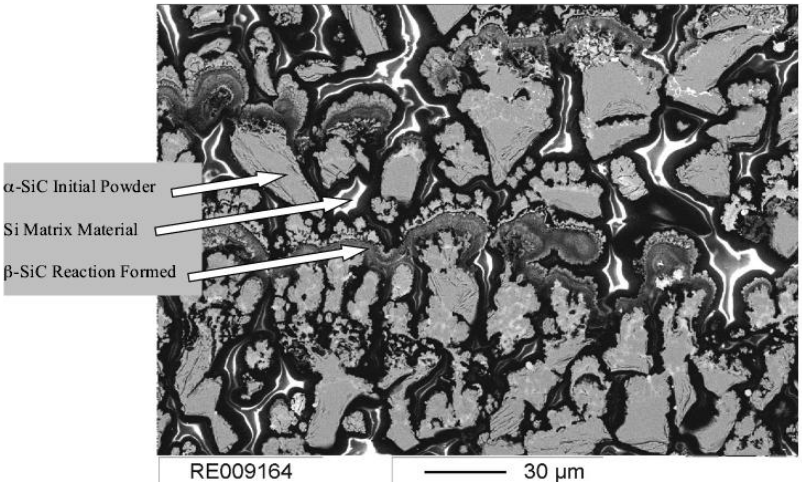


Figure 7. Composition d'une céramique SiC/Si réalisée par imprégnation de Si liquide

La présence de silicium libre au sein de la céramique limite son utilisation à 1400°C et diminue ses propriétés mécaniques à partir de 1200°C, cette baisse dépendant de la proportion de Si [45].

Durant les années 70, General Electric apporta une variante à ce procédé en utilisant des fibres de carbone comme source de carbone. Ce matériau, nommé Silcomp®, permet d'obtenir un renforcement de particules de SiC par réaction entre le silicium et les fibres. La présence de fibres permet également une orientation préférentielle de la porosité sous forme de micro-canaux facilitant ainsi la cinétique de progression du silicium liquide. Cependant, la présence de Si résiduel a également été constatée sur ces matériaux pour lesquels une baisse des propriétés a été observée à partir de 1250°C [46].

Afin de permettre leur utilisation à des températures supérieures à 1400°C et éviter la perte des propriétés mécaniques à haute température, l'utilisation d'alliage à base de silicium a été introduite afin de limiter le taux de silicium libre. Le but est de permettre la précipitation de siliciures plus réfractaires pour remplacer le silicium résiduel. De nombreux alliages ont été utilisés [47], [48], [49] , les résultats les plus concluants ont été obtenus avec ceux à base de molybdène [50], [51] et de fer [52]. Cependant, de façon à faciliter le mouillage de l'alliage sur le SiC, une augmentation de la température d'élaboration d'une centaine de degrés au-dessus du point de fusion est parfois nécessaire [47].

Au cours des années 90, les recherches ont porté sur l'imprégnation de carbone poreux par du silicium liquide pour obtenir ces céramiques SiC/Si [53], [54], [55], [56], [57]. Le but recherché étant d'obtenir la microstructure du SiC la plus homogène possible et une proportion en silicium libre limitée.

La conversion du carbone en carbure de silicium s'accompagne d'une expansion volumique de la phase solide au sein du système :

carbone (s) +	silicium (l) →	carbure de silicium (s) +	chaleur
1mol	1mol	1mol	
5,5cm^3	11,6cm^3	12,5cm^3	

Par conséquent, la porosité initiale de la préforme carbonée doit être suffisamment importante afin de prévoir l'accroissement volumique due à la réaction. En-dessous d'une certaine porosité initiale critique, la progression du silicium liquide au sein de la porosité est alors stoppée par la formation de SiC et empêche l'imprégnation complète du matériau. Ce phénomène est connu sous le nom de « choking-off » [58].

La réactivité du carbone avec le silicium dépendant de la nature de ce dernier, le travail d'optimisation passe donc par la recherche d'un compromis entre la densité du carbone utilisé et la porosité initiale de la préforme avant imprégnation. La Figure 8 présente le taux de silicium libre attendu en fonction de la densité et de la porosité initiale de la matrice en carbone devant réagir avec le silicium liquide. Les points associés au phénomène de Choking off sur la Figure 8 correspondent à la porosité initiale nécessaire afin d'obtenir une conversion complète du silicium sans obstruction prématurée des porosités par formation du SiC.

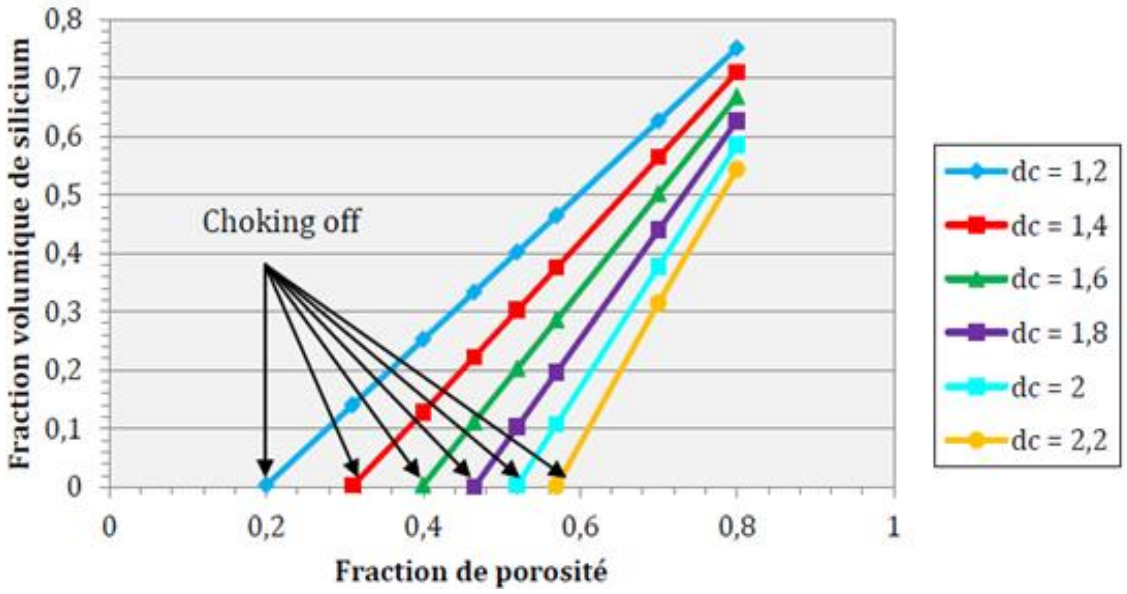


Figure 8. Taux de silicium libre obtenu en fonction de la densité et de la porosité initiale de la préforme en carbone, [22]

Behrendt et Sing [59] ont déterminé la proportion volumique de SiC V_{SiC} et de silicium libre V_{Si} dans le matériau final en fonction de la densité du carbone utilisé d_c et du volume poreux initial V_p :

$$V_{SiC} = \frac{d_C . M_{SiC}}{M_C . d_{SiC}} . V_C = 1{,}038 . d_C . (1 - V_P)$$

$$V_{Si} = 1 - V_{SiC} = 1 - 1{,}038 . d_C . (1 - V_P)$$

Où M_{SiC} et M_C sont respectivement les masses molaires du SiC et du C et V_C est la fraction volumique de carbone.

Les sociétés SGL Carbon AG et EADS ont également développé des matériaux composites élaborés par imprégnation de silicium liquide, connus respectivement sous les noms commerciaux de Sigrasic® et Sictex®[60], [61]. Ces derniers sont obtenus à partir de préformes de fibres C imprégnées par une résine par pression à chaud ou par RTM (Resin Transfer Molding). La pyrolyse de la résine est ensuite effectuée sous atmosphère inerte à des températures supérieures à 900°C afin d'obtenir une préforme C/C poreuse. La dernière étape consiste en l'imprégnation de silicium sous vide à une température supérieure à 1420°C. La protection des fibres de carbone vis-à-vis du silicium liquide est assurée par la seule présence du réseau poreux carboné pour le matériau Sigrasic®. Une étape supplémentaire de CVI consistant au dépôt d'une couche de 100nm de Pyrocarbone sur les fibres est effectuée sur le matériau Sictex (cf. Figure 9).

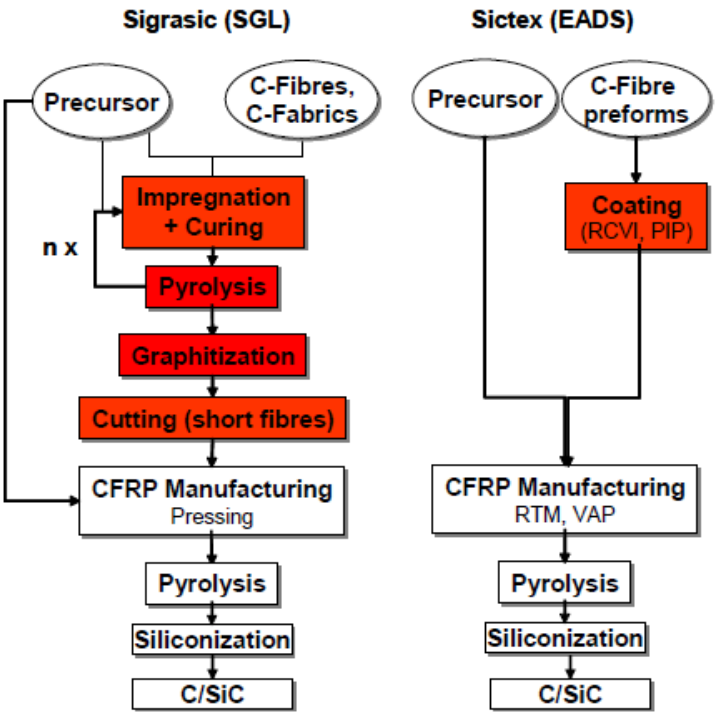


Figure 9. Procédés d'élaboration des matériaux Sigrasic et Sictex,

II.B. Les composites SiC/SiC-Si

L'élaboration de matériaux composites SiC/SiC par imprégnation de silicium liquide a débuté au début des années 1990. Deux grandes voies d'élaboration peuvent être utilisées pour la réalisation de CMC par imprégnation de silicium liquide : la voie Prepreg MI et la voie Slurry Cast MI (cf. Figure 10).

- Dans la voie Prepreg MI, les fils en SiC sont dans un premier temps revêtus d'une interphase en BN et d'une couche de SiC par CVI. Ces derniers sont ensuite imprégnés dans une barbotine contenant généralement des particules de SiC et/ou de C, des liants organiques et un solvant. Les fils sont ensuite bobinés sur un mandrin puis coupées, étalés et comprimés afin de former une préforme poreuse. La dernière étape consiste en l'imprégnation de cette préforme par du silicium liquide.

- Dans la voie Slurry Cast MI, les fils sont tout d'abord tissés pour obtenir une préforme fibreuse. L'interphase en BN et la couche de SiC sont ensuite déposées par CVI. La préforme est ensuite imprégnée par la barbotine puis densifiée par le silicium liquide.

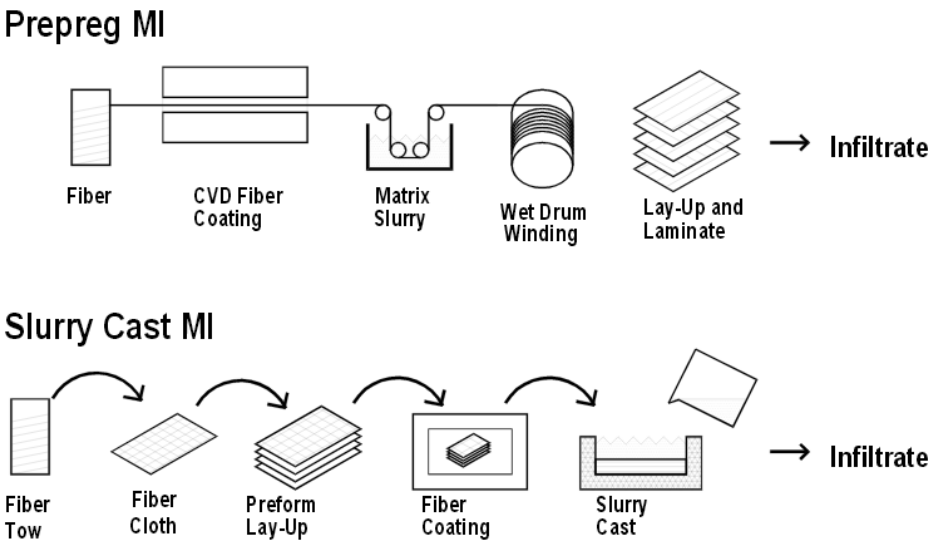


Figure 10. Représentation schématique des voies Prepeg MI et Slurry Cast MI, [62]

L'imprégnation du silicium liquide, dernière étape des deux voies présentées ci-dessous ont fait l'objet de brevets chez GE décrivant la technologie mise au point. Cette dernière passe par l'utilisation de tissu et de feutre en carbone permettant l'acheminement du silicium vers la préforme poreuse à imprégner [63], [64] (cf. Figure 11). Une couche de nitrure de bore est déposée en amont sur la préforme à imprégner afin d'éviter la migration préférentielle du silicium en surface de l'échantillon. Les conditions utilisées au cours de la MI sont une température inférieure à 1450°C sous vide secondaire ($P=5.10^{-2}P_a$) sur une durée allant de 10 à 30 minutes.

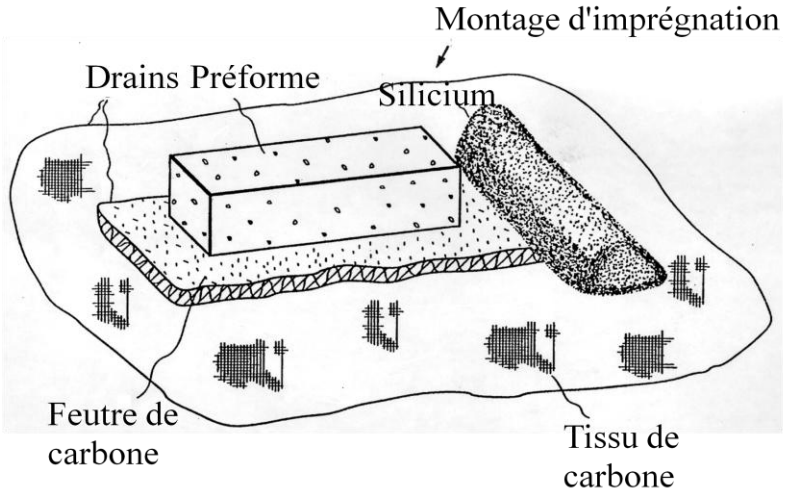


Figure 11. Procédé d'imprégnation du silicium liquide utilisé par GE, [64]

Des travaux plus récents de GE mettent en avant le développement d'une imprégnation liquide en plein bain [65]. L'échantillon est alors plongé dans le silicium pendant 2 à 10 minutes à 1450°C.

General Electric Global Research (GEGR) a établi un programme de développement entre 1992 et 2005, appelé CFCC (Continous Fiber Ceramic Composites), qui a permis d'aboutir au matériau HiperComp® qui sera intégré dans les prochaines générations de pièces de turbine (cf. Figure 12) [66].

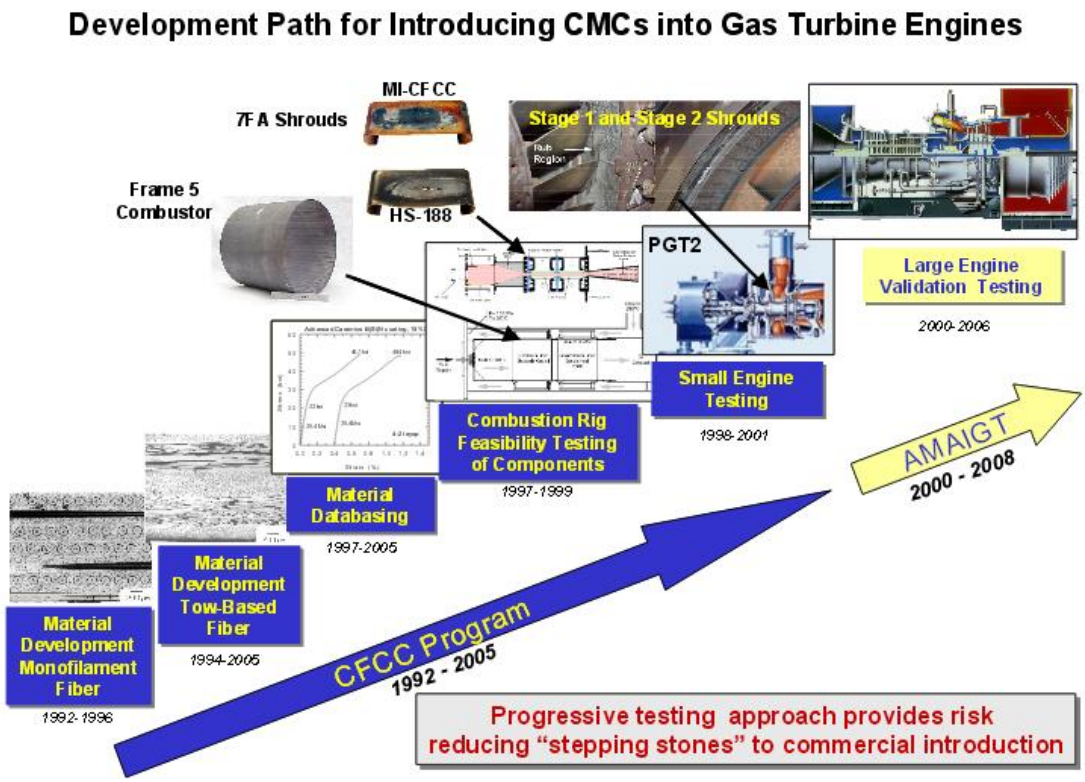


Figure 12. Description du programme CFCC de GEGR, [62]

L'ensemble des travaux issus du programme CFCC appartient à la voie Prepreg MI [67].

Le programme CFCC de GEGR peut-être divisé en deux phases :

- Une phase I où l'élaboration de composites par la voie MI a été développée en utilisant des monofilaments de SiC de type SCS développés par la société Textron [68].

- Une phase II qui débute avec le transfert technologique de la première phase sur préforme fibreuse réalisée avec des fibres classiques telles que les fibres Hi-Nicalon [69].

De nombreuses évolutions ont eu lieu au cours de la phase I du programme. Ces travaux ont porté sur trois types de monofilaments SiC: SCS-Ultra, SCS-6 et SCS-9. Ces derniers sont tous composés d'une âme en C revêtue par une matrice en SiC et d'une couche externe en C. La différence entre les 3 monofilaments résident dans l'épaisseur de C en couche externe et par le diamètre du filament (140µm pour les filaments SCS-6 et SCS-Ultra contre 78µm pour le SCS-9).

Une première évolution relative au matériau d'interphase a également pu être menée au cours de la phase I avec l'introduction de Si_3N_4 en remplacement du BN. Le nitrure de silicium se révèle être un meilleur candidat quant à la résistance à l'oxydation et surtout plus résistant à la présence du silicium liquide qui permettrait, ainsi, d'améliorer les propriétés mécaniques du composite final. Des tests mécaniques ont ainsi été effectués sur composite avec une interphase en Si_3N_4 d'épaisseurs variables et comparés aux résultats obtenus avec l'interphase BN. Une épaisseur de 4µm en Si_3N_4 a été prise pour référence.

Deux différentes matrices ont été testées sur monofilament en SiC. La première matrice de référence était composée de fibres de carbone coupées et mélangées à un liant organique base époxy. Cette composition donne lieu après MI, à la formation de particules de SiC polycristallines entourées de silicium résiduel (cf. Figure 13).

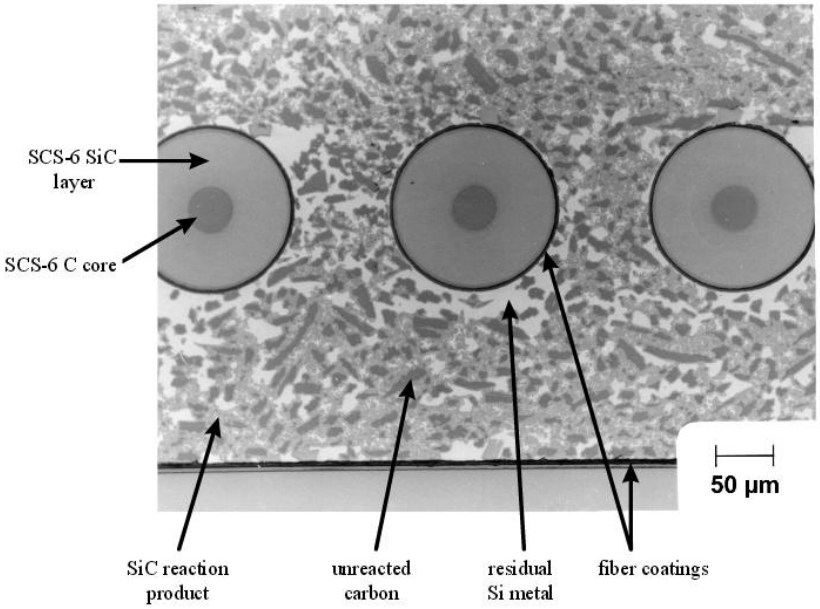


Figure 13. Image d'un composite SiC(SCS-6)/SiC-Si avec interphase BN, [62]

Une première évolution au niveau de la matrice a consisté à introduire des particules plus fines de SiC et de carbone afin d'avoir une conversion complète du carbone en SiC et ainsi d'obtenir des propriétés mécaniques finales améliorées. Cette matrice est appelée matrice HGS (High Green Strength).

Une seconde évolution a consisté à ajouter une phase borée au sein de la matrice. L'objectif est d'améliorer la résistance vis-à-vis de l'oxydation lors de la création de fissures par formation d'oxyde liquide B_2O_3 entre 600 et 1000°C venant cicatriser les fissures matricielles et empêcher la diffusion d'espèces oxydantes à cœur de matériau. L'ajout de bore a ainsi pu être évalué par l'introduction d'une poudre de carbure de bore B_4C au sein de la barbotine. Des tests d'oxydation des échantillons sous air ont été effectués entre 800 et 1200°C avec le rapport atomique B/Si de 0,2 comme solution de référence.

L'ajout de bore a également été envisagé par l'imprégnation de silicium liquide dopé au bore. Cette évolution permet notamment de diminuer la réactivité du silicium vis-à-vis de l'interphase BN présente autour des monofilaments. Le mélange entre le silicium et le bore subit une pré-fusion afin de former un mélange homogène ayant la composition visée. Cependant, cette étape de pré-fusion entraine une réaction entre le Si et le B et la précipitation de SiB_3 qui tend à réduire la teneur en bore au sein de l'alliage liquide. Des essais ont été menés sur des proportions en bore dans l'alliage allant de 0 à 10% en masse.

- Pour des teneurs en bore allant de 0 à 0,5% en masse, une conversion quasi-complète des particules de C en SiC a pu être observée (cf. Figure 14 (A)) ;

- Pour des teneurs en bore allant de 3 à 10% en masse, une conversion moins importante a été constatée avec la présence importante après imprégnation de carbone résiduel (cf. Figure 14 (B)).

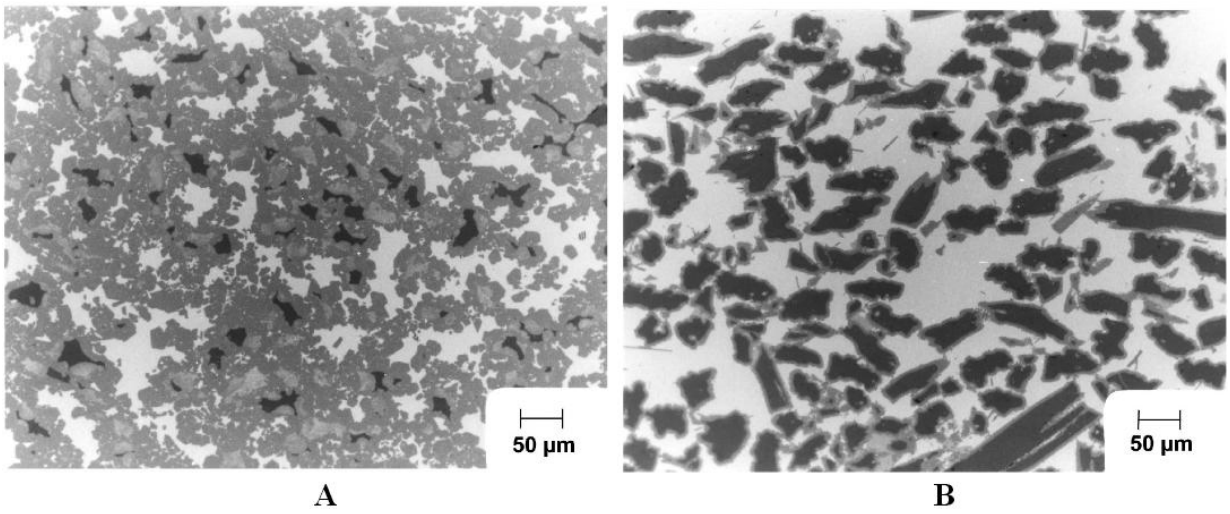


Figure 14. Micrographie d'un composite SiC/SiC-Si imprégné par un alliage Si-B contenant 0,5%massique (A) et 5%massique (B) en bore, [62]

L'analyse d'un échantillon imprégné par un alliage contenant 1%massique de bore permet d'observer des zones se rapprochant des deux observations de la Figure 14. L'ajout de bore en quantité « importante » (> à 1%massique) permettrait ainsi d'inhiber la réaction de formation du SiC.

Au cours de la phase II du programme CFCC, une première interphase, basée sur le co-dépôt BN/Si_3N_4, a été sélectionnée pour recouvrir les fibres Hi-Nicalon. Son utilisation passe cependant par l'ajout d'une couche intermédiaire en carbone afin de favoriser le dépôt de Si_3N_4, ce dernier étant difficile à obtenir par germination sur le nitrure de bore. Afin d'améliorer la stabilité à l'oxydation de l'interphase, un dopage au silicium du nitrure de bore a été évalué. Ce dernier est obtenu par l'utilisation des précurseurs BCl_3, $SiHCl_3$ et NH_3. La phase II est également marquée par la mise en place chez GE d'un procédé de dépôt CVI de l'interphase en continu permettant le dépôt sur de grandes longueurs de fils. Celui-ci est possible par l'utilisation de deux moteurs entrainant le fil au sein du four, dans la zone réactive.

La matrice HGS mise au point au cours de la phase I a été retenue pour les travaux sur fibres Hi-Nicalon. Cependant, une partie des particules fines de SiC a été remplacée par B_4C afin d'obtenir une cicatrisation du matériau à basse température. Les différentes évolutions apportées ont permis d'obtenir un matériau possédant de bonnes propriétés mécaniques avec une augmentation du module élastique ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation. La faible porosité résiduelle permet également l'obtention d'un composite possédant une très bonne conductivité thermique par rapport aux matériaux élaborés par CVI [69].

D'autres industriels, tels que Norton Ceramics, Honeywell et Toshiba ont également étudié l'imprégnation de silicium de liquide au sein de préformes SiC et/ou C.

Norton Ceramics [70] a axé ses recherches sur la voie slurry cast MI en utilisant une préforme fibreuse à base de fibres Hi-Nicalon (Nippon Carbon) ou Sylramic (DowCorning). La

préforme est ensuite recouverte par CVI d'une couche de BN constituant l'interphase et d'une couche en SiC permettant la protection de l'interphase vis-à-vis du silicium liquide.

La composition de la barbotine a subi de nombreuses évolutions, allant de l'imprégnation de particules de SiC et d'une faible quantité de carbone à l'imprégnation d'un mélange de particules de SiC et de B_4C ou par l'introduction de poudre de silicium et de bore dans une résine phénolique. Afin d'améliorer l'imprégnation de cette barbotine, une pression comprise entre 20 et 200kPa est appliquée au cours de l'opération. L'étape d'imprégnation du silicium liquide est quant à elle effectuée entre 1415 et 1450°C sur des durées allant de 15 à 240 minutes.

Honeywell a également développé des composites CMC élaborés par le procédé MI dans le cadre des programmes HSR (High Speed Research)/EPM (Enabling Propulsion Materials) en collaboration avec d'autres organismes (NASA) et d'autres entreprises américaines [71]. Ces programmes débutés dans les années 90 sont intégrés dans l'objectif de développement d'engins répondant à des contraintes économiques et environnementales du programme du High Speed Civil Transport (HSCT).

La voie Slurry Cast MI a également été privilégiée avec l'utilisation de fibres Sylramic. Un dépôt de nitrure de bore servant d'interphase et d'une couche protectrice de SiC est ensuite effectué par CVI. La barbotine imprégnée au sein de la préforme est quant à elle composée exclusivement d'une suspension de particules de SiC. L'étape finale consiste en l'imprégnation de silicium liquide (cf. Figure 15).

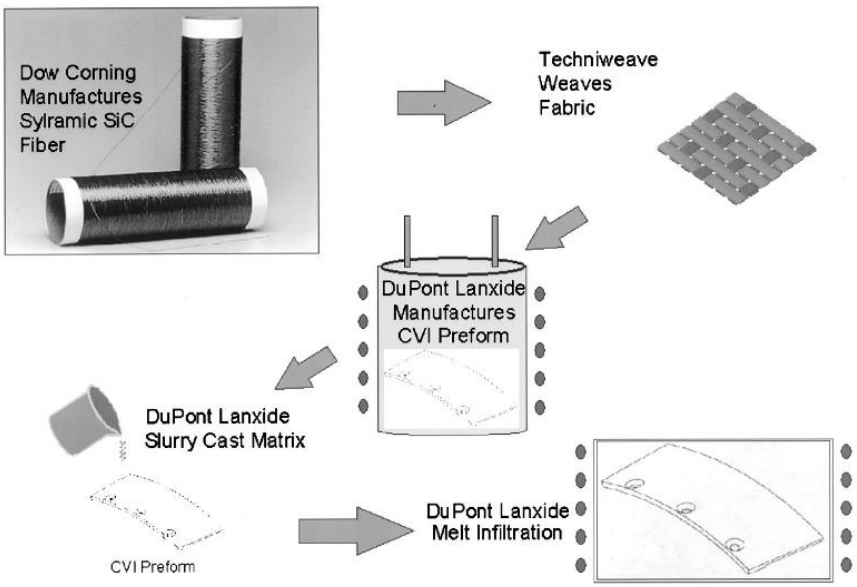


Figure 15. Procédé d'imprégnation du silicium liquide utilisé par la société Honeywell (ex DuPont Lanxide), [71]

Toshiba [72] a de son côté développé une voie hybride pour l'élaboration de composites SiC/SiC par MI. Une interphase en BN est tout d'abord déposée sur des fils en Hi-Nicalon. Un tissage de ces derniers est alors réalisé afin d'obtenir une préforme fibreuse avant imprégnation de la barbotine. Celle-ci est composée d'un mélange de particules de SiC et de C au sein d'une suspension

aqueuse en présence de dispersants. Après séchage, une imprégnation de silicium liquide est effectuée à 1450°C pendant 5h sous vide (cf Figure 16).

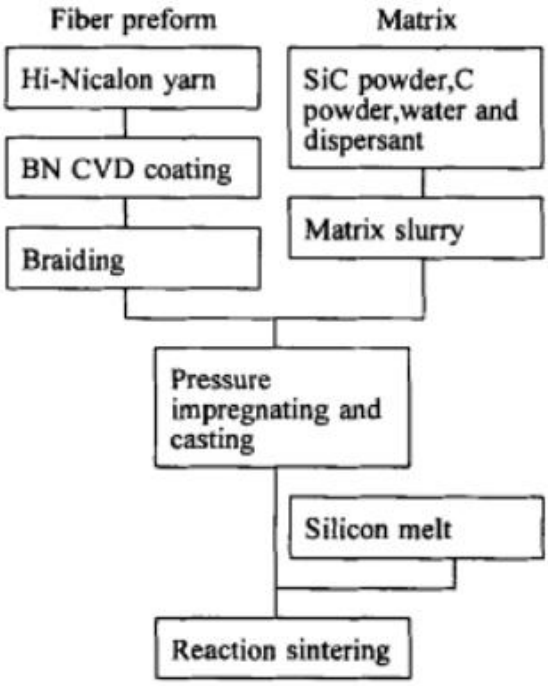


Figure 16. Procédé d'imprégnation du silicium liquide utilisé par Toshiba, [72]

Des travaux complémentaires concernant l'imprégnation finale d'un alliage à base de silicium contenant du bore ont été effectués et ceci afin de protéger la couche de BN pendant le procédé [73].

Ce paragraphe a permis de mettre en avant les différents procédés et leurs évolutions intégrant une opération d'imprégnation par du silicium liquide. La suite de la synthèse bibliographie a pour objectif de définir les mécanismes mis en jeu lors de ce procédé.

II.C. Mouillage, capillarité et lois d'imprégnation

L'objectif de ce paragraphe est de définir les notions de capillarité, phénomène se révélant être la force motrice de l'imprégnation liquide au sein de matériau poreux.

II.C.1. ***Tension de surface et mouillage***

Dans une phase condensée (solide ou liquide), les molécules sont soumises à des forces cohésives avec leurs voisines. La création d'une interface revient donc à perdre une partie de cette énergie de cohésion (cf. Figure 17). Cette énergie est l'énergie de surface E_s ; elle est proportionnelle à l'aire de l'interface A (m^2) et à un coefficient σ dénommé tension de surface (en $J.m^{-2}$) :

$$E_s = \sigma.A$$

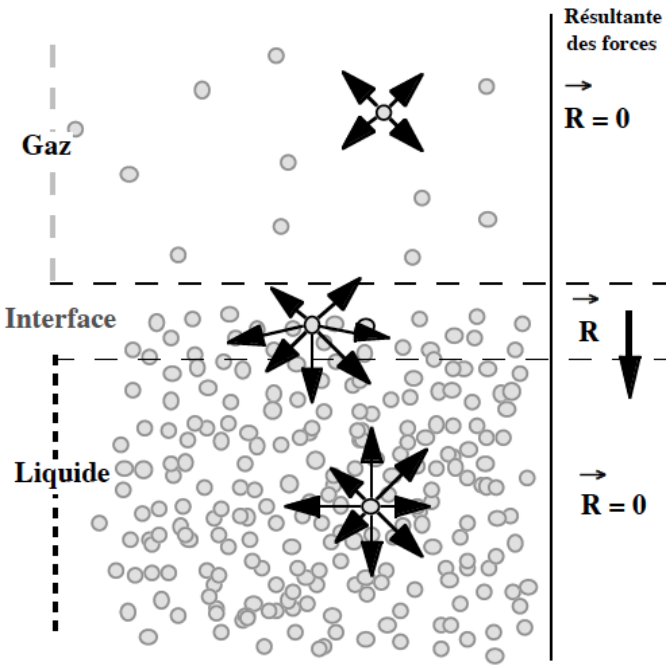


Figure 17. Forces cohésives à l'interface liquide/gaz

D'après l'équation précédente, la tension de surface est donc définie par l'énergie par unité de surface qu'il faut apporter au système pour produire une interface.

Voici quelques ordres de grandeur des valeurs de tension de surface couramment rencontrées :

- ✓ Dans un liquide organique, l'énergie d'interaction caractéristique est de l'ordre de $k_B.T$ où k_B correspond à la constante de Boltzmann.

L'ordre de grandeur de σ est donné par :

$$\sigma = \frac{k_B T}{a^2}$$

où *a* est la taille moléculaire correspondant au diamètre apparent de la molécule. Typiquement, les valeurs de tension de surface sont de quelque 10^{-2}J.m^{-2}. Elles sont, par exemple, de 18 à 25.10^{-3}J.m^{-2} dans les alcanes.

- ✓ Dans l'eau, les molécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène, σ est donc plus grand : 72.10^{-3}J.m^{-2}.
- ✓ Dans un solide moléculaire organique, les ordres de grandeur sont les mêmes ; la surface est dite de basse énergie.
- ✓ Sur les métaux, les cristaux ioniques, les semi-conducteurs, les surfaces ont de plus hautes énergies : de 500 à 3000.10^{-3}J.m^{-2}.
- ✓ Dans le mercure, à la fois liquide et métal, σ = 480.10^{-3}J.m^{-2}.

Lorsque 3 phases sont en contact, dont 2 au moins d'entre elles sont condensées, l'objet du contact, en général, est une ligne appelée ligne triple ou ligne de contact triphasique.

Dans le cas où l'une des phases, solide est en contact avec un liquide et un gaz, la somme des forces s'exerçant au niveau de la ligne triple s'annule [74]. En projection sur le plan de la surface du solide (cf. Figure 18), nous pouvons donc écrire :

$$\sigma_{SL} + \sigma_{LV}\cos\theta = \sigma_{SV}$$

Où σ_{SL}, σ_{LV} et σ_{SV} sont respectivement les tensions de surface solide/liquide, liquide/vapeur et solide/vapeur et θ est l'angle de mouillage en °.

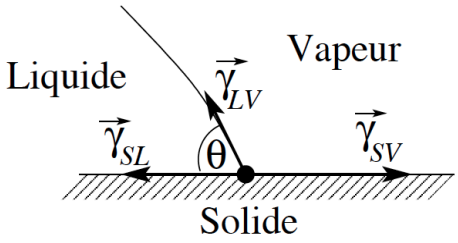


Figure 18. Schéma de la ligne triple à l'interface liquide, solide, gaz

Remarque : La tension de surface peut-être désignée par les lettres grecques σ ou γ. La lettre σ sera conservée dans la suite du document.

Cette relation, appelée loi de Young-Dupré, impose :

$$\sigma_{SL} - \sigma_{LV} \leq \sigma_{SV} \leq \sigma_{SL} - \sigma_{LV}$$

Dans le cas où $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} - \sigma_{LV}$, le liquide mouille le solide : $\theta = 0°$. Le liquide est parfaitement mouillant.

Si $0° < \theta < 90°$, le liquide mouille partiellement le solide. Lorsque $\theta > 90°$, il est non mouillant (cf. Figure 19).

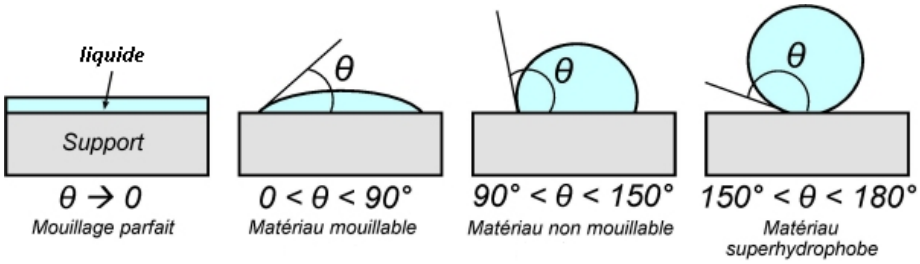


Figure 19. Les différents cas de mouillage d'un liquide sur un substrat

II.C.2. ***Loi de Laplace – Pression capillaire***

Considérons un tube en verre de faible section (*rayon*<1mm) plongé dans un liquide mouillant ($\theta < 90^\circ$). La différence de tension de surface entre les deux fluides vis-à-vis du solide, moteur du phénomène de capillarité, induit une interface courbe qui se définit visuellement par un ménisque [75],[76] (cf. Figure 20).

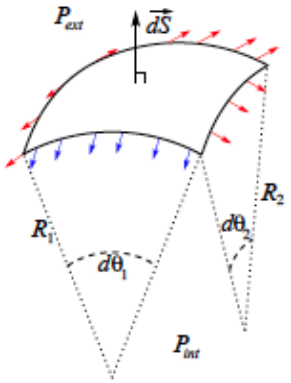


Figure 20. Interphase courbe entre deux fluides

L'équilibre mécanique de telles interfaces n'est possible qu'à condition qu'il y ait un saut de pression de part et d'autre de ces dernières. Ce saut de pression est déterminé par la loi de Laplace :

$$P_{NM} - P_M = \sigma_{LV}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

Où P_{NM} et P_M représentent respectivement les pressions des fluides non mouillant et mouillant à l'interface, R_1 et R_2 les rayons de courbure principaux de l'interface en un point de cette dernière.

Dans le cas d'une calotte semi-sphérique, les deux rayons de courbure sont égaux et la relation devient :

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{LV}}{R}$$

Où R est le rayon de la sphère et ΔP est la différence de pressions s'exerçant de chaque côté de l'interface courbe formée par la calotte sphérique.

D'après la Figure 21, l'expression de la pression capillaire P_C, définie comme la différence de pressions de part et d'autre de l'interface courbe, peut donc s'écrire :

$$P_C = P_{NM} - P_M = \frac{2\sigma_{LV}\cos\theta}{r}$$

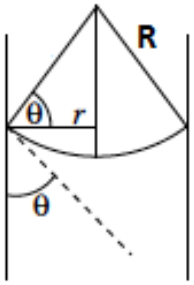


Figure 21. Interface entre deux liquides

II.C.3. ***Dynamique de l'imprégnation capillaire***

Ce paragraphe rappelle les différentes lois utilisées dans les modèles d'imprégnation capillaire. Ces dernières sont souvent associées à l'étude de matériaux poreux simples et homogènes souvent assimilés à un réseau parallèle de tubes cylindriques. Ces modèles sont basés sur l'imprégnation de fluide à faible vitesse d'écoulement (à nombre de Reynolds faible) décrit par un régime laminaire.

II.C.3.a. Loi de Darcy

Les premiers travaux de compréhension de l'imbibition capillaire ont été effectués par Darcy au milieu du 19ème siècle [77]. Ces derniers ont permis de relier la vitesse d'écoulement d'un fluide v qui s'écoule dans un milieu poreux sous l'effet d'un gradient de pression. Cette corrélation s'écrit dans le cas d'un écoulement unidirectionnel par l'expression :

$$v = -\frac{\kappa}{\eta}\frac{\Delta P}{L}$$

Où $\frac{\Delta P}{L}$ est le gradient de pression appliqué à l'échantillon de longueur *L*, η est la viscosité dynamique du liquide, et κ la perméabilité du milieu poreux.

Cette vitesse est caractéristique de l'écoulement macroscopique du liquide dans le matériau poreux et est plus faible que la vitesse de ce même fluide à l'échelle du pore.

Cette loi, formulée en 1856, est toujours largement utilisée dans des domaines aussi variées que l'hydrologie, le génie chimique ou l'exploitation de gisement d'hydrocarbures). L'enjeu de ces études consiste en la détermination des perméabilités κ des matériaux poreux afin de prévoir les vitesses d'écoulement en utilisant la loi de Darcy. L'objectif est de corréler κ à des paramètres géométriques du matériau tels qu'un rayon ou une surface interne de pores.

Un premier modèle simple consiste à définir le matériau poreux comme un réseau parallèle de capillaires droits de rayon r et de porosité ε :

$$\varepsilon = n.\pi.r^2$$

Où n est la densité de canaux par unité de surface.

Le débit volumique q dans un tube cylindrique obtenu pour un écoulement de type Poiseuille est donné par la relation :

$$q = \frac{\pi.r^4}{8.\eta}\frac{\Delta P}{dx}$$

La vitesse moyenne du fluide au travers d'un matériau constitué de *n* capillaires par unité de section s'écrit alors :

$$v = nq = \frac{n.\pi.r^4}{8.\eta}\frac{\Delta P}{dx} = \frac{\varepsilon.r^2}{8.\eta}\frac{\Delta P}{dx}$$

Par identification avec l'expression simple de la loi de Darcy, la perméabilité s'exprime donc par :

$$\kappa = \frac{\varepsilon . r^2}{8}$$

Le même calcul peut-être effectué dans le cas d'un matériau poreux défini par un réseau de tubes capillaires de tortuosité τ , où τ est définie comme le rapport entre la distance réelle parcourue par le liquide, L_e , et la longueur droite équivalente, L :

$$\tau = \frac{L_e}{L}$$

Le débit dans chaque pore s'écrit alors :

$$q = \frac{\pi . r^4}{8.\eta.\tau} \frac{\Delta P}{dx}$$

Et la perméabilité s'exprime par :

$$\kappa = \frac{\varepsilon . r^2}{8.\tau^2}$$

La perméabilité peut aussi être exprimée en fonction de la surface spécifique de pore S_s définie comme le rapport entre la surface interne de pores S_p sur le volume de l'échantillon $V_{éch}$:

$$S_s = \frac{S_p}{V_{ech}}$$

Dans ce cas, la perméabilité est déterminée par la relation de Carman-Kozeny est vaut :

$$\kappa = \frac{\varepsilon^3}{K.S_p{}^2.\tau^2}$$

Où K est la constante de Kozeny et est comprise entre 3 et 6.

II.C.3.b. Loi de Lucas-Washburn

En 1918, Lucas [78] et en 1921 Washburn [79] sont les premiers à exprimer une solution analytique traduisant la montée capillaire d'un liquide au sein d'un tube capillaire de section constante. Ils considèrent que les effets inertiels et l'influence de la gravité peuvent être négligés. De nombreux chercheurs ont par la suite travaillé sur les bases de ces résultats afin de décrire et détailler les différents phénomènes observés au cours de l'ascension du liquide.

Au cours de la montée capillaire dans un tube de rayon R (cf. Figure 22), la colonne de liquide en ascension est soumise à trois forces :

- ✓ La force capillaire : $\vec{F} = 2.\pi.R.\sigma_{LV}.\cos(\theta).\vec{h}$;
- ✓ Son poids : $\vec{P} = -m_{liq}.g.\vec{h}$;
- ✓ La force de friction visqueuse sur les parois du capillaire découlant des lois de Poiseuille : $\vec{F}_{\eta} = -8.\pi.\eta.h.\vec{V}$. Où V est la vitesse moyenne de l'évolution de la hauteur d'eau.

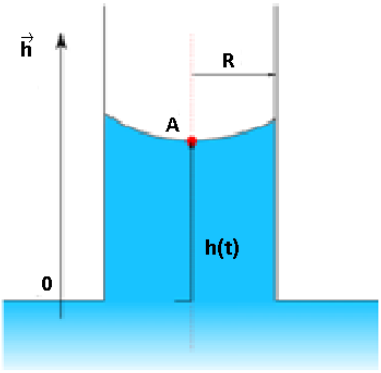


Figure 22.Ascension de liquide dans un tube capillaire de rayon R

L'équation du mouvement de la colonne d'eau s'écrit à partir du principe fondamental de la dynamique :

$$\frac{d(m_{liq}.\vec{V})}{dt} = \vec{F} + \vec{P} + \vec{F}_{\eta}$$

La masse de liquide $m_{liq}(t)$ peut être exprimée en fonction de la hauteur de liquide $h(t)$ par le biais de la relation suivante :

$$m_{liq}(t) = \rho_{liq}.\pi.R^2.h(t)$$

Après projection sur l'axe *h*, l'équation du mouvement devient :

$$\rho_{liq}.\pi.R^2 \frac{d}{dt}(h.V) = 2.\pi.R.\sigma_{LV}.\cos(\theta) - \rho_{liq}.\pi.R^2.h.g - 8.\pi.\eta.h.V$$

En divisant l'ensemble des termes par $\pi.R^2$ et en exprimant V en fonction de h ($V = \frac{dh}{dt} = \dot{h}$), l'expression devient :

$$\frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{R} = \rho_{liq}.g.h + \frac{8.\eta.h.\dot{h}}{R^2} + \rho_{liq}\frac{d(h\dot{h})}{dt}$$

Cette expression est appelée équation de Lucas-Washburn. Elle décrit la cinétique de montée capillaire d'un liquide dans un tube. A partir d'un certain temps, le liquide se stabilise à une hauteur d'équilibre, appelée hauteur de Jurin h_j, du fait de la compensation des forces capillaires et des forces de pesanteur dues au poids de la colonne de liquide :

$$h_j = \frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{\rho.g.R}$$

La hauteur de Jurin est directement proportionnelle au rayon du capillaire *R*. Plus le capillaire sera étroit et plus la hauteur de Jurin atteinte par le liquide sera grande (cf. Figure 23).

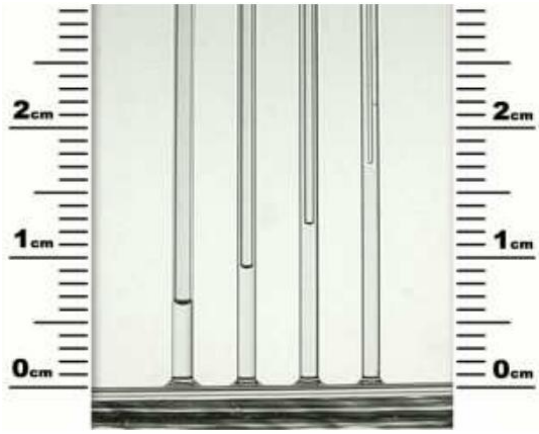


Figure 23. Hauteurs de Jurin dans des capillaires de rayons différents ([80])

Fries et Dreyer [81] proposent des solutions analytiques de l'équation de Lucas-Washburn selon les différents régimes d'ascension du liquide délimités par des temps caractéristiques.

II.C.3.b.i. Régime inertiel

Quéré [82] a montré au cours de ses travaux une dépendance linéaire entre la hauteur de liquide et le temps sur des durées d'imprégnations très courtes (t < 100ms) (cf. Figure 24 a)). Siebold et al [83] ont également pu identifier ce régime lors de l'ascension de pentane dans un tube capillaire sur des durées de 0,03s (cf. Figure 24 b)).

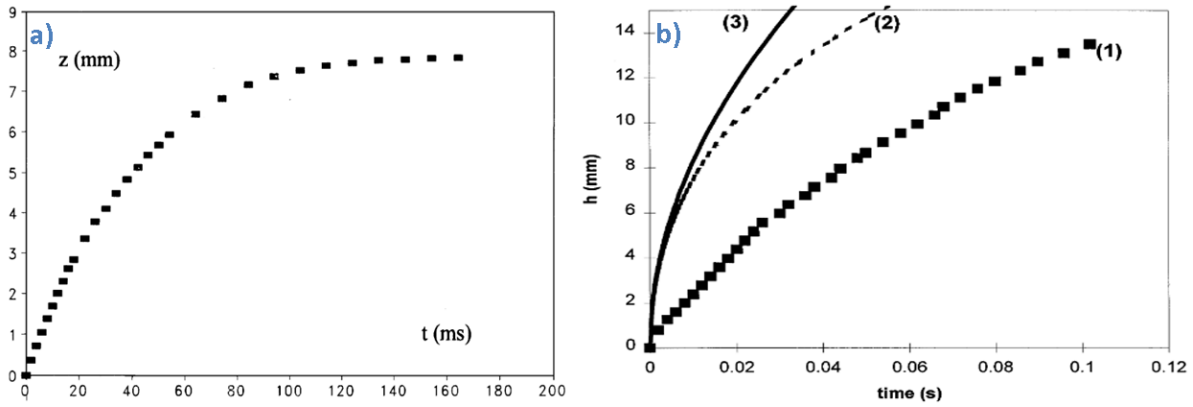


Figure 24. a) Essai d'imprégnation d'éthanol dans un tube capillaire en verre ([82]) (à gauche)
b) Essai d'imprégnation de pentane dans un tube capillaire en verre ([83]) (à droite)

Quéré considère que seules les forces capillaires interviennent sur les temps très courts et que la dépendance de la hauteur du liquide en fonction du temps est donnée par la relation :

$$h = \sqrt{\frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{\rho.R}.t}$$

Il découle donc de cette équation, que le régime inertiel est caractérisé par une progression du liquide dans le capillaire avec une vitesse constante. Ce régime est défini jusqu'à un temps t_1, transition avec le régime visco-inertiel.

II.C.3.b.ii. Régime visco-inertiel

En 1923, Bosanquet [84] introduit une compétition entre les forces inertielles et les forces visqueuses aux temps courts de l'imprégnation. La dépendance entre la hauteur de liquide et le temps est donnée par la relation :

$$h^2 = \frac{2.c}{d}\left[t - \frac{1}{c}(1 - e^{-ct})\right]$$

Avec $c = \frac{8\eta}{\rho.R^2}$ et $d = \frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{\rho.R}$

Le temps de transition t_1 entre le régime purement visqueux de Quéré et le régime visco-inertiel est obtenu en équilibrant les équations obtenues sur les deux régimes. Le temps t_1 vaut :

$$t_1 = \frac{0{,}1856}{c}$$

Ce régime visco-inertiel est valable jusqu'à un temps de transition t_2, délimitant le passage à un régime purement visqueux.

II.C.3.b.iii. Régime purement visqueux

Le régime purement visqueux se caractérise par la compétition au cours de l'ascension capillaire entre les forces visqueuses et les forces capillaires. Les forces inertielles et de gravité sont négligées dans ce modèle. L'équation de Lucas- Washburn :

$$\frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{R} = \rho_{liq}.g.h + \frac{8.\eta.h.\dot{h}}{R^2} + \rho_{liq}\frac{d(h\dot{h})}{dt}$$

est alors simplifiée et devient :

$$\frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{R} = \frac{8.\eta.h.\dot{h}}{R^2}$$

Après réarrangement, l'équation s'exprime sous la forme :

$$h\frac{dh}{dt} = \frac{\sigma_{LV}.R.\cos(\theta)}{4\eta}$$

Après intégration, en utilisant les conditions initiales ($h = 0$ et $\frac{dh}{dt} = 0$ à t_0), la dépendance entre la hauteur de liquide et le temps est donnée par la relation :

$$h^2 = \frac{\sigma_{LV}.R.\cos(\theta)}{2\eta}.t$$

Le régime purement visqueux a pour principale caractéristique la linéarité entre le carré de la hauteur de liquide et le temps (cf. Figure 25).

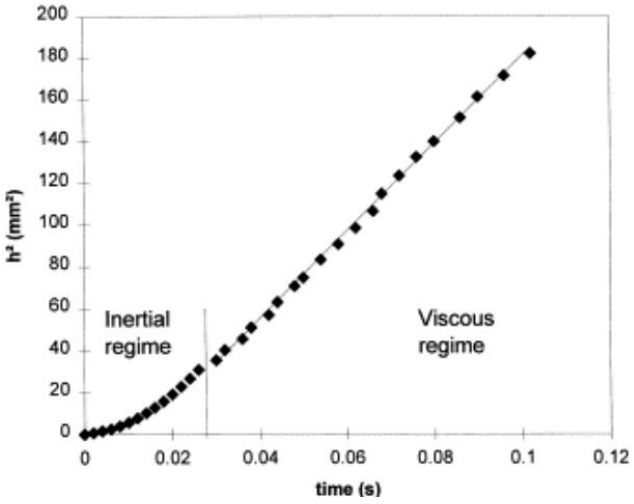


Figure 25. Linéarité de la fonction h²(t) dans le régime visqueux de montée capillaire, [83]

Le temps t_2 caractéristique de la transition entre le régime visco-inertiel et le régime purement visqueux est défini par la relation :

$$t_2 = \frac{16{,}921}{c}$$

II.C.3.b.iv. Régime visco-gravitationnel

Pour des hauteurs de liquide supérieures à $0{,}1.h_j$ [81], il est nécessaire de prendre en compte le poids de la colonne de liquide par l'intermédiaire des forces de pesanteur. Ce régime est donc défini par la coexistence de trois forces : les forces visqueuses, les forces capillaires et les forces de gravité.

L'équation de Lucas-Washburn s'écrit donc :

$$\frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{R} = \rho_{liq}.g.h + \frac{8.\eta.h.\dot{h}}{R^2}$$

Fries et Dryer ont trouvé une solution analytique afin de résoudre cette équation différentielle. La solution est de la forme :

$$h(t) = \frac{a}{b}\left[1 + W\left(-e^{-1-\frac{b^2}{a}t}\right)\right]$$

Avec $a = \frac{\sigma_{LV}.R.\cos(\theta)}{4\eta}$ et $b = \frac{\rho.g.R^2}{8\eta}$ et W est défini comme la fonction de Lambert :

$$W(x) \approx -1 + \frac{\sqrt{2+2ex}}{1 + \frac{4{,}13501\sqrt{2+2ex}}{12{,}7036 + \sqrt{2+2ex}}}$$

Où e est le nombre d'Euler.

Ce régime visco-gravitationnel est ensuite établi jusqu'à la stabilisation du liquide à la hauteur de Jurin, h_j.

Cette partie a permis de décrire les différents modèles utilisés pour la compréhension des phénomènes d'imbibition. Cependant, ces derniers, basés sur l'ascension capillaire au sein d'un tube sont généralement trop simples pour expliquer les phénomènes d'imprégnation de matériaux poreux, souvent plus complexes.

II.D. Imprégnation capillaire de matériaux poreux

Ce paragraphe propose de détailler les évolutions de ces lois fondamentales afin de rendre compte au plus près du comportement du liquide au sein de matériaux tels que les matériaux composites fibreux ou les empilements compacts de poudres. Les dispositifs expérimentaux utilisés afin de quantifier le suivi de hauteur ou de masse de liquide seront également évoqués dans cette partie.

De nombreux auteurs ont étudié l'imprégnation de liquide au sein d'empilement de poudres ou de sable. Du fait des petites tailles de pores dans ces systèmes (correspondant à des hauteurs de Jurin h_j très importantes), ces derniers utilisent principalement l'équation de Washburn en régime visqueux afin de comprendre le phénomène d'imbibition capillaire. Ce modèle est basé sur la linéarité entre le carré de l'évolution de la masse ou de la hauteur de liquide en fonction du temps.

En 1982, White [85] a ainsi adapté la loi de Laplace reliant la différence de pression ΔP au rayon de pore en introduisant un rayon effectif r_{eff} directement caractéristique de la porosité de l'échantillon et des caractéristiques de la poudre :

$$r_{eff} = \frac{2(1-\varepsilon)}{\varepsilon.\rho.S_p}$$

Où ε est la porosité du compact de poudre, ρ est la masse volumique de la poudre et S_p est la surface spécifique de la poudre.

En 1987, Ayala [86] étudie l'effet de tensio-actifs en réalisant dans un premier temps des imprégnations de fluides organiques, le toluène et le propanol et dans un second temps l'imprégnation de ces mêmes fluides en ajoutant des tensio-actifs. Ces essais sont réalisés dans des empilements de poudre de noir de carbone de distributions de taille de pores différentes. Ayala utilise pour son analyse le rayon effectif établi par White afin de calculer la différence de pression. Il introduit également un facteur k caractérisant la tortuosité du milieu poreux granulaire dans l'équation de Washburn en régime visqueux :

$$h^2 = \frac{\sigma.r.\cos(\theta).t}{k^2.2\eta}$$

Gallet [87], Dang-Vu et Hupka [88] ont également utilisé l'ascension capillaire de liquide au sein de compacts de poudre. L'objectif de ces travaux résidait dans la détermination d'angle de mouillage de liquide partiellement mouillant.

Gallet a, par exemple, étudié la mouillabilité de l'eau dans des compacts réalisés à partir de carbonate de calcium. L'étude s'appuie expérimentalement sur le suivi de masse de liquide et par le traitement des données via la loi de Washburn modifiée :

$$\frac{m^2}{t} = C_W \frac{\rho^2.\sigma.\cos(\theta)}{\eta}$$

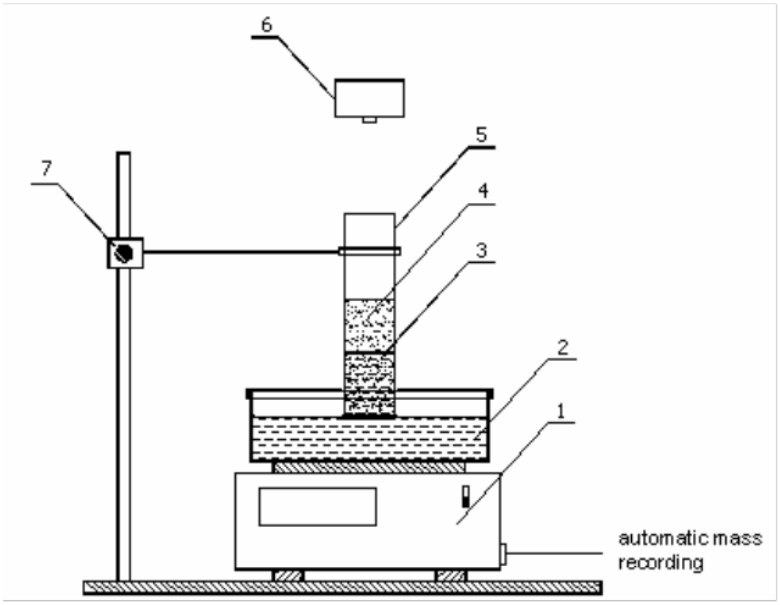
Où C_w est un paramètre caractéristique de l'empilement de la poudre dans le tube dans lequel est réalisé l'imprégnation :

$$C_W = \frac{\varepsilon^4}{(1-\varepsilon)}.\frac{d_p.S^2}{3.h_k}$$

Où ε est la porosité du compact, d_p est le diamètre moyen des particules, S est la section du tube et h_k est la constante de Kozeny environ égale à 5.

Une première imprégnation est alors réalisée avec un fluide complètement mouillant, l'hexane, pour lequel $\cos(\theta) = 1$. En connaissant les propriétés du fluide (ρ, σ_{LV}, η), la détermination de la pente de la courbe *m²=f(t)* permet ainsi de déduire la constante C_w caractéristique de l'empilement. Une seconde imprégnation peut ainsi être effectuée sur un échantillon possédant le même empilement (C_w considéré comme constant) avec un fluide partiellement mouillant, ici l'eau, afin de déduire l'angle de mouillage à l'aide de la pente *m²/t*. La difficulté réside ici à reproduire le même empilement de poudre sur les deux échantillons.

Dang-Vu et Hupka ont également utilisé une méthode par suivi de prise de masse (cf. Figure 26) afin de quantifier les angles de mouillage de l'eau, de l'éthanol et de différents alcanes sur des empilements à base de $SiO_2/Na_2O/CaO$. Une première imprégnation a été réalisée avec un fluide modèle complètement mouillant, le toluène.



Laboratory set-up used for measurements: 1-electronic balance, 2-covered container with wetting liquid, 3-liquid front, 4-particle bed, 5-column, 6-camera, 7-micrometric screw

Figure 26. Montage expérimental utilisé pour la montée capillaire de liquide au sein d'un compact de poudre,[88]

Des travaux de compréhension concernant l'ascension capillaire de liquide au sein de matériaux fibreux ont également été réalisés au cours de ces dernières années. Des essais sur fil ont notamment été étudiés.

En 1992, Hsieh et Yu [89], [90] ont travaillé sur le suivi de masse d'eau déionisée et d'hexadécane au sein de fil et de texture à base de coton. Ils ont détaillé les différents phénomènes entrant en jeu lors du suivi de masse (cf. Figure 27).

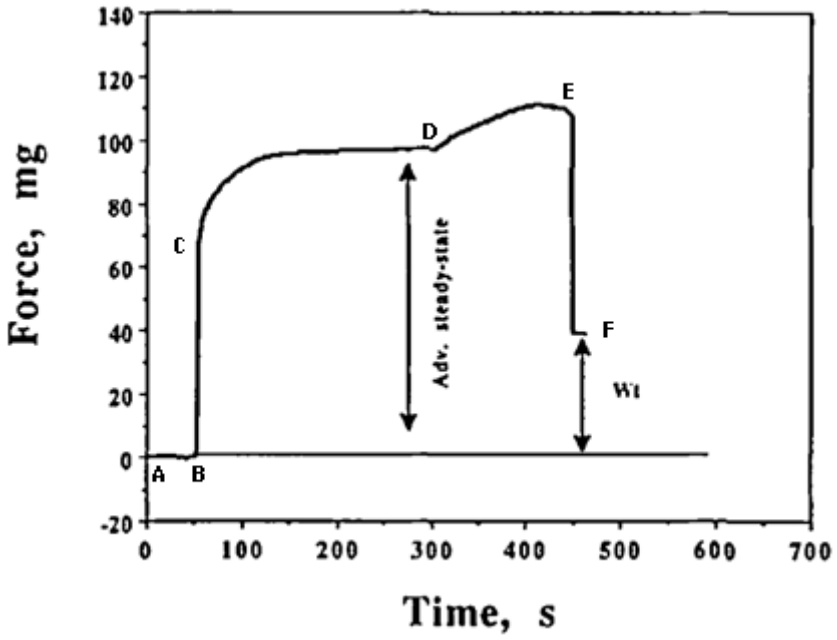


Figure 27. Les différentes phases de la montée capillaire [90]

Hsieh et Yu distinguent 5 phases au cours d'un essai de montée capillaire :

- ✓ A-B : Instabilité de la variation de masse due à la mise en contact entre l'échantillon et le liquide;
- ✓ B-C : Etablissement d'un ménisque extérieur sur la périphérie du bas de l'échantillon (équivalent à un « gain » de masse dû à une mise sous tension de la suspension) et prise de masse de liquide au sein du matériau poreux ;
- ✓ C-D : Montée capillaire du liquide au sein du matériau ;
- ✓ D-E : Phase de séparation entre l'échantillon et le liquide;
- ✓ E-F : Rupture du contact entre l'échantillon et le liquide.

La fin de l'essai permet ainsi de s'affranchir des effets parasites liés au ménisque extérieur et de connaître la masse W_t de liquide imprégnée dans l'échantillon.

La variation de force calculée entre le point D et le point F permet ainsi de déduire la force F associée à la présence du ménisque extérieur au cours de l'essai. En connaissant cette force, il est ainsi possible d'évaluer l'angle de mouillage du liquide sur l'échantillon par la relation :

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{F}{P.\sigma_{LV}}\right)$$

Où P est le périmètre de l'échantillon mouillé par le liquide.

Batch [91] a également réalisé le suivi massique d'un réseau de fibres de verre avec des fluides tels que le DiOctylPhtalate (DOP), des résines époxy et époxy vinyl ester (cf. Figure 28).

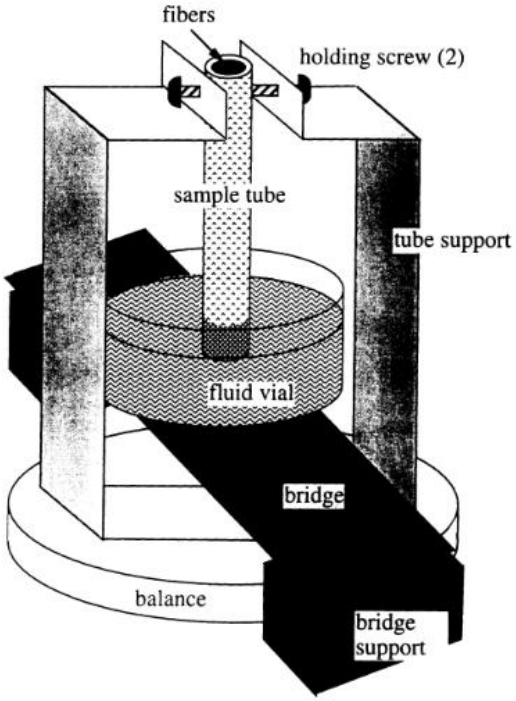


Figure 28. Montage expérimental utilisé par Batch pour la montée capillaire sur fibres de verre, [91]

Ces fibres de verre sont insérées dans un tube et la fraction volumique de fibres dans le tube est calculée par la relation :

$$V = \frac{m_{tot} - m_{tube}}{A.\rho.(L_{tube} + \delta)}$$

Où m_{tot} et m_{tube} représentent respectivement la masse totale du tube et des fibres et la masse du tube seul. A et L_{tube} représentent la section et la longueur du tube. ρ est la masse volumique des fibres de verre et δ est la longueur des fibres dépassant de chaque extrémité du tube (égale à 1,5mm).

La conversion entre la hauteur h et la prise de masse en liquide m_{liq} est donnée par la relation :

$$h = \frac{m_{liq}}{A.(1-V).\rho}$$

En 2000, Amico et Lekakou [92], [93] ont également travaillé sur l'imprégnation capillaire d'un faisceau de fibres de verre par des huiles silicones et des résines Epoxy. Ces derniers ont réalisé un couplage de suivi de masse et de hauteur sur leur dispositif expérimental en utilisant un microscope mobile et un réglet pour le suivi du front (cf. Figure 29).

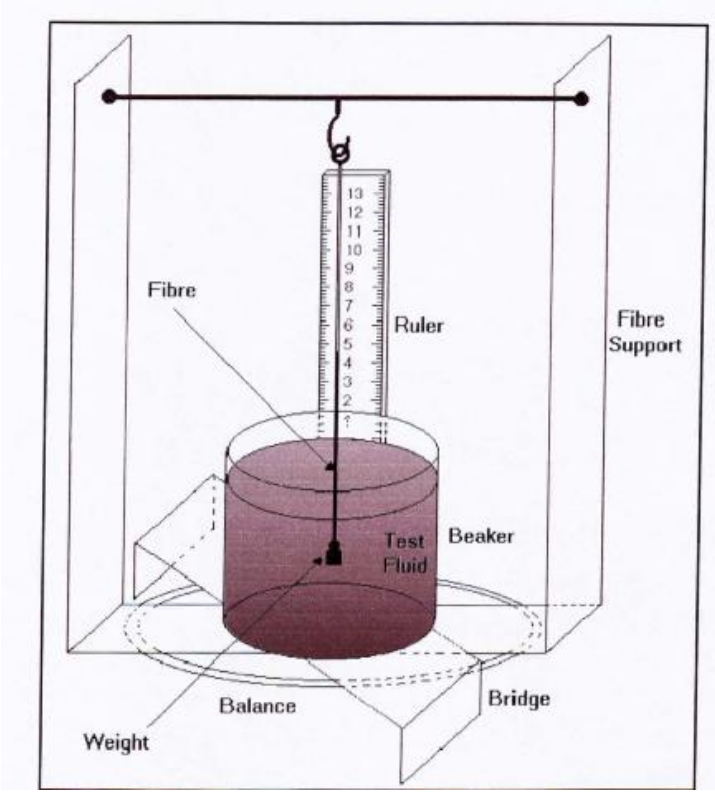


Figure 29. Montage utilisé par Amico et Lekakou pour le suivi de montée capillaire, [93]

La cinétique du front de liquide $\frac{dh}{dt}$ peut-être déterminée par la relation :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\kappa}{\eta.\varepsilon}\left(\frac{P_C - \rho.g.h}{h}\right) = \frac{\kappa.P_C}{\eta.\varepsilon}.\frac{1}{h} - \frac{\kappa.\rho.g}{\eta.\varepsilon} = a_h.\frac{1}{h} - b_h$$

La perméabilité κ et la pression capillaire P_C peuvent ainsi être déterminées en calculant la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe $\frac{dh}{dt} = f\left(\frac{1}{h}\right)$.

La même démarche est effectuée sur la cinétique de prise de masse où ces deux paramètres sont également déduits de la courbe $\frac{dm}{dt} = f\left(\frac{1}{m}\right)$.

Ces déterminations nécessitent néanmoins de connaitre la porosité ε de l'échantillon définie par :

$$\varepsilon = \frac{A - N.\pi.R_f^2}{A}$$

Où A est la section transverse du faisceau de fibres, N est le nombre de fibres constituant l'échantillon et R_f est le rayon d'une fibre.

De nombreux travaux ont également été effectués sur des tissus 2D ou 3D constitués de fibres textiles ou de fibres de verre. L'imprégnation de tissus de verre par des résines époxy a largement été étudiée au cours de ces dernières années afin de comprendre les raisons de la formation de vides au cours du procédé RTM (Resin Transfer Moulding) permettant l'élaboration de composites à matrice organique.

La difficulté de ces études provient du fait que ces matériaux d'étude sont souvent hétérogènes en terme de porosité car très liés au tissage. La complexité des phénomènes est aussi accentuée par la présence d'une double échelle de porosité :

- ✓ Une porosité microscopique au sein des fils, présente entre les fibres ;
- ✓ Une porosité macroscopique entre les fils.

Sénécot [94] et Ben Abdelwahed [95] ont travaillé sur l'imprégnation de fluides modèles sur des plis de verre. Les fluides utilisés pour ces travaux sont des huiles silicones et des alcanes tels que l'hexane ou l'octane.

Ces travaux ont consisté à suivre la hauteur de liquide au cours de l'imprégnation à l'aide d'une caméra et d'un réglet. Sénécot a notamment utilisé une bande de tissu de verre mise sous tension par l'utilisation d'une masse servant de contrepoids (cf. Figure 30 et Figure 31).

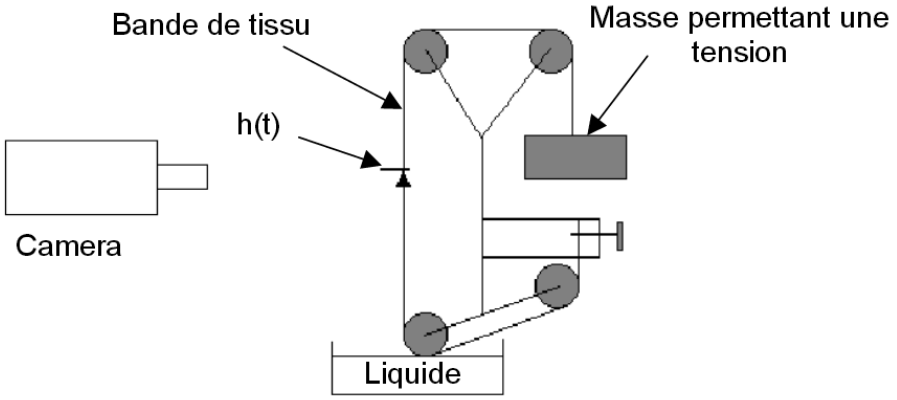


Figure 30. Montage expérimental utilisé par Sénécot pour l'imprégnation de tissu de verre (1), [94]

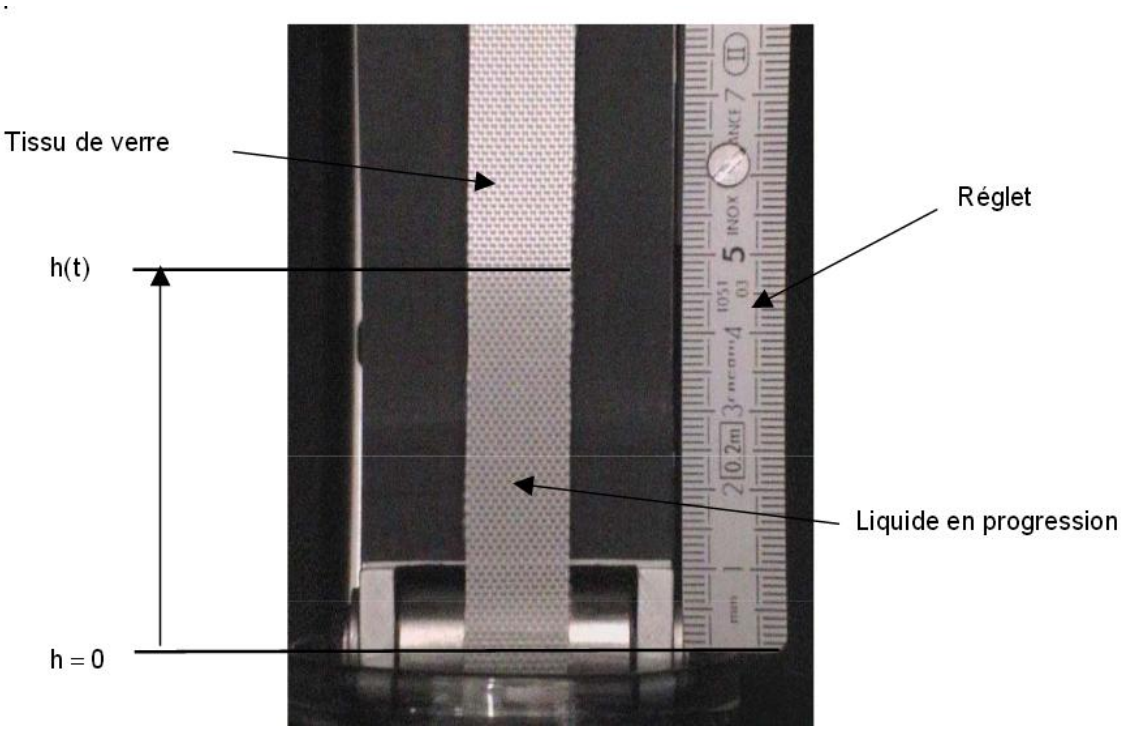


Figure 31. Montage expérimental utilisé par Sénécot pour l'imprégnation de tissu de verre (2), [94]

Benltoufa [96] a quant à lui étudié l'imprégnation d'eau distillée dans un jersey (tissu de coton) en réalisant un suivi du front $h(t)$ (cf. Figure 32)

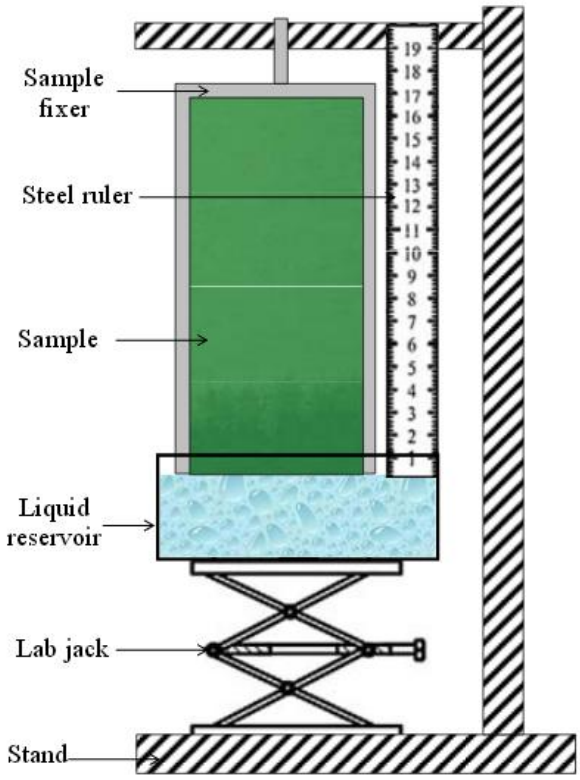


Figure 32. Montage utilisé par Benltoufa pour l'imprégnation de jersey de coton [96]

Ces trois études (Sénécot, Ben AbdelWaled et Benltoufa) sont basées sur l'équation de Washburn :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{R^2}{8.\eta.h}.\left(\frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{R} - \rho.g.h\right)$$

Dans ces travaux, la démarche adoptée a consisté à découpler les imprégnations de liquide entre les macro- et les microporosités. Une adaptation du rayon capillaire R intégré dans l'équation précédente a été effectuée afin de prendre en considération la géométrie des macro- et micropores présents dans ses matériaux poreux.

Au niveau des macroporosités présentes entre les fils, l'imprégnation a été assimilée à un écoulement de liquide entre deux plaques parallèles séparées d'une distance e_s (cf. Figure 33) :

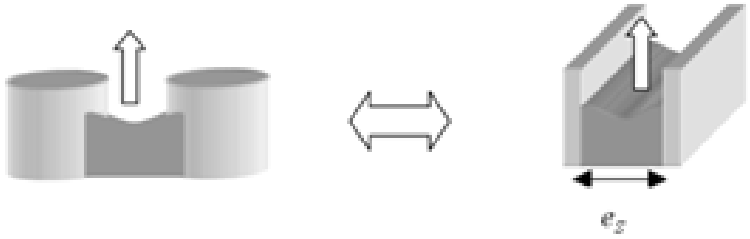


Figure 33. Représentation schématique de l'imprégnation dans les macropores, [94]

La cinétique d'imprégnation dans les macropores s'exprime selon la relation :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{(e_s / \tau)^2}{12.\eta.h}.\left(\frac{2.\sigma.\cos(\theta)}{e_s} - \rho.g.h\right)$$

Où τ désigne la tortuosité.

Au sein des micropores présents dans un fil, un rayon capillaire équivalent est obtenu par considération géométrique d'un arrangement triangulaire ou carré des pores présents entre les fibres de rayon *r* (cf. Figure 34) :

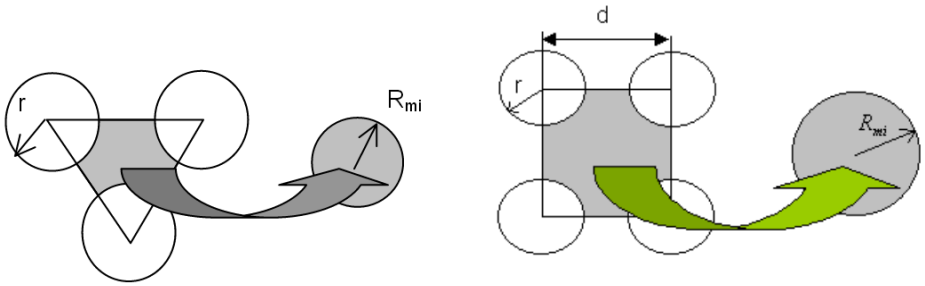


Figure 34. Représentation schématique d'un rayon capillaire équivalent associé aux micropores, [94]

Le rayon capillaire équivalent R_{mi} a pour expression :

$$R_{mi} = \frac{1}{\sqrt{2}}.r.\sqrt{\frac{\varepsilon_{mi}}{1-\varepsilon_{mi}}}$$, pour un arrangement triangulaire

$$R_{mi} = r.\sqrt{\frac{\varepsilon_{mi}}{1-\varepsilon_{mi}}}$$, pour un arrangement carré

Où ε_{mi} est la porosité du fil.

La cinétique d'imprégnation au sein du fil est ainsi calculée par la relation :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{(r_{mi} / \tau)^2}{8.\eta.h}.\left(\frac{2.\sigma_{LV.}\cos(\theta)}{r_{mi}} - \rho.g.h\right)$$

Fanaei [97] et Lebel [98] ont également étudié l'imprégnation de liquide dans des tissus de verre. L'originalité de cette étude réside dans le dispositif expérimental utilisé. Les travaux ont couplé le suivi de masse et le suivi du front de liquide en intégrant dans ce dernier un pigment fluorescent (la fluorescéine) permettant une meilleure détection du front sous lumière ultraviolette (cf. Figure 35). Les liquides utilisés pour cette étude sont l'hexadécane, des résines époxy et vinyl ester. L'accent a également été mis sur la différence de perméabilité du renfort fibreux en fonction du sens d'imprégnation, en sens chaine ou en sens trame défini par le tissage du matériau.

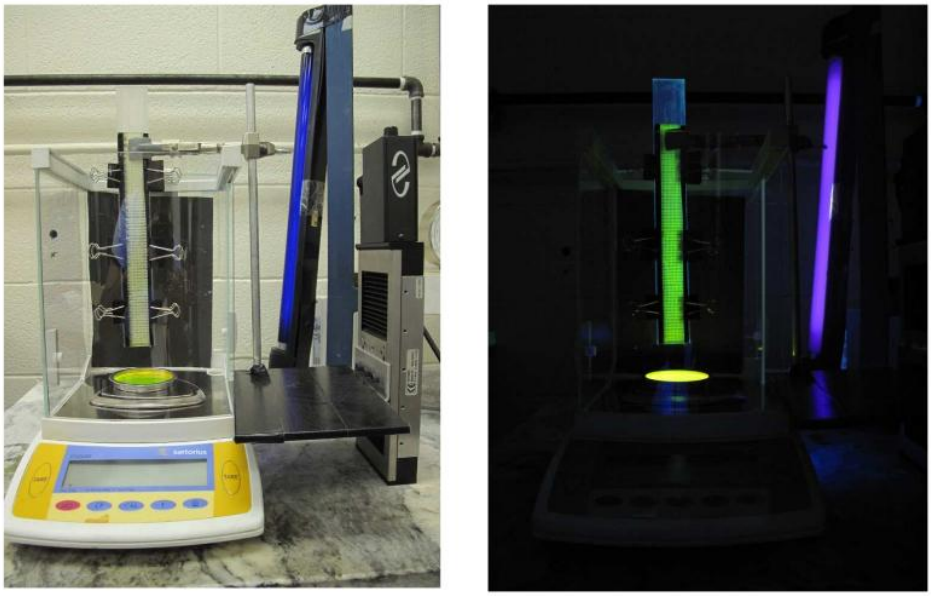


Figure 35. Montage utilisé par Fanaei et Lebel pour l'imprégnation de tissu de verre, [97] et [98]

Les porosités présentes au sein du tissu de verre sont modélisées dans cette étude par un réseau de tubes capillaires cylindriques, parallèles et tortueux (de tortuosité τ) (cf. Figure 36).



Figure 36. Représentation schématique des canaux de porosités dans un tissu de verre, [97]

Ces capillaires sont assimilés à des tubes droits de diamètre équivalent, appelé diamètre hydraulique, D_h. Par définition, le diamètre hydraulique est le rapport entre la section du tube imprégnée par le liquide A sur le périmètre mouillé par le liquide P.

$$D_h = \frac{4.A}{P}$$

Un diamètre hydraulique équivalent est ainsi obtenu pour les macropores et pour les micropores.

Les évolutions du front de liquide et du suivi de masse peuvent ainsi être calculées par le modèle de Washburn modifié en négligeant les forces de gravité :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{D_h^2.\rho.g}{32.\eta.\tau^2}.\left(\frac{h_j}{h}\right)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\rho^3.\left(A.(1-V_f).s.\tau\right)^2.D_h^2.g}{32.\eta.\tau^2}.\left(\frac{h_j}{m}\right)$$

Où A est la section imprégnée, V_f est le volume de fibres, s est la saturation comprise entre 0 et 1 et h_j est la hauteur de Jurin.

Quelques travaux ont porté sur l'imprégnation de fluide modèle au sein de matériaux céramiques se rapprochant du matériau d'étude de cette thèse. A la fin des années 90, Einset a étudié la montée capillaire de solvants dans le matériau Silcomp développé par GE [99], [100]. Ce dernier est constitué de particules de SiC et de C mélangées au sein d'une résine époxy qui est ensuite pyrolysée à 550°C. Les liquides utilisés pour ces travaux sont l'acétone, le cyclohexanone, le toluène et le méthanol. L'étude sur la montée capillaire a été couplée à des essais de porosimétrie mercure afin de déterminer la distribution de taille de pores des échantillons.

L'étude est basée sur le traitement des courbes par le régime purement visqueux de Washburn ou le carré de la hauteur de liquide h est proportionnel au temps t :

$$\frac{h^2}{t} = K$$

Avec K égal à :

$$K = \frac{\sigma_{LV}.d.\cos(\theta)}{4.\eta}$$

Einset s'appuie sur les travaux de Dullien [101], [102] basés sur l'imprégnation de compact de sable par des fluides. Ces derniers mettent en avant l'établissement d'un diamètre effectif, d_{eff} calculé à partir d'un modèle de pores en séries de diamètres différents (cf. Figure 37).

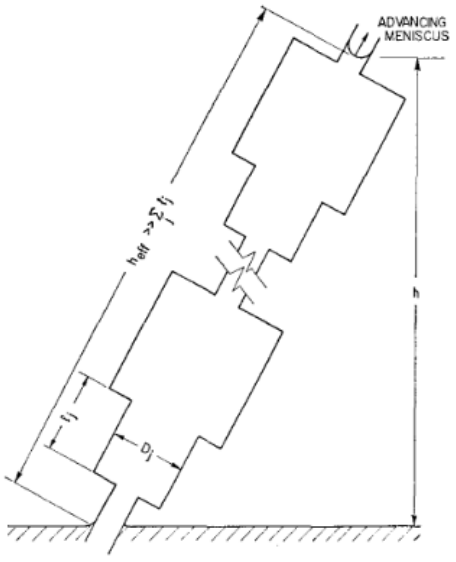


Figure 37. Représentation d'un motif de pores en série de diamètres différents, [101]

Ce diamètre effectif d_{eff} se calcule par la relation de Dullien :

$$d_{ell} = \frac{1}{3}\left(\sum_k d_k\right)^2 \left[\sum_k d_k \sum_j \left(d_k / d_j\right)^3\right]^{-1}$$

Einset adapte cette relation au matériau Silcomp en déterminant un diamètre effectif à partir d'un modèle à deux tailles de pores, définies comme les diamètres de col d_{col} et de cœur d_{coeur} (cf. Figure 38).

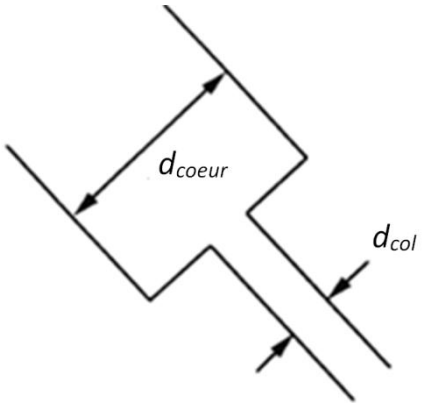


Figure 38. Modèle à deux tailles de pores utilisé par Einset, [100]

De façon pratique, Einset détermine :

- d_{eff} à partir des pentes obtenues lors des imprégnations de solvants modèles en s'appuyant sur l'équation :

$$\left(\frac{h^2}{t} = \frac{\sigma_{LV}.d_{eff}.\cos(\theta)}{4.\eta}\right);$$

- d_{col} est déterminé à partir des résultats de porosimétrie mercure comme étant le diamètre médian de pore du matériau. Ce dernier est défini comme le diamètre pour lequel 50% du volume poreux total a été comblé par le mercure ;

- d_{coeur} est déduit de la relation de Dullien en connaissant les deux autres diamètres.

Plus récemment, Kumar [103] a étudié l'imprégnation de préformes C/C par l'acétone, l'éthanol, le cyclohexane et le cyclohexanone. Des essais de porosimétrie mercure ont également été effectués dans ces travaux.

La première partie des travaux a consisté à réaliser des essais de perméabilité à l'eau sur ces préformes. Pour cela, les échantillons ont été fixés dans un tube en verre de section carrée de grandes dimensions en s'assurant de l'étanchéité entre le tube et l'échantillon (cf. Figure 39). L'objectif ici est de maintenir une quantité d'eau constante au-dessus de l'échantillon (colonne de 1m de hauteur) et de déterminer le volume de liquide récupéré sous l'échantillon à intervalle de temps régulier (2minutes). Après l'obtention d'un état stationnaire et la saturation du matériau, il est possible de calculer une perméabilité κ et un diamètre de pore d par la relation :

$$d = \sqrt{\frac{32.\kappa}{\varepsilon}}$$

Où ε est la porosité du matériau.

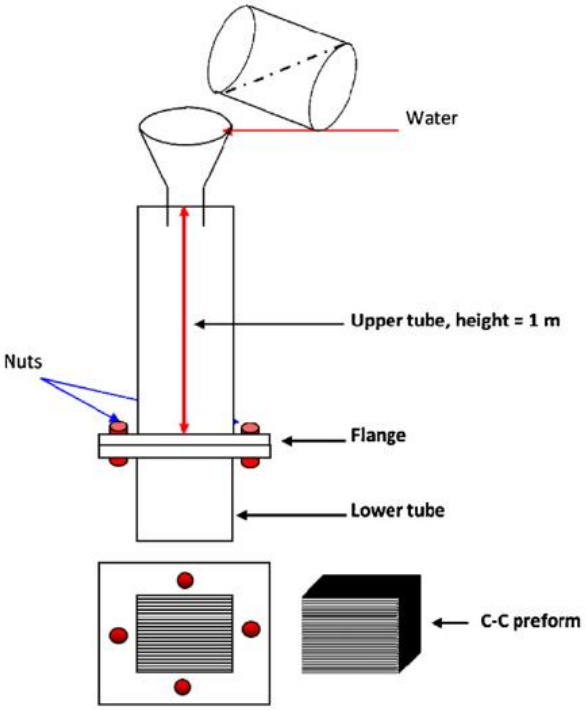


Figure 39. Essai de perméabilité à l'eau sur préforme C/C, selon Kumar [103]

Kumar [103] utilise également une équation de Washburn modifiée pour l'imprégnation de fluides modèles en utilisant deux tailles de pores caractéristiques représentatifs des pores de taille restreinte au sein des fils et ceux plus larges au sein de la matrice en carbone (cf. Figure 40).

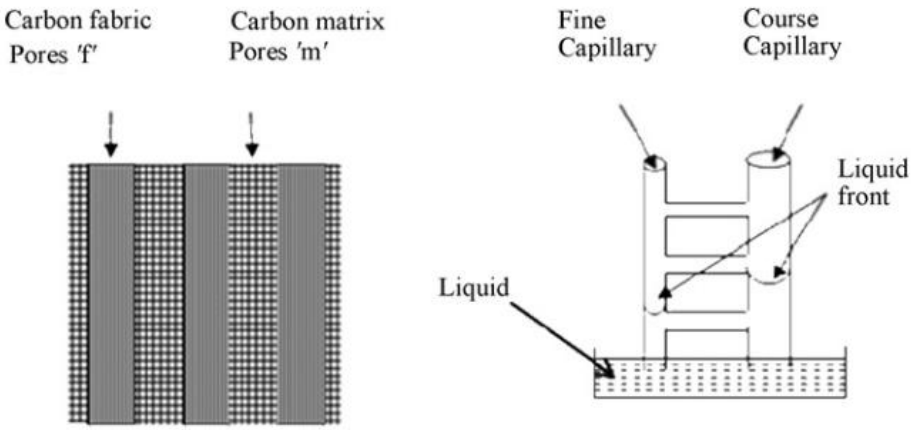


Figure 40. Représentation schématique de la double échelle de porosité dans les préformes C/C, [103]

Kumar explique qu'aux temps courts, la cinétique d'imprégnation du liquide au sein des pores de la matrice est plus importante en raison d'une résistance visqueuse beaucoup plus

importante dans les pores de petites tailles présents au sein des fils. Sur des temps longs d'imprégnation, où les forces de gravité doivent être considérées, la hauteur maximum d'équilibre du liquide est corrélée à la taille de pores les plus grands présents dans la matrice. A partir de ces observations, il déduit une équation de Washburn modifiée à deux tailles de pores r_1 et r_2 avec $r_1 > r_2$ où r_2 contrôle la résistance visqueuse du fluide aux temps courts et r_1 gère la hauteur du front du liquide aux temps longs.

$$\frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{r_1} = \frac{8.\eta.h}{r_2^2}\frac{dh}{dt} + \rho.g.h$$

Aux temps longs, où le liquide atteint sa hauteur d'équilibre h_j (et $\frac{dh}{dt} = 0$), l'équation devient :

$$\rho.g.h_j = \frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{r_1}$$

D'où :

$$r_1 = \frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{\rho.g.h_j}$$

Il est ainsi possible de déduire r_1 à partir de la hauteur de liquide obtenue à la fin de l'essai d'imprégnation avec un fluide complètement mouillant.

r_2 résulte quant à lui de la combinaison des résistances visqueuses aux temps courts et doit être représentatif de l'ensemble des pores présents dans le matériau poreux. Il est défini comme étant le diamètre médian obtenu par porosimétrie mercure.

Cette partie a permis de voir qu'un nombre conséquent d'études a été réalisé sur l'imprégnation de fluides modèles dans des matériaux poreux des plus simples (milieu granulaire homogène) aux plus complexes tels que des textures fibreuses 2D voire 3D. Ces études passent par une fine définition du matériau étudié à travers une valeur de perméabilité ou d'un diamètre de pore représentatif de l'architecture poreuse. L'application de ces modèles passe également par connaissance précise des propriétés des liquides imprégnés à travers sa tension de surface, sa viscosité et sa mouillabilité vis-à-vis de l'échantillon.

Le paragraphe suivant propose de faire une synthèse de la littérature disponible sur les propriétés physiques du silicium liquide dans la perspective de pouvoir modéliser l'imprégnation de ce liquide au cours de l'étude.

III Les propriétés du silicium liquide

Le silicium est classé dans la catégorie des éléments métalloïdes du fait de sa structure électronique ([Ne]$3s^2 3p^2$). Il appartient au groupe des semi-conducteurs. A l'état solide, il se présente sous forme cristalline cubique de type diamant. Son point de fusion dépend de sa pureté mais est

proche de 1414°C, son enthalpie de fusion étant de 47kJ/mol. La masse volumique du silicium solide est de l'ordre de 2,33g/cm^3 et augmente à 2,52g/cm^3 lors de son passage à l'état liquide. Il fait ainsi partie, comme par exemple le bismuth, le germanium ou le gallium, des éléments pour lesquels la solidification se traduit par une augmentation du volume [104].

III.A.Les propriétés physiques du silicium liquide

III.A.1. *Evolution de la masse volumique du silicium liquide*

De nombreux auteurs ont évalué la variation de densité du silicium liquide en fonction de la température. Les techniques utilisées pour ces essais sont généralement basées sur la méthode de la goutte pendante (Sessile Drop Method ou SDM) ou sur des dispositifs permettant la lévitation de la goutte en fusion par forces électrostatiques ou électromagnétiques (ElectroStatic Levitator ou ElectroMagnetic Levitator ELS/EMS) (cf. Figure 41).

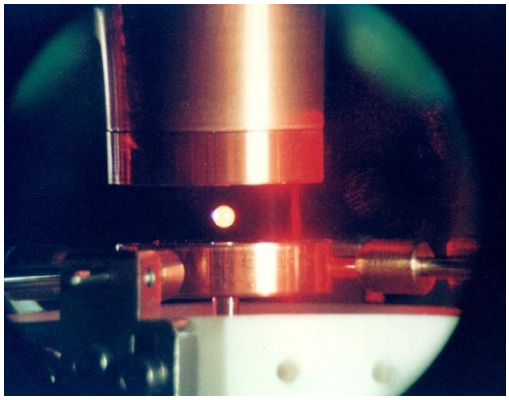


Figure 41. Dispositif ESL utilisé par la société Loral

Les évolutions de la masse volumique du silicium liquide en fonction de la température sont présentées sur la Figure 42 [105], [106], [107], [108], [109], [110], [111].

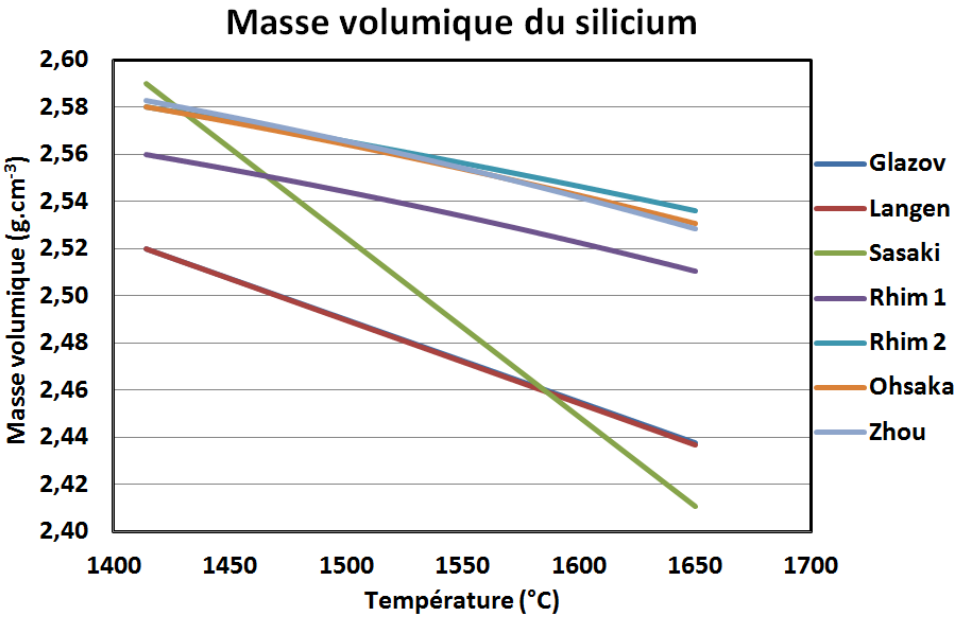


Figure 42. Evolution de la masse volumique du silicium en fonction de la température

III.A.2. ***Evolution de la tension de surface du silicium liquide***

Les résultats obtenus dans la littérature sur l'évolution de la tension de surface du silicium liquide sont présentés sur la Figure 43 [112], [113], [114], [115], [116], [117], [111], [118], [119], [120], [109], [108].

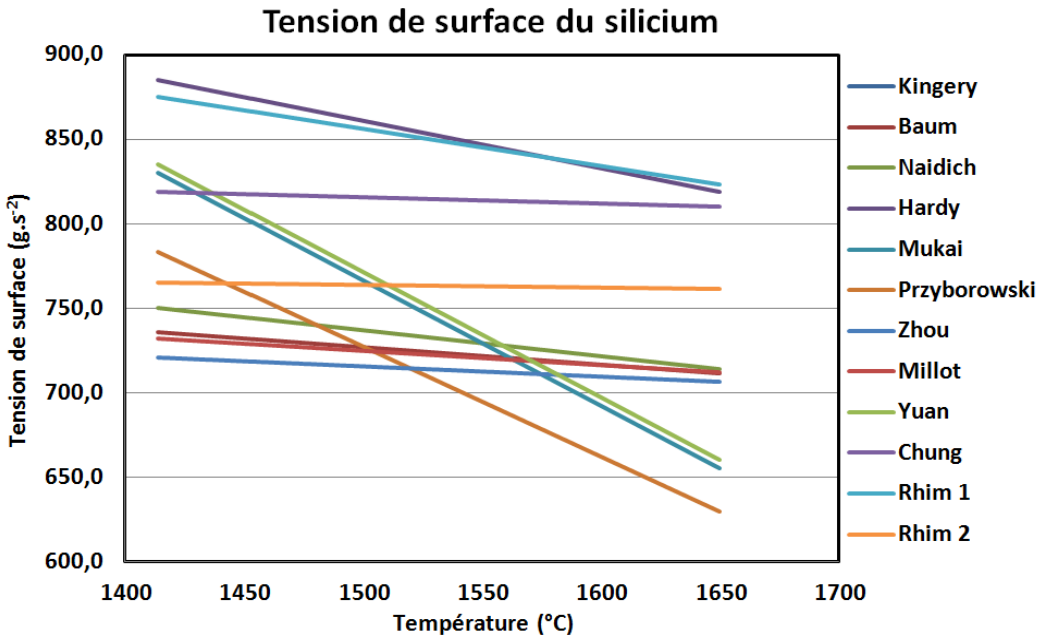


Figure 43. Evolution de la tension de surface du silicium en fonction de la température

III.A.3. ***Evolution de la viscosité en fonction de la température***

La Figure 44 présente les résultats obtenus sur l'évolution de la viscosité dynamique du silicium liquide en fonction de la température [109], [111], [121].

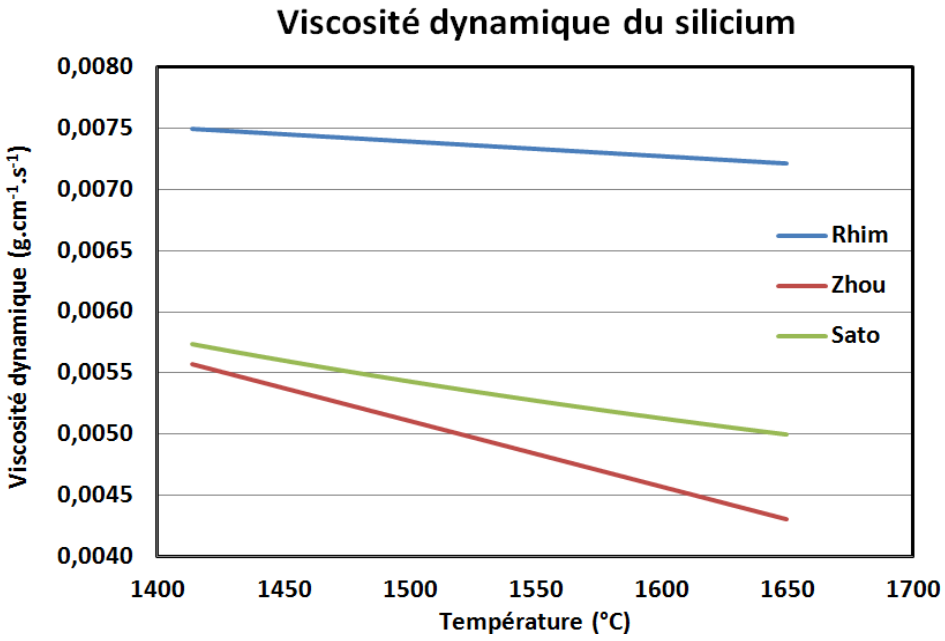


Figure 44. Evolution de la viscosité dynamique du silicium en fonction de la température

III.B.Mouillage et réactivité du silicium liquide

III.B.1. ***Mouillage du silicium liquide***

La mouillabilité du silicium liquide sur des substrats tels que le carbone ou le carbure de silicium est une donnée fondamentale pour la compréhension des phénomènes associés à la montée capillaire au sein des composites à matrice céramique.

III.B.1.a. Mouillage du silicium liquide sur substrat SiC

Nikolopoulos [122] a étudié ce phénomène sur trois types de substrats possédant des microstructures différentes :

- ✓ Un substrat SiC-α dense obtenu par frittage ;
- ✓ Un substrat monocristallin en SiC-α ;
- ✓ Un dépôt en SiC-β obtenu par CVD sur un substrat en carbone.

La mouillabilité entre le silicium et le carbure de silicium est établie par mesure de l'angle de contact via la méthode de la goutte posée. L'expérience est menée sous atmosphère inerte d'argon.

Un angle de mouillage d'environ 38° a été déterminé sur substrats SiC-α près de la température de fusion du silicium. Un angle légèrement supérieur (42°) est observé sur substrat en SiC-β (cf. Figure 45). Un mouillage satisfaisant est donc obtenu pour les trois types de substrats utilisés.

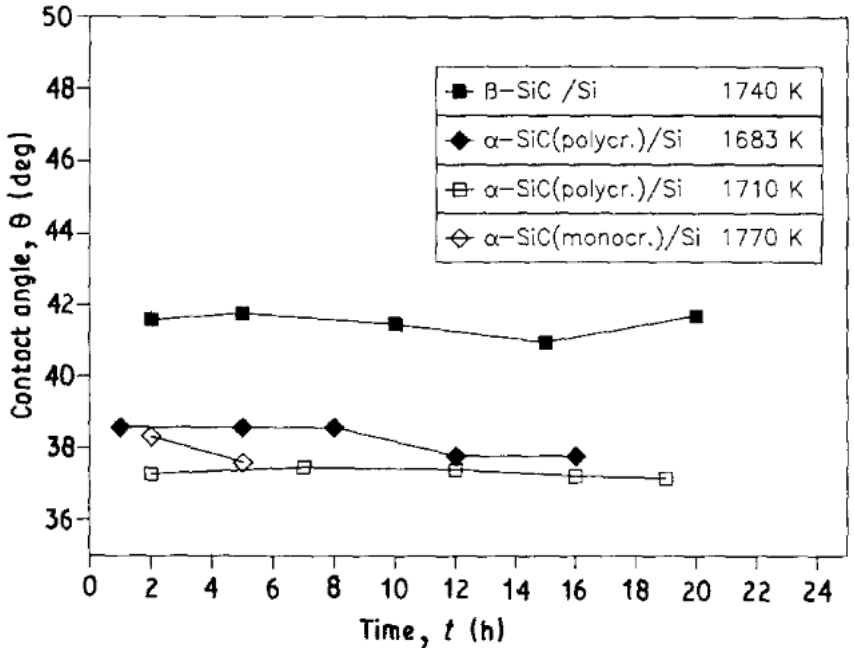


Figure 45. Angle de mouillage du silicium liquide sur différents substrats de SiC, [122]

Ce résultat est en accord avec la littérature présentée dans le Tableau 1.

Type de substrat	Température (K)	Angle de mouillage $\theta(°)$	Référence
SiC-α	1683-1770	38	Nikolopolos, [122]
	1750	40	Whalen et Anderson,[123]
	1750	36	Naidich, [124]
	1720	33-37	Yupko et Gnesin, [125]
	1703	38	Li et Hausner, [126]
SiC-β	1740	41,5	Nikolopoulos, [122]
	1693	8	Mukai et Yuan, [127]

Tableau 1. Angles de mouillage du silicium liquide sur substrats en carbure de silicium

III.B.1.b. Mouillage du silicium liquide sur substrat carbone

De nombreux auteurs ont étudié le mouillage du silicium liquide sur des substrats en carbone car il constitue une référence en matière de mouillage réactif. En effet, une couche de SiC se forme très rapidement à l'interface entre le silicium et le carbone entrainant une variation importante de l'angle de mouillage au cours de l'essai.

Plusieurs études ont été menées sur différents substrats de carbone. Li [128] et Whalen [123] ont observé le mouillage du silicium liquide sur du carbone vitreux. Li observe une décroissance de θ de 50 à 40° en 30 minutes tandis que Whalen décrit une diminution parabolique de l'angle de mouillage de 120 à 10° en une heure. Ces fortes variations sont attribuées par les auteurs à la formation de SiC au cours du mouillage.

Li a également mis en évidence l'importance de la rugosité des échantillons sur le mouillage en réalisant des essais de mouillage sur des substrats en graphite de rugosités de surface R_a différentes. Le meilleur mouillage est ainsi obtenu pour l'échantillon le plus rugueux (cf. Figure 46).

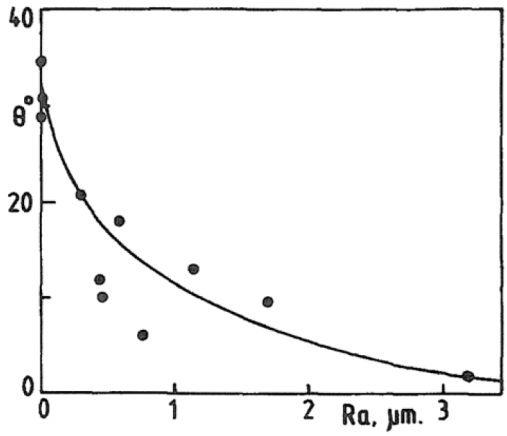


Figure 46. Evolution de l'angle de mouillage θ du silicium liquide sur substrats en graphite de rugosités R_a différentes

Dezellus et *al.*[129] ont réalisé des essais de mouillage sur substrats en carbone vitreux et sur pseudo mono-cristal de graphite sous vide. Des angles de mouillage de 146° et 120° ont été obtenus sur les premiers temps de l'essai. Ces valeurs tendent vers un angle d'équilibre de 35° sur les deux matériaux en fin d'essai, angle caractéristique du mouillage entre le silicium liquide et le carbure de silicium.

III.B.2. ***Réactivité du silicium liquide***

Afin de limiter l'étude sur la réactivité du silicium liquide dans la littérature, cette partie sera focalisée exclusivement sur le système Si/C/SiC.

Le diagramme de phase binaire Si-C est présenté sur la Figure 47.

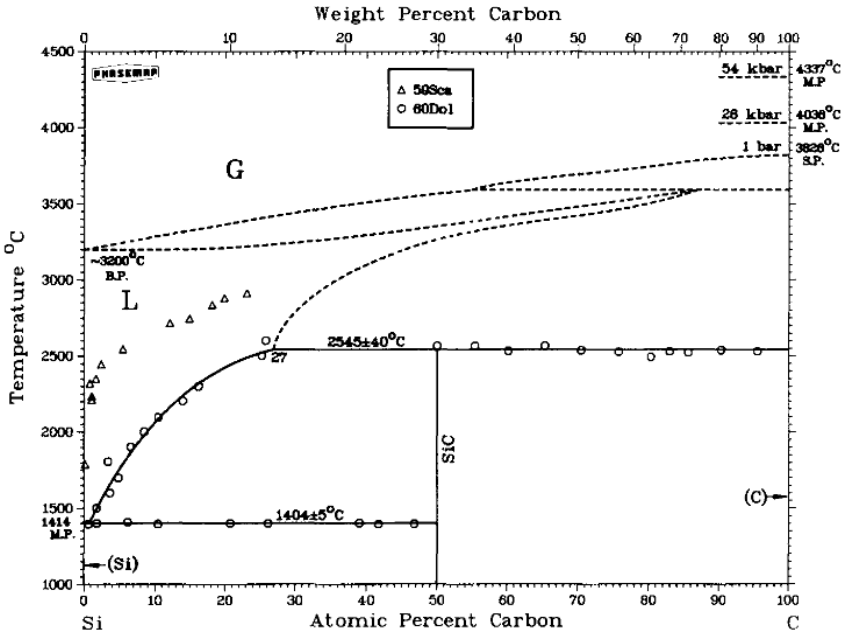


Figure 47. Diagramme de phases Si-C, [130]

Ce diagramme présente un seul composé défini à fusion non congruente, le carbure de silicium ou SiC. Ce dernier existe sous 7 formes allotropiques et plus de 25 polytypes. Les formes les plus rencontrées sont :

- ✓ Le carbure de silicium SiC-β ou 3C-SiC de structure cubique ;
- ✓ Le carbure de silicium SiC-α de structure hexagonale, dont les formes les plus répandues sont les formes 2H, 4H et 6H ;
- ✓ Le carbure de silicium 15R-SiC de structure rhomboédrique.

III.B.2.a. Réactivité du silicium liquide avec le SiC

D'après le diagramme de phases, le carbure de silicium est en équilibre avec le silicium liquide contenant une quantité variable de carbone en fonction de la température. Très peu de travaux dans la littérature se sont attardés sur l'interaction entre ces deux éléments. Yupko [131] a tout de même réalisé des essais mettant en avant l'interaction entre le silicium liquide et le carbure

de silicium. Il observe notamment une dissolution partielle du SiC avec l'apparition de piqures de corrosion. Le SiC est également corrodé, à 1600°C, par la présence de vapeurs de silicium.

Fitzer [132] étudie également la réactivité du SiC vis-à-vis du silicium liquide en utilisant des fibres de SiC produites à partir de polycarbosilane ou par CVD. Il observe après 5 minutes à 1600°C une dissolution et reprécipitation complète des fibres élaborées à partir du polycarbosilane. Le même résultat est obtenu pour les fibres réalisées par CVD avec une cinétique plus lente.

Plus récemment, Roger [133] a étudié la réactivité du silicium liquide sur des substrats de SiC-α frittés d'une part et sur des substrats de SiC revêtus d'une couche fine de SiC-β déposée par CVD. Sur ces deux matériaux d'étude, des phénomènes de dissolution/reprécipitation du SiC ont été observés avec la présence de gros cristaux facettés présents à la fin d'expérience. Ces processus semblent exacerbés par la présence de gradients thermiques engendrés notamment par le refroidissement local du silicium liquide par convection avec le flux d'argon utilisé pour ces essais.

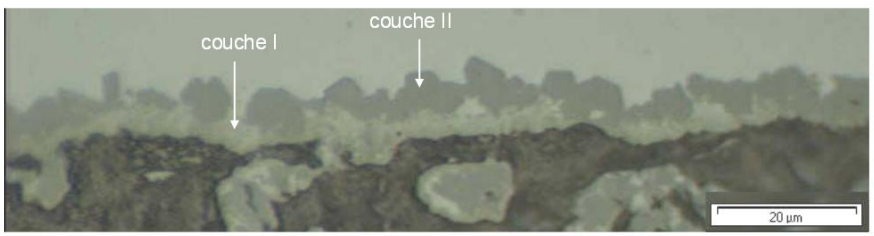
III.B.2.b. Réactivité du silicium liquide avec le carbone

La réaction chimique entre le silicium liquide et le carbone mène à la formation de SiC-β. Fitzer [134] a estimé l'enthalpie de formation du SiC à $\Delta H_{298}^{0} = 69/73 kJ.mol^{-1}$. Pampuch [135] quant à lui mesure une chaleur de réaction $Q_R = -115 kJ.mol^{-1}$. Cette réaction exothermique dépend fortement de la microstructure et de la densité relative du carbone [53], [49].

Deux mécanismes de réaction sont généralement proposés dans la littérature :

- ✓ Mécanisme n°1 : Le silicium liquide dissout le carbone et des cristaux de β-SiC précipitent à partir du silicium liquide sursaturé en C [43], [44], [135].
- ✓ Mécanisme n°2 : Ce mécanisme est décrit en deux étapes. Une première étape où le carbone est dissous instantanément dans le silicium liquide pour former des clusters de Si-C qui s'adsorbent à la surface du carbone. La seconde étape consiste en la croissance de SiC par germination hétérogène pour former une couche continue bidimensionnelle en SiC. Une croissance plus lente de cette couche est ensuite assurée par diffusion du C et du Si à travers cette dernière [132], [136], [128].

Israel [137] a également étudié les mécanismes de formation du SiC par l'intermédiaire d'essais de mouillage du silicium sur substrats poreux en carbone. Des expériences sur carbone vitreux et graphite ont été effectuées. Des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont permis de mettre en évidence la présence de plusieurs couches de compositions différentes à l'interface Si/C (cf. Figure 48).



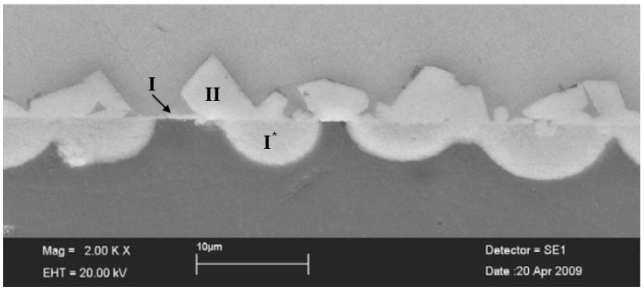


Figure 48. Observation de l'interface Si/C après essai en utilisant un substrat en carbone graphite (en haut) ou en carbone vitreux (en bas), [137]

Plusieurs étapes sont ainsi décrites pour expliquer les réactions à l'interface entre le silicium et le carbone. Dans un premier temps, une première couche de SiC équiaxe, appelée couche I, est générée par dissolution du C et précipitation (cf. Figure 49).

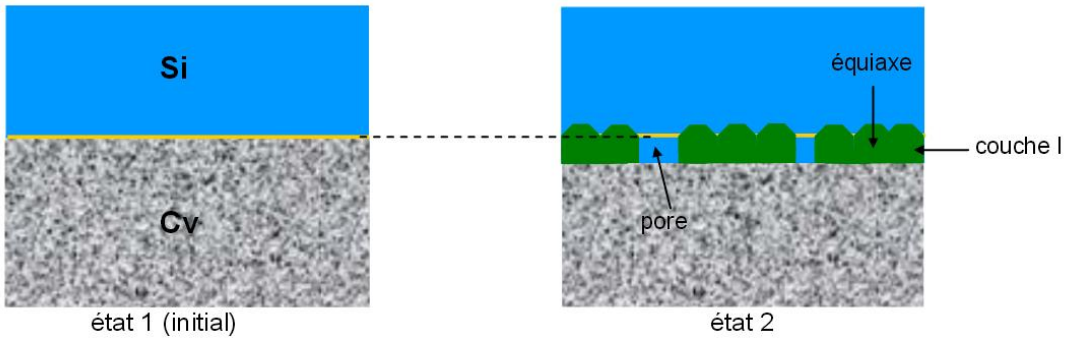


Figure 49. Réactivité Si/C, étape 1, [137]

Une seconde étape décrit la diffusion du silicium liquide à travers les pores existants dans la couche I jusqu'à la surface où une nouvelle dissolution de carbone a lieu générant des poches de liquide sous la couche I. Le carbone en solution diffuse alors vers l'extérieur de la couche I et réagit avec le silicium pour former de gros cristaux facettés de SiC (couche II). La coalescence des poches de liquides sous la couche I génère une nouvelle couche, appelée couche I*, riche en silicium libre (cf. Figure 50).

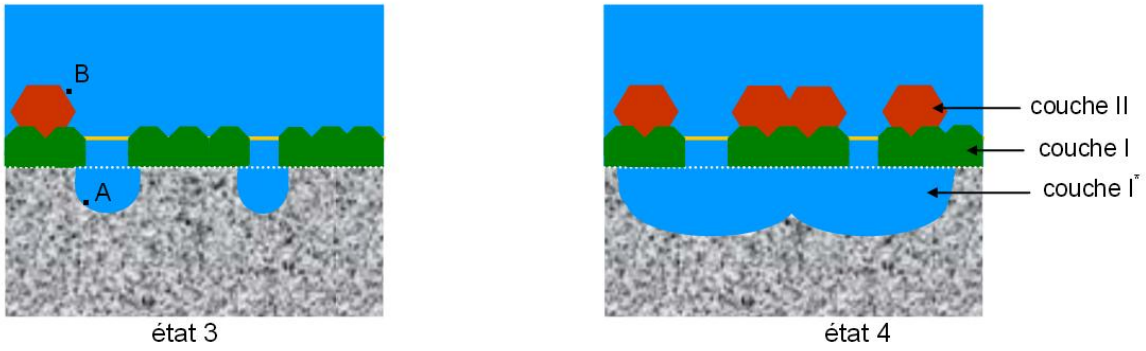


Figure 50. Réactivité Si/C, étape 2, [137]

Ce même mécanisme a lieu jusqu'à obtention d'une couche II continue de SiC (cf. Figure 51).

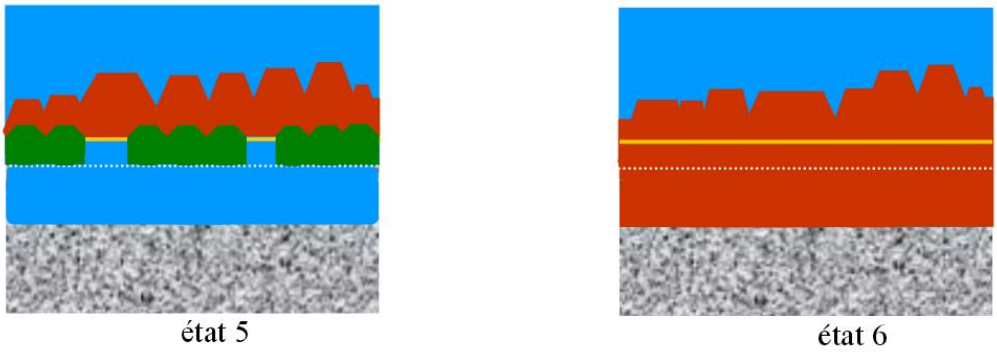


Figure 51. Réactivité Si/C, étape 3, [137]

Tous ces mécanismes mettent en jeu la solubilité du carbone au sein du silicium liquide. Les valeurs obtenues par différents auteurs sont regroupées dans le Tableau 2.

Référence	Température (°C)	Solubilité ($\%_{at.}$ C)
Scace, [138]	1430	5.10^{-3}
Scace, [138]	1700	7.10^{-2}
Yanaba, [139]	1450	$7{,}9.10^{-3}$
Durand, [140]	1414	$2{,}61.10^{-2}$

Tableau 2. Solubilité du carbone dans le silicium liquide

La solubilité du carbone dans le silicium est très faible mais sa diffusion dans ce liquide est très rapide. Pampuch [135] détermine l'évolution du coefficient de diffusion D en fonction de la température par la relation :

$$D = 0{,}755 \times 10^{-3} \exp(-Q / RT)$$

Avec $Q = 38{,}3 kJ.mol^{-1}$ et $R = 8{,}31 J.K^{-1}.mol^{-1}$

IV Etude de la montée capillaire du silicium liquide

Ce paragraphe a pour objectif de présenter les travaux associés à la compréhension de la montée capillaire du silicium liquide dans des matériaux poreux carbonés ou en carbure de silicium.

Des études purement théoriques ont été publiées quant à la compréhension de ce phénomène [141], [142], [143], [144]. Afin de limiter la synthèse, cette partie sera focalisée sur les travaux couplant une approche théorique à une partie expérimentale de suivi du front de silicium liquide.

En 1997, Einset [99] fut un des premiers à réaliser une étude de la progression capillaire du silicium liquide au sein de préformes poreuses en carbone. Pour cela, il utilise trois thermocouples positionnés à 0,2cm, 1,2cm et 2,85cm par rapport au bord de l'échantillon (cf. Figure 52).

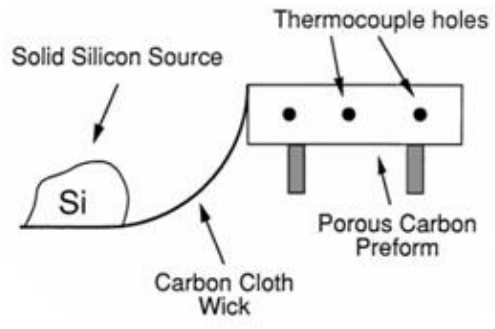


Figure 52. Suivi du front de silicium liquide au sein de préformes poreuses en carbone, [99]

Le passage du silicium liquide au niveau de chaque thermocouple (désigné par TC# sur la Figure 53) est alors identifié par une forte augmentation de la température (environ 200 degrés) due à la réaction exothermique entre le carbone et le silicium liquide (cf. Figure 53).

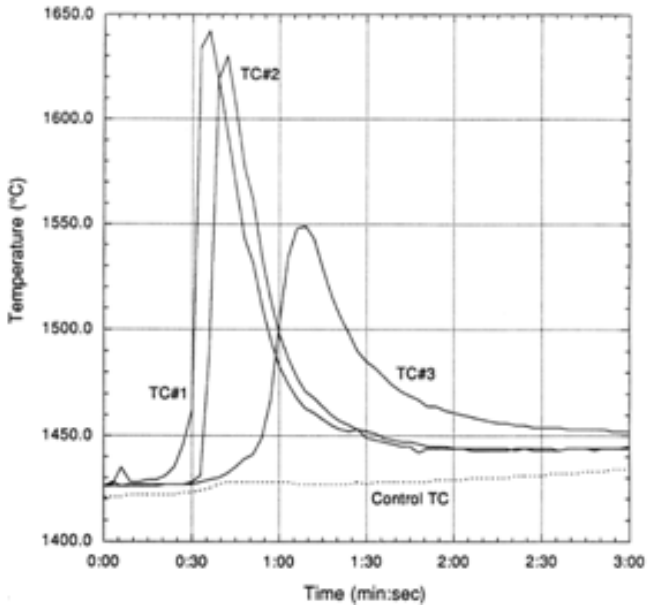


Figure 53. Suivi de la progression du silicium liquide par utilisation de thermocouples, [99]

La détermination expérimentale de la progression du silicium liquide est ensuite couplée à la résolution d'équations basées sur la conservation de la masse et de l'énergie du système et dont les inconnues sont la saturation Θ, la porosité ε et la température T. Ces dernières sont basées sur l'équation de Richards relatives à la vitesse d'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux non-saturé.

La perméabilité du matériau est déterminée en fonction du modèle à deux tailles de pores inspiré par les travaux de Dullien et déjà utilisé au cours de précédents travaux [100]. La prise en compte de la réaction entre le silicium et le carbone est intégrée, d'une part, dans la résolution de l'équation de la chaleur garantissant la conservation de l'énergie et, d'autre part, dans l'évolution de la perméabilité à travers la réduction de la taille des deux pores caractéristiques par la formation d'une couche de SiC d'épaisseur δ. Dans ce modèle, Einset considère que la montée capillaire est limitée par les forces visqueuses et l'aspect réactif n'entraine qu'une formation instantanée d'une

couche d'épaisseur δ au contact entre le silicium et le carbone, cette dernière restant constante ensuite tout au long de l'essai.

Des thermocouples , positionnés à différentes hauteurs dans l'échantillon, ont également été utilisés par Sangsuwan [53] pour déterminer le suivi du front du silicium liquide au sein de préformes en C. Ces derniers, en alliage tungstène/rhénium sont ensuite recouverts d'une gaine protectrice en alumine. La préforme en carbone est revêtue d'une couche de nitrure de bore (BN), produit anti-mouillant vis-à-vis du silicium liquide et empêchant la migration préférentielle de ce dernier sur les faces de l'échantillon. Le silicium est contenu dans un creuset en quartz et la température du liquide est déterminée par l'intermédiaire d'un thermocouple supplémentaire. Le chauffage du four est réalisé par induction électromagnétique via un suscepteur en graphite (cf. Figure 54).

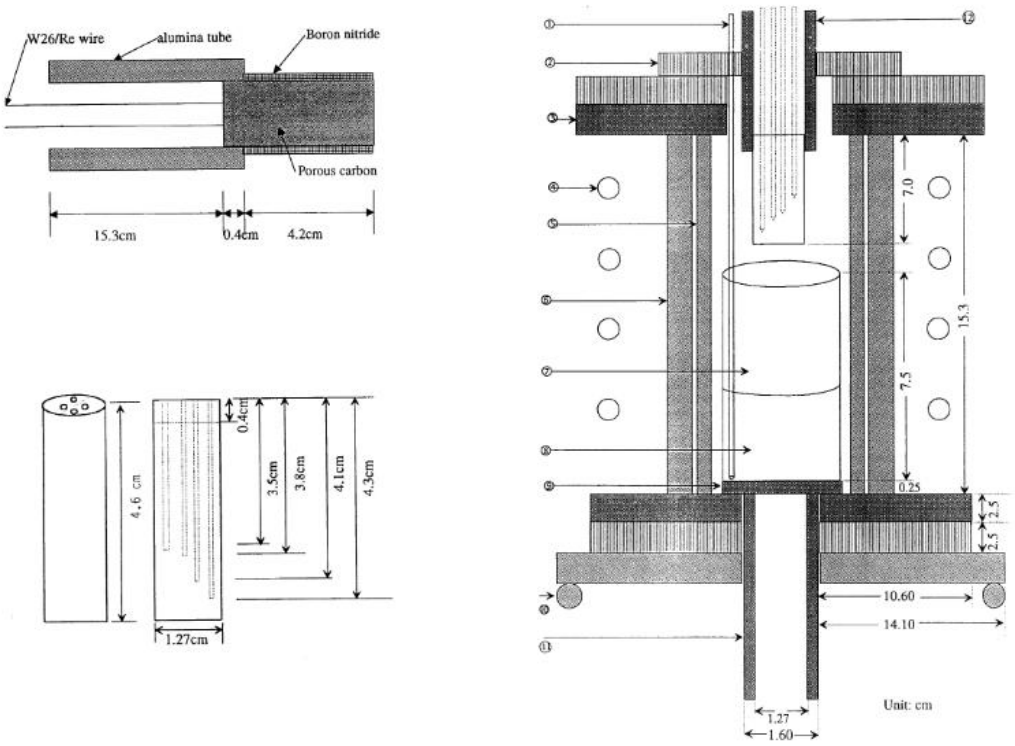


Figure 54. Suivi de la progression du silicium liquide par utilisation de thermocouples (2), [53]

La progression du silicium a également été détectée par l'élévation de température due à l'exothermicité de la réaction. Des variations de température de près de 600°C ont ainsi pu être observées entre la zone réactionnelle et la température consigne de l'essai.

Le traitement des données expérimentales est réalisé à partir de l'équation de Washburn en négligeant les forces de gravité :

$$h^2 = \Phi t$$

$$\text{Avec } \Phi = \frac{d_P . \sigma_{LV} . \cos(\theta)}{4.\eta}$$

Où d_p est un diamètre de pores caractéristique du matériau poreux.

Kumar [145] a également étudié le suivi de montée capillaire du silicium au sein de préformes C/C. L'échantillon est suspendu à l'intérieur du four l'aide d'une tresse en C/C. Une pompe est utilisée afin de réaliser les imprégnations sous vide. Le contrôle de la température dans le four est assuré par l'utilisation de deux thermocouples. Le silicium est contenu dans un creuset lui-même fixé à un vérin hydraulique permettant la translation de ce dernier (cf. Figure 55). L'utilisation du vérin permet ainsi de contrôler la durée de la montée capillaire en figeant le temps de contact entre le liquide et l'échantillon.

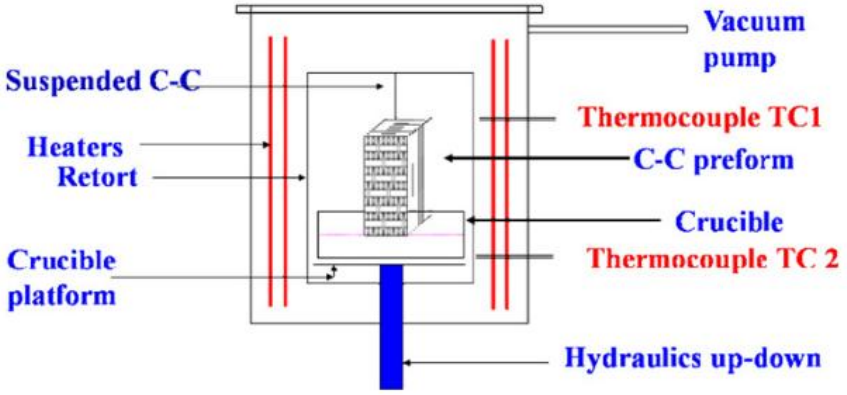


Figure 55. Dispositif expérimental utilisé par Kumar pour le suivi de montée capillaire du silicium, [145]

Kumar a ainsi déterminé la cinétique de progression du silicium en réalisant des essais de montée capillaire sur des temps différents à une température de 1650°C. Le front de silicium a ensuite été détecté par radiographie X. La Figure 56 permet de constater que la saturation des échantillons de 15cm de hauteur intervient en moins de 3 minutes d'imprégnation.

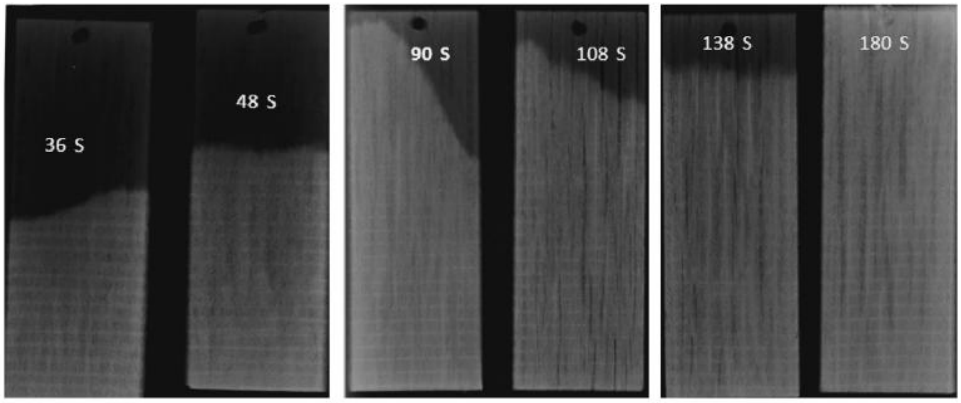


Figure 56. Fronts de silicium sur des temps de montée capillaire compris entre 36 et 180s à une température de 1650°C [145]

L'approche théorique est basée sur l'équation de Washburn modifiée utilisant un modèle à deux tailles de pores, modèle déjà utilisé par Kumar pour la montée capillaire non-réactive de solvants organiques dans ces mêmes préformes [103] :

$$\frac{2.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{r_1} = \frac{8.\eta.h}{r_2^2}\frac{dh}{dt} + \rho.g.h$$

L'aspect réactif de la montée capillaire lié à l'utilisation du silicium est intégré dans cette équation par une évolution dans le temps des deux tailles de pores r_1 et r_2 :

$$r_1(t) = r_{1,0} - M\sqrt{t}$$

$$r_2(t) = r_{2,0} - M\sqrt{t}$$

Où $r_{1,0}$ et $r_{2,0}$ sont les deux rayons initiaux de taille de pores et M est une constante associée à la formation de SiC à l'interface entre le Si et le C et dépend notamment du volume de SiC formé et du coefficient de diffusion du silicium dans le SiC.

La dépendance en racine carré du temps de l'évolution de ces deux tailles de pores est à corréler à la cinétique de croissance lente de la couche de SiC limitée par la diffusion des espèces à travers cette dernière [146].

V Positionnement du sujet

Ce premier chapitre a permis de dresser un état de l'art concernant le procédé de montée capillaire de liquide, dont le silicium, au sein de matériaux poreux. Les dispositifs expérimentaux ainsi que les traitements des courbes d'imprégnation en découlant ont pu être présentés et comparés aux lois fondamentales de l'imbibition capillaire.

L'objet de ce travail est d'étudier les scénarii de montée capillaire du silicium afin d'en déduire les conditions optimales pour l'élaboration du composite selon l'architecture et la composition de la préforme. Le matériau initial est constitué d'une préforme fibreuse 3D tissée, pré-densifiée par voie CVI, puis infiltrée par une barbotine contenant une poudre de carbure de silicium submicronique. La dernière opération est consacrée à l'imprégnation de silicium liquide.

Dans une première partie, les travaux vont porter sur la définition de l'architecture poreuse du matériau. Des essais associés à des techniques de caractérisation conventionnelles telles que la pycnométrie hélium ou la porosimétrie mercure vont ainsi être réalisés. En complément, des expériences d'imprégnation capillaire avec des fluides modèles (totalement mouillants) ont été menées afin de définir des tailles de pores caractéristiques du composite. Un dispositif expérimental a été mis en place afin d'assurer le suivi couplé de prise de masse et du front du liquide modèle à température ambiante.

Dans un second temps, des imprégnations de ces préformes par le silicium liquide sont réalisées sur composites. Un four a été conçu au cours de la thèse afin d'observer le suivi *in-situ* de la prise de masse en silicium au cours de l'essai. Les résultats expérimentaux sont ensuite comparés aux courbes prévisionnelles d'imprégnation déduites du traitement des expériences sur solvants modèles.

Chapitre II : Matériaux, matériels et méthode

Le chapitre 2 détaille la démarche adoptée au cours de la thèse. Une description du procédé d'élaboration du composite ainsi que la définition des matériaux d'étude seront présentées dans une première partie. La méthodologie appliquée pour chacun des matériaux et les différents moyens expérimentaux mis en place seront exposés dans une seconde partie.

I Description du procédé SCMI (Slurry Cast Melt Infiltration)

Le procédé SCMI est un procédé permettant l'élaboration de matériaux composites $SiC_{fibres\text{-}CVI}/(SiC\text{-}Si)_{matrice}$. Il peut-être décomposé en quatre grandes étapes :

- ✓ Le tissage des fils en SiC pour la réalisation d'une préforme fibreuse (SiC_{fibres}) ;
- ✓ Le dépôt de l'interphase et d'une couche de pré-densification par CVI (SiC_{CVI});
- ✓ Une première densification du composite par l'introduction d'une poudre de SiC via une voie céramique ($SiC_{matrice}$) ;
- ✓ Une densification finale par imprégnation de silicium liquide ($Si_{matrice}$).

Ce procédé permet d'obtenir des matériaux composites très denses ayant une porosité résiduelle inférieure à $5\%_{vol}$. L'imprégnation de silicium liquide donne lieu à la présence de silicium libre au sein de la matrice dans le matériau final, justifiant ainsi leur dénomination sous le terme de composite SiC/SiC-Si.

Les prochains paragraphes décrivent les différentes étapes d'élaboration du matériau composite étudié.

I.A. La préforme fibreuse en SiC

Les fibres utilisées au cours de cette thèse sont les fibres Hi-Nicalon type S produites par la société Nippon Carbon®. Les principales caractéristiques de ces fibres sont présentées dans le Tableau 3.

	Fibres Hi-Nicalon type S
Masse volumique (g/cm^3)	3,10
Composition Si/C/0 ($\%_{massique}$)	69/30,8/0,2
Rapport C/Si (atomique)	1,05
Nombre de fibres par fil	500
Diamètre de fibre (µm)	12
Module de Young (GPa)	420
Stabilité thermique	Jusqu'à 2070K

Tableau 3. Propriétés de la fibre Hi-Nicalon type S

Les préformes fibreuses de type Interlock, dont une reconstruction est présentée sur la Figure 57, sont obtenues par tissage de fils constitués de 500 fibres Hi-Nicalon S (cf. Figure 57). La réalisation des préformes est effectuée par un sous-traitant d'Herakles, la société Albany.

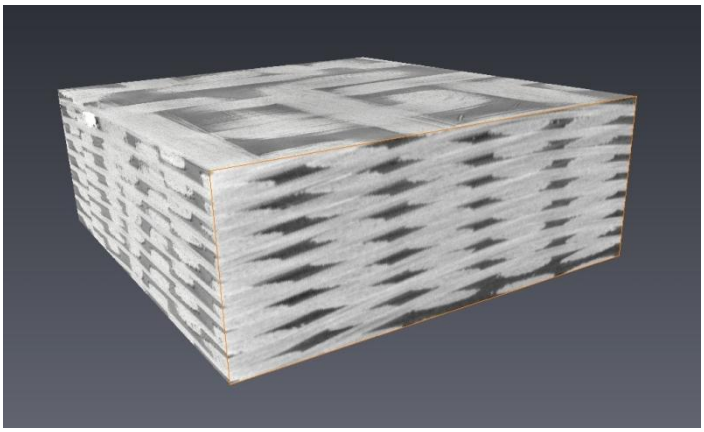


Figure 57. Reconstruction d'images obtenues par tomographie X d'une préforme fibreuse de type Interlock

A partir de la définition du textile Interlock, deux types de fils peuvent être alors distingués. Des fils rectilignes appelés fils de trame et des fils tortueux tissés sur plusieurs strates de la préforme, appelés fils de chaine (cf. Figure 58).

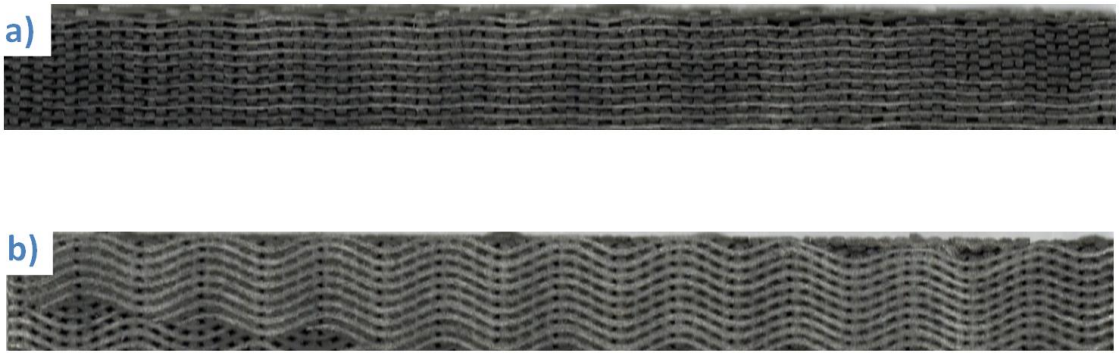


Figure 58. Micrographies optiques d'une préforme en SiC de type Interlock découpée : a) selon le sens trame, b) selon le sens chaine

I.B. Opérations liées au procédé CVI

La première étape de CVI consiste à déposer une interphase en Pyrocarbone (PyC) jouant le rôle de déviateur de fissures au sein du matériau composite. Cette dernière est obtenue par décomposition d'un mélange d'hydrocarbures légers comme le méthane CH_4 ou le propane C_3H_8.

L'élaboration de ce dépôt est effectuée à des températures modérées (entre 900°C et 1100°C) sous pression réduite.

Une seconde étape de CVI permet de déposer une couche de SiC, appelée couche de pré-densification du matériau, en amont des étapes par voies céramique et liquide.

Cette couche est obtenue à partir de la décomposition du MéthylTrichloroSilane (MTS, de formule CH_3SiCl_3) en présence de dihydrogène.

Une température comprise entre 900°C et 1100°C et une pression réduite sont également utilisées comme conditions expérimentales d'élaboration du SiC.

L'ensemble des opérations de CVI est réalisé sur le site du Haillan de Safran Herakles.

I.C. Imprégnation de la préforme par Aspiration de Poudres Submicroniques (APS)

L'APS est la première opération de densification du matériau composite. Elle vise à réduire les macroporosités de la préforme par l'imprégnation d'une poudre submicronique. Elle entre dans la catégorie des procédés céramiques avec la mise en œuvre d'une barbotine qui imprègne la préforme pré-densifiée.

La démarche de l'étude étant axée sur les mécanismes de montée capillaire et non sur l'optimisation de la composition de la matrice à travers la réduction de la présence de silicium libre par ajout de carbone, la barbotine sera constituée uniquement de particules de SiC. La présence exclusive de SiC au sein de la matrice permettra de réduire au maximum les effets réactifs susceptibles d'apparaitre au cours de l'imprégnation du silicium liquide et ainsi, de se focaliser sur les seuls effets associés au phénomène de capillarité.

I.C.1. ***Préparation de la barbotine***

L'imprégnation de la poudre de SiC au sein de la préforme pré-densifiée par CVI est obtenue par le biais d'une suspension d'une poudre de SiC de granulométrie adéquate. Des travaux antérieurs ont été menés au LCTS et ont permis de mettre au point et d'optimiser la phase d'élaboration de la barbotine [22]. Cette dernière doit posséder les caractéristiques suivantes :

- ✓ Ne pas présenter d'agglomération entre particules de SiC ;
- ✓ Etre stable (pas de sédimentation) sur un temps suffisamment long pour permettre son imprégnation ;
- ✓ Etre la plus fluide possible afin d'obtenir une imprégnation totale du composite.

Afin de garantir la réussite de ces trois critères, la suspension est élaborée par mélange entre un solvant, un dispersant et la poudre de SiC. Le couple eau/TEAH (Tetra Ethyl Ammonium Hydrodyde) a été retenu pour les deux premiers constituants.

La poudre de SiC de référence utilisée dans le procédé APS est la poudre MT59 élaborée par la société Marion Technologies. Cette dernière possède une pureté élevée (>99%) et sa granulométrie, submicronique, permet une imprégnation dans l'ensemble de l'architecture poreuse de la préforme fibreuse.

Le Tableau 4 présente les proportions massiques retenues pour chacun des constituants pour l'élaboration d'une barbotine chargée de $20\%_{volumique}$ de poudre.

Préparation d'une barbotine de poudre SiC (20%$_{vol.}$ de poudre SiC MT59)	
Constituants	**Proportion massique (%)**
Eau	**54,9**
TEAH	**0,3**
Poudre SiC MT59	**44,8**

Tableau 4. Proportions massiques des différents constituants pour la préparation de la barbotine de poudre SiC

La quantité de TEAH est ensuite ajustée afin d'obtenir un pH de la suspension compris entre 9,5 et 11.

I.C.2. ***Imprégnation de la barbotine de poudre SiC***

L'opération d'imprégnation de la barbotine passe par l'utilisation d'un outillage, représenté sur la Figure 59, comportant deux parties principales dénommées haute et basse dont la délimitation correspond à la position de la préforme.

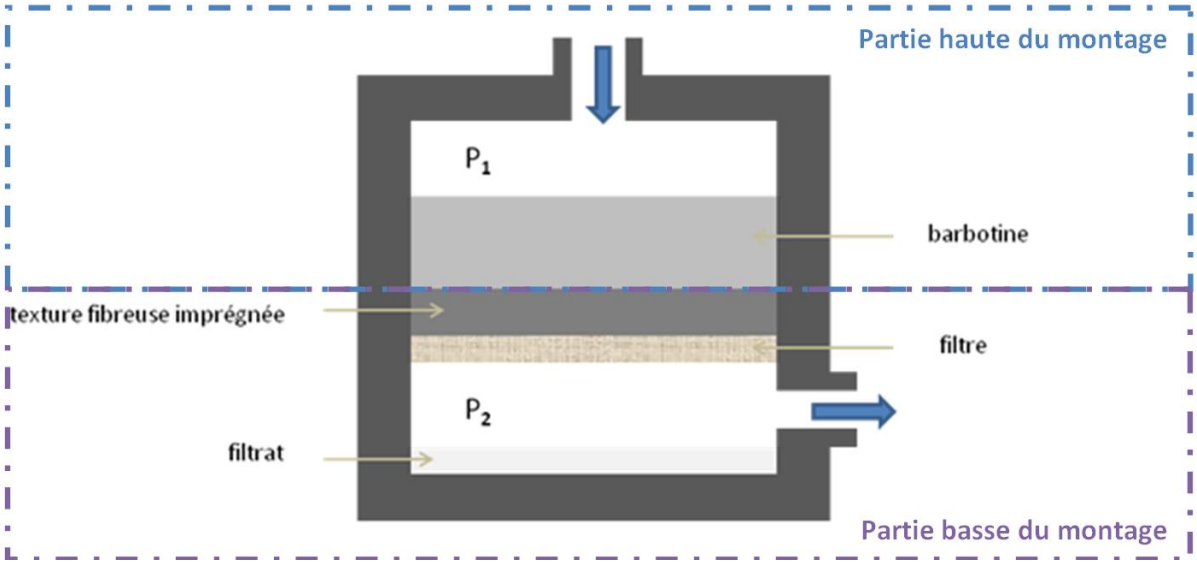


Figure 59. Dispositif expérimental utilisé pour l'imprégnation de la barbotine de poudre SiC par APS au sein d'une texture fibreuse

La barbotine de poudre SiC est introduite dans la partie haute de l'outillage et un filtre est positionné dans la partie basse, sous l'échantillon à imprégner. Une différence de pression (cf. Figure 59, P_1-P_2, avec P_1>P_2) est appliquée entre les deux parties du dispositif afin de permettre l'imprégnation de la suspension au sein de la préforme. Cette dernière est obtenue par l'introduction d'un gaz sous pression dans la partie haute en laissant la pression atmosphérique ou par l'établissement d'un vide primaire dans la partie basse.

La présence du filtre permet ainsi la rétention et la sédimentation de la poudre de SiC dans la préforme fibreuse et la récupération du filtrat (eau+dispersant) dans la partie basse du dispositif. Un séchage à 100°C à l'étuve est effectué afin d'éliminer l'eau résiduelle présente dans le matériau.

L'ensemble des opérations liées au procédé d'APS a été réalisé sur le site du Haillan de Safran Herakles.

I.D. Densification du composite par imprégnation de silicium liquide via le procédé MI

Cette étape peut-être décomposée par la succession de deux opérations réalisées au cours du même cycle thermique :

- ✓ Une montée en température suivie d'un palier appelés Traitement Haute Température (THT) permettant la consolidation des particules de SiC introduites par APS. Ce traitement, désigné sous l'appellation THT(HKS) ou THT(LCTS) dans la suite du document, est effectué à une température inférieure à la température d'imprégnation du silicium liquide. Le THT(HKS) est effectué sous pression partielle d'Argon.

- ✓ Une seconde montée en température jusqu'à la température d'imprégnation du silicium liquide. L'ensemble des imprégnations de silicium liquide effectué au cours de la thèse a été réalisé au sein d'un four conçu au LCTS. Une description détaillée de ce moyen sera présentée dans le paragraphe Matériels & Méthodes du chapitre II. Ces essais ont été effectués sous vide primaire ou sous pression partielle d'Argon pour des températures d'imprégnation comprises entre 1450°C et 1550°C.

II Matériels et méthodes

II.A. Sélection des matériaux d'étude et démarche de travail

La complexité de l'architecture poreuse du matériau, définie par une ossature fibreuse intimement liée à un milieu granulaire, rend très difficile l'analyse et la description de l'espace poral. Il est par conséquent très périlleux de prévoir les phénomènes d'écoulement de fluide dans ce type d'échantillon. Afin de faciliter la compréhension des phénomènes de montée capillaire, les travaux ont ainsi été dissociés en trois axes dont les deux premiers constituent des études amont sur matériaux élémentaires :

- ✓ Matériau d'étude n°1 : Préforme fibreuse après pré-densification par CVI ;
- ✓ Matériau d'étude n°2 : Compact de poudre SiC réalisé par APS ;
- ✓ Matériau d'étude n°3 : Préforme fibreuse chargée en poudre SiC.

La Figure 60 présente une photographie des trois types de matériaux étudiés au cours de la thèse.

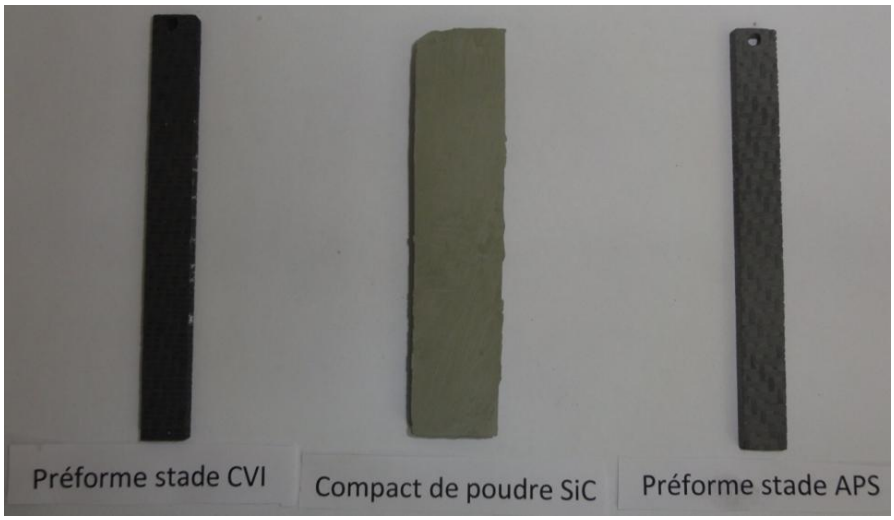


Figure 60. Photographie des trois types de matériaux étudiés au cours de la thèse

Les deux premières études permettent ainsi de travailler d'une part sur un matériau fibreux seul (matériau d'étude n°1) et d'autre part sur un matériau décrit par un empilement granulaire (matériau d'étude n°2). La dernière étude, sur matériau complet, pourra ainsi être nourrie par les enseignements obtenus sur matériaux élémentaires. L'effet du traitement de consolidation sur ces matériaux d'étude sera également abordé dans le présent document.

Les dimensions de ces matériaux d'étude ont été sélectionnées afin de satisfaire aux contraintes liées au dimensionnement du four et à l'appareillage prévu sur le four d'imprégnation mise en place au LCTS. Ainsi, les dimensions retenues sur les matériaux n°1 et 3 sont :

- ✓ Longueur : 100mm, afin d'obtenir une hauteur de montée capillaire équivalente à la dimension des pièces visées par cette application;
- ✓ Epaisseur : environ 3mm, côte conditionnée par l'épaisseur d'une plaque ;
- ✓ Largeur : 10mm, la dernière côte est calculée afin d'obtenir un volume poreux total suffisamment faible pour que la microbalance prévue dans le dispositif expérimental puisse couvrir l'intégralité de la prise de masse en silicium liquide durant le procédé MI*.

** : la variation de masse maximale pour la microbalance utilisée est de 4g*.

Pour des raisons pratiques de mise en œuvre des compacts de poudre SiC, les dimensions de des matériaux d'étude n°2 seront légèrement différentes avec une longueur d'environ 90mm, une largeur de 20mm et une épaisseur d'environ 4mm.

Ces compacts de poudre sont obtenus par APS dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'imprégnation d'une préforme fibreuse. Ils sont réalisés à partir de l'empilement des particules de SiC de la barbotine sur le filtre positionné dans le dispositif. L'obtention d'une géométrie contrôlée des compacts est possible par l'utilisation de masques permettant de bien répartir et compartimenter la suspension.

Le fait de travailler sur matériaux élémentaires permettra également d'étudier des problématiques spécifiques associées à chacun de ces deux milieux poreux. En effet, les travaux prévus sur préformes fibreuses stade CVI permettront d'une part de pouvoir dissocier les

phénomènes d'écoulement au sein de la double échelle de porosité constituée par les fils et les macroporosités et d'autre part, d'observer une éventuelle influence du sens d'imprégnation (selon la direction des fils de chaine ou de trame) sur les cinétiques de montée capillaire.

Les essais menés sur compacts de poudre offrent quant à eux la possibilité d'analyser la corrélation entre la taille des particules et la porosité des compacts obtenus. L'influence du gradient de pression utilisé pendant l'opération d'APS sur l'empilement obtenu sera également considérée dans cette étude. Enfin, une dernière partie met en avant l'influence du THT de consolidation sur l'évolution du réseau poral au sein du compact. Le Tableau 5 résume les différents matériaux d'étude sélectionnés ainsi que les paramètres évalués au cours des travaux.

Matériaux d'étude	Paramètres étudiés
Matériau d'étude n°1 : Préforme stade CVI	Ecoulement dans un matériau à double échelle de porosité (pores intra et inter-fils)
	Influence du sens d'imprégnation du fluide (sens chaine et trame)
Matériau d'étude n°2 : Compact de poudre SiC	Influence du paramètre ΔP utilisé au cours de l'APS
	Effet du THT de consolidation
Matériau d'étude n°3 : Préforme stade APS	Analyse comparative de l'empilement de particules de SiC au sein de la préforme fibreuse et au sein du compact de poudre
	Influence du sens d'imprégnation du fluide (sens chaine et trame)
	Effet du THT de consolidation

Tableau 5. Matériaux sélectionnés et paramètres étudiés

La démarche adoptée sur chacun des matériaux d'étude a été adaptée en fonction des travaux décrits dans la littérature et des moyens déjà disponibles au sein du laboratoire. Elle s'articule en trois parties :

- ✓ Description de l'architecture poreuse des matériaux d'étude;
- ✓ Essais de montée capillaire à température ambiante à l'aide de fluides modèles ;
- ✓ Essais d'imprégnation de silicium liquide.

Les prochains paragraphes ont pour objectif de présenter les moyens expérimentaux qui ont été mis en place et utilisés au cours de la thèse visant à l'élaboration des matériaux d'étude et à la caractérisation de ces derniers.

II.B. Techniques expérimentales

II.B.1. ***Techniques associées à l'élaboration des matériaux***

II.B.1.a. Mise en place du four d'imprégnation du silicium liquide

Un four a été spécifiquement conçu pour l'imprégnation du silicium liquide. Il doit répondre au cahier des charges suivant :

- ✓ Permettre la réalisation d'essais jusqu'à une température de 1600°C par chauffage inductif;
- ✓ Dimensionner la zone chaude en fonction de la géométrie des pièces à imprégner ;
- ✓ Prévoir la possibilité de réaliser des essais sous vide primaire avec un circuit d'arrivée d'argon ;
- ✓ Prévoir un système de contrôle de la température et du niveau de vide dans l'enceinte ;
- ✓ Mettre en place un système de translation du creuset afin de pouvoir contrôler les temps d'imprégnation ;
- ✓ Réaliser le suivi *in-situ* de la prise de masse en silicium liquide au cours de la montée capillaire ;
- ✓ Prévoir l'acquisition en temps réel et l'enregistrement des données (masse, déplacement creuset, température) sur un fichier informatique.

Le prochain paragraphe propose de détailler la conception du four d'imprégnation du silicium liquide. Ce dernier permettra également de décrire le système de pilotage des appareils et d'acquisition des données réalisé à l'aide du logiciel Labview®.

II.B.1.a.i. Conception du four d'imprégnation du silicium liquide

Ce moyen permettra d'effectuer le suivi de prise de masse du liquide au cours de la montée capillaire et devra permettre de réaliser des essais sur un domaine de températures allant de 1430°C à 1600°C sous vide primaire ou sous pression partielle d'argon. Le four permettra l'imprégnation d'échantillons ayant pour dimensions environ 100mm de hauteur, 10mm de largeur et environ 3mm d'épaisseur. La Figure 61 présente un schéma simplifié du four.

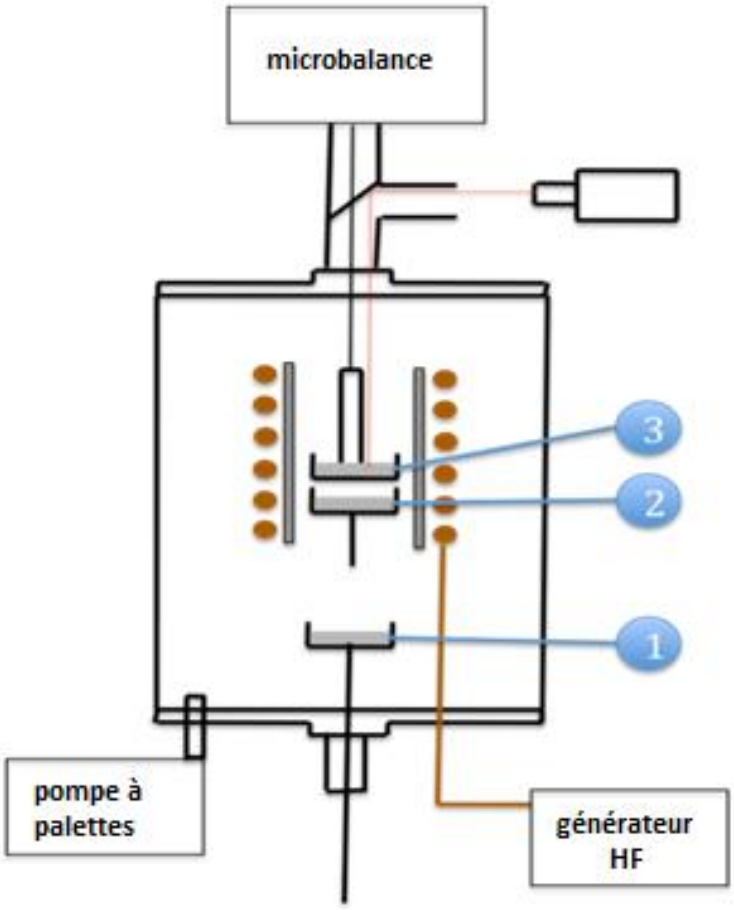


Figure 61. Schéma général du four d'imprégnation du silicium liquide

La description du four réalisé se présente en trois parties :

- ✓ Une partie haute du montage se situant au dessus de l'enceinte chauffée permettant le suivi de masse de l'échantillon ;
- ✓ L'enceinte permettant de réaliser l'imprégnation du silicium liquide ;
- ✓ Une partie basse du montage sous l'enceinte permettant la translation du creuset au sein du four. Une première translation mécanique permet le déplacement du creuset en zone chaude (cf. Figure 61, position 1 à position 2). Une seconde translation, à l'aide d'un vérin piloté électriquement, permet la mise en contact entre l'échantillon et le silicium fondu (cf. Figure 61, position 2 à position 3).

II.B.1.a.ii. Partie haute du montage : suivi de la prise de masse en silicium liquide

Une photographie de la partie haute du montage est présentée sur la Figure 62.

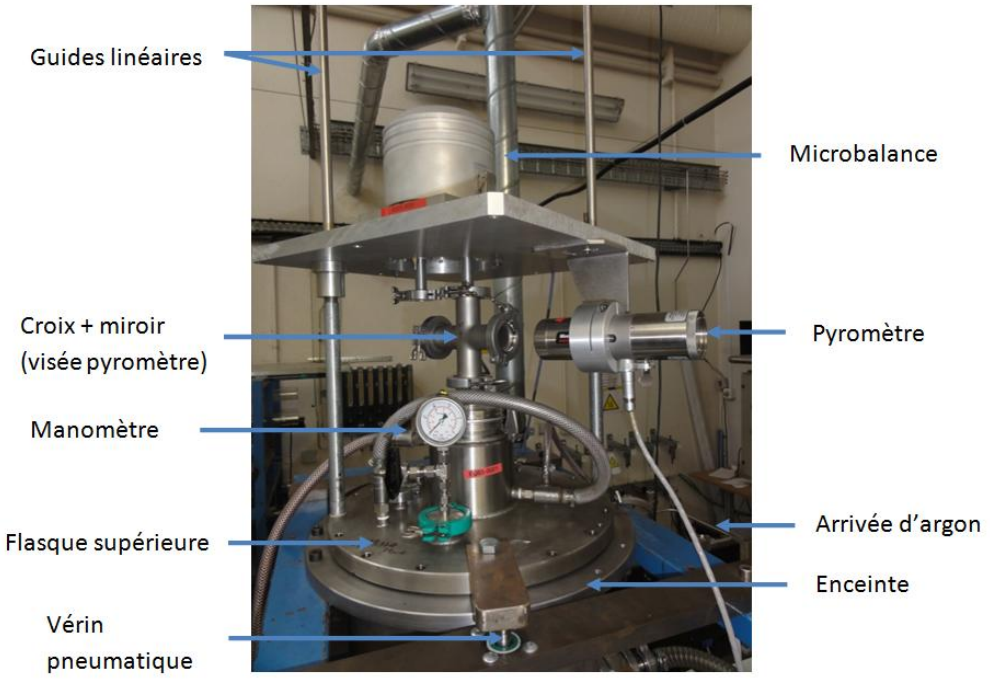


Figure 62. Photographie de la partie haute du montage

La partie haute du montage est composée d'une microbalance SETARAM incluse généralement dans les dispositifs d'ATG. Par conséquent, cet appareil est conçu pour une utilisation sous vide poussé. La portée maximum de la balance est de 100 grammes pour une variation maximum de masse de +/-2g.

Cette balance est fixée sur une plaque en aluminium afin d'assurer la planéité de cette dernière. Sous la balance, deux sorties sont prévues pour d'une part, placer un contrepoids à l'une des extrémités du fléau, et d'autre part, fixer le système étudié. Une croix est positionnée sous la sortie contenant le fil de suspension de l'échantillon. Dans cette dernière a été placé un miroir incliné à 45° dans lequel une fente a été réalisée afin de laisser passer le fil de suspension. Ce miroir permet de réaliser la visée du pyromètre dans la zone de chauffe de l'enceinte.

Un manomètre ainsi qu'une vanne quart de tour sont placés sur le flasque supérieur de l'enceinte afin respectivement de contrôler le niveau de vide et permettre le retour à pression atmosphérique. Une arrivée d'argon dans l'enceinte a été intégrée afin de pouvoir réaliser des essais d'imprégnation sous pression partielle. Un débitmètre en amont a été placé pour contrôler le débit de gaz. Le contrôle du niveau de vide sous balayage d'argon est assuré par l'utilisation d'une vanne à pointeau permettant de réguler la capacité de pompage de la pompe à palettes.

Un système de guides linéaires, fixé dans le flasque supérieur de l'enceinte et traversant la plaque en aluminium, ainsi que deux vérins pneumatiques portant sur des extensions métalliques fixés au flasque, permettent d'effectuer la translation de l'ensemble de la partie haute du montage.

Cette translation permet d'effectuer les cycles de chargement et de déchargement des échantillons entre les différents essais (cf. Figure 63).



Figure 63. Ouverture du four par translation de la partie haute du montage

II.B.1.a.i. Partie basse du montage : système de translation du creuset

Une photographie de la partie basse du montage est présentée sur la Figure 64.

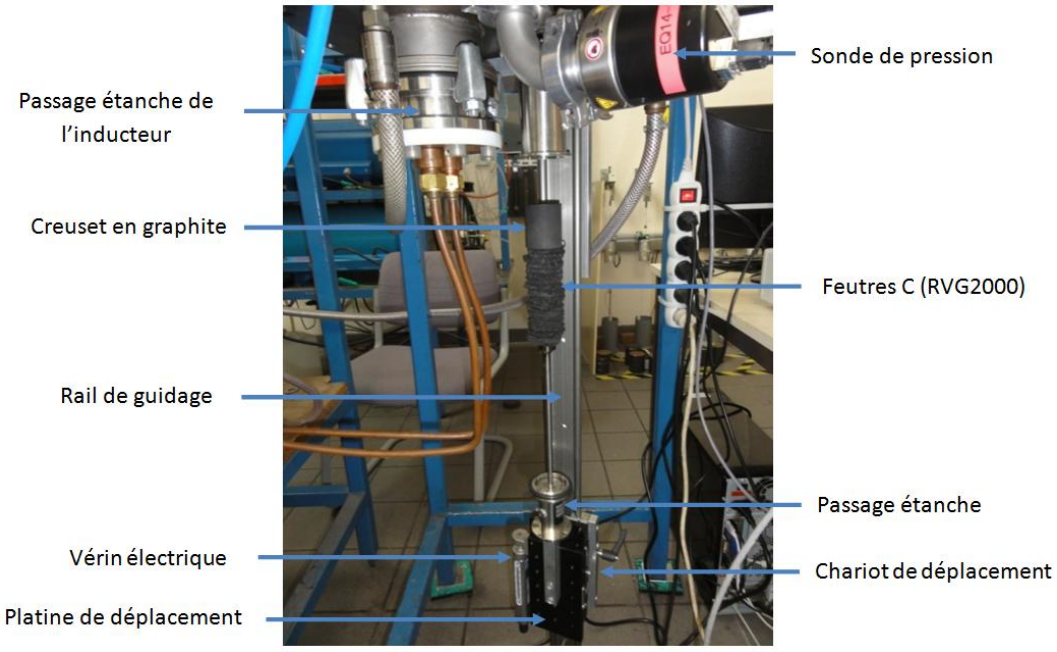


Figure 64. Photographie de la partie basse du montage

Le creuset contenant le silicium a été réalisé en graphite dense puis revêtu d'une couche de BN afin d'éviter toute interaction entre le silicium et le graphite. Des feutres en carbone (RVG 2000) ont été positionnés sous le creuset afin de confiner la zone de chauffe et ainsi éviter d'importantes pertes thermiques par le bas du suscepteur. Deux plaques en aluminium ont été positionnées sous la

flasque inférieure du four pour permettre la fixation d'un rail de 80cm et d'un chariot utilisés pour le déplacement du creuset dans la zone chaude de l'enceinte. La mise en contact entre le silicium liquide et l'échantillon est assurée par l'utilisation d'une platine de déplacement et d'un vérin électrique produit par Newport® permettant d'obtenir une vitesse d'approche lente et contrôlée du creuset. Une sonde de pression combinée Pirani et à cathode froide permet de mesurer le niveau de vide dans l'enceinte de la pression atmosphérique jusqu'au vide primaire, ce dernier étant assuré par l'utilisation d'une pompe à palettes. Le taux de fuite de l'enceinte a été estimé à 0,02mbar/heure.

II.B.1.a.ii. Définition de la zone chaude de l'enceinte

La montée en température dans l'enceinte est assurée par un chauffage par induction. Un inducteur en cuivre a été réalisé spécialement pour les besoins de ce montage. Il s'agit d'une bobine à 8 spires de 250mm de hauteur et de diamètre intérieur de 100mm. Le positionnement de l'inducteur dans l'enceinte est présenté sur la Figure 65.

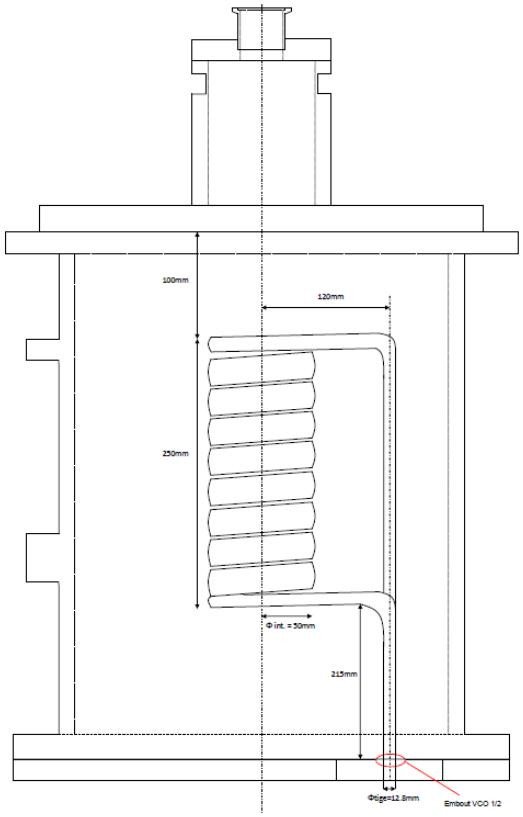


Figure 65. Positionnement de l'inducteur dans l'enceinte

Un suscepteur en graphite de 250mm de hauteur, 50mm de diamètre intérieur, avec des parois de 5mm d'épaisseur a été positionné à l'intérieur de la bobine. Ce dernier repose sur un raccord en graphite lui-même fixé dans un tube en silice posé sur la flasque inférieure de l'enceinte. Du feutre RVG2000 a été ajouté entre l'inducteur et le suscepteur afin de limiter la perte thermique par rayonnement. Un bouchon percé en carbone Calcarb®, revêtu de Papyex, a également été placé au dessus du suscepteur afin de confiner la zone chaude.

Le système de suspension de l'échantillon est composé d'un crochet métallique fixé au niveau du fléau de la microbalance, d'un filament de SiC de type SCS6 et d'une goupille en graphite

revêtu de BN servant à tenir l'échantillon. La fixation entre le crochet et le filament SCS6 est réalisée en bobinant un fil de cuivre souple afin de solidariser les deux pièces et par utilisation d'une colle cyanoacrylate. La goupille en graphite est quant à elle percée puis fixée au filament par application de colle carbone résistant sous vide à haute température. La visée du pyromètre pour la mesure de température est effectuée à la surface supérieure de cette goupille (cf. Figure 66).

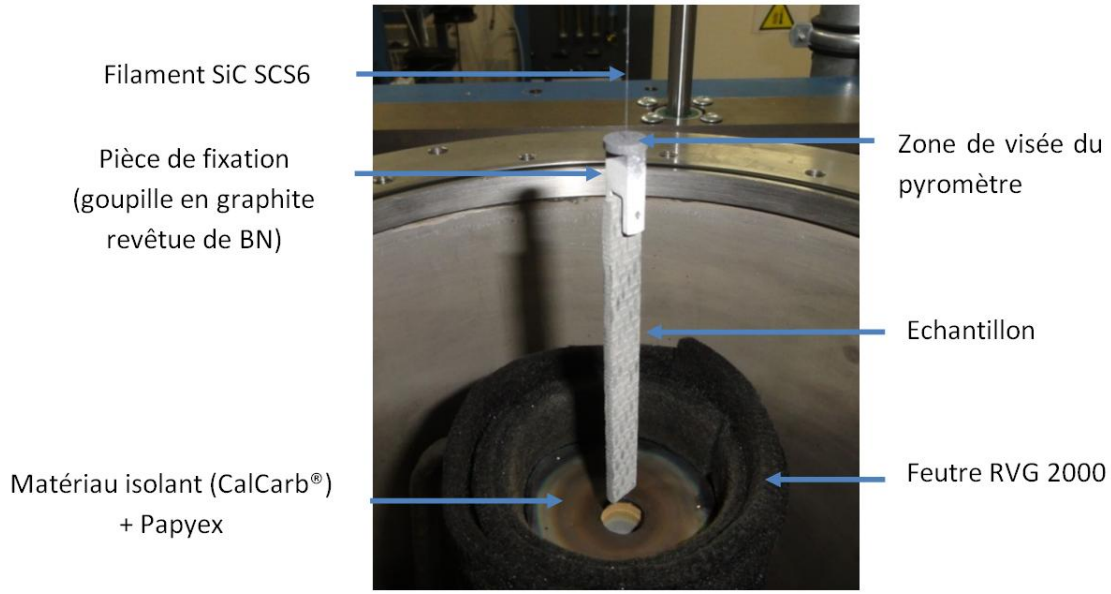


Figure 66. Système de fixation de l'échantillon à imprégner

Un profil thermique a été réalisé dans la zone chaude recouvrant la préforme et le creuset en position de montée capillaire. Celui-ci a été effectué par visée du pyromètre sur une canne en graphite fixée au système de translation du creuset. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 67.

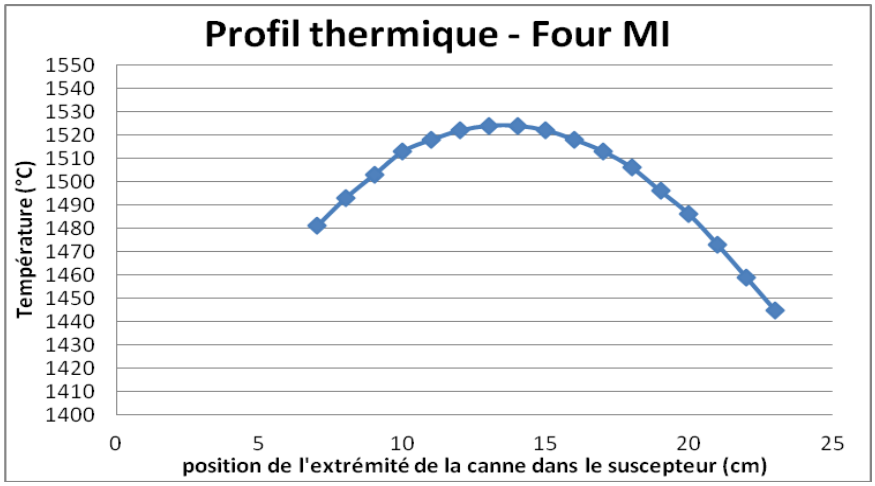


Figure 67. Profil thermique du four d'imprégnation du silicium liquide

Un gradient thermique d'environ 40°C a été obtenu sur une hauteur de 12 cm dans la zone chaude. La connaissance de ce profil a permis de définir le positionnement de l'échantillon et du creuset durant les essais de montée capillaire en limitant au maximum ce gradient au sein des 10cm d'échantillon (cf. Figure 68).

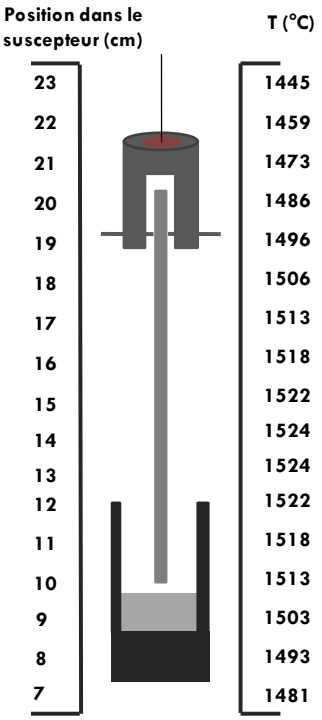
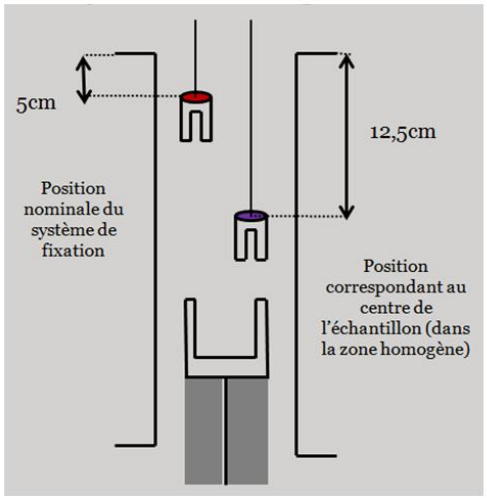


Figure 68. Positionnement de l'échantillon et du creuset dans la zone chaude

Des modifications au sein du four ont été effectuées au cours de la thèse visant à réduire ce gradient thermique. Celles-ci ont principalement consisté en un meilleur confinement de la zone chaude afin de limiter les pertes de température par rayonnement. A la suite de ces modifications, un essai a été effectué afin d'évaluer la différence de température entre la température au niveau de la pièce de fixation en graphite et la température la plus chaude située au centre du suscepteur. Ces deux points permettront ainsi de déduire le point le plus froid (au niveau de la pièce de fixation) et le plus chaud (au centre du suscepteur) de l'échantillon lors d'un essai. Le relevé de la température au centre du suscepteur a été obtenu par visée au pyromètre sur la visée en graphite fixée à la suspension munie d'une rallonge (cf. Figure 69). L'essai a été effectué deux fois.



	1er essai	2nd essai
Position haute	1510°C	1510°C
Position centrée	1527°C	1528°C

Figure 69. Détermination du gradient de température au sein d'un échantillon lors d'une imprégnation dans le four du LCTS

Un écart de près de 20°C est observé entre le point le plus froid de l'échantillon (position haute de la pièce en graphite) et le point le plus chaud (position centrée). Ainsi, une température moyenne d'échantillon sera utilisée et cette dernière permettra également de déterminer les propriétés moyennes du silicium liquide dans la zone d'imprégnation *via* la relation :

$$\overline{T}_{échantillon}(°C) = T_{viséepyro}(°C) + 10$$

<u>Remarque :</u> Ce calcul prend pour hypothèse qu'un même gradient thermique de 20°C est obtenu quelle que soit la température de l'essai.

Ce calcul sera utilisé, par la suite, pour l'ensemble des traitements des courbes d'imprégnation.

II.B.1.a.iii. Pilotage des appareils et acquisition des données

Un Instrument Virtuel (VI) a été créé via le logiciel Labview® afin d'acquérir les variations de masse de l'échantillon, le déplacement du creuset et la température relevée par le pyromètre au cours de l'essai (cf. a), b) et c) de la Figure 70). Ces données sont obtenues par corrélation linéaire du signal de tension en sortie du contrôleur de chaque appareil. Ce VI permet également de piloter le déplacement du creuset au cours des différentes étapes de l'essai :

- ✓ Translation pour la mise en contact entre le Si liquide et l'échantillon ;

- ✓ Déplacement du creuset au cours de la montée capillaire afin de compenser la baisse du niveau de liquide dans ce dernier. La corrélation entre la variation de hauteur de liquide dans le creuset $\Delta h(t)$ et la variation de masse $\Delta m(t)$ est donnée par la relation :

$$\Delta h(t) = \frac{4.\Delta m(t)}{\rho_{Si}.\pi.d_{creuset}^{2}}$$

Où ρ_{Si} est la masse volumique du silicium et $d_{creuset}$ est le diamètre du creuset, deux données d'entrée à renseigner dans le VI (cf. d) de la Figure 70).

- ✓ Translation en fin d'essai pour rompre le contact entre le liquide et l'échantillon.

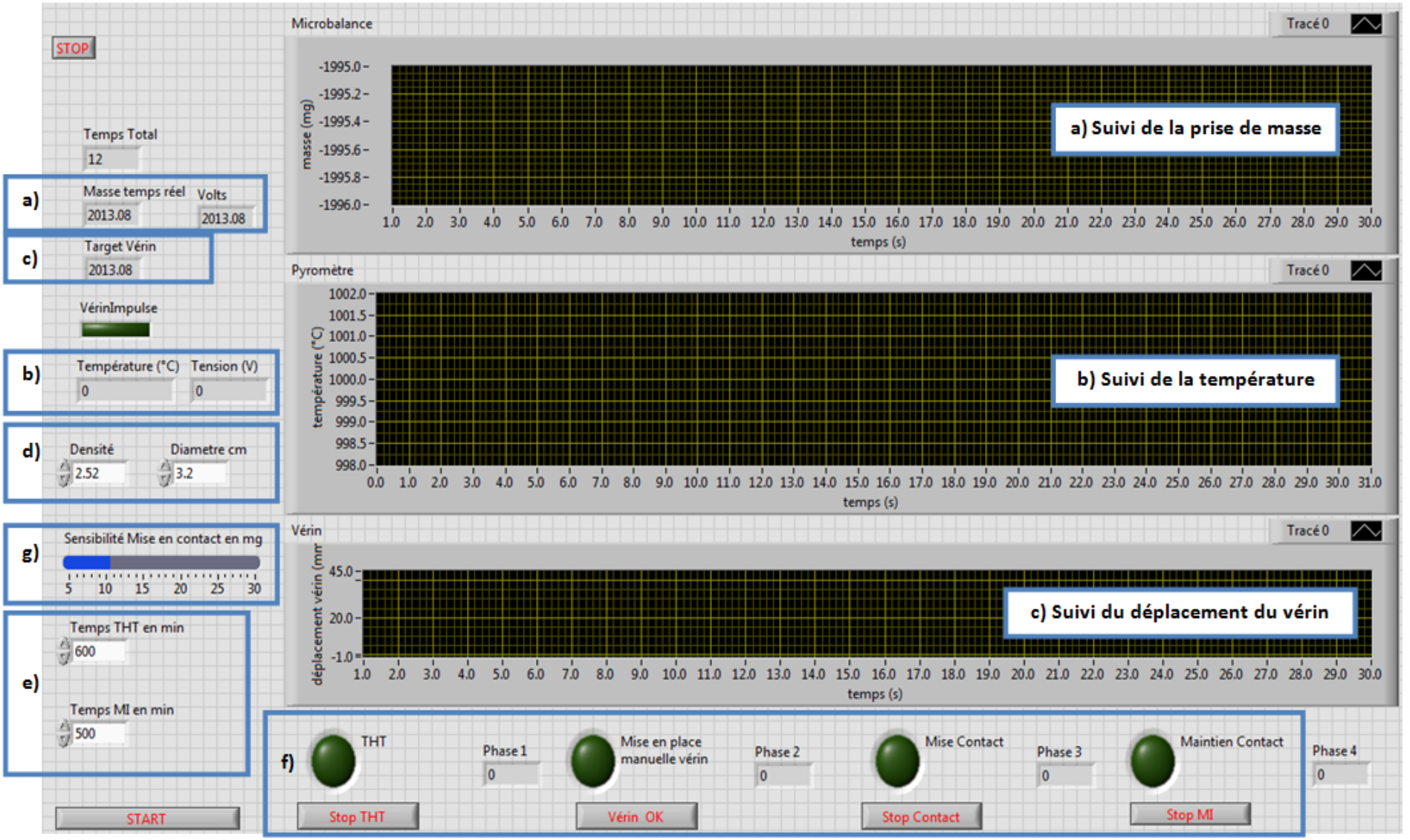


Figure 70. Face avant du VI développé pour le pilotage du vérin et l'acquisition de données

Les temps associés aux étapes de THT et de montée capillaire peuvent être définis :

- ✓ En fixant un temps pour les deux étapes défini avant l'essai (cf. e) de la Figure 70;
- ✓ En interrompant les étapes de THT et de montée capillaire manuellement lorsque la stabilisation de la masse est atteinte (cf. f) de la Figure 70).

Enfin, le processus de mise en contact entre l'échantillon et le silicium liquide est assuré par un asservissement entre le signal généré par le contrôleur de la microbalance et le signal émis pour le déplacement du vérin. Une tare numérique est tout d'abord réalisée après le processus de consolidation. Un seuil de sensibilité, correspondant à une variation de masse, est fixé avant translation du creuset pour la mise en contact (cf. g) de la Figure 70 pour laquelle le seuil est défini pour une valeur de 10mg). Le déplacement du creuset est ensuite engagé à une vitesse de 0,1mm/s jusqu'à ce qu'une variation de masse égale au seuil de sensibilité soit franchie, correspondant alors au contact entre l'échantillon et le liquide. La translation du creuset est alors interrompue pour le début de l'imprégnation capillaire.

Les différentes étapes intégrées dans le VI (phase de THT, de mise en contact et de montée capillaire) sont présentées sur la Figure 71.

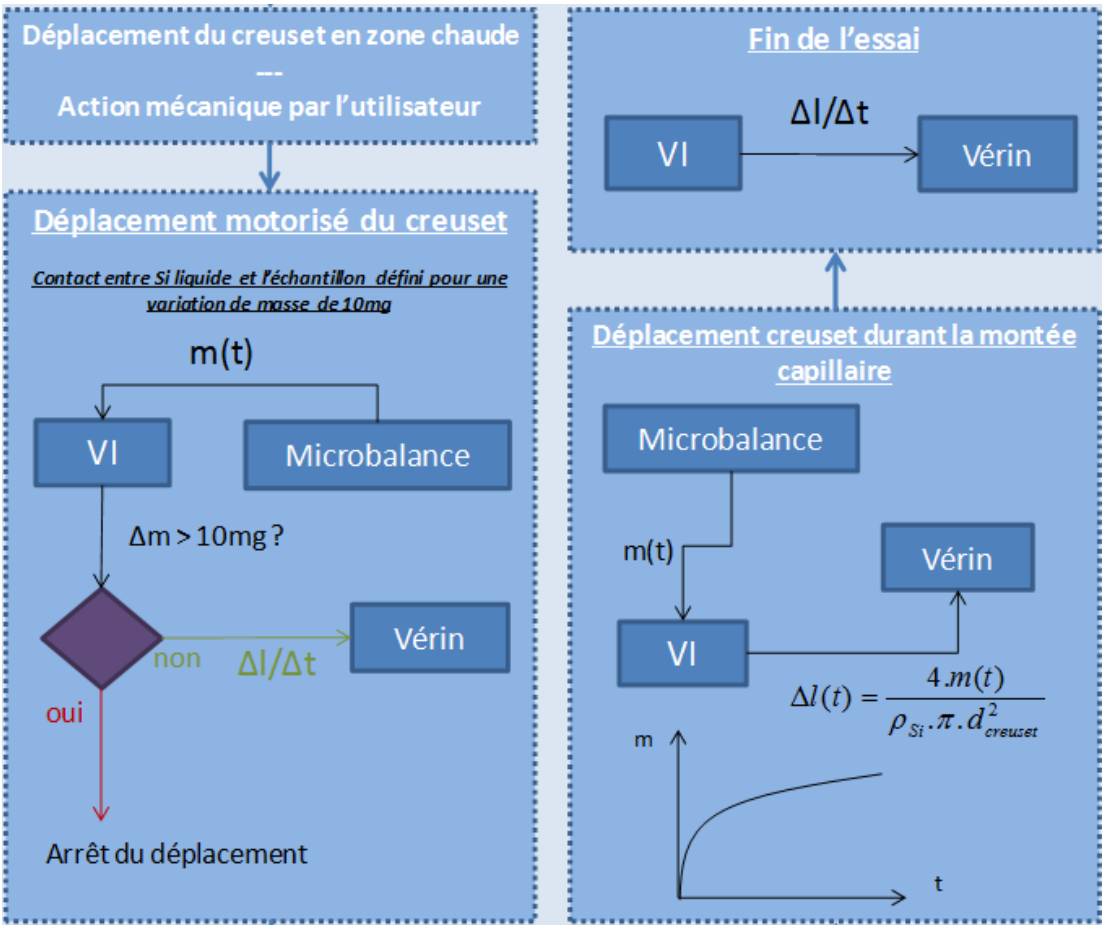


Figure 71. Schéma de principe des différentes phases de montée capillaire intégrées dans le VI

II.B.1.b. Essais effectués sur le banc de mouillage

En complément, des essais d'imprégnation de silicium liquide ont été effectués sur des échantillons de petites dimensions au banc de mouillage présent au LCTS. Un schéma du banc est présenté sur la Figure 72.

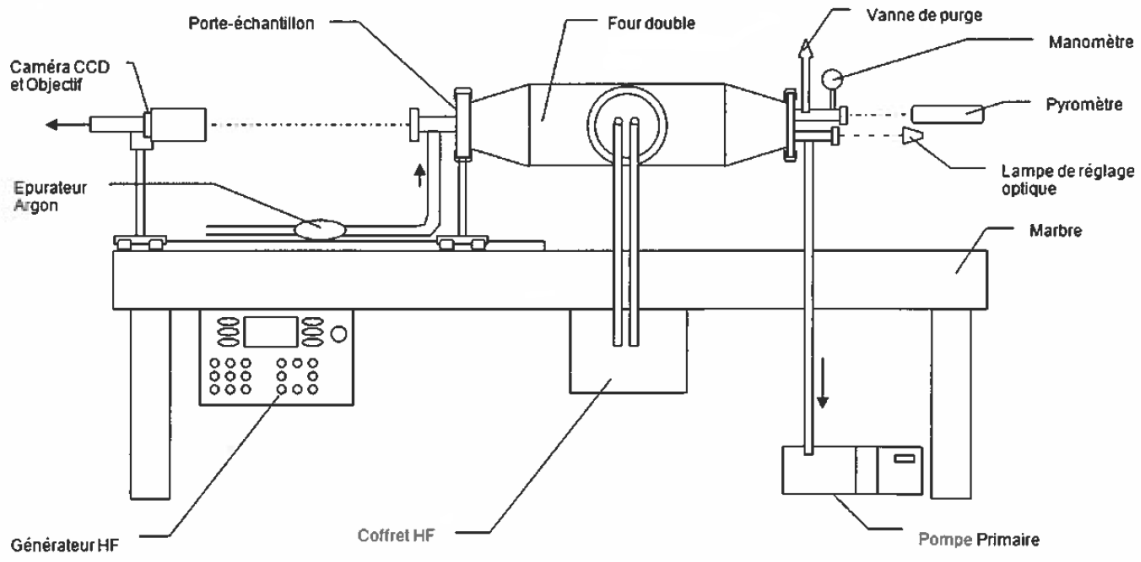


Figure 72. Schéma du banc de mouillage du LCTS

Ce banc de mouillage est un four inductif à parois froides. Il est constitué d'une enceinte à double paroi, de deux hublots permettant la visée pyrométrique (Ircon MODLINE 5) ainsi que la capture d'image, d'un porte échantillon, d'un échantillon, d'un générateur (Five Celes MP3) haute fréquence d'une puissance de 12kW et d'une pompe à vide. Le banc de manipulation est qualifié pour des températures maximales de 1800°C. Cette température n'étant pas limitée par le générateur HF mais par les mesures de sécurité et le système de refroidissement du four inductif.

Le refroidissement des parois du four est assuré par un circuit d'eau froide. Le four peut travailler sous atmosphère statique d'argon, balayage d'argon ou d'azote. L'échantillon est placé dans un suscepteur en graphite, lui-même disposé au centre de la bobine d'induction lorsque le four est fermé. L'échantillon doit avoir une hauteur maximale de 7mm et un diamètre inférieur à 14mm.

L'utilisation d'une caméra CCD permet de suivre l'évolution de l'étalement de goutte sur l'échantillon et d'estimer l'angle de mouillage à l'équilibre entre le liquide et le substrat (cf. Figure 72). Les travaux effectués sur ce banc ont servi à quantifier l'angle de contact à l'équilibre entre le silicium et le SiC.

II.B.2. *Techniques associées à la caractérisation des matériaux*

II.B.2.a. Techniques associées à la détermination de la porosité

Les essais liés à la description de la porosité des matériaux constituent une étape importante du travail de thèse. La définition précise de ce paramètre va conditionner l'analyse des cinétiques

d'écoulement des différents liquides utilisés et permettra d'obtenir une bonne corrélation entre le suivi de masse et le suivi de hauteur des solvants lors des essais de montée capillaire.

La porosité ε est un nombre sans dimension définie par la relation :

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_v}$$

Où d_a et d_v représentent respectivement les densités apparente et vraie du matériau.

La densité apparente d_a de l'échantillon correspond au rapport de la masse $m_{échantillon}$ sur le volume total de ce dernier :

$$d_a = \frac{m_{échantillon}}{V_{échantillon}}$$

La densité vraie du matériau d_v correspond quant à elle au rapport de la masse de l'échantillon sur le volume de matière :

$$d_v = \frac{m_{échantillon}}{V_{matière}}$$

Le prochain paragraphe présente brièvement les différentes méthodes utilisées afin de déterminer de façon indépendante les trois paramètres d_a, d_v et ε.

Les trois principales techniques utilisées afin de quantifier la porosité du matériau au cours de cette thèse sont :

- ✓ La pycnométrie hélium ;
- ✓ La porosimétrie à l'eau par la méthode de la poussée d'Archimède ;
- ✓ La porosimétrie mercure.

La densité apparente du matériau peut toutefois être approchée par un relevé de masse et une mesure des dimensions géométriques de l'échantillon à l'aide d'un pied à coulisse.

II.B.2.a.i. La pycnométrie hélium

La technique de pycnométrie hélium permet de calculer la densité vraie du matériau poreux à travers la détermination précise du volume de matière. L'appareil utilisé au LCTS est un pycnomètre AccuPyc II 1340 produit par Micromeritics. Une cuve d'analyse de 1cm^3 a été utilisée pour ces essais. Afin d'obtenir des résultats reproductibles sur la densité vraie du matériau, il est nécessaire que cette dernière soit comblée par un volume de matière représentant au minimum 30% du volume totale de la cuve. Afin de parvenir à ce taux de remplissage, trois à quatre échantillons de dimensions 10mm*4mm*3mm ont été utilisés pour chaque essai.

II.B.2.a.ii. La porosimétrie H_2O

Cette technique est basée sur le principe d'Archimède et permet de calculer la densité apparente, la densité vraie et la porosité du matériau de façon indépendante.

Cette technique possède l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et permet de connaitre les trois paramètres recherchés par un simple calcul à partir de relevé de masses :

- ✓ une masse déterminée par pesée de l'échantillon sec ;
- ✓ une masse correspondante à la pesée de l'échantillon imprégné et immergé dans l'eau ;
- ✓ une masse associée à la pesée de l'échantillon imprégnée d'eau mais non immergé.

Ces essais de caractérisation ne nécessitent pas de dimensions d'échantillon spécifiques et peuvent ainsi être menés sur préforme entière.

II.B.2.a.iii. La porosimétrie mercure

Ce dispositif permet de déterminer d'une part, les densités vraie et apparente du matériau et, d'autre part, de quantifier la porosité du matériau. Ce moyen possède l'avantage par rapport aux autres techniques de déterminer une distribution de taille de pores au sein de l'échantillon. Le porosimètre à mercure utilisé au cours de la thèse est un porosimètre Autopore IV développé par Micromeritics. Cet appareil permet ainsi de détecter des tailles de pores allant de 5nm à environ 400µm.

Les échantillons utilisés pour ces essais ont pour dimensions 20mm de hauteur, 10mm de largeur et environ 3mm d'épaisseur correspondant à l'épaisseur des préformes étudiées.

II.B.2.a.iv. Expériences de Washburn

Les expériences de Washburn ont pour objectif de déterminer des tailles caractéristiques de pores de matériaux à partir de l'imprégnation de ces matériaux par un liquide modèle. Ce paragraphe vise à décrire le moyen mis en place au LCTS pour la réalisation de ces essais. Il abordera également le traitement des résultats afin de déterminer les paramètres caractéristiques du matériau.

Deux objectifs ont été fixés concernant les travaux d'imprégnation de solvants modèles :

- ✓ La caractérisation de l'écoulement de fluides au sein des matériaux d'étude, à travers la détermination d'une caractéristique intrinsèque à l'échantillon poreux, d_{eff} ;
- ✓ La prévision de la cinétique de montée capillaire du silicium liquide.

La Figure 73 présente le dispositif expérimental mis en place au laboratoire pour le suivi de montée capillaire.

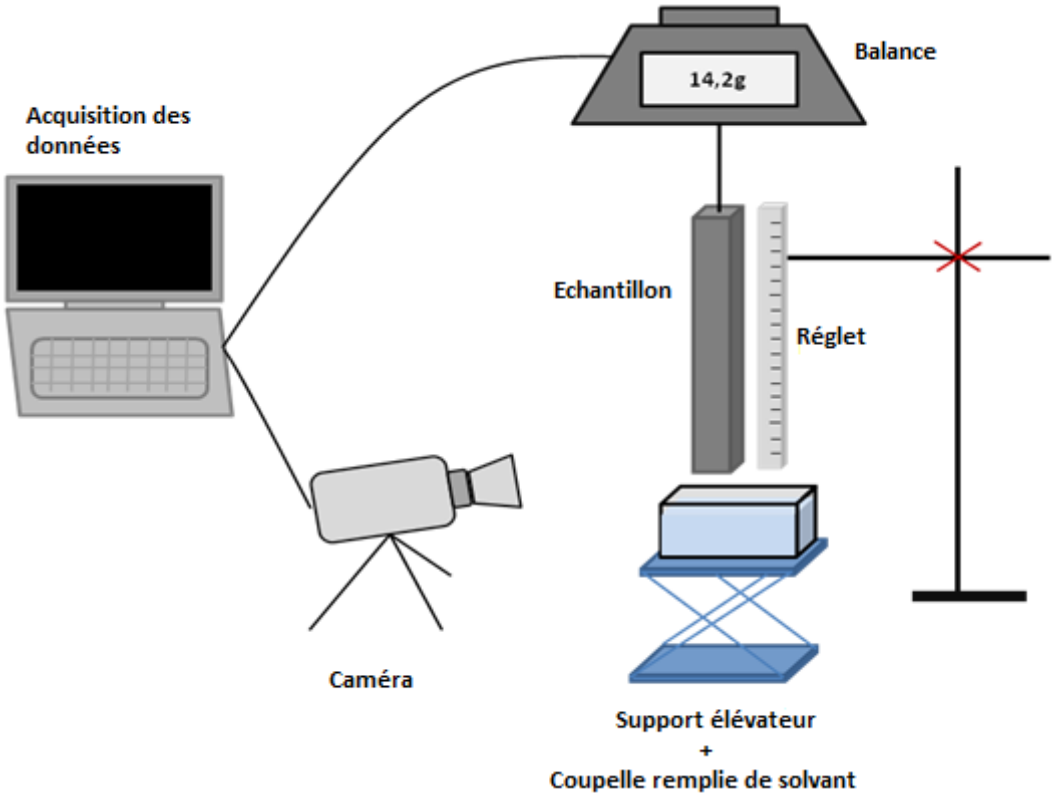


Figure 73. Dispositif expérimental de suivi de montée capillaire de solvants au sein d'échantillons poreux

Le suivi de la progression capillaire du liquide au sein du matériau est assuré par :

- ✓ Le suivi du front de liquide par l'intermédiaire d'une caméra et d'un réglet positionné à côte de l'échantillon à imprégner.

- ✓ Le suivi du gain de masse en liquide au cours de l'essai. L'échantillon est suspendu à une balance par l'intermédiaire d'une tige métallique et d'un crochet.

La mise en contact entre le liquide contenu dans une coupelle et l'échantillon est effectuée par une translation mécanique à l'aide d'un support élévateur. Le réglet est quant à lui fixé à une potence de laboratoire.

La sélection de fluides modèles a été établie sur la base de quatre critères :

- ✓ Le solvant doit posséder une tension de surface relativement basse ($20mN.m^{-1} < \sigma_{LV} < 40mN.m^{-1}$) afin d'obtenir un mouillage total sur l'ensemble des échantillons poreux ;
- ✓ Le solvant ne doit pas être trop visqueux afin d'imprégner l'ensemble de la porosité ;
- ✓ Le solvant peut être facilement approvisionné et peu coûteux ;
- ✓ Le solvant ne doit pas être dangereux lors de sa manipulation ;

Cinq solvants répondants aux critères ont été sélectionnés : l'acétone, l'éthanol, le cyclohexanone, le dodécane et l'hexadécane.

Les principales propriétés de ces solvants sont présentées dans le Tableau 6.

Solvants	Tension de surface σ_{lv} (mN.m^{-1})	Viscosité dynamique η (mPa.s)	Coût	Risques liés à la manipulation
Acétone	22,17	0,32	++	++
Ethanol	22,10	1,20	++	++
Cyclohexanone	34,40	2,02	+	+
Dodécane	25,35	1,34	+	-
Hexadécane	27,47	3,01	+	-

Tableau 6. Propriétés des solvants sélectionnés pour les essais de montée capillaire.

Un dernier et important critère a ainsi permis de choisir deux solvants parmi les cinq sélectionnés : la cinétique d'évaporation. En effet, une évaporation du liquide la plus faible possible est nécessaire afin de ne pas avoir d'effet parasite pour l'analyse basée sur la courbe d'évolution de la masse au cours de l'essai. Pour cela, des tests ont été réalisés sur chacun des fluides et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 74. Une quantité identique de chaque solvant a été versée dans un même récipient (surface d'évaporation identique) pour ces expériences.

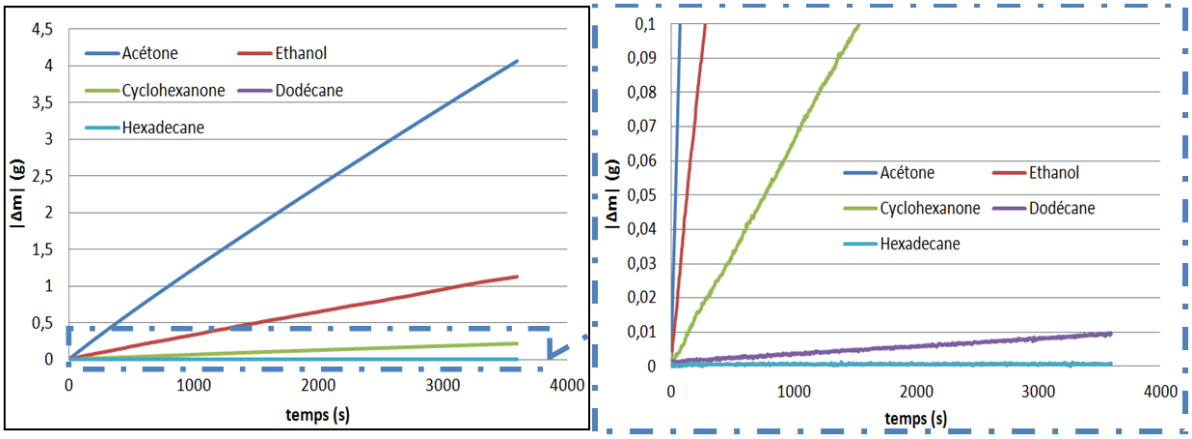


Figure 74. Cinétiques d'évaporation des différents solvants modèles

La Figure 74 permet d'observer que trois des cinq solvants (acétone, éthanol, cyclohexanone) possèdent des cinétiques importantes d'évaporation qui pourraient impacter le traitement des courbes. A partir des résultats précédents, la démarche suivante a été adoptée pour les imprégnations :

- ✓ Des essais d'imprégnation ont été reproduits deux fois avec l'hexadécane, ce dernier servant de solvant de référence avec une cinétique d'évaporation quasi-nulle. La détermination du diamètre de pore effectif, d_{eff} , sera obtenue à partir des courbes obtenues pour ce fluide ;

- ✓ Des essais d'imprégnation avec le dodécane, qui seront comparés au modèle de Washburn établi à partir du d_{eff} obtenu par montée capillaire d'hexadécane.

Le suivi de hauteur est obtenu par l'utilisation d'une caméra et d'un réglet placé à proximité de l'échantillon poreux. Une précaution particulière doit être appliquée dans le positionnement du réglet, ce dernier devant être dans le même plan que l'échantillon afin d'éviter tout problème de parallaxe. Une vidéo est obtenue à la fin de l'essai de montée capillaire, après rupture du contact entre le matériau et le liquide. Des captures d'écran sont ensuite réalisées via le logiciel Movie Maker afin de permettre de déterminer l'évolution du front en fonction du temps de montée. La fréquence des captures est fixée en fonction de la vitesse de progression du liquide au sein de l'échantillon. La Figure 75 présente l'évolution du front d'hexadécane au cours de l'imprégnation sur drain en carbone.

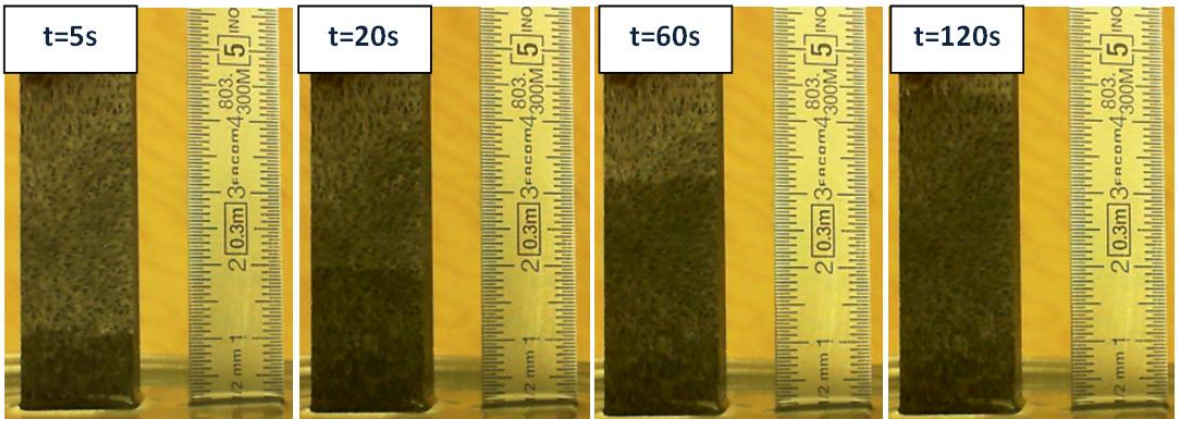


Figure 75. Captures d'écran de l'évolution du front de liquide au sein d'un drain en carbone

La quantification de la hauteur du front de liquide est effectuée via le logiciel Image J. Une corrélation directe est obtenue entre une distance de référence (sur le réglet) et un nombre de pixels de l'image et permet ensuite de déduire la distance parcourue par le fluide.

Dans la suite du document, les courbes associées au suivi du front de liquide seront nommées courbes $h(t)$.

Le suivi de la prise de masse de liquide au cours de l'essai est assuré par l'utilisation d'une balance METTLER Toledo AT460 offrant une précision à 0,1mg. L'acquisition des données sur ordinateur est effectuée à l'aide d'un logiciel SoftLink Balance fourni par METTLER. La fréquence d'acquisition pour l'ensemble des essais est d'une mesure de masse par seconde.

La suite du paragraphe décrit la démarche utilisée pour l'acquisition de la prise de masse.

Cette dernière se décompose en quatre étapes :

- ✓ La première étape consiste en la mise en contact de l'échantillon avec le liquide. Lors de cette opération, trois phénomènes distincts sont à considérer : la prise de masse dans l'échantillon, l'établissement d'un ménisque extérieur autour du matériau et la poussée d'Archimède. Afin de négliger ce dernier effet, la profondeur de pénétration de l'échantillon doit être limitée et ce dernier est positionné de telle sorte qu'il affleure la surface du solvant.

- ✓ La seconde étape est associée à l'acquisition et au traitement de la courbe de prise de masse obtenue grâce à la balance. L'essai est arrêté après avoir rompu le contact entre le matériau

imprégné et le liquide. La Figure 76 présente la courbe brute type de prise de masse obtenue.

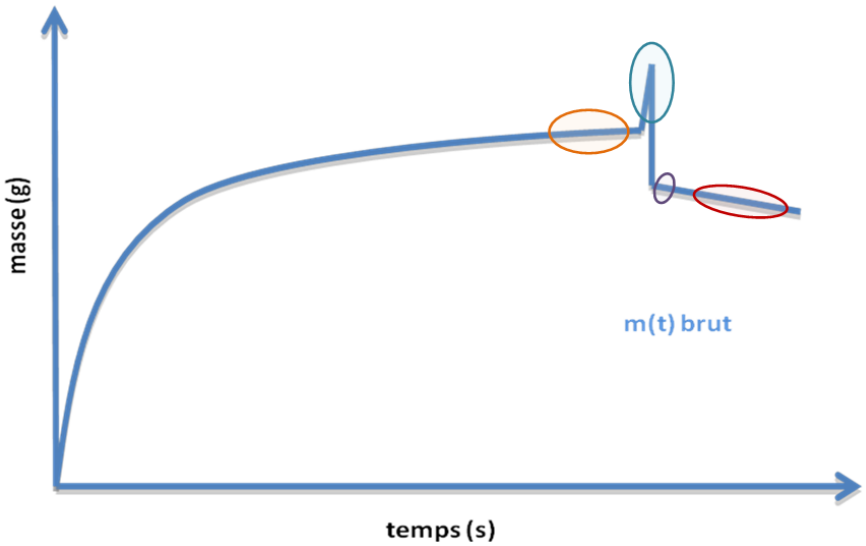


Figure 76. Courbe type de suivi de masse lors d'un essai d'imprégnation capillaire

Quatre zones peuvent être ainsi observées :

Zone 1 : Zone de fin d'imprégnation.

Zone 2 : La sortie de l'échantillon provoque l'apparition d'un pic sur la courbe de prise de masse. Un pont de liquide se forme entre l'échantillon et le solvant provoquant une tension qui se traduit par un gain de masse.

Zone 3 : Le contact entre le liquide et l'échantillon est rompu. Les masses relevées correspondent aux masses nettes de liquide présentes dans l'échantillon. Les valeurs de masse dans cette zone sont inférieures à celles rencontrées en fin d'imprégnation. Ce constat s'explique par la présence du ménisque extérieur de liquide présent au cours de l'essai.

Zone 4 : Perte de masse due à l'évaporation du solvant au sein de l'échantillon imprégné (cette zone n'est pas ou peu observée pour l'hexadécane et le dodécane).

A partir des données obtenues après la rupture de contact entre l'échantillon et le liquide, il est ainsi possible de corriger la courbe brute afin d'obtenir la prise de masse nette de liquide dans l'échantillon (cf. Figure 77). La courbe obtenue, $m(t) - m_{ménisque}$, permet ainsi de s'affranchir du poids associé à la présence du ménisque extérieur.

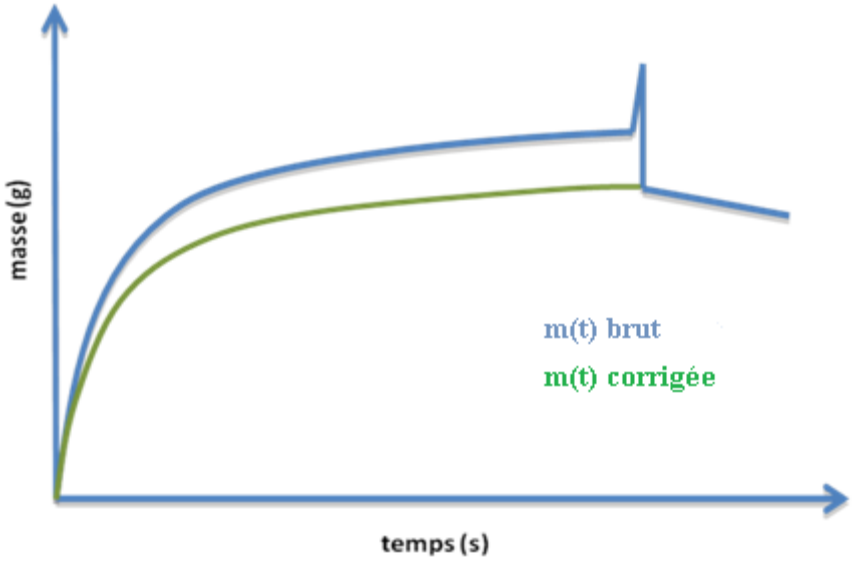


Figure 77. Courbe de prise nette de liquide au sein de l'échantillon, corrigée du poids du ménisque extérieur

Remarque : la cinétique d'établissement du ménisque extérieur étant très rapide dans le cas des solvants modèles, les valeurs de la courbe m(t)corrigée se révèlent être négatives aux temps très courts de l'imprégnation (sur les trois premières secondes de l'essai). Dans la suite du document, la courbe m(t) corrigée sera désignée sous l'appellation courbe $m(t) - m_{ménisque}$ *.*

Les courbes de prise de masse et de suivi du front de liquide sont traitées via l'application de l'équation de Washburn décrivant l'écoulement de fluide dans un réseau parallèle de tubes cylindriques de section constante. Les effets inertiels associés aux temps courts de l'imprégnation (pour $t_{imprégnation}$ <100ms) seront négligés du fait des temps d'imprégnation relativement longs appliqués sur nos matériaux d'étude (de 15 min à 3h d'essai).

Pour l'étude sur préforme stade CVI, où les tailles de pores sont relativement importantes (d_{pores} < 100µm), la prise en compte des effets de gravité doit être inclus dans la compréhension des essais d'imprégnation des solvants. Par définition, les effets gravitationnels doivent être intégrés au modèle à partir du moment où le liquide atteint des hauteurs de montée capillaire représentant 10% de la hauteur d'équilibre de Jurin.

La hauteur de Jurin de l'hexadécane ($\theta = 0°$) pour un diamètre de pore de 100µm peut-être calculée grâce à la relation :

$$h_{jurin,d=100\mu m} = \frac{4.\sigma_{hexadécane}.\cos(\theta)}{\rho_{hexadecane}.g.d_{pore}} \approx 14{,}5cm$$

Le travail sur des échantillons d'une hauteur de 10cm (représentant donc environ 69% de h_{jurin} , justifie donc l'utilisation du modèle de Washburn intégrant les effets inertiels :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d_{pore}^{\ 2}}{32.\eta.h}.\left(\frac{4.\sigma_{LV}.\cos(\theta)}{d_{pore}} - \rho.g.h\right)$$

La prévision des cinétiques de montée capillaire, pour les préformes stade CVI, ont pu être évaluées à l'aide du logiciel Maple permettant la résolution de cette équation différentielle.

Le travail sur compact de poudre submicronique SiC et sur préforme stade APS est associé à l'analyse d'un écoulement de fluide dans une porosité beaucoup plus fine (d_{pores}<500nm). La hauteur de Jurin de l'hexadécane pour ces tailles de porosité est égale à :

$$h_{jurin,d=500nm} = \frac{4.\sigma_{hexadécane}.\cos(\theta)}{\rho_{hexadecane}.g.d_{pore}} \approx 2910cm \approx 29m$$

La hauteur maximum de liquide (égale à la hauteur de l'échantillon de 10cm) ne représente que 0,3% de h_{jurin}. Par conséquent, les effets de gravité peuvent être négligés dans le travail sur compact et sur préforme stade APS. De ce fait, les forces capillaires permettant l'ascension du liquide ne sont compensées que par la résistance visqueuse pour ces échantillons correspondant au régime purement visqueux de l'équation de Washburn :

$$h^2 = \frac{\sigma_{LV}.d_{pore}.\cos(\theta)}{4.\eta}t$$

Où d_{pore} représente un diamètre de pore caractéristique du matériau poreux imprégné. Ce diamètre de pore s'avère être difficilement corrélable avec les tailles de pores réelles rencontrées dans le matériau et permet simplement d'établir une corrélation entre un paramètre caractéristique de l'échantillon poreux et la cinétique d'imprégnation d'un fluide. Ce dernier sera appelé d_{eff} ,comme diamètre effectif, dans la suite du document.

Ce paramètre est déterminé, en connaissant les propriétés du liquide (σ_{LV}, η) totalement mouillant ($\theta = 0°$) à partir des pentes des courbes $h^2{}_{\exp}(t)$ obtenues par suivi du front de liquide (cf. Figure 78) :

$$d_{eff} = \frac{4.\eta.h^2}{\sigma_{LV}.\cos(\theta).t}$$

La linéarité de la courbe h²(t) issue d'essais expérimentaux permet également de confirmer l'hypothèse du régime visqueux pour l'écoulement du fluide modèle.

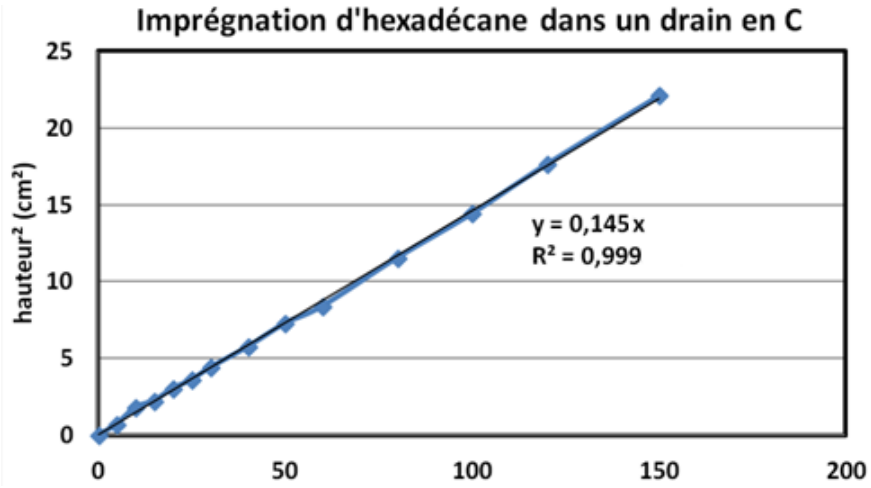


Figure 78. Courbe h²(t) obtenue pour l'imprégnation d'hexadécane dans un drain en C

La détermination de d_{eff} peut également être évaluée à partir des courbes de prise de masse de liquide $m(t) - m_{ménisque}$. La corrélation entre la prise de masse et la hauteur du front de liquide est donnée par la relation :

$$m(t) - m_{ménisque} = \rho_{liquide}.l.e.\varepsilon.h(t)$$

Où l, e représentent respectivement la largeur et l'épaisseur de l'échantillon, $h(t)$ est la hauteur de liquide atteinte à l'instant t, ε est la porosité du matériau et $\rho_{liquide}$ est la masse volumique du liquide.

Le diamètre effectif peut ainsi être calculé à partir de la pente des courbes du carré de la prise de masse de liquide $\left(m(t) - m_{ménisque}\right)^2$, (cf. Figure 79) :

$$(m - m_{ménisque})^2 = \frac{\sigma_{LV}.\cos(\theta).d_{eff}.\rho^2_{liquide}.l^2.e^2.\varepsilon^2}{4.\eta}.t$$

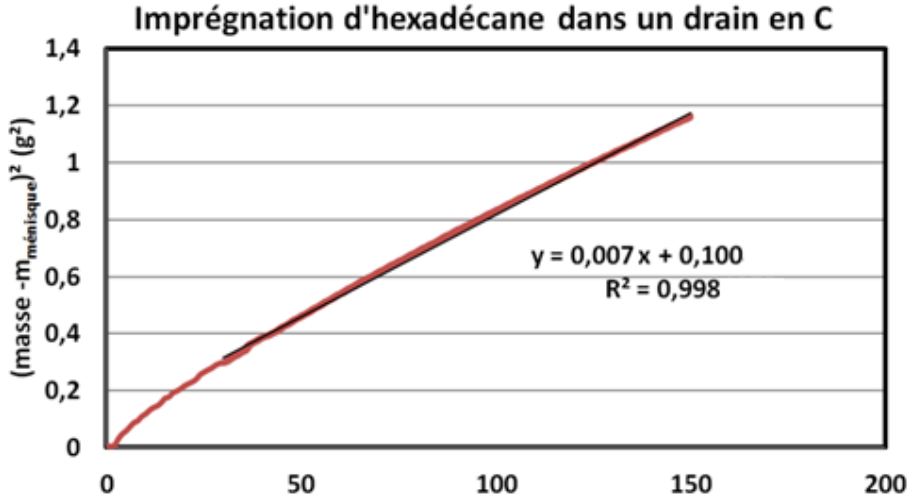


Figure 79. Courbe $(m(t)-m_{ménisque})^2$ obtenue pour l'imprégnation d'hexadécane dans un drain en C

Remarque : En début d'imprégnation, la linéarité de la courbe $\left(m(t) - m_{ménisque}\right)^2$ n'est pas observée due à un régime transitoire lors de la mise en contact entre l'échantillon et le liquide.

Après avoir déterminé le diamètre effectif du matériau poreux et en connaissant les propriétés du silicium liquide, il est ainsi possible d'évaluer, via le modèle de Washburn, les cinétiques de montée capillaire associées à ce fluide.

Des essais de montée capillaire avec le solvant de référence, l'hexadécane, ont été réalisés au sein du moyen dédié aux expériences de Washburn et au sein du four MI afin de valider le bon fonctionnement des deux dispositifs permettant d'effectuer un suivi d'imprégnation capillaire. Afin de couvrir une gamme de vitesse de montée suffisante, ces essais tests ont été effectués sur préforme stade CVI puis sur préforme stade APS. Les résultats sont présentés sur les Figure 80 et Figure 81.

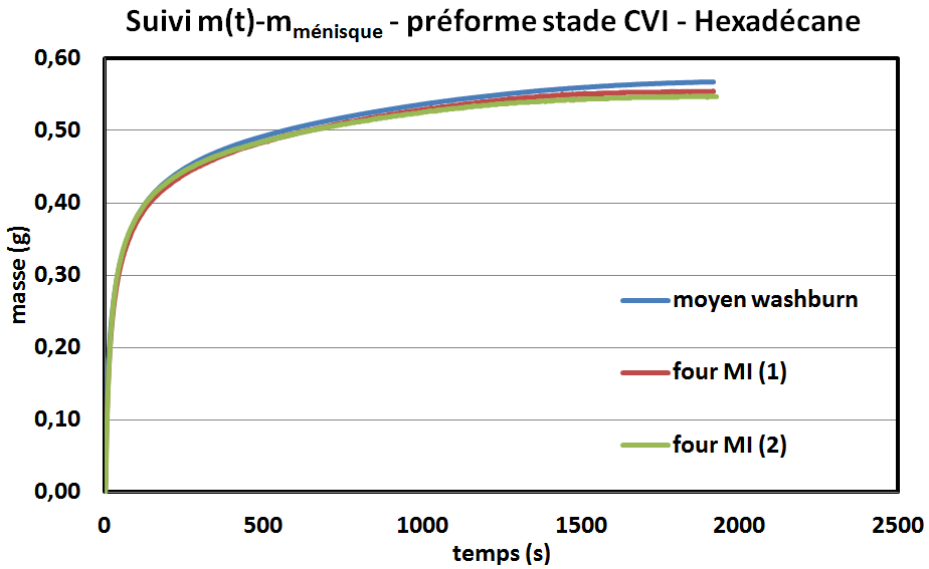


Figure 80. Imprégnations d'hexadécane dans une préforme stade CVI

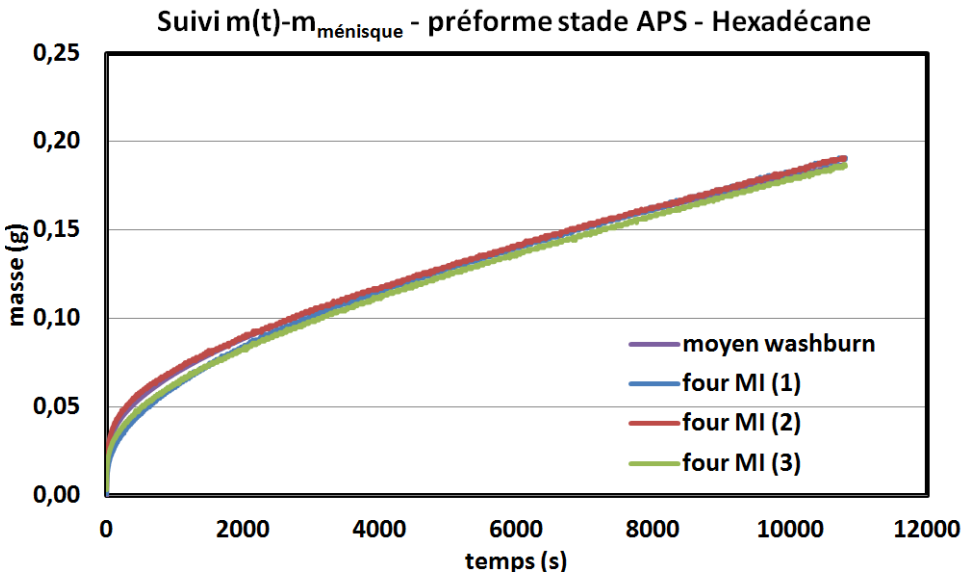


Figure 81. Imprégnations d'hexadécane dans une préforme stade APS

Les courbes présentées sur la Figure 80 et la Figure 81 montrent les résultats obtenus sur le dispositif dédié aux imprégnations de solvant (moyen Washburn) et au sein du four MI.

Ces résultats montrent une très bonne adéquation entre les deux moyens d'essai sur les deux types de préformes et permettent de valider la fiabilité des deux dispositifs mis en place.

II.B.2.b. Techniques de caractérisations structurales et microstructurales des matériaux

Ce paragraphe décrit les différents moyens utilisés pour les caractérisations structurales et microstructurales d'échantillons.

II.B.2.b.i. Diffraction des Rayons X

Les essais menés en DRX ont eu pour objectif d'évaluer la modification de la microstructure des grains de SiC imprégné par APS au cours du traitement de consolidation et de l'opération d'imprégnation du silicium. Cette analyse passe notamment par une évolution d'une part, de la composition de la poudre (rapport SiC-β/SiC-α), et d'autre part de l'évolution de la taille des cristallites de SiC. Un diffractomètre D8 Advance utilisant le rayonnement CuKα (Bruker) a été utilisé pour ces mesures.

II.B.2.b.ii. Tomographie X

La tomographie aux rayons X est une technique non-destructive permettant d'obtenir une reconstruction en 3D à partir de radiographies X à 360° réalisées sur l'échantillon. Il permet ainsi d'approcher la morphologie et la connectivité des pores dans le volume du matériau. Ce moyen a également permis d'obtenir une localisation précise des porosités résiduelles au sein de préformes imprégnées par le silicium. Le tomographe utilisé, basé à PLACAMAT (PLateforme Aquitaine de CAractérisation des MATériaux), est un tomographe de type industriel, modèle GE v|tome|x s research edition. Il est équipé de deux tubes à rayons X (source directionnelle 240kV, 320W, taille de foyer min 6µm et source en transmission, 15W, taille de foyer min. 1µm), d'un large détecteur flat planel (40cmx40cm, taille de pixel 200µm, 14bit) et d'une platine de rotation d'une capacité de 10kg. La reconstruction des coupes à partir des radiographies est effectuée à l'aide du logiciel GE, datos-reconstruction. Les échantillons étudiés lors de ces travaux de thèse ont été scannés à l'aide de la source directionnelle avec les paramètres suivants : tension accélératrice 140kV et intensité 60µA, un temps d'exposition de 500ms avec un moyennage de 4 images par radiographies. Le nombre de radiographies prises à 360° a été de 2550. Afin de réduire les effets de l'artefact de beam hardening, un filtre de 0.1mm de cuivre a été utilisé. La résolution (mesure et taille de voxel) est de 8µm. Cette résolution, limitée par la taille des échantillons, ne permet cependant pas d'accéder à une information sur la porosité des compacts de poudre (pores submicroniques).

II.B.2.b.iii. Microscope Optique

Des essais de progression capillaire de l'hexadécane sur préforme stade CVI ont été effectués à l'aide d'un microscope numérique VHX-1000E (Keyence). Les évolutions de la saturation en liquide au sein de l'échantillon ont été observées de deux façons :

- ✓ par observation via la face supérieure de la préforme pour des hauteurs d'échantillons différentes (cf. Figure 82);

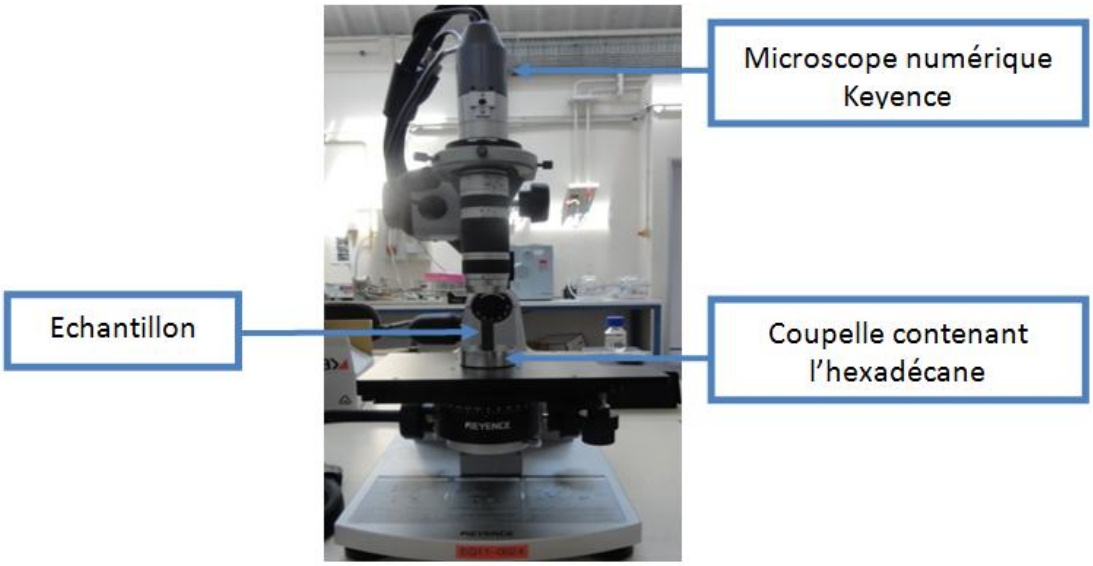


Figure 82. Suivi de la progression d'hexadécane dans une préforme stade CVI à l'aide d'un microscope numérique Keyence (observation face supérieure)

- ✓ par la progression du liquide par observation de la tranche latérale de la préforme au cours de l'essai (cf. Figure 83) ;

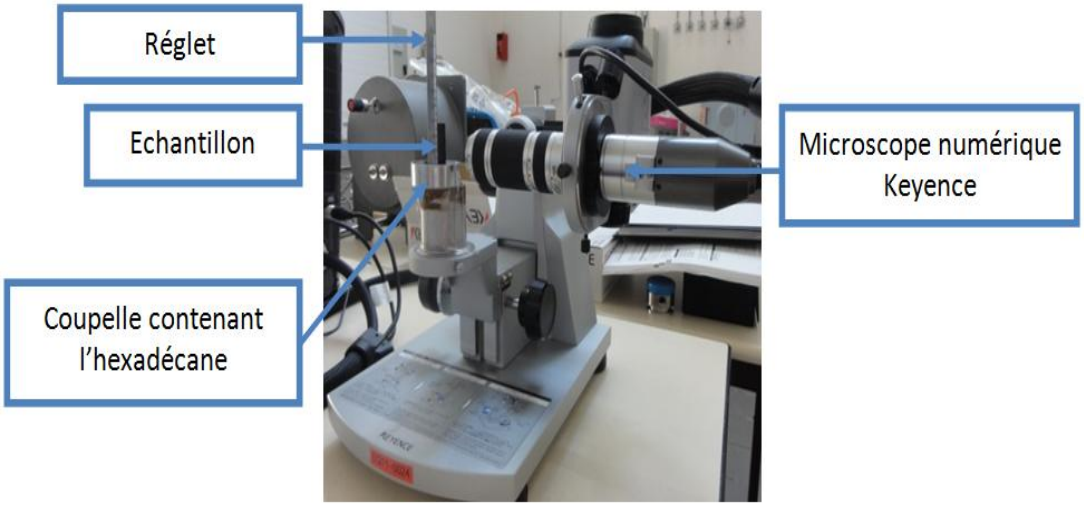


Figure 83. Suivi de la progression d'hexadécane dans une préforme stade CVI à l'aide d'un microscope numérique Keyence (observation face latérale)

Ces observations ont été réalisées sur des préformes stade CVI de hauteurs comprises entre 2 et 10cm.

II.B.2.b.iv. MEB

Une préparation des échantillons est nécessaire avant l'observation des échantillons au MEB. Cette dernière passe par la découpe des matériaux à l'aide d'une scie à fil diamanté ou d'une mini-tronçonneuse Minitom (Struers) puis l'enrobage au sein de la résine époxy Epofix (Struers). Une étape de polissage est ensuite réalisée. Elle peut être de nature :

- ✓ un polissage mécanique jusqu'au 1µm via une polisseuse à pistons TEGRA POL-31 (Struers);
- ✓ un décapage ionique via un Cross Section Polisher SM-09010 (Jeol). Ce type de polissage est principalement utilisé lors de la présence de grains de SiC non liés pouvant être arrachés lors d'un polissage mécanique.

Une dernière étape de métallisation à l'or/palladium, à l'aide d'un pulvérisateur cathodique SC 500 Emscope Elexience, est réalisée afin d'éviter tout phénomène d'accumulation de charges lors de l'observation sous MEB.

Le MEB permet l'analyse de la morphologie d'un échantillon. L'appareil utilisé au cours de la thèse est un MEB Quanta 400 FEG V2. Il utilise un canon à émission de champ, un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur EDS (ou EDX, Energy Dispersive X-ray Spectrometry) permettant d'accéder à la composition chimique de l'échantillon. Il s'agit alors d'une analyse semi-quantitative de la surface sur une profondeur de 1 à 3 micromètres.

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur les mécanismes de montée capillaire, des essais de suivi *in-situ* d'imprégnation d'hexadécane sur préforme stade APS ont également été réalisés au MEB. Ce travail permet ainsi d'apporter une information complémentaire sur le suivi dynamique de la progression du liquide qui ne peut pas être mis en évidence lors des essais classiques d'imprégnation.

Pour cette expérience, un échantillon de 1,5cm de haut est découpé puis poli sur sa face supérieure au Cross Polisher. La préparation et la mise en place de l'échantillon sont présentées sur la Figure 84.

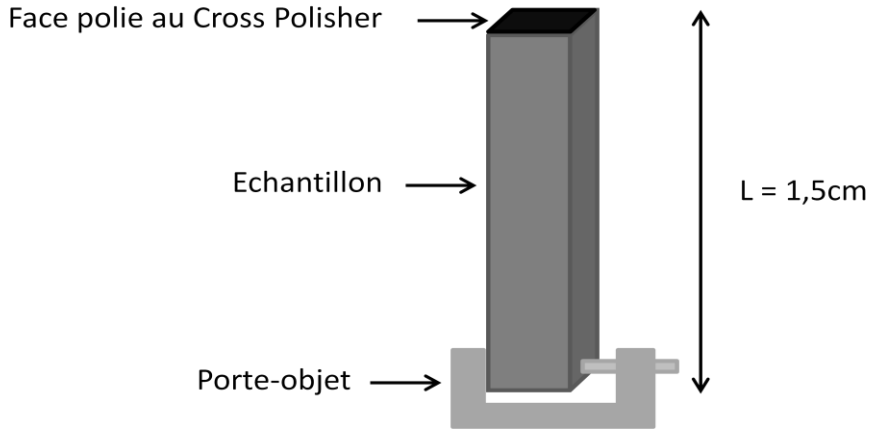


Figure 84. Préparation de l'essai de suivi in-situ de la montée capillaire sous MEB

Le porte-objet est ensuite fixé à une coupelle aluminium à l'aide de scotch carbone. De l'hexadécane est ensuite ajouté dans la coupelle jusqu'à que ce dernier affleure la face inférieure de l'échantillon. Un couvercle en aluminium, avec une fente centrale pour l'observation, est ensuite déposé sur la coupelle afin d'éviter les projections de liquide dans la chambre du MEB lors du retour à pression atmosphérique. Le suivi de l'évolution de l'imprégnation au niveau de la face supérieure est réalisé par détection des électrons rétrodiffusés. Ces essais permettent ainsi de dissocier la progression du liquide dans les différentes porosités de l'échantillon.

II.B.2.b.v. MET

Des observations complémentaires ont été menées par microscopie électronique à transmission afin de décrire de façon plus précise la microstructure et son évolution, au cours des différents cycles thermiques du procédé SCMI, des particules de SiC et de la couche de SiC déposée par CVI.

Les analyses par MET passe par une première préparation d'échantillon afin d'obtenir des objets de dimensions 2,7mm x 1mm x 120µm. Les deux premières côtes sont obtenues par découpe via une scie à fil diamantée d'un échantillon au préalable imprégné dans la résine époxy G1 produit par GALTAN. L'épaisseur de 120 µm est quant à elle obtenue par un polissage via une polisseuse Minimet 1000 (Buehler) permettant d'obtenir des faces parallèles. Un amincissement de lame mince est ensuite effectué via un bombardement d'ions d'argon avec l'utilisation d'un Ion Slicer EM-09100 IS (Jeol). Le bombardement est effectué jusqu'à ce que la lame soit légèrement percée. L'observation au MET est alors effectué en périphérie du trou qui vient d'être percé. L'appareil utilisé est un MET CM30ST LaB6-300kV (Philips).

III Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire d'une part le procédé étudié au cours de la thèse et d'autre part, la démarche adoptée pour le déroulement des travaux ainsi que les moyens utilisés et développés pour mener à bien ces essais. Les deux chapitres suivants du présent document sont consacrés à la présentation des différents résultats obtenus au cours de la thèse. Le chapitre III abordera la caractérisation du réseau poral des matériaux d'étude et leur imprégnation par les fluides modèles. Le chapitre IV sera axé sur l'imprégnation du silicium liquide et la compréhension des mécanismes de montée capillaire. Les travaux associés à la réactivité seront également intégrés dans ce dernier chapitre.

Chapitre III : Caractérisation du réseau poral et étude de la montée capillaire d'un fluide modèle

I Introduction

Ce chapitre III porte sur la caractérisation et l'évolution, lors de traitements thermiques, de l'architecture poreuse des trois matériaux étudiés. En effet, cette architecture influence directement la cinétique d'ascension capillaire des liquides, il est donc primordial de la caractériser et de définir un diamètre de pore caractéristique des échantillons. En particulier, des solvants modèles parfaitement mouillants ont été mis en œuvre au cours d'essais d'imprégnation non destructifs. L'intérêt de cette démarche est de parvenir à caractériser de façon approfondie les matériaux poreux utilisés avant leur imprégnation via le silicium fondu. Il est également possible, sur la base de ces informations, d'évaluer théoriquement la cinétique de montée capillaire du silicium liquide.

Les trois matériaux sélectionnés regroupent la préforme fibreuse stade CVI, le compact de poudre de SiC et la préforme stade APS densifiée de poudre de SiC. L'ensemble des échantillons fibreux analysés au cours de la thèse (préformes stades CVI et APS) a été découpé au LCTS dans deux plaques, appelées PL3196 et PL3197, de dimensions 200x110x3mm^3 fournies par Herakles. Ces échantillons ont tous pour dimensions 100x10x3mm^3 (cf. Figure 85).

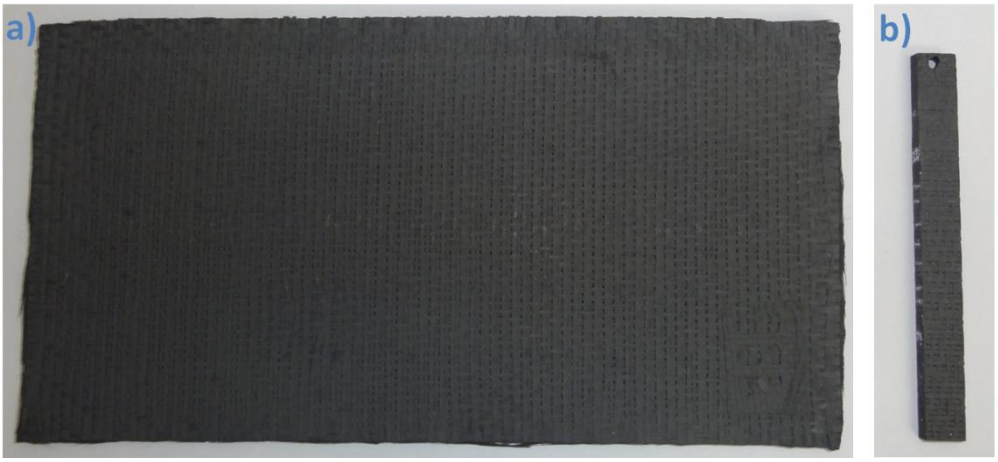


Figure 85. Photographies de préformes en SiC stade CVI : a) une plaque de dimensions 200x110x3mm et b) une languette de dimensions 100x10x3mm issue de l'usinage de la plaque

L'imprégnation de ces éprouvettes par la poudre de SiC MT59 a été effectuée par Herakles. L'effet du THT sur ces matériaux a été considéré. Pour cela, une partie des éprouvettes densifiées par APS a été ensuite traitée thermiquement. Cette opération a été effectuée chez Herakles pour les préformes issues de la plaque PL3196, plaque utilisée au cours de la première moitié de thèse avant que le four d'imprégnation développé au LCTS n'ait été opérationnel. Les THT de consolidation sur échantillons issus de la plaque 3197 ont, quant à eux, été effectués au sein du four mis en place au LCTS.

La moitié des échantillons a été usinée selon le sens chaine et l'autre partie selon le sens trame. La dénomination des échantillons adoptée tout au long du document se présente sous la forme décrite sur la Figure 86.

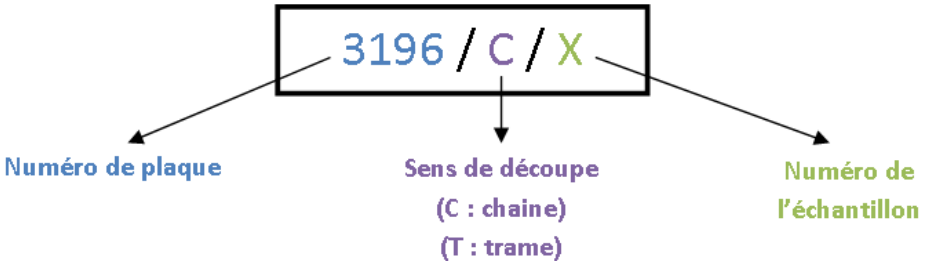


Figure 86. Dénomination des échantillons étudiés

Le plan de prélèvement des éprouvettes obtenues après les différentes opérations effectuées par Herakles sur la plaque 3196 est présenté sur la Figure 87. Quatre éprouvettes ont été étudiées au stade CVI réparties de façon équilibrée entre sens chaine et trame. De même, 2x3 ont été étudiées au stade APS et 2x3 autres après THT(HKS).

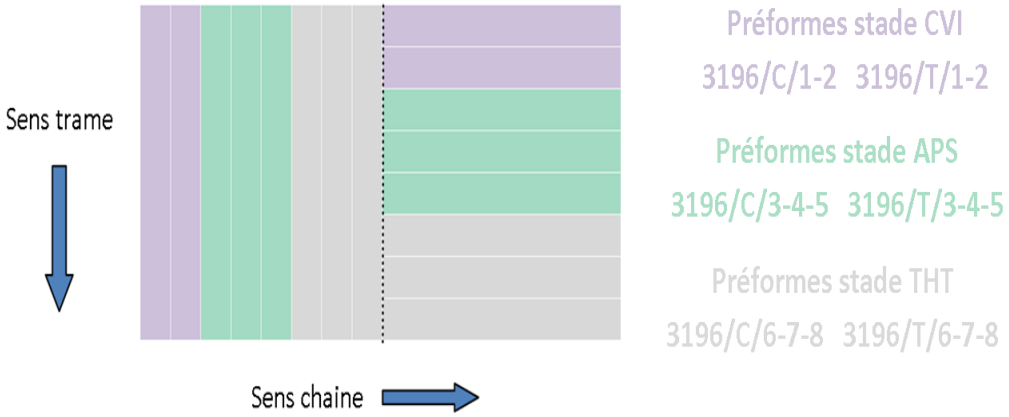


Figure 87. Plan de prélèvement des éprouvettes issues de la plaque PL3196

La Figure 88 présente le plan de prélèvement des éprouvettes issues de la plaque PL3197. Quatre préformes ont également été étudiées au stade CVI et comparées aux résultats obtenus sur les préformes stade CVI issues de la plaque PL3196. L'ensemble des traitements de consolidation associé aux 2x6 préformes stade APS de cette plaque a été effectué au sein du four LCTS. Les résultats obtenus sur les préformes issues des deux plaques permettront ainsi d'effectuer une analyse comparative des effets du traitement de consolidation effectué chez Herakles et au LCTS.

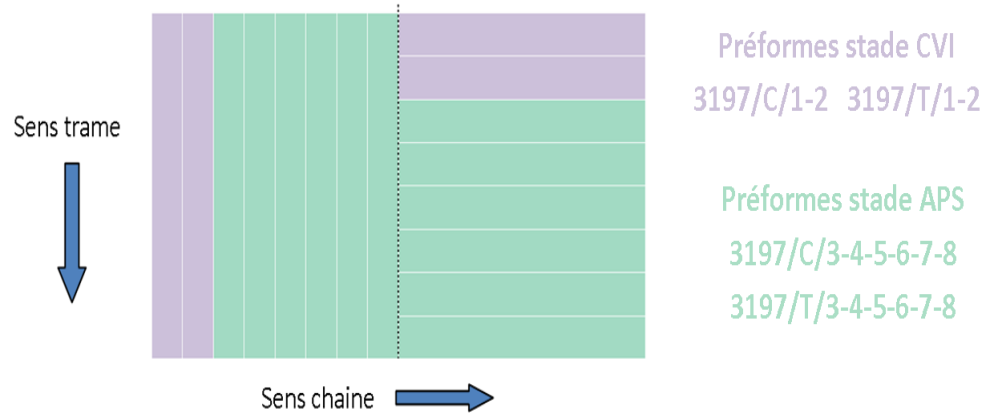


Figure 88. Plan de prélèvement des éprouvettes issues de la plaque PL3197

L'ensemble de l'étude menée sur compacts de poudre de SiC a été réalisé sur des échantillons élaborés chez Herakles. L'influence du traitement de consolidation sur ces compacts a également été étudiée, ces derniers ayant subi un traitement thermique chez Herakles.

II Travaux réalisés sur préformes stade CVI sur plaques PL3196 et 3197

II.A. Détermination de la porosité des préformes stade CVI

II.A.1. ***Résultats obtenus par les techniques de porosimétrie et pycnométrie.***

Le calcul de la porosité par la méthode de pycnométrie hélium passe par la détermination, en amont, du volume des échantillons par un relevé géométrique des dimensions. Le Tableau 7 regroupe les valeurs de masses et de volumes des échantillons, $m_{échantillon}$, $V_{échantillon}$ et de leur densité apparente, $d_a(géo)$, obtenus pour l'ensemble des échantillons stade CVI des deux plaques.

	PL3196				PL3197			
	3196/C/1	3196/C/2	3196/T/1	3196/T/2	3197/C/1	3197/C/2	3197/T/1	3197/T/2
$m_{échantillon}$ (g)	6,835	6,410	6,446	6,437	6,251	6,329	5,896	6,404
$V_{échantillon}$ (cm^3)	3,60	3,39	3,42	3,44	3,35	3,48	3,31	3,37
$d_a(géo)$	1,90	1,89	1,88	1,87	1,87	1,82	1,78	1,90

Tableau 7. Relevés géométriques des dimensions des échantillons stade CVI

Le Tableau 7 permet de constater qu'une homogénéité satisfaisante est obtenue pour la détermination de la densité apparente des échantillons par le relevé géométrique des dimensions des éprouvettes. Ces valeurs sont sensiblement identiques sur une même plaque mais également très proches entre les deux plaques.

La valeur de densité vraie de chacune des plaques a ensuite été déterminée par pycnométrie hélium sur des échantillons de très petites tailles ($0{,}3cm^3 < V_{échantillon} < 1cm^3$). Le Tableau 8 présente les valeurs de densités obtenues et la porosité déterminée sur chacun des échantillons.

	PL3196				PL3197			
	3196/C/1	3196/C/2	3196/T/1	3196/T/2	3197/C/1	3197/C/2	3197/T/1	3197/T/2
$d_a(géo)$	1,90	1,89	1,88	1,87	1,87	1,82	1,78	1,90
$d_v(pycnoHe)$	3,04				3,04			
ε (%)	37,5	37,8	38,2	38,5	38,5	40,1	41,4	37,5

Tableau 8. Détermination des porosités des échantillons stade CVI

La détermination de la porosité des préformes stade CVI par relevé géométrique et pycnométrie hélium permet d'obtenir des valeurs comprises entre 37,5% et 41,4%.

Un essai de porosimétrie mercure a été effectué sur chacune des plaques étudiées. Tout comme pour la pycnométrie hélium, ces derniers ont été effectués sur des échantillons de petites tailles ($V_{échantillon} \approx 0{,}6cm^3$) prélevés directement dans la plaque. Le Tableau 9 présente les résultats obtenus à l'issue de ces analyses.

	PL3196	PL3197
Densité apparente $d_a(poro_Hg)$	1,89	1,97
Densité vraie $d_v(poro_Hg)$	2,90	2,88
Porosité ε (%)	34,7	31,7

Tableau 9. Détermination des densités et de la porosité des préformes stade CVI par porosimétrie mercure

Le Tableau 9 met en évidence des taux de porosité relativement proches entre les deux plaques. Un écart de densité vraie peut toutefois être observé entre les résultats obtenus par pycnométrie He et par porosimétrie Hg.

Enfin, trois échantillons ont été usinés sur chaque plaque afin de déterminer les valeurs de densités apparente et vraie et de porosité par porosimétrie à l'eau. Les résultats sont fournis dans le Tableau 10 .

	PL3196			PL3197		
	PL3196(1)	**PL3196(2)**	**PL3196(3)**	**PL3197(1)**	**PL3197(2)**	**PL3197(3)**
Densité apparente $d_a(poro_H_2O)$	1,96	1,98	2,10	2,01	2,04	2,03
Densité vraie $d_v(poro_H_2O)$	3,06	3,00	2,99	2,99	3,05	3,02
Porosité ε (%)	36,0	33,9	29,9	32,6	33,3	32,3

Tableau 10. Détermination des densités vraie et apparente et de la porosité des préformes stade CVI par porosimétrie à l'eau

Les résultats de porosimétrie à l'eau sont sensiblement équivalents à ceux obtenus à l'aide des deux autres techniques. La valeur de densité apparente relevée pour l'échantillon PL3196 (3) étant un peu éloignée des autres résultats, le calcul de d_a pour cette plaque sera obtenu à partir de la moyenne sur les deux premiers échantillons.

Les trois techniques utilisées ont permis de déterminer des valeurs de densité et de porosité sur chacune des deux plaques. La valeur de densité vraie retenue est celle obtenue par pycnométrie He, ce gaz permettant une bonne estimation du volume de matière. La porosité est ainsi déduite à l'aide des deux valeurs de densités sélectionnées précédemment. Cette dernière est égale à 34,9% pour la plaque PL3196 et 33,2% pour la plaque PL3197. Ces valeurs sont donc très proches.

II.A.2. ***Distribution de tailles de pores des préformes stade CVI***

La distribution de tailles de pores des préformes stade CVI a été déterminée sur les plaques PL3196 et PL3197 par porosimétrie mercure. La Figure 89 présente les résultats obtenus.

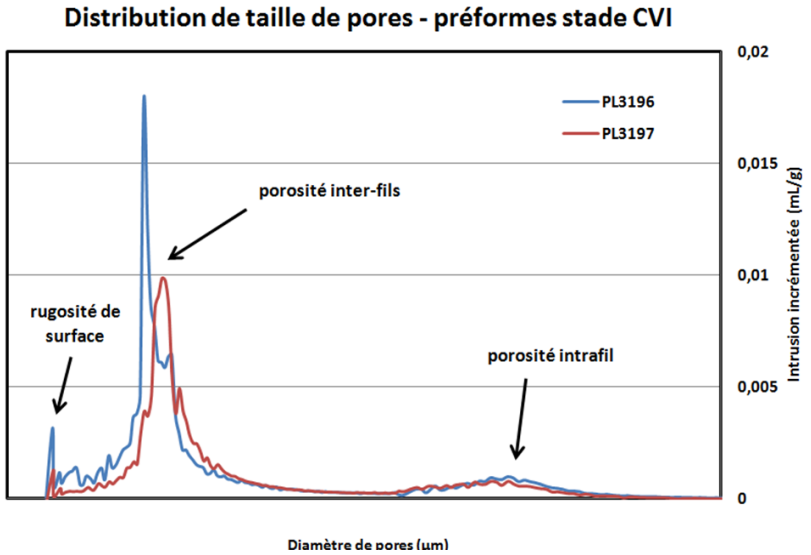


Figure 89. Distribution de tailles de pores obtenue sur préformes stade CVI

<u>Remarque :</u> pour des raisons de confidentialité, les diamètres de pores obtenus par porosimétrie Hg ne seront pas exposés dans le présent document. Les distributions de tailles de pores présentées dans ce mémoire seront affichées, de gauche à droite, des pores les plus larges vers les pores les plus fins.

La Figure 89 permet de mettre en évidence les deux familles de pores usuellement présentes dans une préforme fibreuse, celles-ci sont mises en évidence sur la Figure 90.

- ✓ Des pores larges, de tailles très dispersées représentant la porosité inter-fils. La dispersion est essentiellement associée à l'opération de tissage et notamment au procédé d'embuvage des fils de chaine au sein des fils définissant la trame de l'échantillon;
- ✓ Des pores de plus petites tailles associés à l'espacement entre les fibres au sein d'un fil, appelés pores intrafil.

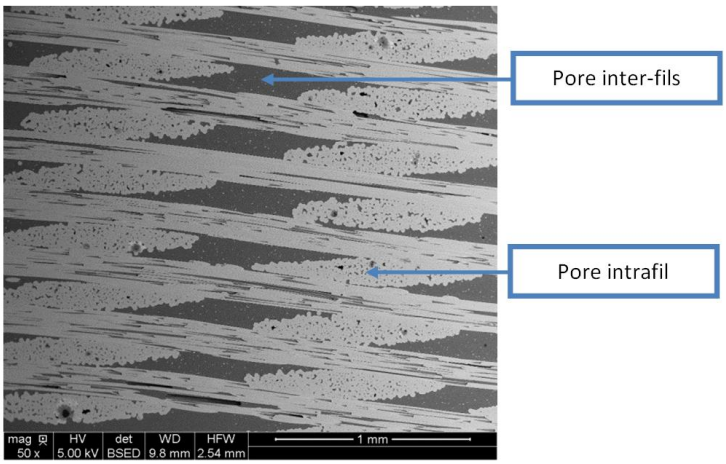


Figure 90. Micrographie d'électrons rétrodiffusés d'un échantillon de la plaque PL3197 stade CVI

Une troisième population peut être observée sur la Figure 90 pour des tailles de pores supérieures à la porosité inter-fils. Cette dernière est attribuée à la rugosité de surface de l'échantillon. En effet, les premiers incréments de pression permettent simplement au mercure de venir épouser la surface de l'échantillon fibreux. Par conséquent, le volume total de mercure présent au sein du composite a été corrigé en retirant celui introduit au cours des premiers incréments de pression, ce dernier n'étant pas réellement imprégné au sein du matériau.

Les différences de tailles de pores entre porosités inter-fils et intrafil étant relativement importantes, il est possible de segmenter ces deux populations afin de déduire la proportion de chacune de ces deux familles de pores en volume. Ce ratio peut être obtenu à partir de l'évolution du volume cumulé de mercure dans l'échantillon en fonction des diamètres de pores. La démarche du calcul pour l'exemple de la plaque PL3197 est présentée sur la Figure 91.

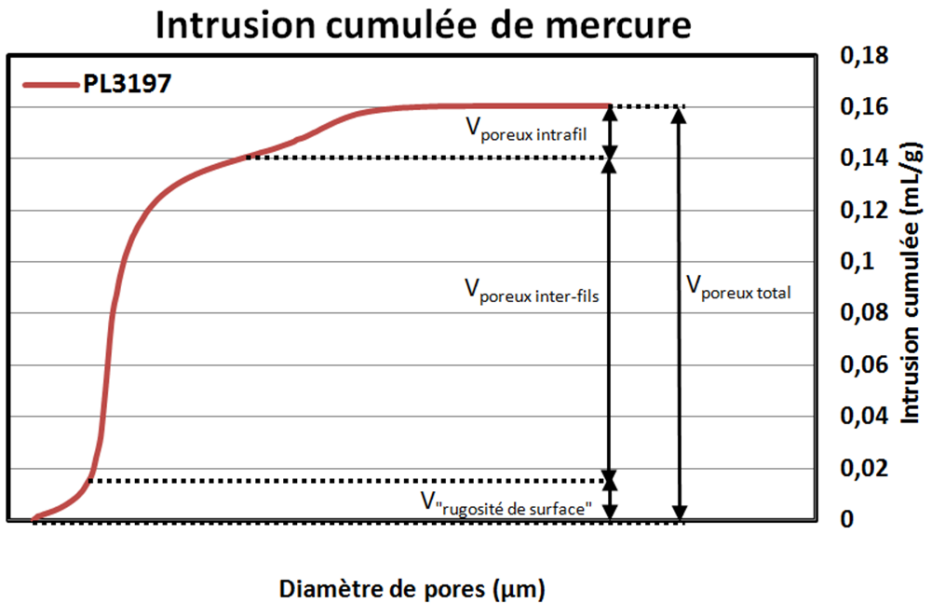


Figure 91. Intrusion cumulée de mercure sur un échantillon de la plaque PL3197 stade CVI

La proportion de chacune des deux familles de pores en volume peut ainsi être déduite par les relations :

$$\phi_{V\ pore\,inter-fils} = \frac{V_{poreux\,inter-fils}}{V_{poreux\,total} - V_{"rugosité\,de\,surface"}}$$

$$\phi_{V\ pore\,intrafil} = \frac{V_{poreux\,intrafil}}{V_{poreux\,total} - V_{"rugosité\,de\,surface"}}$$

Ces calculs ont été effectués et les résultats montrent que la proportion de la porosité intrafil pour les deux plaques est inférieure à 20% de la porosité globale au sein des matériaux stade CVI. Ce résultat servira de référence pour l'étude de l'écoulement des fluides modèles sur préformes stade CVI, notamment lors la dissociation de la prise de masse en liquide entre les pores intra et inter-fils.

II.B. Imprégnation de solvants modèles dans les préformes stade CVI

II.B.1. ***Description de la progression de l'hexadécane dans les préformes stade CVI***

Les cinétiques de montée capillaire au sein des préformes stade CVI sont relativement rapides puisqu'elles dépendent directement des diamètres qui sont larges au sein du matériau étudié. Des temps d'imprégnation de l'ordre de 30 minutes ont été estimés suffisants pour ces essais. L'ensemble des imprégnations par l'hexadécane a été effectué deux fois pour chaque éprouvette des plaques PL3196 et PL3197. Les courbes de prise de masse obtenues sont regroupées sur la Figure 92 et représentent, pour chacune, la moyenne des deux essais réalisés. Ces dernières sont présentées après soustraction du poids du ménisque et rapportées à une section de surface unitaire (1cm²) afin de pouvoir procéder à une analyse comparative des résultats.

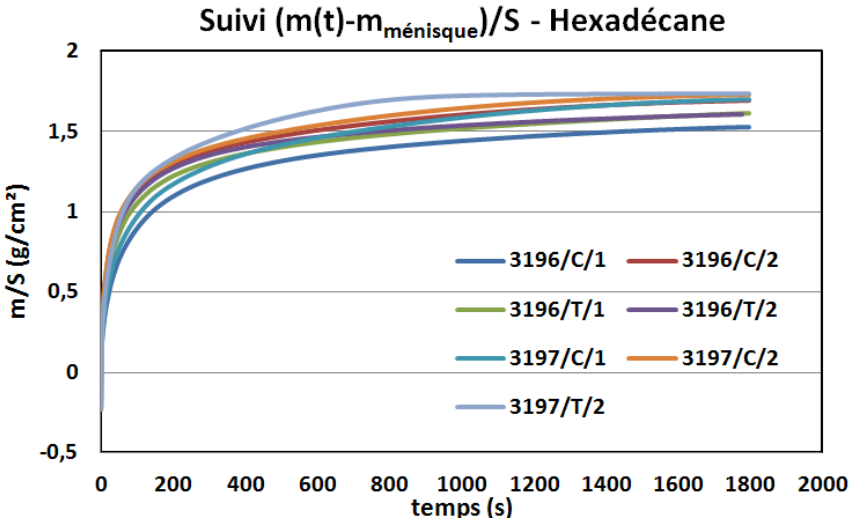


Figure 92. Courbes de prise de masse en hexadécane dans les préformes stade CVI

La Figure 93 présente les courbes de suivi de la hauteur du front d'hexadécane obtenues via la caméra.

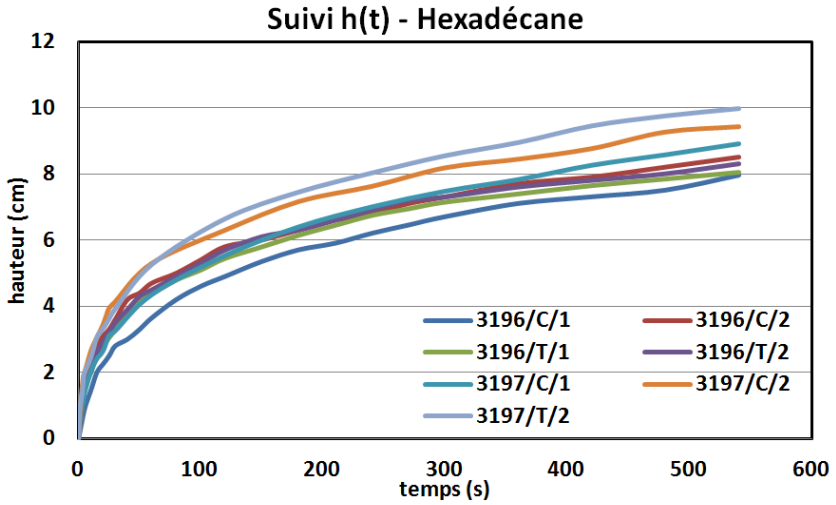


Figure 93. Courbe de suivi du front d'hexadécane h(t) sur préformes stade CVI

Les Figure 92 et Figure 93 permettent d'observer une corrélation directe entre les courbes de prise de masse et le suivi du front de liquide. En effet, les cinétiques de montée capillaire les plus importantes correspondent aux masses de liquide imprégnées les plus conséquentes. Autrement dit, à un instant t, le rapport entre la masse et la hauteur de liquide est conservé pour l'ensemble des échantillons. Cette information permet ainsi de confirmer que la porosité de ces matériaux est relativement proche pour l'ensemble des préformes issues des deux plaques. Ces figures ne permettent cependant pas de conclure sur l'influence du sens d'imprégnation (chaine ou trame) sur les cinétiques de montée capillaire.

Les deux figures permettent également de mettre en évidence la présence de la double échelle de porosité au sein du matériau et par conséquent, de la coexistence de cinétiques de montée capillaire très différentes entre les pores inter-fils et les pores intrafil.

En effet, les courbes de prise de masse mettent en avant deux cinétiques de montée capillaire au cours de l'essai. Une cinétique importante aux temps courts (jusqu'à environ 200s) et une cinétique plus faible sur la suite de l'essai. Ce constat pourrait ainsi être justifié par un début d'imprégnation marqué par la double imprégnation des macros et des micropores puis par la seule imprégnation des porosités présentes au sein des fils (ne représentant qu'un faible volume) sur le long terme. La non-imprégnation des pores inter-fils sur les temps longs peut être envisagée en considérant que la hauteur de liquide atteinte correspond à la hauteur de Jurin et que l'imprégnation dans ces pores s'est arrêtée due à la compensation des forces capillaires par les forces gravitationnelles s'exerçant dans ces colonnes de liquide ainsi que mis en évidence sur la Figure 94.

Ces écarts permettent ainsi de conclure que le front de liquide ne coïncide pas avec le seuil d'imprégnation totale des porosités. Cet effet est notamment observable sur l'échantillon 3197/T/2, pour lequel le front de liquide atteint le haut de l'échantillon en 9 minutes (cf. Figure 93) alors que la prise de masse se poursuit sur une durée d'au moins 15 minutes (cf. Figure 92).

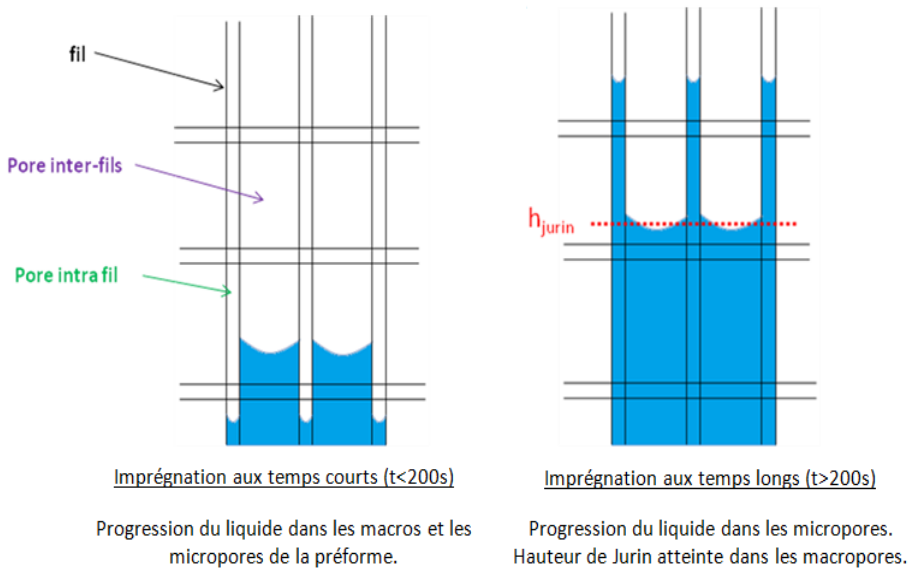


Figure 94. Progression du liquide dans une préforme stade CVI

La description de la progression du liquide proposée sur la Figure 94 permet d'envisager la possibilité que l'imprégnation complète de la préforme fibreuse avec l'hexadécane est impossible sur

une hauteur d'échantillon de 10cm. Des pores résiduels présents au sein des porosités inter-fils seront toujours observés dues aux forces de gravité importantes dans ces colonnes de liquide de gros diamètres. Afin de vérifier cette hypothèse, des essais complémentaires sur échantillons de la plaque PL3197 ont été effectués jusqu'à stabilisation de la prise de masse en hexadécane. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 95.

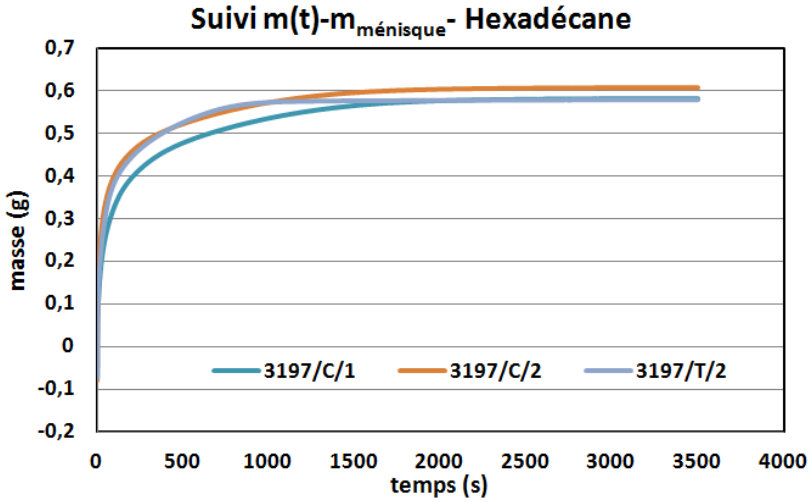


Figure 95. Imprégnations d'hexadécane sur préformes stade CVI de la plaque PL3197

La Figure 95 permet de déterminer la masse totale d'hexadécane dans chaque échantillon imprégné. A partir de la porosité calculée sur préforme stade CVI de la plaque PL3197 ($\varepsilon \approx 33{,}2\%$), il est également possible de calculer la masse totale théorique d'hexadécane nécessaire pour une imprégnation complète des préformes. Le Tableau 11 regroupe l'ensemble de ces valeurs.

Echantillon	$V_{échantillon}(cm^3)$	$V_{poreux}(cm^3)$	$m_{hexadecane,théorique}(g)$	$m_{hexadecane,expérimentale}(g)$
3197/C/1	3,35	1,11	0,85	0,581
3197/C/2	3,48	1,16	0,89	0,607
3197/T/2	3,37	1,12	0,86	0,580

Tableau 11. Comparaison des masses théorique et expérimentale d'hexadécane imprégnées dans les préformes stade CVI de la plaque PL3197

Un écart important est constaté entre les masses expérimentale et théorique sur les 3 échantillons. Cette observation confirme la présence de pores résiduels non comblés due à la non-imprégnation totale des porosités. Une saturation en liquide s peut ainsi être évaluée sur ce type de préforme. La saturation est ici définie comme le rapport du volume poreux comblé par le liquide sur le volume poreux total de l'échantillon. Ce paramètre peut également être calculé via les masses relevées dans le Tableau 11 par la relation :

$$s = \frac{V_{poreux\ comblé}}{V_{poreux\ total}} = \frac{m_{hexadécane,expérimental}}{m_{hexadécane,théorique}}$$

La saturation pour ces échantillons est de l'ordre de 68%. Le volume poreux total associé à la porosité intrafil étant inférieur à 20% pour ces échantillons (cf. paragraphe II.A.2 du chapitre III), il en découle que les pores non comblés sont effectivement majoritairement localisés dans la porosité

inter-fils. Des essais complémentaires ont été effectués sur l'échantillon 3197/T/1 afin de déterminer la hauteur de liquide atteinte dans les macroporosités du matériau à la fin de l'essai. Pour cela, des essais d'imprégnation d'hexadécane ont été réalisés sur l'échantillon en réduisant sa hauteur totale de 1cm entre chaque imprégnation. Le premier essai a été effectué sur la préforme de hauteur 9cm. Les courbes de prises de masse correspondantes sont présentées sur la Figure 96.

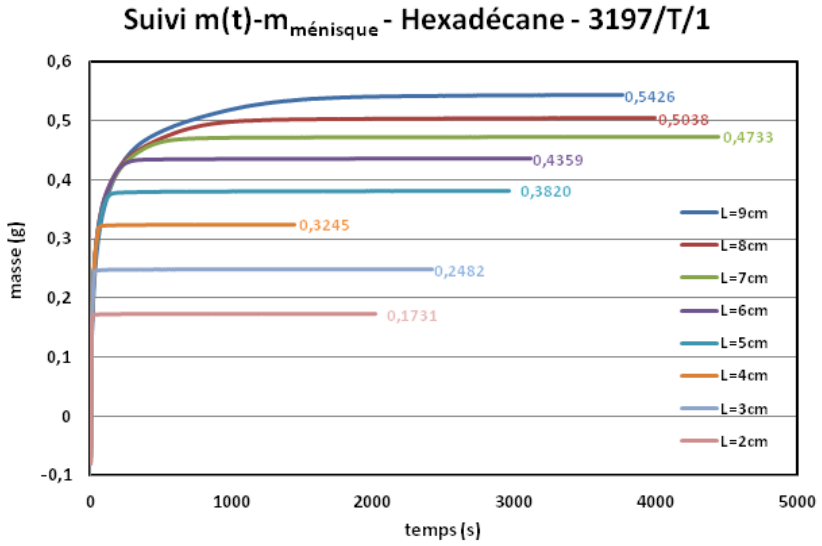


Figure 96. Courbes de prise de masse en hexadécane sur l'échantillon 3197/T/1

Par ces essais, il est ainsi possible de connaitre la saturation en liquide de chaque élément de volume en fonction de sa hauteur dans l'échantillon. La porosité est ici considérée comme homogène sur toute la hauteur de l'échantillon et par conséquent tous les éléments de volume de 1cm de hauteur ont une porosité identique et égale à 33,2%. La prise de masse d'hexadécane dans chaque volume est obtenue par différence de masse entre deux essais successifs. Le Tableau 12 regroupe les masses d'hexadécane et les saturations obtenues par élément de volume.

Hauteur de l'élément dans l'échantillon	$V_{échantillon}$ (cm^3)	V_{poreux} (cm^3)	$m_{hexadecane,théorique}$ (g)	$m_{hexdécane,expérimentale}$ (g)	S (%)
Elément 1 : 8-9cm	0,327	0,109	0,084	0,0388	46,2
Elément 2 : 7-8cm	0,333	0,111	0,085	0,0305	35,9
Elément 3 : 6-7cm	0,325	0,108	0,083	0,0374	45,1
Elément 4 : 5-6cm	0,321	0,107	0,082	0,0539	65,7
Elément 5 : 4-5cm	0,337	0,112	0,086	0,0575	66,9
Elément 6 : 3-4cm	0,337	0,112	0,086	0,0763	88,7
Elément 7 : 2-3cm	0,323	0,107	0,082	0,0751	91,6

Tableau 12. Prise de masse et saturation obtenues sur les imprégnations d'hexadécane pour des hauteurs successivement réduites de l'échantillon 3197/T/1

Le Tableau 12 permet de constater qu'une saturation de 100% ne peut-être obtenue, même sur un échantillon de hauteur très réduite. Ceci permet de mettre en évidence l'existence de porosités non accessibles au liquide qui pourraient être due à l'obstruction de pores intrafil au cours du procédé CVI. La saturation en liquide décroit pour un élément de volume situé de plus en plus haut dans l'échantillon, phénomène engendré par la difficulté d'imprégnation des macropores sur des hauteurs importantes. La saturation en liquide est ainsi réduite à partir d'une hauteur d'échantillon de 4cm. Cette dernière peut alors être assimilée à une hauteur représentative de la hauteur de Jurin des macroporosités de tailles les plus importantes.

Afin de vérifier ces informations, des essais de montée capillaire ont été effectués sur une préforme usinée dans la plaque PL3197. Ces derniers sont réalisés avec l'hexadécane en effectuant une observation du liquide pendant l'essai via un microscope numérique Keyence VHX-1000E et ont permis d'évaluer de manière qualitative la saturation en hexadécane d'une préforme stade CVI de hauteurs décroissantes. Les micrographies obtenues sont présentées sur la Figure 97.

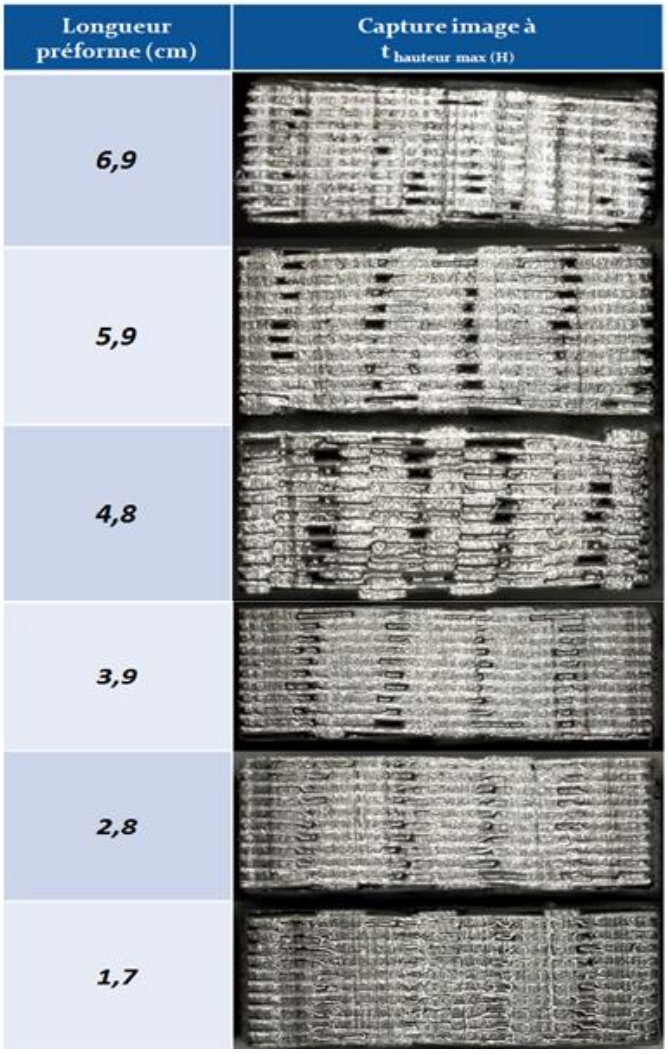


Figure 97. Evolution de l'imprégnation d'hexadécane en fonction de la hauteur d'échantillon (observation face supérieure)

La Figure 97 permet de confirmer les informations constatées sur l'échantillon 3197/T/1 avec une saturation en liquide qui décroit à partir d'une hauteur d'échantillon proche des 4cm avec

apparition de macropores non comblés. Au-delà de cette hauteur, une saturation partielle en liquide est ainsi observée dans les pores inter-fils. Cette dernière peut être corrélée à un gradient de hauteurs de Jurin représentatif de la grande dispersion des tailles de macropores présents dans la texture fibreuse.

La Figure 97 permet également de mettre en évidence qu'une saturation en liquide plus importante est obtenue sur la section d'échantillon de 6,9cm de hauteur par rapport aux sections positionnées à 4,8cm et 5,9cm de hauteur. Ces observations sont à associer à la variabilité de l'opération de tissage des préformes qui entraine des taux de fibres différents suivant la section choisie pour la découpe dans l'échantillon.

La Figure 98 présente les sections initiales associées aux hauteurs 4,8cm, 5,9cm et 6,9cm. Cette figure permet de bien rendre compte de l'important taux de fibre présent dans la section de hauteur h=6,9cm. Celui-ci génère d'une part, une porosité initiale réduite nécessitant une quantité moindre de liquide pour atteindre la saturation et d'autre part, une restriction de la taille des pores inter-fils permettant la progression du liquide sur une hauteur proche de 7cm.

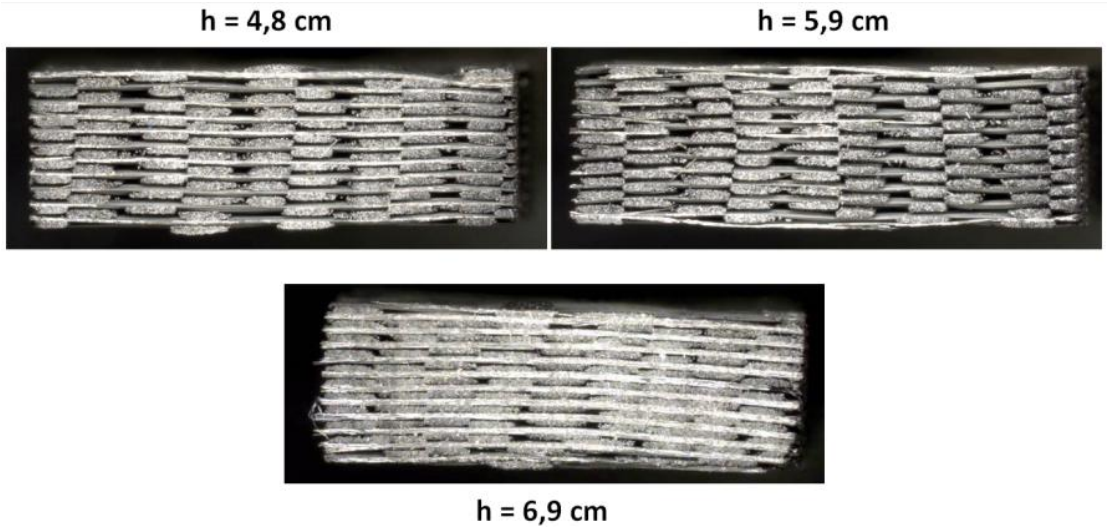


Figure 98. Clichés obtenus au microscope optique de sections d'une préforme stade CVI découpée à trois hauteurs différentes

La Figure 98 permet de mettre en évidence l'hétérogénéité de la porosité initiale de la préforme en fonction de la hauteur de la découpe dans l'échantillon. Cette observation rappelle ainsi la difficulté à pouvoir effectuer un traitement quantitatif de l'écoulement d'un fluide au sein de ce type d'échantillon. Par conséquent, les saturations calculées dans le Tableau 12 et prenant pour hypothèse une porosité homogène suivant la hauteur, doivent être interprétées comme une tendance générale de la répartition de fluide au sein des préformes stade CVI.

A partir de la distribution de tailles de pores obtenue par porosimétrie mercure, il est ainsi possible d'associer une hauteur de Jurin pour chaque diamètre de pores identifié dans le matériau.

La Figure 99 met en corrélation les différentes tailles de pores d_{pores} rencontrées au sein des pores inter-fils et intrafil avec leurs hauteurs de Jurin h_{jurin} obtenues par la relation [80] :

$$h_{jurin} = \frac{4.\sigma_{hexadécane}.\cos(\theta = 0°)}{\rho_{hexadécane}.g.d_{pore}}$$

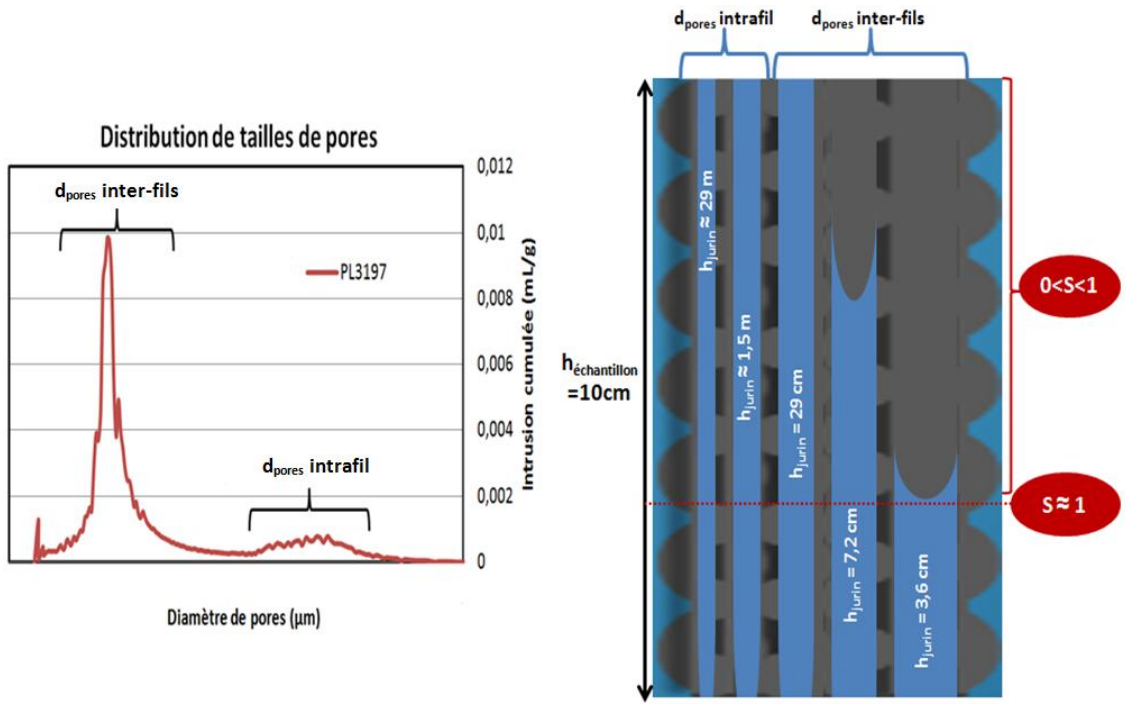


Figure 99. Calcul des hauteurs de Jurin associées à chaque taille de pores présente au sein des préformes stade CVI

Le calcul des hauteurs de Jurin associées à chaque taille de pores est en accord avec les différents essais effectués au cours des travaux sur l'échantillon 3197/T/1 et par observation au microscope. En effet, la présence de larges macropores limite la progression du liquide à des hauteurs inférieures à 4cm.

Les essais complémentaires consistant en l'observation de la face latérale de la préforme pendant la montée capillaire ont également permis de mettre en évidence le gradient de saturation à la fin de l'essai.

La Figure 100 présente un cliché obtenu en fin d'imprégnation sur la préforme stade CVI. Les 7 premiers millimètres de la préforme ne sont pas visibles sur cette figure car masqués par les parois de la coupelle contenant l'hexadécane.

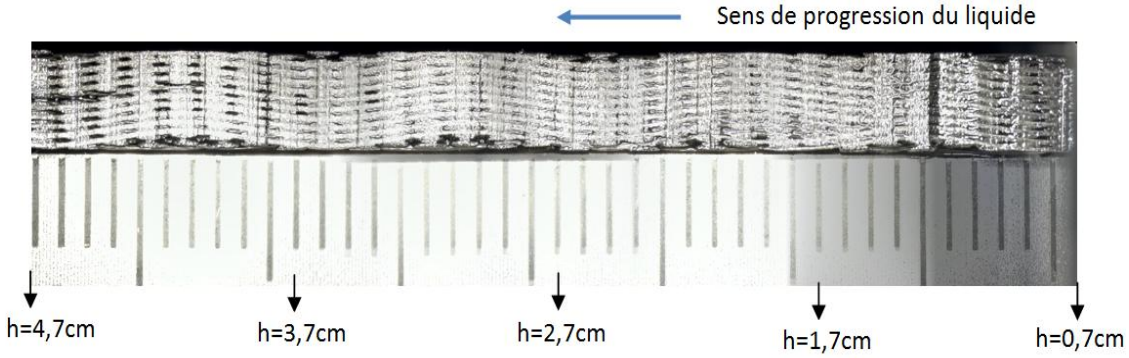


Figure 100. Imprégnation de l'hexadécane dans une préforme stade CVI en fin d'essai (observation face latérale)

Les observations de la face latérale de l'échantillon ont également permis de vérifier la cinétique de montée capillaire plus rapide au sein des fils qu'au sein des macroporosités. Cette information a aussi pu être confirmée par les observations faites au niveau de la face supérieure des échantillons. Les Figure 101 et Figure 102 présentent le scénario de remplissage d'une préforme issue de la plaque PL3197 sur deux échantillons de hauteurs différentes (h=3,8cm et 5,8cm).

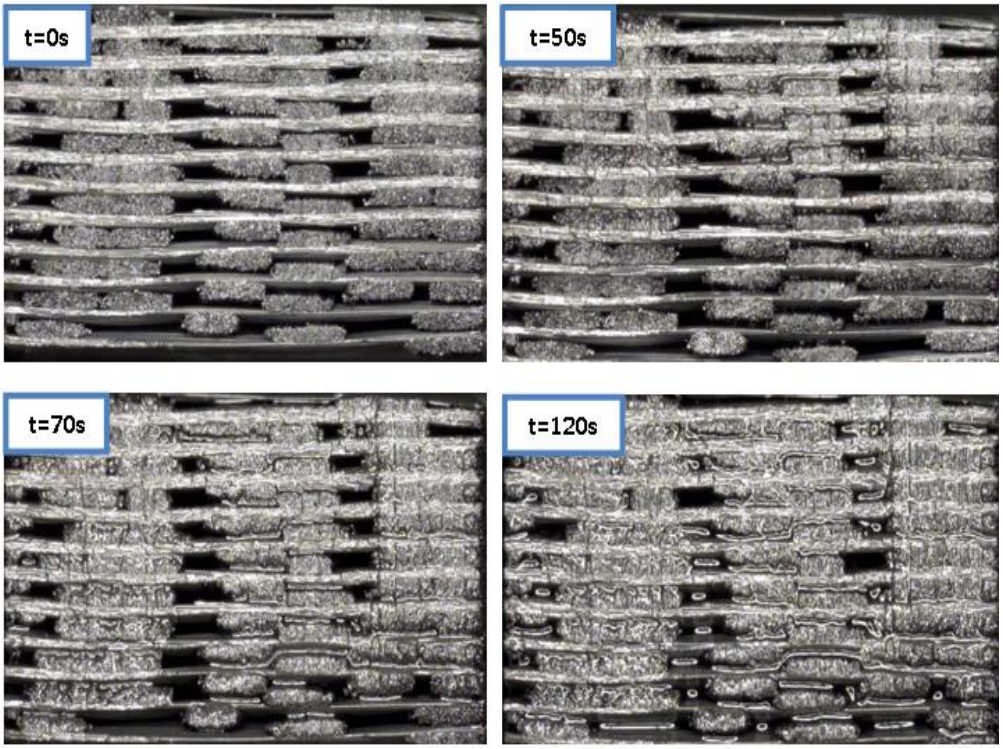


Figure 101. Progression d'hexadécane dans une préforme stade CVI d'une hauteur de 3,8cm

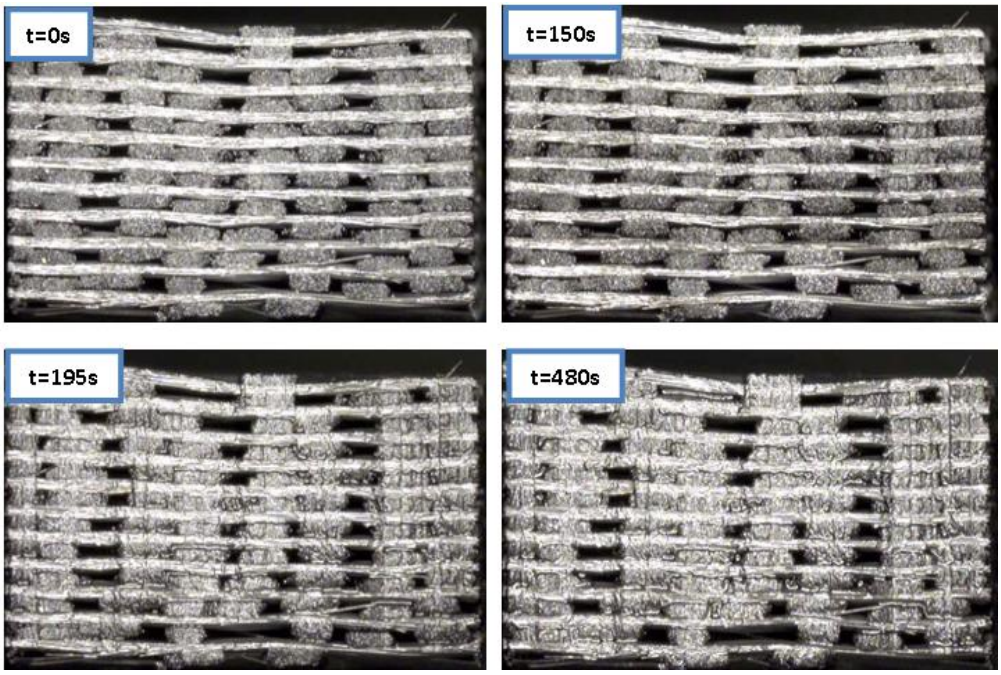


Figure 102. Progression d'hexadécane dans une préforme stade CVI d'une hauteur de 5,8cm

Ces deux figures permettent de décrire l'avancée du liquide au sein du matériau :

- ✓ 1ère étape : Infiltration des fils ;
- ✓ 2nde étape : imprégnation des pores inter-fils au niveau des zones de restriction présentes à l'intersection entre les fils de chaine et de trame ;
- ✓ 3ème étape : alimentation des macroporosités par les zones de restrictions.

Ce constat va donc à l'encontre de la dynamique de l'ascension capillaire de liquide dans un tube où la cinétique d'imprégnation est d'autant plus grande que le capillaire est large. Cette observation pourrait alors être expliquée par de fortes variations de sections au sein des macroporosités liées au tissage des fils. Ces fortes variations de section pénaliseraient ainsi l'écoulement de fluide par une résistance visqueuse importante au niveau des zones de restriction et par une alimentation des plus larges macroporosités limitée par le débit de liquide au niveau de ces zones de restriction.

Cette première partie de l'étude sur préformes CVI a permis de décrire de façon qualitative la progression de fluide au sein du matériau d'étude. La suite des travaux a porté sur la mise en place d'un modèle simple basé sur l'équation de Washburn permettant d'évaluer les temps de montée capillaire du silicium pour des échantillons de 10cm de hauteur.

Les courbes présentant l'évolution du carré de la prise de masse et de la hauteur du front de liquide sont respectivement présentées sur les Figure 103 et Figure 104.

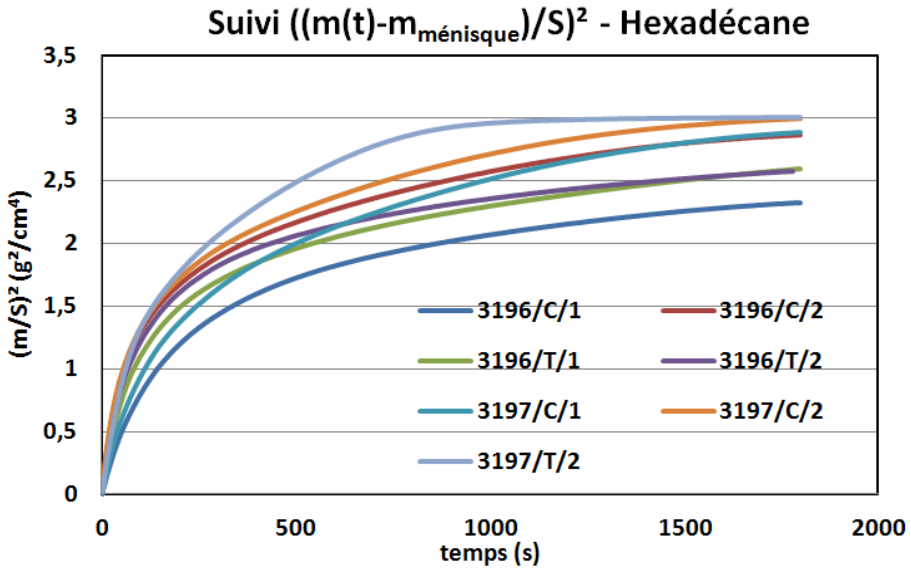


Figure 103. Courbes d'évolution du carré de la prise de masse en hexadécane sur préformes stade CVI

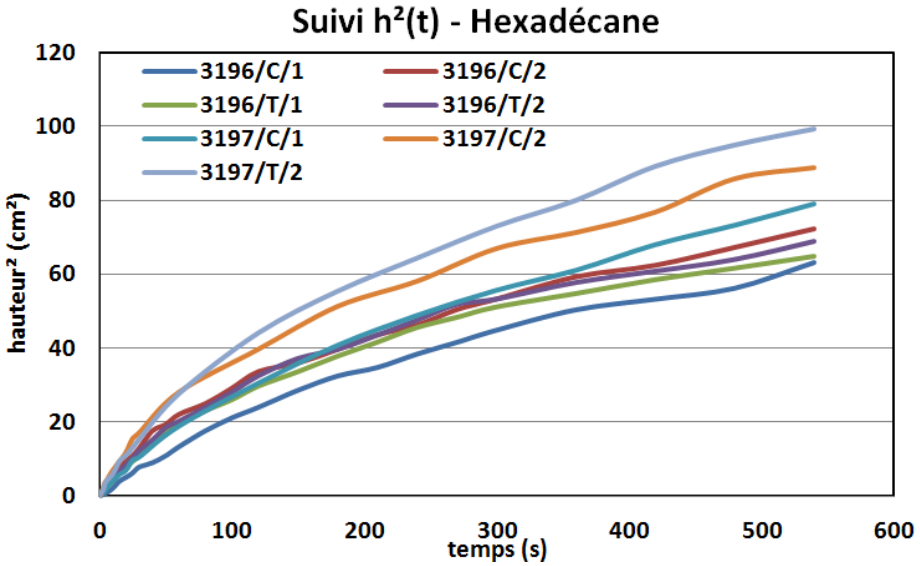


Figure 104. Courbes d'évolution du carré du front d'hexadécane sur préformes stade CVI

Les courbes présentées sur la Figure 103 ne mettent pas en évidence de relation linéaire entre le carré de la masse et le temps sur ces essais. Par conséquent, un régime d'écoulement purement visqueux ne peut être appliqué pour ces matériaux. En effet, il parait raisonnable de penser que la prise de masse de l'échantillon soit majoritairement représentative de celle présente au sein des pores inter-fils, ces derniers constituant les réservoirs de liquide les plus importants de l'échantillon. Le traitement de ces courbes implique donc nécessairement la prise en compte des forces gravitationnelles.

Les courbes de progression du front proposées sur la Figure 104 correspondent à la progression du fluide au sein des porosités les plus fines présentes au sein des fils et des zones de restrictions qui peuvent être imprégnées par le solvant sur des hauteurs importantes, jusqu'à 10cm (cf. Figure 105).

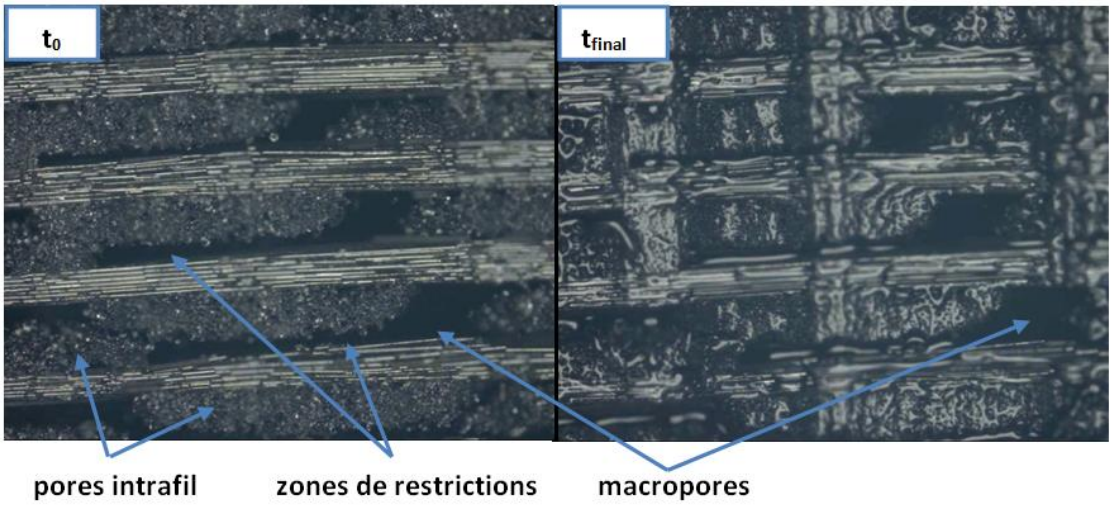


Figure 105. Observation de la face supérieure avant et après imprégnation d'hexadécane au sein de l'échantillon 3197/C/2 (h≈10,2cm)

Cependant, aucune relation linéaire entre le carré de la hauteur et le temps n'a pu être identifiée sur la Figure 104, permettant de déduire que le régime visqueux du modèle de Washburn ne parait pas adapté pour appréhender de manière quantitative l'écoulement de fluide dans ce type de matériau. En effet, l'architecture poreuse de la préforme et notamment la distribution de tailles de pores très importante rend très difficile la réduction de la structure poreuse à un simple réseau de tubes capillaires parallèles de sections constantes. De plus, des effets de transfert de liquide entre fils de chaine et fils de trame au niveau des points de contact rend complexe la corrélation entre la hauteur et la masse de liquide. Enfin, de probables transferts de solvant entre les macropores remplis de liquide et la porosité au sein des fils pourraient avoir lieu, cet aspect rendant difficile la dissociation de l'évolution de prise de masse totale dans l'échantillon entre pores interfils et intrafils.

Cependant, une loi basée sur l'équation générale de Washburn a pu être évaluée à partir de l'évolution expérimentale de la hauteur d'imprégnation d'hexadécane et de dodécane sur un échantillon de la plaque PL3196 (3196/C/1). Un modèle à deux tailles de pores, permettant de prendre en compte la grande dispersion de tailles de pores au sein des préformes stade CVI, a été utilisé en appliquant l'équation suivante [103]:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d_v^2}{32\eta h}\left(\frac{4\sigma\cos\theta}{d_c} - \rho g h\right)$$

Où d_v est un diamètre caractéristique associé à la résistance visqueuse du liquide et d_c est le diamètre moteur de la montée capillaire. Des diamètres respectivement égaux à 39,3µm et 140,5µm ont permis d'obtenir, via la méthode des moindres carrés, une corrélation satisfaisante entre les valeurs issues du calcul et les valeurs expérimentales comme le montre la Figure 106 sur laquelle sont présentées les courbes issues du calcul précédent et les courbes expérimentales.

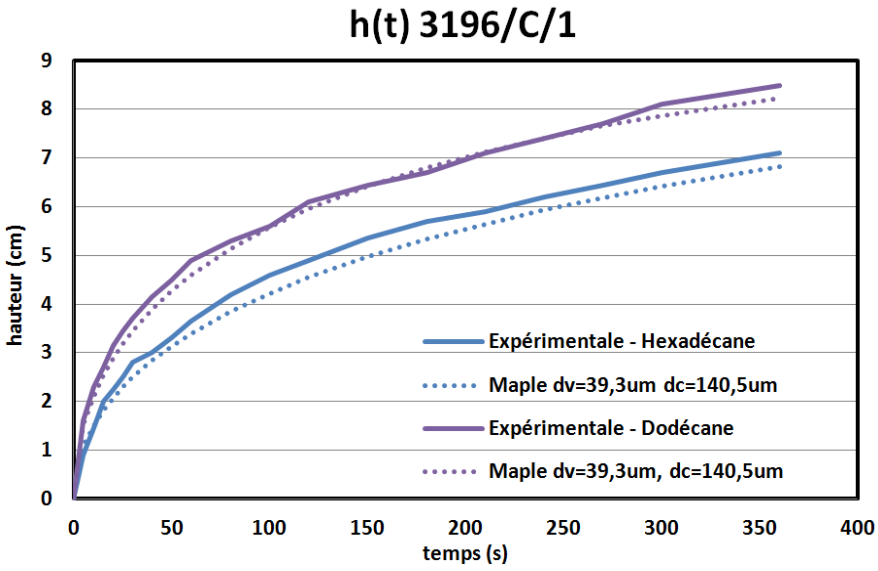


Figure 106. Courbes expérimentale et théorique du suivi de hauteur du front d'hexadécane au sein de l'échantillon 3196/C/1

Ces deux paramètres ont été utilisés afin d'avoir une estimation du temps de montée capillaire du silicium au sein d'une préforme stade CVI pour une imprégnation à 1500°C (σ_{Si}=769,6mN/m, ρ_{Si}=2,53g/cm^3, η_{Si}=0,6mPa.s et $\theta_{Si/SiC}$=38°) (cf. Figure 107).

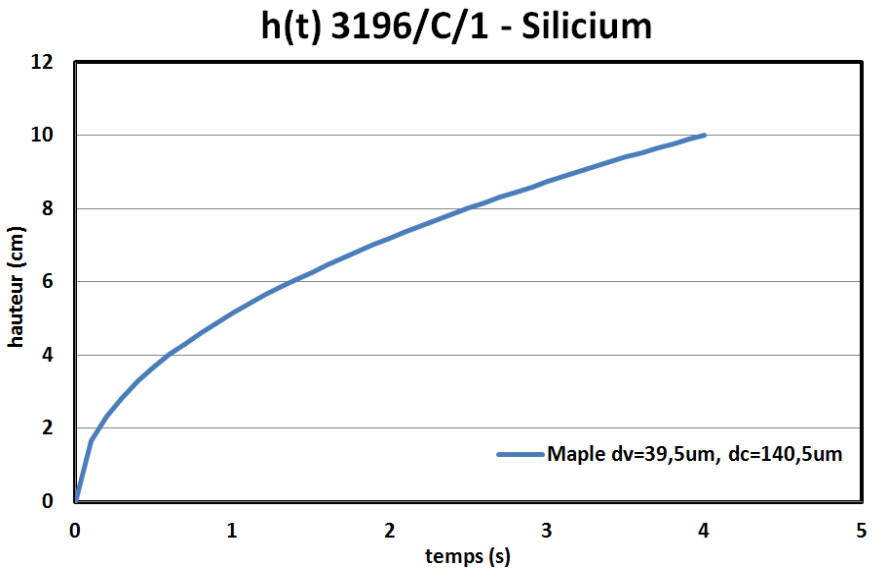


Figure 107. Courbe prévisionnelle de suivi du front de silicium liquide au sein d'une préforme stade CVI

Ce calcul ne permet pas de prévoir avec précision la cinétique de montée capillaire du silicium dans ce type de matériau. La Figure 107 permet néanmoins d'anticiper le fait que ces essais devraient être très rapides avec un front de silicium atteignant le haut de l'échantillon de 10cm en moins de 5 secondes. Le décalage entre la cinétique de suivi du front *h(t)* et de prise de masse *m(t)* observé avec les solvants modèles laisse tout de même présager des temps nécessaires au remplissage total de l'échantillon légèrement supérieurs à ces 5 secondes.

III Travaux sur compacts de poudre de SiC

L'objectif de cette partie est de présenter les travaux effectués sur compacts de poudre élaborés à partir de la poudre de SiC MT59.

Au cours des travaux, l'influence de deux paramètres sur la compacité et sur les cinétiques d'imprégnation a été étudiée :

- ✓ l'influence du facteur ΔP (P_1-P_2) utilisé au cours de l'APS ;
- ✓ l'influence du Traitement Haute Température (THT), réalisé préalablement à l'infiltration du silicium liquide afin de consolider la matrice granulaire;

III.A.Influence du ΔP appliqué au cours de l'opération d'APS

III.A.1. *Sélection des conditions utilisées pour ces travaux*

La cinétique d'imprégnation dans les compacts, pour une poudre et un liquide fixés, dépend essentiellement de la compacité et de la distribution de taille de pores dans ces derniers. Ainsi, afin d'étudier l'influence des paramètres du procédé d'APS sur le taux d'empilement de grains dans ces compacts, cinq jeux de pressions (P_1/P_2) ont été mise en œuvre pour ces essais. Ils sont résumés dans le Tableau 13.

	P_1	P_2
Condition 1	P_a*	vide
Condition 2	2bar	P_a
Condition 3	3bar	P_a
Condition 4	4bar	P_a
Condition 5	4bar	vide

*Pression atmosphérique

Tableau 13. Conditions de pressions utilisées au cours du procédé d'APS

Les compacts sont ensuite séchés dans une étuve portée à 100°C afin d'éliminer l'eau présente au sein des matériaux.

III.A.2. *Caractérisation de la porosité des compacts de poudre*

L'estimation de la porosité ε est effectuée grâce à la relation :

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_v}$$

Où d_a et d_v désignent respectivement la densité apparente et la densité vraie du matériau.

L'évaluation de la porosité des compacts par porosimétrie à l'eau n'a pas pu être effectuée due à la perte de poudre au cours de l'immersion des échantillons dans le bécher engendrant des erreurs importantes sur les relevés de masse après imprégnation. De ce fait, la porosité sera évaluée en utilisant la densité apparente obtenue par porosimétrie Hg et la densité vraie issue des essais de pycnométrie He :

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a(poro.Hg)}{d_v(pycno.He)}$$

Les valeurs de porosité obtenues, qui seront utilisées pour la suite des travaux d'imprégnation de solvants modèles, sont regroupées dans le Tableau 14.

	Compact MT59 (P_a/vide)	Compact MT59 (2bar/ P_a)	Compact MT59 (3bar/ P_a)	Compact MT59 (4bar/ P_a)	Compact MT59 (4bar/ vide)
$d_a(poro.Hg)$	**1,58**	**1,49**	**1,59**	**1,52**	**1,54**
$d_v(pycno.He)$			**3,19**		
$\varepsilon(\%)$	**50,5**	**53,3**	**50,2**	**52,4**	**51,7**

Tableau 14. Porosités retenues pour les compacts MT59

Le Tableau 14 met en avant un écart d'environ trois points sur les taux de porosité obtenus pour chacun des compacts. Cette différence est essentiellement expliquée par le procédé en lui-même qui génère un empilement statistique des grains se traduisant par une légère fluctuation de taux de porosité et non par le gradient de pressions appliqué.

Dans ce milieu granulaire, représenté sur la Figure 108, le réseau poral peut être défini comme une succession de tailles de pores de sections différentes. Afin de représenter cette architecture poreuse de manière simple, un modèle basé sur les travaux de Dullien[101] et Einset[100] a été utilisé. Celui-ci est constitué d'un motif à deux tailles de pores dans lequel la section la plus grande correspond au cœur du pore, définie par son diamètre d_{coeur}, et la plus faible caractérise la section du col permettant l'accès à cœur du pore, définie par son diamètre d_{col}. Cette construction est représentée schématiquement sur la Figure 108.

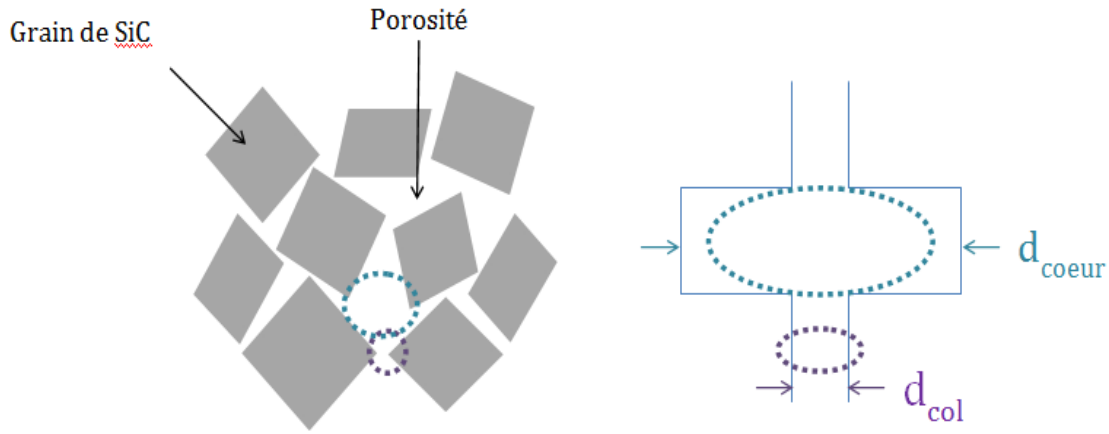


Figure 108. Représentation schématique de la porosité inter-grains

La détermination des différents diamètres entrant dans la relation de Dullien suit la méthodologie décrite au cours du paragraphe II.3 du chapitre I.

Les distributions de tailles de pores obtenues en porosimétrie mercure pour chacun des compacts SiC MT59 sont présentées sur la Figure 109.

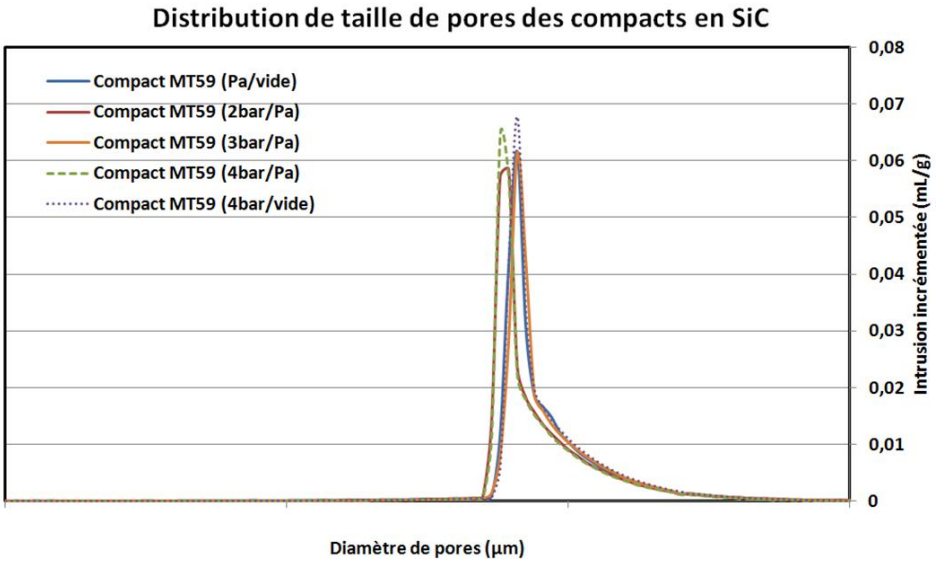


Figure 109. Distribution de tailles de pores obtenues par porosimétrie Hg sur compacts MT59

La Figure 109 permet de mettre en évidence la similitude des courbes de distribution de tailles de pores sur compacts MT59. Le Tableau 15 regroupe les diamètres de col obtenus pour chacun des échantillons.

	Compact MT59 (P_a/vide)	Compact MT59 (2bar/P_a)	Compact MT59 (3bar/P_a)	Compact MT59 (4bar/P_a)	Compact MT59 (4bar/vide)
d_{col} (nm)	**152**	**159**	**144**	**161**	**155**

Tableau 15. Détermination des diamètres de col des compacts MT59

La suite des travaux consiste en la présentation des essais d'imprégnation via l'hexadécane permettant d'avoir accès aux diamètres effectifs des compacts de poudre.

III.A.3. ***Imprégnations d'hexadécane dans les compacts de poudre SiC***

L'ensemble des essais a été mené sur un temps de 9000s. Les courbes de prise de masse en liquide obtenues pour chaque compact sont présentées sur la Figure 110. Afin de pouvoir réaliser une analyse comparative entre chaque échantillon, l'évolution de prise de masse a été normalisée par la section S de l'échantillon. Les courbes d'évolution de la hauteur du front de liquide *h(t)* obtenues via caméra sont présentées sur la Figure 111.

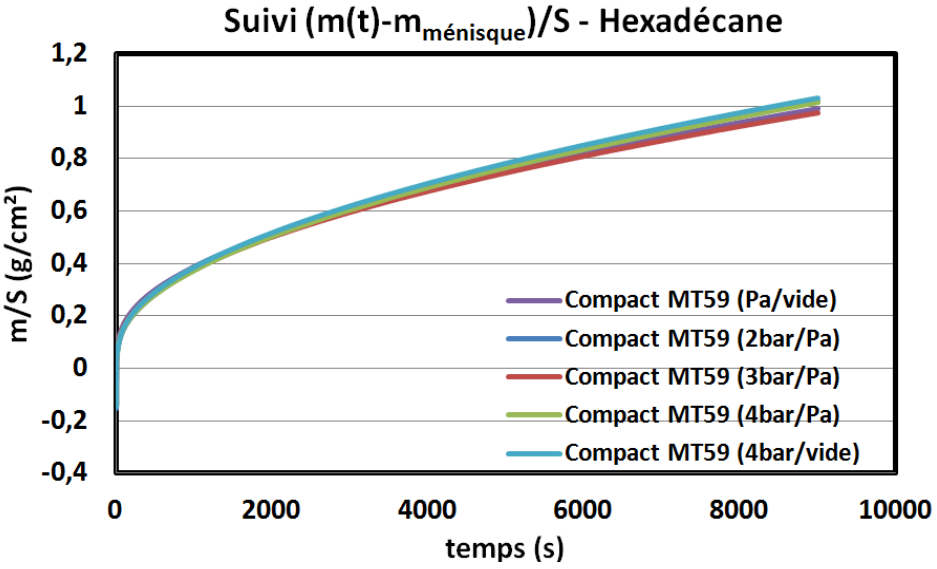


Figure 110. Courbes de prise de masse en hexadécane dans les compacts MT59

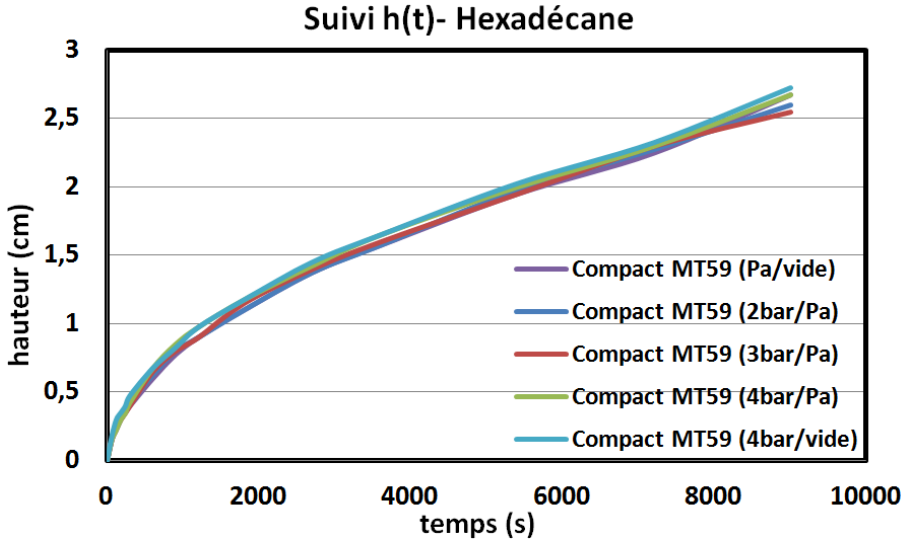


Figure 111. Courbes d'évolution du front d'hexadécane dans les compacts MT59

Les résultats montrent l'adéquation entre la distribution de tailles de pores et la cinétique d'imprégnation. Les faibles écarts constatés en porosimétrie Hg se traduisent par des cinétiques d'imprégnation similaires sur chaque compact de poudre SiC MT59. Ce constat est également mis en avant sur la Figure 112 présentant des captures d'images réalisées à deux temps d'imprégnation (1800s et 7200s) sur chacun des compacts de poudre SiC MT59.

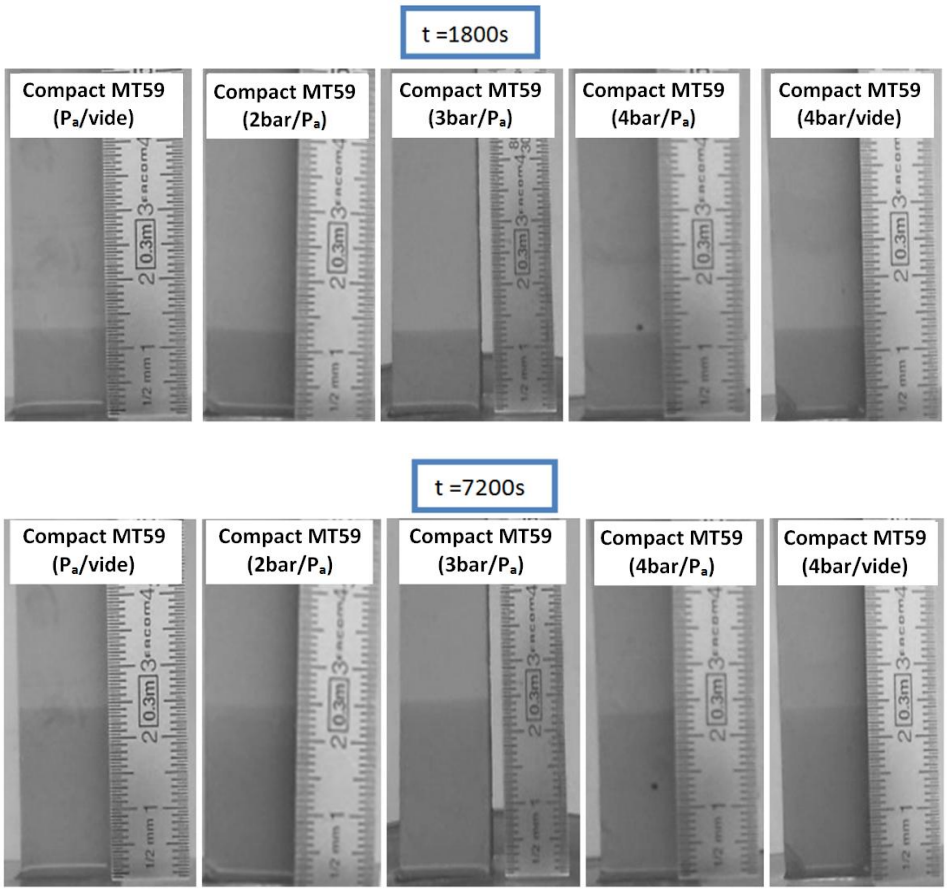


Figure 112. Captures d'images du front d'hexadécane pour les temps d'imprégnation de 1800s et 7200s

Les courbes du carré de la prise de masse et de l'évolution du front sont présentées sur les Figure 113 et Figure 114.

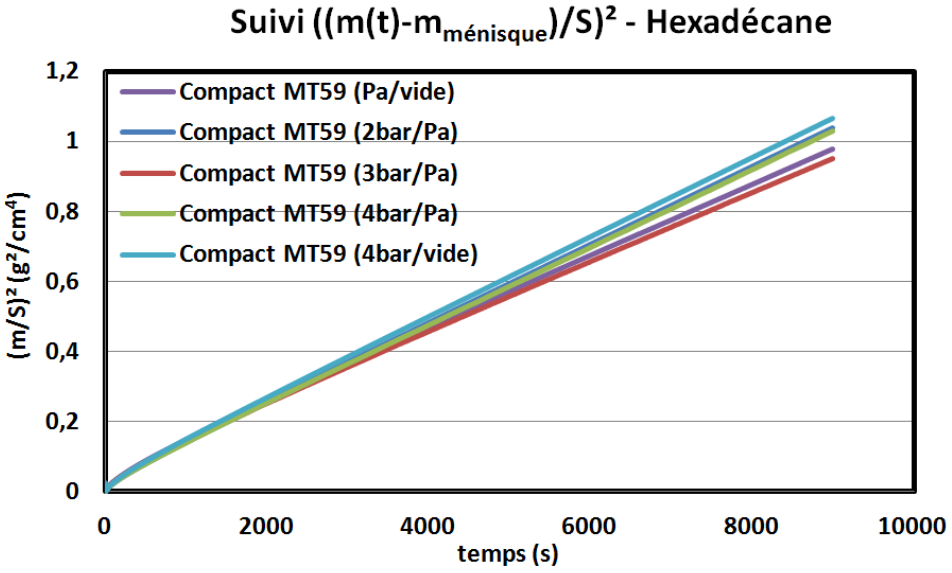


Figure 113. Courbes du carré de la prise de masse en hexadécane dans les compacts MT59

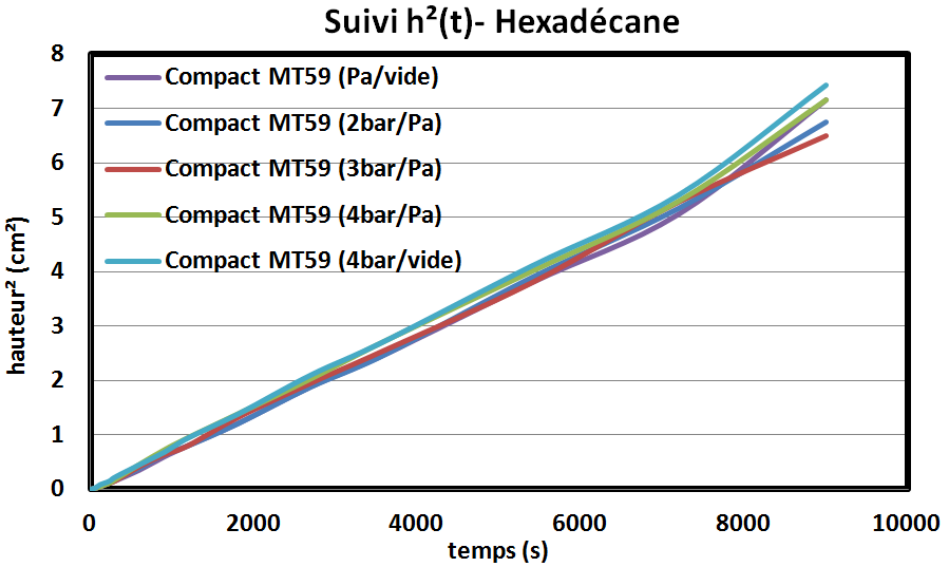


Figure 114. Courbes du carré de l'évolution du front d'hexadécane dans les compacts MT59

Les courbes obtenues pour $\left(\frac{m(t)-m_{ménisque}}{S}\right)^2$ ou $h^2(t)$ ont une dépendance linéaire en fonction du temps sur toute la durée de l'imprégnation. Ceci traduit un régime visqueux tout au long de la montée capillaire de l'hexadécane. Par conséquent, le diamètre effectif associé à chaque compact peut ainsi être calculé à partir des pentes de chaque courbe selon les équations suivantes, la première correspondant à la prise de masse, la seconde au front d'infiltration :

$$d_{eff} = \left(\frac{m-m_{ménisque}}{S}\right)^2 . \frac{4.\eta}{\sigma_{LV}.\cos(\theta).\rho^2_{liquide}.\varepsilon^2.t}$$

$$d_{eff} = \frac{h^2}{t} . \frac{4.\eta}{\sigma_{LV}.\cos(\theta)}$$

Le Tableau 16 regroupe les valeurs de diamètres effectifs calculées pour chacun des compacts.

	d_{eff} (nm) $m^2(t)$	d_{eff} (nm) $h^2(t)$
Compact MT59 (P_a/vide)	**29,9**	**31,5**
Compact MT59 (2bar/P_a)	**29,2**	**32,0**
Compact MT59 (3bar/P_a)	**29,7**	**32,4**
Compact MT59 (4bar/P_a)	**30,4**	**32,7**
Compact MT59 (4bar/vide)	**31,5**	**33,5**

Tableau 16. Détermination des diamètres effectifs des compacts MT59 à partir des prises en masse et de la hauteur du front de liquide

Les valeurs de diamètres effectifs obtenues via les suivis de masse et de hauteur sont très proches. Ceci permet d'une part, de valider les paramètres matériaux (l, e, ε) déterminés antérieurement et intervenant dans le calcul de d_{eff} via le suivi de masse et d'autre part de valider l'homogénéité de l'architecture poreuse au sein de ce type de matériau.

En effet, le compact de poudre est caractérisé par un réseau poreux défini par une seule population de pore. L'homogénéité des tailles de pores permet une bonne adéquation entre la hauteur expérimentale $h(t)$ obtenue par caméra et une hauteur $h_{cal}(t)$ qui serait calculée à partir du suivi de masse $m(t)$ selon l'équation suivante:

$$h_{cal}(t) = \frac{m(t)}{\rho_{liquide}.l_{échant}.e_{échant}.\varepsilon} \approx h(t)$$

La montée capillaire de liquide au sein du compact peut ainsi être définie par la progression d'un front plan correspondant à la limite de saturation totale de la porosité en-dessous de ce dernier (cf. Figure 115).

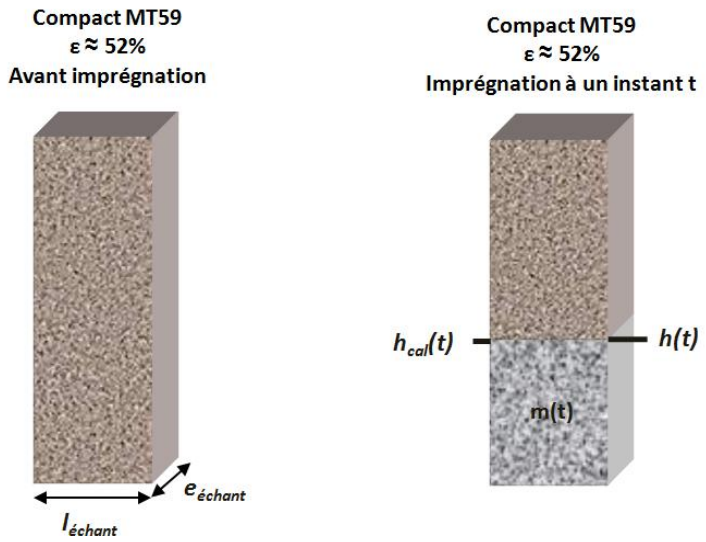


Figure 115. Représentation schématique de la montée capillaire de liquide au sein d'un compact de poudre

Cette représentation de la montée capillaire au sein du compact par un front plan saturant est ainsi validée par l'obtention de diamètres effectifs équivalents à partir du suivi visuel du front et de la prise de masse de liquide.

En connaissant les valeurs de d_{col} et d_{eff}, il est possible de déduire la valeur de d_{coeur} pour chacun des compacts à l'aide de la relation de Dullien. La Figure 116 présente le modèle à deux tailles de pores obtenu pour l'ensemble des compacts ainsi que le modèle équivalent à une taille de pore utilisé pour les équations de Washburn. Une valeur moyenne du d_{eff} a été utilisée pour chaque échantillon.

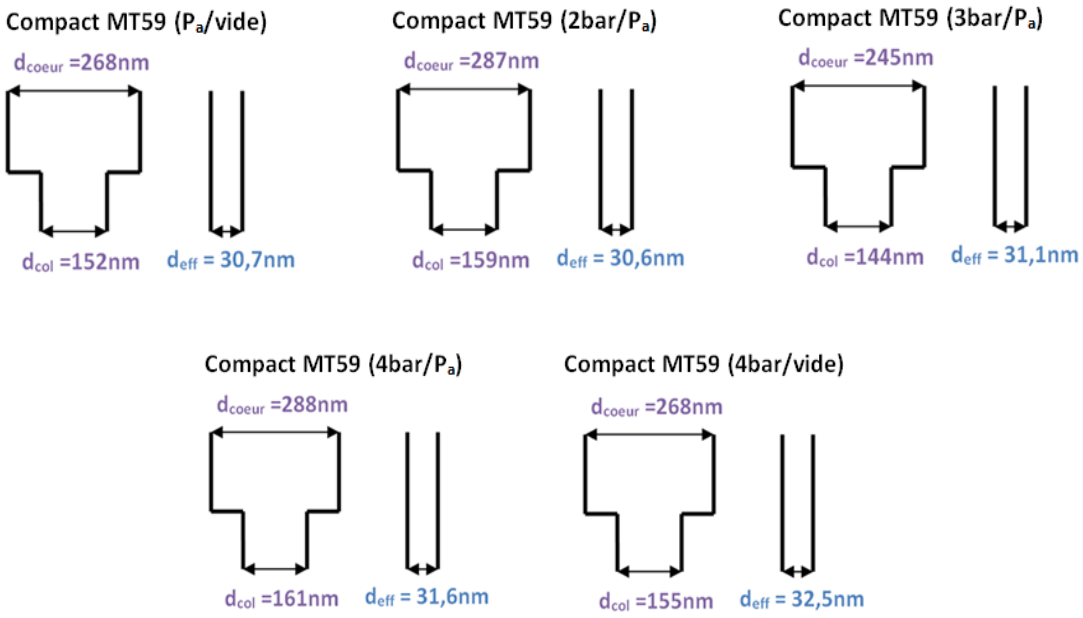


Figure 116. Modèles utilisés et valeurs obtenues pour la description des pores des compacts MT59 sur la base de 2 tailles de pore (modèle de Dullien) et 1 taille de pore (modèle de Washburn)

Il peut être constaté que le diamètre effectif est toujours inférieur aux diamètres de pores d_{col} et d_{coeur} rencontrés au sein du compact. Ce résultat peut être expliqué par une double pénalisation de l'écoulement due, d'une part, à une résistance visqueuse importante au niveau des cols et, d'autre part, à une force motrice capillaire moins importante au sein du cœur de la porosité. Le remplissage des pores les plus larges est donc ici l'étape limitante de part le volume important qu'ils représentent et par la faible alimentation de ces cavités limitée par la section réduite au niveau des cols.

Etant donné le peu d'écart observé sur les porosités et les cinétiques de montée capillaire entre chaque compact MT59, les conditions de pressions de référence 4bar/P_a seront conservées pour la densification des préformes fibreuses par APS.

Afin de valider le modèle obtenu et la valeur du d_{eff} retenue, des essais complémentaires d'imprégnation ont été effectués avec le dodécane. Les Figure 117 et Figure 118 présentent les courbes prévisionnelles et expérimentales pour le compact MT59 (4bar/P_a). Les valeurs moyennes de 30,4nm et 32,7nm (cf. Figure 116) ont été retenues pour l'établissement des courbes prévisionnelles *m(t)* et *h(t)*.

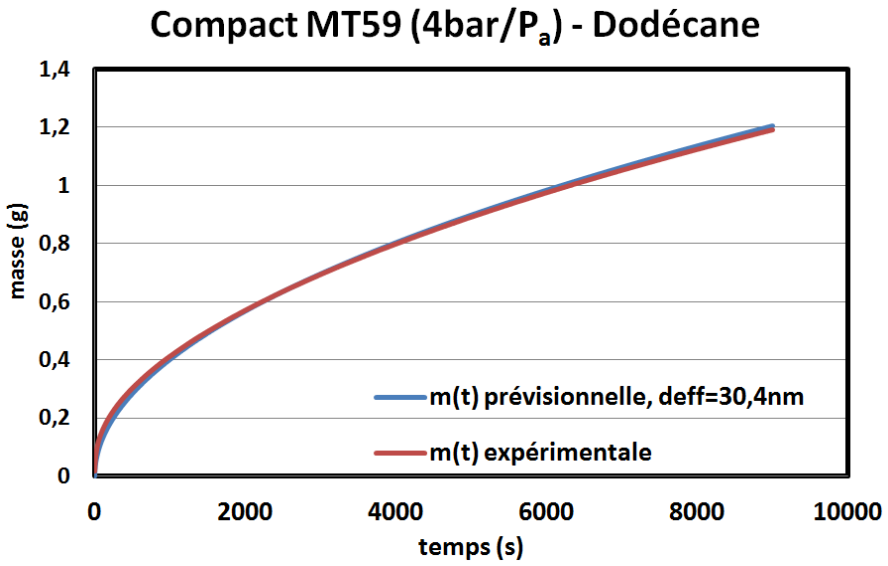


Figure 117. Courbes prévisionnelle et expérimentale de prise de masse en dodécane dans un compact MT59 (4bar/P_a)

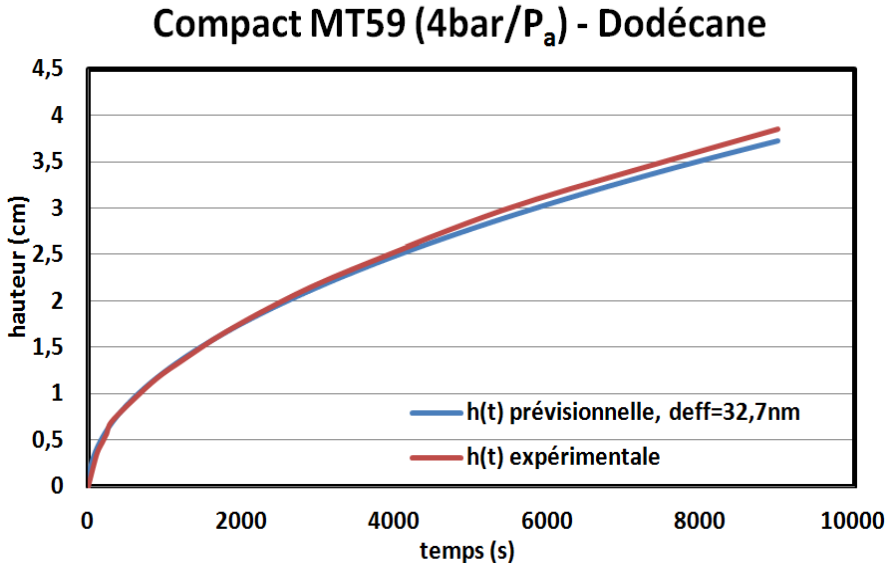


Figure 118. Courbes prévisionnelle et expérimentale du suivi de la hauteur du front de dodécane dans un compact MT59 (4bar/P_a)

Les deux figures précédentes confortent les valeurs de diamètres effectifs utilisées dans le modèle de Washburn. Ces dernières permettent ainsi de prévoir les temps de montée capillaire de fluides au sein des compacts de poudre MT59 élaborés par APS.

Cependant, la prévision des temps d'imprégnation du silicium liquide ne peut être envisagée sans une étude amont de l'influence du THT sur l'empilement des particules de SiC MT59.

III.B.Influence du THT sur le réseau poral des compacts de poudre SiC

Les premiers traitements thermiques sur compacts de poudre ont été réalisés chez Herakles, en parallèle de la conception du four d'imprégnation au LCTS. L'étude du THT(HKS) a été menée sur deux types de compacts de poudre : les compacts SiC MT59 (3bar/P_a) et (4bar/P_a).

III.B.1. ***Evolution du réseau poral au cours du THT***

Les distributions de tailles de pores pour chacun des compacts post-THT(HKS) sont présentées sur la Figure 119. Les résultats obtenus sur compacts initiaux sont également regroupés sur cette figure.

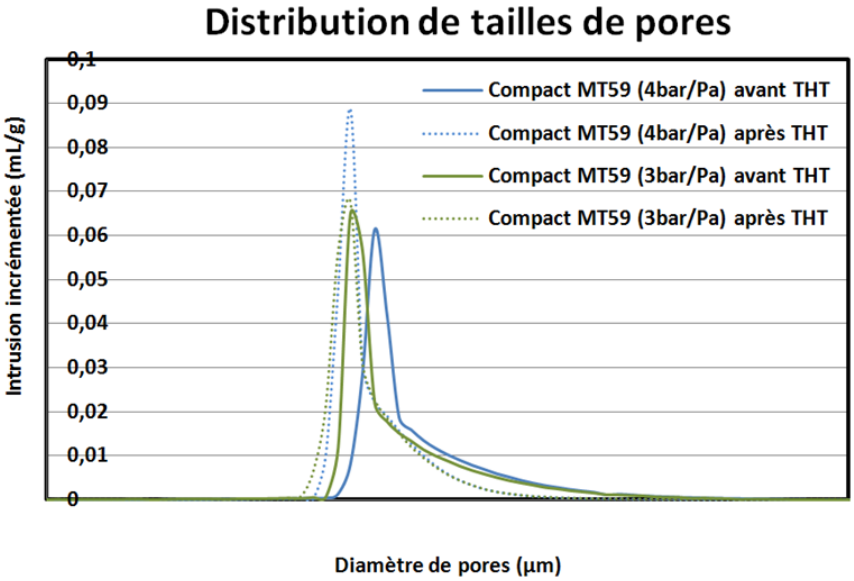


Figure 119. Distribution de tailles de pores sur compacts MT59 avant (trait plein) et après (traits pointillés) THT(HKS)

La Figure 119 permet de mettre en évidence un élargissement de la taille des diamètres de col après THT(HKS). Les valeurs correspondantes sont données dans le Tableau 17.

	d_{col} (nm)	
	Avant THT	Après THT
Compact MT59 (3bar/P_a)	**144**	**176**
Compact MT59 (4bar/P_a)	**161**	**176**

Tableau 17. Evolution des d_{col} sur compacts MT59 avant et après THT(HKS)

Cette évolution du diamètre de col peut être associée à un mécanisme de diffusion en phase solide s'opérant à la surface des particules combiné à un mécanisme d'évaporation et condensation. Ces derniers mènent ainsi à un pré-frittage des compacts de poudre au cours duquel un début de pontage entre particules a lieu. Cette hypothèse est également confortée par l'observation d'une rigidification des compacts après THT. Le pré-frittage des compacts, basé sur la minimisation d'énergie de surface par diffusion des espèces, permet d'expliquer la réduction de la surface totale de pores observée par porosimétrie Hg (cf. Tableau 18).

	S_{pores} (m^2/g)	
	Avant THT	Après THT(HKS)
Compact MT59 (3bar/P_a)	**10,8**	**7,5**
Compact MT59 (4bar/P_a)	**10,0**	**7,4**

Tableau 18. Evolution de la surface totale de pores avant et après THT (HKS) sur compacts MT59

L'hypothèse d'un pontage entre particules de SiC a pu être vérifiée à partir d'observations sur compact MT59 en microscopie en transmission. Les clichés obtenus sont présentés sur la Figure 120.

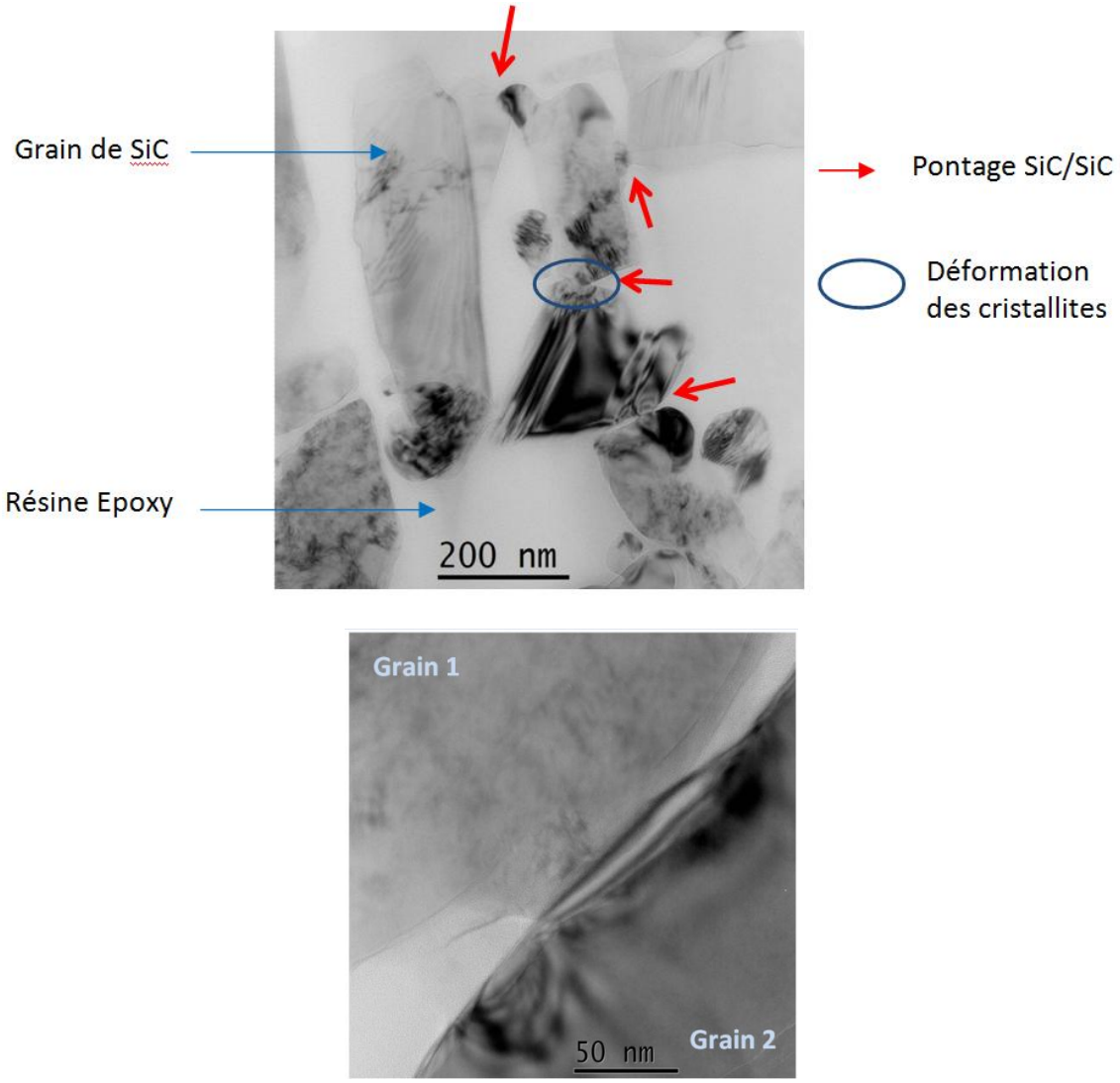


Figure 120. Clichés MET en fond clair de particules de SiC MT59 après THT(HKS)

Une déformation des plans de silicium et de carbone est observée au niveau du pontage entre grains de SiC. Ce constat pourrait être expliqué par le réarrangement des plans de Si/C au niveau des cristallites de surface des deux grains. Ces effets de frittage ont pu être mis en évidence au cours d'un essai prolongé au cours duquel un compact de poudre MT59 a subi un traitement thermique sous vide secondaire (P=1,5.10^{-4}mbar) pendant 5h à 1700°C (cf. Figure 121).

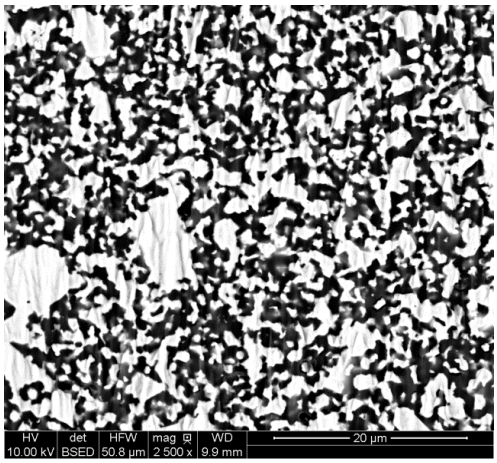


Figure 121. Cliché d'électrons rétrodiffusés d'un compact MT59 après un THT de 5h à 1700°C sous vide

Des essais de traitement de consolidation ont également été menés sur compacts de poudre, au sein du four conçu au LCTS. Ces tests nécessitent une préparation des échantillons et notamment une étape de perçage pour la fixation de ces derniers. Cette opération n'a pas pu être réalisée directement sur compact de poudre initial, cette dernière menant systématiquement à la rupture de l'échantillon. De ce fait, ces tests ont été menés à partir de compacts de poudre ayant déjà subi un traitement thermique chez Herakles (THT(HKS)) permettant ainsi d'obtenir une tenue mécanique de l'échantillon suffisante pour l'usinage.

Par conséquent, les compacts de poudre ayant été étudiés dans le four du LCTS ont subi deux traitements thermiques à haute température avant leur imprégnation. Il devient alors nécessaire de caractériser le réseau poral des compacts après traitement thermique effectué au LCTS afin de prévoir les cinétiques de montée capillaires du silicium. Le dernier traitement, réalisé sous vide primaire, consiste en une montée en température avec une rampe de 10°C/min jusqu'à la température d'imprégnation de 1500°C. Un palier de 15min à cette température est ensuite effectué afin d'assurer une fusion complète du silicium. Les deux traitements thermiques réalisés sont présentés sur la Figure 122.

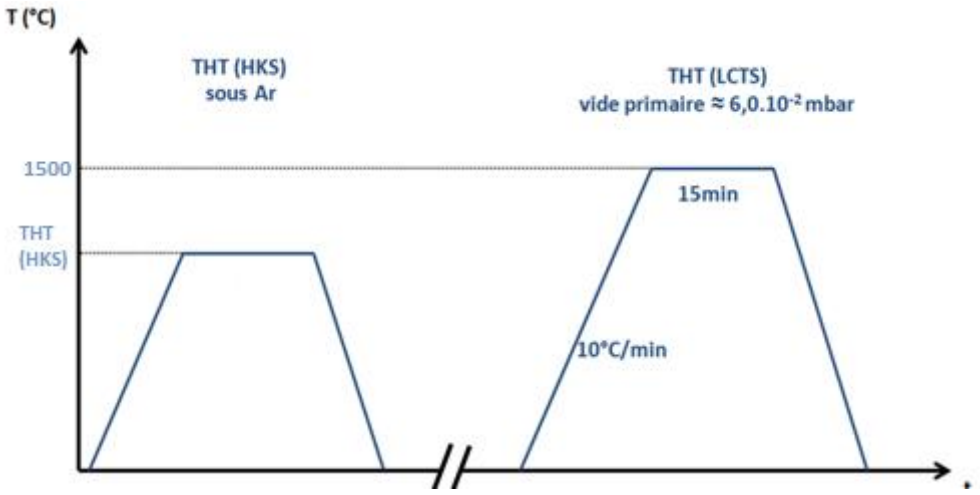


Figure 122. Cycles thermiques vus par les compacts de poudre avant imprégnation du silicium liquide

L'évolution des diamètres de col sur compact initial, après THT(HKS) et après les deux traitements est présentée sur la Figure 123.

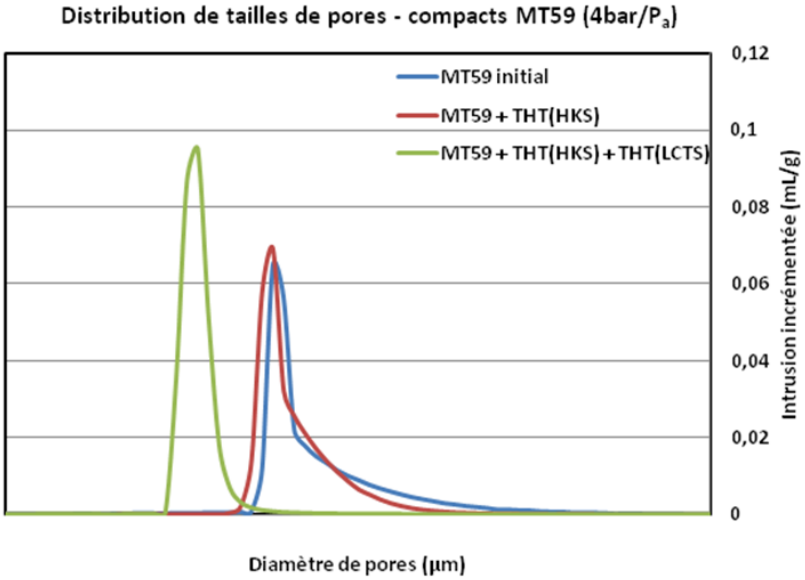


Figure 123. Distribution de tailles de pores sur compacts en fonction des différents traitements thermiques de consolidation appliqués

Une évolution significative du diamètre de col peut être observée avant et après le traitement thermique effectué au LCTS. Cet aspect pourrait être expliqué par une température de traitement plus importante au cours du THT(LCTS) permettant d'augmenter la diffusion en phase solide et favorisant ainsi le frittage du compact.

Les valeurs de diamètres de col obtenues à partir des essais présentés sur la Figure 123 sont regroupées dans le Tableau 19. La surface totale de pores de chaque compact, obtenue par porosimétrie Hg, est également regroupée dans ce tableau.

	Compact MT59 ($4bar/P_a$)		
	Avant THT	Après THT (HKS)	Après THT (LCTS)
d_{col} (nm)	**161**	**176**	**302**
S_{pores} (m^2/g)	**10,0**	**7,4**	**4,1**

Tableau 19. Evolutions du diamètre d_{col} et de la surface de pores S_{pores} sur compacts MT59 ($4bar/P_a$) après THT(HKS) et THT(LCTS)

La suite des travaux sur compacts SiC MT59 a consisté en l'imprégnation d'hexadécane afin de caractériser l'évolution du diamètre effectif des échantillons en fonction des différents traitements thermiques.

III.B.2. ***Imprégnation d'hexadécane sur compacts MT59 après THT***

Les évolutions de masse et de hauteur du front d'hexadécane pour les compacts initiaux, après THT(HKS) et après THT(LCTS) sont regroupées sur les Figure 124 et Figure 125.

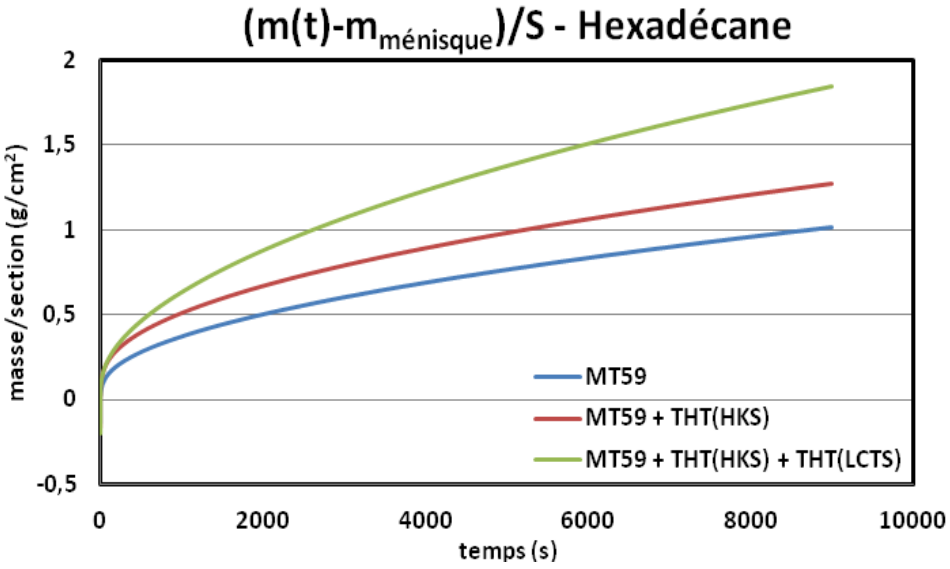


Figure 124. Prises de masse en hexadécane sur compacts SiC MT59 (4bar/P_a) avant et après THT(HKS) et THT(LCTS)

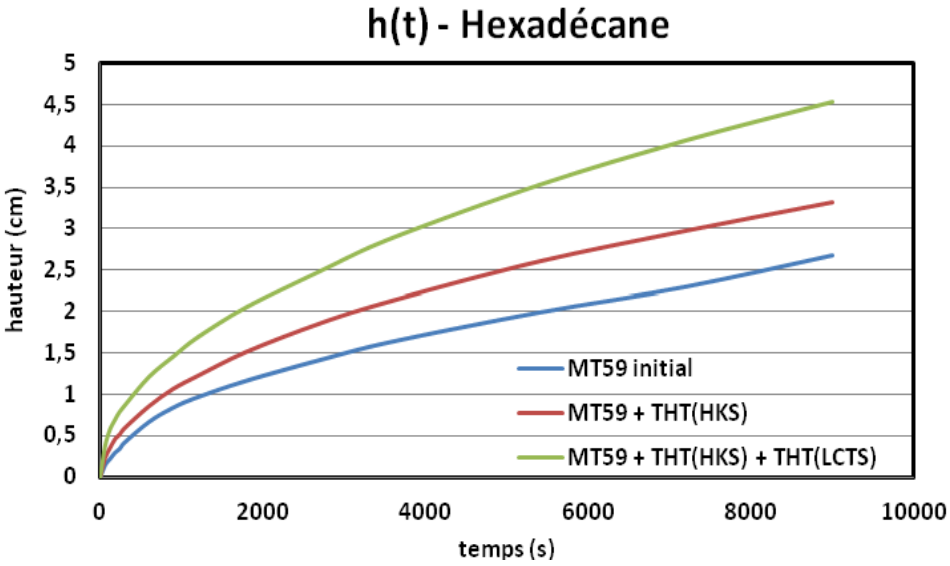


Figure 125. Suivi du front d'hexadécane sur compacts SiC MT59 (4bar/P_a) avant et après THT(HKS) et THT (LCTS)

Les Figure 124 et Figure 125 permettent de mettre en évidence la corrélation entre les diamètres de col et la cinétique de montée capillaire. En effet, l'élargissement des diamètres de pores au sein du compact engendre une vitesse de progression plus rapide du fluide au sein des échantillons. L'évolution significative du d_{col} avant et après THT(LCTS) constatée par porosimétrie Hg (cf. Figure 123) se traduit également par un écart significatif sur les cinétiques de prise de masse et de suivi du front macroscopique du solvant. Les courbes de la variation des carrés de prise de masse et du front en fonction du temps sont présentées sur les Figure 126 et Figure 127.

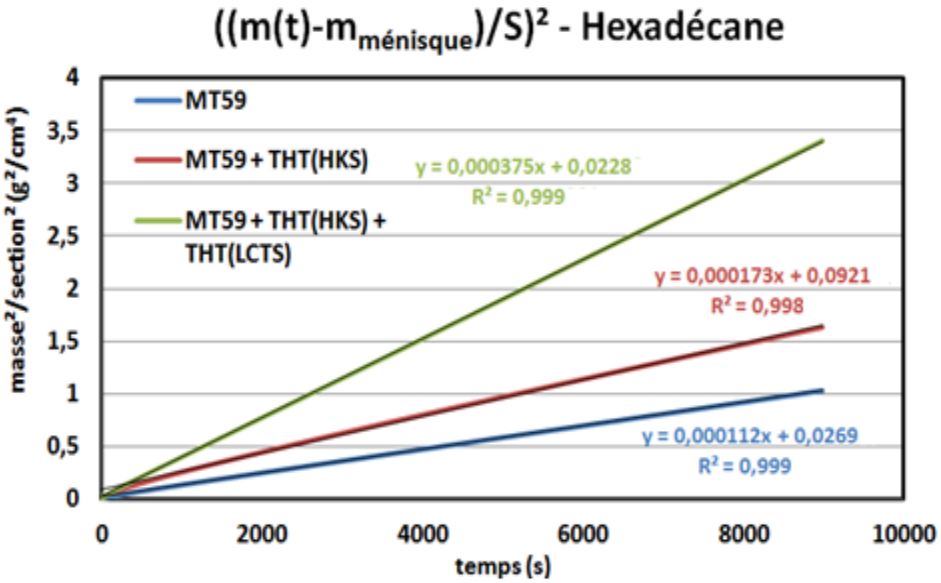


Figure 126. Carré de l'évolution de prise de masse en hexadécane sur compacts SiC MT59 avant et après THT(HKS) et THT(LCTS)

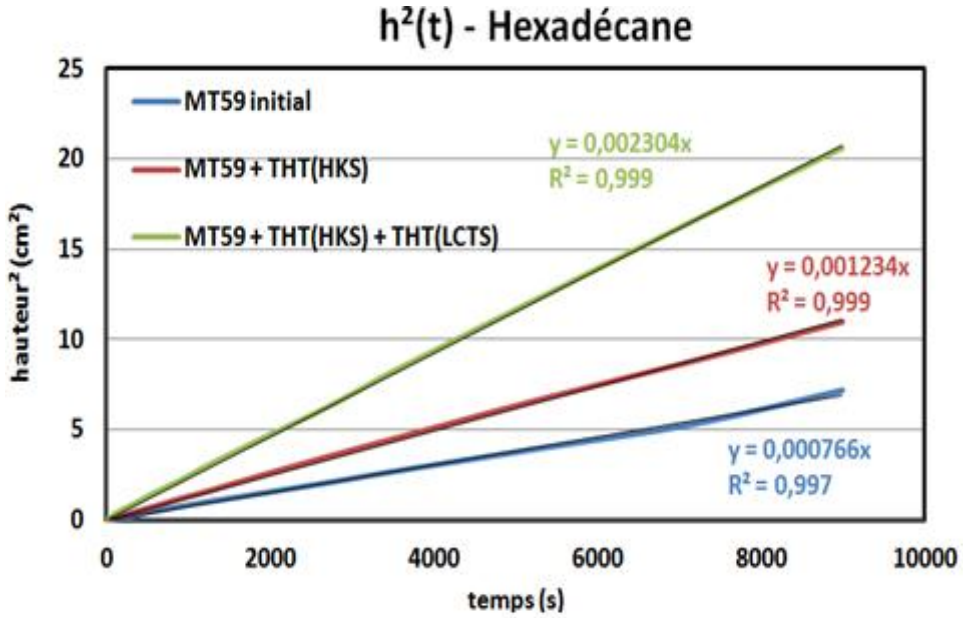


Figure 127. Carré de l'évolution du front d'hexadécane sur compacts SiC MT59 avant et après THT(HKS) et THT(LCTS)

Les Figure 126 et Figure 127 mettent en évidence la linéarité des courbes montrant le carré des évolutions de la masse et de la hauteur en fonction du temps. Cette information permet de conclure que le frittage des particules de SiC au cours du traitement thermique n'a pas d'incidence sur le régime d'écoulement, ce dernier étant guidé par les forces capillaires et freiné par la seule résistance visqueuse du fluide. Le Tableau 20 regroupe l'évolution du diamètre effectif sur ces échantillons après chaque traitement thermique.

	Compact SiC MT59 (4bar/P_a)		
	Avant THT	Après THT (HKS)	Après THT (LCTS)
d_{eff} (nm) $m^2(t)$	**30,4**	**46,9**	**104,1**
d_{eff} (nm) $h^2(t)$	**32,7**	**54,4**	**102,2**

Tableau 20. Evolution du d_{eff} des compacts MT59 (4bar/P_a) avant et après THT(HKS) et THT(LCTS)

A partir de la détermination des diamètres de col et des diamètres effectifs et à l'aide de la relation de Dullien, il est ainsi possible de suivre l'évolution du modèle à deux tailles de pores représentatif du compact de poudre. La Figure 128 met en évidence ces évolutions.

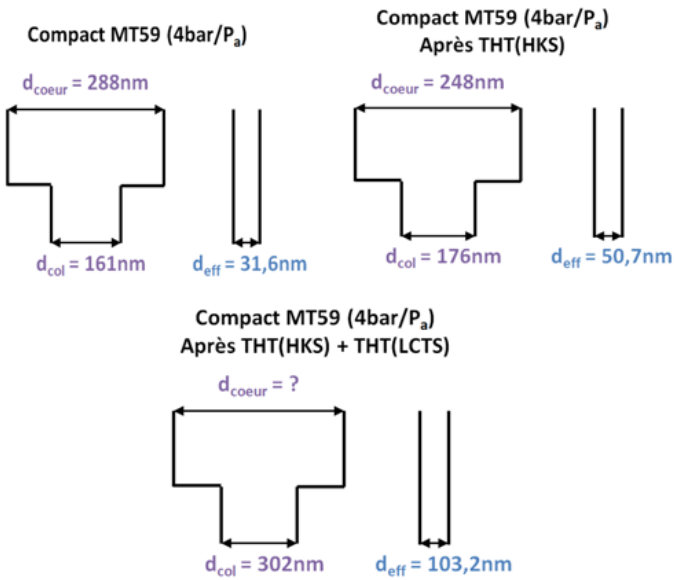


Figure 128. Evolution du modèle à deux tailles (modèle de Dullien) et une taille (modèle de Washburn) de pores des compacts SiC MT59 (4bar/P_a) avant et après THT(HKS) et THT(LCTS)

Aucune valeur de diamètre de cœur n'a pu être déterminée via la résolution de l'équation de Dullien pour les compacts MT59 après les deux traitements. Ce constat remet ainsi en cause la validité de ce modèle appliqué aux compacts de poudre frittés, ce dernier étant initialement utilisé par Dullien pour des empilements de grains de silice dissociés. Par conséquent, l'utilisation de ce modèle pour notre étude doit être limitée à un outil permettant de comparer les empilements de poudre élaborés via des paramètres matériaux (nature de SiC, taille de grains…) ou procédé (filtre, pression…) différents.

Toutefois, il sera tout de même possible d'évaluer les cinétiques de montée capillaire du silicium liquide à partir du modèle de Washburn en utilisant le diamètre effectif déduit des imprégnations d'hexadécane.

III.B.3. ***Prévision des cinétiques d'imprégnation du silicium au sein des compacts de poudre MT59***

Ces prévisions sont obtenues à partir de l'équation de Washburn en régime visqueux permettant de relier la cinétique de prise de masse ou d'évolution du front en fonction du temps :

$$\frac{m^2}{t} = \frac{\sigma.d_{eff}.\rho^2.l^2.e^2.\varepsilon^2.\cos\theta}{4.\eta} \qquad \frac{h^2}{t} = \frac{\sigma.d_{eff}.\cos\theta}{4.\eta}$$

Les paramètres utilisés pour ces calculs sont basés sur une infiltration du silicium à 1500°C dans un compact de poudre SiC MT59 (4bar/P_a) de 1cm de largeur et 0,4cm d'épaisseur après THT(HKS) et THT(LCTS). Ces derniers sont exposés dans le Tableau 21 .

Paramètres Si liquide*			Paramètres Compact MT59				Paramètre Mixte Si/Compact
ρ ($g.cm^{-3}$)	σ ($mN.m^{-1}$)	η (mPa.s)	d_{eff} (nm)	l (cm)	e (cm)	ε	$\theta_{Si/SiC}$ (°)
2,53	**769,6**	**0,60**	**103,2**	**1,00**	**0,40**	**0,52**	**38**

**Les propriétés du silicium liquide indiquées dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans la littérature.*

Tableau 21. Paramètres utilisés pour le calcul prévisionnel de temps de montée capillaire du silicium au sein des compacts MT59

Les Figure 129 et Figure 130 présentent les courbes d'évolution de la prise de masse et de la hauteur du front en silicium liquide. Ces tracés mettent en évidence une imprégnation totale du compact d'une hauteur totale de 10cm en un peu plus de 6min.

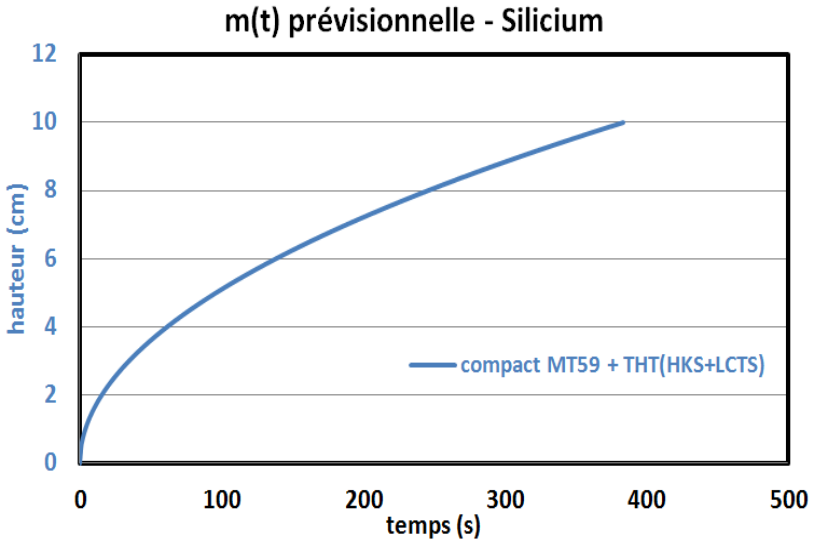


Figure 129. Courbe prévisionnelle de la prise de masse de silicium d'un compact de poudre SiC MT59 à 1500°C en fonction du temps

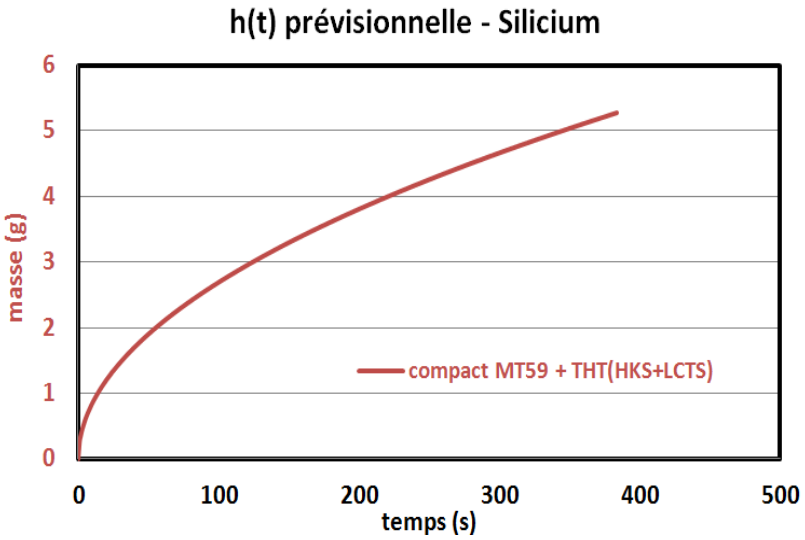


Figure 130. Courbe prévisionnelle d'évolution du front de silicium d'un compact de poudre SiC MT59 à 1500°C en fonction du temps

III.B.4. ***Conclusion sur l'étude sur compacts de poudre MT59***

La première partie des travaux avait pour objectif de déterminer l'influence des conditions de pressions appliquées au cours du procédé d'APS sur les taux d'empilements des compacts et par conséquent, sur les cinétiques d'écoulement de fluide.

Les résultats ont montré que le paramètre ΔP n'a pas d'influence significative sur les taux d'empilement de ces matériaux et qu'une porosité d'environ 50% était obtenue pour chacun des compacts. La compacité et les distributions de tailles de pores sont ainsi principalement conditionnées par la dispersion des tailles et la morphologie des grains de SiC dans le lot de poudre initiale. Des essais complémentaires, non présentés dans ce document, menés avec une poudre de SiC possédant une population multimodale de taille de grains a ainsi permis d'obtenir des compacités beaucoup plus importantes (ε≈35%) pour des conditions d'APS identiques. Ce constat est expliqué par le comblement par les particules plus fines des porosités formées par des grains plus grossiers.

La seconde partie des travaux, axée sur l'influence du THT, a permis d'observer un pré-frittage entre particules engendrant une tenue mécanique plus importante des compacts. Toutefois, ces THT ne permettent pas d'obtenir de densification de ces matériaux pour lesquels la porosité reste proche des 50% après traitement. Cette observation est en accord avec la littérature où le frittage du SiC permettant une densification ne peut être obtenu qu'à des températures voisines de 2000°C sous charge avec l'utilisation d'additifs favorisant notamment les mécanismes plus rapides de diffusion en phase liquide.

La dernière partie de ce chapitre III vise à combiner les travaux préliminaires effectués sur préformes stade CVI et sur compacts de poudre en étudiant l'évolution du réseau poral et les cinétiques de montée capillaire au sein de préformes fibreuses chargées en poudre SiC par APS.

IV Travaux sur préformes stade APS

Cette troisième partie a pour objectif d'exploiter les informations obtenues sur préformes stade CVI et compacts de poudre pour l'étude de préformes au stade APS, c'est-à-dire après imprégnation de poudre de SiC. Les conditions de pression pour l'APS, retenues à l'issue de l'étude sur compacts, sont P_1=4bar et P_2=P_a. La poudre utilisée est également la poudre SiC MT59.

La même démarche que celle utilisée sur préformes stade CVI et sur compacts de poudre a été utilisée sur préformes stade APS. La première étape vise à définir l'architecture poreuse du matériau tandis que la seconde traitera des effets du THT de consolidation.

IV.A. Définition de l'architecture poreuse des préformes stade APS

Ces travaux ont été réalisés à partir d'échantillons issus des deux plaques PL3196 et PL3197 (cf. Figure 87 et Figure 88). Les porosités de ces dernières ont été évaluées au cours des travaux réalisés sur préformes stade CVI et sont respectivement égales à 34,9% et 33,2%.

La Figure 131 regroupe les prises en masse de poudre de SiC MT59 obtenues pendant l'opération d'APS pour les différents échantillons étudiés.

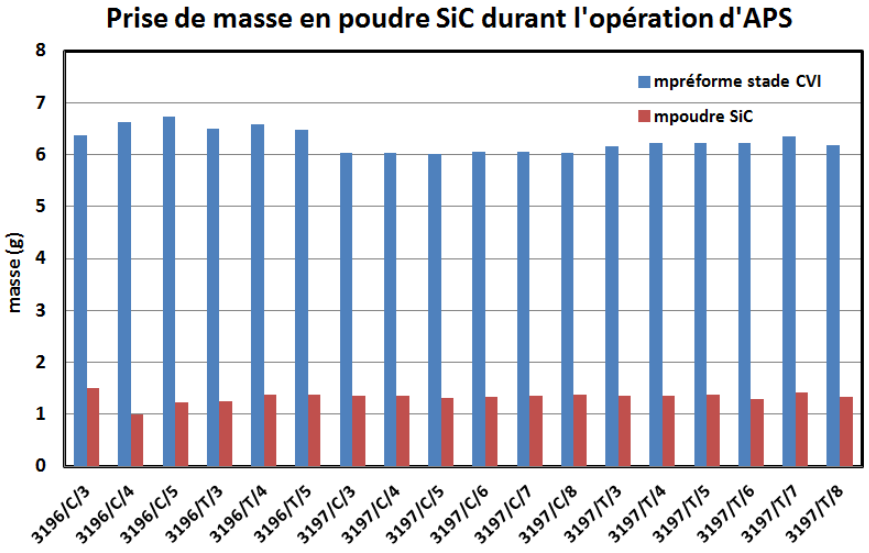


Figure 131. Prise de masse de poudre SiC au cours de l'opération d'APS sur préformes stade CVI

Les variations de masses constatées sur préformes stade CVI sont essentiellement dues à des variations géométriques des échantillons générées par la découpe dans les deux plaques. La Figure 131 permet de mettre en avant la reproductibilité de l'opération d'APS avec une prise de masse de poudre de SiC équivalente pour l'ensemble des échantillons. Cette dernière étant en moyenne proche de 1,30g et correspondant à un gain massique moyen d'environ 21,3% et un gain volumique moyen d'environ 39,6% (avec $\rho_{MT59} = 3{,}20 g.cm^{-3}$).

Des mesures de porosimétrie à l'eau ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons afin d'évaluer les porosités résiduelles après opération d'APS. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 22.

	Porosimétrie H_2O		
Echantillon	d_a	d_v	**Porosité ε (%)**
3196/C/3	2,30	3,00	23,3
3196/C/4	2,29	3,07	25,2
3196/C/5	2,30	3,04	24,5
3196/T/3	2,30	3,05	24,6
3196/T/4	2,28	3,04	25,1
3196/T/5	2,29	3,02	24,0
3197/C/3	2,29	2,97	22,8
3197/C/4	2,28	2,99	23,7
3197/C/5	2,31	2,99	22,8
3197/C/6	2,29	2,99	23,5
3197/C/7	2,28	2,99	23,6
3197/C/8	2,27	2,99	24,2
3197/T/3	2,30	3,00	23,1
3197/T/4	2,30	2,99	23,2
3197/T/5	2,33	3,00	22,3
3197/T/6	2,32	3,00	22,7
3197/T/7	2,30	3,00	23,4
3197/T/8	2,26	2,98	24,2

Tableau 22. Porosimétrie à l'eau sur préformes stade APS

Les résultats obtenus par porosimétrie à l'eau tendent à confirmer les relevés de prise de masse présentés sur la Figure 131 avec une faible dispersion des porosités résiduelles sur l'ensemble des échantillons. Afin de déterminer de façon plus précise la densité vraie des préformes chargées en poudre, des essais complémentaires de pycnométrie hélium ont été effectués sur deux échantillons issus de chaque plaque. Les résultats sont présentés dans le Tableau 23.

	Pycnométrie H_e
Echantillon	d_v
Préformes stade CVI	
PL3196	**3,04**
PL3197	**3,04**
Préformes stade APS	
3196/C/5	**3,06**
3196/T/5	**3,06**
3197/C/3	**3,06**
3197/T/3	**3,06**

Tableau 23. Résultats obtenus en pycnométrie hélium sur préformes stade APS

Le Tableau 23 met en avant une légère évolution de la densité vraie avant ($d_v = 3{,}04$) et après ($d_v = 3{,}06$) l'opération d'APS. Cette modification est simplement due au comblement des échantillons par une poudre possédant une densité supérieure à la préforme initiale.

La même démarche que celle utilisée sur préformes stade CVI a été appliquée pour ces matériaux pour le calcul de la porosité résiduelle qui sera utilisée pour les travaux d'imprégnation d'hexadécane. Cette dernière est calculée en conservant la densité apparente obtenue par porosimétrie à l'eau sur chaque échantillon et la densité vraie déterminée par pycnométrie hélium.

Les porosités résiduelles après opération d'APS sont comprises entre 23 et 26% pour l'ensemble des échantillons. Un comblement d'environ 30% en volume a ainsi été obtenu sur les préformes possédant un taux de porosité au stade CVI d'environ 33,5%. La distribution de tailles de pores des préformes stade APS a été évaluée par porosimétrie Hg sur les quatre échantillons utilisés en pycnométrie He. Les résultats sont présentés sur la Figure 132.

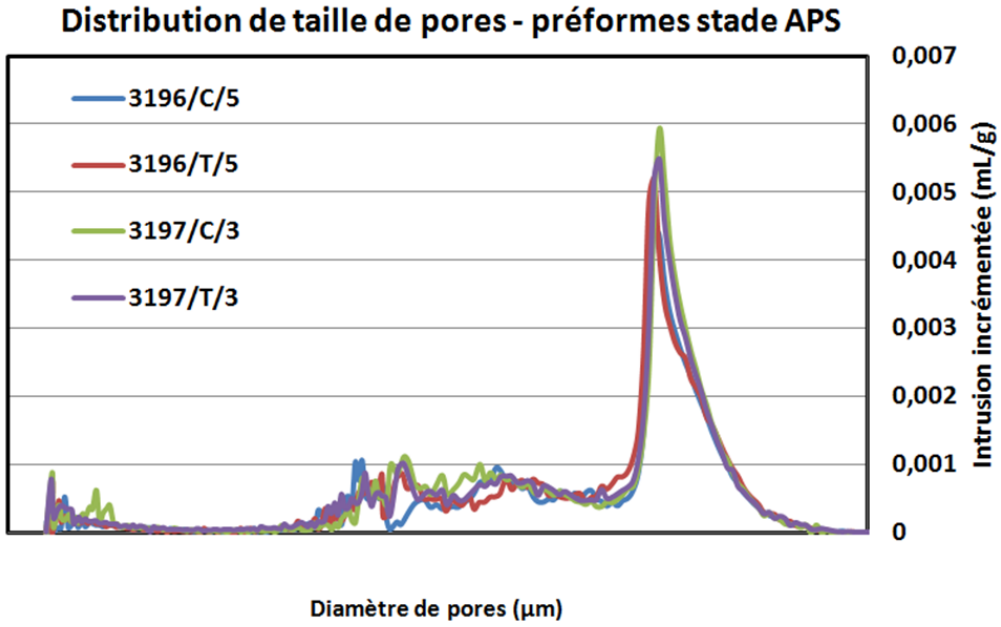


Figure 132. Distribution de tailles de pores de préformes stade APS obtenue par porosimétrie Hg

La Figure 132 permet de mettre en évidence trois familles de pores au sein des préformes stade APS. L'identification de ces familles peut être déduite par comparaison avec les distributions obtenues sur préformes stade CVI et sur compacts de poudre. Les Figure 133 et Figure 134 présentent ces mesures pour les deux plaques étudiées.

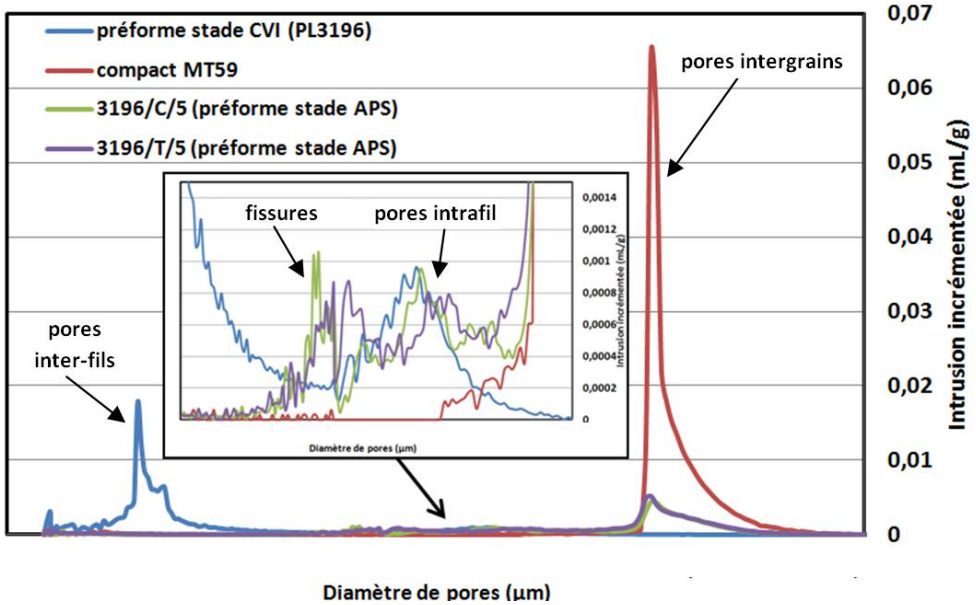


Figure 133. Distribution de tailles de pores sur préformes stade CVI (PL3196), sur compact de poudre SiC MT59 et sur deux préformes stade APS

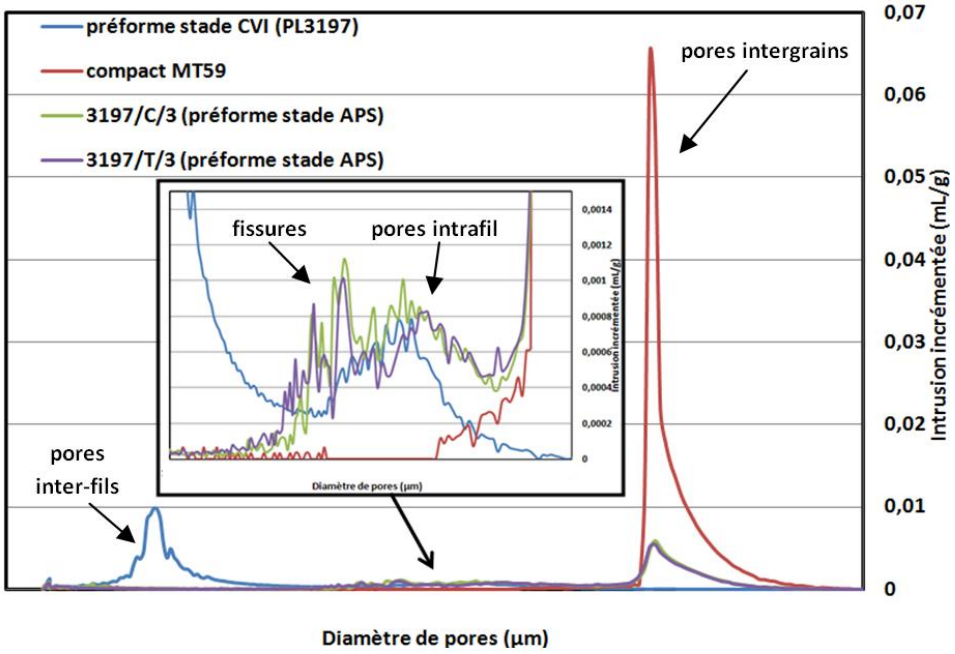


Figure 134.Distribution de tailles de pores sur préformes stade CVI (PL3197), sur compact de poudre SiC MT59 et sur deux préformes stade APS

Les Figure 133 et Figure 134 mettent en évidence l'objectif principal de l'opération d'APS. En effet, les macropores présents au sein de la préforme stade CVI ont été fragmentés par l'introduction de la poudre SiC MT59. La seconde famille de pores initialement observée au sein des préformes stade CVI, la porosité intrafil, est également présente au sein des échantillons stade APS. Cette information met en avant que l'APS ne permet pas le comblement des pores présents au sein des fils. Ce constat peut être expliqué par la présence de la couche déposée par CVI rendant difficile l'imprégnation de la suspension à cœur de fil. L'APS permet également de générer une famille de pores identique à celle obtenue sur compact de poudre. Celle-ci est caractéristique de l'empilement des particules de SiC. Le fait de retrouver une même distribution de tailles de pores inter-grains au sein du compact et au sein de la préforme stade APS permet de conclure que l'arrangement des particules n'est pas perturbé par un éventuel effet de filtre pouvant être généré par l'infiltration à cœur de préforme.

Enfin, les Figure 133 et Figure 134 mettent en évidence l'apparition d'une nouvelle famille de pores au sein des préformes stade APS pour des diamètres supérieurs aux tailles de pores présents au sein des fils. Une observation des échantillons au MEB a permis d'associer ces derniers à des fissures générées par le retrait de la matrice granulaire au cours du séchage des échantillons après l'opération d'APS. Ces fissures sont bien visibles sur la Figure 135.

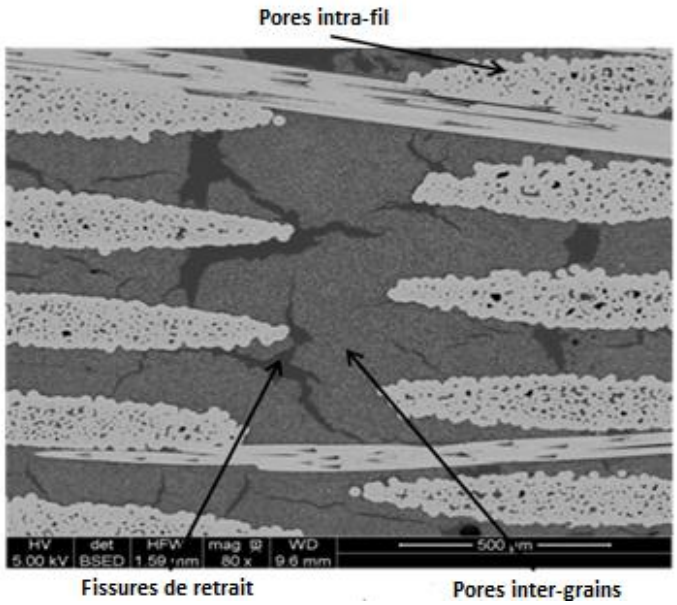


Figure 135. Cliché d'électrons rétrodiffusés d'une préforme stade APS (3196/C/5)

Cette première partie a permis de définir l'architecture poreuse des préformes stade APS. La suite des travaux a consisté en l'imprégnation d'hexadécane au sein de ces échantillons.

IV.B. Imprégnations de l'hexadécane au sein des préformes stade APS

Les courbes de prise de masse et de suivi du front d'hexadécane sont présentées sur les Figure 136 à Figure 139. Les échantillons découpés selon le sens trame (Figure 136 et Figure 137) et selon le sens chaine (Figure 138 et Figure 139) sont présentés sur deux graphiques séparés par souci de lisibilité.

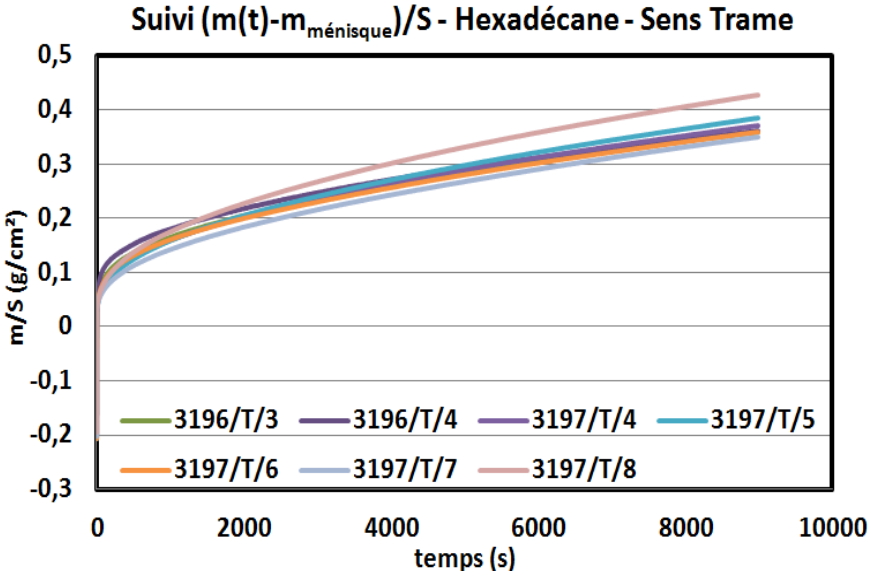


Figure 136. Suivi de prise de masse d'hexadécane dans les préformes stade APS découpées selon le sens trame

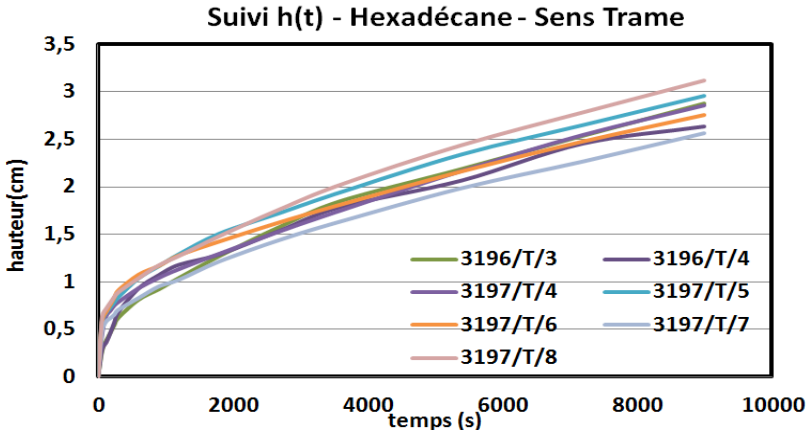


Figure 137. Suivi du front d'hexadécane dans les préformes stade APS découpées selon le sens trame

Les Figure 136 et Figure 137 permettent de mettre en évidence une homogénéité des résultats d'imprégnations sur l'ensemble des échantillons découpés selon le sens trame dans les deux plaques.

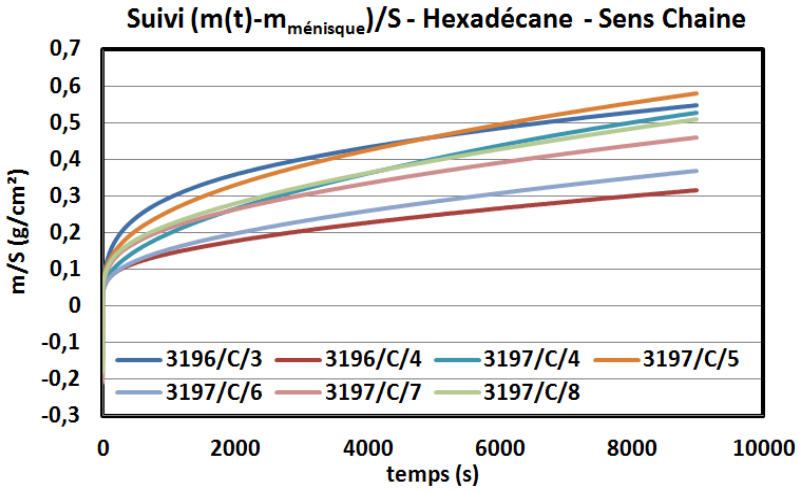


Figure 138. Suivi de prise de masse d'hexadécane dans les préformes stade APS découpées selon le sens chaine

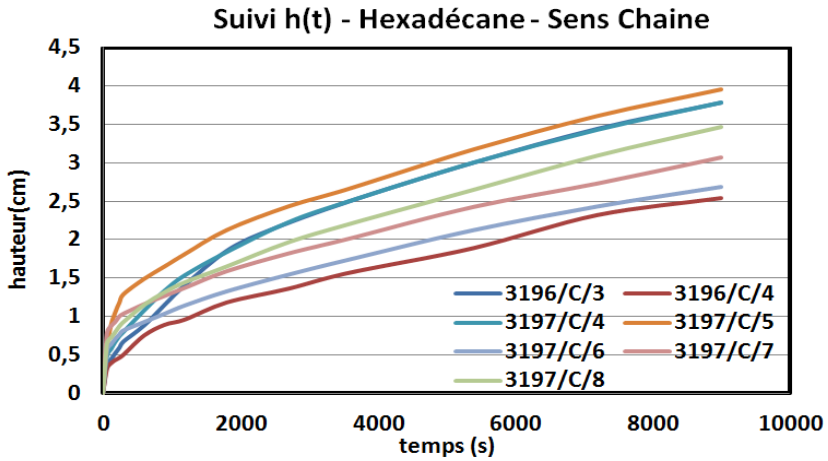


Figure 139. Suivi du front d'hexadécane dans les préformes stade APS découpées selon le sens chaine

Une dispersion importante des résultats a pu être constatée pour les évolutions de masse et de hauteur du front d'hexadécane au sein des échantillons découpés selon le sens chaine. Ces variations sont à corréler aux hétérogénéités de tissage des préformes fibreuses révélées par microscopie. En effet, la Figure 140 correspondant à l'observation de différentes sections d'échantillon, permet de détecter de fortes variations de tailles de macropores liées à un arrangement des fils de chaines non homogène dans la texture.

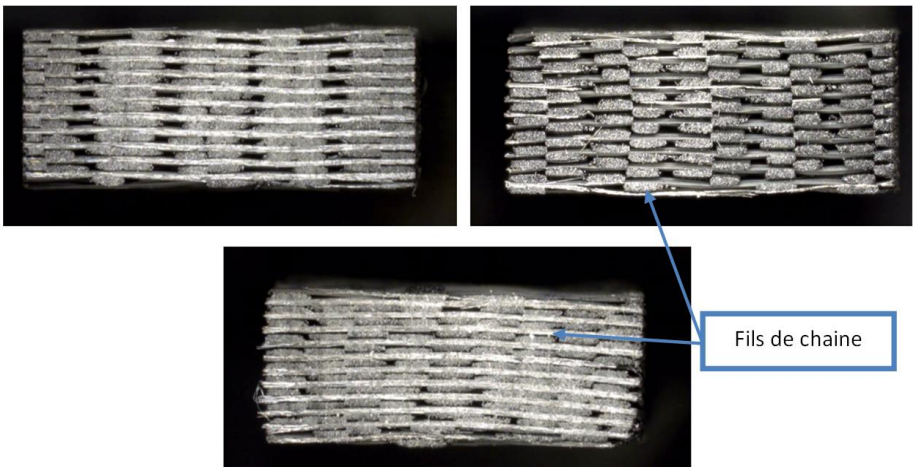


Figure 140. Coupes en sens trame à différentes hauteurs d'un même échantillon (3197/Chaine)

L'embuvage complexe des fils de chaine sur plusieurs strates de préforme entraine des irrégularités de tissage aboutissant à de fortes variations de tailles de pores dans la matrice. De ces variations découlent un gradient de perméabilité de l'échantillon vis-à-vis de la suspension de poudre SiC pendant l'APS entrainant un gradient de concentration en poudre sur la hauteur totale des préformes. Cet aspect étant non reproductible d'un échantillon à un autre pour une même plaque.

Les courbes du carré des prises de masse et du suivi du front d'hexadécane correspondant aux Figure 136 à Figure 139 sont présentées sur les Figure 141 à Figure 144.

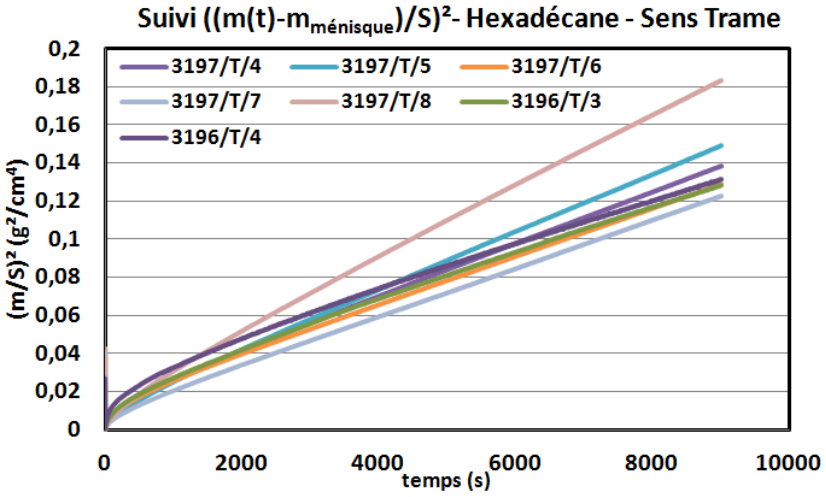


Figure 141. Evolution du carré de la prise de masse d'hexadécane en fonction du temps dans les préformes stade APS découpées selon le sens trame

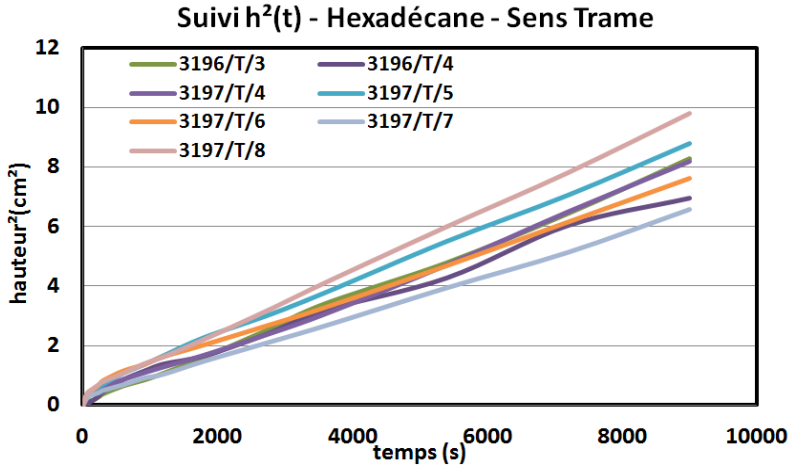


Figure 142. Evolution du carré de la hauteur du front d'hexadécane en fonction du temps dans les préformes stade APS découpées selon le sens trame

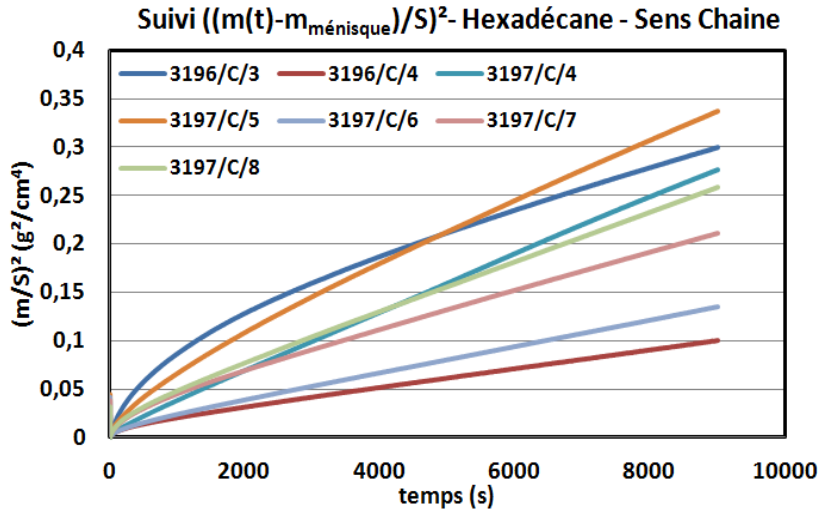


Figure 143. Evolution du carré de la prise de masse d'hexadécane en fonction du temps dans les préformes stade APS découpées selon le sens chaine

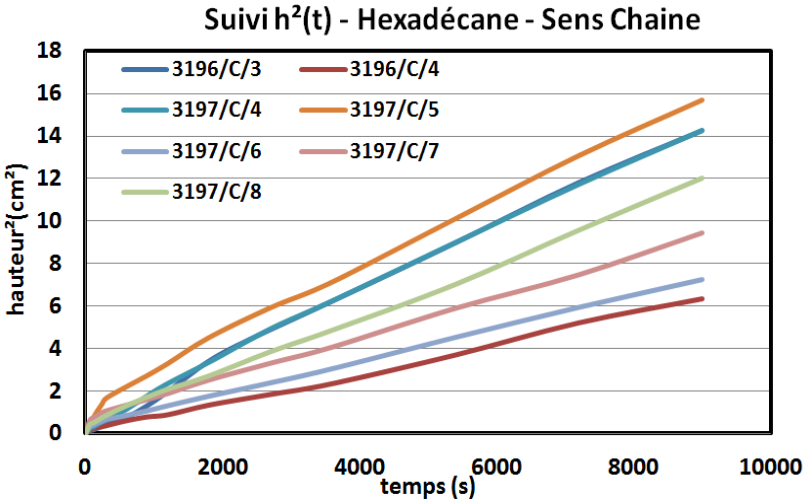


Figure 144. Evolution du carré de la hauteur du front d'hexadécane en fonction du temps dans les préformes stade APS découpées selon le sens chaine

L'ensemble des courbes présentées montre une corrélation linéaire du carré de la prise de masse et du front en fonction du temps, à l'exception de l'échantillon 3196/C/3 qui présente un caractère atypique qui n'a pu être expliqué. La montée capillaire d'hexadécane au sein des préformes stade APS est donc définie par un régime d'écoulement purement visqueux. La pente de ces courbes permet de définir les valeurs de diamètres effectifs associées à chaque échantillon par application de l'équation modifiée de Washburn. Les valeurs correspondantes sont données dans les Tableau 24 et Tableau 25.

	3196/T/3	3196/T/4	3197/T/4	3197/T/5	3197/T/6	3197/T/7	3197/T/8
d_{eff} (nm) $m^2(t)$	**14,8**	**13,6**	**16,8**	**20,1**	**16,3**	**15,4**	**20,5**
d_{eff} (nm) $h^2(t)$	**39,5**	**33,9**	**39,0**	**43,3**	**38,4**	**32,6**	**48,3**

Tableau 24. Détermination des d_{eff} à partir des imprégnations d'hexadécane au sein des préformes stade APS découpées selon le sens trame

	3196/C/3	3196/C/4	3197/C/4	3197/C/5	3197/C/6	3197/C/7	3197/C/8
d_{eff} (nm) $m^2(t)$	**28,1**	**11,3**	**33,7**	**40,2**	**16,3**	**23,3**	**29,1**
d_{eff} (nm) $h^2(t)$	**71,5**	**30,9**	**71,5**	**79,7**	**36,1**	**47,4**	**58,6**

Tableau 25. Détermination des d_{eff} à partir des imprégnations d'hexadécane au sein des préformes stade APS découpées selon le sens chaine

Le Tableau 25 permet de bien rendre compte de la grande dispersion des cinétiques de montée capillaire dans les échantillons découpés en sens chaine avec une forte variation des valeurs de d_{eff}.

Les valeurs de diamètres effectifs obtenus sur la majorité des préformes stade APS à partir des courbes de suivi du front d'hexadécane *h(t)* sont proches de celles déterminées sur compacts de poudre SiC MT59. Ces dernières étant comprises entre 30 et 40nm (cf. Tableau 16). Cette information permet ainsi d'envisager que la cinétique de progression du front de solvant en fonction du temps dans ces deux matériaux d'étude est comparable pour un

même liquide. Cette information a pu être confirmée en comparant les hauteurs de liquide atteintes pour un même temps *t* au sein d'un compact et au sein d'une préforme stade APS (cf. Figure 145).

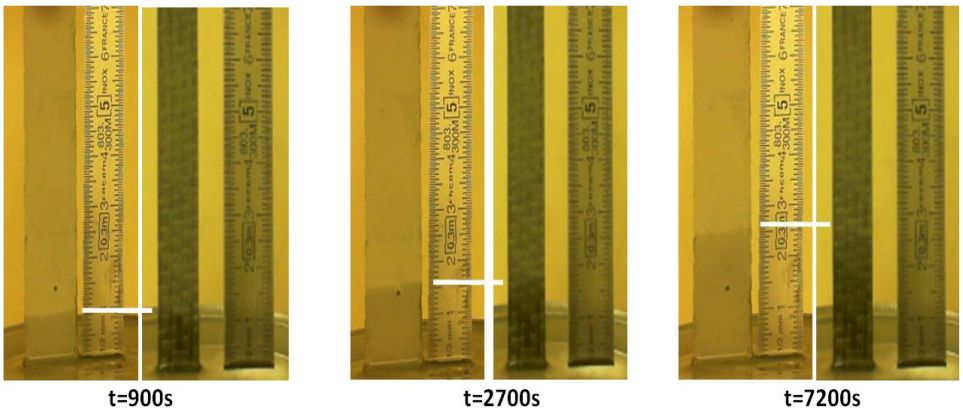


Figure 145. Comparaison de la montée capillaire d'hexadécane au sein d'un compact de poudre MT59 et d'une préforme stade APS

La montée capillaire de solvant au sein d'une préforme stade APS est contrôlée par la progression du liquide au sein de la matrice granulaire générée par l'étape d'APS. Les Tableau 24 et Tableau 25 mettent également en perspective une différence significative entre les valeurs de diamètres effectifs déterminées à partir des courbes de prise de masse et ceux évalués à partir du front de liquide via la caméra. Cet écart important peut-être expliqué par une imprégnation partielle des porosités par le solvant.

Les courbes de suivi du front liquide calculées à partir des prises de masse $h(t)_{cal}$ ont été déterminées et comparées aux hauteurs expérimentales du front $h(t)$ obtenues par suivi caméra sur les préformes stade APS. Ces courbes sont présentées sur les Figure 146 et Figure 147, la première correspondant aux préformes usinées selon le sens chaine, la seconde à celles découpées selon le sens trame.

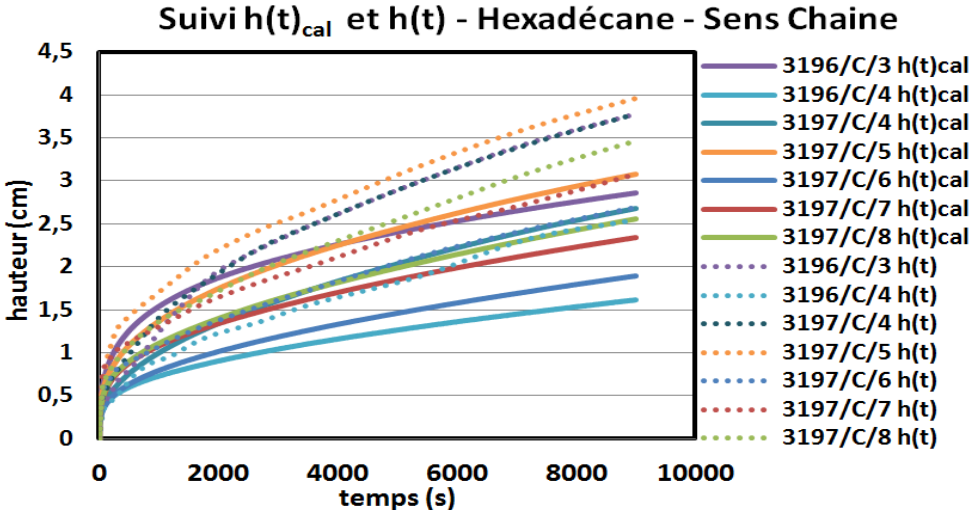


Figure 146. Comparaison des courbes h(t) expérimentales (tracés continus) et h(t)$_{cal}$ calculées (tracés pointillés) issues des imprégnations d'hexadécane au sein des préformes stade APS découpées selon le sens chaine

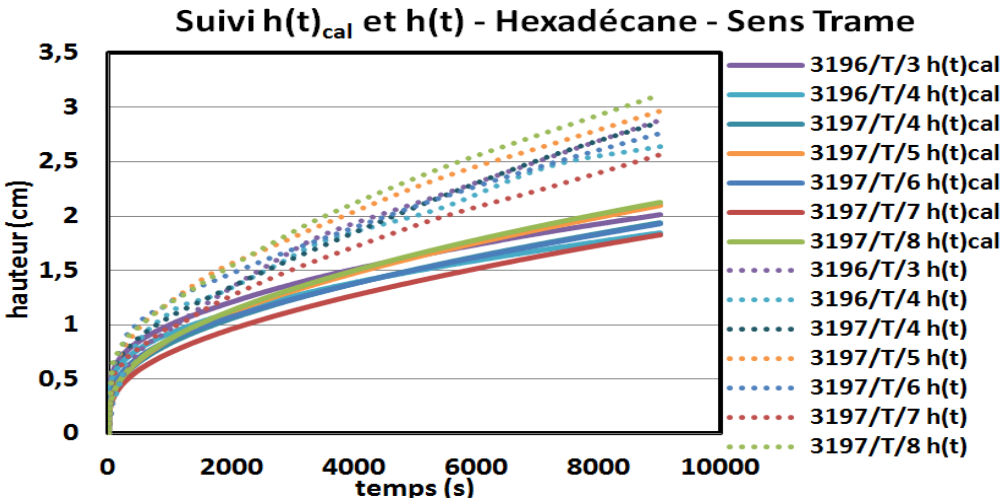


Figure 147. Comparaison des courbes h(t) expérimentales (tracés continus) et $h(t)_{cal}$ calculées (tracés pointillés) issues des imprégnations d'hexadécane au sein des préformes stade APS découpées selon le sens trame

Ces deux figures permettent de rendre compte de l'écart significatif entre les courbes de hauteur de liquide calculées et celles déterminées expérimentalement. A un temps donné, les hauteurs issues de l'observation via caméra étant toujours supérieures à celles calculées.

Cette différence peut ainsi être expliquée par une progression inhomogène du liquide au sein de la porosité des préformes stade APS. En effet, les valeurs de diamètres effectifs obtenues via *h(t)* laisse présager une progression de l'hexadécane préférentiellement au sein de la matrice granulaire. Le calcul de la hauteur sur la base du gain massique, dépendante de la porosité globale de l'échantillon, est quant à elle basée sur une répartition homogène et équitable du liquide dans l'ensemble des pores de la préforme, sans distinction entre les pores inter-grains et les fissures de retrait présentes dans la matrice ainsi que le montre schématiquement la Figure 148.

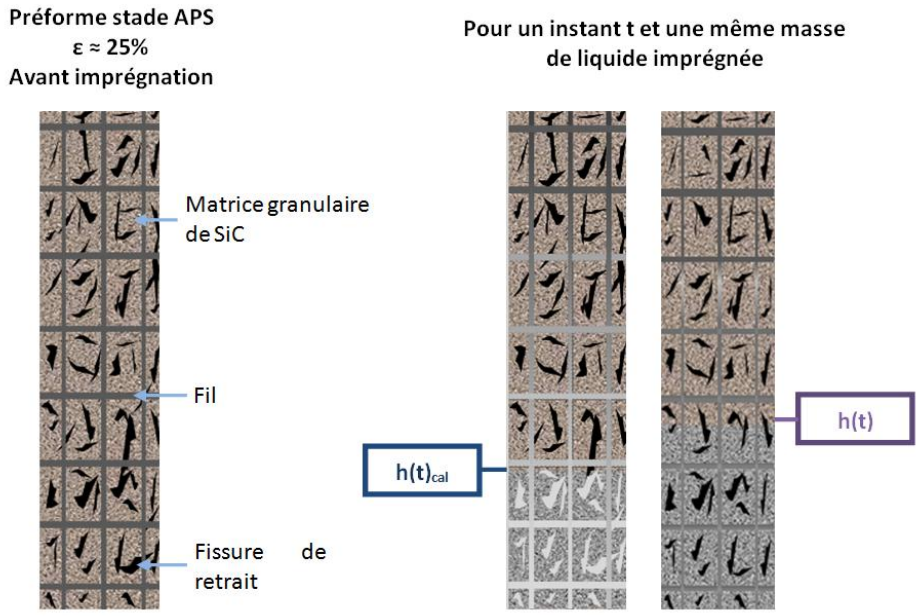


Figure 148. Représentation schématique de la progression d'hexadécane dans une préforme stade APS

La Figure 148 revient à considérer que les fissures de retrait présentes au sein de la matrice ne seraient pas remplies par le liquide au niveau du premier front de progression capillaire mais dans un second temps, après saturation de la matrice granulaire. Ce constat permet ainsi de conclure qu'il existe un décalage entre le temps nécessaire pour atteindre la hauteur totale de l'échantillon et le temps nécessaire pour obtenir le remplissage de l'échantillon. Ce mécanisme peut être appréhendé à partir des courbes prévisionnelles de hauteur du front liquide calculées à l'aide des deux diamètres effectifs. La Figure 149 présente ces deux courbes établies pour l'échantillon 3196/T/3 pour une imprégnation d'hexadécane.

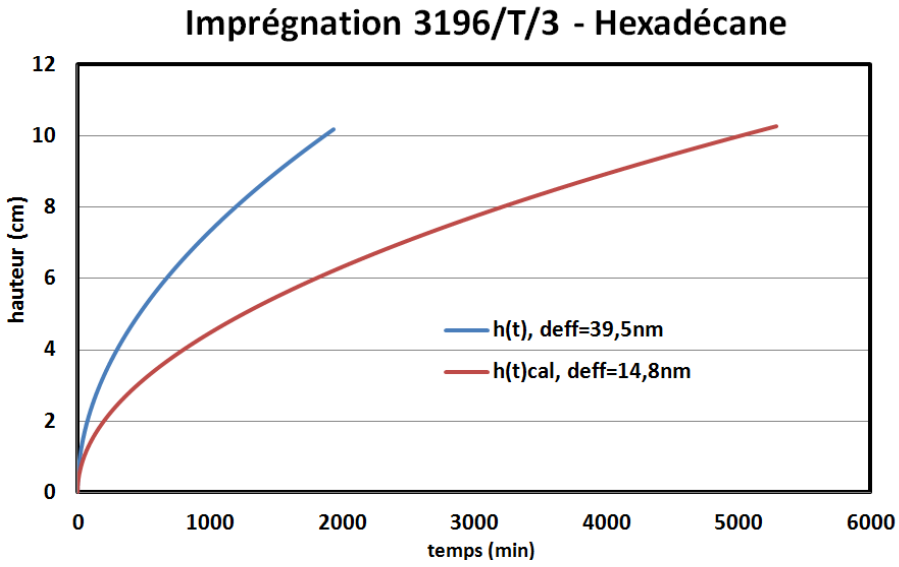


Figure 149. Courbes calculées h(t) obtenues pour l'imprégnation d'hexadécane au sein de l'échantillon 3196/T/3 sur la base des d_{eff} obtenus à partir des mesures expérimentales du front et de la prise de masse

La Figure 149 permet de prévoir que le front d'imprégnation d'hexadécane atteindra la hauteur totale de l'échantillon (h≈10,3cm) après 1979min, soit environ 33h. L'imprégnation complète de l'échantillon ne sera cependant effective qu'au bout de 5287min, soit environ 88h.

Des travaux complémentaires ont été effectués afin de confirmer expérimentalement que la progression d'un premier front d'hexadécane ait bien lieu au sein de la matrice granulaire des préformes stade APS.

Pour cela, un essai de suivi *in-situ* d'imprégnation d'hexadécane sur préforme stade APS a été réalisé sous MEB. Ce travail permet ainsi d'apporter une information complémentaire sur le suivi dynamique de la progression du liquide à l'échelle locale, permettant une distinction entre les différentes familles de pores du matériau. Un échantillon de 1,5cm de haut a ainsi été découpé puis poli sur sa face supérieure avec l'aide du Cross Polisher. Un cliché d'électrons rétrodiffusés de la zone sélectionnée pour cet essai est présenté sur la Figure 150.

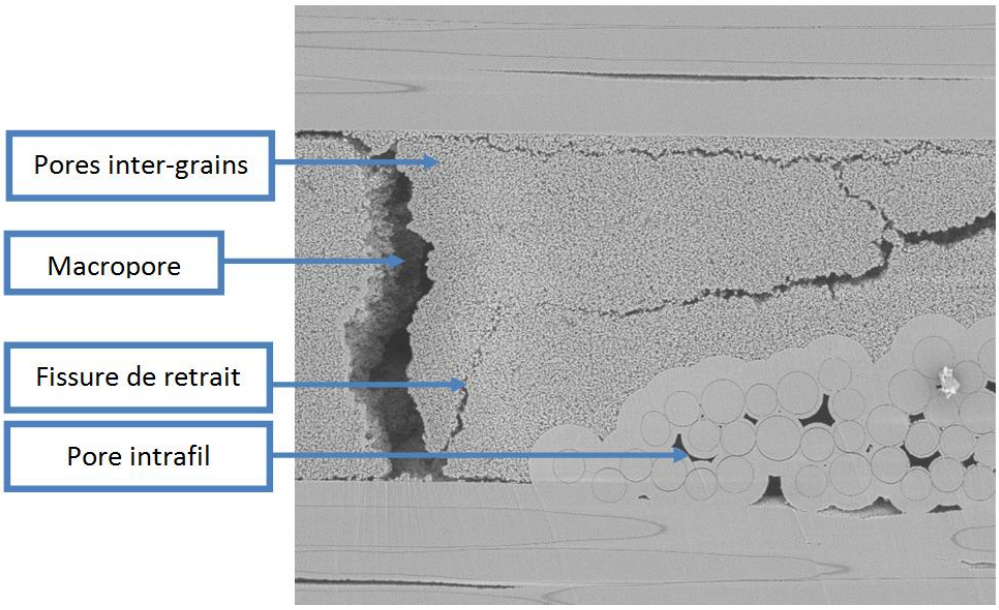
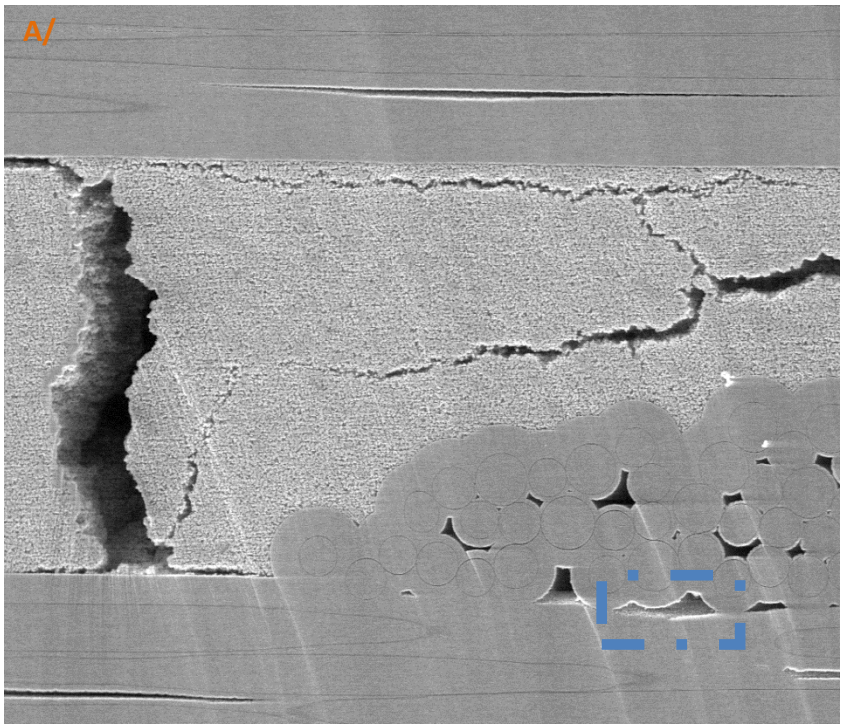


Figure 150. Zone d'observation choisie pour l'observation d'un essai de progression capillaire d'hexadécane dans une préforme stade APS

La sélection de cette zone a été dictée par la présence de l'ensemble des familles de porosités présent au sein d'une préforme chargée en poudre :

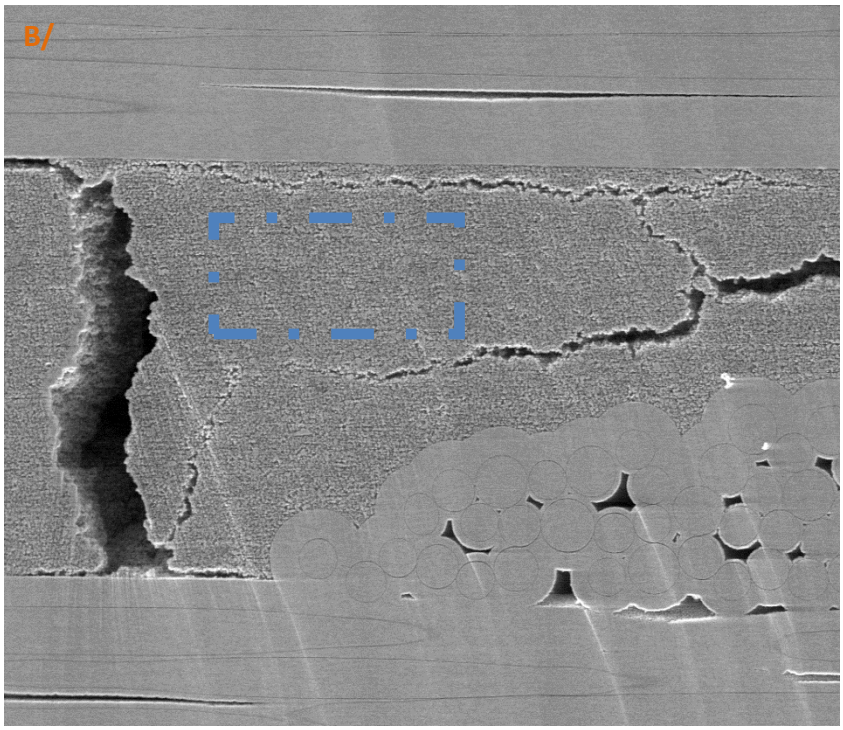
- ✓ Des pores très fins entre les grains de poudre de SiC ;
- ✓ Des fissures de retrait ;
- ✓ Des pores au sein d'un fil ;
- ✓ Un macropore dans le bloc matriciel.

La Figure 151 présente les différentes étapes observées au cours de l'imprégnation de l'échantillon par l'hexadécane.

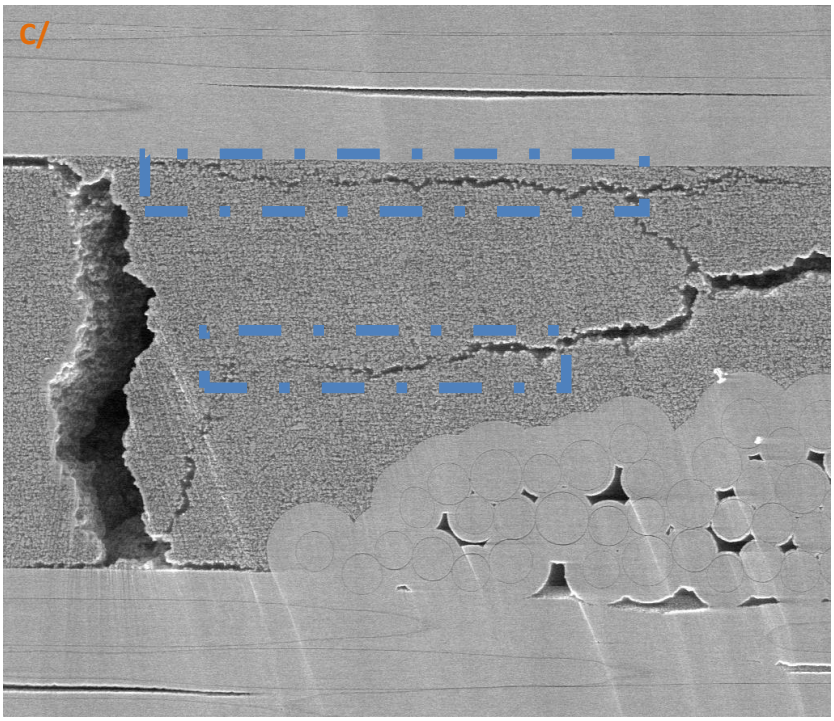


Imprégnation d'une porosité au sein du fil

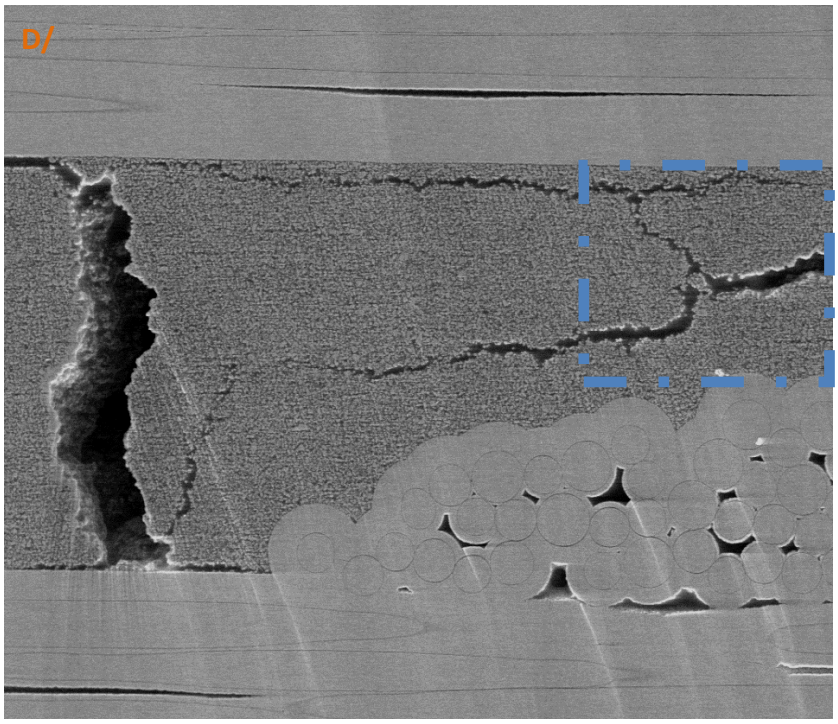
(présence d'un canal facilitant une alimentation rapide du liquide)



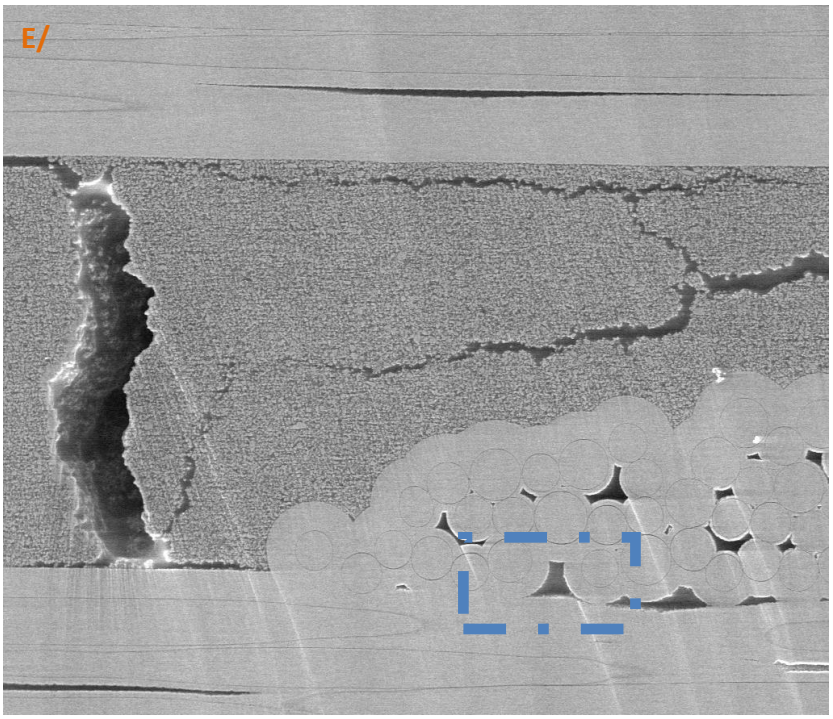
Imprégnation de la matrice granulaire de SiC



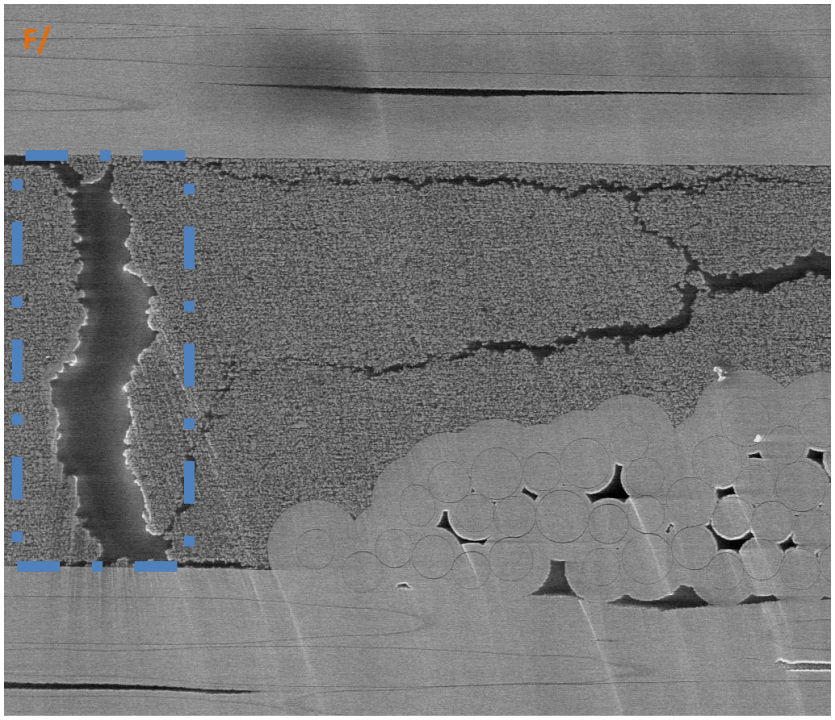
Imprégnation du réseau de fissures par les extrémités de fissures plus étroites



Fin de l'imprégnation du réseau de fissures



Imprégnation partielle des pores présents au sein du fil



Imprégnation du macropore présent dans le bloc matriciel

Figure 151. Suivi de l'imprégnation d'hexadécane dans une préforme chargée en poudre

La Figure 151 permet de proposer un scénario de remplissage des préformes stade APS:

- ✓ Début d'imprégnation au sein de quelques pores intrafil (image A/) ;
- ✓ Imprégnation des blocs de poudre (image B/) ;
- ✓ Progression du liquide dans le réseau de fissures par une alimentation via les bords de fissures plus étroits (images C/ et D/) ;
- ✓ Imprégnation partielle de la porosité au sein du fil (image E/) ;
- ✓ Remplissage de la macroporosité (image F/) ;

La fin de l'essai est marquée par la non-imprégnation totale de la porosité au sein du fil montrant ainsi la difficulté d'approvisionnement du liquide dans ce type de pores.

Cette expérience met en avant que l'imprégnation de ces préformes est définie par une première progression du liquide au sein de la matrice granulaire, puis par le remplissage des fissures de retrait. Cette deuxième étape étant contrôlée par la cinétique de progression au sein des pores inter-grains. La présence d'une couche de CVI plus ou moins épaisse au sein du fil entraine de fortes variations de tailles de pores et l'obstruction partielle des canaux d'écoulement plus ou moins tortueux dans la préforme. Cette forte dispersion génère des temps de montée capillaire au sein des fils très variables, avec un écoulement pouvant devancer le front présent dans la matrice granulaire jusqu'à un remplissage plus lent que celui obtenu dans les plus grosses macroporosités.

Une question reste cependant en suspens à la suite de cet essai concernant le décalage entre le premier front de remplissage de la matrice granulaire et l'imprégnation des fissures de retrait. L'essai de suivi *in-situ* permet de constater le remplissage des fissures après saturation en liquide de la porosité inter-grains. Mais s'agit-il d'un simple décalage entre deux fronts de progression au cours de l'essai ou faut-il attendre la saturation complète de la porosité inter-grains sur toute la hauteur de l'échantillon avant d'observer le remplissage des fissures ? Des éléments de réponse ont été apportés au cours des essais d'imprégnation partielle du silicium liquide présentés dans le chapitre IV.

Des essais d'imprégnation de dodécane ont été effectués sur deux échantillons et comparés aux courbes prévisionnelles afin de valider les valeurs de diamètres effectifs obtenues lors des infiltrations d'hexadécane. Les Figure 152 et Figure 153 présentent ces courbes.

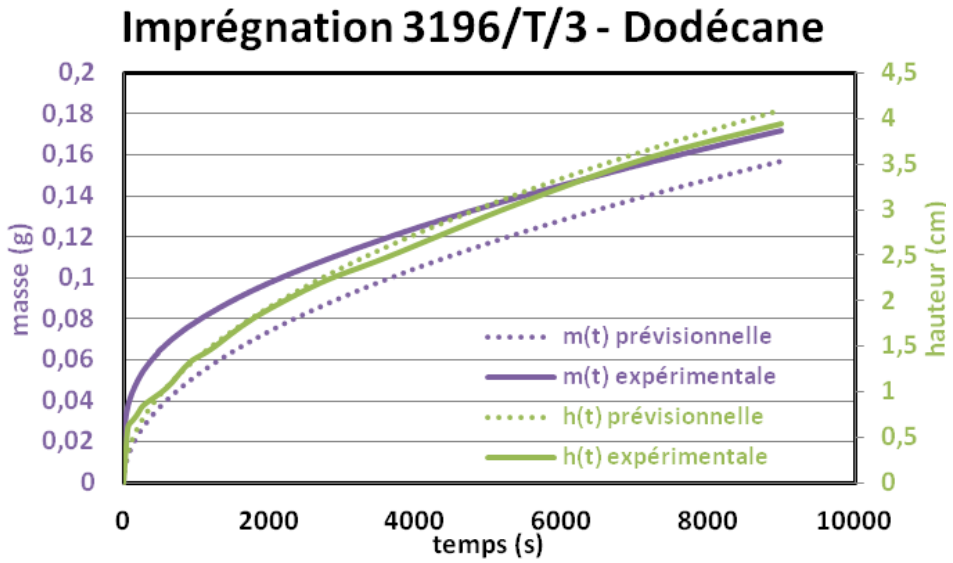


Figure 152. Courbes prévisionnelles et expérimentales du gain en masse et de progression du front lors de l'imprégnation de dodécane au sein de l'échantillon 3196/T/3

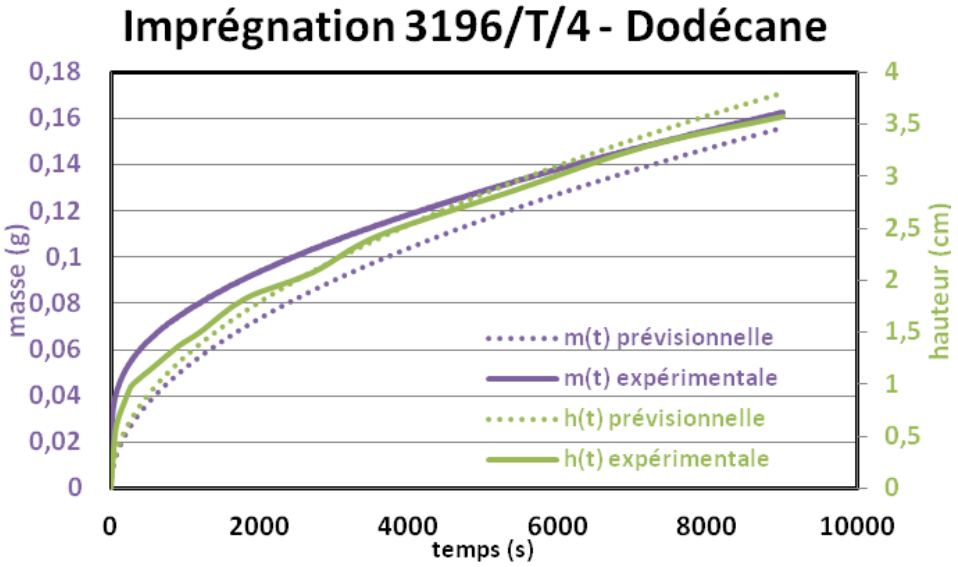


Figure 153. Courbes prévisionnelles et expérimentales du gain en masse et de progression du front lors de l'imprégnation de dodécane au sein de l'échantillon 3196/T/4

Les Figure 152 et Figure 153 permettent de mettre en évidence une corrélation satisfaisante entre les courbes *h(t)* prévisionnelles et les courbes expérimentales obtenues pour les deux échantillons. Un écart est cependant constaté sur les courbes de prises de masse. Celui-ci peut être expliqué par un régime transitoire, constaté expérimentalement sur préformes stade APS, au cours duquel la linéarité entre le carré de la masse et le temps n'est pas établie ainsi que mis en évidence sur la Figure 154.

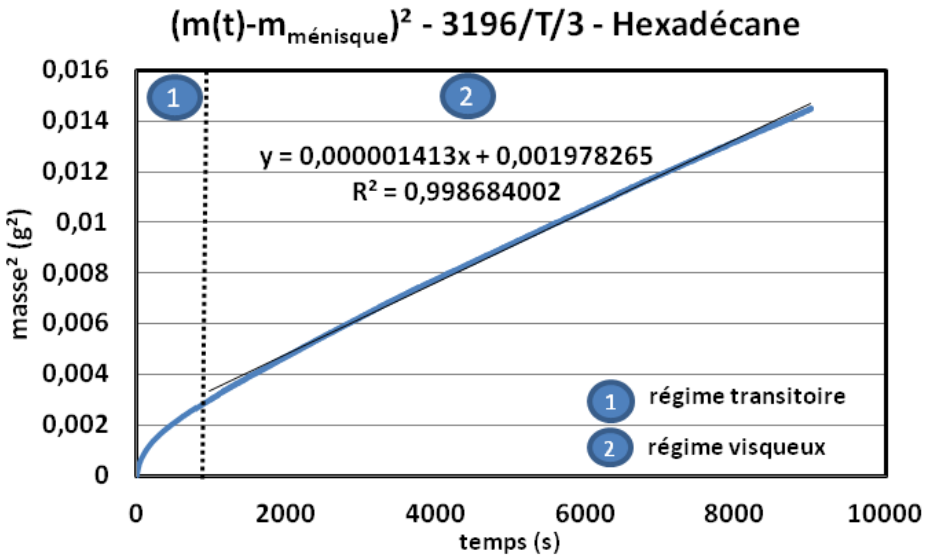


Figure 154. Courbe du carré de prise en masse d'hexadécane en fonction du temps au sein de l'échantillon 3196/T/3

Les valeurs de diamètres effectifs calculées à partir des imprégnations d'hexadécane sont ainsi déterminées à partir du régime visqueux défini par la progression du liquide au sein de la matrice granulaire. Le fait de ne pas retrouver ce régime transitoire sur les courbes obtenues au sein des compacts (cf. Figure 155) laisse présager que cette cinétique de prise de masse plus importante aux temps courts pourrait être due à une imprégnation rapide des pores intra-fil (cf. A/ de la Figure 151) et d'un réseau de fissures de retrait débouchant sur la face alimentée par le liquide.

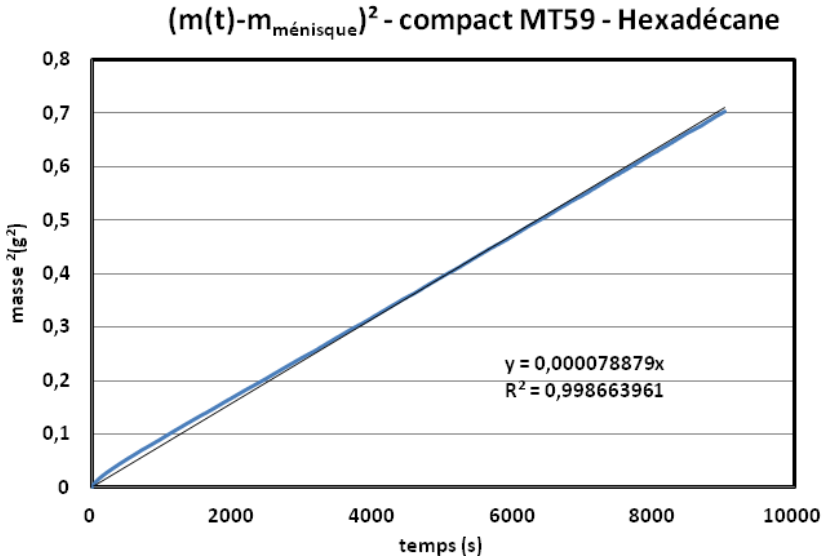


Figure 155. Courbe du carré de prise de masse d'hexadécane en fonction du temps au sein d'un compact de poudre SiC MT 59

Par conséquent, trois paramètres sont à prendre en compte pour bien analyser l'imprégnation totale de liquide au sein des préformes stade APS :

- ✓ la correction de la masse associée au ménisque extérieur permettant de déduire la masse de liquide au sein de l'échantillon ;

- ✓ l'ordonnée à l'origine de la pente déterminée sur la Figure 154, permettant d'évaluer l'importance de prise de masse aux temps courts, au cours du régime transitoire ;

- ✓ la pente déterminée dans le régime visqueux, permettant de déduire le diamètre effectif associé à l'échantillon.

Ces trois paramètres sont regroupés dans le Tableau 26 pour les quatre échantillons issus de la plaque 3196.

	Hexadécane			Dodécane		
	$m_{ménisque}$ (g)	Ordonnée à l'origine (g^2)	Pente (g^2/s)	$m_{ménisque}$ (g)	Ordonnée à l'origine (g^2)	Pente (g^2/s)
3196/C/3	**0,054/0,052**	**0,011/0,010**	**27,5/25,2**	**0,060**	**0,0014**	**41,7**
3196/C/4	**0,048/0,056**	**0,0015/0,0011**	**12,0/11,2**	**0,054**	**0,0014**	**22,5**
3196/T/3	**0,054/0,054**	**0,0017/0,0021**	**12,9/13,7**	**0,028**	**0,0039**	**28,4**
3196/T/4	**0,051/0,060**	**0,0032/0,0026**	**13,4/13,7**	**0,043**	**0,0039**	**25,1**

Tableau 26. Paramètres associés aux imprégnations de solvants au sein des préformes stade APS issues de la plaque PL3196

Le Tableau 26 permet de constater que la masse de ménisque obtenue pour chaque essai est relativement reproductible et proche de 0,05g. Cette reproductibilité s'explique par le fait que ces essais ont été effectués avec deux liquides possédant une tension de surface comparable au sein d'échantillons de sections pratiquement identiques, pour lesquels le périmètre mouillé par le solvant est équivalent.

La valeur de l'ordonnée à l'origine, représentative du régime transitoire, est également reproductible sur plusieurs essais au sein d'un même échantillon mais s'avère dispersée sur les quatre préformes. Ce constat pourrait confirmer le fait que ce paramètre soit dépendant de l'architecture poreuse de chaque préforme et notamment du rôle des fissures lors de l'imprégnation dans ces matériaux. Par conséquent, il parait difficile de pouvoir anticiper et quantifier la prise de masse aux temps courts d'une imprégnation au sein d'une préforme stade APS. La comparaison entre les courbes prévisionnelles et courbes expérimentales obtenues avec le silicium liquide sera ainsi limitée à une analyse associée au régime visqueux de l'imprégnation. Un effort de compréhension sera cependant mené sur les travaux *via* le silicium afin d'évaluer le rôle des fissures au cours d'essais d'imprégnation partielle par analyse en tomographie.

Afin de pouvoir établir ces courbes prévisionnelles d'imprégnations du silicium, il est nécessaire en amont de connaitre l'évolution du diamètre effectif au cours du THT. La dernière partie du chapitre III présente les travaux effectués afin d'évaluer ces évolutions sur préformes stade APS.

IV.C. Influence du THT sur les préformes stade APS

Une première campagne de caractérisation a été effectuée sur les préformes stade APS issues de la plaque PL3196 (échantillons 3196/C/6-7-8 et 3196/T/6-7-8). Le traitement thermique de consolidation a été effectué par Herakles et le cycle thermique utilisé pour l'étude des compacts, appelé THT(HKS), a été également appliqué pour ces échantillons.

Le Tableau 27 regroupe les valeurs de porosités résiduelles après THT(HKS) obtenues sur ces 6 échantillons. La densité apparente a été obtenue à partir des résultats de porosimétrie à l'eau et la densité vraie à partir de la pycnométrie He.

Echantillon	Porosité ε (%)
3196/C/6	**29,4**
3196/C/7	**27,8**
3196/C/8	**25,5**
3196/T/6	**28,1**
3196/T/7	**26,5**
3196/T/8	**25,5**

Tableau 27. Porosités résiduelles des préformes stade APS après THT(HKS)

Des porosités résiduelles comprises entre 25% et 29% sont obtenues après THT(HKS). Ces dernières sont 2 à 3 points supérieures à celles obtenues sur préformes stade APS. Cette perte de masse pourrait être associée à l'élimination d'eau au sein des échantillons.

Les distributions des tailles de pores de deux échantillons, 3196/C/8 et 3196/T/8, sont présentées sur la Figure 156. Afin de pouvoir comparer l'évolution du réseau poral avant et après THT(HKS), la distribution des porosités sur préformes stade APS est également ajoutée sur cette figure.

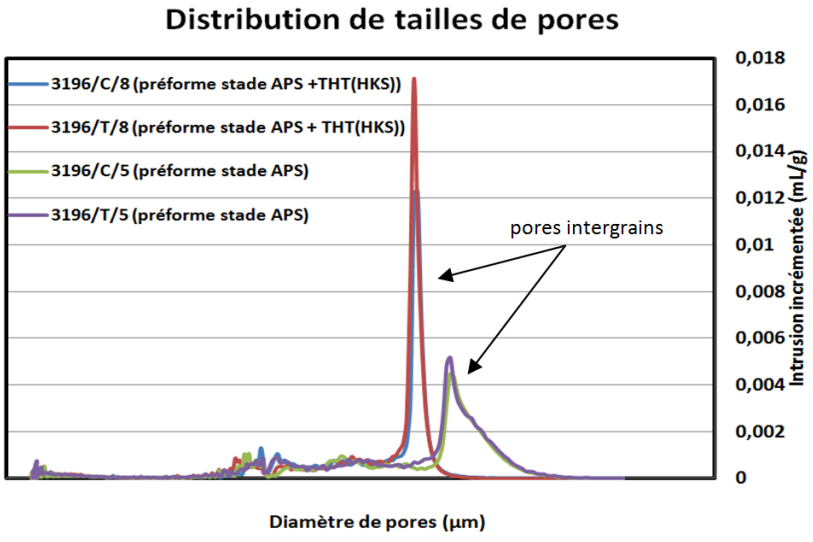


Figure 156. Evolution de la distribution de tailles de pores sur préformes stade APS, avant et après THT (HKS)

La Figure 156 ne permet pas de mettre en évidence d'influence significative du traitement sur les tailles de pores liées aux fissures matricielles ou aux pores intra-fil. Le pic caractéristique de la

porosité inter-grains subit quant à lui une évolution notable avec un élargissement des diamètres de pores. Cette figure met ainsi en avant le réarrangement de la porosité présente entre particules de SiC par un mécanisme de frittage déjà observé sur l'étude des compacts et visant à réduire la surface totale du système ainsi que mis en évidence par le Tableau 28. Ce dernier permet ainsi d'observer la réduction d'un facteur 3 de la surface totale de pores au sein des préformes stade APS après traitement thermique.

Echantillon	S_{pores} (m^2/g)
3196/C/5 (préforme stade APS)	1,94
3196/T/5 (préforme stade APS)	2,13
3196/C/8 (préforme stade APS + THT(HKS))	0,64
3196/T/8 (préforme stade APS + THT(HKS))	0,74

Tableau 28. Surface de pores au sein des préformes stade APS, avant et après THT(HKS) obtenue par porosimétrie Hg

Une comparaison du pic caractéristique de la porosité inter-grains au sein des préformes stade APS et au sein des compacts SiC MT59 avant et après THT(HKS) a été effectuée et est présentée sur la Figure 157.

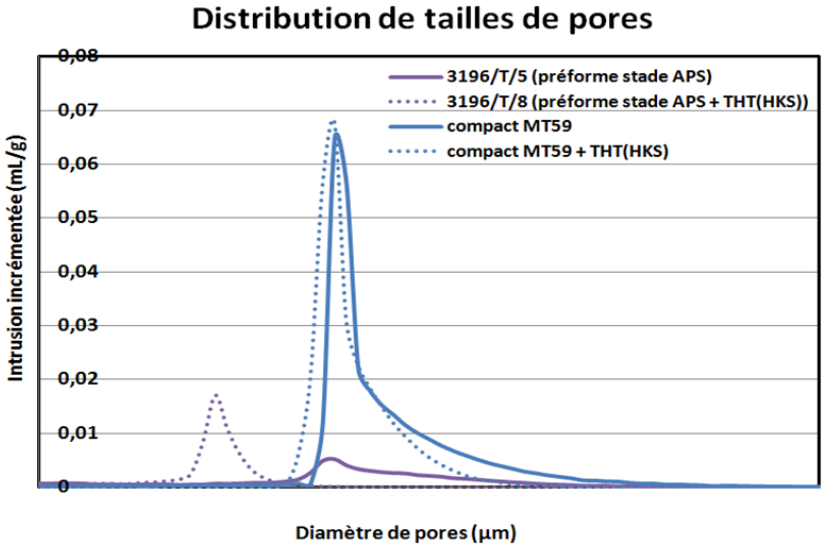


Figure 157. Evolution du pic caractéristique de la porosité inter-grains avant et après THT(HKS) sur compacts MT59 et sur préformes stade APS obtenue par porosimétrie Hg

La Figure 157 permet de constater un écart conséquent de l'évolution du diamètre caractéristique de la porosité inter-grains au sein du compact et au sein de la préforme stade APS pour un même cycle thermique.

Trois essais complémentaires ont été effectués au LCTS afin de comprendre si les écarts constatés entre compacts et préformes stade APS provenaient d'un événement lié au procédé (atmosphère utilisée au cours du cycle) ou d'un impact purement matériau généré, par exemple, par le confinement de la poudre au sein des macropores de la préforme fibreuse.

La description des cycles thermiques utilisés est présentée ci-dessous :

- ✓ Essai n°1 sur l'échantillon 3197/C/5 : un cycle thermique de 1000°C à 1400°C basé sur des paliers d'une heure tous les 100°C avec des rampes très rapides entre chaque palier (50°C/min). Ce traitement a été effectué sous pression partielle d'argon ;

- ✓ Essai n°2 sur l'échantillon 3197/C/7 : un cycle thermique de 1000°C à 1400°C basé sur des paliers d'une heure tous les 100°C avec des rampes très rapides entre chaque palier (50°C/min). Ce traitement a été effectué sous vide primaire (P=6,0.10^{-2}mbar);

- ✓ Essai n°3 sur l'échantillon 3197/T/4 : un cycle thermique plus représentatif des conditions HKS.

Les distributions de tailles de pores (focalisées sur la porosité inter-grains) obtenues par porosimétrie mercure pour chacun des deux échantillons 3197/C/5 et 3197/C/7 sont présentées sur la Figure 158. Les deux résultats obtenus sur préformes stade APS après THT (HKS) ont également été ajoutés sur cette figure.

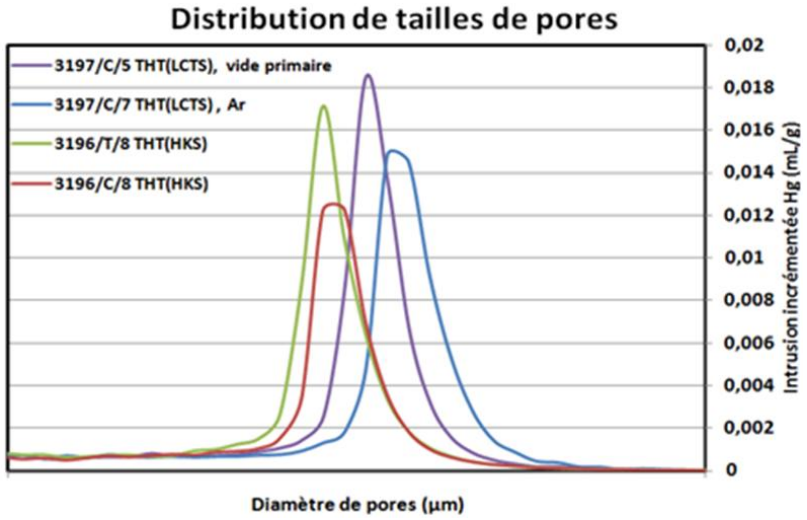


Figure 158. Distribution de la porosité inter-grains au sein des préformes stade APS en fonction des conditions de THT

La Figure 158 permet de mettre en évidence qu'une évolution moins importante du pic caractéristique de la taille de pores inter-grains est obtenue lors des traitements effectués dans le four du LCTS. Cette observation est établie indépendamment de l'atmosphère utilisée au sein du four. Les diamètres de pores inter-grains plus importants obtenus après THT(HKS) pourraient par conséquent être associés à un effet parasite associé aux conditions expérimentales du traitement effectué chez Herakles.

Des essais d'imprégnations d'hexadécane ont été effectués sur préformes post THT(HKS) ou THT(LCTS) afin d'évaluer les variations du diamètre effectif dues au traitement thermique.

L'évolution du diamètre effectif avant et après THT(HKS) n'étant pas réalisée sur un même échantillon, les valeurs de diamètre obtenues post-traitement seront comparées à une valeur moyenne déterminée avant traitement.

Les courbes de prise de masse et de hauteur d'hexadécane obtenues sur préformes stade APS après THT(HKS) sont présentées sur les Figure 159 et Figure 160. Les courbes obtenues sur préformes avant traitement sont également ajoutées sur ces figures.

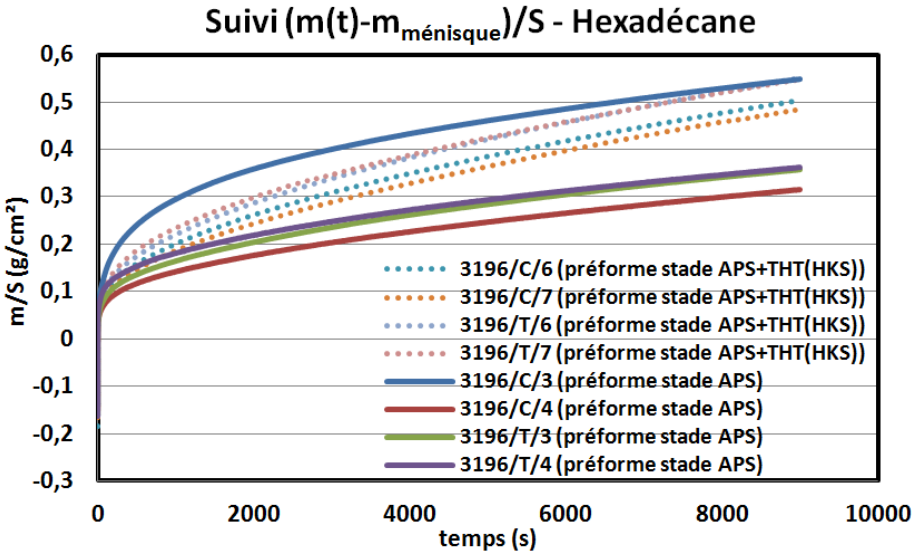


Figure 159. Evolution des prises en masse d'hexadécane au sein des préformes stade APS avant et après THT(HKS)

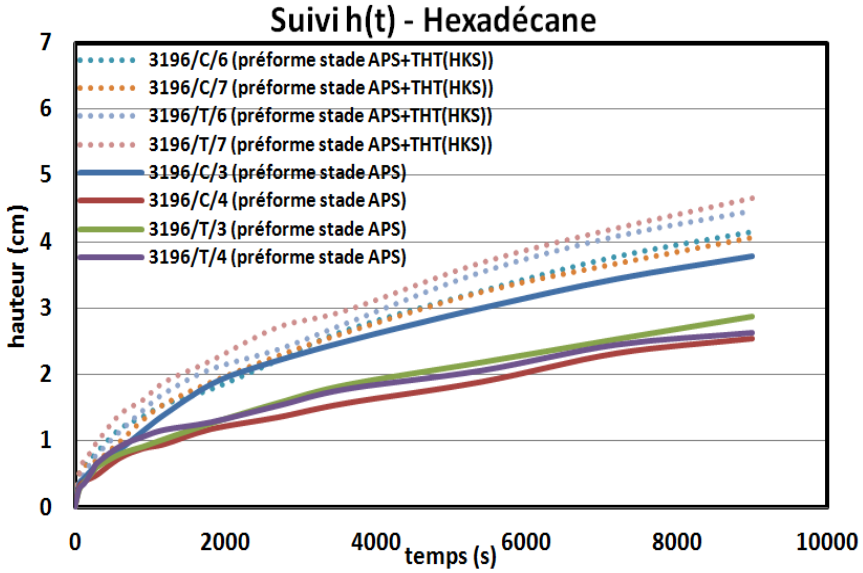


Figure 160. Evolution du front d'hexadécane au sein des préformes stade APS avant et après THT(HKS)

Les résultats obtenus sont en accord avec les conclusions faites sur les compacts de poudre MT59. Le traitement thermique permet le frittage entre particules de SiC favorisant l'écoulement du solvant au sein de la matrice granulaire. Les cinétiques de montée capillaire sont ainsi plus importantes après THT(HKS). Ce constat a également pu être mis en évidence sur les traitements thermiques effectués au sein du LCTS (cf. Figure 161 et Figure 162).

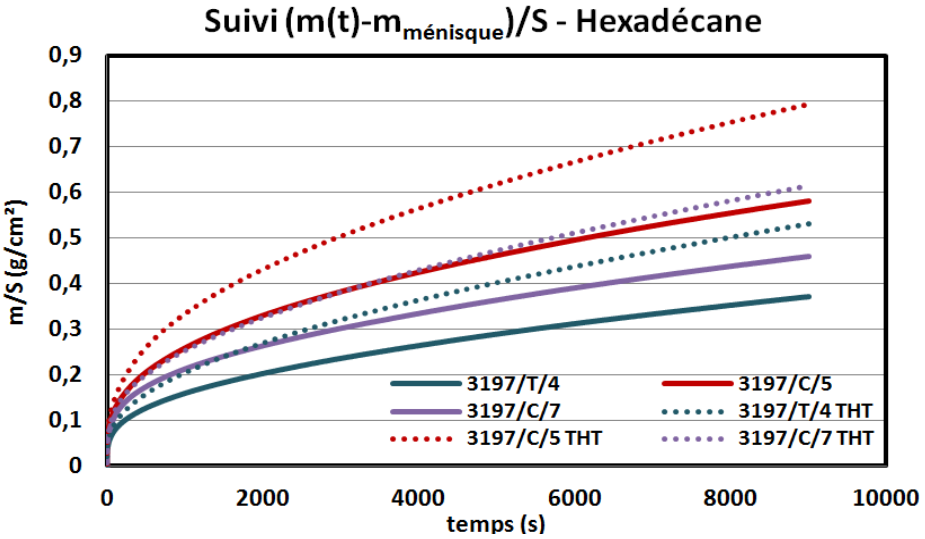


Figure 161. Evolution des prises en masse d'hexadécane au sein des préformes stade APS avant et après THT(LCTS)

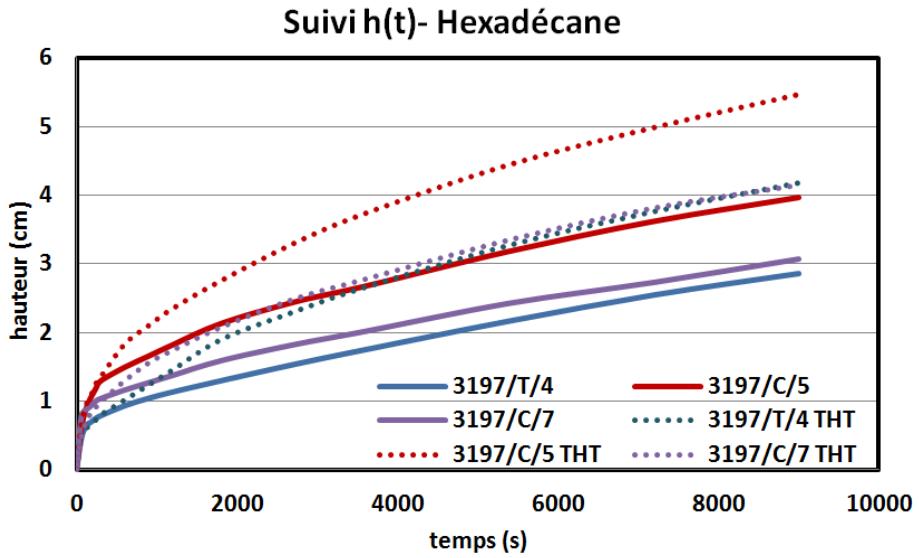


Figure 162. Evolution du front d'hexadécane au sein des préformes stade APS avant et après THT(LCTS)

Les valeurs de diamètres effectifs obtenues à partir du carré des prises de masse et de hauteur avant et après THT (HKS/LCTS) sont regroupées dans le Tableau 29.

Echantillon	d_{eff} (nm) $m^2=f(t)$	d_{eff} (nm) $h^2=f(t)$	Echantillon	d_{eff} (nm) $m^2=f(t)$	d_{eff} (nm) $h^2=f(t)$
Avant THT(HKS)			**Après THT(HKS)**		
3196/C/3	**28,1**	**71,5**	3196/C/6	**31,8**	**87,2**
3196/C/4	**11,3**	**30,9**	3196/C/7	**28,5**	**86,2**
3196/T/3	**14,8**	**39,5**	3196/T/6	**39,9**	**96,8**
3196/T/4	**13,6**	**33,9**	3196/T/7	**39,0**	**108,5**
Avant THT(LCTS)			**Après THT(LCTS)**		
3197/T/4	**16,8**	**39,0**	3197/T/4	**35,4**	**85,4**
3197/C/5	**40,2**	**79,7**	3197/C/5	**76,4**	**152,2**
3197/C/7	**23,3**	**47,4**	3197/C/7	**43,8**	**88,9**

Tableau 29. Evolution des diamètres effectifs des préformes stade APS avant et après THT (HKS/LCTS)

Une forte dispersion des valeurs de diamètres effectifs avant et après THT peut-être constatée sur l'ensemble des préformes. Une variation moyenne de ce paramètre a tout de même été déterminée afin d'obtenir une tendance sur les effets des deux THT sur les préformes stade APS. Les valeurs obtenues pour la préforme 3196/C/3 étant très éloignées, cet échantillon a été écarté pour le calcul de la moyenne.

Ainsi, une évolution d'un facteur 2,6 (courbes m²(t)) et 2,7 (courbes h²(t)) peut être constatée entre les diamètres effectifs moyens avant ($\bar{d}_{eff}(m^2(t)) = 13{,}2nm$ et $\bar{d}_{eff}(h^2(t)) = 34{,}8nm$) et après THT(HKS) ($\bar{d}_{eff}(m^2(t)) = 34{,}8nm$ et $\bar{d}_{eff}(h^2(t)) = 94{,}7nm$). Un facteur 1,9 (courbes m²(t)) et 2,0 (courbes h²(t)) peut être déduit entre les diamètres effectifs moyens avant ($\bar{d}_{eff}(m^2(t)) = 26{,}8nm$ et $\bar{d}_{eff}(h^2(t)) = 55{,}4nm$) et après THT(LCTS) ($\bar{d}_{eff}(m^2(t)) = 51{,}9nm$ et $\bar{d}_{eff}(h^2(t)) = 108{,}8nm$).

Les variations constatées dans le Tableau 29 permettent une nouvelle fois de conforter l'idée d'un facteur extérieur ayant eu lieu durant l'étape du THT(HKS) avec une évolution plus importante du diamètre effectif sur les échantillons de la plaque PL3196 traités chez Herakles. Afin de valider les diamètres effectifs obtenus à partir des essais d'imprégnations avec l'hexadécane, des essais d'imprégnation sur les préformes stade APS + THT(HKS) ont été effectués avec le dodécane et comparés aux courbes prévisionnelles. Les résultats obtenus sont exposés sur la Figure 163.

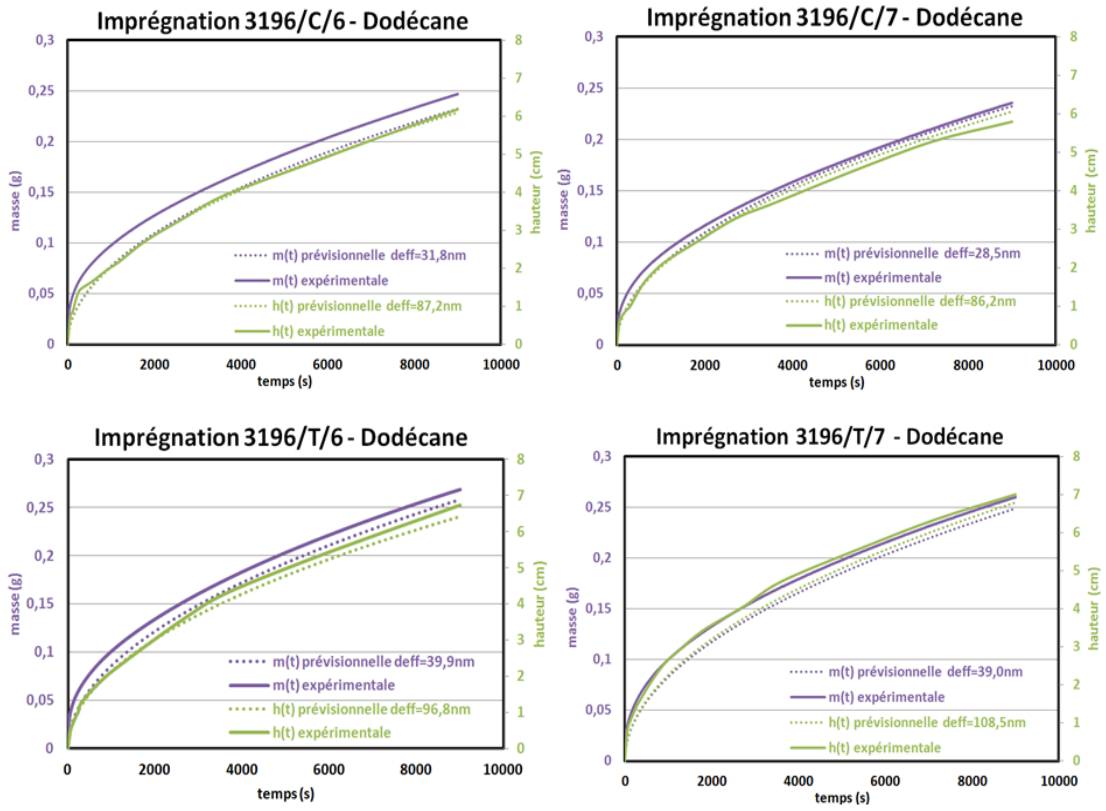


Figure 163. Courbes prévisionnelles et expérimentales de gains en masse en fonction du temps lors de l'imprégnation de dodécane au sein des préformes stade APS + THT(HKS)

Les courbes prévisionnelles sont en accord avec les courbes expérimentales de montée capillaire avec le dodécane permettant de valider les valeurs de diamètres effectifs obtenues. Un léger écart sur les courbes de prise de masse peut être observé dès les temps courts du au régime transitoire déjà constaté sur préformes stade APS.

Ces mêmes échantillons (3196/C/6-7 et 3196/T/6-7) ont donc subi deux traitements thermiques, un chez HERAKLES et un au sein du four, au cours du cycle de MI comprenant le traitement de consolidation et l'imprégnation par le silicium. Un dernier essai a donc été effectué visant à évaluer l'influence d'un second cycle de THT sur l'évolution d. Afin d'exacerber les phénomènes, le second traitement a consisté en un palier de 5h à 1400°C sous vide primaire.

Des imprégnations d'hexadécane ont été effectuées sur l'échantillon après le second traitement thermique. Les courbes de prise de masse et de hauteur sont présentées sur les Figure 164 et Figure 165. Les courbes obtenues sur l'échantillon au stade APS et après le premier THT sont également données sur cette figure.

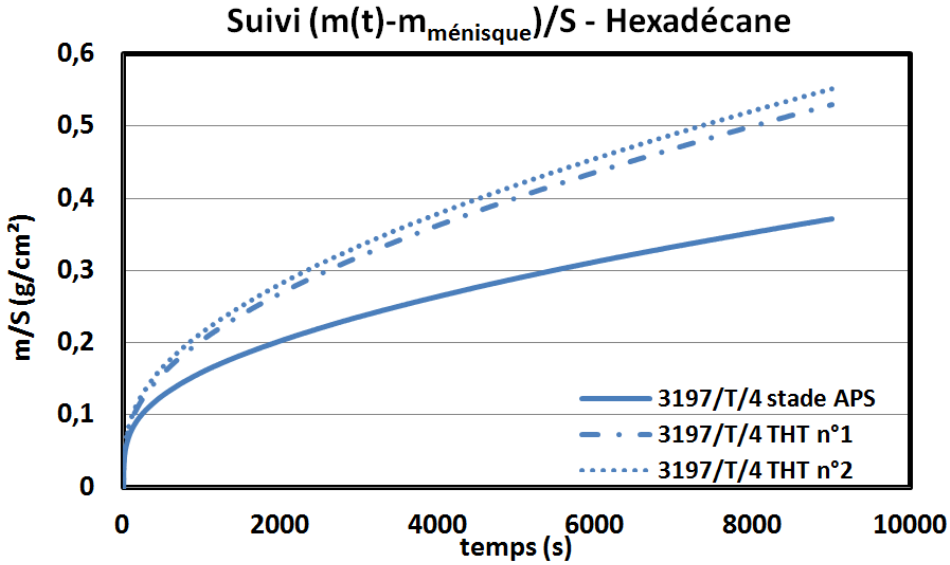


Figure 164. Evolution de la prise de masse d'hexadécane sur préforme 3197/T/4 au stade APS, après THT n°1 et après THT n°2

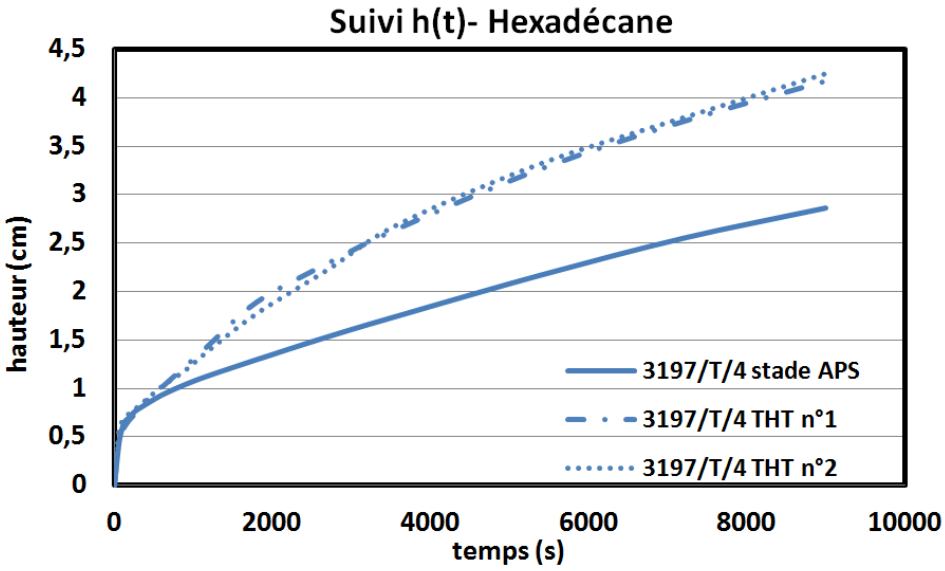


Figure 165. Evolution de la hauteur du front d'hexadécane sur préforme 3197/T/4 au stade APS, après THT n°1 et après THT n°2

Les Figure 164 et Figure 165 mettent en évidence que le second traitement thermique n'a pas d'influence significative sur le réseau poreux de l'échantillon 3197/T/4. Ce constat peut également être déduit des évolutions de diamètres effectifs (cf. Tableau 30).

	d_{eff} (nm) $m^2(t)$	d_{eff} (nm) $h^2(t)$
3197/T/4	**16,8**	**39,0**
3197/T/4 THT n°1	**35,4**	**85,4**
3197/T/4 THT n°2	**38,1**	**89,9**

Tableau 30. Evolution des diamètres effectifs de l'échantillon 3197/T/4 au stade APS, après THT n°1 et après THT n°2

Le premier cycle thermique permet d'obtenir un pré-frittage des particules de SiC. Un traitement complémentaire à une température de 1400°C n'est pas suffisant pour activer une diffusion des espèces permettant d'effectuer un frittage supplémentaire entre grains de SiC.

A partir des diamètres effectifs des préformes stade APS et des facteurs déterminés précédemment permettant de prévoir l'évolution de ces diamètres au cours du THT, il est ainsi possible d'évaluer les courbes prévisionnelles de montée capillaire du silicium de l'ensemble des échantillons des plaques PL3196 et PL3197 qui vont être imprégnés (cf. Figure 166 et Figure 167)). Ces dernières sont établies pour une température d'imprégnation de 1500°C. Les courbes associées à la prise de masse sont présentées sous la forme d'une hauteur calculée $h(t)_{cal}$.

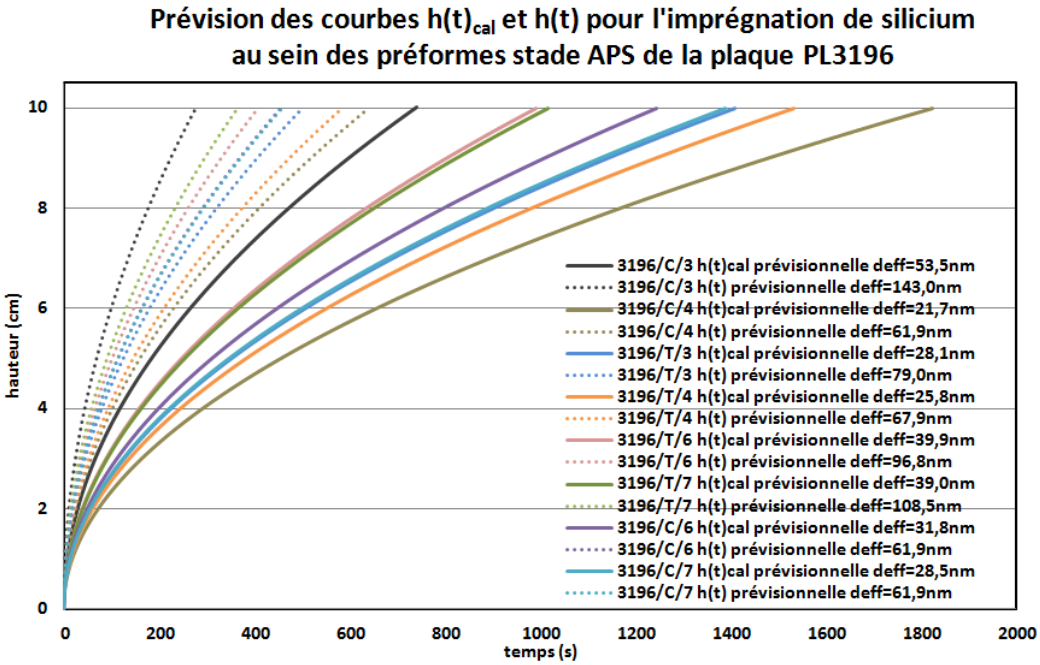


Figure 166. Prévision des courbes $h(t)_{cal}$ et h(t) pour l'imprégnation de silicium au sein des préformes stade APS de la plaque PL3196

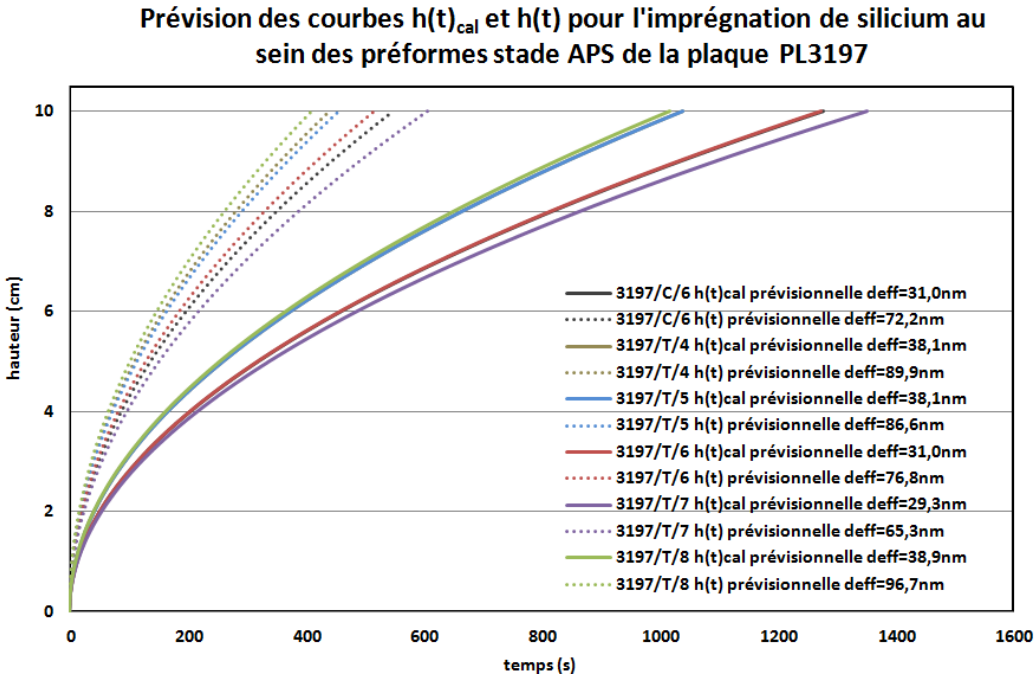


Figure 167. Prévision des courbes $h(t)_{cal}$ et h(t) pour l'imprégnation de silicium au sein des préformes stade APS de la plaque PL3197

Ces deux figures prévoient des temps de montée capillaire du front sur 10 cm allant d'environ 3min20 à 10min et un remplissage total des préformes sur des temps compris entre 11min30 et 30min. Ceci constitue une indication importante pour les essais menés avec le silicium fondu.

V Conclusion

Au cours de ce Chapitre III, le milieu poreux des matériaux étudiés a été décrit aussi finement que possible en fonction des traitements thermiques appliqués avec l'aide des mesures de taux de porosité et des diamètres caractéristiques des pores.

Il a été analysé les évolutions de porosité globale et la distribution de taille de pores des matériaux tout au long du procédé Slurry Cast MI. Ainsi, il a été montré au cours de ces travaux que l'opération d'APS permet de fragmenter la macroporosité présente initialement au sein des préformes stade CVI en générant deux nouvelles familles de porosité : une porosité fine entre les particules de SiC et des fissures de retrait associées au séchage effectué après l'imprégnation de la barbotine. Cependant, la couche de SiC élaborée par CVI ne permet pas le comblement des fils au cours de cette opération.

Le traitement thermique, effectué en amont de l'imprégnation du silicium liquide, induit un réarrangement de la porosité inter-grains avec un début de pontage entre ces derniers pouvant être assimilé à un pré-frittage n'entrainant aucune densification. Ces évolutions du réseau poreux au sein des matériaux ont également été mises en perspective à travers des imprégnations d'un solvant modèle, l'hexadécane, permettant un mouillage total des matériaux étudiés. L'analyse des évolutions de prise de masse et de la hauteur du front de liquide en fonction du temps a permis d'identifier des

diamètres effectifs des matériaux d'étude, paramètres intrinsèques et caractéristiques de chaque échantillon poreux. Les imprégnations effectuées sur préformes stade APS ont permis d'identifier un écart important entre les diamètres effectifs extraits des courbes de prise de masse et ceux provenant de l'évolution de la hauteur du front. Cette différence peut être expliquée par la progression quasi-exclusive du solvant au sein de la porosité inter-grains générant un décalage important entre l'évolution du front *h(t)* et la saturation complète de l'échantillon *m(t)*.

Des travaux complémentaires de montée capillaire *in-situ* sous MEB avec l'hexadécane ont permis d'identifier les scénarii de montée capillaire au sein d'une préforme stade APS. Ils ont ainsi permis de valider la progression préférentielle du solvant au sein de la matrice granulaire dans un premier temps puis le remplissage des fissures de retrait et des macropores dans un second temps. Le remplissage de la porosité au sein des fils constitue l'étape limitante de l'imprégnation. Une saturation partielle de pores accessibles est obtenue très rapidement mais un temps supérieur au temps de remplissage des macropores est nécessaire pour obtenir une saturation quasi-totale.

La validation des diamètres effectifs a été effectuée par comparaison des courbes prévisionnelles utilisant ce paramètre et des courbes expérimentales d'imprégnation effectuées via un second solvant modèle, le dodécane. Un bon accord a pu être obtenu malgré un léger écart sur l'évolution des prises de masse. Ce dernier est occasionné par un régime transitoire intervenant en début d'imprégnation sur les préformes stade APS où la linéarité entre le carré de l'évolution de la masse et le temps n'est pas observée. La connaissance des diamètres effectifs de ces matériaux d'étude et des propriétés du silicium a permis de prévoir les évolutions de prise de masse et de hauteur du front pour ce liquide. Ces dernières seront confrontées aux courbes expérimentales obtenues à partir des essais décrits dans le chapitre IV.

Chapitre IV : Imprégnation capillaire du silicium liquide au sein des matériaux d'étude

Ce quatrième chapitre présente les travaux menés sur les imprégnations capillaires effectuées avec du silicium liquide. L'ensemble de ces essais a été réalisé au sein du four conçu au LCTS.

I Imprégnation capillaire du silicium liquide au sein de préformes au stade CVI

I.A. Suivi *in-situ* de la prise de masse en silicium au sein de préformes stade CVI

Les imprégnations de silicium liquide ont été réalisées sur préformes stade CVI issues de la plaque PL3196. Ces premiers essais exploratoires ont été effectués sur des durées de 20min (3196/T/1), 1min30 (3196/T/2) et 30s (3196/C/2) avec une consigne de température à puissance délivrée par le générateur constante. Les conditions expérimentales de température et de vide appliquées au cours de ces tests sont précisées dans le Tableau 31.

	Vide primaire (mbar)	$T_{visée\ pyro}$ (mesurée) (°C)
3196/T/1	**$7{,}0.10^{-2}$**	**1456**
3196/T/2	**$6{,}5.10^{-2}$**	**1469**
3196/C/2	**$6{,}0.10^{-2}$**	**1485**

Tableau 31. Conditions expérimentales pour l'imprégnation de silicium liquide au sein des échantillons 3196/T/1, 3196/T/2 et 3196/C/2

Un écart maximal de 29°C a été constaté pour les températures effectives de travail pour ces différents essais. Celui-ci est inhérent aux fluctuations du chauffage inductif par une régulation en puissance. Les courbes de prise de masse en silicium obtenues sur ces trois échantillons sont présentées sur la Figure 168.

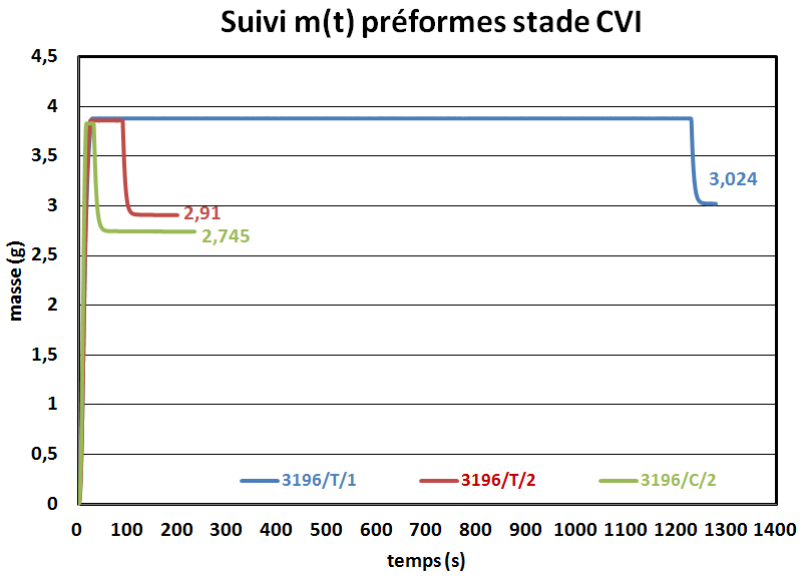


Figure 168. Prises de masse en silicium au sein des échantillons 3196/T/1, 3196/T/2 et 3196/C/2

La Figure 168 montre que la cinétique de prise de masse en silicium n'a pas pu être évaluée sur l'intégralité des essais. Ceci se traduit sur les courbes par une saturation du signal lorsque le gain de masse est proche de 4g, variation maximale mesurable par la microbalance.

La prise de masse dans ces échantillons provient d'une double contribution :

- ✓ L'établissement aux temps courts d'un ménisque de silicium sur les faces de l'échantillon provoquant une mise en tension du système de suspension ;

  Ce premier phénomène, associé à la tension de surface du liquide appliquée sur le périmètre de la préforme, peut être quantifié à l'aide de la relation :

$$m_{ménisque} = \frac{(2l + 2e).\sigma_l.\cos\theta}{g}$$

  Où l et e sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'échantillon, σ_l est la tension de surface du silicium liquide, θ est l'angle de mouillage du silicium liquide sur l'échantillon en SiC et g est la constante d'accélération de la pesanteur.

  Selon ce calcul, la « prise de masse » relative liée à ce phénomène peut atteindre 1,5g.

- ✓ La progression du liquide au sein de la préforme.

  Les échantillons étudiés au cours de ces essais ont une porosité initiale de 35%. La prise de masse théorique maximum de silicium liquide dans ces échantillons (de volume environ égale à 3,35cm^3) est proche de 2,95g.

Par conséquent, la somme des deux contributions ne permet pas de couvrir la prise de masse totale de Si, justifiant la saturation de la courbe pour l'ensemble des échantillons testés. Ainsi, il n'est pas possible de dissocier de manière quantitative sur ce type d'échantillon les effets liés à l'établissement du ménisque et la prise de masse de liquide à cœur d'échantillon.

I.B. Caractérisations des préformes stade CVI imprégnées par le silicium

La fin de l'essai, marquée par la rupture du contact entre le liquide et la préforme, et donc l'élimination du ménisque extérieur, permet de connaitre la masse totale de Si liquide introduite au cours de l'essai. A partir de cette masse, il est possible de déterminer un taux de remplissage *R* associé à l'opération de MI :

$$R = \frac{V_{Si}}{V_p} = \frac{m_{Si}}{\rho_{Si}.V_p}$$

Où m_{Si} *et* V_{Si} représentent respectivement la masse et le volume de silicium imprégnés, ρ_{Si} est la masse volumique du silicium ($\rho_{Si} = 2{,}33 g.cm^{-3}$) et V_p est le volume poreux initial de l'échantillon avant opération de MI.

La porosité finale du matériau ε peut enfin être déterminée par la relation :

$$\varepsilon = \frac{V_{p,final}}{V_{échantillon}} = \frac{V_p - V_{Si}}{V_{échantillon}}$$

Les données associées aux trois échantillons imprégnés sont regroupées dans le Tableau 32.

	V_p (cm^3)	m_{Si}* (g)	V_{Si} (cm^3)	R(%)	ε (%)
3196/T/1	**1,195**	**2,785**	**1,195**	**100**	**0**
3196/T/2	**1,206**	**2,633**	**1,130**	**93,7**	**2,2**
3196/C/2	**1,172**	**2,507**	**1,076**	**91,8**	**2,9**

*m_{Si} *est obtenue par différence de masses avant/après essai à température ambiante après un éventuel polissage afin d'éliminer le silicium présent en excès sur les faces de l'échantillon.*

Tableau 32. Taux de comblement et porosités résiduelles calculés après imprégnation de silicium au sein des échantillons 3196/T/1, 3196/T/2 et 3196/C/2

Les informations obtenues par le calcul ont été confrontées aux caractérisations post MI effectuées sur les trois échantillons (cf. Tableau 33).

	Résultats pycnométrie He			Résultats porosimétrie H_2O		
	$d_{géo}$	d_v	ε(%)	d_a	d_v	ε(%)
3196/T/1	**2,70**	**2,79**	**3,2**	**2,72**	**2,80**	**2,9**
3196/T/2	**2,65**		**5,0**	**2,72**	**2,80**	**2,9**
3196/C/2	**2,64**		**5,4**	**2,74**	**2,80**	**2,3**

Tableau 33. Caractérisations expérimentales des porosités résiduelles des échantillons 3196/T/1, 3196/T/2 et 3196/C/2

Les Tableau 32 et Tableau 33 montrent une corrélation satisfaisante entre les porosités calculées et obtenues par pycnométrie He et porosimétrie Hg avec des valeurs inférieures à 5%. Le léger écart constaté est attribué aux imprécisions liées au calcul du volume poreux initial des préformes.

Le comblement des porosités par le Si a pu être apprécié à travers des mesures par tomographie X sur deux des échantillons. Les clichés obtenus sont présentés sur les Figure 169 et Figure 170.

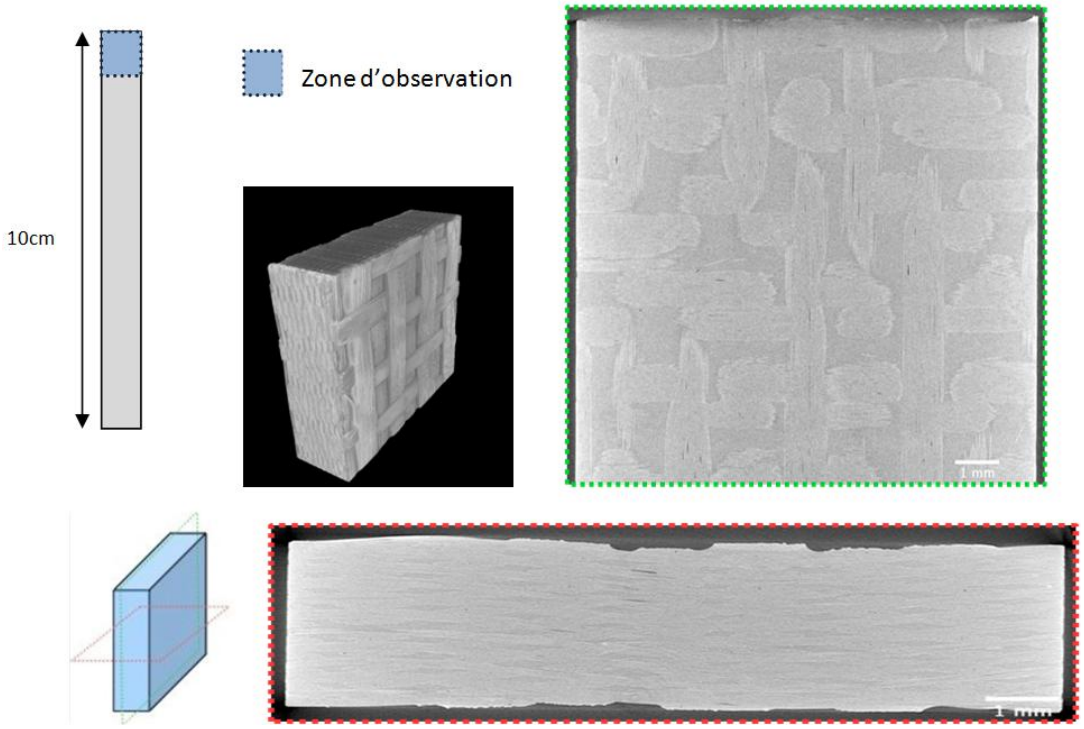


Figure 169. Clichés obtenus en tomographie X sur la préforme 3196/T/1 imprégnée de Si liquide

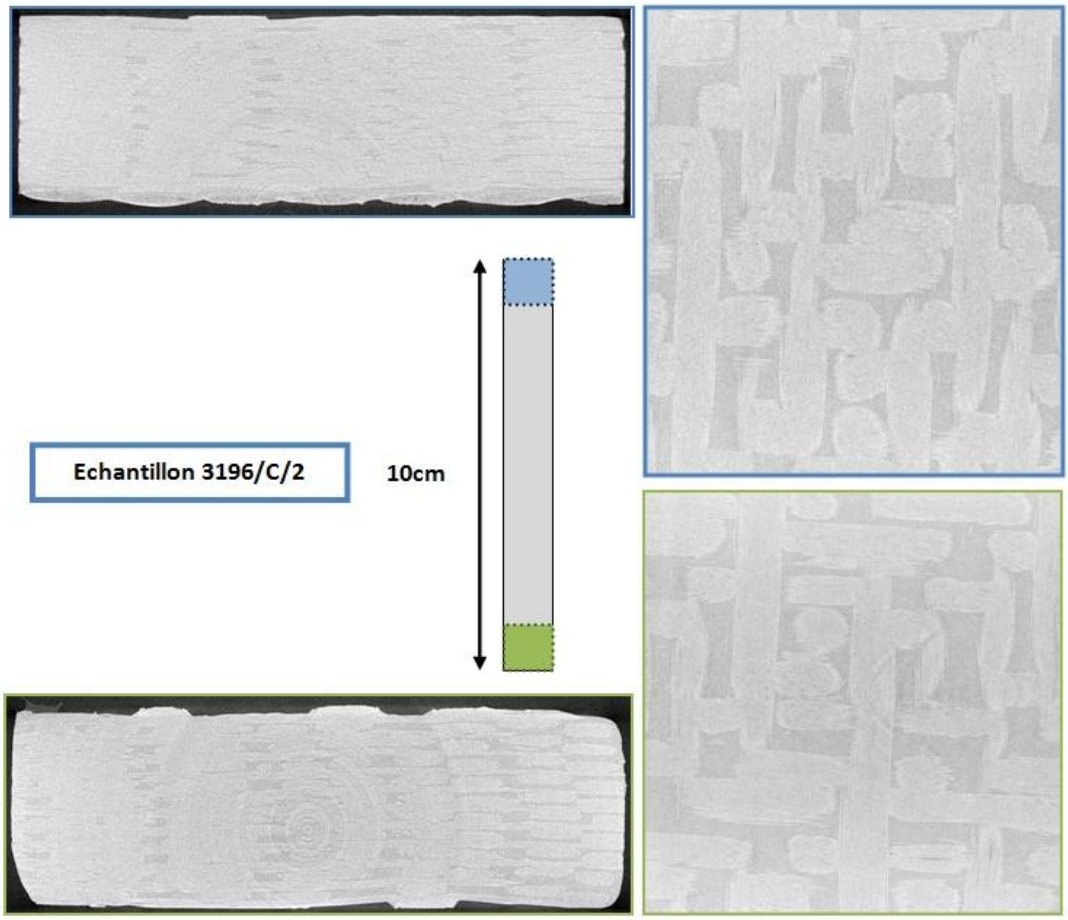


Figure 170. Clichés obtenus en tomographie X sur la préforme 3196/C/2 imprégnée de Si liquide

Les observations réalisées en tomographie ont ainsi permis de constater l'efficacité de la montée capillaire sur les 10cm de l'échantillon générant un remplissage quasi-total des porosités. Des clichés réalisés au MEB ont également été effectués sur la préforme 3196/T/1 et sont présentés sur la Figure 171.

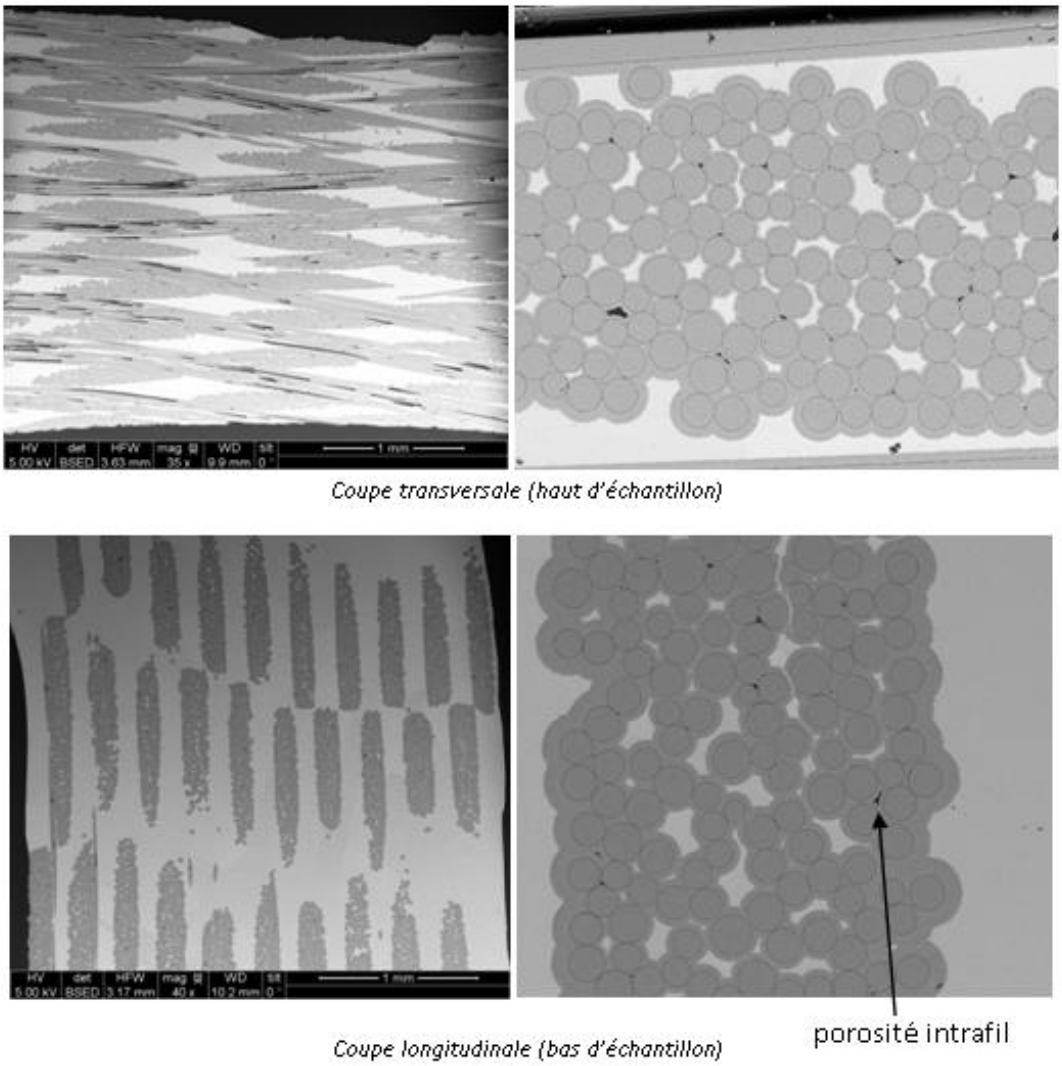


Figure 171. Clichés obtenus au MEB en électrons rétrodiffusés sur l'échantillon 3196/T/1 après MI

La Figure 171 permet de mettre en avant que la faible porosité résiduelle est localisée au sein des pores intra-fil. L'observation de pores résiduels au sein des fils pourrait être due à la présence des couches en SiC autour des fibres obstruant les chemins d'accès au silicium et générant ainsi une porosité fermée.

I.C. Compréhension des mécanismes de montée capillaire du silicium au sein des préformes stade CVI

Les courbes de prises de masse présentées sur la Figure 168 mettent en évidence que les cinétiques de montée capillaire au sein de ce type d'échantillon sont importantes avec des temps d'imprégnation d'une trentaine de secondes pour obtenir un remplissage quasi-total de l'échantillon 3196/C/2. Cette observation est en accord qualitatif avec la courbe prévisionnelle de l'évolution du

front de silicium *h(t)* présentée dans le chapitre III. Cette dernière prévoyant un temps de montée capillaire du premier front d'environ 5 secondes pour atteindre le haut de l'échantillon de 10cm de hauteur avec une saturation complète devant intervenir sur des temps inférieurs à la minute.

Afin d'avoir une idée plus précise du temps nécessaire au remplissage total d'une préforme stade CVI, l'échantillon 3196/C/1 a été découpé en deux (dans le sens de la hauteur) afin de ramener la largeur de ce dernier à environ 5mm (au lieu des 10mm sur les échantillons précédents). Cet usinage permet ainsi d'assurer le suivi de prise de masse sur l'intégralité de l'essai :

- ✓ en minimisant la masse associée à l'établissement du ménisque extérieur (proportionnelle au périmètre de l'échantillon mouillé par le liquide) ;

- ✓ en réduisant le volume poreux initial de la préforme et, par conséquent, la prise de masse totale de silicium à la fin de l'essai.

L'imprégnation a été effectuée sous vide primaire (P=6,5.10^{-2}mbar) à une température de 1495°C. La courbe de prise de masse en fonction du temps obtenue pour l'échantillon 3196/C/1 est présentée sur la Figure 172.

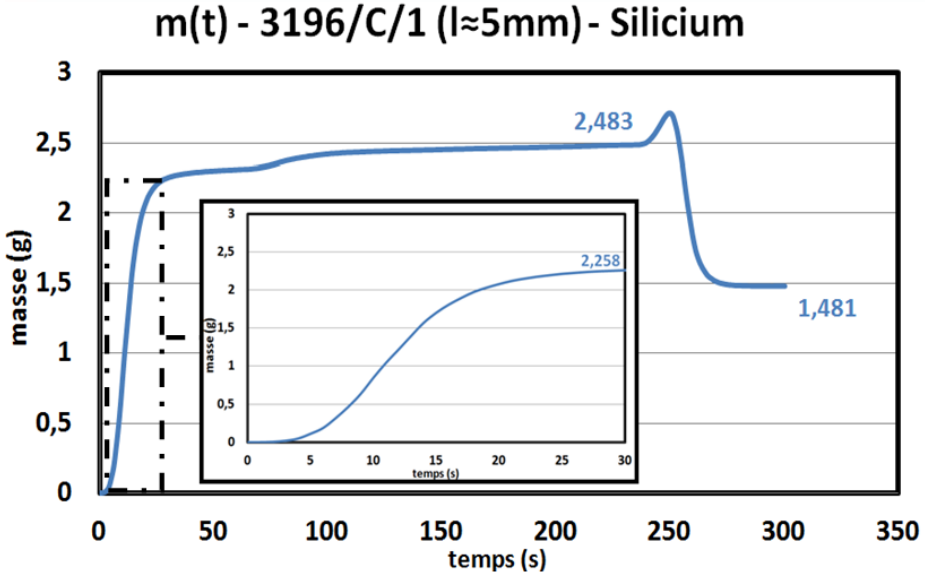


Figure 172. Evolution de la prise de masse en silicium au sein de l'échantillon 3196/C/1 (l≈5mm)

Une masse d'environ 1,48g a été imprégnée au sein de l'échantillon 3196/C/1. Cette dernière, obtenue sur échantillon réduit de moitié en volume, est cohérente par rapport aux masses relevées sur les échantillons complets (masses comprises entre 2,7g et 3,0g). La masse associée au ménisque extérieur, calculée à la fin de l'essai, est d'environ 1g sur cet essai. La courbe peut être décomposée en deux parties :

- ✓ Aux temps courts, une cinétique de prise de masse très importante correspondant à l'établissement du ménisque et, principalement, au remplissage des macropores. Les 30 premières secondes permettent l'imprégnation d'environ 1,26g (cf. Figure 172, 2,258g de masse totale - 1g de ménisque), soit 85% de la masse totale imprégnée à la fin de l'essai ;

- ✓ Aux temps longs, une cinétique de prise de masse lente correspondant à l'imprégnation de pores présents au sein des fils. Il peut être noté sur la courbe que l'imprégnation de l'échantillon 3196/T/1 a été arrêtée avant la stabilisation de la masse pouvant laisser envisager la présence de pores résiduels au sein des fils.

II Imprégnation capillaire de silicium liquide au sein de compact de poudre SiC MT59

II.A. Suivi *in-situ* de prise de masse en silicium liquide au sein de compact de poudre SiC MT59

L'opération d'imprégnation capillaire sur compacts de poudre SiC MT59 a été menée sur des échantillons ayant déjà subi un cycle de THT afin de pouvoir effectuer un usinage du matériau. Cette dernière opération avait pour objectif :

- ✓ de permettre la fixation du compact au sein du four par un perçage à la partie supérieure de l'échantillon ;

- ✓ d'effectuer un polissage afin de réduire le volume du compact. En effet, la porosité initiale de 50% sur ce type de matériau ne permet pas de mener le suivi de prise de masse sur l'échantillon complet.

Le compact de poudre a ainsi été réduit à 9,1cm de haut, 0,77cm de large et 0,28cm d'épaisseur. L'essai d'imprégnation a été effectué à 1500°C. La courbe de prise de masse obtenue est présentée sur la Figure 173.

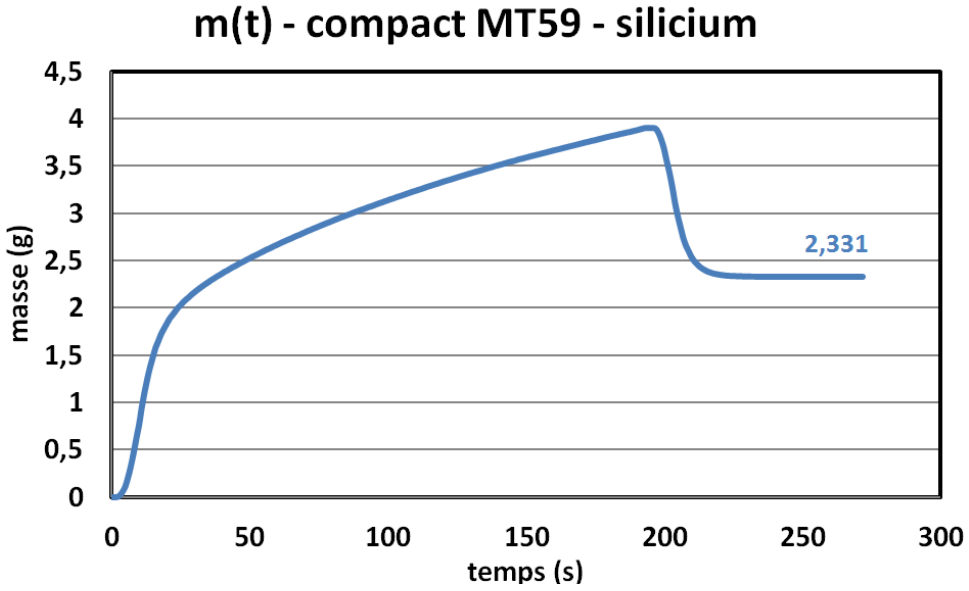


Figure 173. Evolution de la prise de masse en silicium au sein d'un compact MT59

Malgré la réduction du volume poreux de l'échantillon, l'essai a dû être interrompu avant l'imprégnation complète du compact, la prise de masse totale se rapprochant des 4g correspondant à la saturation de la microbalance. Une imprégnation de 2,33g de silicium liquide a été obtenue pour

un temps de montée capillaire égal à 200s. Cette masse de liquide correspond à un front de silicium ayant atteint la hauteur d'environ 8,8cm au sein du compact de poudre (cf. Figure 174).



Figure 174. Front d'imprégnation du silicium au sein d'un compact de poudre MT59

II.B. Caractérisations après imprégnation par le silicium liquide

Après décapage du silicium en excès présent sur les faces de l'échantillon, une prise de masse de 2,22g en silicium a pu être quantifiée. Cette dernière permet de conforter l'idée d'un front de silicium saturant la porosité du compact au cours de l'imprégnation :

En effet, à partir de la masse m_{Si} et de la masse volumique ρ_{Si} du silicium, de la porosité du compact ε , de la largeur l , et de l'épaisseur e de l'échantillon, il est possible de calculer la hauteur h atteinte par le silicium dans l'hypothèse d'un front de remplissage saturant la porosité du compact en utilisant la relation suivante:

$$h = \frac{m_{Si}}{\rho_{Si}.l.e.\varepsilon}$$

Le Tableau 34 regroupe les valeurs nécessaires pour ce calcul ainsi que la hauteur de silicium h déduite.

m_{Si} (g)	ρ_{Si} (g/cm^3)	ε	l (cm)	e (cm)	h (cm)
2,22	**2,33**	**0,51**	**0,77**	**0,28**	**8,7**

Tableau 34. Calcul de la hauteur de front en fonction de la prise de masse en silicium

La hauteur calculée est en accord avec celle observée sur l'échantillon après imprégnation égale à 8,8cm. Il peut ainsi être déduit qu'aucune porosité résiduelle ne doit être présente en dessous du front de silicium.

La courbe de prise de masse en silicium présentée sur la Figure 173 permet de dissocier l'imprégnation en deux temps. Un premier temps comprenant l'établissement du ménisque et le début de la prise de masse au sein du compact (jusqu'à *t*=25s) et un second temps où seule l'imprégnation de silicium au sein de l'échantillon est observée. Une différence notable est ainsi constatée par rapport aux essais menés avec les solvants modèles avec un temps d'établissement du ménisque pratiquement instantané (1 à 2 secondes) pour ces derniers contre un temps d'environ

25secondes pour le silicium. Ces 25 secondes ne seront pas exploitées pour le calcul de diamètre effectif du fait de la difficulté à pouvoir dissocier les effets de masse liés au ménisque et ceux attribués à l'imprégnation du silicium dans le compact.

La Figure 175 présente l'évolution du carré de la prise de masse en silicium liquide au cours de l'essai.

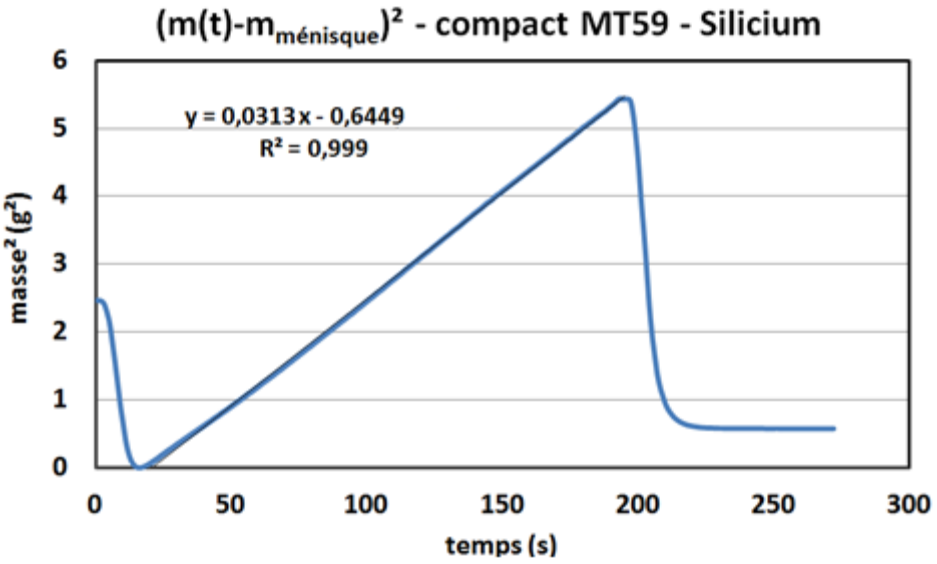


Figure 175. Variation du carré de la prise de masse de silicium au sein d'un compact MT59

Une relation linéaire est observée entre le carré de la masse et le temps au cours de l'imprégnation du silicium liquide au sein de l'échantillon. Ce résultat est en accord avec les premiers essais effectués *via* les solvants modèles et permet d'établir que la progression du silicium dans ces matériaux est gouvernée par un régime d'écoulement purement visqueux. De la même manière que lors des essais avec l'hexadécane, il est ainsi possible de déterminer un diamètre effectif d_{eff} du compact à partir de cet essai selon l'équation suivante:

$$d_{eff} = \left(\frac{m - m_{ménisque}}{l.e} \right)^2 . \frac{4.\eta}{\sigma_{LV}.\cos(\theta).\rho^2{}_{liquide}.\varepsilon^2.t}$$

Une difficulté supplémentaire par rapport aux essais avec l'hexadécane vient tout de même s'ajouter à ce calcul. Cette dernière est due à la présence d'un gradient thermique présent dans la zone chaude du four et à l'évolution des propriétés du silicium liquide en fonction de la température.

Pour l'imprégnation du compact de poudre, une température de 1500°C a été utilisée en valeur consigne au niveau de la pièce en graphite. Par conséquent, une température moyenne de 1510°C a été fixée pour l'évaluation des propriétés du silicium liquide pour cet essai (cf. II.B.1.a.ii du chapitre II).

Un angle de contact de 38° a été utilisé pour caractériser le mouillage entre le silicium liquide et le SiC. Cette valeur, issue de la littérature, a également pu être évaluée par un essai réalisé au banc de mouillage au LCTS.

Le chapitre I a permis de mettre en évidence une forte dispersion des propriétés du silicium liquide suivant les auteurs (cf.III.A du chapitre I). Or, le choix des paramètres associés au liquide va conditionner la valeur du diamètre effectif obtenu :

$$d_{eff} \ \alpha \ \frac{\eta_{si}}{\sigma_{si} \cdot \rho_{si}^2}$$

Afin de prendre en compte les variations de propriétés du silicium, un domaine borné entre deux valeurs de diamètres effectifs sera calculé en considérant le plus petit et le plus grand rapport possible de propriétés pour une température d'imprégnation donnée. Les valeurs permettant le calcul des deux diamètres effectifs associé à l'imprégnation de silicium dans le compact de poudre sont regroupées dans le Tableau 35.

$T_{imprégnation}$ =1510°C								
l (cm)	e (cm)	ε	θ (°)	m²/t (g²/s)	η ($g.cm^{-1}.s^{-1}$)	ρ ($g.cm^{-3}$)	σ ($g.s^{-2}$)	d_{eff} (nm)
0,77	**0,28**	**0,51**	**38**	**0,0313636**	**0,0051**	**2,56**	**858,1**	**119,8**
					0,0074	**2,49**	**715,1**	**220,3**

Tableau 35. Détermination des diamètres effectifs min et max du compact MT59 à partir de l'imprégnation par le silicium

Des valeurs de diamètres effectifs d'environ 120nm et 220nm ont été calculées à partir de la pente expérimentale de la courbe de masse et des bornes min et max des propriétés du silicium. La valeur de diamètre effectif du compact post THT(LCTS) obtenu à partir des imprégnations d'hexadécane est égale à 103,5nm. Par conséquent, la seule fluctuation des propriétés du liquide ne permet pas d'expliquer le décalage entre les diamètres effectifs obtenus via l'hexadécane et ceux établis avec le silicium.

II.C. Interaction du silicium liquide avec les grains de SiC

Deux hypothèses peuvent alors être avancées afin d'expliquer cet écart :

- ✓ 1) l'angle de contact à l'équilibre entre le silicium liquide et le SiC, quantifié sur substrat plan, n'est peut-être pas adapté à la dynamique d'imprégnation du silicium au sein d'un matériau poreux granulaire;

- ✓ 2) une évolution du diamètre effectif au cours de la montée capillaire due à une interaction entre le silicium et les grains de SiC.

La vérification de la première hypothèse nécessite de pouvoir quantifier un angle de mouillage dynamique du silicium au sein du compact de poudre, paramètre dont l'obtention est expérimentalement complexe.

L'observation d'une évolution de la porosité de l'échantillon au cours de la montée capillaire du silicium nécessite de pouvoir déterminer une information sur la taille des « pores » après imprégnation du compact par le silicium et de la comparer aux données recueillies avant infiltration. Une attaque chimique a ainsi été effectuée sur un morceau de compact imprégné afin de dissoudre le silicium et ainsi pouvoir rouvrir et mesurer la porosité de l'échantillon après opération de MI.

L'attaque a été réalisée sur une durée de 3h avec un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique. L'utilisation d'acide nitrique HNO_3 permet la formation de silice par oxydation du silicium qui est ensuite dissous par la présence d'acide fluorhydrique.

Avant d'effectuer l'attaque chimique sur le compact de poudre imprégné, un essai préliminaire a été réalisé sur une préforme stade APS afin de s'assurer que ce traitement n'avait aucun impact sur les grains de SiC présents dans la matrice. La comparaison de la distribution de taille de pores, avant et après traitement chimique, est effectuée à partir des résultats de porosimétrie mercure obtenus sur deux échantillons provenant de la même préforme. Les résultats sont présentés sur la Figure 176.

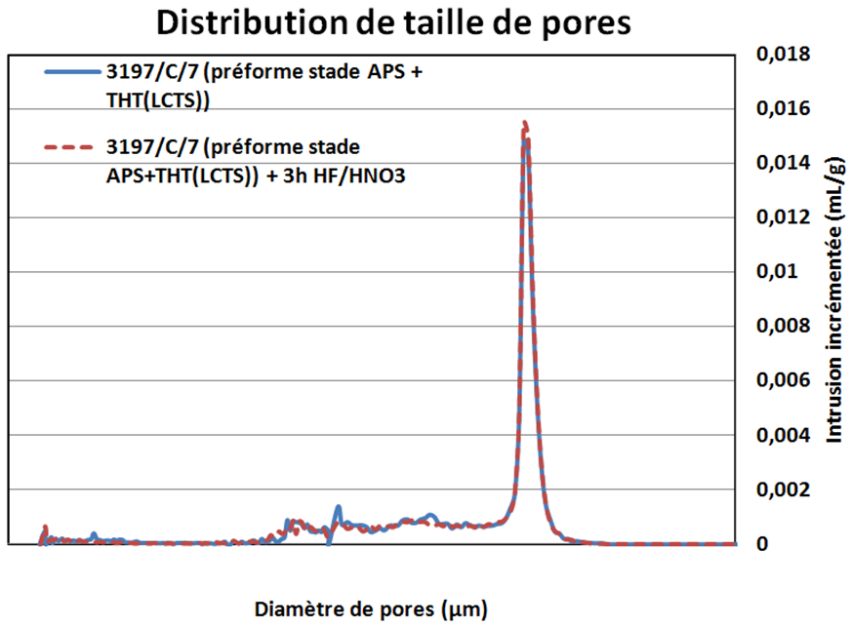


Figure 176. Evolution de la distribution de tailles de pores au sein d'une préforme stade APS avant et après attaque HF/HNO_3

Aucune évolution significative du réseau poreux n'a pu être constatée après traitement HF/HNO_3. Ce dernier se révèle donc être sans action vis-à-vis du SiC présent dans l'échantillon. Par conséquent, une attaque chimique a été effectuée dans les mêmes conditions sur le compact imprégné par le silicium liquide. Les distributions de tailles de pores avant et après traitement sont présentées sur la Figure 177.

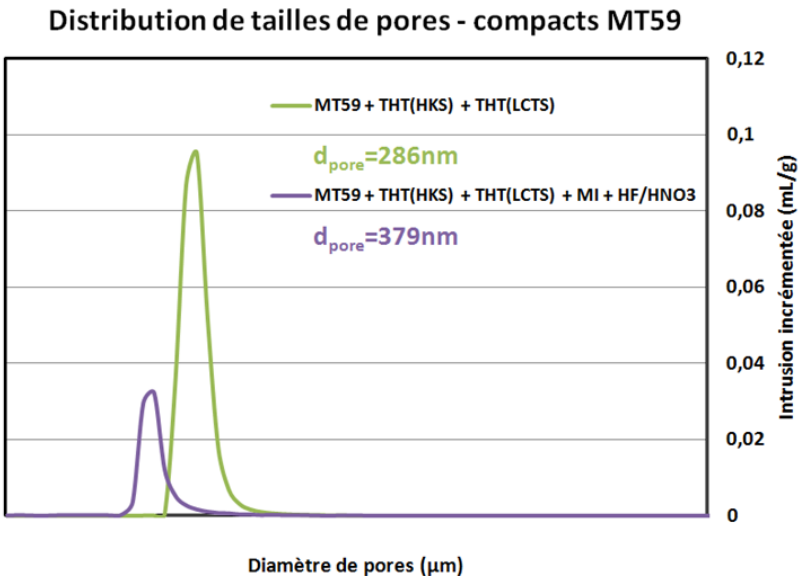


Figure 177. Evolution de la distribution de tailles de pores au sein d'un compact MT59 avant et après imprégnation de silicium et attaque HF/HNO_3

Les essais de porosimétrie mercure mettent en avant une évolution de la porosité présente entre les particules de SiC avec un élargissement du diamètre caractéristique des pores inter-grains. L'évolution de la matrice granulaire a également pu être observée par DRX avec un grossissement significatif de la taille des cristallites au sein des grains (cf. Figure 178).

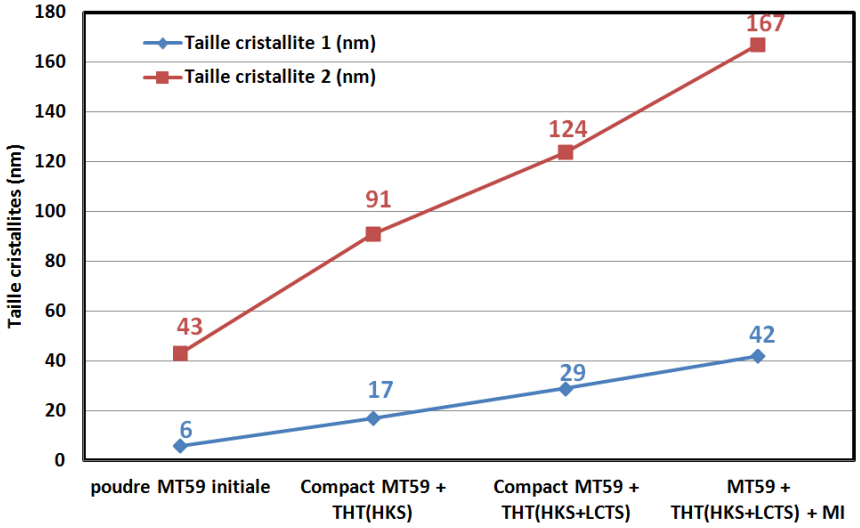


Figure 178. Evolution de la taille des cristallites au sein des grains de SiC

Une étude sur les interactions chimiques entre les compacts de poudre de SiC MT59 et le silicium liquide a fait l'objet de travaux complémentaires à l'occasion d'un stage mené au LTCS. Au cours de ce stage, des cycles thermiques ont été effectués à 4 températures (1450°C, 1500°C, 1550°C et 1600°C) pour des temps de traitement allant de 15min à 8h. Ces derniers consistaient en l'imprégnation de compacts SiC MT59 par le silicium liquide. Une caractérisation post-mortem de l'évolution du rayon moyen r des cristallites a été effectuée par DRX en utilisant la méthode de Rietveld (cf. Figure 179).

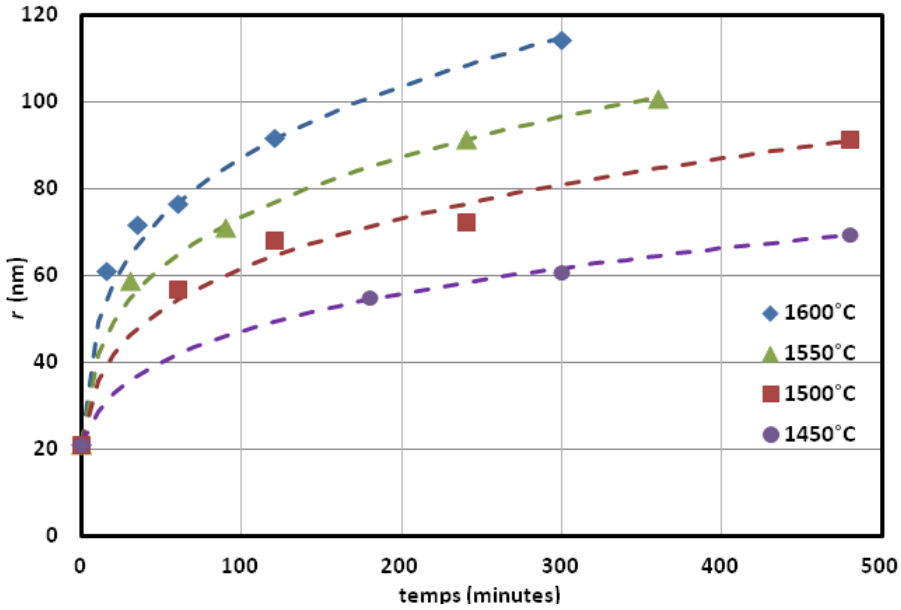


Figure 179. Evolution de la taille de cristallites au sein de compacts MT59 lors de différents traitements thermiques

Cette évolution de tailles de cristallites est expliquée par la diffusion du silicium au niveau des joints de cristallites et la solubilisation du carbone au sein du liquide. Une précipitation du SiC visant à consommer les plus petites cristallites et faire grossir les plus grosses serait alors obtenue afin de minimiser l'énergie de surface totale du système. Ce mécanisme est connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald. Une loi d'évolution de la taille des cristallites au sein d'une phase liquide a été développée par Lifshitz, Slyozov [147] et Wagner [148] :

$$r^n - r_0^n = k.t$$

Où r est le rayon moyen des cristallites après traitement, r_0 est le rayon moyen initial, n est l'exposant d'Ostwald généralement compris entre 2 et 5 et fonction du mécanisme régissant le mûrissement et t représente le temps. k est une cinétique de croissance des cristallites avec une dépendance en température suivant une loi d'Arrhenius :

$$k = k_0.e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Où k_0 est un facteur pré-exponentiel aussi appelé facteur de fréquence, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue en K.

Un bon accord entre les courbes expérimentales et l'évolution théorique du rayon moyen des cristallites a été trouvé pour un exposant n=4 (cf. Figure 180).

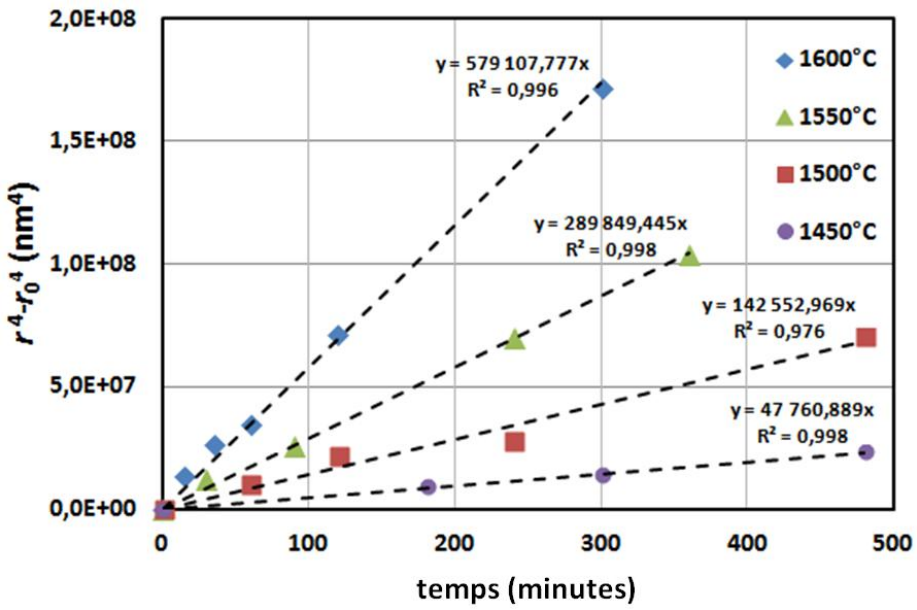


Figure 180. Corrélation linéaire de l'évolution du rayon moyen des cristallites et du temps avec une loi utilisant un exposant d'Ostwald n=4

La corrélation entre les évolutions expérimentales et la loi théorique avec un exposant n=4 correspond à un mécanisme de mûrissement limité par la dissolution du SiC à l'interface entre les cristallites et le silicium liquide. A partir des valeurs de cinétiques k obtenues à l'aide des pentes des courbes présentées sur la Figure 180, il est possible de déduire l'énergie d'activation et le facteur de fréquence par linéarisation de la loi d'Arrhenius (cf. Figure 181) :

$$Ln(k) = Ln(k_0) \times \frac{E_a}{R.T}$$

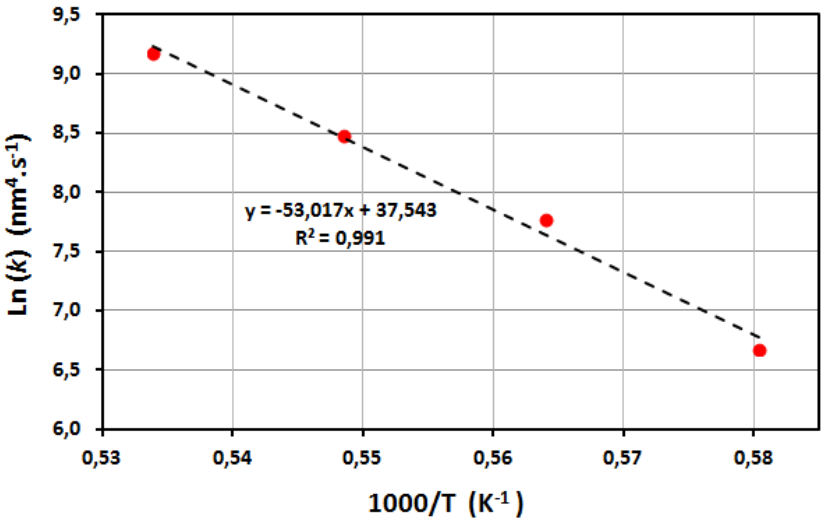


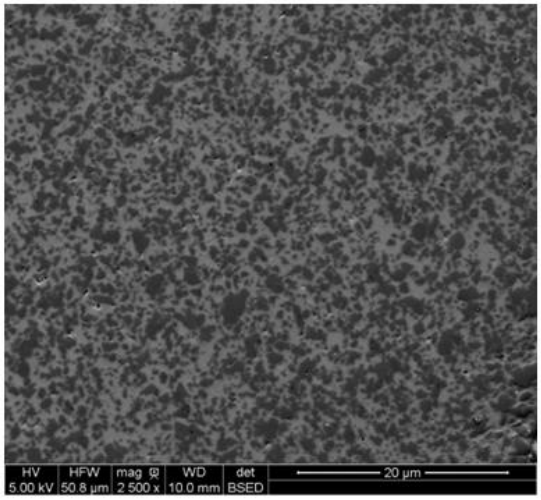
Figure 181. Evolution de la cinétique de croissance de la taille de cristallites en fonction de la température

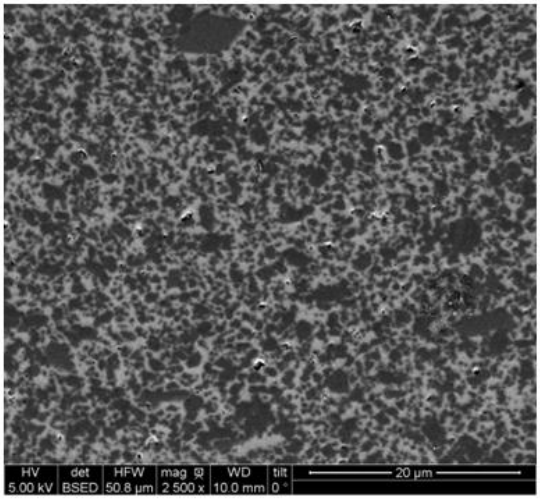
Un facteur de fréquence k_0 égal à 2,02x10^{-20} m^4.s^{-1} et une énergie d'activation E_a égale à 441,0±42kJ.mol^{-1} ont été déterminés. Cette dernière valeur s'avère être proche de la valeur

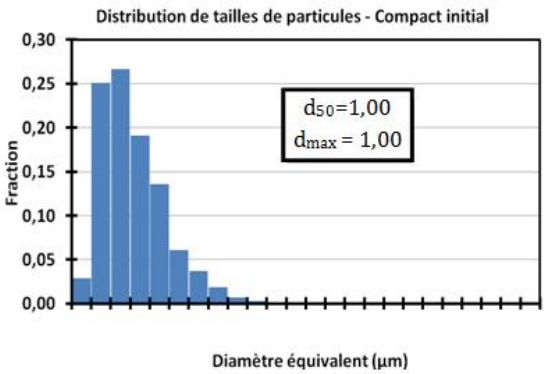
théorique d'énergie de dissociation de la liaison Si-C (451,5 $kJ.mol^{-1}$) et permet d'envisager un mécanisme contrôlé par la réaction à l'interface entre les cristallites de SiC et le silicium.

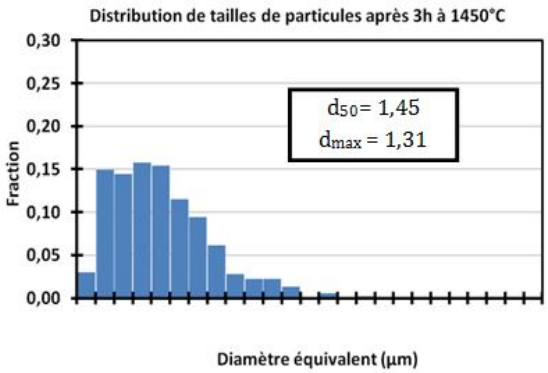
Le phénomène de mûrissement a également pu être observé à l'échelle du grain par analyse d'images via des clichés obtenus au MEB de compacts SiC MT59 imprégnés de silicium. Pour cette étude, des traitements ont été effectués à 1450°C pendant 3h, 5h et 8h. Une imprégnation complémentaire de 1min à 1450°C a servi d'état initial de référence. L'évolution de la taille de particules au sein du compact a été évaluée sur un nombre de grains compris entre 800 et 1200 particules par cliché.

Afin de pouvoir effectuer une comparaison pertinente de tailles de particules, les sections des grains analysés sur les clichés ont été assimilées à des sections circulaires de surface équivalente. La comparaison est ainsi faite à travers le diamètre équivalent de chaque particule. La Figure 182 présente les clichés obtenus au MEB et les évolutions de distributions de tailles de grains en fonction de chaque traitement. Les valeurs présentées ont été normalisées par rapport aux diamètres obtenus sur compact initial. Les mêmes échelles de diamètres en abscisses ont été conservées pour les quatre graphiques.









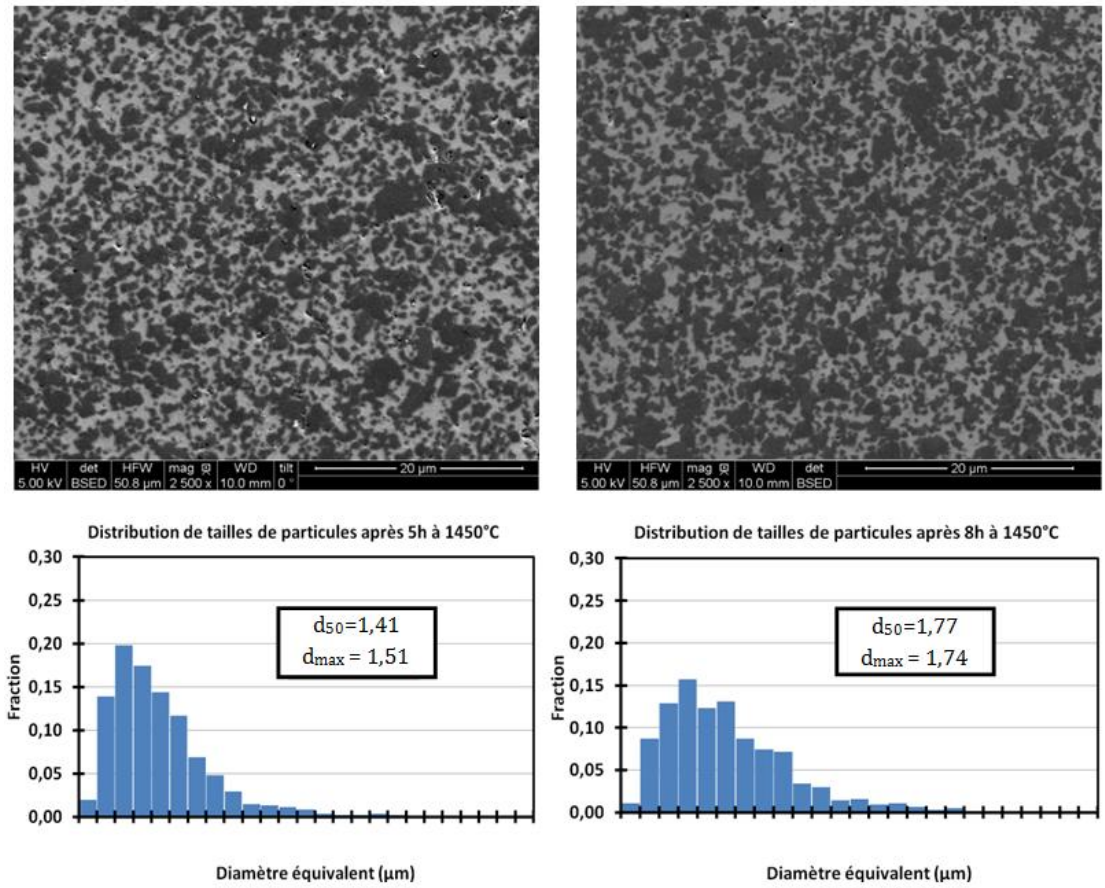


Figure 182. Evolution de la distribution de tailles de grains après 3h, 5h et 8h de traitement à 1450°C

La Figure 182 permet de corréler les interactions entre le silicium et le SiC à un phénomène de mûrissement d'Ostwald. En effet, la dissolution des grains les plus fins permettant la croissance des plus gros par précipitation se traduit sur cette figure par la présence de grains de plus en plus gros au sein du compact pour des temps de traitement de plus en plus longs. L'accroissement global de la taille de grains au sein du compact peut être également observé par l'augmentation du diamètre médian des particules.

Enfin, une hypothèse peut également être émise quant à une éventuelle augmentation des cinétiques de réaction entre le SiC et le silicium liquide de part la présence d'éléments métalliques au sein de la poudre jouant le rôle de catalyseur de réaction. Ces éléments ont été mis en évidence sur des observations au MEB du compact après imprégnation dans le four du LCTS. Ces derniers sont dissous au sein du liquide et suivent la progression du front de silicium lors de la montée capillaire (cf. Figure 183). Cette observation permet notamment d'expliquer les différences de réactivité sur la hauteur totale d'un échantillon avec un front de liquide de plus en plus concentré en éléments métalliques lors de la progression au sein de matériau poreux.

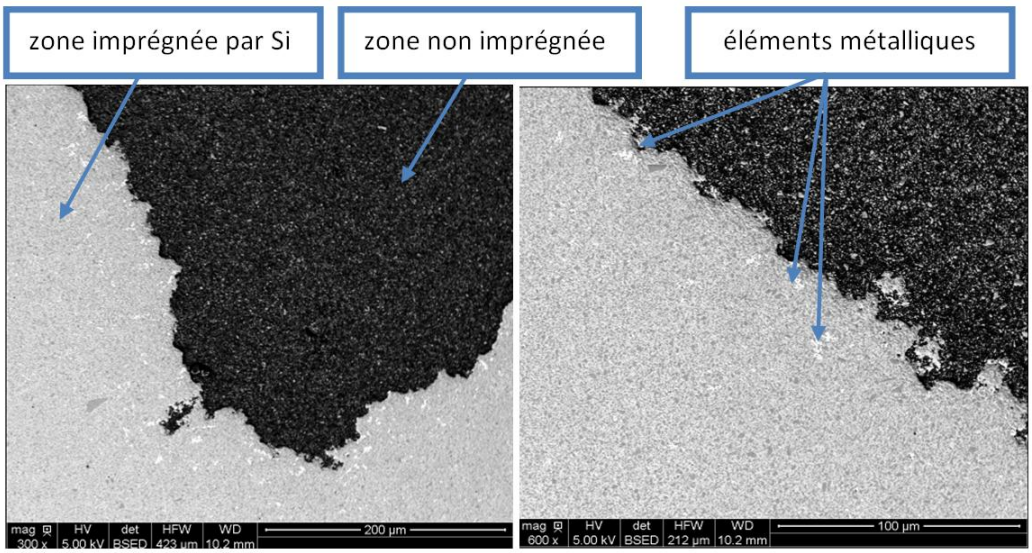


Figure 183. Présence d'éléments métalliques au niveau du front d'imprégnation de silicium

Cette étude sur la réactivité entre les particules de SiC et le liquide clot la partie consacrée à l'imprégnation de silicium au sein de compact de poudre MT59. Des écarts ont été constatés entre les valeurs de diamètres effectifs issus des imprégnations d'hexadécane et ceux obtenus par infiltration de silicium. Ces derniers peuvent être expliqués par deux causes principales :

- ✓ la prise en compte d'un angle de contact statique non adapté à la dynamique d'imprégnation capillaire ;

- ✓ à l'hypothèse erronée, d'une montée capillaire non-réactive entre le silicium et le SiC n'entrainant pas de variation de diamètre effectif de pore au cours de l'ascension du liquide.

L'étude menée au cours de ce stage a permis d'observer des interactions chimiques de type mûrissement d'Ostwald et coalescence entre le silicium et les grains de SiC présents dans la matrice engendrant une évolution du réseau poreux (impactant la valeur du d_{eff}) au cours de la montée capillaire. Cette évolution de la porosité inter-grains a également été constatée et quantifiée par porosimétrie mercure avant et imprégnation par du silicium. Des travaux complémentaires devront être menés sur la compréhension et la quantification des cinétiques de réaction entre le silicium et le SiC afin de pouvoir en déduire une évolution temporelle de l'architecture poreuse ($d_{eff}(t)$) du matériau au cours du procédé MI.

La dernière partie du chapitre IV est consacrée à l'imprégnation du silicium liquide au sein de préformes stade APS et à la compréhension des mécanismes de montée capillaire dans ce type d'échantillons.

III Travaux d'imprégnation capillaire du silicium au sein de préformes stade APS

III.A. Résultats des imprégnations sous vide

III.A.1. *Suivi in-situ des imprégnations du silicium liquide*

Trois échantillons densifiés par APS (3196/T/3, 3196/C/3 et 3196/T/4) ont été imprégnés par le silicium liquide dans le four MI du LCTS en imposant une puissance constante. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 36.

	Vide dynamique (mbar)	$T_{visée\ pyro}$ (mesurée) (°C)
3196/C/3	**$7{,}0.10^{-2}$**	**1462**
3196/T/3	**$8{,}0.10^{-2}$**	**1472**
3196/T/4	**$7{,}0.10^{-2}$**	**1507**

Tableau 36. Conditions expérimentales d'infiltration de Si liquide pour les échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 & 3196/T/4

Pour ces essais, la température a été fixée en figeant la puissance délivrée par le générateur Celes à 34%. Néanmoins, une grande variation de températures à puissance délivrée constante a été constatée.

Les courbes de prise de masse obtenues sur ces trois échantillons sont présentées sur la Figure 184.

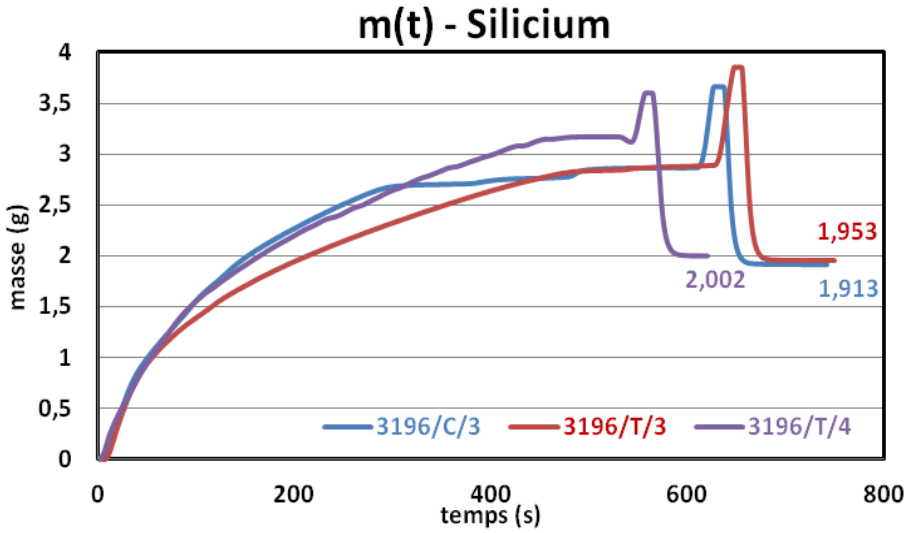


Figure 184. Prises de masse des échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 & 3196/T/4 au cours de la MI. Ce cycle inclus la mise en contact de l'échantillon entre le Si liquide et la rupture de ce contact

Les trois essais de MI ont été réalisés pendant environ 10 minutes, temps qui permet d'atteindre un caractère asymptotique horizontal de la courbe de prise de masse. Un gain de masse de l'ordre de 2 g de silicium a été obtenu pour chacune des préformes.

A partir de la masse de silicium imprégnée, le taux de remplissage *R* de l'opération MI ainsi que les porosités résiduelles ε correspondantes ont été calculées pour chaque échantillon et sont présentés dans le Tableau 37.

	$m_{poudre\ (APS)}$ (g)	V_p (cm^3)	m_{Si} (g)	V_{Si} (cm^3)	R(%)	ε(%)
3196/C/3	**1,528**	**0,816**	**1,7067**	**0,732**	**90**	**2,5**
3196/T/3	**1,230**	**0,943**	**1,6602**	**0,713**	**76**	**6,5**
3196/T/4	**1,387**	**0,873**	**1,8810**	**0,807**	**92**	**1,9**

Tableau 37. Taux de comblement de l'opération de MI pour les échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 & 3196/T/4

III.A.2. ***Caractérisations des préformes imprégnées***

Des mesures de porosimétrie à l'eau ont également été effectuées sur chaque échantillon et les résultats sont présentés dans le Tableau 38.

	d_a	d_v	ε(%)
3196/C/3	**2,84**	**2,92**	**2,7**
3196/T/3	**2,79**	**2,90**	**3,9**
3196/T/4	**2,83**	**2,90**	**2,3**

Tableau 38. Porosimétrie H_2O sur les échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 & 3196/T/4

Malgré un léger écart entre la porosité calculée et celle obtenue par porosimétrie à l'eau sur l'échantillon 3196/T/3, les données restent relativement similaires et cohérentes pour ces trois préformes.

Des observations complémentaires effectuées au MEB sur les échantillons 3196/C/3 et 3196/T/4 confirment la bonne imprégnation de la matrice granulaire sur l'ensemble des préformes (cf. Figure 185).

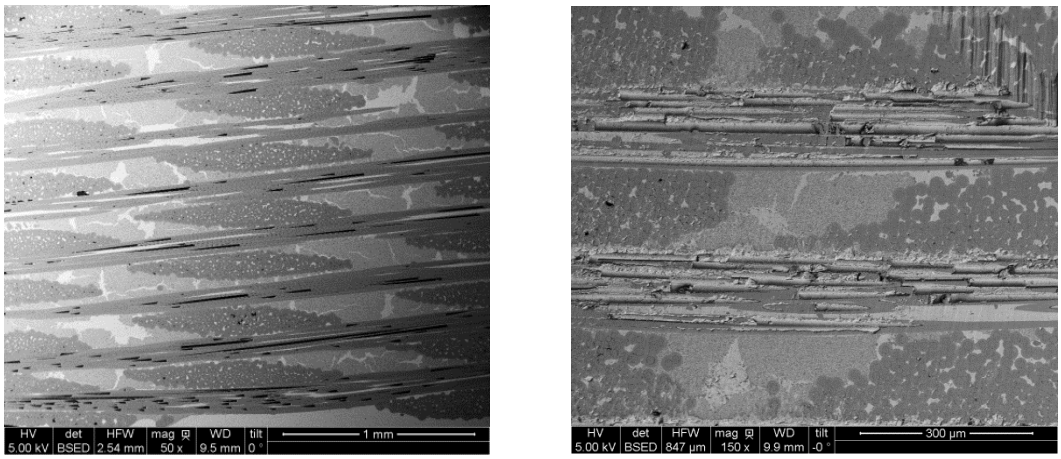


Figure 185. Coupe transversale en zone basse des échantillons 3196/T/4 (à gauche) et 3196/C/3 (à droite)

III.A.3. ***Détermination de d_{eff} à partir des imprégnations du silicium liquide***

Les courbes montrant l'évolution du carré de la prise de masse de silicium au sein des trois échantillons sont présentées sur la Figure 186.

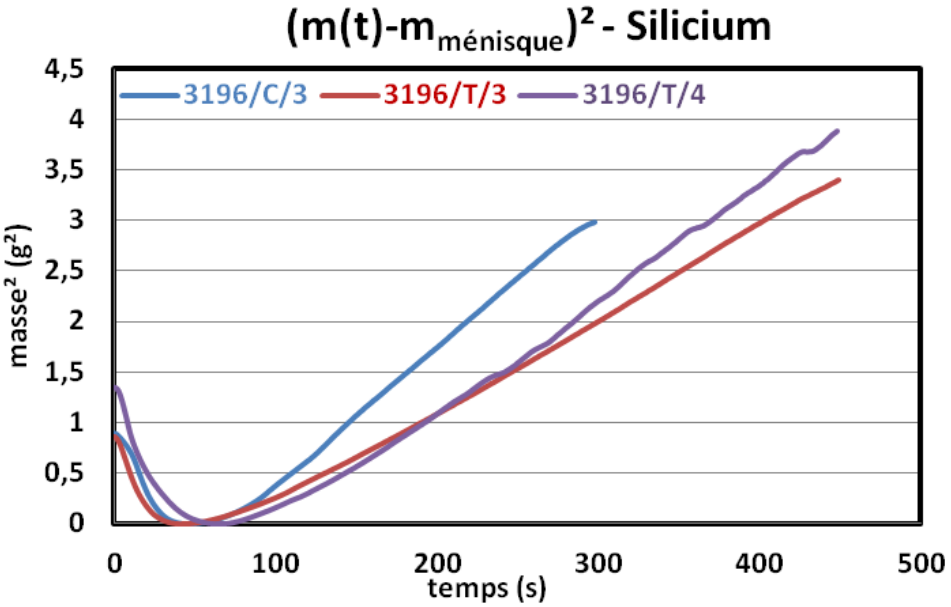


Figure 186. Evolution du carré de la prise de masse de silicium liquide au sein des échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 et 3196/T/4

Les courbes obtenues mettent en avant deux régimes qui avaient déjà été observés lors des essais sur compacts de poudre :

- ✓ un régime aux temps courts où l'évolution du carré de la masse est décroissante, ce dernier étant dû au traitement mathématique de l'essai. Il est lié au fait que la masse totale associée à l'établissement du ménisque (environ égale à 1g) soit retranchée dès la première seconde de l'imprégnation, donnant des valeurs de masse de liquide ($m(t)-m_{ménisque}$) négatives aux temps courts et, par conséquent, une variation de masse décroissante lorsque cette fonction est élevée au carré.

- ✓ un régime associé à l'écoulement visqueux où la dépendance entre le carré de la masse et le temps est linéaire.

Remarque : Le régime transitoire observé au cours de l'imprégnation d'hexadécane au sein des préformes stade APS n'a pas été constaté sur ces essais avec le silicium. Ceci peut-être expliqué par la formation instantanée du ménisque d'hexadécane permettant l'observation de ce régime tandis que le temps prolongé d'établissement du ménisque avec le silicium (environ 50s) masque l'observation de ce régime transitoire.

A partir des pentes obtenues dans le régime visqueux (cf. Figure 187) et des propriétés du silicium, un diamètre effectif de pore a été obtenu pour chaque échantillon.

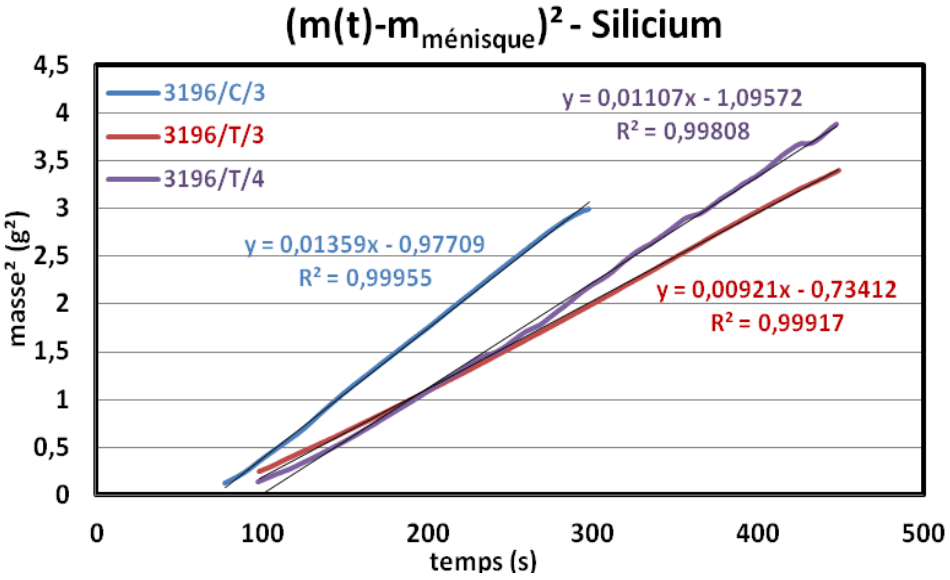


Figure 187. Détermination des pentes dans le régime visqueux pour les échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 et 3196/T/4

La démarche effectuée sur compacts de poudre a été reconduite sur préformes avec l'obtention de deux diamètres en bornant les valeurs de tension de surface, de masse volumique et de viscosité du silicium.

Les diamètres effectifs obtenus via les essais avec le silicium et ceux déterminés à partir des imprégnations d'hexadécane sont regroupés dans le Tableau 39.

			Hexadécane	Silicium	
	$T_{échant}$ (°C)	Pente m²/t (g²/s)	d_{eff} (nm)	d_{eff} min (nm)	d_{eff} max (nm)
3196/C/3	**1472**	**0,01359**	**53,5**	**91,0**	**162,5**
3196/T/3	**1482**	**0,00921**	**28,1**	**61,1**	**105,6**
3196/T/4	**1517**	**0,01107**	**25,8**	**67,0**	**125,5**

Tableau 39. Comparaison des diamètres effectifs obtenus via l'hexadécane et le silicium sur les échantillons 3196/C/3, 3196/T/3 et 3196/T/4

Un écart important est observé entre les seuils haut et bas de diamètres effectifs obtenus à partir des imprégnations *via* le silicium et celui déduit de l'imprégnation avec l'hexadécane. Il parait légitime de penser qu'une modification de l'architecture poreuse présente dans la matrice granulaire, déjà observée au sein des compacts de poudre, ait également lieue au sein des préformes stade APS.

III.A.4. ***Interaction chimique entre le silicium liquide et les préformes stade APS***

Une attaque à l'aide d'un mélange HF/HNO_3 a été effectuée pendant trois heures sur l'échantillon 3196/T/3 après l'imprégnation de silicium liquide. La Figure 188 présente l'évolution de

la distribution de tailles de pores d'une préforme stade APS avant THT, après THT et après imprégnation par du silicium et attaque HF/HNO_3.

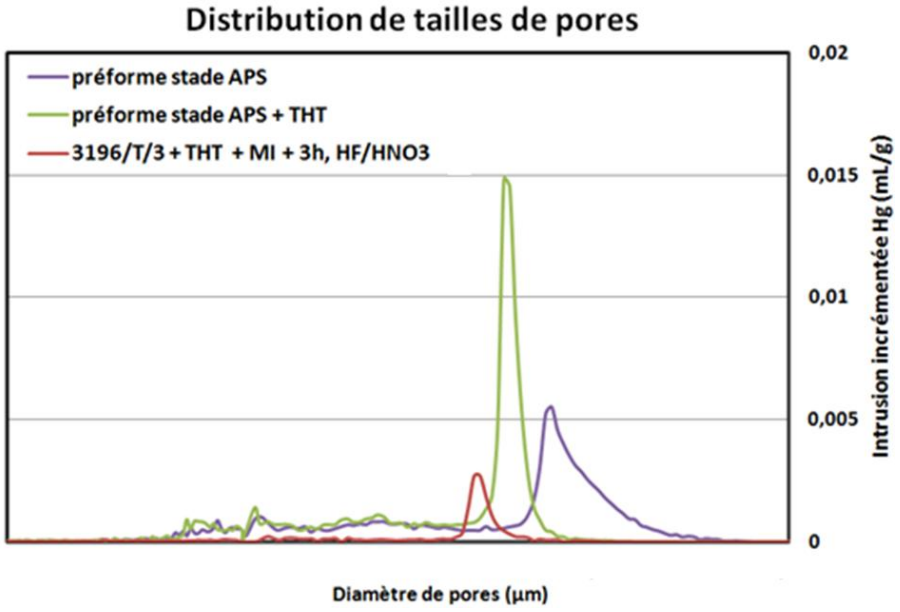


Figure 188. Evolution de la distribution de tailles de pores d'une préforme stade APS avant THT, après THT et après imprégnation de silicium et attaque HF/HNO_3

La Figure 188 permet de mettre en évidence l'évolution de la matrice granulaire au cours de l'ascension capillaire du silicium liquide. Ce constat est en accord avec les observations déjà réalisées sur compact de poudre (cf. Figure 189).

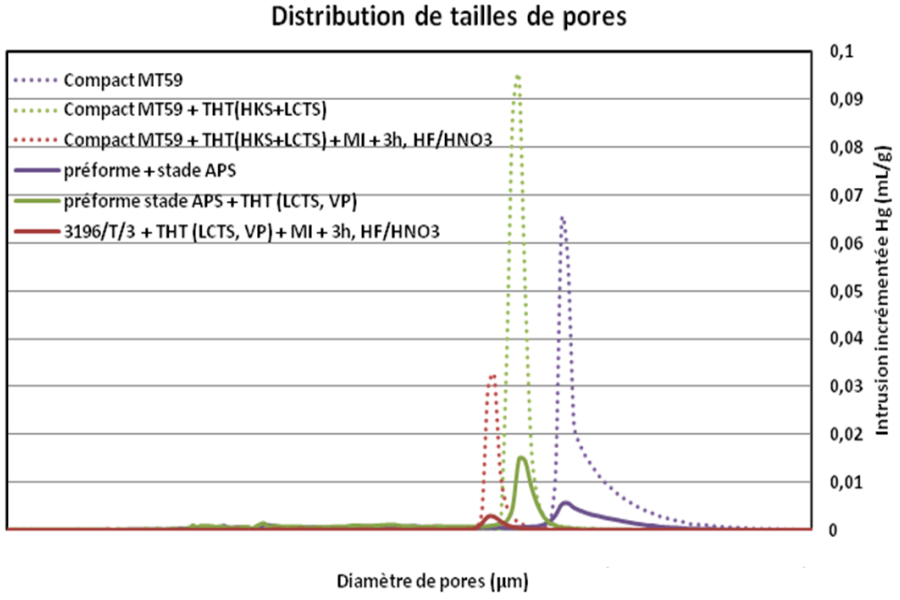
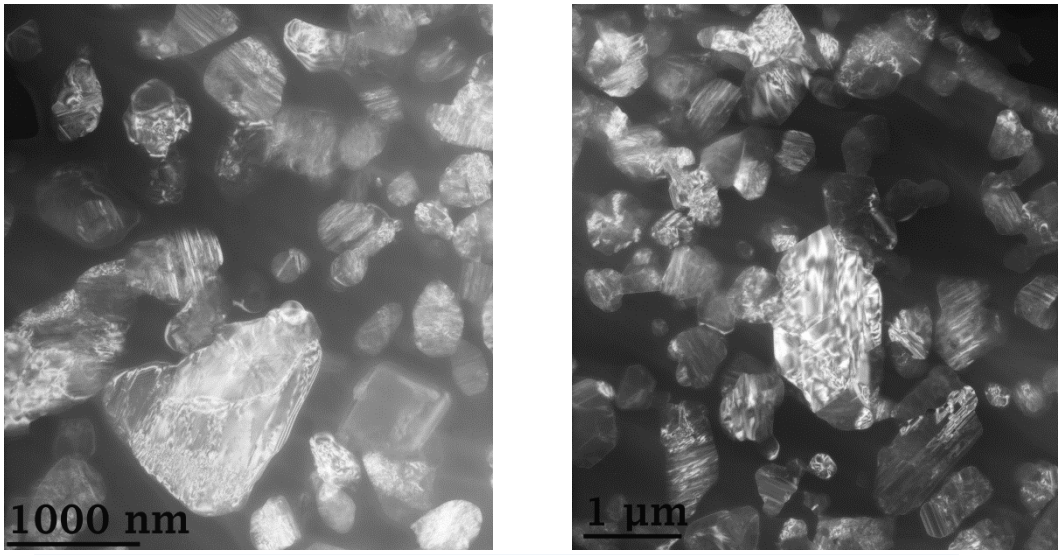


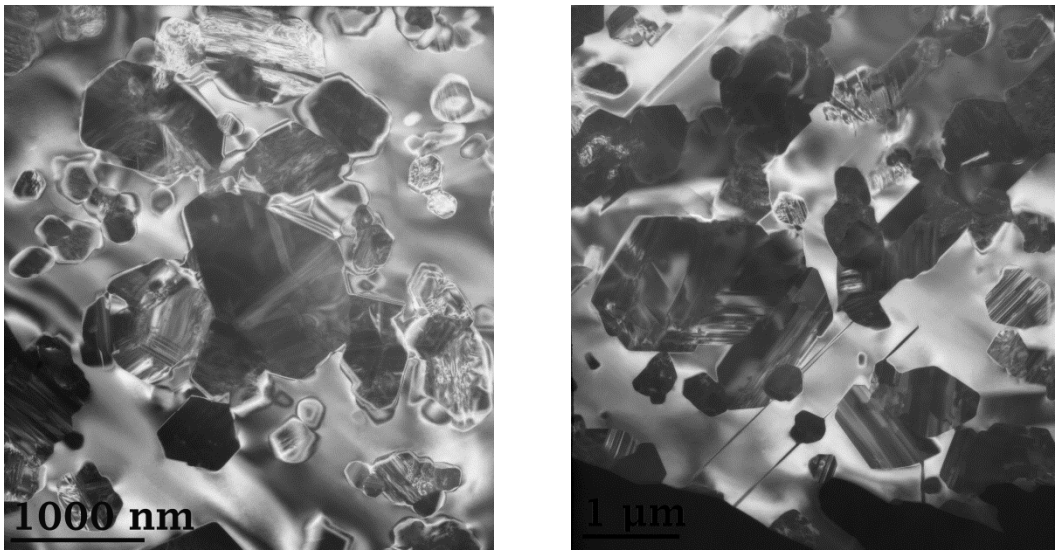
Figure 189. Evolution comparée de la porosité inter-grains avant THT, après THT et après imprégnation de silicium et attaque HF/HNO_3 au sein d'un compact et d'une préforme stade APS

Les évolutions de la porosité inter-grains associées au traitement thermique et à l'imprégnation par du silicium sont similaires au sein du compact de poudre et sur préforme stade APS avec une taille de pores caractéristique normalisée à 1 après APS, de 1,75 après THT et de 2,33

après dissolution du silicium. Ainsi, les phénomènes de frittage et de réactivité chimique vis-à-vis du silicium ne semblent pas être différenciés au sein de ces deux matériaux d'étude. Cette conclusion permet de justifier l'étude amont menée sur compact de poudre comme matériau modèle représentatif de la matrice granulaire présente au sein de la préforme stade APS. La réactivité de cette matrice granulaire avec le silicium est également appuyée par la comparaison de la morphologie des grains de SiC avant et après imprégnation par le silicium au MET (cf. Figure 190).



Matrice granulaire avant imprégnation du silicium (échantillon 3196/C/8)



Matrice granulaire après imprégnation du silicium (échantillon 3196/C/3)

Figure 190. Evolution de la morphologie des grains de SiC avant et après imprégnation du silicium (fond clair contrasté à gauche et fond noir à droite)

La Figure 190 met en évidence l'évolution de la morphologie des grains de SiC au cours de la montée capillaire. En complément des phénomènes de mûrissement d'Ostwald déjà observés à l'échelle des cristallites, une coalescence des grains peut être constatée, cette dernière étant facilitée par leur grande mobilité au sein du liquide. La présence de grains de SiC bien facettés avec des angles

de 120° (caractéristiques de l'empilement cubique du SiC suivant l'axe (111)), sous-tend la formation de mono-cristaux obtenus par dissolution et reprécipitation au sein du silicium liquide.

L'ensemble de ces mécanismes permet d'expliquer de manière qualitative l'écart observé entre un diamètre effectif issu d'une ascension capillaire non réactive comme l'hexadécane et ce même paramètre obtenu par montée capillaire réactive du silicium. Il reste cependant très délicat actuellement de faire une corrélation réaliste entre les diamètres issus des imprégnations et les observations liées à l'évolution de la morphologie des grains.

Des essais complémentaires d'imprégnation par du silicium de six échantillons ont été effectués. Les résultats obtenus sont présentés dans le prochain paragraphe.

III.B. Influence de la température et des conditions environnementales sur la montée capillaire

III.B.1. ***Description des conditions expérimentales***

L'objectif de ces travaux est de montrer l'influence de la température et de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique de montée capillaire du silicium liquide. Afin de pouvoir corréler les résultats déjà obtenus au LCTS sous vide primaire aux travaux menés par Herakles, des essais sous vide primaire et sous flux d'argon ont été entrepris. Trois températures d'imprégnation ont été choisies. Le Tableau 40 présente les conditions utilisées au cours de ces essais.

Facteur n°1 : Température			Facteur n°2 : Atmosphère	
Niveau -	**Niveau 0**	**Niveau +**	**Niveau -**	**Niveau +**
1450°C	1500°C	1550°C	Vide primaire : ~ $6{,}0.10^{-2}$mbar	Vide dégradé sous débit d'Ar

Tableau 40. Facteurs et niveaux utilisés pour les travaux sur l'influence de la température et des conditions de MI sur la montée capillaire du silicium

Afin de minimiser les écarts qui pourraient être engendrés par la dispersion initiale du réseau poral des échantillons, six échantillons avec des diamètres effectifs initiaux proches ont été sélectionnés. La répartition des échantillons est présentée dans le Tableau 41.

Echantillon	d_{eff} *initial (nm)*	T_{essai} (°C)	Atmosphère
3197/T/4	**16,8**	**1450**	**Ar**
3197/T/6	**16,3**	**1500**	**Ar**
3197/T/5	**20,1**	**1550**	**Ar**
3197/C/6	**16,3**	**1450**	**Vide primaire**
3197/T/7	**15,4**	**1500**	**Vide primaire**
3197/T/8	**20,5**	**1550**	**Vide primaire**

Tableau 41. Répartition des échantillons pour les travaux sur l'influence de la température et des conditions de MI

III.B.2. ***Suivi in-situ de la prise de masse en silicium liquide***

Les courbes de prises de masse en liquide corrigées de l'effet de ménisque sont présentées sur la Figure 191.

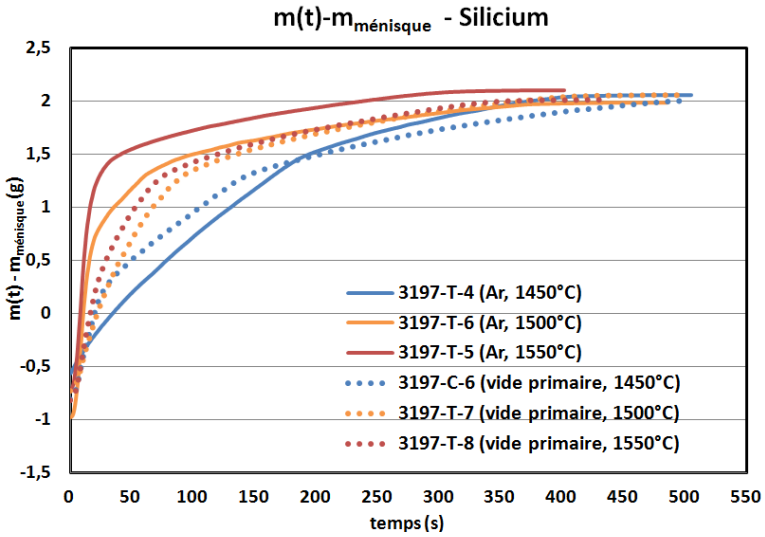


Figure 191. Prises de masse en silicium au cours d'essais d'imprégnations sous différentes conditions de MI et de température

La prise de masse totale en silicium au sein des six échantillons est de l'ordre de 2g. Cette dernière est en accord avec les résultats des trois premiers échantillons correspondant à une densification quasi complète des matériaux.

Le Tableau 42 regroupe les porosités résiduelles ε et le taux de remplissage R de l'opération de MI pour chaque échantillon.

	$m_{poudre\ (APS)}$ (g)	V_p (cm^3)	m_{Si} (g)	V_{Si} (cm^3)	R(%)	ε(%)
3197/T/4	**1,326**	**0,993**	**1,908**	**0,819**	**82,5**	**5,0**
3197/T/6	**1,286**	**0,811**	**1,829**	**0,785**	**96,8**	**0,8**
3197/T/5	**1,374**	**0,829**	**1,918**	**0,823**	**99,3**	**0,2**
3197/C/6	**1,342**	**0,813**	**1,856**	**0,796**	**97,9**	**0,5**
3197/T/7	**1,409**	**0,871**	**1,944**	**0,834**	**95,8**	**1,1**
3197/T/8	**1,345**	**0,902**	**1,896**	**0,814**	**90,2**	**2,6**

Tableau 42. Rendements et porosités résiduelles après opération de MI sur préformes stade APS

Ces valeurs sont proches de celles obtenues par porosimétrie H_2O sur trois échantillons (cf. Tableau 43).

	d_a	d_v	ε(%)
3197/C/6	**2,79**	**2,89**	**3,5**
3197/T/7	**2,79**	**2,89**	**3,3**
3197/T/8	**2,78**	**2,89**	**3,9**

Tableau 43. Porosités résiduelles obtenues sur les échantillons 3197/C/6, 3197/T/7 et 3197/T/8

III.B.3. ***Interprétation des cinétiques de prise de masse en silicium sur la montée capillaire du silicium***

La Figure 191 met en évidence une corrélation entre la température d'imprégnation et la cinétique d'imprégnation. En effet, pour les deux atmosphères utilisées, une cinétique de prise de masse plus importante est constatée à haute température. Ceci est un résultat attendu puisque, d'après l'équation de Washburn :

$$\frac{(m-m_{ménisque})^2}{t}=\frac{\sigma_{LV}.\cos(\theta).d_{eff}.\rho^2{}_{liquide}.l^2.e^2.\varepsilon^2}{4.\eta}$$

la cinétique de perte de masse est dépendante :

- ✓ des paramètres géométriques intrinsèques à l'échantillon (l, e et ε), indépendant de la température de l'essai;
- ✓ de l'angle de mouillage θ, paramètre dépendant de la température. $\theta(T)$ est une fonction décroissante dans la littérature;
- ✓ du diamètre effectif d_{eff} et de son évolution au cours de l'essai par interaction chimique entre le silicium et le SiC ;
- ✓ des propriétés du silicium liquide, ρ, η, et σ. Ces paramètres sont dépendants de la température et ces trois fonctions sont décroissantes lorsque la température augmente (cf. paragraphe III.A du chapitre I).

La Figure 192 présente l'évolution du rapport $\frac{\sigma_{Si}.\rho_{Si}^{\ 2}}{\eta_{Si}}$ (rapport proportionnel à la variation de masse) en fonction de la température. Afin de couvrir l'ensemble des valeurs recueillies dans la littérature, des seuils haut et bas de ce rapport ont été évalués.

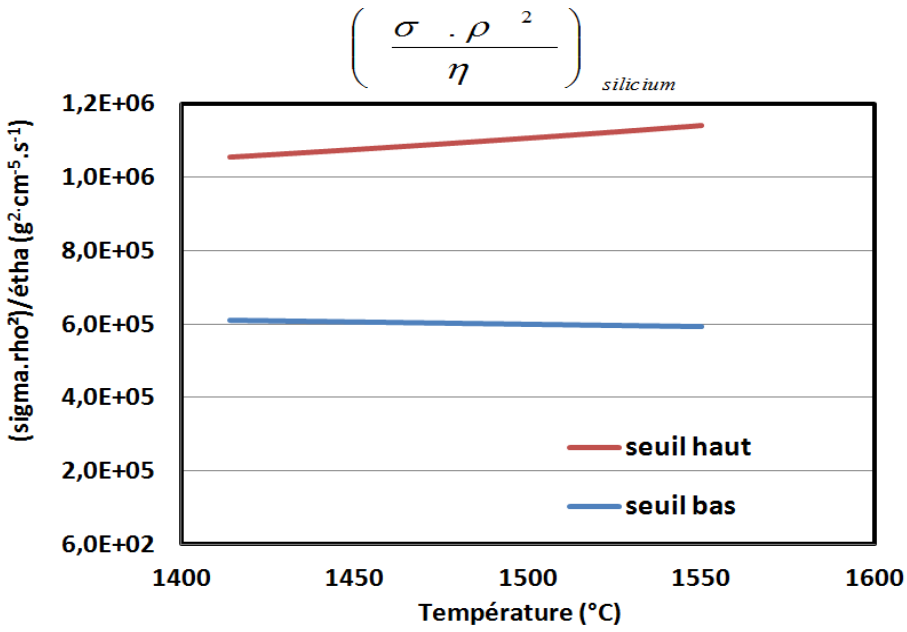


Figure 192. Evolution du rapport $\frac{\sigma_{Si} \cdot \rho_{Si}^2}{\eta_{Si}}$ pour le silicium en fonction de la température

L'évolution du rapport $\frac{\sigma_{Si} \cdot \rho_{Si}^2}{\eta_{Si}}$ en température varie entre une fonction légèrement décroissante pour le seuil bas jusqu'à une fonction croissante pour le seuil haut.

Le Tableau 44 regroupe les évolutions en température des différents paramètres :

Paramètres ou fonction	Variation
$l, e \text{ et } \varepsilon$	constant
$\cos(\theta)$	croissante
d_{eff}	croissante
$\frac{\sigma_{Si} \cdot \rho_{Si}^2}{\eta_{Si}}$	décroissante ou croissante

Tableau 44. Evolution des différents paramètres en fonction de la température

En prenant pour hypothèse raisonnable que l'évolution en température du rapport $\frac{\sigma_{Si} \cdot \rho_{Si}^2}{\eta_{Si}}$ soit constante voire légèrement croissante, le produit de l'ensemble des fonctions permet d'obtenir une cinétique de prise de masse qui croit avec la température. Le manque d'information sur l'évolution de l'angle de mouillage ne permet cependant pas de pouvoir effectuer une analyse comparative pertinente des diamètres effectifs de chaque échantillon en fonction des conditions expérimentales.

La Figure 191 permet également de mettre en évidence que les imprégnations effectuées à 1500°C et 1550°C ont une cinétique de prise de masse plus importante lorsque celles-ci sont réalisées sous pression partielle d'argon. Cette observation a été corrélée à une réduction du gradient

thermique au sein de l'échantillon au cours des essais sous Argon via l'homogénéisation de la température dans la zone chaude de part la présence du gaz.

Remarque : la comparaison des courbes à 1450°C ne peut être intégrée à cette interprétation en raison d'un problème survenu au cours de l'imprégnation de l'échantillon 3197/T/4. La présence d'une fine couche de SiC à la surface du silicium liquide a entrainé une impossibilité de mise en contact entre l'échantillon et le silicium se traduisant expérimentalement par des variations de masses négatives aux temps courts (cf. Figure 193).

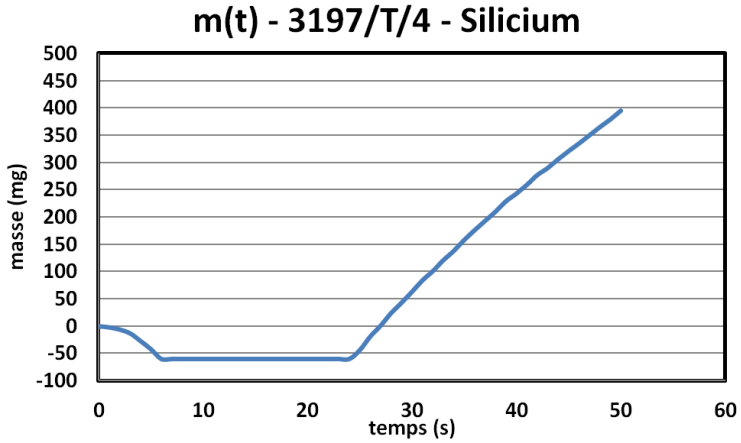


Figure 193. Début d'imprégnation de l'échantillon 3197/T/4

La rupture de la couche de SiC lors du contact avec l'échantillon a permis d'amorcer la montée capillaire en limitant cependant l'apport en silicium au sein de la préforme.

Une différence importante a également pu être constatée entre les préformes imprégnées sous Argon et celles obtenues sous vide primaire. La localisation de la porosité résiduelle au sein de l'échantillon 3197/T/5 imprégné à 1500°C sous débit d'Argon a été analysée par tomographie. La Figure 194 présente les observations obtenues sur cette préforme.

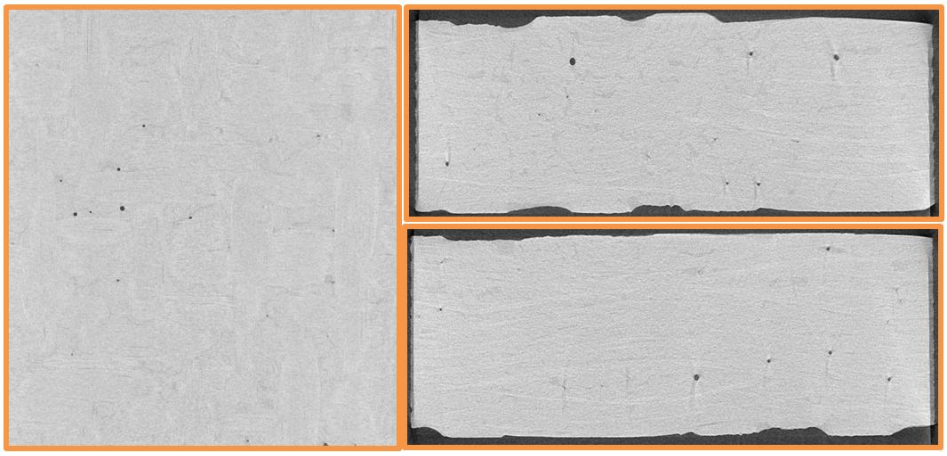
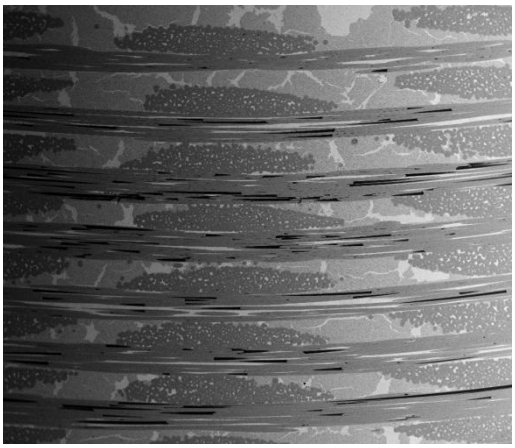


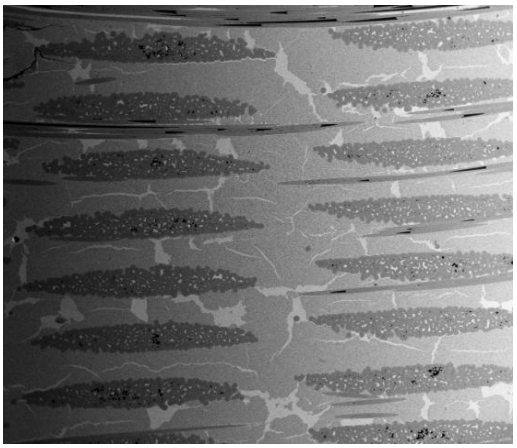
Figure 194. Coupes longitudinale et transversales obtenues par tomographie sur l'échantillon 3197/T/5

La Figure 194 met en évidence l'existence, après imprégnation par du silicium, de pores résiduels de section circulaire (pores sphériques noires) au sein de la matrice. La morphologie de ces

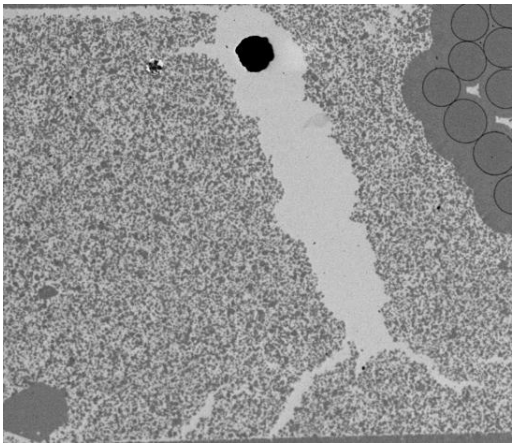
derniers présuppose la présence de poches de gaz emprisonnées au sein du matériau après l'opération de MI. Des analyses complémentaires ont été réalisées au MEB sur quatre échantillons issus de ces travaux, deux imprégnés sous vide primaire (3197/C/6 et 3197/T/8) et deux sous pression partielle d'argon (3197/T/4 et 3197/T/7). Les clichés obtenus sont présentés sur la Figure 195.

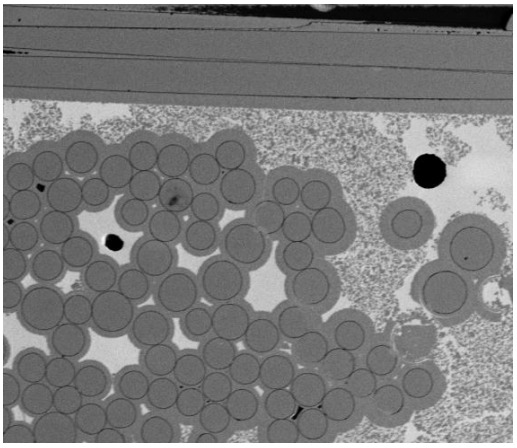


Echantillon 3197/C/6 - T = 1450°C, vide primaire

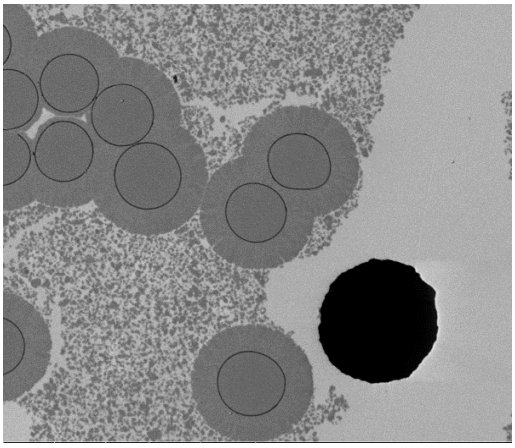


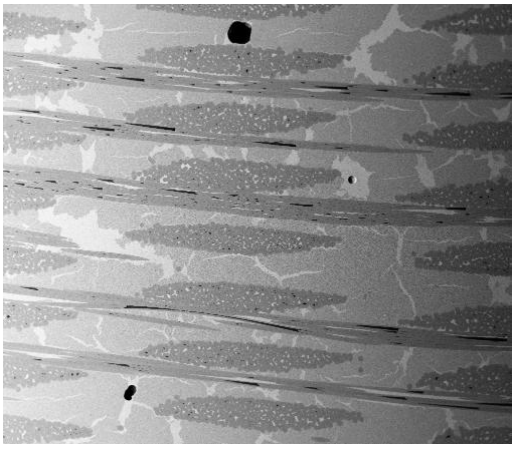
Echantillon 3197/T/8 - T = 1550°C, vide primaire





Echantillon 3197/T/4 T= 1450°C, Ar





Echantillon 3197/T/6 - T= 1550°C, Ar

Figure 195. Clichés obtenus au MEB en électrons rétrodiffusés des préformes imprégnées de silicium sous vide primaire ou sous débit d'Argon

Cette figure indique que la présence de ces pores résiduels n'est constatée qu'au sein des seules préformes imprégnées sous débit d'Argon. L'hypothèse peut être faite ici que la présence de ces poches pourrait ainsi être due à l'emprisonnement de ce gaz au cours de l'ascension capillaire du silicium liquide. Les clichés effectués sur les préformes imprégnées sous argon montrent également que ces pores résiduels sont essentiellement concentrés dans la porosité intra-fil et dans la matrice au niveau des fissures et des macropores remplis de silicium. A partir de ces observations et des hypothèses de mécanisme de montée capillaire faites au cours des essais d'imprégnation d'hexadécane, un scénario peut être décrit pour expliquer la présence de ces pores :

1) L'imprégnation de la matrice granulaire par le silicium liquide ;
2) Après saturation de la porosité inter-grains, le remplissage des fissures et des macropores;
3) L'existence de fissures isolées par la matrice granulaire remplie de silicium génère un emprisonnement de gaz dans ces fissures. La présence de ces pores sphériques serait alors expliquée par la compression du gaz lors du remplissage par le silicium.

L'hypothèse d'un premier front d'imprégnation du silicium au sein de la matrice granulaire, élément qui permet l'établissement de ce scénario, a été étudié au cours de travaux d'imprégnations partielles de préformes stade APS. Ces essais sont présentés dans le prochain paragraphe.

III.C. Etude des mécanismes de montée capillaire du silicium au sein des préformes stade APS

Afin de comprendre la progression du silicium liquide dans les préformes chargées en poudre, des essais de montée capillaire partielle ont été réalisés. Ces travaux ne prennent pas en compte les observations et résultats déjà obtenus avec l'hexadécane et proposent d'évaluer l'ensemble des scénarii envisageables pour ces matériaux.

A partir de la connaissance des différentes familles de pores présentes dans le matériau, trois mécanismes de montée capillaire ont pu être envisagés. En raison de la présence d'une importante couche de pré-densification en SiC déposée sur les fils du matériau, l'hypothèse est faite ici que les effets d'interconnexion de pores entre les fils et la matrice est un phénomène mineur. Par conséquent, les effets de progression du liquide dans les fils et dans la matrice peuvent être dissociés et cette partie propose d'expliquer de façon plus détaillée la montée capillaire au sein de la matrice.

Les trois mécanismes envisagés sont présentés schématiquement sur les Figure 196, Figure 197 et Figure 198.

1) Mécanisme de montée capillaire avec un front plan saturant : imprégnation complète et uniforme du matériau sur toute la hauteur (cf. Figure 196).

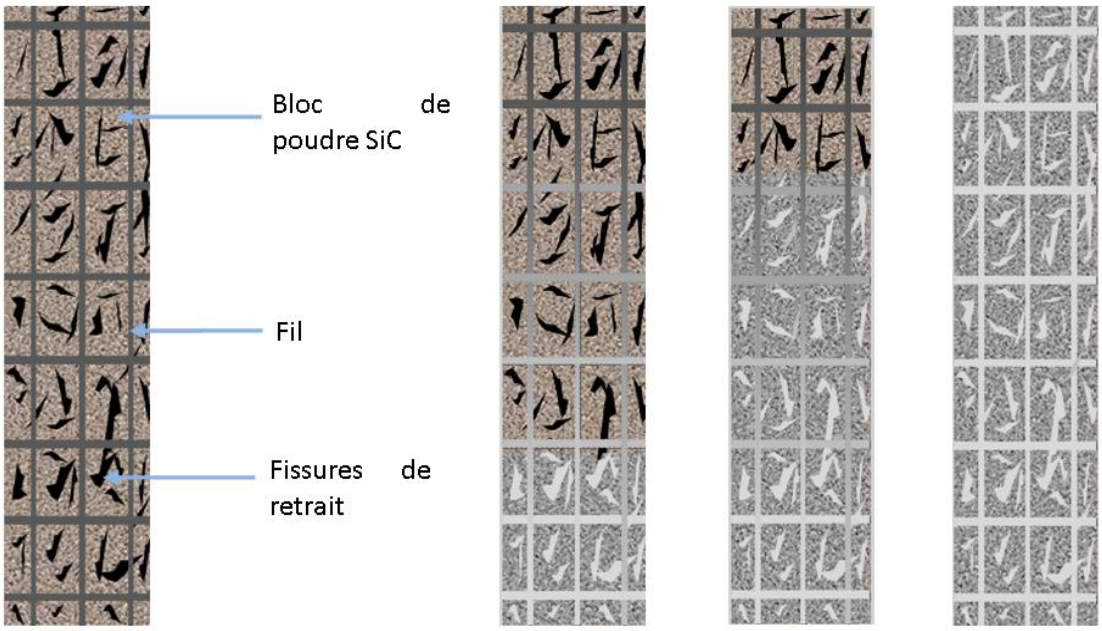


Figure 196. Mécanisme 1 : progression du liquide suivant un front plan et saturant

2) Mécanisme de montée capillaire par les fissures : le silicium progresse dans le matériau par les fissures de retrait qui servent de réservoirs de liquide pour une alimentation dans les blocs de poudre (cf. Figure 197). Ce mécanisme est basé sur deux hypothèses :
   - ✓ Le réseau de fissures doit être interconnecté pour permettre une alimentation continue du liquide au niveau des blocs de poudre;
   - ✓ Le réseau de fissures doit être débouchant sur la face devant être alimentée par le silicium liquide.



Figure 197. Mécanisme 2 : progression par les fissures puis alimentation des blocs de poudre

3) Mécanisme de montée capillaire par la poudre : le silicium progresse par la matrice granulaire sur un premier front puis remplit les fissures de retrait (cf. Figure 198).

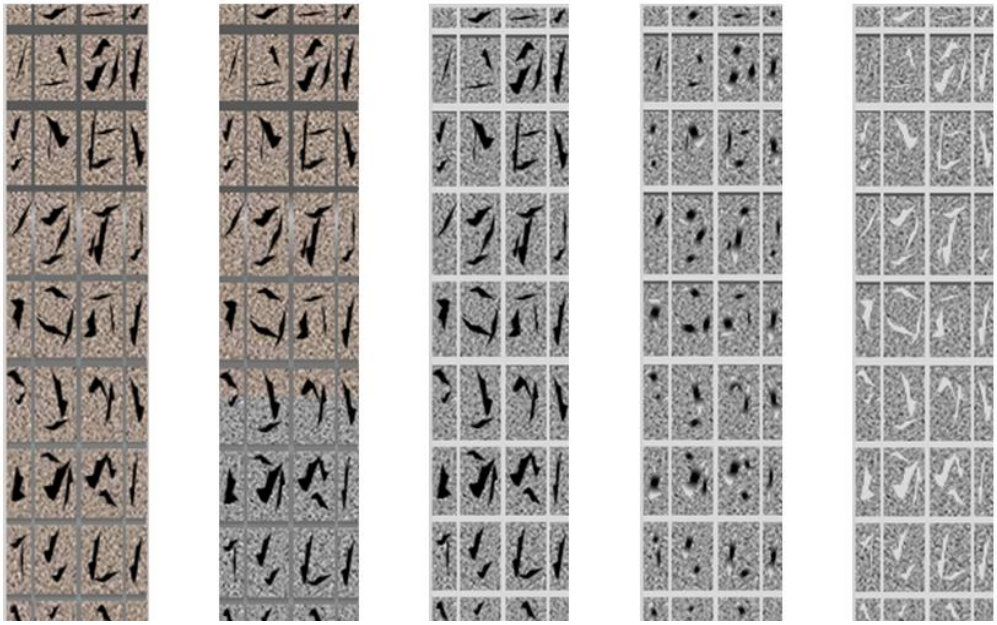


Figure 198. Mécanisme 3 : progression par la matrice granulaire puis invasion des fissures de retrait

Le premier essai d'imprégnation partielle a été réalisé sur l'échantillon 3196/T/7. Les conditions expérimentales utilisées sont présentées dans le Tableau 45.

Echantillon	Durée de MI (secondes)	Vide (mbar)	Température (°C)
3196/T/7	**100**	**5.10^{-2}**	**1503**

Tableau 45. Conditions expérimentales de l'essai d'imprégnation partielle sur l'échantillon 3196/T/7

La courbe de prise de masse obtenue est présentée sur la Figure 199. Les courbes issues des imprégnations complètes ont également été tracées sur cette figure.

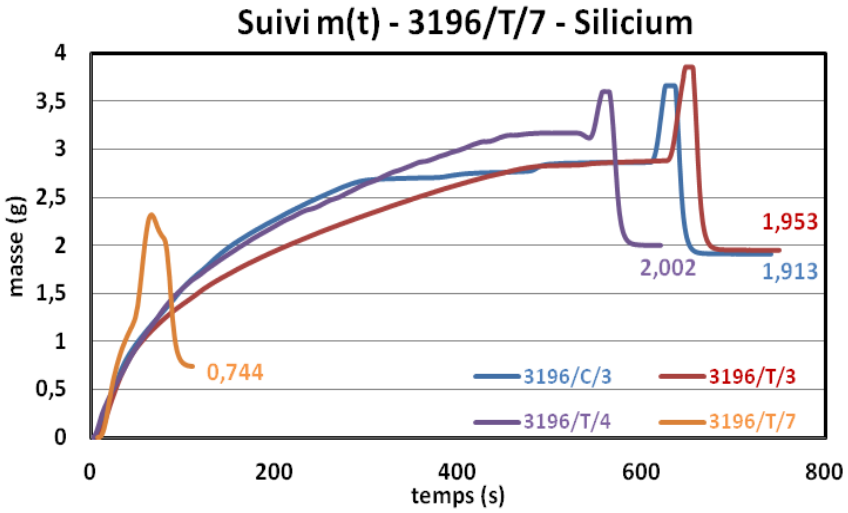


Figure 199. Courbe de prise de masse au cours de l'imprégnation partielle de l'échantillon 3196/T/7

Le Tableau 46 présente le rendement de l'opération de MI et la porosité finale obtenue sur l'échantillon 3196/T/7.

	V_p (cm^3)	m_{Si} (g)	V_{Si} (cm^3)	R(%)	ε(%)
3196/T/7	**0,962**	**0,733**	**0,291**	**30,2**	**19,3**

Tableau 46. Rendement et porosité finale de l'échantillon 3196/T/7 après l'opération de MI

L'observation de l'échantillon après essai permet de constater la présence d'un front de silicium à environ 6,5cm du bas de l'échantillon (cf. Figure 200).

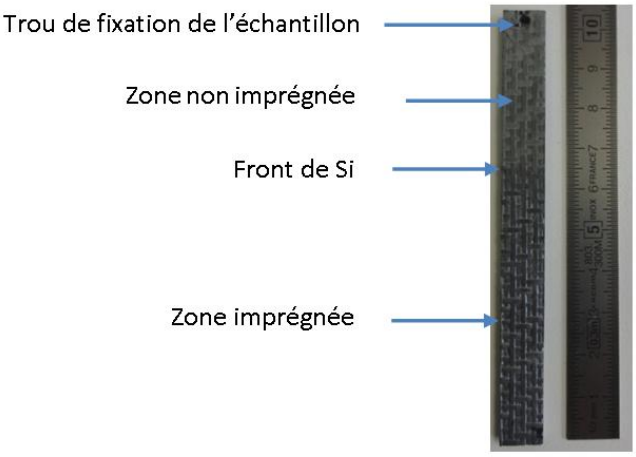


Figure 200. Echantillon 3196/T/7 après opération de MI

Des observations en tomographie X ont été effectuées sur l'échantillon dans la zone imprégnée et au niveau du front de silicium. Deux coupes longitudinales sont présentées sur la Figure 201.

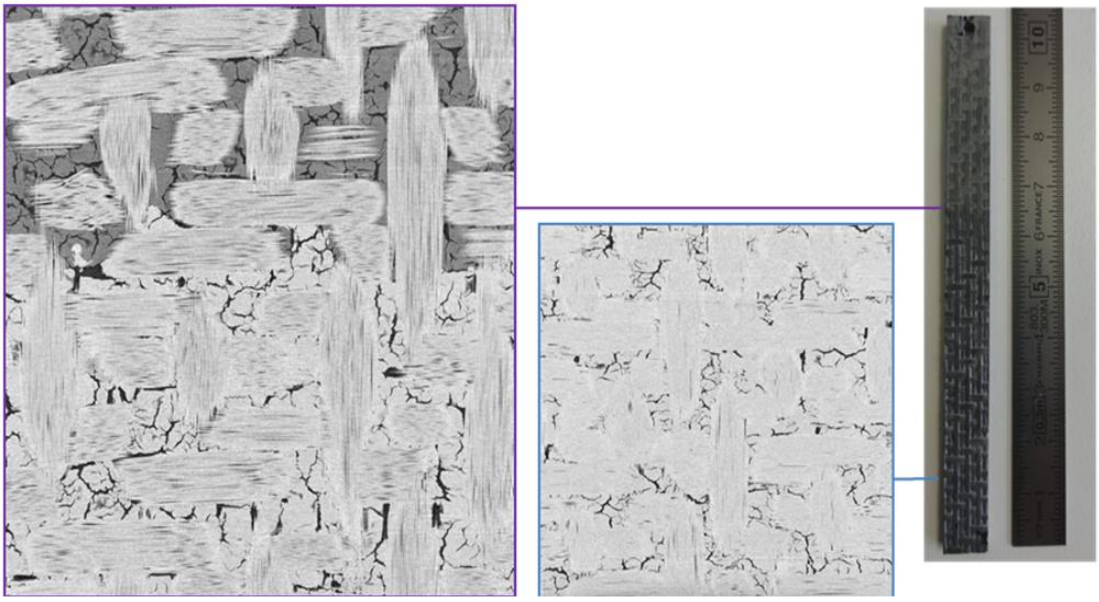


Figure 201. Coupes longitudinales de l'échantillon 3196/T/7 obtenues en tomographie X

L'analyse des clichés montre que la zone imprégnée correspond seulement à l'imprégnation des blocs de poudre de l'échantillon. Les fissures ne sont pas imprégnées par le silicium, et ceci, sur toute la hauteur où le silicium a déjà progressé. La Figure 201 permet ainsi d'éliminer le mécanisme n°1 d'une progression du silicium liquide suivant un front plan saturant.

Les Figure 202 et Figure 203 présentent respectivement deux coupes transversales réalisées de part et d'autre du front de Si liquide et des coupes longitudinales au niveau du front.

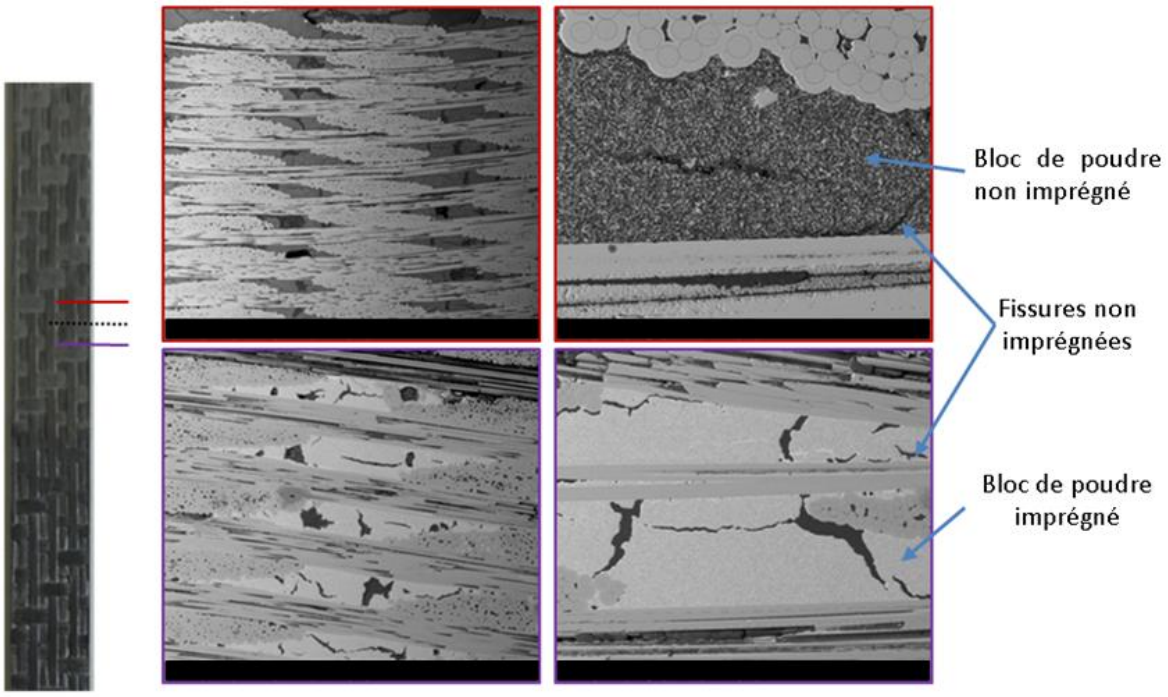


Figure 202. Clichés MEB de coupes transversales au-dessus et en dessous du front de Si

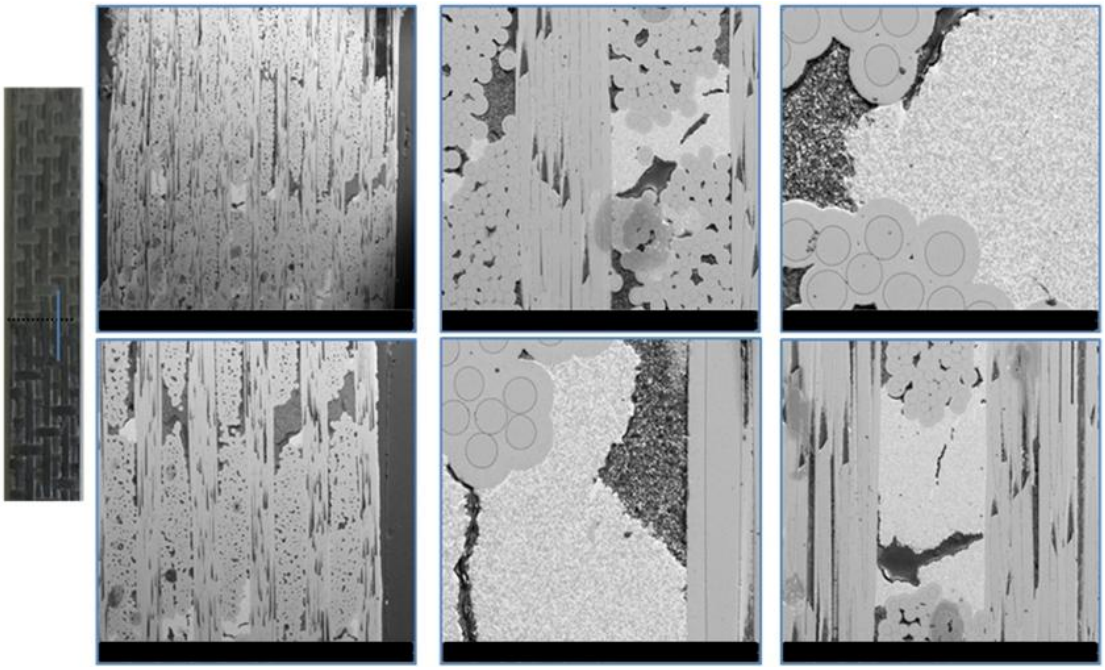


Figure 203. Clichés MEB d'une coupe longitudinale au niveau du front de Si

Les clichés présentés sur les Figure 202 et Figure 203 permettent de confirmer les premières observations constatées en tomographie X. Le front macroscopique situé à 6,5cm du bas correspond à la délimitation entre les blocs de poudre de SiC imprégnés et non-imprégnés. Dans la zone imprégnée, ces images permettent de constater que la majorité des fissures n'a pas été infiltrée par le silicium.

Le mécanisme de montée capillaire n°2 basé sur une progression rapide du silicium par les fissures pour alimenter les blocs de poudre induit la présence de silicium dans les fissures sur un front plus avancée (situé plus haut) que celui constaté au niveau de la matrice granulaire. La non-observation de ce phénomène sur les clichés laisse présager d'un mode de montée capillaire majoritairement basé sur une progression capillaire au sein des blocs de poudre. Ce dernier constat permet également d'envisager que le réseau de fissures présent dans cet échantillon n'est pas suffisamment interconnecté ou non débouchant sur le bas de l'échantillon pour favoriser un mécanisme de progression basé sur ces fissures.

La Figure 204 présente un cliché MEB au niveau du front d'avancée du Si liquide. Le remplissage des blocs de poudre par transfert du liquide des fissures vers ces blocs devrait montrer une zone homogène d'imprégnation de la poudre sur l'intégralité du pourtour de la fissure. Ce cliché laisse plus présager d'une montée capillaire au sein de la poudre avec un contournement de la fissure.

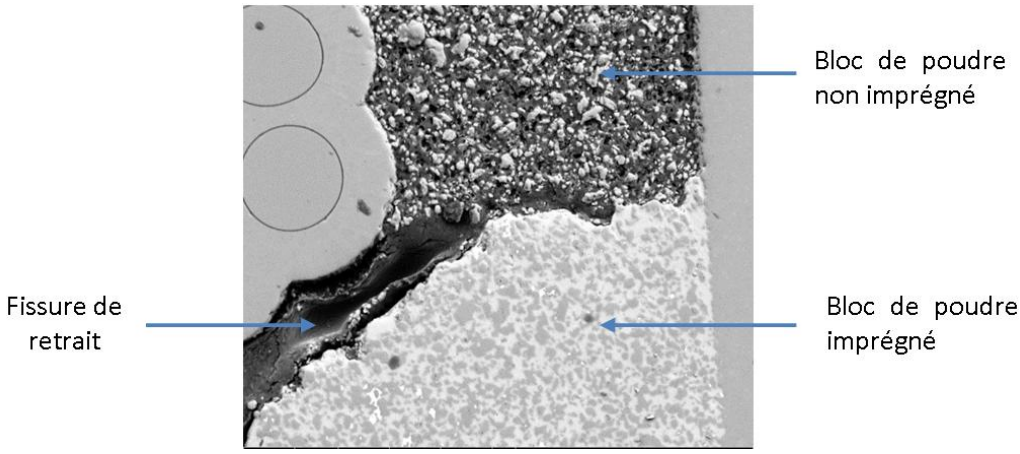


Figure 204. Imprégnation du Si liquide au niveau du front

Le contournement des fissures peut être expliqué par la différence de pressions capillaires régnant au sein des fissures et des pores inter-grains. La pression capillaire dans chacun des milieux poreux est calculée via la loi de Laplace :

$$P_C = \frac{4.\sigma_L.\cos\theta}{d_{pores}}$$

Le Tableau 47 présente la pression capillaire obtenue dans chacune des deux familles de pores.

	d_{pores} (nm)	P_c (MPa)
Fissures	10000	237,6
Pores inter-grains (après THT)	300	7921,0

Tableau 47. Pressions capillaires au sein d'une fissure moyenne et d'un pore inter-grains avec le Si liquide

La forte pression régnant au sein de la poudre joue un rôle très fort de succion capillaire du liquide et explique ainsi le contournement des fissures. La présence de fissures de taille réduite ou de bords de fissures imprégnées par le silicium liquide au sein du matériau pourrait être expliquée par la présence de zones très étroites où la pression capillaire est proche de celle rencontrée au niveau des pores inter-grains (cf. Figure 205).

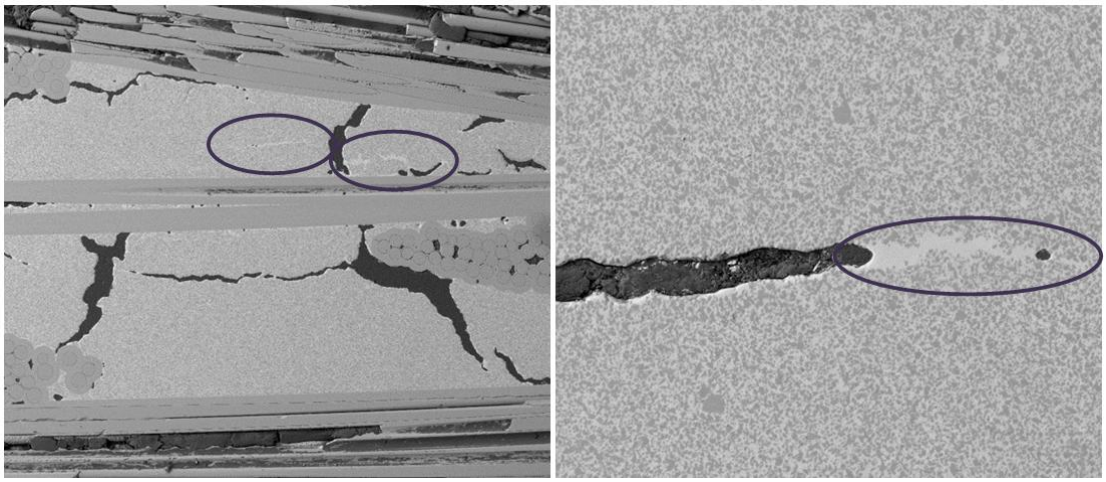


Figure 205. Présence de microfissures et de bords de fissure remplis par le silicium liquide

L'observation de bords de fissures remplies par le silicium pourrait aussi être expliquée par un second phénomène. L'expansion volumique du silicium lors de son refroidissement entraine un excès de silicium dans les blocs de poudre lors de la descente en température qui viendrait remplir les pores à proximité. Cette explication permettrait de comprendre la présence d'une fine couche de silicium à la surface des fissures non comblées (cf. Figure 206).

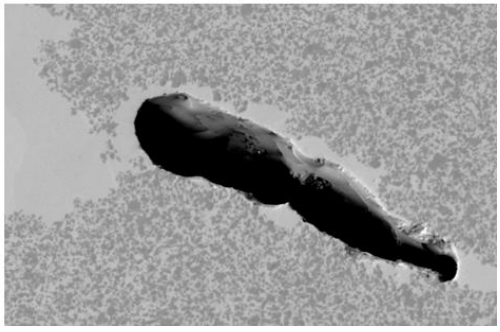


Figure 206. Observation d'une fine couche de silicium en bordure de fissure

Un calcul a été effectué afin de quantifier la répartition du volume poreux inter-fils de l'échantillon entre les pores inter-grains présents dans les blocs de poudre et le volume poreux représenté par les fissures (cf. Figure 207).

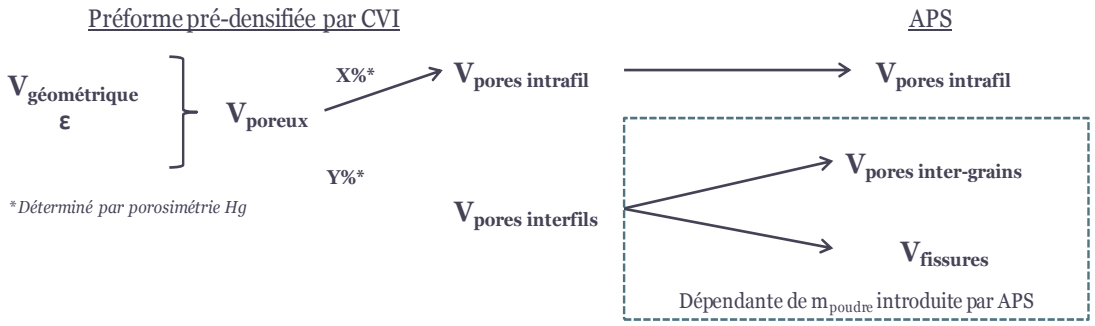


Figure 207. Répartition du volume poreux dans l'échantillon après APS

Comme évoqué au cours du chapitre III, l'opération d'APS n'a aucun impact sur la porosité intra-fil étant donné que les particules ne peuvent pas entrer au sein des fils. La répartition poreuse entre les pores inter-grains et les fissures est, quant à elle, dépendante de la masse de poudre introduite dans l'échantillon. En effet, plus la masse de poudre imprégnée est importante et plus le volume de pores présents entre les grains sera significatif devant le volume poreux représenté par les fissures.

Les blocs de poudre formés dans la matrice ont été assimilés au même empilement que celui obtenu sur compacts de poudre réalisés pour les travaux de cette thèse avec une compacité moyenne de 48%. Ainsi, à partir de la masse de poudre présente dans l'échantillon, il est possible de déduire le volume poreux inter-grains par la relation :

$$\frac{V_{pores\ inter-grains}}{V_{pores\ inter-grains}+V_{poudre}}=\frac{V_{pores\ inter-grains}}{V_{pores\ inter-grains}+m_{poudre}.d_{poudre}}=\varepsilon_{compact\ poudre}=0{,}52$$

Où $V_{pores\ inter-grains}$ est le volume poreux total présent dans les blocs de poudre, m_{poudre} et V_{poudre} sont respectivement la masse et le volume de poudre SiC introduits pendant l'APS, d_{poudre} est la densité vraie de la poudre et $\varepsilon_{compact}$ est la porosité d'un compact de poudre réalisé par APS.

Connaissant le volume poreux inter-fils total et le volume poreux inter-grains, il est ainsi possible de déduire le volume de pores associé aux fissures de retrait par la relation :

$$V_{fissures}=V_{poreux\ inter fils}-V_{pores\ inter-grains}$$

Les résultats obtenus pour l'échantillon 3196/C/5 sont regroupés dans le Tableau 48.

	$V_{poreux\ interfils}$ (cm^3)	$V_{pores\ inter-grains}$ (cm^3)	$V_{fissures}$ (cm^3)	$\%V_{fissures}$
3196/C/5	**0,646**	**0,419**	**0,227**	**35,1**

Tableau 48. Répartition de la porosité inter-fils dans l'échantillon 3196/C/5

Ce calcul indique que le volume de fissures représente environ 35% du volume poreux résiduel présent dans la matrice. Autrement dit, 65% du volume poreux inter-fils est constitué de pores présents dans les blocs de poudre SiC.

Ce calcul a été confronté expérimentalement à un résultat de porosimétrie Hg sur ce même échantillon. La distribution de taille de pores obtenue est présentée sur la Figure 208.

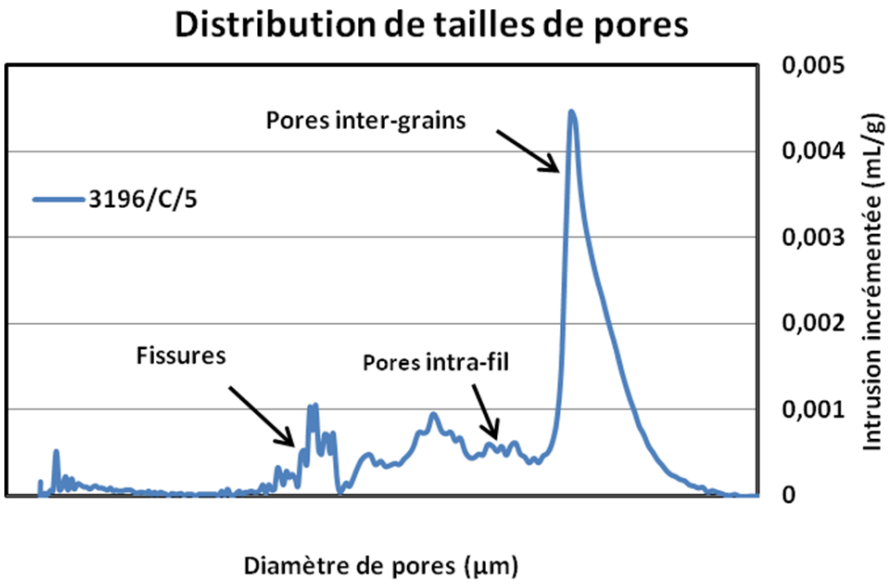


Figure 208. Distribution de tailles de pores de l'échantillon 3196/C/5

La proportion du volume poreux représenté par les fissures dans la matrice peut être calculée en faisant le rapport du volume de mercure introduit (aire sous la courbe) pour chaque famille de pores :

$$\%V_{fissures} = \left(\frac{(Volume\ Hg)_{fissures}}{(Volume\ Hg)_{fissures} + (Volume\ Hg)_{pores\ inter-grains}} \right) x100 \approx 18\%$$

Le résultat de porosimétrie Hg indique que le volume poreux associé aux fissures de la matrice est de 18%, soit pratiquement la moitié du résultat issu du calcul. Cet écart peut être expliqué par la présence de deux familles de fissures présentes au sein de l'échantillon :

- ✓ Une famille de fissures interconnectées et débouchantes sur une des faces de l'échantillon qui est envahie par le mercure à une pression P_1 (cf. Figure 209);

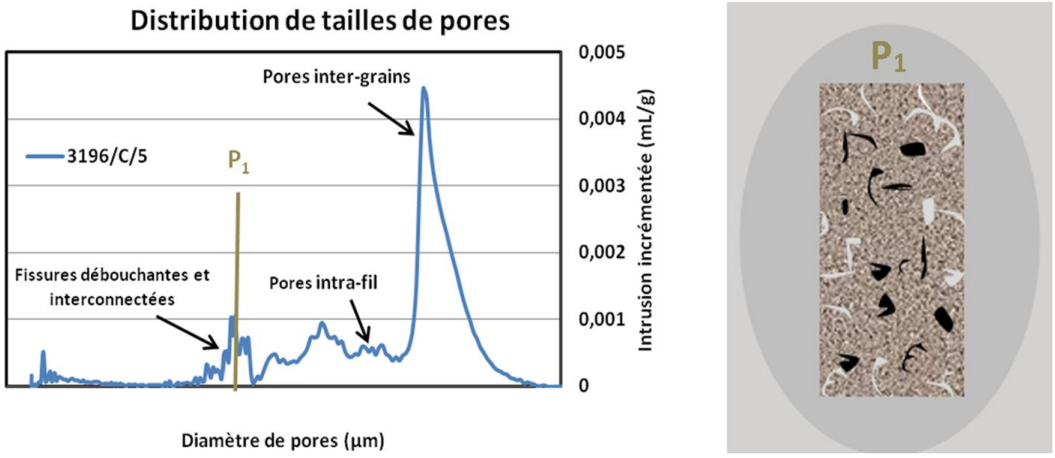


Figure 209. Imprégnation du réseau de fissures interconnectées et débouchantes à la pression P1

- ✓ Une famille de fissures isolées pour laquelle leur invasion passe par une alimentation au préalable des blocs de poudre à une pression de mercure P_2 (cf. Figure 210).

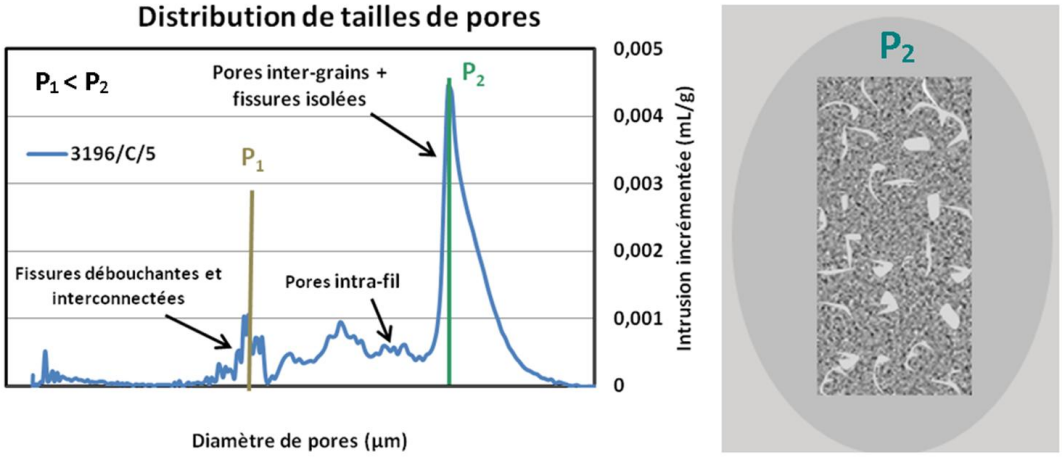


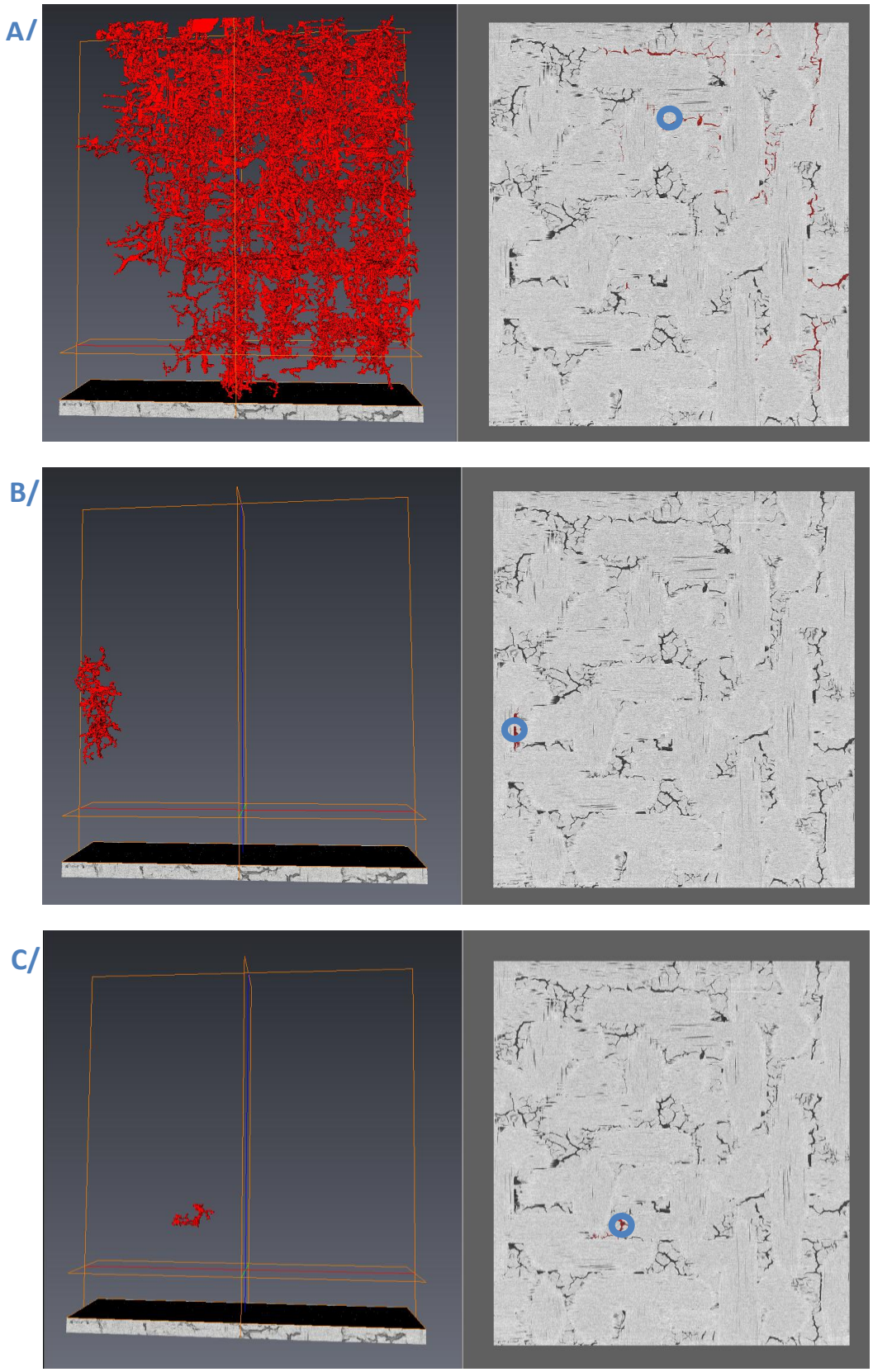
Figure 210. Imprégnation du réseau de fissures non connectées à la pression P_2

Cet essai permet de bien mettre en évidence l'existence d'une famille de fissures isolées (50% du volume total de fissures) qui ne peut pas contribuer à l'alimentation en liquide pendant la montée capillaire. Les 50% restants sont des réseaux de fissures interconnectés et débouchants sur une des faces du matériau au contact du silicium. L'hypothèse peut ainsi être faite que seule une très faible proportion de fissures de cette dernière famille débouche sur la face inférieure de la préforme et peut servir à l'alimentation de silicium.

Des analyses complémentaires de mesures tomographiques ont été effectuées à l'aide du logiciel AVIZO afin de tenter d'identifier les différentes familles de fissures au sein de l'échantillon 3196/T/7, dans une zone imprégnée par le silicium. Le traitement des images a été effectué sur un élément de volume défini par une hauteur de 1cm et par une section égale à celle de l'échantillon. Le protocole utilisé pour ces essais est décrit par les étapes suivantes :

- ✓ Détermination du domaine de niveaux de gris correspondant aux fissures du matériau ;
- ✓ Positionnement d'un germe, équivalent à un pixel, au sein d'une fissure ;
- ✓ Croissance du germe dans les trois directions de l'espace. Cette croissance est contrainte par une progression via les pixels entrant dans le domaine de niveau de gris sélectionné précédemment.

Ce travail permet d'évaluer l'interconnexion de ces fissures à partir de la sélection d'une fissure initiale. La Figure 211 présente trois exemples de croissance de germe à partir de trois fissures initiales présentes dans le matériau.



Localisation de la fissure initiale sélectionnée

Figure 211. Interconnexion des fissures au sein d'un élément de volume de l'échantillon 3196/T/7

La Figure 211 met bien en évidence les différents cas pouvant être observés au sein d'un même échantillon avec la coexistence de réseaux de fissures très interconnectés (cf. Figure 211, A/) et de fissures relativement isolées du reste de la porosité résiduelle (cf. Figure 211, B/ et C/).

Un deuxième essai d'imprégnation partielle a été réalisé sur l'échantillon 3196/T/6. Les conditions expérimentales utilisées sont présentées dans le Tableau 49.

Echantillon	Durée de MI (secondes)	Vide (mbar)	Température (°C)
3196/T/6	**230**	**$5{,}0.10^{-2}$**	**1489**

Tableau 49. Conditions expérimentales de l'essai d'imprégnation partielle sur l'échantillon 3196/T/6

La courbe de prise de masse obtenue est présentée sur la Figure 212. Les courbes obtenues sur les imprégnations complètes ont également été ajoutées sur cette figure.

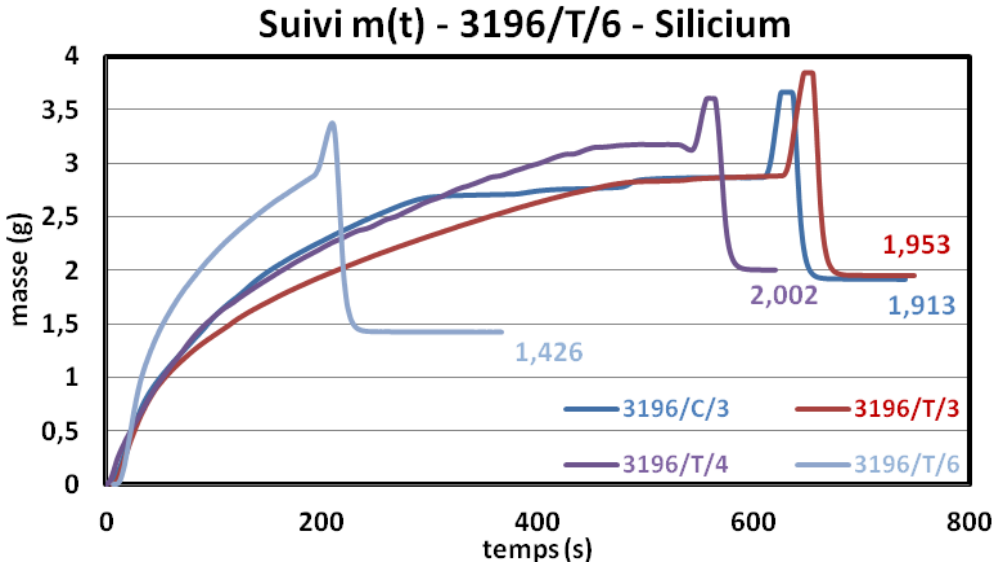


Figure 212. Courbe de prise de masse m(t) de l'échantillon 3196/T/6 au cours de la MI

Une cinétique de prise de masse plus importante a pu être constatée sur cet échantillon due à un poids de ménisque plus conséquent ($m_{ménisque}$≈1,4g contre 950mg pour les autres échantillons). Le rendement et la porosité finale de l'échantillon sont présentés dans le Tableau 50.

	V_p (cm^3)	m_{Si} (g)	V_{Si} (cm^3)	R(%)	ε(%)
3196/T/6	**1,034**	**1,423**	**0,611**	**59**	**12,0**

Tableau 50. Rendement et porosité finale de l'échantillon 3196/T/6 après l'opération de MI

L'observation de l'échantillon après essai permet d'identifier un front de silicium à 9,5cm du bas de l'échantillon.

Cet essai a donc permis une progression du silicium sur une hauteur d'environ 9,5cm en 230s, soit une vitesse de montée capillaire macroscopique d'environ 2,5cm/min. L'essai mené sur compact de poudre SiC MT59 présentait un front à environ 8,8cm en 200s soit une cinétique

d'environ 2,6cm/min (cf. Figure 174). Les valeurs de cinétiques sensiblement équivalentes sur ces deux échantillons permettent ainsi de conforter l'idée que la progression du front de silicium est bien contrôlée par les pores présents entre les grains de SiC MT59.

Ce front constaté sur l'échantillon 3196/T/6 a également été observé en tomographie X (cf. Figure 213).

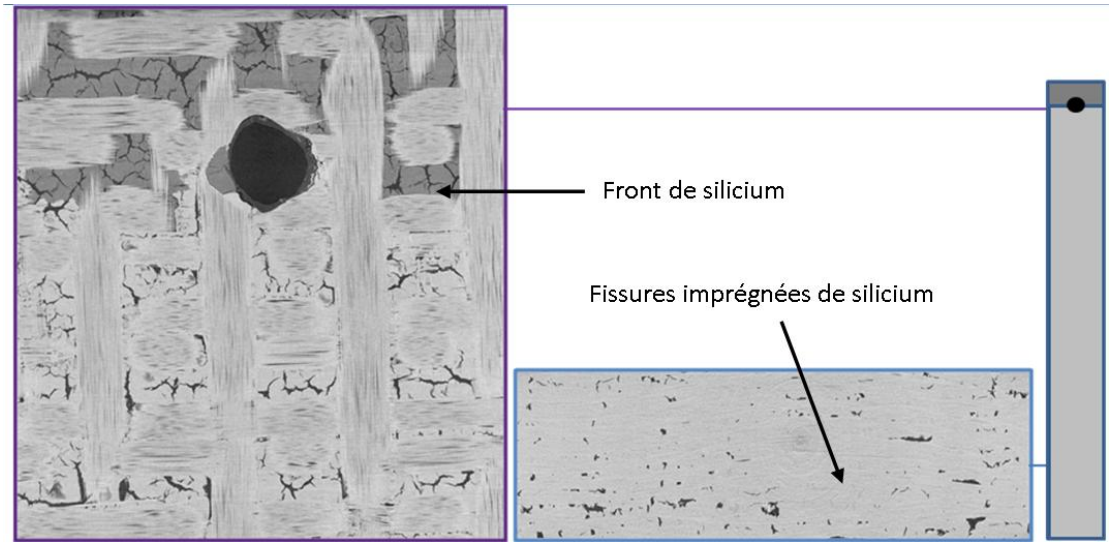


Figure 213. Analyses en tomographie X sur l'échantillon 3196/T/6 après essai de MI

Les clichés en tomographie X permettent de confirmer les observations réalisées sur l'échantillon 3196/T/7. Du silicium est présent au sein des blocs de poudre jusqu'au front et les fissures situées sous ce dernier ne sont pas imprégnées de liquide. Une différence peut tout de même être mise en évidence sur l'échantillon 3196/T/6 avec la présence de fissures imprégnées de silicium à cœur de préforme. Des analyses complémentaires en tomographie X ont permis de mettre en évidence un réseau de fissures imprégnées par le silicium liquide sur 7cm de hauteur (cf. Figure 214).

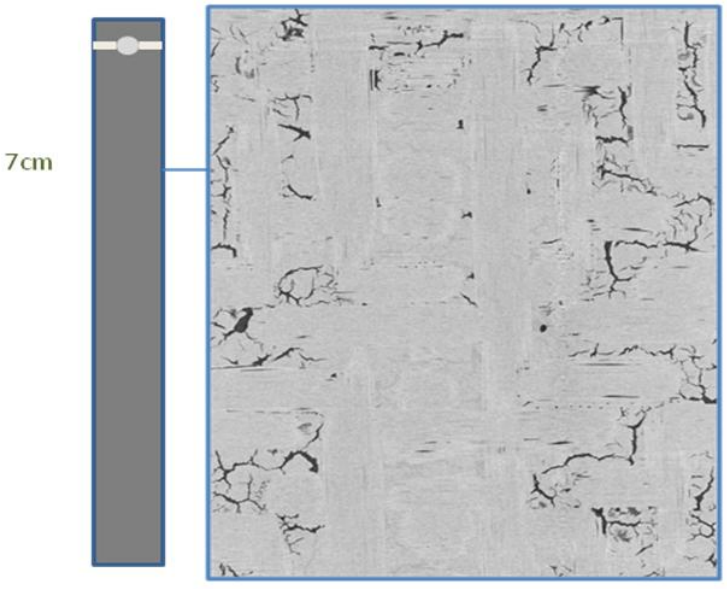


Figure 214. Réseau de fissures imprégnées par le Si liquide

Une reconstruction 3D de la zone, réalisée à l'aide du logiciel Avizo, a permis de mettre en évidence le réseau de fissures non imprégnées (en rouge sur la Figure 215) à 7cm du bas de la préforme.

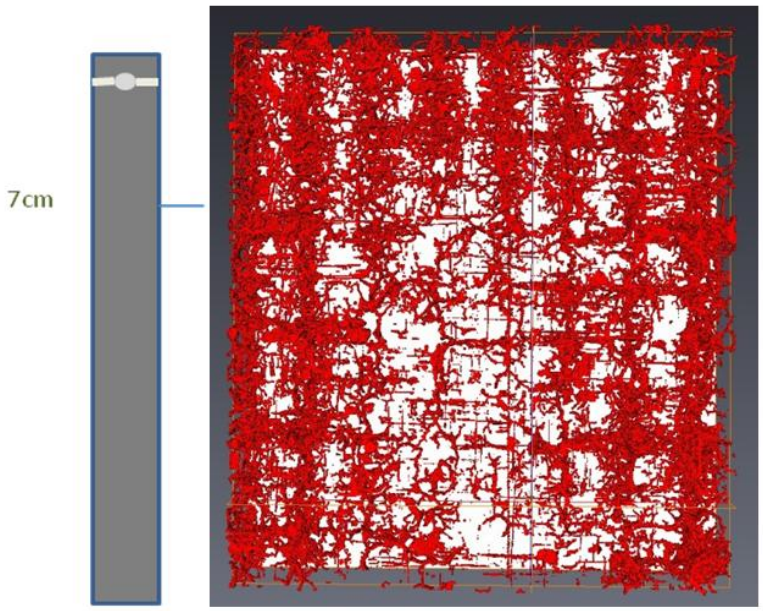


Figure 215. Réseau de fissures non imprégnées par le silicium liquide

L'observation faite sur les deux figures précédentes permet d'envisager pour cet échantillon un mécanisme de montée capillaire aux temps courts via deux actions :

- ✓ Un phénomène prépondérant de montée capillaire du liquide au sein des blocs de poudre SiC (cf. Figure 216);

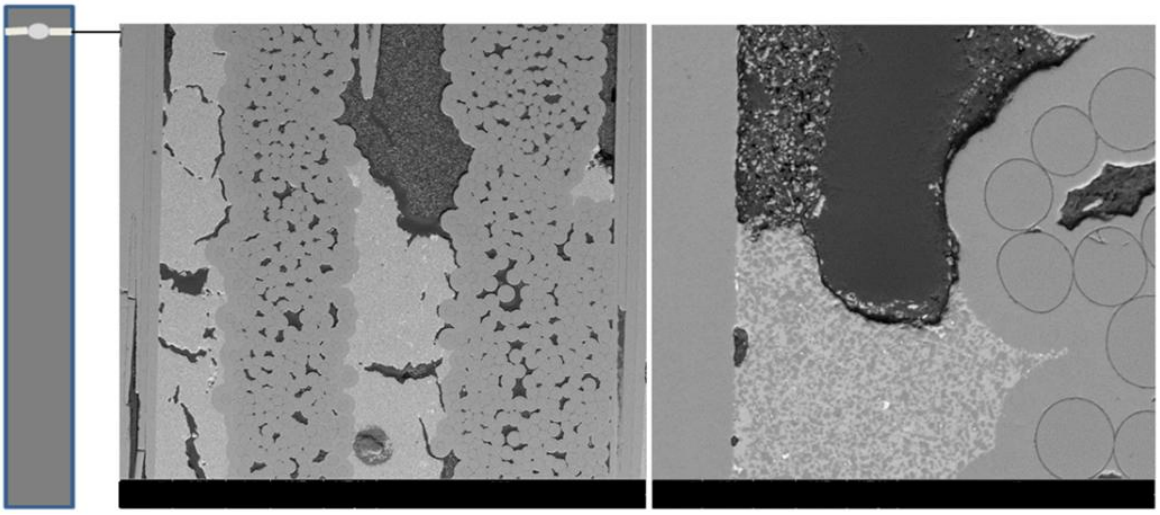


Figure 216. Montée capillaire au sein des blocs de poudre au niveau du front

- ✓ Une seconde alimentation des blocs de poudre par apport de silicium par le réseau de fissures interconnectées et débouchant sur le bas de l'échantillon (cf. Figure 217).

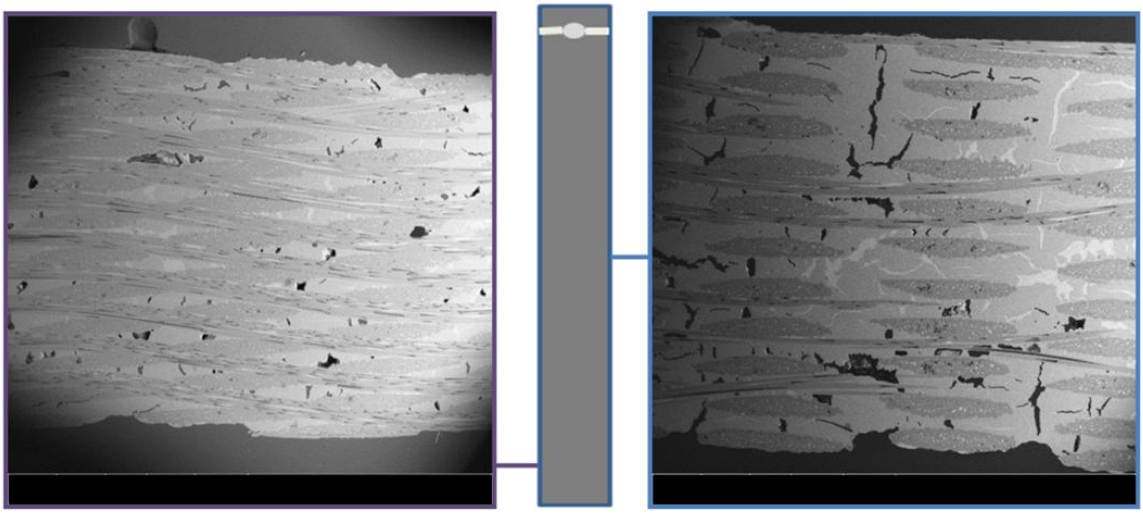


Figure 217. Montée capillaire par le réseau de fissures interconnectées

L'observation de silicium au niveau des fissures contribuant à l'alimentation du liquide permet également de conclure qu'une majorité de ces dernières n'a pas de rôle dans le mécanisme de montée capillaire (ensemble des fissures non imprégnées). Par conséquent, l'imprégnation de l'échantillon 3196/T/7 étudiée précédemment, où peu de silicium a pu être observé au niveau des fissures a été pratiquement exclusivement imprégné par une progression du liquide au sein de la poudre.

Un troisième essai d'imprégnation partielle a été réalisé sur l'échantillon 3196/C/4. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le Tableau 51.

Echantillon	Durée de MI (secondes)	Vide (mbar)	Température (°C)
3196/C/4	300	$7{,}5.10^{-2}$	1457

Tableau 51. Conditions expérimentales de l'essai d'imprégnation partielle sur l'échantillon 3196/C/4

La courbe de prise de masse obtenue sur l'échantillon 3196/C/4 est présentée sur la Figure 218.

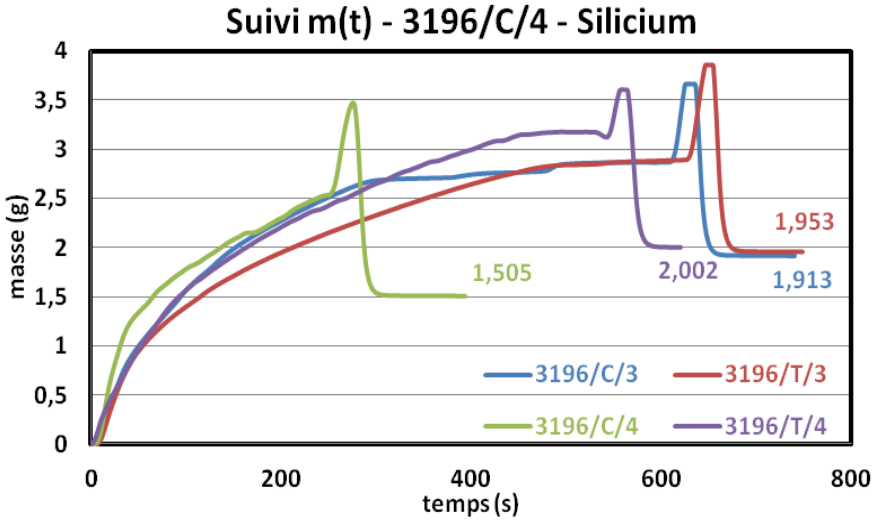


Figure 218. Courbe de prise de masse m(t) de l'échantillon 3196/C/4 au cours de la MI

Le rendement et la porosité finale de l'échantillon sont présentés dans le Tableau 52.

	V_p (cm^3)	m_{Si} (g)	V_{Si} (cm^3)	R(%)	ε(%)
3196/C/4	**0,973**	**1,367**	**0,587**	**60,3**	**11,1**

Tableau 52. Rendement et porosité finale de l'échantillon 3196/C/4 après l'opération de MI

Cet essai de 300s a permis d'imprégner les blocs de poudre SiC sur toute la hauteur de l'échantillon (cf. Figure 219).

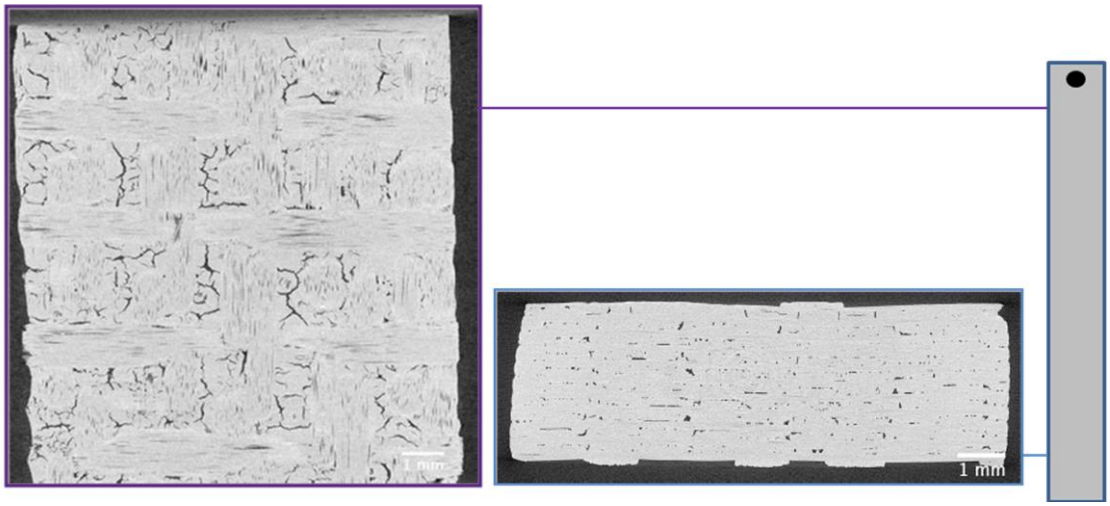


Figure 219. Analyses en tomographie X sur l'échantillon 3196/C/4 après essai de MI

L'imprégnation complète des blocs de poudre entraine, dans un second temps, le comblement des fissures de retrait. La Figure 220 présente des clichés MEB de coupes transversales réalisées sur l'échantillon.

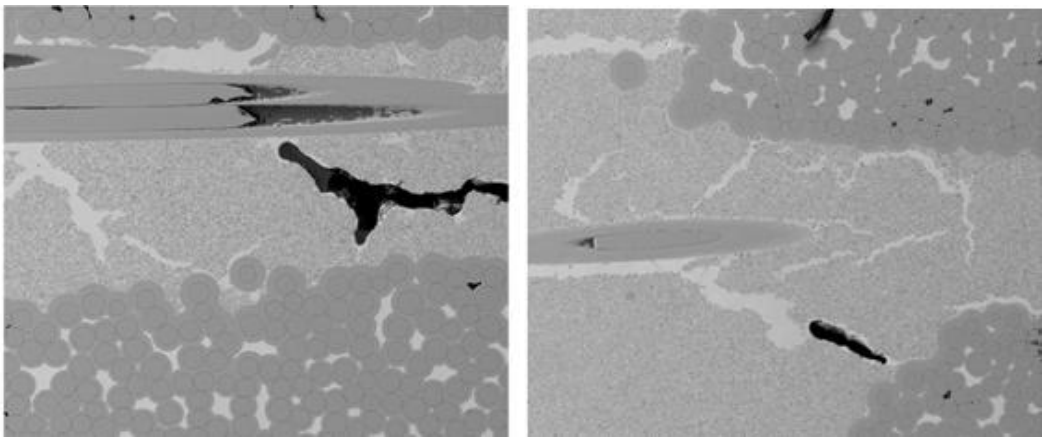


Figure 220. Clichés MEB de l'échantillon 3196/C/4 montrant l'imprégnation des fissures

Le remplissage des fissures étant conditionné par l'approvisionnement du liquide par une porosité très fine (porosité inter-grains) et donc par un volume de liquide fragmenté, les fissures interconnectées ou représentant un faible volume seront ainsi complètement imprégnées en premier. Les grosses fissures isolées ou les macroporosités résiduelles seront quant à elles imprégnées par le silicium liquide à la fin de cette étape.

Des observations complémentaires ont été faites sur cet échantillon afin de constater la progression du silicium liquide au sein des fils longitudinaux. Les Figure 221, Figure 222 et Figure 223 montrent des coupes transversales réalisées en bas, milieu et haut d'échantillon.

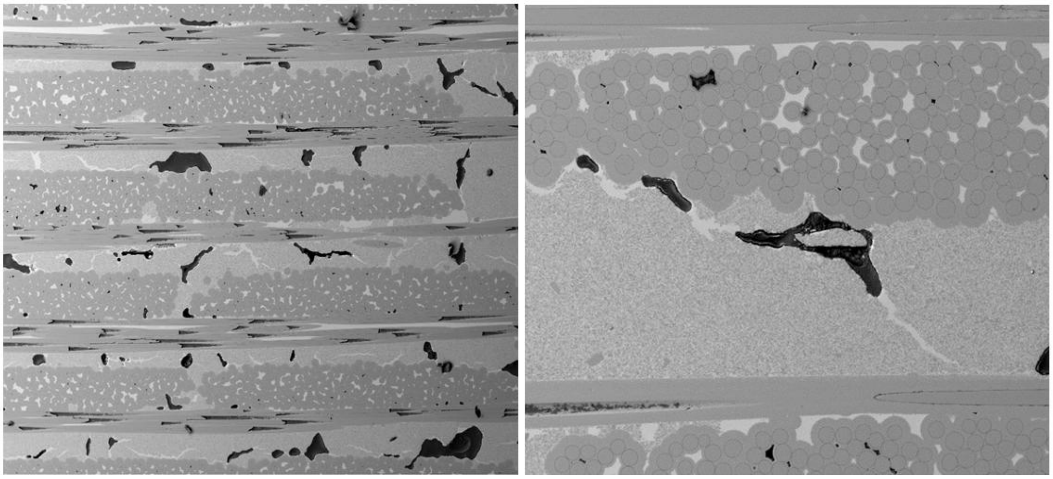


Figure 221. Imprégnation du silicium dans les fils en bas d'échantillon (1cm du bas)

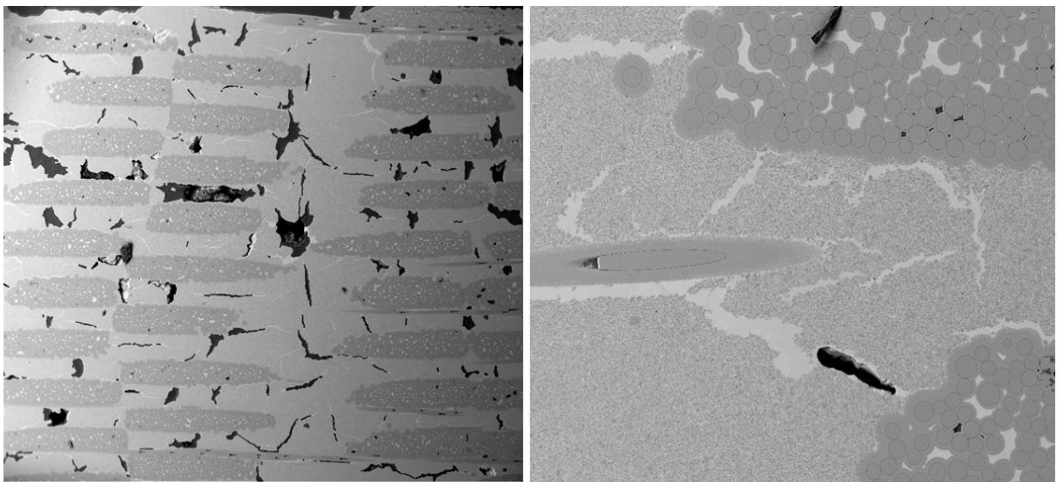


Figure 222. Imprégnation du silicium dans les fils en milieu d'échantillon (5cm du bas)

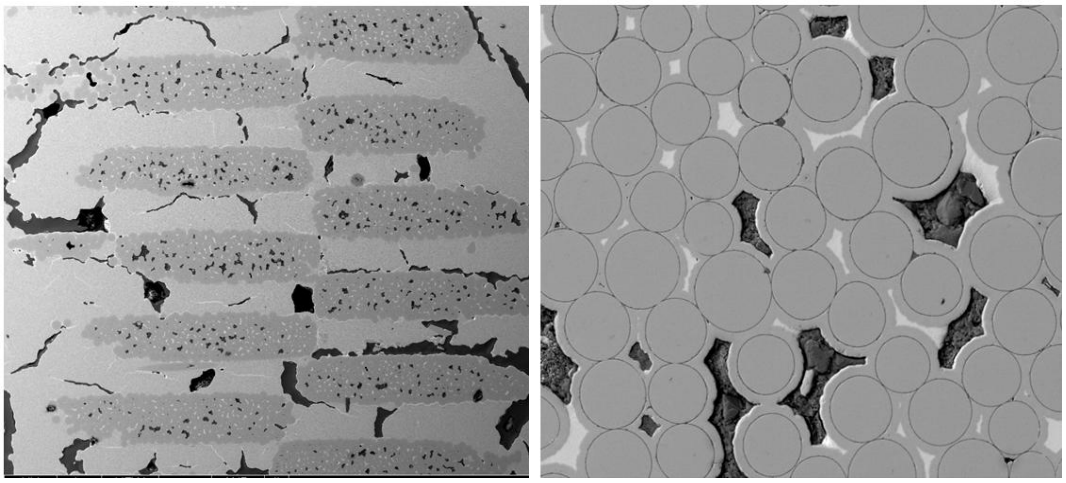


Figure 223. Imprégnation du silicium dans les fils en haut d'échantillon (9cm du bas)

Les figures précédentes montrent une bonne imprégnation des fils jusqu'au milieu de l'échantillon. La présence de silicium au sein des fils en haut d'échantillon est en revanche partielle. La montée capillaire des fils (et notamment le comblement des fils transversaux perpendiculaires au sens d'imprégnation) parait correspondre à l'étape limitante de l'imprégnation complète de la préforme. Cette cinétique de progression du liquide réduite pourrait être expliquée par la présence des couches CVI qui obstruent partiellement l'accès à certaine porosité.

Un dernier essai d'imprégnation partielle a été réalisé sur l'échantillon 3196/C/6. Les conditions expérimentales utilisées sont présentées dans le Tableau 53.

Echantillon	Durée de MI (secondes)	Vide (mbar)	Température (°C)
3196/C/6	**400**	**$4{,}5.10^{-2}$**	**1498**

Tableau 53. Conditions expérimentales de l'essai imprégnation partielle de l'échantillon 3196/C/6

La courbe de prise de masse obtenue pour cet échantillon est présentée sur la Figure 224.

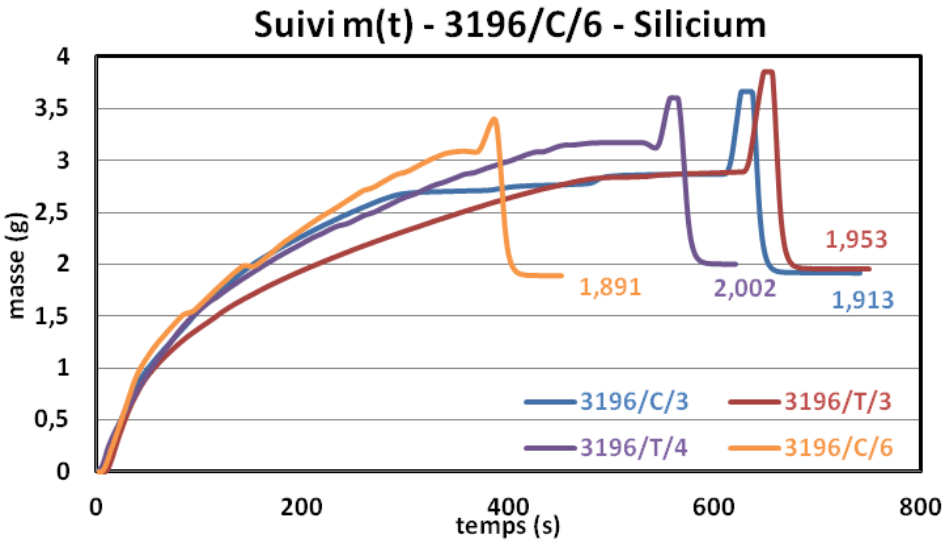


Figure 224. Courbe de prise de masse m(t) de l'échantillon 3196/C/6 au cours de la MI

Le rendement et la porosité finale de l'échantillon sont présentés dans le Tableau 54.

	V_p (cm^3)	m_{Si} (g)	V_{Si} (cm^3)	R(%)	ε(%)
3196/C/6	**0,890**	**1,8391**	**0,790**	**88,8**	**2,9**

Tableau 54. Rendement et porosité finale de l'échantillon 3196/C/6 après l'opération de MI

La stabilisation de la courbe de prise de masse en fin d'essai et la porosité finale obtenue confirment l'imprégnation quasi-totale de cet échantillon par le silicium. Les analyses en tomographie X confirment le remplissage complet des pores inter-grains et des fissures (cf. Figure 225).

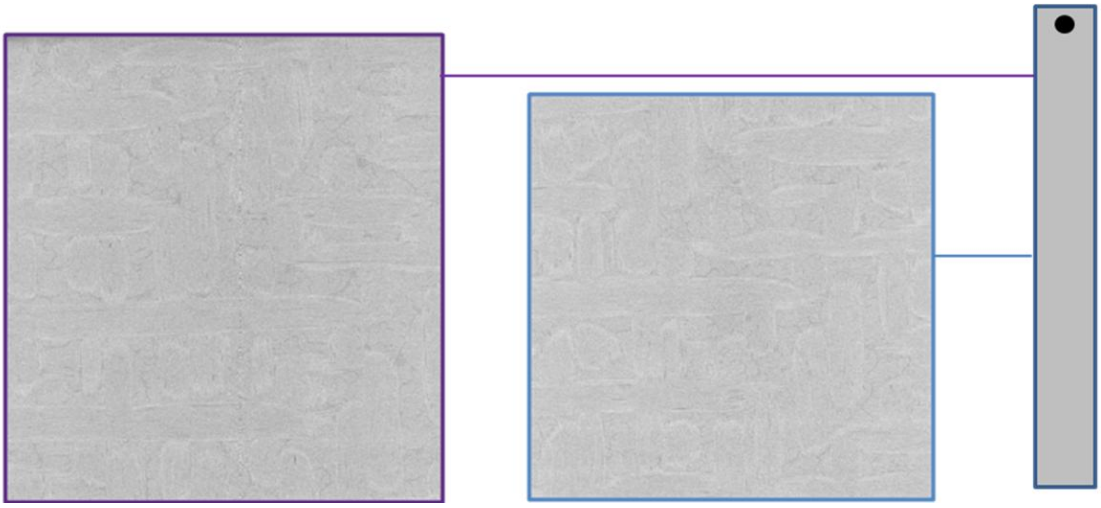


Figure 225. Analyses en tomographie X sur l'échantillon 3196/C/6 après essai de MI

A l'aide d'une reconstruction 3D réalisée grâce au logiciel AVIZO, la porosité résiduelle a pu être identifiée dans les parties haute et basse de l'échantillon. Ces observations sont présentées sur la Figure 226.

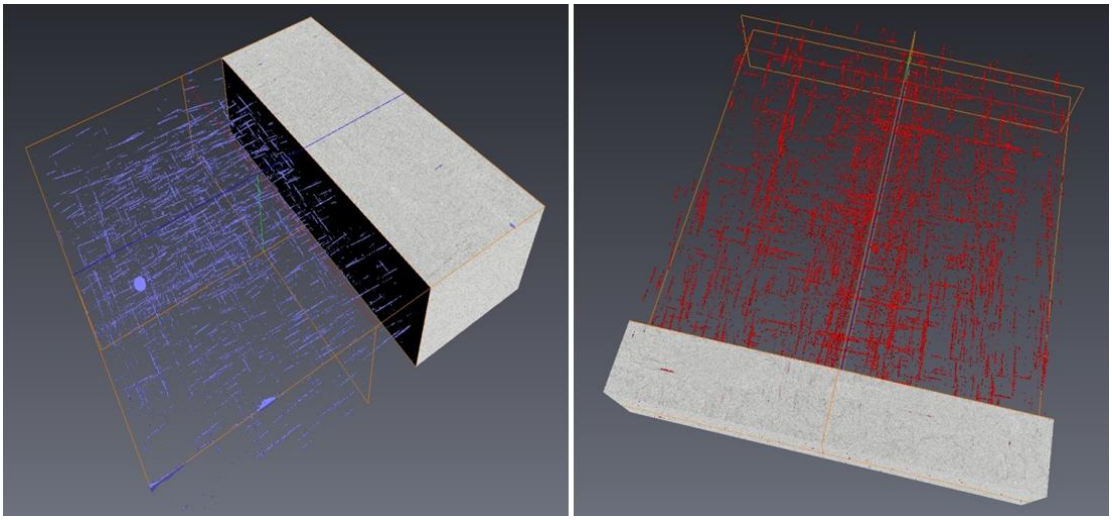


Figure 226. Porosité résiduelle en bas (à gauche) et en haut (à droite) de l'échantillon 3196/C/6 après MI

La Figure 226 permet de mettre en évidence que la porosité résiduelle de l'échantillon 3196/C/6 est une porosité localisée au sein des fils, confirmant ainsi la nécessité d'un temps d'essai plus long pour combler ces pores. Une macroporosité non comblée a également été constatée sur le bas d'échantillon.

L'essai mené sur l'échantillon 3196/C/6 clôt l'étude sur les mécanismes de montée capillaire du silicium liquide au sein des préformes stade APS. Les différentes imprégnations partielles ont permis de mettre en évidence un scénario de montée capillaire pouvant être décrits en quatre grandes étapes :

- ✓ Aux temps très courts, le début de l'imprégnation de la matrice granulaire et des porosités intra-fil. Une progression de liquide peut également être observée au sein de réseaux de fissures si ceux-ci sont interconnectés et débouchants sur la face alimentée en liquide;

- ✓ Aux temps courts, la progression du liquide dans la porosité intra-fil et au sein des pores inter-grains de la matrice jusqu'à la hauteur totale de l'échantillon. D'après la cinétique de progression du silicium dans la matrice granulaire calculée à partir de l'essai sur l'échantillon 3196/T/6 (environ 2,5cm/min), un temps d'environ 4min peut ainsi être déduit pour obtenir une saturation de la matrice granulaire par le silicium pour une préforme stade APS de 10cm de hauteur.

- ✓ Après saturation de la matrice granulaire, un comblement des fissures de retrait et des macro-pores est alors observé. L'alimentation en liquide étant contrôlée par les pores inter-grains, les temps nécessaires à l'invasion de ces porosités sont essentiellement conditionnés par leurs tailles et donc le volume de silicium nécessaire au remplissage total de ces pores ;

- ✓ La fin de l'essai est marquée par le comblement des porosités intra-fil présentant une accessibilité limitée liée à la présence de la couche de SiC élaborée par CVI. Une porosité résiduelle inférieure à $5\%_{vol.}$ est obtenue après imprégnation traduisant la présence de pores intra-fils fermés au sein de la préforme.

IV Conclusion

Les travaux présentés au cours du chapitre avaient pour objectif d'étudier les phénomènes de montée capillaire du silicium liquide au sein des trois matériaux d'étude. Cette étude a consisté, d'une part, à effectuer une caractérisation post-mortem des échantillons imprégnés afin d'évaluer les taux de comblement du procédé MI et de localiser d'éventuelles porosités résiduelles et, d'autre part, de déterminer le diamètre effectif des matériaux à travers les cinétiques de prises de masse mesurées.

Les premiers essais effectués au sein de préformes stade CVI ont permis de vérifier l'hypothèse émise au cours du chapitre 3 d'une cinétique de prise de masse de silicium très rapide pour ce type d'échantillon, avec un temps d'imprégnation prévu inférieur à une minute pour une préforme de 10cm de haut. Les courbes expérimentales obtenues ont permis d'affiner ce temps à environ 30s. Les taux de porosités résiduelles sur chacun des échantillons sont inférieurs à $5\%_{vol}$, avec la présence de quelques pores résiduels au sein des fils.

Un essai complémentaire a été effectué au sein d'un compact de poudre SiC permettant une imprégnation quasi-totale de l'échantillon avec l'arrêt du front de silicium à 3mm de la hauteur totale du matériau. Une saturation complète en silicium a été obtenue en-dessous de ce front. Le traitement des cinétiques de prise de masse ont permis de d'identifier un léger écart entre les diamètres effectifs déterminés via les solvants modèles et ceux issus de l'essai d'imprégnation du silicium liquide. Ce constat pourrait être expliqué par l'existence d'un processus réactif entre le silicium et le SiC. En effet, les observations et caractérisations effectuées au MEB et par DRX ont permis d'identifier une évolution de la taille et de la morphologie des grains de SiC qui pourrait

mener à une évolution de l'architecture poreuse du matériau au cours de la montée capillaire. Ces interactions sont motivées par la minimisation de l'énergie de surface entrainant des processus de mûrissement d'Ostwald et de coalescence de particules.

Enfin, la dernière partie des travaux a consisté en l'imprégnation par capillarité du silicium liquide au sein de préforme stade APS. Les premiers essais ont permis d'identifier les premiers paramètres caractéristiques avec une saturation des échantillons intervenant pour des temps d'imprégnation d'environ 10min et menant à des porosités résiduelles inférieures à $5\%_{vol}$. L'analyse des cinétiques de perte de masse a permis d'observer un écart entre les diamètres effectifs issus des essais avec l'hexadécane et ceux menés avec le silicium. Ce constat, s'explique par l'évolution de la matrice granulaire au cours de l'ascension du silicium.

Des essais d'imprégnations partielles ont permis d'identifier le scénario de remplissage de ces préformes stade APS. Un front de silicium progresse au sein du matériau par la porosité inter-grains, où la force motrice capillaire est la plus importante. Le comblement des fissures de retrait et des macropores s'opère dans un second temps après saturation de la matrice granulaire. Ce mécanisme permet alors d'expliquer la présence de pores résiduels dans la matrice dans le cas où l'imprégnation est effectuée sous Argon avec l'emprisonnement de gaz au sein des fissures ne pouvant plus être évacué dès lors que la porosité inter-grain située en périphérie du pore est saturée en silicium. Le remplissage de la porosité intra-fil constitue le « fil rouge » de l'opération avec une imprégnation très rapide de certaines porosités accessibles et relativement rectilignes jusqu'à des temps supérieurs à ceux nécessaires au remplissage des macroporosités pour les pores dont l'accès est limitée par les couches de SiC présentes autour des fibres.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était d'étudier les mécanismes de montée capillaire du silicium liquide au sein d'une préforme fibreuse en SiC densifiée par une poudre de SiC. Une première partie de la thèse, consacrée à une étude bibliographique (chapitre I), a permis d'identifier les différents dispositifs expérimentaux utilisés afin d'étudier les phénomènes de montée capillaire, *via* l'utilisation de fluides modèles ou à haute température par le silicium. Cet état de l'art a également permis d'appréhender les différentes lois fondamentales utilisées pour le traitement des phénomènes d'ascension capillaire.

Afin de mieux cerner les phénomènes complexes d'écoulement de liquide au sein de la préforme chargée en poudre, deux études préliminaires ont été menées sur matériaux modèles avec d'une part, une étude menée sur préforme fibreuse et, d'autre part, une étude sur compact de poudre de SiC. Une même méthodologie, décrit au cours du chapitre II, a été développée pour ces trois matériaux d'étude avec une première phase de travail visant à la caractérisation fine de leur porosité et une seconde phase consistant en leur imprégnation par le silicium liquide.

Les travaux présentés au cours du chapitre III ont permis d'obtenir une description de l'évolution du réseau poral du matériau au cours des différentes opérations du procédé Slurry Cast MI.

La première opération de comblement du composite par APS permet de réduire la porosité globale du matériau d'environ 30%vol avec une fragmentation de la macroporosité présente initialement entre les fils de la texture fibreuse. La présence d'une épaisse couche de SiC déposée par CVI autour des fibres ne permet cependant pas d'obtenir le remplissage des pores intrafil par ce procédé. L'opération d'APS entraine l'apparition de deux familles de porosité au sein de la matrice du matériau. La première, définie par des tailles de pores très fines, est caractéristique de l'empilement des particules de SiC de tailles submicroniques. La seconde est générée par le retrait de la matrice granulaire lors de l'étape de séchage visant à éliminer l'eau résiduelle présente au sein du matériau.

Le traitement haute température de consolidation (THT), effectué en amont de l'imprégnation du silicium, a également été étudié au cours de ces travaux. Ces derniers ont permis d'identifier une évolution de la matrice granulaire au cours de ce cycle thermique. Des observations au microscope électronique à transmission ont montré un réarrangement des grains de SiC par diffusion en phase solide en surface de particules ou par mécanisme d'évaporation et condensation. Ce réarrangement, motivé par la minimisation de l'énergie de surface, a permis la création de pontages entre grains pouvant être associés à un phénomène de début de frittage. Ce dernier se traduit à l'échelle du réseau poral par un élargissement des tailles de pores représentatives de l'empilement des grains et, par conséquent, par une réduction de la surface totale développée des pores au sein du matériau.

En complément des travaux de caractérisation de la porosité, des essais d'imprégnation via deux fluides modèles totalement mouillants, l'hexadécane et le dodécane, ont été menés sur les trois matériaux d'étude. Le dispositif expérimental utilisé pour ces tests a été mis en place au cours de la thèse et permet d'effectuer un suivi de la prise de masse et de la hauteur du front de liquide en fonction du temps. Le traitement des cinétiques d'imprégnation, à l'aide des équations de Washburn, a permis de déterminer des valeurs de diamètres effectifs, d_{eff}, pour chacun des matériaux poreux pour lesquels l'architecture poreuse est assimilée à un réseau de tubes parallèles et cylindriques de diamètres d_{eff}. Le faible écart de valeurs de d_{eff} constaté lors des imprégnations sur compacts de

poudre et sur préformes densifiées par APS a permis d'envisager un premier mécanisme d'ascension capillaire du liquide *via* un premier front de progression par la matrice granulaire où la succion capillaire est la plus importante. Cette hypothèse a été confirmée par la réalisation d'essais *in-situ* sous MEB d'imprégnation d'hexadécane au sein de préformes chargées en poudre. Ces derniers ont permis d'observer un ordre de remplissage des différentes porosités présentes au sein du matériau avec un premier temps menant à la saturation de la porosité inter-grains et un second temps où le comblement des fissures de retrait et des macropores présents dans la matrice a lieu. Le remplissage de la porosité au sein des fils s'étend quant à lui sur toute la durée de l'essai avec une imprégnation très rapide de canaux peu tortueux et une cinétique plus lente pour les pores fortement obstrués par la présence des couches de SiC déposées par CVI. Sur la base des grandeurs physiques du silicium liquide issues de l'étude bibliographique et des valeurs de d_{eff} associées à chaque matériau, des courbes prévisionnelles de montée capillaire ont pu être établies pour ce liquide.

Le chapitre IV a présenté les travaux d'imprégnation du silicium liquide sur les trois matériaux d'étude. Ces essais ont nécessité la mise en place, au cours de la thèse, d'un four instrumenté permettant le suivi *in-situ* de la prise de masse en silicium. L'ensemble des opérations de MI a permis de confirmer l'efficacité de ce procédé de densification avec des porosités résiduelles inférieures à 5%vol pour des temps de procédé inférieurs à 10minutes. Le traitement des courbes a permis de déterminer des valeurs de d_{eff} pour chacun des matériaux. Ces dernières ont été comparées à celles acquises lors des imprégnations par les fluides modèles. Un écart significatif a été observé avec l'obtention de valeurs de diamètres sensiblement plus importantes au cours de l'ascension avec le silicium liquide.

Cette différence observée sur le paramètre d_{eff} peut être expliquée par le fait que le phénomène de montée capillaire du silicium soit couplé à une interaction chimique entre le liquide et le matériau imprégné. Cet aspect engendre ainsi une évolution du réseau poral au cours de la progression capillaire qui n'est pas observé lors de la montée capillaire non réactive des fluides organiques. Des travaux complémentaires ont permis de mettre en évidence la réactivité du silicium vis-à-vis des grains de SiC introduits au cours de l'opération d'APS avec une évolution de la matrice granulaire associée à des phénomènes de coalescence de grains et de mûrissement d'Ostwald.

Des essais d'imprégnation partielle ont été effectués sur préformes densifiées de poudre. Les caractérisations post-mortem des échantillons par observation au MEB et par tomographie X ont permis de confirmer les informations acquises avec l'hexadécane avec une première progression préférentielle par la matrice granulaire suivi d'un comblement des fissures limité par l'alimentation en liquide au niveau des blocs de poudre. Ce mécanisme permet notamment d'expliquer la présence de pores résiduels au sein de la matrice lors d'imprégnations effectuées sous pression partielle d'argon. Ces pores correspondent à des poches de gaz piégé au sein des fissures présentes dans le matériau lors du remplissage de la matrice granulaire.

A partir des résultats obtenus au cours de cette thèse, des pistes d'amélioration peuvent être envisagées. Celles-ci portent tout d'abord sur la compréhension des interactions chimiques entre le silicium liquide vis-à-vis des différents constituants de la préforme. Une meilleure connaissance des paramètres régissant cette réactivité selon notamment la microstructure et les différents polytypes de SiC utilisés permettra d'alimenter les modèles physiques de montée capillaire en intégrant une dépendance temporelle du terme $d_{eff}(t)$ dans les équations de Washburn.

La deuxième partie des perspectives est axée sur un travail d'optimisation des préformes densifiées de poudre dans l'objectif d'améliorer les caractéristiques finales du matériau après imprégnation du silicium. Pour cela, deux objectifs principaux peuvent être formulés:

- ✓ Objectif n°1 : évaluer la faisabilité du procédé MI sur une préforme fibreuse en SiC avec une interphase en BN. Ces travaux s'inscrivent dans l'amélioration de la résistance à l'oxydatioon des matériaux CMC. Le BN, par son caractère non-mouillant vis-à-vis du silicium liquide, pourrait également jouer un rôle efficace en tant que barrière de diffusion du silicium dans le cas d'une fissuration prématurée des couches de SiC élaborées par CVI.

- ✓ Objectif n°2 : réduire la proportion de silicium libre dans le matériau final afin de limiter la perte de propriétés mécaniques à haute température. Ce travail passera par l'utilisation d'un mélange de poudres SiC/C permettant la formation de SiC au cours de la montée capillaire. Cet essai permettra ainsi d'observer les premiers effets associés au procédé de RMI.

Références bibliographiques

[1] R. Naslain, *Introduction aux matériaux composites 2 matrices métalliques et céramiques*. [Paris]: Ed. du C.N.R.S., 1985.

[2] T. H. Walter Krenkel, « Design of high performance CMC brake discs », *Key Eng. Mater.*, p. 421‑424, 1999.

[3] H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, et T. Sasa, « Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, nº 4, p. 489‑496, avril. 1999.

[4] F. Christin, « Design, fabrication, and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC composites », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 4, nº 12, p. 903‑912, décembre 2002.

[5] W. Krenkel, B. Heidenreich, et R. Renz, « C/C-SiC composites for advanced friction systems », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 4, nº 7, p. 427‑436, juillet 2002.

[6] R. Naslain, « Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, nº 2, p. 155‑170, février 2004.

[7] F. A. Christin, « A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices: from research to production », *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, nº 2, p. 97‑104, mars 2005.

[8] A. Mühlratzer, « Production, properties and applications of ceramic matrix composites », in *CFI. Ceramic forum international*, 1999, vol. 76, p. 30‑35.

[9] M. H. van de Voorde et M. R. Nedele, « CMCs: research in europe and the future potential of CMCs in industry », in *Proceedings of the 20th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, J. B. W. Jr, Éd. John Wiley & Sons, Inc., 1996, p. 2‑21.

[10] R. Naslain et F. Christin, « SiC-matrix composite materials for advanced jet engines », *MRS Bull.*, vol. 28, nº 09, p. 654–658, septembre 2003.

[11] R. R. Naslain, « SiC-matrix composites: non brittle ceramics for thermo-structural application », *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, nº 2, p. 75 ‑ 84, 2005.

[12] H. Mei, L. Cheng, et L. Zhang, « Damage mechanisms of C/SiC composites subjected to constant load and thermal cycling in oxidizing atmosphere », *Scr. Mater.*, vol. 54, nº 2, p. 163‑168, janvier 2006.

[13] F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Nasalain, et J. Sevely, « Structure/oxidation behavior relationship in the carbonaceous constituents of 2D-C/PyC/SiC composites », *Carbon*, vol. 31, nº 8, p. 1273‑1288, 1993.

[14] J.-P. Baïlon et J.-M. Dorlot, *Des matériaux*. Presses Internationales Polytechnique, 2000.

[15] J. Cabrero, Thèse de doctorat, *Amélioration de la conductivité thermique des composites à matrice céramique pour les réacteurs de 4ème génération*. Bordeaux 1, 2009.

[16] J. H. S. Yajima, « Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength », vol. 261, nº 5562, p. 683‑685, 1976.

[17] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, et M. Iimura, « Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus », *J. Mater. Sci.*, vol. 13, nº 12, p. 2569‑2576, décembre 1978.

[18] T. Mah, N. L. Hecht, D. E. McCullum, J. R. Hoenigman, H. M. Kim, A. P. Katz, et H. A. Lipsitt, « Thermal stability of SiC fibres (Nicalon®) », *J. Mater. Sci.*, vol. 19, nº 4, p. 1191‑1201, avril 1984.

[19] K. Okamura, M. Sato, T. Seguchi, et S. Kawanishi, « High-temperature strength improvement of Si-C-O fiber by the reduction of oxygen content », 1989.

[20] G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain, F. Laanani, M. Monthioux, et P. Olry, « Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon) », *J. Mater. Sci.*, vol. 32, nº 2, p. 327‑347, janvier 1997.

[21] M.Takeda, « High Performance silicon carbide fiber Hi-Nicalon for ceramic matrix composites », *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, nº 16, p. 37‑44, 1995.

[22] A. Griesser, Thèse de doctorat, « Réalisation de matériaux composites à conductivité thermique accrue pour l'aéronautique », Université Bordeaux 1, 2012.

[23] R. R. Naslain, « The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, nº 9‑10, p. 1145‑1155, 1998.

[24] R. R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, et F. Lamouroux, « Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI », *Solid State Ion.*, vol. 141‑142, p. 541‑548, mai 2001.

[25] R. J. Kerans, R. S. Hay, T. A. Parthasarathy, et M. K. Cinibulk, « Interface design for oxidation-resistant ceramic composites », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, nº 11, p. 2599‑2632, novembre 2002.

[26] Jacobson, « High-Temperature Oxidation of Boron Nitride: I, Monolithic Boron Nitride » - Jacobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999

[27] N. S. Jacobson, G. N. Morscher, D. R. Bryant, et R. E. Tressler, « High-Temperature Oxidation of Boron Nitride: II, Boron Nitride Layers in Composites », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, nº 6, p. 1473‑1482, juin 1999.

[28] J. Lamon, « Relations structure-proprietes dans les composites à matrice céramique et renfort textile », *Ann. Chim.*, vol. 30, nº 6, p. 621‑636, 2005.

[29] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, et M. Cataldi, « Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 59, nº 7, p. 1073‑1085, mai 1999.

[30] S. Goujard et L. Vandenbulske, « Deposition of Si-B-C materials from the vapor phase for applications in ceramic matrix composites », décembre 1994.

[31] E. Bouillon, F. Lamouroux, L. Baroumes, J. C. Cavalier, P. Spriet, et G. Habarou, « An Improved Long Life Duration CMC for Jet Aircraft Engine Applications », p. 119‑125, janvier 2002.

[32] H. Le Poche, Thèse de doctorat, *Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse*. Bordeaux 1, 2003.

[33] S. Delettrez, Thèse de docotrat, *Élaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure de silicium*. Bordeaux 1, 2008.

[34] Y. Katoh, A. Kohyama, J.-J. Kai, S. Dong, et T. Hinoki, « Microstructure and properties of liquid phase sntered SiC/SiC composites », in *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, H.-T. Lin et M. Singh, Éd. John Wiley & Sons, Inc., 2002, p. 362‑370.

[35] L. V. Interrant, C. W. Whitmarsh, et W. Sherwood, « Fabrication of SiC matrix composites using a liquid polycarbosilane as the matrix source », décembre 1995.

[36] G. Zheng, H. Sano, Y. Uchiyama, K. Kobayashi, K. Suzuki, et H. Cheng, « Preparation and fracture behavior of carbon fiber/SiC composites by multiple impregnation and pyrolysis of polycarbosilane », *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, vol. 106, nº 12, p. 1155‑1161, 1998.

[37] P. Greil, « Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, nº 4, p. 835‑848, avril 1995.

[38] P. Greil, « Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, nº 13, p. 1905‑1914, novembre 1998.

[39] P. Greil, « Polymer derived engineering ceramics », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 2, nº 6, p. 339‑348, juin 2000.

[40] JC.Ichard, Thèse de doctorat, « Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée », Mémoire de thèse, Université Bordeaux 1, 2002.

[41] P. Popper et D. G. S. Davies, « The preparation and properties of self-bonded silicon carbide », *Powder Metall.*, vol. 4, nº 8, p. 113‑127, septembre 1961.

[42] C. W. Forrest, P. Kennedy, et J. V. Shennan, *The Fabrication and Properties of Self-bonded Silicon Carbide Bodies*. Reactor Group, UKAEA, 1970.

[43] J. N. Ness et T. F. Page, « Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, nº 4, p. 1377‑1397, avril 1986.

[44] T.F.Page, G.R. Sawyer, « Microstructural characterization of REFEL (reaction-bonded) silicon carbide », *Journal of Material Science*, p. 885‑904, 1978.

[45] H. Zhou, J. E. Webb, et R. N. Singh, « Elevated temperature mechanical properties of compositionally varied Si/SiC composites », décembre 1996.

[46] K.L.Luthra et R.N.King, « Toughened Silcomp composites - Process and preliminary properties », *American Ceramic Society Bulletin*, p. 79‑85, 1993.

[47] Y. Pan et J. L. Baptista, « The infiltration of cobalt silicides into silicon carbide preforms », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, nº 3, p. 201‑207, 1998.

[48] Y. Pan et J. L. Baptista, « Spontaneous Infiltration of Iron Silicides into Silicon Carbide Powder Preforms », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, nº 12, p. 2919‑2924, décembre 2000.

[49] M. Singh et D. r. Behrendt, « Reactive melt infiltration of silicon-niobium alloys in microporous carbons », *J. Mater. Res.*, vol. 9, nº 07, p. 1701-1708, 1994.

[50] O. Chakrabarti et P. K. Das, « Reactive infiltration of Si-Mo alloyed melt into carbonaceous preforms of silicon carbide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, nº 6, p. 1548‑1550, juin 2000.

[51] R. P. Messner et Y.-M. Chiang, « Liquid-phase reaction-bonding of silicon carbide using alloyed silicon-molybdenum melts », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, nº 5, p. 1193‑1200, mai 1990.

[52] R. Gadow et M. Speicher, « Manufacturing of ceramic matrix composites for automotive applications », in *Advances in Ceramic Matrix Composites VII*, N. P. Bansal, J. P. Singh, et H.-T. Lin, Éd. The American Ceramic Society, 2006, p. 25‑41.

[53] P. Sangsuwan et al., « Reactive infiltration of silicon melt through microporous amorphous carbon preforms », *Metallurgical and Materials Transactions B*, p. 933‑944, 1999.

[54] Y. Chiang, R. Messner, C. Terwilliger, et D. Behrendt, « Reaction-formed silicon-carbide », *Mater. Sci. Eng. -Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, vol. 144, p. 63‑74, 1991.

[55] R. Gadow et M. Speicher, « Optimized morphological design for silicon infiltrated microporous carbon preforms », in *24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, T. Jessen et E. Ustundag, Éd. John Wiley & Sons, Inc., 2000, p. 485‑492.

[56] P. Greil, T. Lifka, et A. Kaindl, « Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I. processing and microstructure », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, nº 14, p. 1961‑1973, décembre 1998.

[57] D.-W. Shin, S. S. Park, Y.-H. Choa, et K. Niihara, « Silicon/silicon carbide composites fabricated by infiltration of a silicon melt into charcoal », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, nº 11, p. 3251‑3253, novembre 1999.

[58] M. Singh et D. R. Behrendt, « Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 194, nº 2, p. 193‑200, mai 1995.

[59] D. R. Behrendt et M. Singh, « Effect of carbon preform pore volume and infiltrants on the composition of reaction-formed silicon carbide materials », *J. Mater. Synth. Process.*, vol. 2, nº 2, p. 117-123, 1994.

[60] P. D.-I. W. Krenkel, « Carbon fibre reinforced silicon carbide composites (C/SiC, C/C-SiC) », in *Handbook of Ceramic Composites*, N. P. Bansal, Éd. Springer US, 2005, p. 117‑148.

[61] W. Krenkel, « Design of ceramic brake pads and disks », in *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, H.-T. Lin et M. Singh, Éd. John Wiley & Sons, Inc., 2002, p. 319‑330.

[62] Gregory Corman et Krishan Luthra, « Melt infiltrated ceramic composites (Hipercomp) for gas turbine engine applications », septembre 2005.

[63] William B. Hillig, « Method of making molten silicon infiltration reaction products », décembre 1980.

[64] M. K. Brun et W. A. Morrison, « Method of infiltration forming a silicon carbide body with improved surface finish », US5205970 A, 27-avril-1993.

[65] P. Gray, « Method for performing silicon melt infiltration of ceramic matrix composites ».

[66] G. S. Corman et K. L. Luthra, « Silicon melt infiltrated ceramic composites (HiPerComp™) », in *Handbook of Ceramic Composites*, N. P. Bansal, Éd. Springer US, 2005, p. 99‑115.

[67] J. D. Steibel, G. S. Corman, R. C. Schikner, et A. Szweda, « Article and method for making complex shaped preform and silicon carbide composite by melt infiltration », US6024898 A, 15-février-2000.

[68] G. S. Corman, J. T. Heinen, et R. H. Goetze, « Ceramic composites for industrial gas turbine engine applications: DOE CFCC phase 1 evaluations », p. V005T13A017, juin 1995.

[69] G. S. Corman, M. K. Brun, et K. L. Luthra, « SiC fiber reinforced SiC-Si matrix composites prepared by melt infiltration (MI) for gas turbine engine applications », p. V004T02A004, juin 1999.

[70] Sai-Kwing Lau, « Process for making silicon carbide reinforced silicon carbide composite ».

[71] D. Brewer, « HSR/EPM combustor materials development program », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 261, nº 1‑2, p. 284‑291, mars 1999.

[72] T. Kameda, A. Sayano, N. Amiji, H. Ichikawa, H. Hamada, A. Fujita, et T. Uozumi, « Fabrication and mechanical properties of reaction sintered silicon carbide matrix composite », in *Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, J. P. Singh, Éd. John Wiley & Sons, Inc., 1997, p. 419‑426.

[73] Kameda T., « Composite bodies comprising a continuous framework and an impregnated metallic material and methods of their production ».

[74] T. Young, « An essay on the cohesion of fluids », *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, p. 65‑87, janvier 1805.

[75] P. S. L. (Marquís de), *Traité de mécanique céleste /par P.S. Laplace ... ; tome premier [-quatrieme]*. de l'Imprimerie de Crapelet, 1805.

[76] J. G. Leidenfrost, *Joan. Gottlob. Leidenfrost ... De aquae communis nonnullis Qualitatibus tractatus*. Ovenius, 1756.

[77] J. M. Sharp et C. T. Simmons, « The compleat Darcy: new lessons learned from the first English translation of Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon », *Ground Water*, vol. 43, nº 3, p. 457‑460, juin 2005.

[78] R. Lucas, « Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten », *Kolloid-Z.*, vol. 23, nº 1, p. 15‑22, juillet 1918.

[79] E. Washburn, « The dynamics of capillary flow », *Phys. Rev.*, vol. 17, nº 3, 1921.

[80] P.-G. de Gennes, M. Fermigier, et C. Clanet, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris: Belin, 2005.

[81] N. Fries et M. Dreyer, « An analytic solution of capillary rise restrained by gravity », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 320, nº 1, p. 259‑263, avril 2008.

[82] D. Quéré, « Inertial capillarity », *EPL*, vol. 39, nº 5, p. 6, 1997.

[83] M. N. Alain Siebold, « Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 161, nº 1, p. 81‑87, 2000.

[84] C. H. Bosanquet M.A, « LV. On the flow of liquids into capillary tubes », *Philos. Mag. Ser. 6*, vol. 45, nº 267, p. 525‑531, mars 1923.

[85] L. R. White, « Capillary rise in powders », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 90, nº 2, p. 536‑538, 1982.

[86] E. Z. Casassa et R. E. Ayala, « A study of the applicability of the capillary rise of aqueous solutions in the measurement of contact angles in powder systems », *Powder Technol.*, vol. 51, nº 1, p. 3–14, 1987.

[87] L. Galet, S. Patry, et J. Dodds, « Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 346, nº 2, p. 470‑475, juin 2010.

[88] T. Dang-Vu et J. Hupka, « Characterization of porous materials by capillary rise method », *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 39, p. 47–65, 2005.

[89] Y.-L. Hsieh, « Liquid transport in fabric structures », *Text. Res. J.*, vol. 65, nº 5, p. 299‑307, janvier 1995.

[90] Y.-L. Hsieh et B. Yu, « Liquid wetting, transport, and retention properties of fibrous assemblies: Part I: water wetting properties of woven fabrics and their constituent single fibers », *Text. Res. J.*, vol. 62, nº 11, p. 677‑685, novembre 1992.

[91] G. L. Batch, Y.-T. Chen, et C. W. Macoskot, « Capillary impregnation of aligned fibrous beds: experiments and model », *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 15, nº 10, p. 1027‑1051, janvier 1996.

[92] S. C. Amico, Thèse de doctorat, « Permeability and capillary pressure in the infiltration of fibrous porous media in resin transfer moulding », University of Surrey, 2000.

[93] S. C. Amico et C. Lekakou, « Axial impregnation of a fiber bundle. Part 1: Capillary experiments », *Polym. Compos.*, vol. 23, nº 2, p. 249‑263, avril 2002.

[94] J.-M. Sénécot, Thèse de doctorat, « Etude de l'imprégnation capillaire de tissus de verre », Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2002.

[95] M.A.B. Abdelwahed, Thèse de doctorat, « Mécanismes d'imprégnation en milieux fibreux : Modélisation et application à la mise en oeuvre des matériaux composites à fibres longues », Université du Havre, 2011.

[96] S. BenNasrallah, F. Fayala, S. Benltoufa, Thèse de doctorat, « Capillary Rise in Macro and Micro Pores of Jersey Knitting Structure », *J. Eng. Fibers Fabr.*, 2008.

[97] A. Fanaei, Thèse de doctorat, « Caractérisation expérimentale des écoulements capillaires dans les renforts fibreux à double échelle de porosité », Université de Montréal, Montréal, 2012.

[98] F. Lebel, Thèse de doctorat « Contrôle de la fabrication des composites par injection sur renforts », École Polytechnique de Montréal, 2012.

[99] E. O. Einset, « Analysis of reactive melt infiltration in the processing of ceramics and ceramic composites », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 53, nº 5, p. 1027‑1039, février 1998.

[100] E. O. Einset, « Capillary infiltration rates into porous media with applications to Silcomp processing », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, nº 2, p. 333‑338, février 1996.

[101] F. A. L. Dullien, M. S. El-Sayed, et V. K. Batra, « Rate of capillary rise in porous media with nonuniform pores », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 60, nº 3, p. 497‑506, juillet 1977.

[102] F. A. L. Dullien, « New network permeability model of porous media », *AIChE J.*, vol. 21, nº 2, p. 299‑307, mars 1975.

[103] S. Kumar, A. Kumar, A. Shukla, A.K. Gupta, et R. Devi, « Capillary infiltration studies of liquids into 3D-stitched C–C preforms: Part A: Internal pore characterization by solvent infiltration, mercury porosimetry, and permeability studies », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, nº 12, p. 2643‑2650, septembre 2009.

[104] V. M. Glazov et O. D. Shchelikov, « Volume changes during melting and heating of silicon and germanium melts », *High Temp.*, vol. 38, nº 3, p. 405‑412, avril 2007.

[105] V. M. Glazov, S. N. Chizhevskaiâ, et N. N. Glagoleva, *Liquid semiconductors*. Plenum Press, 1969.

[106] M. Langen, T. Hibiya, M. Eguchi, et I. Egry, « Measurement of the density and the thermal expansion coefficient of molten silicon using electromagnetic levitation », *J. Cryst. Growth*, vol. 186, nº 4, p. 550‑556, mars 1998.

[107] H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima, et S. Kimura, « Density Variation of Molten Silicon Measured by an Improved Archimedian Method », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, nº 7R, p. 3803, juillet 1994.

[108] W. K. Rhim, S. K. Chung, A. J. Rulison, et R. E. Spjut, « Measurements of thermophysical properties of molten silicon by a high-temperature electrostatic levitator », *Int. J. Thermophys.*, vol. 18, nº 2, p. 459‑469, mars 1997.

[109] W.-K. Rhim et K. Ohsaka, « Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator: density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity », *J. Cryst. Growth*, vol. 208, nº 1‑4, p. 313‑321, janvier 2000.

[110] K. Ohsaka, S. K. Chung, W. K. Rhim, et J. C. Holzer, « Densities of Si determined by an image digitizing technique in combination with an electrostatic levitator », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, nº 4, p. 423‑425, janvier 1997.

[111] S. M. Zhenhua Zhou, « Measurement of thermophysical properties of molten silicon using an upgraded electrostatic levitator », *J. Cryst. Growth*, vol. 257, nº 3, p. 350‑358, 2003.

[112] W. D. Kingery et M. Humenik Jr., « Surface tension. At elevated temperatures. I. Furnace and method for use of the sessile drop method; surface tension of silicon, iron and nickel », *J. Phys. Chem.*, vol. 57, nº 3, p. 359‑363, 1953.

[113] B. A. Baum, P. V. Geld, et E. S. Levin, « Effect of temperature and composition on the density and surface energy of chromium-silicon alloys », *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 40, p. 795‑798, 1966.

[114] Y. V. Naidich, V. M. Perevertailo, et L. P. Obushchak, « The surface properties of binary melts formed by gold with germanium and silicon », *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 49, p. 917‑918, 1975.

[115] S. C. Hardy, « The surface tension of liquid silicon », *J. Cryst. Growth*, vol. 69, nº 2‑3, p. 456‑460, 1984.

[116] K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi, et T. Hibiya, « Effect of the oxygen partial pressure on the surface tension of molten silicon and its temperature coefficient », *ISIJ Int.*, vol. 40, nº Suppl, p. S148‑S152, 2000.

[117] M. Przyborowski, T. Hibiya, M. Eguchi, et I. Egry, « Surface tension measurement of molten silicon by the oscillating drop method using electromagnetic levitation », *J. Cryst. Growth*, vol. 151, nº 1‑2, p. 60‑65, mai 1995.

[118] F. Millot, V. Sarou-Kanian, J.-C. Rifflet, et B. Vinet, « The surface tension of liquid silicon at high temperature », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 495, nº 1‑2, p. 8‑13, novembre 2008.

[119] Z. F. Yuan, K. Mukai, et W. L. Huang, « Surface tension and its temperature coefficient of molten silicon at different oxygen potentials », *Langmuir*, vol. 18, nº 6, p. 2054‑2062, mars 2002.

[120] S.-I. Chung, K. Izunome, A. Yokotani, et S. Kimura, « Estimation of surface tension of molten silicon using a dynamic hanging drop », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, nº 5B, p. L631, mai 1995.

[121] Y. Sato, Y. Kameda, T. Nagasawa, T. Sakamoto, S. Moriguchi, T. Yamamura, et Y. Waseda, « Viscosity of molten silicon and the factors affecting measurement », *J. Cryst. Growth*, vol. 249, nº 3‑4, p. 404‑415, mars 2003.

[122] P. Nikolopoulos, S. A. P. Los, G. N. Angelopoulos, A. Naoumidis, et H. Grübmeier, « Wettability and interfacial energies in SiC-liquid metal systems », *J. Mater. Sci.*, vol. 27, nº 1, p. 139‑145, janvier 1992.

[123] T. J. Whalen et A. T. Anderson, « Wetting of SiC, Si_3N4, and Carbon by Si and Binary Si Alloys », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 58, nº 9‑10, p. 396‑399, septembre 1975.

[124] Y. V. Naidich, V. Zhuravlev, et N. Krasovskaya, « The wettability of silicon carbide by Au-Si alloys », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 245, nº 2, p. 293‑299, mai 1998.

[125] V. L. Yupko, G. G. Gnesin, Y. P. Dyban', T. I. Kuz'mina, I. E. Polomoshnov, et Z. V. Sichkar', « The wetting of self-bonded polycrystalline silicon carbide by silicon I. Effect of phase composition on wetting », *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 16, nº 10, p. 777‑780, octobre 1977.

[126] J. G. Li et H. Hausner, « Wetting and adhesion in liquid silicon/ceramic systems », *Mater. Lett.*, vol. 14, nº 5‑6, p. 329‑332, septembre 1992.

[127] Z. Y. Kusuhiro Mukai, « Wettability of Ceramics with Molten Silicon at Temperatures Ranging from 1693 to 1773 K », *Mater. Trans. JIM*, vol. 41, nº 2, p. 338‑345, 2000.

[128] J.-G. Li et H. Hausner, « Reactive Wetting in the Liquid-Silicon/Solid-Carbon System », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, nº 4, p. 873‑880, avril 1996.

[129] O. Dezellus, S. Jacques, F. Hodaj, et N. Eustathopoulos, « Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon », *J. Mater. Sci.*, vol. 40, nº 9‑10, p. 2307‑2311, mai 2005.

[130] R. W. Olesinski et G. J. Abbaschian, « The C–Si (Carbon-Silicon) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 5, nº 5, p. 486‑489, octobre 1984.

[131] V. L. Yupko et G. G. Gnesin, « Contact reaction of silicon carbide with liquid silicon », *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 12, nº 10, p. 856‑859, octobre 1973.

[132] E. Fitzer et R. Gadow, « Fiber-reinforced silicon carbide », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 65, nº 2, p. 326‑335, 1986.

[133] J. Roger, A. Marchais, et Y. Le Petitcorps, « Examination of the interaction between liquid silicon and bulk silicon carbide », *J. Cryst. Growth*, vol. 426, p. 1‑8, septembre 2015.

[134] E. Fitzer, R. Gadow, « Investigations of the reactivity of different carbons with liquid silicon », *Proc. Int. Symp. Ceram. Compon. Engine*, p. 561‑572, 1983.

[135] R. R.Pampuch, E. Walasek, et J. Bialoskórski, « Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperatures », *Ceram. Int.*, vol. 12, nº 2, p. 99‑106, 1986.

[136] H.Zhou, R.N. Singh, « Kinetics model for the growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon », *Journal of the American Ceramic Society*, p. 2456‑2462, 1995.

[137] R. Israel, Thèse de doctorat, *Etude des interactions entre silicium miquide et graphite pour application à l'élaboration du silicium photovoltaïque*. Grenoble, INPG, 2009.

[138] R. I. Scace et G. A. Slack, « Solubility of Carbon in Silicon and Germanium », *J. Chem. Phys.*, vol. 30, nº 6, p. 1551‑1555, juin 1959.

[139] K. Yanaba, Y. Matsumura, T. Narushima, et Y. Iguchi, « Effect of Alloying Elements on Carbon Solubility in Liquid Silicon Equilibrated with Silicon Carbide », *Mater. Trans. JIM*, vol. 39, nº 8, p. 819‑823, 1998.

[140] F. Durand et J. C. Duby, « Carbon solubility in solid and liquid silicon—A review with reference to eutectic equilibrium », *J. Phase Equilibria*, vol. 20, nº 1, p. 61‑63, janvier 1999.

[141] E. S. Nelson et P. Colella, « Parametric Study of Reactive Melt Infiltration », 01-mars-2000.

[142] A. C. Danilo Sergi, « Surface growth for molten silicon infiltration into carbon millimeter-sized channels: Lattice-Boltzmann simulations, experiments and models », 2015.

[143] L. G. Danilo Sergi, « Lattice Boltzmann simulations on the role of channel structure for reactive capillary infiltration », *Eng. Appl. Comput. Fluid Mech.*, 2014.

[144] J. Yang et O.J. Ilegbusi, « Kinetics of silicon–metal alloy infiltration into porous carbon », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, nº 6, p. 617‑625, juin 2000.

[145] S. Kumar, A. Kumar, R. Devi, A. Shukla, et A.K. Gupta, « Capillary infiltration studies of liquids into 3D-stitched C–C preforms: Part B: Kinetics of silicon infiltration », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, nº 12, p. 2651‑2657, septembre 2009.

[146] A.Favre, Thèse de doctorat, « Action du silicium liquide sur des matériaux carbonés », Mémoire de thèse, Université de Savoie, 1999.

[147] I. M. Lifshitz et V. V. Slyozov, « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, nº 1, p. 35‑50, avril 1961.

[148] C. Wagner, « Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung) », *Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 65, nº 7‑8, p. 581‑591, septembre 1961.