

ÉCOLE DOCTORALE *Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers (EMSTU)*

Laboratoire des Céramiques et Composants Avancés (LCCA)
CEA Le Ripault

THÈSE présentée par :

Aurélié SERRE

Soutenue le 26 février 2013

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Spécialité : Sciences des Matériaux

**DEVELOPPEMENT DU PROCEDE DE
DENSIFICATION RAPIDE APPLIQUE AU
CARBURE DE SILICIUM**

THÈSE dirigée par :

Sylvie Bonnamy
Fabienne Audubert

Directrice de recherche du CRMD, Orléans
Ingénieure de recherche, CEA Cadarache

RAPPORTEURS :

Sylvie Foucaud
Yann Le Petitcorps

Maître de conférences au SPCTS, Limoges
Professeur, Université de Bordeaux 1

JURY

Agnès Smith
Sylvie Foucaud
Yann Le Petitcorps
Francis Maury
Frédéric Schuster
Sylvie Bonnamy
Fabienne Audubert
Joëlle Blein

Professeure, Université de Limoges
Maître de conférences au SPCTS, Limoges
Professeur, Université de Bordeaux 1
Directeur de recherche du CIRIMAT, Toulouse
Directeur du programme Matériaux Avancés du CEA, Saclay
Directrice de recherche du CRMD, Orléans
Ingénieure de recherche, CEA Cadarache
Ingénieure de recherche, CEA Le Ripault

Je remercie tout d'abord Franck Blein et Sabine Schelz de m'avoir accueillie en tant que chefs successifs du Laboratoire Céramiques et Composants Avancés (LCCA).

Je remercie Sylvie Foucaud, maître de conférences au SPCTS à Limoges, et Yann Le Petitcorps, professeur à l'université de Bordeaux I, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je suis également très reconnaissante envers Agnès Smith, professeure à l'université de Limoges, qui a présidé le jury, Francis Maury, directeur de recherche du CIRIMAT Toulouse, et Frédéric Schuster, directeur du programme Matériaux Avancés du CEA, qui ont accepté d'examiner ce travail.

Cette thèse a été dirigée par Sylvie Bonnamy, directrice du CRMD Orléans et Fabienne Audubert, ingénieure au CEA Cadarache. Je remercie vivement Sylvie Bonnamy pour son soutien, son écoute et ses précieux conseils. J'ai beaucoup appris avec Fabienne Audubert qui m'a fait partager ses connaissances, son expérience et son enthousiasme pour la recherche. Je la remercie de s'être rendue disponible, de m'avoir épaulée et encouragée au cours de ces trois années. J'exprime également mes remerciements à Joëlle Blein pour m'avoir intégrée dans l'équipe, pour sa disponibilité et l'autonomie qu'elle m'a laissée. Je suis reconnaissante envers Patrick David pour ses conseils et sa créativité qui ont contribué à la réussite de ce projet. Je remercie Eric Bruneton pour m'avoir apportée ses connaissances sur la caractérisation microstructurale des matériaux.

J'adresse également mes remerciements à l'équipe du Laboratoire Microstructure et Comportement et plus particulièrement à Anne-Marie Le Creurer Hérail et Jean-Louis Longuet. Je remercie également Denis Rochais pour le travail entrepris sur l'étude de la diffusivité thermique. Au cours de ces travaux, de nombreuses analyses de phases gazeuses ont été réalisées grâce à l'équipe du Laboratoire Caractérisation des Matériaux Organiques. Je remercie particulièrement Didier Demattei pour sa réactivité et la qualité de ses analyses. Les analyses de Microscopie Electronique en Transmission ont été réalisées par Fabienne Warmont au CRMD Orléans, je la remercie pour son travail et la pertinence de ses comptes rendus.

Je remercie vivement Yannick Pierre pour ses grandes qualités humaines et professionnelles. Ses compétences techniques ont contribué à l'accomplissement de ce projet. Je le remercie également pour sa bonne humeur et son soutien au quotidien.

Je souhaite remercier toute l'équipe du LCCA grâce à laquelle ces trois années ont été ponctuées de débats animés et moments euphoriques. De beaux souvenirs... Merci à Geneviève et Christine (nos deux secrétaires rock'n roll), à Christophe (mon coach sportif avec qui j'ai adoré gambader), à Brunoche (acteur majeur des débats de la pause café), à Max (notre grosse dinde), à Julie (et sa pipeline), à Julien (le gardien de chèvre), à Aurélie, à Jean-Max, à Geoffroy, à Quentin (la ...), à Damien, à Pierre-Luc (PQ), à Charles (Carlito de la calle), à Fred, à Pascal (« on n'a pas fini de rouler au gasoil »), à Guitou.

Je remercie mes parents et Elo pour leur soutien éternel. Je remercie très chaleureusement Manon qui a toujours été là : le matin dans la voiture, la journée dans le bureau et le soir à l'appart'. Merci pour ces milliers de bons moments passés ensemble.

Pour finir, je remercie Lode pour son soutien de tous les jours et sa présence si importante à mes yeux.

TABLE DES MATIERES

GLOSSAIRE ET NOMENCLATURE	1
INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	11
1. LES COMPOSITES	11
2. PROCEDES D'ELABORATION DE CMC	17
3. LA DENSIFICATION RAPIDE PAR CALEFACTION	28
4. SELECTION DE PRECURSEURS DE CALEFACTION.....	46
5. CONCLUSION	52
CHAPITRE 2 : MOYENS EXPERIMENTAUX ET METHODOLOGIE	59
1. LE MINI-KALAMAZOO	59
2. DEMONSTRATION DE FAISABILITE DU MINI-KALAMAZOO	65
3. DEMARCHE D'ETUDE	80
4. CONCLUSION	86
CHAPITRE 3 : POTENTIEL DU MTS COMME PRECURSEUR DE SIC PAR CALEFACTION	93
1. DEFINITION D'UN PLAN EXPERIMENTAL	93
2. ETUDE CINETIQUE	113
3. CONCLUSION	133
CHAPITRE 4 : OPTIMISATION DU DEPOT DE CARBURE DE SILICIUM PAR CALEFACTION	139
1. DILUTION DU MTS.....	139
2. AJOUT D'UN PRECURSEUR DE SILICIUM	145
3. UTILISATION DE PRECURSEURS NON CHLORES	152
4. CONCLUSION	178
CONCLUSION GENERALE.....	183
REFERENCE	187
ANNEXE 1 : CALCULS THERMODYNAMIQUES	213
ANNEXE 2 : ANALYSES DE LA PHASE GAZEUSE PAR IRTF	221

GLOSSAIRE ET NOMENCLATURE

Les matériaux :

CMC	Composite à Matrice Céramique
CERCER	Composite céramique/céramique
C _f	Fibres de carbone
SiC _f	Fibres de carbure de silicium
SiC	Carbure de silicium
HfC	Carbure d'hafnium
ZrC	Carbure de zirconium
TiC	Carbure de titane

Les procédés d'élaboration :

CVI	Chemical Vapor Infiltration
CVD	Chemical Vapor Deposition
SPS	Spark Plasma Sintering
PIP	Polymer Infiltration Pyrolysis
RMI	Reactive Melt Infiltration
LMI	Liquid Melt Infiltration
NITE	Nanopowder Infiltration and Transient Eutectoid

Les précurseurs :

MTS	Méthyltrichlorosilane
HMDS	Hexaméthylidisilane

Les techniques de caractérisations :

MO	Microscopie Optique
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
EDS	Spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X
DRX	Diffraction des Rayons X
MET	Microscopie Electronique à Transmission
FIB	Focalised Ion Beam
RMN	Spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les progrès technologiques de ces dernières années dans les secteurs de l'aéronautique, de l'aérospatiale et du nucléaire ont requis le développement de matériaux légers possédant de bonnes propriétés mécaniques dans des environnements sévères (hautes températures, hautes pressions, milieux corrosifs/oxydants, champs radiatifs). Pour satisfaire ces exigences, de nouvelles structures plus performantes ont été mises au point en associant, dans une même unité structurale, différents composants aux propriétés complémentaires. Des matériaux composites, des multicouches et des pièces revêtues ont été développés pour répondre aux besoins des technologies avancées. Les Composites à Matrice Céramique (CMC) semblent aujourd'hui les matériaux les mieux adaptés aux applications haute température.

De nos jours, plusieurs procédés d'élaboration des CMC existent. À l'échelle industrielle, les CMC sont essentiellement fabriqués par infiltration chimique en phase vapeur (CVI), procédé qui requiert plusieurs semaines d'élaboration. Dans ce contexte, le procédé de densification rapide ou procédé de caléfaction apparaît prometteur : ce moyen d'élaboration innovant réduit considérablement, comme son nom l'indique, les durées de fabrication. Le procédé de caléfaction consiste à chauffer une pièce immergée dans un précurseur liquide, qui, au contact des surfaces chaudes, se vaporise et forme un film gazeux appelé film de caléfaction. La pièce étant portée à une température supérieure à la température de craquage du précurseur, les vapeurs contenues dans le film de caléfaction se décomposent et un dépôt se forme par réactions hétérogènes entre la surface de la pièce et la phase gazeuse. La caléfaction permet la densification de renfort fibreux ou encore l'élaboration de dépôt sur des substrats non poreux. Le procédé de caléfaction a été jusqu'à présent essentiellement utilisé pour l'élaboration de composites à matrice et fibres de carbone, notés composites C/C.

L'objectif de cette étude est d'élaborer de nouveaux matériaux par caléfaction. Nous nous sommes orientés vers l'élaboration de carbures, matériaux connus pour leurs bonnes propriétés à température élevée, et plus particulièrement vers l'élaboration de carbure de silicium qui présente un bon comportement vis-à-vis de l'oxydation et de l'irradiation. Dans ce but, des précurseurs répondant aux exigences du procédé de densification rapide ont dû être sélectionnés. Puis, une partie de l'étude a été axée sur le développement du procédé. L'équipement expérimental a été adapté à l'élaboration de carbures et instrumenté de manière à acquérir des données durant la réaction de caléfaction. L'autre partie de l'étude a été consacrée à l'élaboration de dépôts et à la compréhension des mécanismes mis en jeu grâce à la caractérisation des dépôts et des sous-produits (liquides et gazeux) participant à la formation du dépôt.

Ce travail est introduit par une analyse bibliographique rassemblant des données sur les matériaux composites et leurs différents moyens d'élaboration par voie gazeuse, liquide et solide. Le procédé de caléfaction est particulièrement décrit et les travaux antérieurs réalisés sur la fabrication de composites C/C sont présentés. Dans l'objectif de former des carbures, des précurseurs d'intérêt

identifiés dans la littérature ont été considérés pour l'élaboration par caléfaction. Des essais de qualification sont présentés et la démarche de caractérisation mise en place est explicitée.

Les moyens d'essais de la densification rapide sont détaillés dans un second chapitre. Ainsi, les différences entre l'installation employée lors des travaux antérieurs réalisés au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et le nouvel équipement mis en place pour les besoins de cette étude sont décrites.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration de carbure de silicium à partir d'un précurseur chloré, le méthyltrichlorosilane, utilisé traditionnellement lors des dépôts par voie gazeuse. La démarche adoptée comprend deux étapes : une étude thermodynamique pour déterminer une grille expérimentale et une étude paramétrique permettant de définir les conditions optimales de dépôt. Les mécanismes mis en jeu sont alors explorés grâce à la caractérisation des phases condensée, liquide et gazeuse intervenant pendant la caléfaction. L'ensemble des résultats a conduit l'étude vers l'optimisation du dépôt de carbure de silicium par caléfaction.

Le quatrième chapitre considère trois voies pour améliorer la qualité des dépôts de carbure de silicium. Chacune des solutions est étudiée d'un point de vue thermodynamique et d'un point de vue expérimental.

CHAPITRE 1

Etat de l'art

SOMMAIRE DU CHAPITRE 1

1. LES COMPOSITES	11
1.1 QUELQUES MATERIAUX COMPOSITES	11
1.1.1 Les composites C_f/C	13
1.1.2 Les composites C_f/SiC ou SiC_f/SiC	14
1.2 RENFORT FIBREUX	14
1.2.1 Fibres de carbone.....	15
1.2.2 Fibres de carbure de silicium.....	16
2. PROCEDES D'ELABORATION DE CMC	17
2.1 VOIE GAZEUSE.....	18
2.2 VOIE SOLIDE	21
2.2.1 Nano-powder Infiltration and Transient Eutectic (NITE)	21
2.2.2 Pressage à chaud.....	22
2.2.3 Spark-Plasma Sintering (SPS)	22
2.3 VOIE LIQUIDE	23
2.3.1 Polymer Impregnation Pyrolysis (PIP).....	23
2.3.2 Liquid Melt Infiltration (LMI) et Reactive Melt Infiltration (RMI)	24
2.3.3 Electrophorèse	25
2.3.4 Procédé de densification rapide ou caléfaction.....	26
3. LA DENSIFICATION RAPIDE PAR CALEFACTION	28
3.1 LA CALEFACTION	28
3.2 ELABORATION DE COMPOSITES C_f/C PAR CALEFACTION.....	31
3.2.1 Textures des composites C_f/C	31
3.2.2 Influence du renfort fibreux.....	33
3.2.3 Influence du précurseur	34
3.2.4 Influence de la pression.....	36
3.2.5 Effet d'une barrière thermique	37
3.2.6 Bilan	39
3.3 PREMIERES ELABORATIONS DE COMPOSITES SiC_f/SiC PAR CALEFACTION	39
4. SELECTION DE PRECURSEURS DE CALEFACTION.....	46
4.1 POTENTIEL DES MATRICES CARBURES	46
4.2 CRITERES DE SELECTION DES PRECURSEURS ET DEMARCHE SUIVIE	48
4.3 PRECURSEURS ENVISAGES.....	49
4.3.1 Précurseurs de carbure de silicium.....	49
4.3.2 Précurseurs de carbure d'hafnium.....	50
4.3.3 Précurseurs de carbure de zirconium.....	51
4.3.4 Précurseurs de carbure de titane.....	51
4.4 CONCLUSION	52
5. CONCLUSION	52

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

Dans ce premier chapitre, nous définissons ce qu'est un composite et nous nous intéressons tout particulièrement aux composites à matrices céramiques, appelés composites CMC. Les différents moyens d'élaboration des CMC par voies gazeuse, liquide et solide, sont exposés et décrits mais nous porterons notre intérêt sur un procédé en particulier, le procédé de densification rapide ou procédé de caléfaction.

Ce procédé présente plusieurs spécificités, ci-après décrites, et son principal avantage est sa vitesse de densification élevée par rapport aux procédés classiquement employés. Mais le procédé de caléfaction est essentiellement connu pour l'élaboration de composites carbone/carbone. Les travaux antérieurs menés au CEA sur le procédé de caléfaction ont montré l'influence de différents paramètres, notamment celle du renfort fibreux, du précurseur et de la pression, sur la qualité du matériau élaboré.

Quelques essais visant à élaborer par caléfaction des composites à renforts en carbure de silicium et matrice en carbure de silicium ont été réalisés. Les résultats obtenus, présentés dans ce chapitre, montrent que l'élaboration de carbure de silicium n'est pas maîtrisée et que le procédé doit être optimisé. De nouveaux travaux sont alors entrepris dans l'objectif d'améliorer la qualité des dépôts de carbure de silicium élaborés par caléfaction. L'élaboration par caléfaction d'autres dépôts de type carbure est également envisagée.

Afin de choisir des précurseurs adaptés, une étude bibliographique est réalisée sur les précurseurs utilisés en CVD/CVI. Mais en caléfaction, le précurseur doit répondre à plusieurs critères dont le premier est d'être employé à l'état liquide. Plusieurs précurseurs étant commercialisés sous forme de poudre, des tests de dissolution sont réalisés. Les résultats obtenus ont orienté l'étude vers l'élaboration de SiC uniquement.

1. LES COMPOSITES

Cette première partie présente une description sommaire des composites et plus particulièrement des composites à matrice céramique thermostrostructuraux. Leurs différents constituants qui définissent les propriétés finales du matériau, sont mentionnés et détaillés ci-après.

1.1 Quelques matériaux composites

Un matériau composite résulte d'un assemblage intime d'au moins deux constituants non miscibles de structure différente dont les qualités individuelles se combinent et se complètent en

donnant un matériau hétérogène. Un matériau composite présente des performances globales améliorées par rapport à celles de ses constituants isolés.

Un matériau composite est ainsi constitué d'une ossature appelée renfort qui assure la tenue mécanique et d'une protection appelée matrice qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort. Des additifs peuvent être incorporés afin d'améliorer la résistance au feu, diminuer le retrait, modifier la couleur... Il existe un grand nombre de matériaux composites que l'on classe en trois familles en fonction de la nature chimique de leur matrice :

- Composites à matrice organique (CMO)
- Composites à matrice métallique (CMM)
- Composites à matrice céramique (CMC)

Les CMO présentent l'avantage d'être très légers, cependant leur température limite de fonctionnement est particulièrement basse. Les composites thermostrostructuraux et plus précisément les CMC à matrice non-oxyde sont une bonne alternative aux matériaux haute densité de type métaux et fonctionnant à haute température, ils permettent aussi bien un gain de poids qu'une résistance à l'oxydation. Les CMC à matrice oxyde ont une très bonne stabilité thermique et une excellente résistance à l'oxydation mais leurs mauvaises propriétés mécaniques limitent leur champ d'application.

Les CMC se présentent sous la forme d'un arrangement hétérogène de fibres longues formant l'architecture du matériau (renfort), et dont la cohésion est maintenue par une matrice céramique. A l'interface fibre-matrice, une couche continue d'un matériau à structure lamellaire, appelée interphase, peut être déposée in-situ pour moduler la cohésion fibres/matrice et les propriétés du matériau. L'interphase permet le transfert de charge entre la fibre et la matrice, elle accommode les coefficients de dilatation thermique des fibres et de la matrice et elle dévie les fissures matricielles. En effet, sous contrainte mécanique, la matrice subit une multi-fissuration. La présence de l'interphase entre fibre et matrice permet la déviation des fissures aux interfaces fibres/matrice, évitant ainsi la rupture catastrophique du matériau [Naslain, 2004]. Les interphases multi-couches (« fusible mécanique ») sont particulièrement efficaces [Bertrand et al., 1998]. L'interphase joue un rôle prépondérant dans le contrôle des propriétés du composite final.

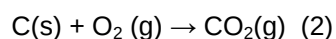
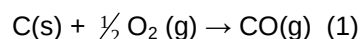
Les CMC thermostrostructuraux les plus courants sont constitués de fibres de carbone ou de carbure de silicium (SiC), enrobées dans une matrice céramique. Le design de ces matériaux, en termes de liaison fibre/matrice et/ou de microtexture de la matrice (dense ou intentionnellement poreuse), est pensé afin d'obtenir un comportement mécanique non fragile malgré différents phénomènes nuisibles se déroulant sous charge à l'échelle micrométrique [Marshall et al., 1985], [Evans et al., 1989], [Evans et al., 1994].

1.1.1 Les composites C_f/C

Les composites à matrice et fibres de carbone, C_f/C, sont constitués d'un même élément mais de structure totalement différente. Ils sont, parmi les composites réfractaires, les plus légers, résistants et rigides à la fois. Le renfort est composé de fibres de carbone orientées suivant les directions de l'effort que la pièce en service subira, et la matrice peut être composée de pyrocarbone obtenu par craquage d'un hydrocarbure ou peut être une matrice à précurseur brai. Les propriétés thermomécaniques des pyrocarbone sont excellentes jusqu'à 3000°C en milieu neutre ou réducteur. L'essor des composites C_f/C provient de l'association de ces propriétés à des caractéristiques qui leur sont propres [Savage, 1993] :

- Un bon comportement à l'ablation. A ce titre, les C_f/C furent initialement développés pour les systèmes de propulsion à poudre (tuyères) à usage militaire. Leur succès a conduit à les promouvoir dans le secteur spatial civil : booster à poudre d'Ariane 5, moteurs cryogéniques, boucliers thermiques pour corps de rentrée dans l'atmosphère...
- Des propriétés tribologiques particulièrement adaptées au freinage. Cela représente une part importante de marché avec un secteur majeur de l'industrie concerné : l'aéronautique.
- Une résistance simultanée aux chocs thermiques et mécaniques. Ainsi les C_f/C ont fait leur apparition dans le domaine aérospatial, les parois de réacteurs nucléaires de fusion (réacteur « Tokamak »), les équipements de fours de traitements thermiques (parois, visserie...), les outillages pour l'industrie verrière...
- Biocompatibles, les composites C_f/C pourraient remplacer, notamment en chirurgie orthopédique (implants osseux, prothèses articulaires), certains matériaux céramiques (alumine) ou alliages métalliques (titane) relativement lourds.

En revanche, le carbone a une faible résistance en atmosphère oxydante dès 400°C. Les réactions d'oxydation du carbone sont celles qui conduisent à la production de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO₂) par les réactions (1) et (2) respectivement :



Ces réactions sont effectives dès de très faibles pressions partielles de dioxygène compte-tenu de la valeur largement négative de l'énergie libre de Gibbs [Chen et al., 2003].

Ainsi, l'emploi prolongé de composites C_f/C en milieu oxydant, au-delà de 400°C, est à proscrire car ils sont très sensibles à la gazéification et la perte de masse associée aux réactions

chimiques dégrade considérablement les performances mécaniques et tribologiques. Dans de telles conditions de sollicitation, le carbure de silicium (SiC) est privilégié en tant que matrice.

1.1.2 Les composites C_f/SiC ou SiC_f/SiC

Les CMC à matrice SiC renforcés par des fibres de carbone ou des fibres de SiC, par la suite nommés C_f/SiC ou SiC_f/SiC , sont étudiés depuis une quarantaine d'années. Leurs principaux atouts sont une faible densité, une dureté élevée, une bonne résistance à l'usure et à la corrosion, une stabilité thermique élevée, et une bonne résistance mécanique bien que leurs constituants soient intrinsèquement fragiles [Rosso, 2006]. Ces composites sont utilisés en tant que matériaux structuraux jusqu'à 1500°C. Pourvu d'un faible coefficient de dilatation, proche de celui des composites C_f/C , le carbure de silicium possède en plus l'avantage de s'oxyder très lentement jusqu'à 1000°C. Les composites SiC_f/SiC sont également dotés d'une bonne stabilité microstructurale sous irradiation neutronique [Kato et al., 2010]. Par conséquent, ces matériaux peuvent contribuer aussi bien à la fabrication de turbines à gaz qu'à celle des réacteurs nucléaires du futur [Naslain, 2004].

Pour les composites SiC_f/SiC , l'interphase entre les fibres et la matrice est l'un des facteurs clef qui gouverne les propriétés mécaniques du matériau, sa structure doit être lamellaire avec des couches parallèles à la surface des fibres. Le pyrocarbone, ayant de faibles liaisons inter-feuillets propices à la déviation des fissures et aux frottements, est l'interphase la plus utilisée dans les composites SiC_f/SiC [Liu et al., 2010] mais le nitrure de bore (BN) est également employé [Naslain, 2004]. Dans d'autres cas, l'interphase est constituée d'une microstructure en couches telle que la juxtaposition de plusieurs couches de pyrocarbone et de carbure de silicium, $(PyC-SiC)_n$ [Naslain, 1993], ou la juxtaposition de plusieurs couches de nitrure de bore et de carbure de silicium, $(BN-SiC)_n$ [Naslain, 1993]. Les couches sont alors parallèles à la surface des fibres et l'interphase est fortement liée aux fibres. Dans une application en réacteurs nucléaires, l'utilisation de carbone ainsi que de composés à base de bore est généralement à proscrire : l'exposition du carbone à des irradiations neutroniques entraîne une variation du volume (gonflement) et la formation de bulles d'hélium conduit à l'apparition de porosité. Le bore est un modérateur de neutrons. Ces propriétés n'autorisent alors qu'une quantité limitée de carbone et de BN dans ce type d'environnement telle que celle contenue dans les interphases des composites [Naslain et al., 2010].

1.2 Renfort fibreux

Une fibre peut être continue (on parle alors de filament) ou discontinue. On distingue les fibres courtes (en général de quelques millimètres à quelques centimètres), des fibres longues. Dans les applications industrielles, les fibres sont utilisées sous forme de mèches (ensemble de fibres discontinues), de fils ou de câbles de filature (ensemble de filaments), agencées de manière plus ou moins complexe. Plusieurs termes peuvent être employés pour décrire les assemblages formés :

armure, texture (pour les tissus), structure ou encore architecture fibreuse. Les propriétés globales du matériau sont dépendantes de la fraction volumique et de l'organisation des fibres.

Le renfort fibreux dans une matrice céramique permet d'augmenter la ténacité de la matrice tout en conservant la rigidité élevée du matériau [Kang et al., 2009]. Le **Tableau I. 1** présente les avantages et inconvénients propres aux fibres céramiques les plus utilisées à l'échelle industrielle.

Nature des fibres céramiques	Avantages	Inconvénients
Oxydes (silice, alumine, mullite, zircon)	Inertes sous atmosphère oxydante	• Chute des propriétés mécaniques à haute température • Croissance de grains et fluage au-delà de 1000°C • Isolants thermiques • Densités supérieures aux fibres C ou SiC
Carbone	• Excellentes propriétés thermomécaniques • Bonnes conductivités thermique et électrique • 2 grands groupes : fibres de haut module ou de haute résistance • Faible coût (pour les fibres moyen module) • Faible densité (1,7 – 2,0) • Tissage aisé (pour les fibres moyen module)	• Sensibilité à l'oxydation dès 400°C
Carbure de Silicium	• Très bonnes propriétés mécaniques à haute température • Faible densité (2,5 – 3,2) • Oxydation passive à partir de 800°C jusqu'à 1500°C (si la pression partielle en oxygène est supérieure à 100 Pa) • 3 générations de fibres (décrites ci-après)	• Tissage d'autant plus difficile que la fibre est rigide et présente une faible déformation à rupture (cas des fibres SiC pur) • Prix très élevé par rapport aux fibres de carbone • Stabilité thermique inférieure à celle des fibres de carbone • Faible conductivité électrique • Nécessité d'utiliser des procédés d'élaboration du composite à température modérée (au moins pour les fibres non pures contenant de l'oxygène)

Tableau I. 1 : Avantages et inconvénients des fibres utilisées dans le secteur des matériaux hautes performances [Fitzer et al., 1998], [Bansal I, 2005]

Pour la plupart des applications structurales, les fibres de carbone et les fibres de carbure de silicium sont choisies. Les fibres de carbone allient d'excellentes stabilité et conductivité thermique à un faible coût tandis que les fibres de SiC sont plus rigides mais également plus résistantes à l'oxydation [Mataram et al., 2010], [Kita et al., 2010].

1.2.1 Fibres de carbone

La résistance et le module élevés des fibres de carbone leur permettent d'être utilisées en tant que renfort de polymères, métaux, carbone ou encore céramiques. Il existe différentes variétés de

fibres de carbone. Les fibres de carbone sont obtenues par pyrolyse de trois types de précurseurs. Elles sont produites à haute température (1000°C–1500°C) par un procédé de carbonisation de l'un des trois matériaux précurseurs qui sont la rayonne (cellulose dégénérée), le brai (issu de résidus de houille ou de pétrole) et le polyacrylonitrile (PAN).

Les fibres ex-rayonne, élaborées à partir de cellulose, étaient très utilisées dans les années soixante. Malgré leurs propriétés remarquables, elles ont été progressivement délaissées en raison de leur perte de compétitivité économique par rapport aux fibres de carbone obtenues à partir de PAN et de brai. Les principales raisons en sont le rendement de carbonisation (~ 20%) et le coût élevé du procédé.

Le brai est un mélange d'hydrocarbures aromatiques. Il peut être filé et former des fibres. Ces fibres sont cependant fragiles, difficiles à produire et les fabricants rencontrent des problèmes pour obtenir des précurseurs de qualité constante. A cela, s'ajoutent les opérations très délicates de filage des brais [Dupupet, 2008].

A l'inverse, les fibres ex-PAN bénéficient d'une technique de polymérisation et de filage issue de l'industrie du textile et possèdent un plus haut degré de fiabilité en production industrielle. Ces fibres combinent de bonnes propriétés mécaniques (haute ténacité, grande rigidité, faible densité) et un coût raisonnable [Mataram et al., 2010]. Lors de sa synthèse, le précurseur organique (PAN) subit une succession d'opérations après avoir été polymérisé et filé [Fouquet, 2003] :

- Une stabilisation sous atmosphère oxydante : cette étape de conversion de la fibre en un matériau infusible est indispensable à sa bonne tenue au cours de la carbonisation.
- Une carbonisation en atmosphère inerte : cela consiste à pyrolyser (à environ 1000°C) les fibres stabilisées pour obtenir un taux de carbone supérieur à 92%
- Une graphitisation éventuelle : ce traitement, sous atmosphère inerte à très haute température (entre 1500 et 3000°C), permet d'accroître le caractère graphitique des fibres. Il est effectué lorsque des propriétés élevées (module, conductivités électrique et thermique...) sont recherchées.

L'association d'une tension mécanique de la fibre à certaines des étapes précédentes favorise l'alignement des plans graphène selon l'axe longitudinal et conduit à une augmentation du module d'Young.

1.2.2 Fibres de carbure de silicium

Les performances des composites SiC_f/SiC sont intimement liées à celles des fibres SiC. Les fibres de carbure de silicium constituent un renfort de choix pour les pièces en composites exposées à des conditions de service extrêmes (charges et températures élevées en atmosphère oxydante).

Les fibres SiC peuvent être produites par dépôt chimique en phase vapeur (à partir d'un précurseur CH₃SiCl₃ / H₂) sur un substrat filamentaire (carbone ou tungstène) [Zhang et al., 2010] ou

bien par pyrolyse de précurseurs organosiliciés (fibres de polycarbosilane). Avec la seconde méthode (la plus fréquemment choisie), il est possible d'obtenir des fibres longues de faible diamètre (8 à 15 μm), tissables, très pures et de haute qualité structurale. En variant les conditions de réticulation et de pyrolyse du précurseur, les propriétés structurales et mécaniques des fibres sont modifiées, c'est ainsi que différentes qualités de fibres sont obtenues [Bunsell et al., 2006].

Trois générations de fibres SiC ont été développées au cours des dernières décennies. Elles diffèrent par leur mode de fabrication (CVD ou pyrolyse), leur composition et/ou leur cristallinité [Bunsell et al., 2006] :

- 1^{ière} génération : les fibres Nicalon et Tyranno Lox-M sont thermiquement stables jusqu'à 1000-1200°C. La présence d'impuretés (d'oxygène et de carbone libre) limite leur température d'utilisation.
- 2^{ème} génération : les fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E sont thermiquement stables jusqu'à 1100-1300°C grâce à un taux d'oxygène réduit par rapport aux fibres de 1^{ière} génération.
- 3^{ème} génération aux proportions quasi stœchiométriques (absence d'impuretés) : les fibres Hi-Nicalon de type S, Tyranno SA et Sylramic sont thermiquement stables jusqu'à 1400-1600°C.

L'utilisation de fibres de 2^{ème} génération, Hi-Nicalon notamment, permet d'augmenter la résistance en traction du composite par rapport aux fibres de 1^{ière} génération. La production de fibres SiC à taux d'oxygène réduit a permis d'approcher des proportions stœchiométriques (fibres plus pures). Ainsi les fibres de 3^{ème} génération ont de meilleures propriétés mécaniques, une meilleure stabilité thermique et un comportement à l'irradiation amélioré [Kato et al., 2010], comme le montre le **Tableau I. 2**.

Fibres	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon type S	Sylramic	Tyranno SA	SiC massif
d (μm)	14	12	10	10	/
C/Si (at.)	1,39	1,05	1,0	1,08	1
O (wt. %)	0,5	0,2	0,8	0,3	0
ρ (g.cm^{-3})	2,55	3,10	3,06	3,02	3,21
E (GPa)	270	420	386	420	220 - 250
σ_R (GPa)	2,8	2,6	3,0	2,8	2,1
ϵ_R (%)	1,0	0,6	0,8	0,7	0
λ (W/mK)	8	18	42	65	3,6 - 4,9

Tableau I. 2 : Propriétés de certaines fibres de SiC de 2^{ème} et 3^{ème} génération [Cabrerro, 2009]

2. PROCÉDES D'ELABORATION DE CMC

Cette partie décrit les différents procédés d'élaboration de composites à matrice céramique. La matrice peut être infiltrée dans la préforme fibreuse par voie gazeuse, par voie solide ou encore par voie liquide. Le procédé est déterminé en fonction de la nature de la matrice choisie, de la forme et de

la taille de la pièce à densifier, des propriétés recherchées de la pièce finale et évidemment du coût engendré.

Certains des procédés présentés dans cette partie ne sont pas encore employés en tant que procédés d'élaboration des CMC. Mais ils sont actuellement utilisés pour l'élaboration de composites céramique/céramique, appelés composites CERCER dans lesquels le matériau est renforcé par des particules céramiques et non des fibres. Ces procédés peuvent être envisagés comme des procédés d'élaboration des CMC à plus ou moins long terme.

2.1 Voie gazeuse

Le procédé classique d'élaboration des CMC est l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI pour Chemical Vapor Infiltration). Les différents constituants de la matrice et de l'interphase sont déposés successivement à partir d'un précurseur gazeux à des températures modérées allant de 900°C à 1000°C et à faibles pressions (voire à la pression atmosphérique) [Naslain, 2004]. La préforme poreuse est maintenue au moyen d'un outillage en graphite puis chauffée. Les paramètres du procédé sont définis de façon à optimiser l'infiltration c'est-à-dire en maintenant aussi longtemps que possible les pores de surface ouverts afin de laisser les fibres accessibles au précurseur et limiter ainsi la porosité résiduelle dans le matériau final. La CVI est une technique permettant également l'élaboration dans une préforme fibreuse de céramiques multicouches (**Figure I. 1**) en particulier pour des applications de résistance à l'oxydation (matrices auto-cicatrisantes) [Naslain et al., 2001], [Quemard et al., 2007].

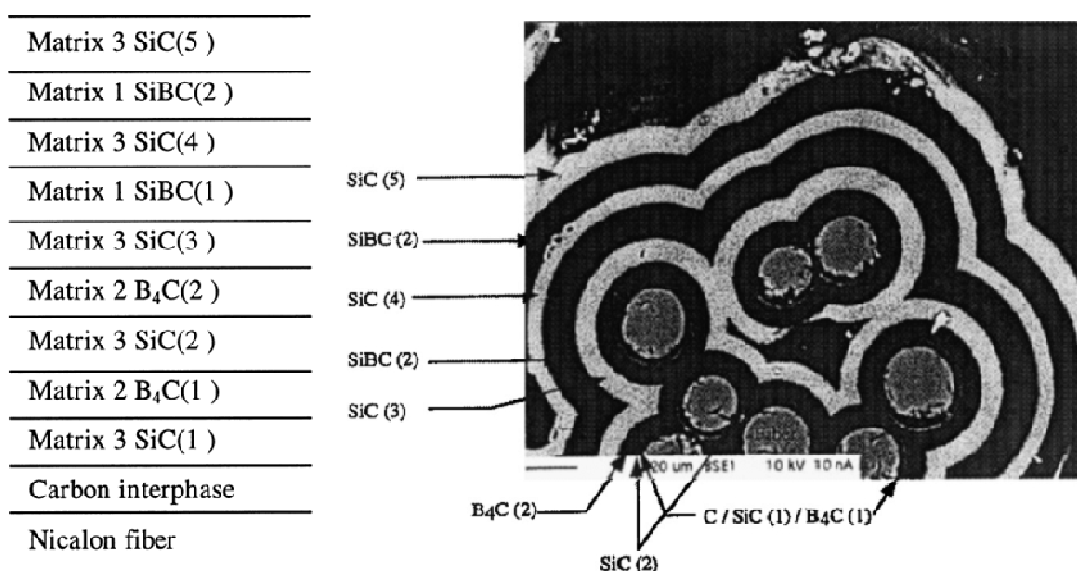


Figure I. 1 : Représentation schématique d'un dépôt multi-couches (à gauche) et sa photo MEB en coupe transversale [Viricelle et al., 2001]

En dehors du carbone, la seule autre matrice employée à ce jour dans l'industrie est le carbure de silicium, à partir de méthyltrichlorosilane (MTS). D'autres matrices, telles que le nitrure de bore (BN) [Udayakumar et al., 2011] ou le carbure de titane (TiC) [Cabrero, 2009], ont été réalisées en laboratoire mais n'ont pas encore connu d'applications industrielles.

Il est important de noter que le dépôt chimique en phase vapeur, ou CVD, s'apparente à la CVI à la différence que le substrat (non poreux) n'est pas infiltré mais qu'un dépôt est formé à sa surface. De nombreuses études sur la CVD du SiC ont été menées dans la littérature et peuvent être exploitées pour étudier la densification de SiC_f/SiC en phase vapeur.

Il existe différents modes de CVI, décrits ci-dessous, qui ont évolué au cours du temps grâce aux améliorations technologiques [Besmann et al., 1993], [Naslain, 2004]. La **Figure I. 2** illustre les différents modes de CVI. La préforme fibreuse est représentée par le rectangle et les flux de gaz par les flèches. Les domaines de température de part et d'autres de la préforme sont indiqués.

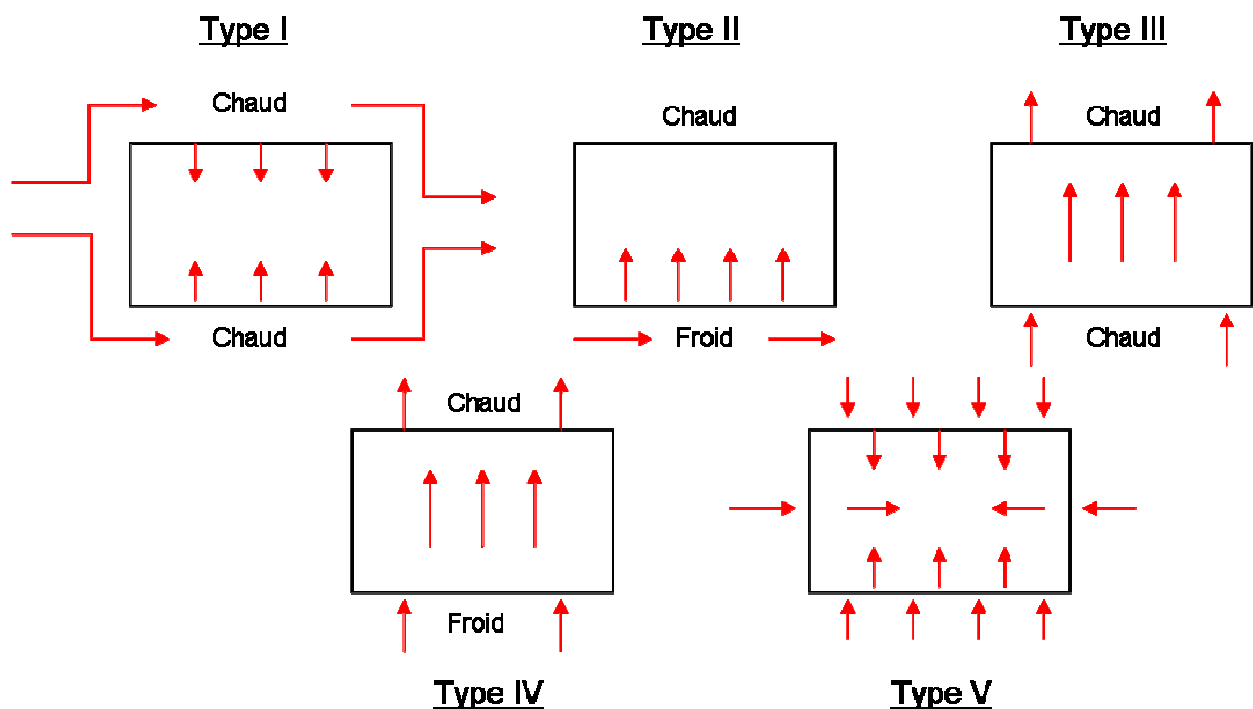


Figure I. 2 : Les différents types de CVI [Besmann et al., 1993]

- Type I : CVI isotherme

La CVI isotherme est le procédé le plus classique et le plus utilisé à l'échelle industrielle pour l'élaboration de composites à matrice carbone (C_f/C) ou à matrice carbure de silicium (C_f/SiC et SiC_f/SiC). Cette technique consiste à utiliser des précurseurs gazeux qui, par décomposition thermique au contact du substrat chaud, donnent un dépôt. Les réactifs pénètrent la préforme par diffusion gazeuse tandis que les sous-produits gazeux de la réaction doivent diffuser hors de la préforme. Le dépôt de la matrice tend à se faire préférentiellement près de la surface externe du substrat car la concentration en réactifs y est la plus forte, et c'est aussi là que la concentration en gaz produits, empêchant la pénétration des réactifs, y est la plus faible. L'élaboration d'une pièce s'effectue en plusieurs cycles : il est nécessaire de l'usiner à plusieurs reprises afin de rouvrir les pores externes, sinon la surface devient imperméable et freine l'infiltration du précurseur, accentuant ainsi le gradient de densité.

Au cours de la densification, il y a compétition entre la vitesse de pyrolyse et la vitesse de diffusion des gaz. L'étape limitante est généralement la diffusion, il est alors préférable de diminuer la température et la pression puis d'ajouter de l'hydrogène pour ralentir la vitesse de pyrolyse au profit de la diffusion. La diffusion des espèces étant lente, ce procédé requiert de longs temps d'infiltration allant jusqu'à plusieurs semaines. Cependant, il est très utilisé au niveau industriel car il permet de traiter de nombreuses pièces à la fois, de nature, de taille et de géométrie différentes.

- Type II : CVI à gradient thermique

Le type II consiste à instaurer un fort gradient thermique dans la préforme en n'en chauffant qu'une partie, par exemple en l'enroulant autour d'un susceptible en graphite et en chauffant par induction. Le gradient thermique peut être renforcé en refroidissant l'autre partie du substrat. Les réactifs diffusent de la partie froide vers la partie chaude. Comme la cinétique de dépôt croît exponentiellement avec la température, un dépôt se formera lorsque les réactifs auront atteint la partie chaude du substrat. La densification s'effectue donc de la partie chaude vers la partie froide de la préforme, diminuant sensiblement le problème de bouchage des pores. La température de la partie chaude peut être délibérément augmentée pour maintenir le gradient thermique, car le dépôt dans la partie froide, porte d'accès des réactifs, doit être minimal. Ce procédé reste très lent (plusieurs semaines pour des pièces industrielles). Cette technique est employée pour la densification de feutres, de carbone ou de carbure de silicium, qui possèdent une conductivité thermique assez basse pour assurer un bon gradient thermique.

Ce procédé a permis de réduire le cycle de densification à 26 heures pour l'élaboration de composites C_f/C , ce qui est 10 fois plus rapide que la CVI isotherme [Golecki et al., 1994], [Golecki et al., 1995]. Dans ce cas, le couplage se fait directement sur la préforme. Différentes matrices peuvent être élaborées mais pour exploiter pleinement le gain de vitesse inhérent au procédé, la matrice doit être un bon conducteur électrique à la température de densification afin d'assurer un couplage efficace avec le champ électromagnétique.

- Type III : CVI isotherme avec flux forcé

Le type III repose sur l'utilisation d'un flux forcé de réactifs qui traverse toute la préforme chauffée uniformément. Le dépôt se fait dans tout le volume de la pièce. Cependant, la concentration en réactifs étant plus importante à l'entrée, cette dernière sera mieux densifiée. Ce procédé est efficace jusqu'à ce qu'une zone du substrat atteigne une densité suffisante pour être imperméable (~90%) auquel cas la densification est stoppée.

- Type IV : CVI à gradient thermique avec flux forcé

Le type IV combine les avantages du gradient thermique et ceux du procédé à flux forcé. Les réactifs pénètrent dans la préforme par la surface froide et viennent se craquer dans la zone chaude. Or cette dernière devient peu à peu imperméable, comme dans le procédé de type III, et la diffusion des sous-produits gazeux est empêchée. L'alternative consiste alors à évacuer

les gaz de réaction par des sorties latérales, ou à utiliser différents chemins d'entrée. La densité obtenue par ce type de procédé est plus homogène, le rendement en carbone ou carbure de silicium est meilleur, et surtout, les durées de densification sont considérablement réduites (de l'ordre de 10 à 24 heures pour une pièce de 2,5 cm d'épaisseur).

- Type V : CVI à flux pulsé

Le type V consiste à infiltrer les réactifs dans la préforme par pulses, et à expulser les gaz de réaction. Ce procédé est difficilement utilisable à grande échelle car il nécessite un équipement spécial et coûteux, et les rendements sont faibles. Il peut néanmoins être envisagé pour terminer une densification réalisée par un autre procédé [Naslain et al., 2001].

Les principaux paramètres régissant les procédés CVI sont la température, le gradient de température, la pression, la composition des espèces gazeuses et leur concentration ainsi que les débits de gaz. L'ajustement de ces paramètres permet d'optimiser le procédé, le but étant de diminuer les durées de densification. Cependant, il ne faut pas oublier que les variations de ces paramètres jouent également sur la microstructure de la matrice déposée, donc sur les propriétés finales du matériau composite [Delhaès, 2002].

2.2 Voie solide

2.2.1 Nano-powder Infiltration and Transient Eutectic (NITE)

Une des voies d'élaboration des composites SiC_f/SiC et seulement des composites SiC_f/SiC, est le procédé NITE. Ce procédé développé au Japon par Kohyama et Katoh, se déroule en deux étapes [Katoh et al., 2004]. Dans un premier temps, un renfort fibreux à base de carbure de silicium recouvert d'une interphase de pyrocarbone d'environ 800 nm d'épaisseur est imprégné à partir d'une barbotine contenant un mélange de nano-poudres de SiC, de polycarbosilane et d'ajouts de frittage (Al₂O₃, Y₂O₃) [Park et al., 2004]. Puis, plusieurs renforts imprégnés sont empilés les uns sur les autres avant que l'ensemble ne soit soumis à une compression à chaud (de 15 à 20 MPa). Le fait d'utiliser des poudres nanométriques et des ajouts de frittage de SiC permet de diminuer la température de frittage (à 1800°C) grâce à la formation d'une phase liquide d'oxydes ternaires par réaction avec la couche d'oxyde superficielle des poudres de SiC. Cependant, l'application de températures et de pressions aussi élevées peut conduire à une détérioration de la fibre tant et si bien que les fibres SiC utilisées sont exclusivement de troisième génération et protégées d'une interphase épaisse de pyrocarbone. Le procédé NITE permet l'élaboration de CMC présentant une très faible porosité (de 3 à 6%), de bonnes propriétés thermiques et une très bonne étanchéité [Hino et al., 2005], [Naslain, 2005]. Néanmoins, l'excès d'additifs de frittage conduit à des épaisseurs d'interphase très importantes entraînant une dégradation des propriétés mécaniques du composite, notamment de la résistance au fluage. La conductivité thermique du matériau final est également diminuée [Katoh et al., 2004].

2.2.2 Pressage à chaud

Le pressage à chaud est aujourd'hui principalement employé pour l'élaboration de composites CERCER, par exemple pour l'élaboration de CERCER à matrice de carbure de bore (B_4C). Le B_4C possède une dureté très élevée, un haut module élastique, une bonne résistance à l'usure, un haut point de fusion, une bonne stabilité chimique et présente donc des propriétés intéressantes pour, par exemple, constituer des buses de sableuses. Mais le B_4C présente une faible résistance à la fracture et à la flexion et demande une température et une pression de frittage très élevées pour une densification complète, ce qui limite ses applications industrielles. Des poudres d'alumine (Al_2O_3) ou de TiC peuvent être ajoutées à la poudre de B_4C avant pressage à chaud afin d'améliorer les propriétés finales du matériau et abaisser les températures et pressions de frittage [Sun et al., 2009]. Ces poudres de haute pureté sont mélangées et subissent un pressage à chaud à 1600 °C et à basse pression. Les réactions de frittage donnent alors naissance à un composite CERCER $B_4C/Al_2O_3/TiB_2$ dense, aux propriétés mécaniques améliorées.

Les composites SiC_f/SiC peuvent être élaborés par pressage à chaud [Naslain, 2005]. La poudre de SiC , destinée à former la matrice finale du composite, est broyée, tamisée avant d'être mise en solution dans un solvant puis mélangée aux fibres. Après séchage, l'ensemble est déposé dans un creuset en carbone et fritté à haute température (1600°C-2000°C) et sous pression. La température de frittage a une influence sur les propriétés mécaniques du composite final et sa densité. A titre d'exemple, la densité d'un composite SiC_f/SiC obtenue après un frittage à 1850°C est 1,5 fois supérieure à celle obtenue après un frittage à 1650°C [Qin et al., 2007].

Cette méthode de densification de CMC requiert des fibres de haute stabilité thermique contenant un taux très faible d'oxygène, c'est-à-dire des fibres de troisième génération. En effet, une fibre contenant trop d'oxygène voit son état et son adhérence à la matrice se dégrader considérablement par la durée du frittage et sa haute température (1850°C) [Qin et al., 2007].

2.2.3 Spark-Plasma Sintering (SPS)

Le frittage SPS ou frittage flash est également étudié pour l'élaboration de composites. Cette technique consiste à faire passer un courant continu directement à travers la poudre, ce qui génère un chauffage très rapide à haute température suivi d'un refroidissement aussi très rapide [Cho et al., 2009]. Les pressions mises en jeu sont inférieures à celles appliquées dans le procédé de pressage à chaud. Les températures de frittage par SPS sont généralement inférieures de 200°C à 500°C aux températures de frittage classique, il en est de même pour les durées de frittage, nettement réduites en SPS. A l'heure actuelle, le frittage SPS a été uniquement utilisé pour l'élaboration de composites CERCER.

Le procédé SPS permet la fabrication de matériaux plus denses par rapport au pressage à chaud (jusqu'à 99% de la densité théorique contre 96% avec le pressage à chaud), tels que les composites $\text{TiB}_2/\text{TiSi}_2$, formés entre 1400°C et 1500°C, ou encore les composites ZrB_2/SiC et HfB_2/SiC , élaborés à 1800°C [Jain et al., 2010], [Hu et al., 2010]. Des composites de type $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ont été élaborés à des températures comprises entre 1600°C et 1700°C [Wan et al., 2005]. Cette méthode a également permis l'élaboration de composites TiC/SiC denses sans ajout de frittage et ce malgré un temps de frittage relativement court (quelques minutes) à 1600°C. L'ajout de particules de SiC nanométriques empêche le grossissement des grains de TiC et par conséquent augmente considérablement sa résistance à la rupture [Wang et al., 2004]. De la même manière, l'ajout de TiC limite la croissance granulaire du SiC et améliore ainsi ses propriétés mécaniques : l'ajout de 30% massique de TiC permet de multiplier la ténacité par trois et d'obtenir une densité très proche de la valeur théorique. La densité du composite est très dépendante de la température : un frittage à 1800°C conduit à une densité égale à 98% de la densité théorique contre 82% à 1750°C toutes choses égales par ailleurs [Luo et al., 2003].

Ce procédé pourrait être envisagé pour fabriquer des CMC mais, comme pour le pressage à chaud, le frittage SPS nécessiterait l'emploi de fibres résistant à la température et dans une moindre mesure à la pression.

2.3 Voie liquide

2.3.1 Polymer Impregnation Pyrolysis (PIP)

Le procédé PIP (appelé aussi LPI, Liquid Polymer Infiltration) consiste à imprégner une préforme fibreuse à partir de précurseurs liquides sans solvant et à faible viscosité pour l'élaboration de CMC. La préforme imprégnée subit ensuite une pyrolyse à 1000°C - 1400°C sous atmosphère inerte ou sous hydrogène. Les techniques d'imprégnation utilisées sont simples de mise en œuvre. Ce procédé présente l'avantage de contrôler la composition de la matrice et offre la possibilité de densifier des pièces de grande taille et de géométrie complexe.

Ce procédé est utilisé pour densifier des composites C/C . Une préforme de fibres de carbone est imprégnée d'un précurseur carbone polymérique liquide tel que de la résine, puis l'ensemble est pyrolysé à haute température afin de convertir le polymère en une matrice carbonée. Le retrait du précurseur polymère lors de la pyrolyse entraîne une fissuration de la matrice. Par conséquent, plusieurs cycles d'imprégnation/pyrolyse sont nécessaires pour élaborer une matrice dense. De plus, en chargeant le précurseur en métallocènes de type dicobaltoctacaronyl ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), le retrait du matériau est réduit, la liaison fibres/matrice est largement améliorée et le nombre de cycles d'imprégnation/pyrolyse est diminué [Wielage et al., 2003].

L'ajout de HfC améliorant nettement le comportement à l'ablation des composites C_f/C , des composites $C_f/(C-HfC)$ ont aussi été fabriqués par PIP à partir d'oxychlorure d'hafnium ($HfOCl_2$). Cependant, le module élastique des composites $C_f/(C-HfC)$ est moins élevé que celui des composites C_f/C . En effet, les interactions chimiques entre les fibres, la matrice et HfO_2 (créé pendant la graphitisation), donnent naissance à une liaison forte fibres/matrice et/ou une dégradation des fibres et de la matrice, ce qui entraîne une fracture brutale du composites sous charge [Shu-Ping et al., 2009]. Pour certaines applications, un dépôt de SiC est réalisé par CVD dans un premier temps afin d'obtenir un composite (C_f/C) -SiC. La voie liquide est par la suite employée : une barbotine à base de TiC est préparée afin d'en infiltrer le composite (C_f/C) -SiC. Plusieurs cycles d'imprégnation de TiC sont réalisés puis le matériau subit une imprégnation de silicium liquide. Une phase Ti_3SiC_2 se forme dans la matrice et un composite (C_f/C) -SiC- Ti_3SiC_2 est obtenu. Les résistances à la flexion, à la rupture et à l'usure sont ainsi améliorées par rapport aux composites C_f/C et C_f/C -SiC [Yin et al., 2010].

Pour l'élaboration de CMC à matrice SiC, le précurseur le plus couramment utilisé est le polycarbosilane (PCS) [Changcheng et al., 2008]. L'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) est aussi employé en tant que précurseur et permet d'obtenir une excellente liaison fibre/matrice sans interphase [Dong et al., 2002], [Sreeja et al., 2010]. L'ajout d'une étape de frittage conduit à l'obtention de SiC dense et hautement cristallisé. Cette hybridation du procédé PIP avec un frittage est une approche intéressante en vue d'élaborer des CMC à matrice dense et homogène ainsi qu'à haute résistance, l'augmentation de la densité entraînant une augmentation de la résistance au fluage [Kotani et al., 2001].

Le procédé PIP a été employé pour l'élaboration de composites $C_f/(Si,C,N)$ et $SiC_f/(Si,C,N)$ [Ziegler et al., 1999]. Cependant, les CMC obtenus présentent une forte porosité. De plus, le retrait du précurseur engendré lors de la pyrolyse induit une fissuration de la matrice et entraîne par conséquent une perte importante des performances du composite final [Qi et al., 2005]. Le retrait de la matrice peut être limité par l'ajout de poudres céramiques au précurseur. Toutefois, cet ajout augmente de manière significative la viscosité du matériau au détriment de l'imprégnation à cœur de la préforme fibreuse [Naslain, 2004].

Finalement il apparaît que le procédé PIP n'est pas adapté pour réaliser des CMC denses même en répétant plusieurs fois les cycles d'imprégnation. Le procédé PIP permet de consolider le renfort fibreux, il est utilisé dans la plupart des cas en tant que première étape de densification [Fouquet, 2003].

2.3.2 Liquid Melt Infiltration (LMI) et Reactive Melt Infiltration (RMI)

Ce procédé d'imprégnation utilise un métal fondu. Lorsque le procédé d'imprégnation se déroule sans faire intervenir de réaction, il est appelé LMI (Liquid Melt Infiltration) et si une réaction intervient, il est appelé RMI (Reactive Melt Infiltration). Le renfort fibreux utilisé pour le LMI ou le RMI,

souvent en carbone, est au préalable consolidé par du pyrocarbone déposé par CVI ou par PIP à partir d'un précurseur carbone liquide. La préforme fibreuse est imprégnée par un métal ou un alliage à sa température de fusion (silicium, zirconium...). Dans le cas du RMI, une réaction exothermique est mise en jeu entre le pyrocarbone déposé sur le renfort fibreux et la phase liquide pour former une matrice carbure (ZrC, SiC...) [Naslain, 2004], [Zou et al., 2010]. La difficulté majeure de ce procédé réside dans la maîtrise de la composition chimique, par exemple pour les composés complexes du type Ti_3SiC_2 [Eberling-Fux, 2006].

L'application de températures élevées nécessite l'utilisation de fibres thermiquement stables telles que les fibres de carbone haut module ou haute résistance, ou les fibres SiC pures. Le dépôt d'une interphase ou d'un revêtement réactif sur les fibres freine leur détérioration grâce à des interactions chimiques. En effet, l'interphase peut être une couche épaisse de pyrocarbone qui joue le rôle de barrière thermique prévenant ainsi la dégradation de la fibre.

Les CMC obtenus au moyen du procédé hybride PIP/RMI présentent une porosité résiduelle presque nulle, une étanchéité et une conductivité thermique bien améliorées par rapport à celles élaborées par CVI ou PIP seuls. Cependant, la présence quasi-systématique d'inclusions métalliques au sein de la matrice entraîne une baisse du caractère réfractaire du matériau et de la résistance au fluage [Naslain, 2004].

2.3.3 Electrophorèse

L'électrophorèse est une technique d'élaboration qui a été, jusqu'à présent, étudiée essentiellement pour les composites SiC_f/SiC . Les dépôts par électrophorèse sont réalisés au moyen d'une suspension aqueuse contenant de la poudre de carbure de silicium dans laquelle deux électrodes parallèles sont positionnées verticalement. La préforme fibreuse recouvre l'une des électrodes, généralement composée d'acier, de cuivre ou de graphite. Un potentiel est imposé entre les électrodes et les particules de SiC viennent se déposer sur les fibres pour former finalement un composite SiC_f/SiC très dense [Novak et al., 2008].

Le procédé SITE (Slip Infiltration and Transient Eutectoid) est un procédé d'élaboration récent employé pour l'élaboration de composites SiC_f/SiC . Ce procédé se décompose en deux étapes d'infiltration : le renfort fibreux est d'abord infiltré par électrophorèse, puis séché. Il est ensuite infiltré par une suspension aqueuse contenant des ajouts de frittage, et fritté à température modérée [Novak et al., 2010]. Une variante du procédé, le SITE-P, consiste à remplacer la phase de frittage par plusieurs cycles de PIP. La matrice de SiC ainsi obtenue présente de bonnes propriétés (haute cristallinité, peu de porosité, conductivité thermique élevée) [Novak et al., 2012].

L'électrophorèse est également utilisée pour élaborer des interphases en nanotubes de carbone pour les composites SiC_f/SiC afin de limiter l'apparition de fissures et la décohésion entre les

fibres et la matrice. Grâce à leur très petite taille et à leur bonne dispersion dans la suspension, les nanotubes de carbone pénètrent les plus petites porosités entre les fibres. Ces dernières sont alors uniformément revêtues [König et al., 2010]. Les fibres SiC, dès lors renforcées par les nanotubes de carbone, sont une seconde fois soumises à un dépôt par électrophorèse dans une suspension de poudre de SiC afin de former la matrice et réaliser un composite SiC_f/SiC de densité élevée avec une interphase en nanotubes de carbone. Les futurs travaux de recherche à ce sujet détermineront si la présence ou non de cette interphase augmente la conductivité thermique et/ou la résistance à la fissuration à l'échelle macroscopique du composite final [König et al., 2010].

Dans quelques études, ce procédé est aussi employé pour l'élaboration de composites C_f/SiC [Muller et al., 2002] ou encore de composites SiC_f/TiC [You et al., 2004]. Une fois les composites élaborés, ils sont souvent densifiés par frittage SPS et dans la plupart des cas des ajouts de frittage sont intégrés à la suspension afin d'obtenir une meilleure densification.

De manière générale, la densité des CMC obtenus par électrophorèse est supérieure à celle des composites obtenus par CVI ou PIP qui, de plus, sont des procédés plus longs et plus coûteux. Cependant, ce procédé est souvent suivi d'une étape supplémentaire de frittage. L'électrophorèse se limite pour l'instant à des élaborations à l'échelle laboratoire.

2.3.4 Procédé de densification rapide ou caléfaction

Le procédé de densification rapide, baptisé « Kalamazoo », a été mis au point dans les années 1970 et breveté en France par Houdayer, Spitz et Tran Van pour élaborer des CMC [Houdayer et al., 1984]. Ce procédé, schématisé sur la **Figure I. 3** consiste à immerger le renfort à densifier dans un précurseur liquide choisi en fonction de la matrice souhaitée. La préforme est ensuite chauffée à une température supérieure à la température de craquage du précurseur. Au contact des surfaces chaudes du substrat, le précurseur se vaporise créant ainsi un film gazeux appelé film de caléfaction, puis se craque. Il se forme alors un dépôt qui peu à peu densifie le renfort fibreux. Le matériau à densifier peut être chauffé par effet Joule auquel cas, il doit posséder une conductivité thermique élevée. Le choix s'oriente alors vers les fibres de carbone. Mais certaines installations utilisent le chauffage par induction en couplant le renfort poreux à un susceptible (généralement en graphite). L'éventail des renforts envisageables est alors plus large.

La densification s'effectue d'abord dans la zone la plus chaude, près du susceptible, donc à l'intérieur de la préforme, puis progresse vers l'extérieur. Il y a un front de densification qui se déplace de l'intérieur vers l'extérieur de la préforme, dû à un fort gradient thermique : quelques centaines de degrés par millimètre entre la partie la plus proche du susceptible ($T > T_{\text{craquage du précurseur}}$) et celle proche du liquide ($T = T_{\text{ébullition du liquide}}$) comme le montre la **Figure I. 4**.

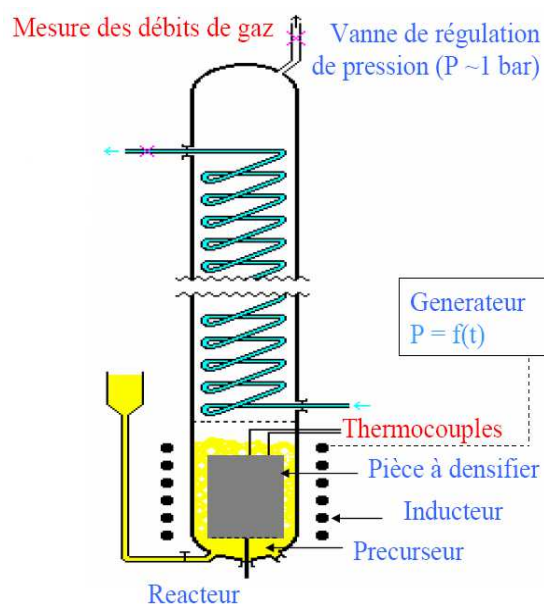


Figure I. 3 : Schéma de principe du kalamazoo [Delhaès, 2002]

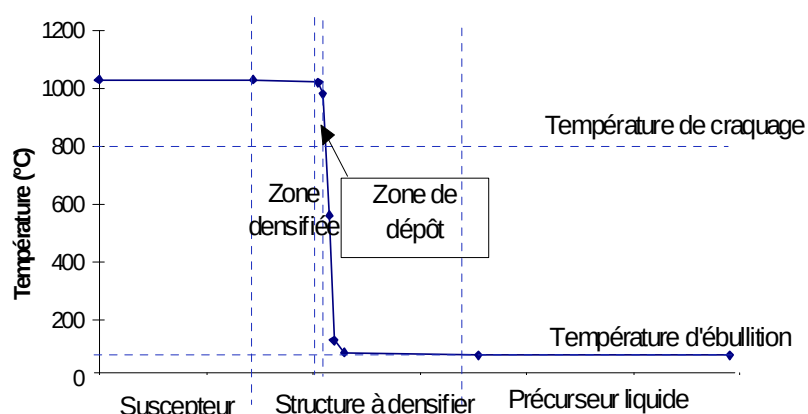


Figure I. 4 : Représentation schématique du gradient thermique dans un échantillon [Beaugrand, 2000]

Ce procédé n'est pas classé dans la même catégorie que les procédés CVI car le précurseur employé est sous forme liquide mais il pourrait être considéré comme un procédé CVI à gradient thermique avec flux pulsé (de manière naturelle). Le problème lié à la diffusion des espèces réactives ne constitue pas une étape limitante, car la présence d'un liquide bouillant au sein de la préforme accélère le flux des réactifs. Le mode de dépôt de la matrice est également très éloigné des imprégnations en phase liquide par des produits organiques. C'est pour cela que le procédé est parfois qualifié de densification en phase liquide-vapeur.

Le procédé de densification rapide, utilisé essentiellement pour élaborer des composites C_f/C , présente plusieurs avantages par rapport aux procédés classiques industriels. En effet, contrairement aux procédés CVI ou d'imprégnation en phase liquide, la densification s'effectue en un seul cycle et la durée de densification est nettement réduite (d'un facteur 50 à 100) [Bruneton et al. I, 1997],

[Bruneton et al. II, 1997], [Nadeau et al., 2006]. Quelques études ont été entreprises au CEA pour l'élaboration de CMC à base de SiC [David et al., 1993], [David et al., 1997], [David et al., 2006], [David et al., 2012]. Les développements réalisés sont détaillés dans la partie suivante.

3. LA DENSIFICATION RAPIDE PAR CALEFACTION

Dans cette troisième partie, le phénomène de caléfaction est explicité. Les travaux menés sur l'élaboration des composites C/C par caléfaction sont décrits et les résultats obtenus exposés. Les premiers essais concernant l'élaboration de composites SiC/SiC figurent à la fin de cette partie.

3.1 La caléfaction

La caléfaction est le phénomène par lequel un liquide projeté sur une plaque métallique fortement chauffée évolue en petites sphères affectées d'un mouvement rapide et désordonné, dû à une pellicule de gaz (ou pellicule de caléfaction) qui se forme entre la plaque et le liquide. La présence d'un film de vapeur, engendré par ébullition nucléée (vaporisation par formation de bulles vapeur), entre une paroi chaude et un fluide qu'il soit liquide, ou un mélange diphasique de liquide et de vapeur, est également un phénomène de caléfaction. Cette présence se traduit par un mauvais transfert de chaleur entre la paroi et le fluide.

Leidenfrost fut le premier à décrire le phénomène de caléfaction en 1751 [Leidenfrost, 1756]. Celui-ci étudia les vitesses d'évaporation d'une goutte d'eau sur une plaque chauffante. Si la plaque est chauffée modérément, la goutte s'étale et s'évapore rapidement ; mais si elle est suffisamment chaude, la goutte reste sphérique, danse sur la plaque et s'évapore lentement. Nukiyama est le premier à donner une explication à ce phénomène. Pour cela, il immerge un fil de platine, chauffé électriquement, dans un bain d'eau distillée à la température de saturation [Mills et al., 1982]. La densité de flux est obtenue par mesure du courant et de la tension aux bornes du fil et la température moyenne de la paroi est déduite de la variation de la résistance du fil avec la température. La courbe représentant la densité de flux en fonction de la surchauffe de la paroi ($\Delta T_{\text{sat}} = T_p - T_{\text{sat}}$) en régime stationnaire est dite courbe d'ébullition [Petit, 2001]. Pour l'expérience de Nukiyama, cette courbe est obtenue en imposant une succession de flux croissants ou de flux décroissants. L'allure de la courbe d'ébullition est représentée sur la **Figure I. 5**. Les différents régimes observés pour une courbe décrite à flux imposé sont indiqués sur la **Figure I. 5** et sont très bien relatés dans l'ouvrage de D. P. Jordan [Jordan, 1968].

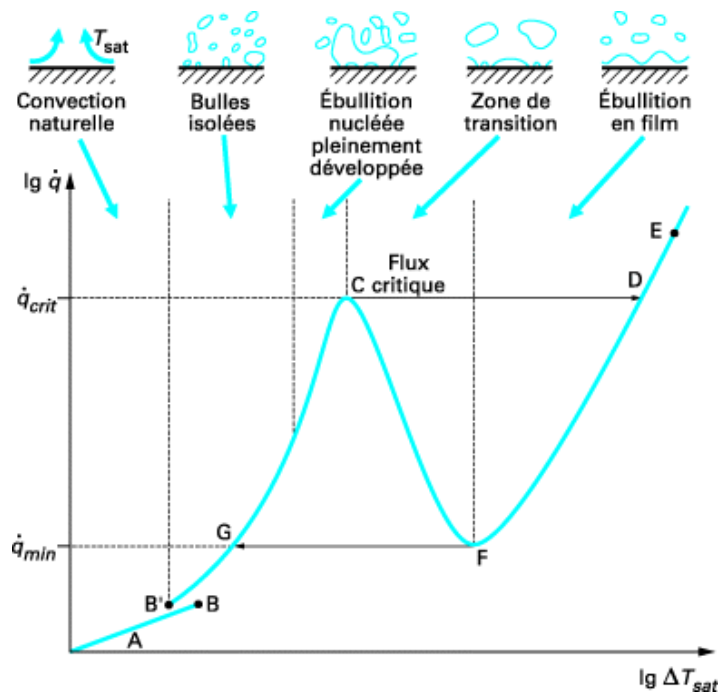


Figure I. 5 : Courbe d'ébullition libre et les différents régimes observés en fonction de la surchauffe de la paroi et du flux [Petit, 2001]

Les principaux points de la courbe sont brièvement décrits ci-dessous [Lallemand, 2005] :

- Convection naturelle : la température de la paroi n'est pas assez élevée pour initier la nucléation. Des gradients de température existent dans le liquide, la convection naturelle transfère alors la chaleur jusqu'à la surface du bain où a lieu l'ébullition. Au point B (**Figure I. 5**), la surface de la paroi est suffisamment chauffée pour que des bulles apparaissent localement. Les bulles formées créent des mouvements convectifs intenses qui améliorent les échanges thermiques. En revanche, la température de la paroi diminue jusqu'au point B'.
- Ébullition nucléée : ce régime d'apparition des bulles débute en B'. Aux faibles flux, les bulles après leur détachement implosent en se condensant lors de leur ascension dans le liquide. Mais lorsque le flux augmente, la quantité de vapeur créée augmente et il y a coalescence des bulles. Les bulles isolées deviennent des bulles coalescées puis des poches de vapeur. La quantité de vapeur sur la paroi croît jusqu'au point C de la courbe, point critique (**Figure I. 5**). Ce régime est marqué par des échanges thermiques intenses.
- Point critique : au point C, la vapeur est formée en grande quantité et empêche le liquide de refroidir la paroi. La température de la paroi augmente brusquement du point C au point D (de plusieurs centaines de degrés) pour un flux constant. Si la température au point D est supérieure à la température de fusion de la paroi alors cette dernière est détruite. Le point critique correspond au flux critique, c'est-à-dire au flux thermique maximal transmis en ébullition nucléée sans obstruction de la paroi, appelé aussi crise d'ébullition.

- Ebullition en film : le régime d'ébullition en film ou ébullition pelliculaire apparaît au point D, la paroi est alors totalement entourée d'un film de vapeur. L'échange thermique s'effectue par conduction à travers le film de vapeur et provoque la vaporisation du liquide à l'interface. De grosses bulles de vapeur quittent périodiquement l'interface. Le rayonnement participe aussi au transfert thermique en particulier aux forts flux (point E).

A flux décroissant, ce film de vapeur peut rester stable selon la ligne EF. Le point F, appelé point de Leidenfrost, correspond à la température minimale du film stable. Si le flux diminue, le régime devient instable et la courbe rejoint celle de l'ébullition nucléée au point G.

Comme il a été énoncé précédemment, le procédé de caléfaction donne lieu à un fort gradient de température entre la pièce et le suscepteur [Narcy, 1996] : alors que la température du suscepteur est autour de 1000°C, celle du précurseur liquide avoisine la centaine de degrés, elle est égale à sa température d'ébullition. L'épaisseur de la préforme étant de quelques millimètres, ceci crée un écart de température de l'ordre de plusieurs centaines de degrés par millimètre. Le précurseur étant sous forme liquide, sa concentration est nettement supérieure au cas de la CVI. L'association de ce gradient thermique et de cette forte concentration en précurseur conduit à un front de densification rapide : jusqu'à 100 fois plus rapide qu'en CVI. La densification s'effectuant de la zone la plus chaude vers la zone la plus froide donc de l'intérieur vers l'extérieur (**Figure I. 6**), il n'est pas nécessaire d'usiner la pièce pour rouvrir les porosités de surface puis recommencer un cycle. Par conséquent, un seul cycle de densification est nécessaire à l'élaboration d'une pièce contrairement à la CVI ou encore au procédé PIP.

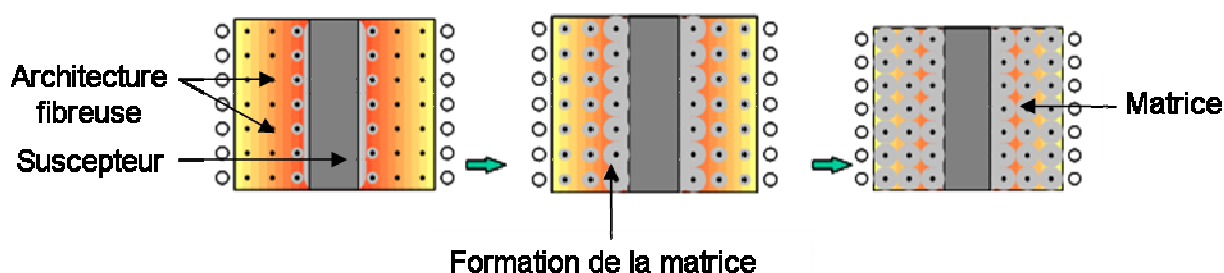


Figure I. 6 : Densification par caléfaction

Les densifications par caléfaction sont généralement exécutées à pression atmosphérique. Mais il est également possible de réaliser des densifications en surpression en jouant sur le débit d'évacuation des gaz [Beaugrand et al., 2000]. La densification par caléfaction est exploitée à l'échelle industrielle pour le développement de composites C_f/C, notamment aux Etats-Unis, en Chine et en Corée du Sud. Les travaux de recherche décrits dans la littérature sont ceux réalisés au CEA. Ils font état de la qualité des composites C_f/C obtenus et seront décrits dans ce qui suit.

3.2 Elaboration de composites C_f/C par caléfaction

La qualité de la densification des composites C_f/C dépend en grande partie de la texture du dépôt et de son homogénéité. Dans une première partie, la méthodologie de caractérisation des textures ainsi que les différents types de textures susceptibles d'être obtenus par caléfaction sont décrits. L'influence de plusieurs paramètres sur la qualité de densification est ensuite étudiée, notamment l'effet du renfort fibreux, du précurseur et de la pression. Pour finir, une solution permettant d'améliorer l'homogénéité des dépôts élaborés par caléfaction est exposée.

3.2.1 Textures des composites C_f/C

La matrice formée lors de l'élaboration de composites C_f/C est du pyrocarbone. Les pyrocarbones sont des dépôts de carbone massifs non cristallins, généralement orientés par rapport au substrat. Ils sont obtenus par craquage d'un précurseur hydrocarboné au contact d'un support sur lequel se condensent les vapeurs issues du précurseur porté à haute température. Un traitement thermique à haute température est ensuite effectué, c'est la graphitisation. Les pyrocarbones sont des « carbones de structure turbostratique » ; ils présentent des défauts par rapport à la structure cristalline du graphite. Il s'agit principalement de défauts entre les plans responsables des torsions des couches aromatiques. Leur structure étant globalement lamellaire, ils sont désignés comme « graphitiques » et présentent une faible porosité [Da Costa, 2001].

Le caractère graphitisable d'un pyrocarbone est directement lié à l'orientation préférentielle à grande distance des plans graphitiques. Les carbones « graphitisables » peuvent alors être différenciés des carbones « non graphitisables ». Les carbones graphitisables évoluent, par traitement thermique entre 2000°C et 3000°C, vers une structure proche de celle du graphite. Il est possible d'obtenir des pyrocarbones tout à fait différents en fonction de la température d'élaboration ou d'autres paramètres comme la nature et la concentration du précurseur [Oberlin et al., 2006]. Il existe ainsi plusieurs catégories possédant des textures, des densités apparentes et des orientations préférentielles très différentes. Quelques propriétés des différents pyrocarbones sont énoncées dans le **Tableau I. 3**.

Pyrocarbone	Isotrope	Lisse	Rugueux
Aptitude à la graphitisation	non	partiellement	oui
Densité	1,5-1,8	1,7-1,9	2,0-2,1
Conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	150	500-600	800-900
Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	12	14	35

Tableau I. 3 : Quelques propriétés de différents pyrocarbones [Delhaes, 2002]

Les différents types de pyrocarbone sont identifiables par microscopie optique en lumière polarisée grâce aux mesures du retard optique et de l'angle d'extinction [Oberlin, 2002]. En effet, les caractéristiques des pyrocarbones sont le fruit d'une plus ou moins grande anisotropie et d'une organisation spatiale spécifique. L'orientation moyenne des plans aromatiques dans une zone donnée peut être connue par microscopie optique en lumière polarisée. Une variation de l'orientation par

rapport à l'orientation parfaite du graphite hexagonal entraîne une variation du retard optique, entre l'onde réfléchie le long des plans graphènes et celle réfléchie perpendiculairement, qui se traduit, avec l'ajout d'une lame d'onde, par une variation de couleur en image optique [Da Costa, 2001]. Diverses textures sont obtenues lors de la densification par caléfaction, les deux principales étant : le laminaire rugueux (LR) et le laminaire lisse (LL) (**Figure I. 7**). Le pyrocarbone laminaire rugueux se distingue par une densité plus forte, une aptitude à la graphitisation et une conductivité thermique supérieure. Le pyrocarbone laminaire rugueux présente une très forte anisotropie et peut atteindre une densité élevée voisine de 2,10, il a un coefficient de dilatation thermique voisin du monocristal de graphite après traitement thermique ($7,86.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Il est donc le pyrocarbone qui intéresse particulièrement les industriels en raison de sa forte conductivité thermique (effet puits de chaleur) et de son bon comportement tribologique.

Les propriétés thermiques telles que la chaleur spécifique, la conductivité ou la dilatation des pyrocarbures sont fonctions de la structure du composite étudié. Dans la direction perpendiculaire au plan de dépôt, la conductivité thermique est proche des réfractaires, c'est-à-dire que le pyrocarbone se comporte comme un isolant, ce qui lui vaut par exemple, des applications dans le domaine spatial pour les boucliers thermiques de navettes. Dans la direction parallèle, la conductivité peut atteindre des valeurs proches de certains métaux conducteurs de la chaleur. Cette propriété permet d'utiliser ce matériau dans les parties chaudes des réacteurs afin d'évacuer l'énergie susceptible d'endommager des pièces plus fragiles.

La texture mosaïque apparaît également dans certains cas (**Figure I. 8**). Elle est généralement observée pendant la carbonisation en phase plastique, lors de la fabrication de matériaux carbonés. La texture mosaïque correspond à des domaines isochromatiques (zones à orientation uniforme). Cette texture n'est pas souhaitée en caléfaction à cause de son fort taux de porosité. La texture mosaïque est liée à la formation dans le précurseur d'espèces polyaromatiques qui sont partiellement craquées. Elles s'observent dans certaines conditions de dépôt qui modifient le flux de chaleur et de matière, donc le temps de résidence des gaz (morphologie du substrat, gradient thermique, maturation du précurseur) [Beaugrand, 2000].

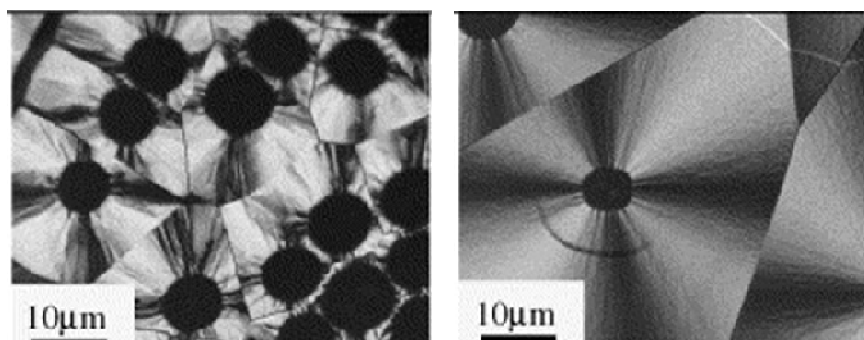


Figure I. 7 : Microscopies optiques d'un pyrocarbone LR à gauche et LL à droite [Vallerot et al., 2006]

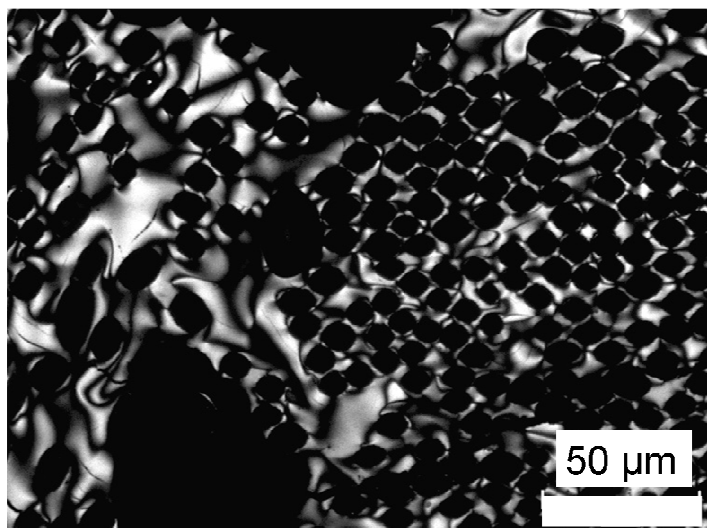


Figure I. 8 : Microscopie optique en lumière polarisée d'une texture mosaïque [Beaugrand, 2000]

3.2.2 Influence du renfort fibreux

Dans les études menées au CEA, les renforts fibreux utilisés sont des renforts 3D, des feutres (RVC2000) ou bien encore des structures aiguilletées de type 2,5 D (Novoltex) (**Figure I. 9**) [Narcy, 1996], [Rovillain, 1999], [Beaugrand, 2000].

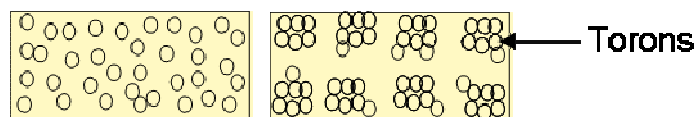


Figure I. 9 : Feutre RVC2000 (à gauche) et structure aiguilletée 2,5D Novoltex (à droite)

Les feutres sont densifiés de manière homogène. Le dépôt est orienté concentriquement autour des fibres, et la texture locale du pyrocarbone est influencée par la nanotexture en périphérie de la fibre : si les plans d'atomes de carbone de la fibre sont, au niveau de l'interface fibre/matrice, parallèles à la fibre, les plans du dépôt le seront aussi, d'où des liaisons fibre-matrice faibles (type Van der Waals), conduisant à des décohésions. Si, au contraire, les couches aromatiques de la fibre se présentent localement perpendiculaires à l'interface, le dépôt suivra localement la même direction, avant de reprendre l'orientation globale concentrique, donc les liaisons fibre-matrice seront fortes. Dans le cas des structures aiguilletées, la microtexture du dépôt est parfois très hétérogène et la densité est faible.

Les différentes textures observées peuvent être expliquées par la compétition entre les réactions homogènes dans la phase gazeuse et les réactions hétérogènes en surface [Bezinger et al., 1999]. Un rapport surface accessible/volume réactionnel (A_s/V_r) élevé va engendrer une chimisorption rapide des espèces résultant du craquage du précurseur (hydrocarbures légers) sans qu'elles évoluent en phase gazeuse. Au contraire, si le volume réactionnel est très important par rapport à la surface offerte, tous les sites d'adsorption ne sont pas accessibles par les gaz qui

évoluent en phase gazeuse pour donner des espèces plus lourdes (hydrocarbures lourds). Des calculs ont permis de conclure que le rapport (A_s/V_r) est plus élevé dans les feutres que dans les structures aiguilletées (une fois les torons densifiés) [Beaugrand, 2000]. Les premières espèces issues du craquage s'adsorbent rapidement sur la surface disponible, sans évoluer en phase gazeuse. Dans les feutres, le pyrocarbone est laminaire rugueux, de densité égale à 1,8, alors que dans la structure aiguilletée, le faible rapport (A_s/V_r) favorise les réactions en phase gazeuse et des espèces lourdes sont formées : le pyrocarbone observé en microscopie optique est laminaire lisse, de densité égale à 1,5 [Hüttinger et al., 1999], [Beaugrand, 2000]. Ces résultats sont résumés dans le **Tableau I. 4**. La densification des structures aiguilletées conduit à une microtexture du dépôt hétérogène et à une faible densité (présence de texture mosaïque). L'apparition de texture mosaïque a lieu à basse température, 300-400°C, lorsque le rapport A_s/V_r est défavorable car la formation de gouttelettes à basse température favorise le dépôt en phase liquide. Quant au pyrocarbone, il est formé lors d'une carbonisation en phase gazeuse.

Type de substrat	(A_s/V_r)	Réactions favorisées	Espèces majoritaires	Texture du pyrocarbone
Feutre	Elevé	Hétérogènes en surface	Hydrocarbures légers	LR
Aiguilleté	Faible	Homogènes dans la phase gazeuse	Hydrocarbures lourds	LL

Tableau I. 4 : Conséquence du rapport (A_s/V_r) sur la texture obtenue [Beaugrand, 2000]

La texture du dépôt est aussi fortement influencée par les microrugosités du renfort. Ainsi, on observe de nombreux cônes de croissance du pyrocarbone dans le cas des feutres. Le nombre de cônes diminue avec des fibres ex-PAN haute résistance (T300), et est minimal pour les fibres ex-PAN traitées thermiquement à 2400°C [Rovillain, 1999].

La structure de la pièce à densifier joue également un rôle sur la cinétique de dépôt. La densification des structures aiguilletées est plus lente que celle des feutres car les torons diminuent l'accessibilité des gaz et donc leur diffusion dans le volume poreux. Cela se traduit par un ralentissement du front de densification sans pour autant atteindre un régime de limitation diffusionnelle [Beaugrand, 2000].

3.2.3 Influence du précurseur

Le précurseur de carbone employé dans les premiers travaux sur l'élaboration de composites C_f/C par caléfaction est le cyclohexane (C₆H₁₂) [Narcy, 1996], [Rovillain, 1999]. Le choix de ce précurseur était justifié par sa basse température d'ébullition, son faible coût et sa non-toxicité. La poursuite des études a élargi la gamme des précurseurs aux hydrocarbures aromatiques [Rovillain, 1999]. Le toluène (C₇H₈) a notamment été employé [Beaugrand, 2000]. Les réactions de décomposition du cyclohexane et du toluène sont indiquées ci-dessous :

- $C_6H_{12} \rightarrow n C + m H_2 + p C_2H_4 + q CH_4 + r (C_2H_2, C_2H_6, C_3, C_4...)$
 $1 < n < 3, 1.5 < m < 3, 1 < p < 2, 0.6 < q < 0.8, r < 1$
 $n, m, p, q, r = f(T, P)$
- $C_7H_8 \rightarrow n C + m H_2 + p CH_4 + r (C_2, C_3, C_4, ...)$
 $5 < n < 6, m \sim 2, p \sim 1, r \sim 1$

Cyclohexane

Des disques de feutre ont été densifiés à pression atmosphérique à 900-1000°C par caléfaction à partir de cyclohexane. Les dépôts obtenus sont de type pyrocarbone laminaire rugueux (LR) [Beaugrand, 2000]. Ils sont homogènes et uniformément répartis dans l'ensemble du substrat et autour des fibres, leur épaisseur est de l'ordre de 30-40 µm. Les porosités peuvent atteindre 100 µm mais avoisinent de manière générale une dizaine de micromètres. Elles sont comblées par un dépôt de carbone lorsque les fibres sont bien rapprochées. En revanche, la différence de coefficient de dilatation thermique entre les fibres et la matrice entraîne une décohésion lors du refroidissement et peut entraîner l'apparition de fissures à l'interface fibre/matrice.

Dans le cas des structures aiguilletées, le dépôt obtenu lors de la densification à 900°C à pression atmosphérique n'est pas homogène dans son ensemble. Trois zones distinctes sont identifiées, chacune présentant un type de microtexture (**Figure I. 10**). Une première zone est composée de pyrocarbone laminaire lisse (LL) (**Figure I. 10 a**). Dans une seconde zone, la texture mosaïque est associée à du pyrocarbone laminaire lisse qui se dépose autour des mèches. Le dépôt à texture mosaïque est associé à une porosité résiduelle importante, d'où les faibles densités obtenues pour ce type de substrat sur plusieurs millimètres d'épaisseur (**Figure I. 10 b**). Dans une troisième zone, le dépôt est uniquement composé de texture mosaïque, avec une porosité très importante (**Figure I. 10 c**).

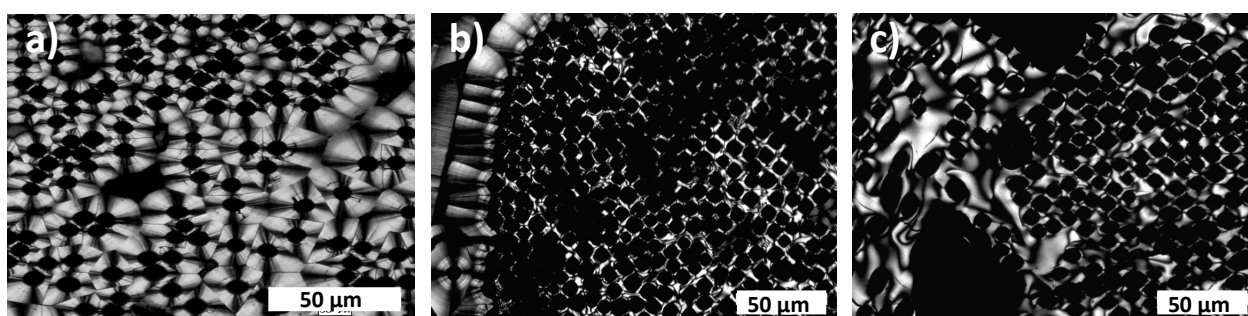


Figure I. 10 : Microtextures obtenues dans les différentes zones identifiées après la densification de structures aiguilletées a) Zone 1 : Pyrocarbone LL, b) Zone 2 : Texture mosaïque + pyrocarbone hétérogène, c) Zone 3 : Texture mosaïque [Beaugrand, 2000]

Plusieurs travaux [Beaugrand, 2000] ont étudié l'influence de la température de densification et de la pression sur la texture du carbone déposé (voir **Tableau I. 6**).

Toluène

La quantité de gaz de craquage rejetés avec le toluène est bien inférieure à celle produite lors de l'utilisation de cyclohexane en tant que précurseur, ce qui explique le bon rendement en carbone obtenu avec le toluène [Rovillain, 1999]. Les densifications de feutres à partir de toluène résultent en la formation de matériaux identiques à ceux obtenus à partir du cyclohexane [Rovillain, 1999]. Les densifications de structures aiguilletées à 1050°C présentent trois zones quelle que soit la pression mise en jeu (**Tableau I. 5**). Dans la première zone, le dépôt de type pyrocarbone laminaire rugueux est homogène sur plusieurs millimètres. Son épaisseur est de l'ordre de 20 µm sur les fibres isolées et les torons sont bien infiltrés. Dans la seconde zone, la texture mosaïque apparaît à l'intérieur des torons alors que le bord des torons est recouvert d'un dépôt de pyrocarbone laminaire rugueux. Dans la dernière zone, le dépôt est uniquement constitué d'une texture mosaïque.

	Toluène (1050°C)
0,1 MPa	Zone 1 : LR épais Zone 2 : LR+M (fine) Zone 3 : M
0,5 MPa	Zone 1 : LR épais Zone 2 : LR+M (fine) Zone 3 : M

Tableau I. 5 : Textures observées dans les structures aiguilletées densifiées à partir de toluène [Beaugrand, 2000]

La densification des préformes à partir du toluène est donc similaire à celle du cyclohexane, puisqu'elle présente des hétérogénéités dues à la présence de texture mosaïque. Cependant, la partie homogène est plus épaisse, ce qui justifie les meilleures densités obtenues.

3.2.4 Influence de la pression

Lorsque la densification est réalisée sous pression, le dépôt est constitué de pyrocarbone laminaire rugueux, même à basse température (~ 950°C) [Beaugrand, 2000]. Les cônes de croissance sont visibles et la qualité de dépôt augmente avec la pression. Les résultats présentés dans le **Tableau I. 6** montrent qu'en augmentant la pression et/ou la température, l'apparition de pyrocarbone laminaire rugueux est favorisée.

	Cyclohexane		
	980°C	1150°C	1200°C
0,1 MPa	Zone 1 : LL (+I+LR) Zone 2 : LL+M Zone 3 : M	Zone 1 : I (+LR) Zone 2 : I+M Zone 3 : M	Zone 1 : LR Zone 2 : LR+M Zone 3 : M
0,5 MPa	Zone 1 : LR Zone 2 : LR+M Zone 3 : M	Zone 1 : LR Zone 2 : LR+M Zone 3 : M	Zone 1 : LR Zone 2 : LR+M Zone 3 : M

Tableau I. 6 : Textures observées dans les structures aiguilletées densifiées à partir de cyclohexane (I : texture intermédiaire) [Beaugrand, 2000]

La pression est ainsi un paramètre important à prendre en compte car elle impacte directement sur la nature du carbone déposé : elle privilégie la formation de pyrocarbone laminaire rugueux, texture recherchée pour ses propriétés mécaniques et tribologiques.

Divers travaux menés au préalable ont permis d'établir des domaines d'existence des microtextures, comme le montre la **Figure I. 11**.

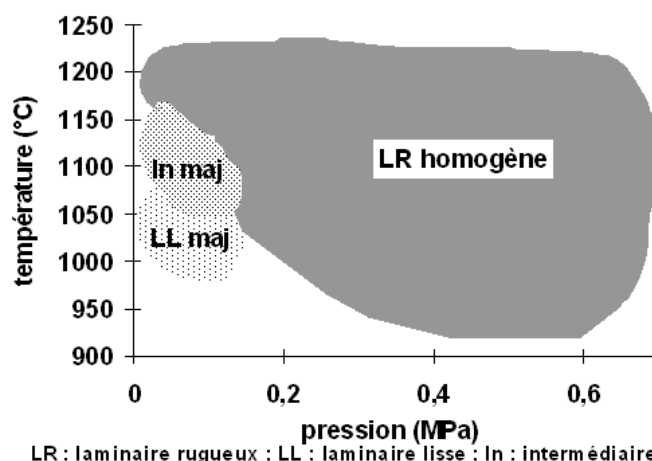


Figure I. 11 : Domaines d'existence pour des dépôts de carbone à partir de cyclohexane [Beaugrand, 2000]

3.2.5 Effet d'une barrière thermique

Travailler sous pression améliore la qualité du dépôt en le rendant plus homogène, mais cela ne suffit pas à éviter la formation de texture mosaïque dans le cas de structures aiguilletées. Des densifications ont été réalisées en présence d'une barrière de diffusion afin d'homogénéiser la température du renfort fibreux et de contrôler le flux de précurseur liquide. D. Rovillain a utilisé une barrière thermique constituée de Gore Tex® [Rovillain, 1999]. Des résultats intéressants ayant été obtenus, S. Beaugrand a poursuivi cette étude au cours de sa thèse [Beaugrand, 2000]. La barrière de diffusion utilisée est un tissu Gore Tex® à membrane en polytétrafluoréthylène (PTFE) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le **Tableau I. 7**.

Nature	Epaisseur (mm)	T _{fusion} (°C)	Perméabilité (Darcy)	Conductivité thermique (W/(m.K))	
PTFE	0,2	288	1	à 50°C : 0,045	à 100°C : 0,054

Tableau I. 7 : Caractéristiques du Gore Tex®

L'échantillon est enroulé dans deux couches de Gore Tex®, puis disposé dans le réacteur qui est ensuite rempli de précurseur. Avant le démarrage de la densification, l'échantillon est immergé dans le liquide pendant un temps assez long pour être largement imprégné. Au départ, le liquide est donc présent dans tout l'espace poreux.

Les textures des structures aiguilletées emmaillotées dans du Gore Tex[®] et densifiées par caléfaction ont été analysées par microscopie optique, puis comparées à celles des échantillons densifiés dans les mêmes conditions mais sans Gore Tex[®]. En l'absence de Gore Tex[®] trois zones sont identifiées (**Figure I. 12**) :

- Zone 1 : constituée de pyrocarbone hétérogène en texture.
- Zone 2 : comporte du pyrocarbone et une texture mosaïque dans les torons.
- Zone 3 : uniquement constituée de texture mosaïque.

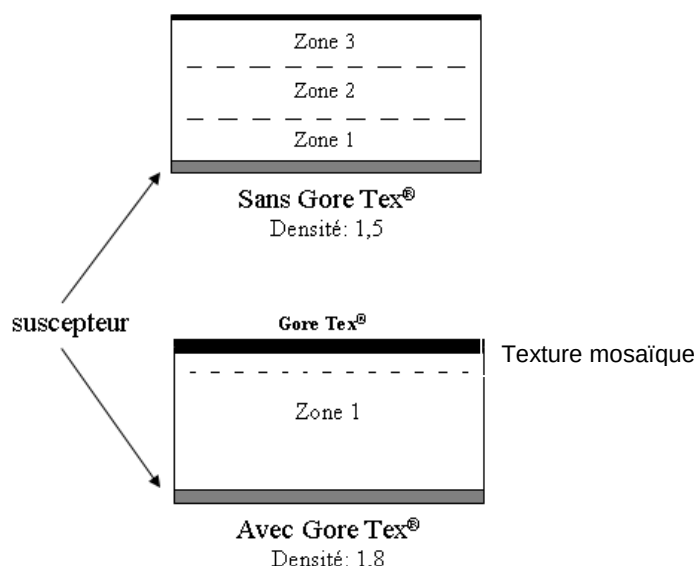


Figure I. 12 : Texture d'une structure aiguilletée en absence et présence de Gore Tex[®]
[Beaugrand, 2000]

En revanche, en présence de Gore Tex[®], l'échantillon densifié n'est pratiquement composé que de pyrocarbone homogène. La couche de Gore Tex[®] modifie les échanges thermiques entre le renfort et le milieu libre, elle permet à la zone de caléfaction de s'étendre rapidement au renfort entier, d'homogénéiser sa température et d'obtenir un précurseur gazeux dans toute la préforme (**Figure I. 12**). La présence de Gore Tex[®] limite donc la formation de texture mosaïque et ainsi augmente la densité de la structure.

En plus de contrôler la formation de texture mosaïque et d'augmenter la densité des échantillons, la présence de Gore Tex[®] permet un gain d'énergie. En effet, pour atteindre la même température de consigne, 30% en moins de puissance sont nécessaires en présence de Gore Tex[®]. Le Gore Tex[®] isole thermiquement la préforme du liquide en ébullition, l'ensemble de la préforme est ainsi rapidement portée à une température homogène supérieure à la température de craquage du précurseur. La vaporisation du précurseur semble alors nécessiter moins de puissance.

3.2.6 Bilan

Pendant la densification rapide par caléfaction, un film gazeux apparaît dans le substrat poreux, c'est là qu'ont lieu les réactions hétérogènes conduisant à la formation du dépôt. Le substrat employé a une influence sur la microtexture obtenue mais aussi sur la densité du dépôt. Alors que la densité des feutres densifiés est identique à celle obtenue en CVI (égale à 1,8) celle des structures aiguilletées est plus faible (égale à 1,5). Les précurseurs de carbone de type hydrocarbures étudiés ne semblent pas avoir d'influence sur la microtexture mais influent sur la cinétique de dépôt : le rendement obtenu avec le toluène est le meilleur.

Par ailleurs, la maturation du précurseur, c'est-à-dire l'évolution des hydrocarbures légers vers les hydrocarbures lourds, a une influence sur la texture obtenue. Le pyrocarbone laminaire rugueux est formé à partir d'hydrocarbures légers créés en début de décomposition du précurseur. Le pyrocarbone laminaire lisse est formé à partir d'hydrocarbures lourds résultant de la maturation du précurseur hydrocarbure. Les hétérogénéités de dépôt peuvent être contrôlées au moyen d'un isolant thermique. En effet, la présence d'un isolant modifie les régimes d'ébullition au sein du renfort fibreux, par stabilisation du film de caléfaction. Le confinement du renfort permet d'optimiser le rapport de la surface accessible sur le volume réactionnel (A_s/V_r) et favorise le dépôt de pyrocarbone laminaire rugueux homogène. L'optimisation du procédé a ainsi conduit à l'obtention de pyrocarbone homogène de type laminaire rugueux qui est la texture souhaitée pour ses bonnes propriétés.

3.3 Premières élaborations de composites SiC_f/SiC par caléfaction

Des études récentes sur l'élaboration de composites SiC_f/SiC ont été menées au CEA dans le cadre du développement des réacteurs nucléaires de 4^{ème} génération. Au vu des besoins énergétiques croissants et du parc nucléaire français vieillissant, le CEA s'est engagé dans différents axes de recherche sur les réacteurs nucléaires du futur et en particulier sur le réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium (RNR-Na). Sa nécessité de fonctionner à une température plus élevée que celles aujourd'hui mises en jeu, d'avoir une durée de vie plus longue et de résister à des sollicitations mécaniques importantes, contraint à une adaptation de la géométrie et de la nature des matériaux impliqués. La fabrication de tubes hexagonaux (TH) destinés à contenir les faisceaux d'aiguilles de combustibles fait partie des challenges à relever en vue de la mise en place du RNR-Na. Le taux de matière fissile et fertile devant être très élevée, la quantité de matériaux d'échange et de structure doit être réduite au maximum. Pour cela, le tube hexagonal permet un arrangement compact des aiguilles [Figure I. 13].

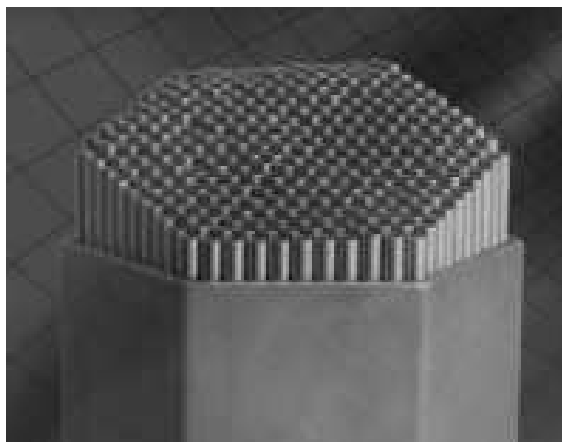


Figure I. 13 : Assemblage combustible, tube hexagonal contenant les aiguilles combustibles, pour le RNR-Na [Deloye et al., 2011]

Des TH en acier ont été élaborés mais leur forme géométrique complexe rend difficile plusieurs étapes de leur fabrication et la maîtrise des caractéristiques de la pièce finale [Deloye et al., 2011]. Il a alors été envisagé de réaliser ces TH en composites à matrice SiC. En effet, les composites SiC_f/SiC sont de bons candidats pour leur tolérance à la déformation, leur stabilité structurale à haute température et sous irradiation.

Des essais de densification par caléfaction ont été menés sur deux types de structures : des feutres de SiC et des feutres de SiC avec nappage de fibres de SiC. Le précurseur employé dans les deux cas est le méthyltrichlorosilane, ou MTS, de formule CH₃SiCl₃ [David et al., 2012].

Les feutres présentent l'avantage de posséder un bon comportement à l'infiltration. Les premiers essais de faisabilité ont été réalisés en enroulant deux feutres de SiC Tyranno autour d'un susceptible cylindrique en graphite. Une bande de Papyex® est intercalée entre le susceptible en graphite et le premier feutre afin de faciliter le retrait de la pièce. Il permet également une meilleure homogénéisation de la température et assure au susceptible une imperméabilité aux gaz chauds. Un feutre de carbone est ajouté en périphérie pour limiter le refroidissement du feutre de SiC extérieur par le liquide environnant. Plusieurs thermocouples sont implantés dans le susceptible et dans les feutres afin d'y mesurer la température. Il est important de noter que l'existence de forts gradients de température (300°C/min) rend les mesures de température difficiles au cours de la densification, et les températures peuvent être sous-estimées. En revanche, la température du susceptible est fiable et sert de référence au pilotage des essais. Les feutres sont densifiés pendant 2h15 entre 1000°C et 1100°C, à pression atmosphérique.

Après densification, des analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) ont été réalisées sur une partie de la pièce préalablement broyée. Les diagrammes de la **Figure I. 14** montrent la présence de SiC cristallisé dans l'échantillon densifié. Deux polytypes du SiC sont détectés : le SiC hexagonal (SiC-α) et le SiC cubique (SiC-β). L'épaulement apparaissant sur la raie principale du SiC-β pour 2θ = 34,1° est révélateur de la présence de SiC-α, les autres raies se superposent et ne nous donnent aucune information sur la proportion respective de SiC-α et SiC-β.

L'observation d'une section polie de l'échantillon en microscopie optique (MO) indique la présence de différentes zones dans l'échantillon densifié (**Figure I. 15**). Sur ces micrographies, un dépôt blanc apparaît autour des fibres dans la première zone (proche du suscepteur) et un dépôt plus foncé entoure les fibres au milieu de l'échantillon. Sur l'extérieur de la pièce le dépôt d'apparence gris clair est multi-fissuré et ne s'apparente pas à un dépôt classique de CVD ou CVI.

Un dépôt homogène est formé sur le premier millimètre de feutre densifié. Dans cette zone, il y a environ 10% de porosité et la densité géométrique est égale à 2,9. Hors de cette zone, des hétérogénéités apparaissent et le dépôt formé dans la partie du feutre la plus éloignée du suscepteur est hétérogène et compte de nombreuses fissures.

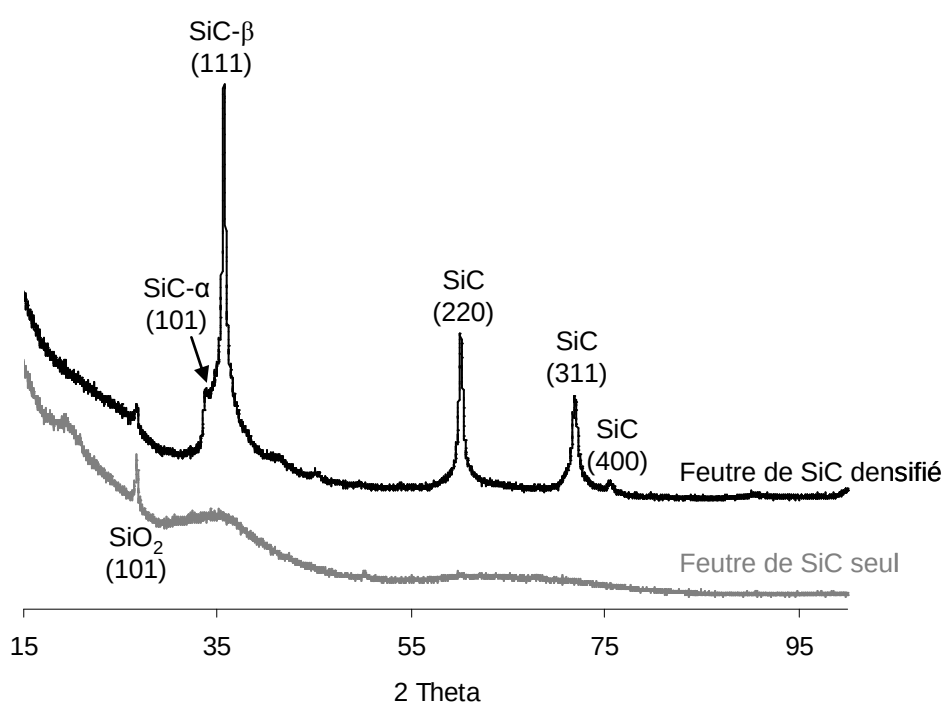


Figure I. 14 : Diagrammes DRX ($K\alpha$ du Cu = 1,54 Å) du feutre de SiC seul et du feutre de SiC densifié à partir de MTS par caléfaction [David et al., 2012]

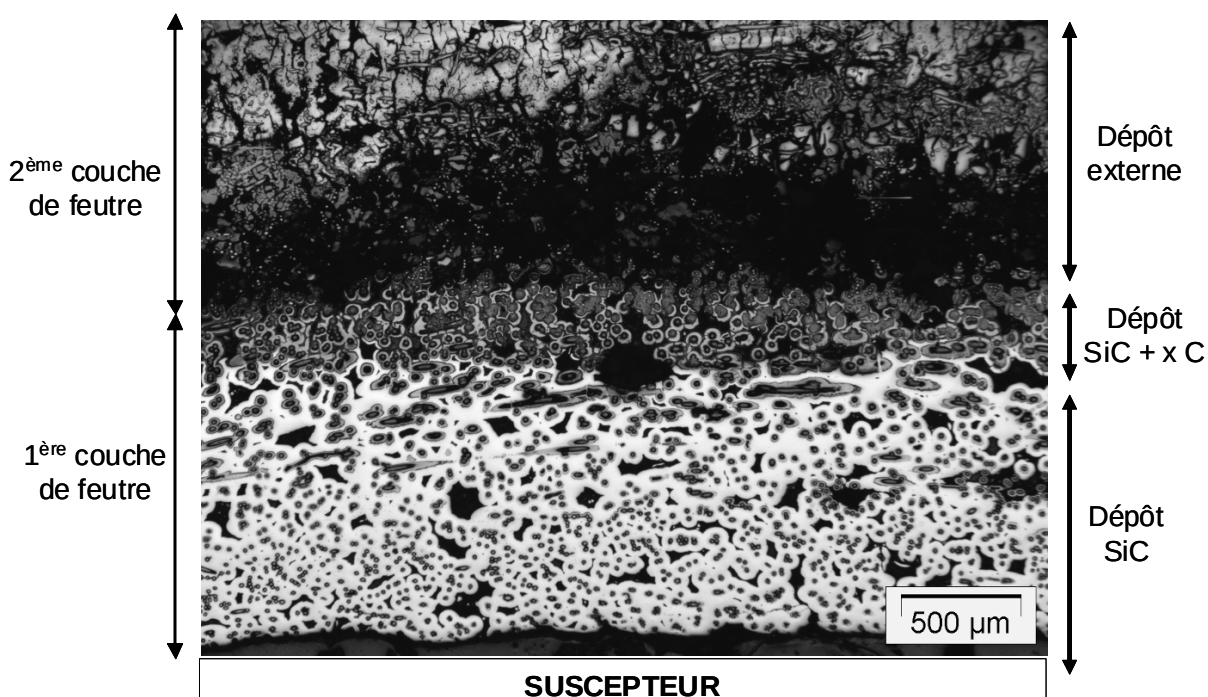


Figure I. 15 : Observation MO d'une section polie du feutre SiC densifié par caléfaction à partir de MTS [David et al., 2012]

Une autre pièce de forme hexagonale et de structure différente a été élaborée pour être densifiée (**Figure I. 16**). Le susceptible en graphite est de géométrie hexagonale, donnant ainsi la forme interne de la pièce. Il est recouvert de Papyex® afin de faciliter la récupération de la pièce en fin de densification, comme dans le cas précédent. Une première couche interne de feutre de SiC est enroulée autour du susceptible et maintenue par 31 couches de fils de fibres de SiC Hi-Nicalon S croisées à 90°. Enfin, deux couches externes de feutre de SiC entourent les fibres pour assurer une isolation thermique de la pièce et réduire le gradient de température.

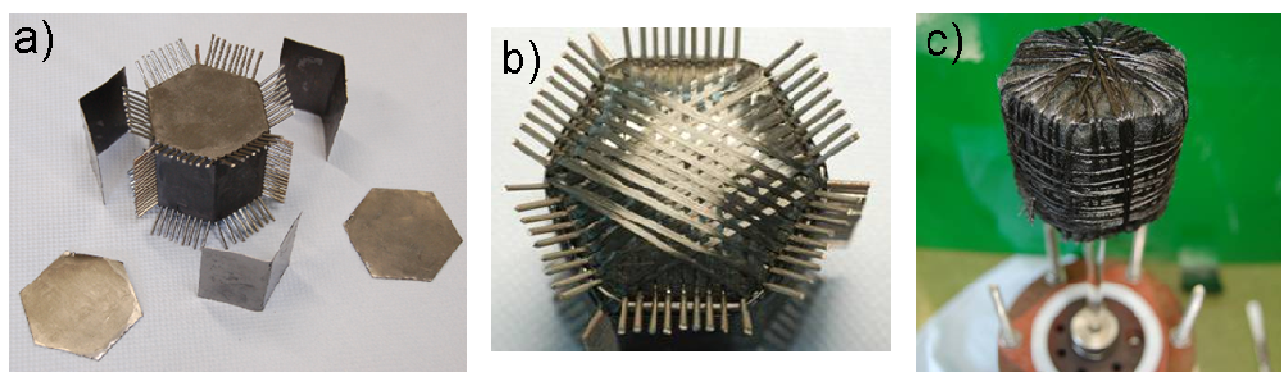


Figure I. 16 : a) Suscepteur de forme hexagonale en graphite avec le placement des aiguilles pour les fibres avant la mise en place du Papyex®, b) Pièce recouverte de fibres de SiC croisées à 90°, c) Pièce montée avec deux couches ficelées de feutres de SiC isolant [David et al., 2012]

L'échantillon a été densifié pendant 6h30 entre 1000°C et 1100°C, à pression atmosphérique. Des analyses DRX ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment, sur un fragment d'échantillon découpé et broyé. Le diagramme obtenu est similaire à celui de la **Figure I. 14** et confirme le dépôt de SiC cristallisé. Les analyses DRX ne permettent pas de connaître la proportion de

SiC- α par rapport à celle de SiC- β . La nanostructure du dépôt a également été caractérisée en Microscopie Electronique à Transmission (MET). Les analyses MET montrent la présence de SiC- β , dans la région de l'échantillon examinée. Les résultats sont présentés ci-après.

L'étude d'une section polie par MO et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), en mode électrons rétrodiffusés, a permis de distinguer des zones comportant des hétérogénéités de composition (**Figure I. 17**). Ces analyses en MEB, couplées à l'analyse élémentaire par EDS, montrent que la couche interne présente un dépôt blanc composé de silicium et de carbone, caractéristique du SiC. Cette zone est suivie de zones plus foncées contenant plus de carbone ; un excès de carbone est alors présent dans le SiC. La partie interne du feutre est plus comprimée que dans l'essai précédent (effet de l'enroulement des fibres autour du feutre). Les couches de fils nappés de SiC semblent peu densifiées, un dépôt de SiC d'une dizaine de microns les entoure. La compaction importante des fibres ainsi que l'épaisseur non négligeable des 31 couches (2,2 mm) ne jouent pas en faveur de l'infiltration. La couche externe du feutre présente, quant à elle, une zone densifiée s'apparentant aux dépôts CVD (zone blanche). Mais la région la plus éloignée du susceptible présente un excès de carbone dans la matrice et de nombreuses fissures, comme dans l'échantillon précédent.

La matrice présente peu de porosités dans les zones comprimées (< 15% dans le feutre interne) mais des porosités sont présentes dans les zones non compactées (fils de SiC et feutre externe). La densité moyenne de la partie interne densifiée est égale à 1,8 (pour une densité théorique de 3,2), ce qui correspond à 40-45% de porosité. En comparaison, la densité des composites SiC_f/SiC obtenus par CVI, avoisine 2,5, ce qui correspond à 20-25% de porosité [**Clefs CEA, 2010**].

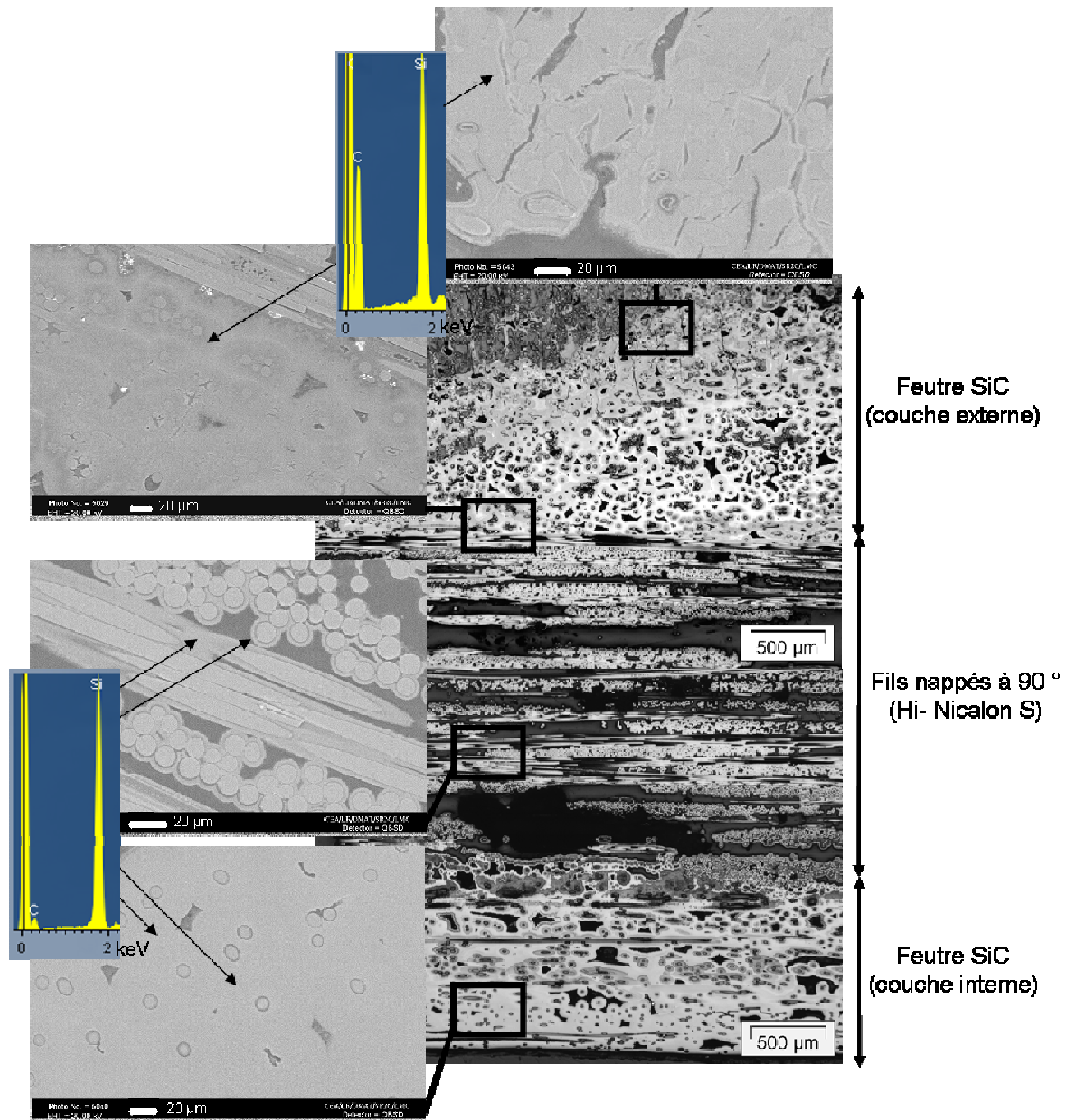


Figure I. 17 : Observations en MO d'une section polie du tube hexagonal SiC_f/SiC et clichés MEB d'agrandissements associés aux analyses EDS a) du feutre de SiC proche du suscepteur, b) des fils de SiC, c) de la partie interne du feutre de SiC externe, d) de la partie externe du feutre de SiC externe [David et al., 2012]

La **Figure I. 18** montre les clichés MET obtenus dans trois régions différentes : dans la fibre de SiC Hi-Nicalon S (zone 1), dans le dépôt entre les fibres et les formes dendritiques (zone 2) et dans les formes dendritiques du dépôt (zone 3). Le diffractogramme de la fibre de SiC indique une structure désordonnée et les analyses EDS associées détectent un excès de carbone en bord de fibre, certainement lié à l'ensimage des fibres. Les anneaux de diffraction de la zone 2 indiquent la présence de SiC-β nanocristallin, tandis que dans les dendrites de la zone 3 la taille des cristallites de SiC-β est plus importante.

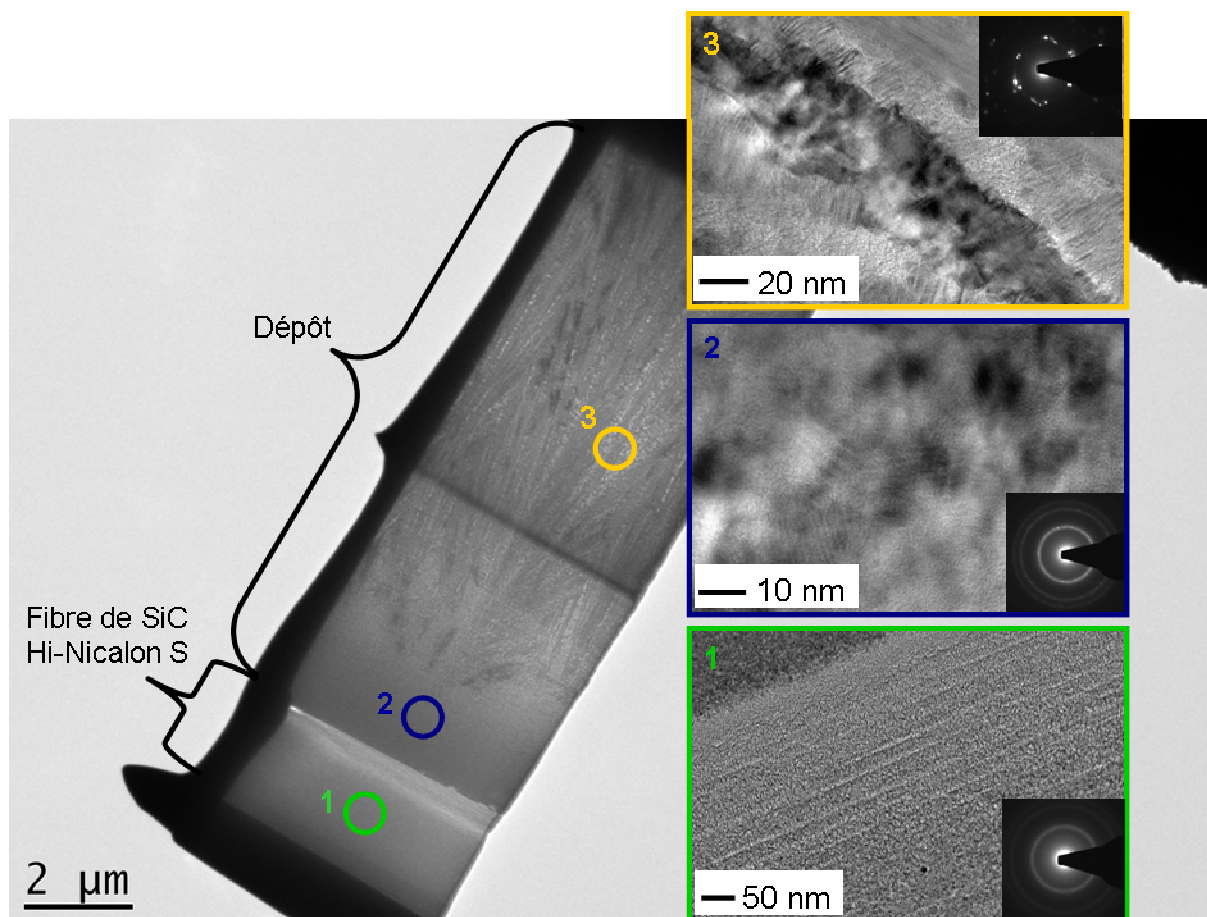


Figure I. 18 : Clichés MET de la lame mince préparée par FIB et agrandissements sur trois zones différentes

Les premiers essais de densification par caléfaction à partir de MTS ont permis d'élaborer du SiC homogène, dans la zone proche du suscepteur pour les deux pièces (dans la couche interne pour la première pièce et dans les feutres comprimés pour la seconde pièce). Un dépôt homogène de SiC d'une épaisseur environ égale à 1 mm est obtenu en 6h30 de densification, 500 heures de densification auraient été nécessaires en CVI pour obtenir un dépôt de même épaisseur. Le SiC déposé est essentiellement du SiC cubique même si la présence de SiC hexagonal n'est pas totalement à exclure. En revanche, la qualité du dépôt de SiC est largement diminuée par un excès récurrent de carbone dans le reste de la structure.

Ces premières expériences d'élaboration de nouveaux matériaux SiC_f/SiC par caléfaction montrent la faisabilité du procédé mais pour l'optimisation, des précurseurs adéquats doivent être sélectionnés, ce qui fait l'objet du travail présenté ci-dessous.

4. SELECTION DE PRECURSEURS DE CALEFACTION

Les composés réfractaires tels que les carbures, nitrures et borures possèdent un haut point de fusion, une dureté élevée et une bonne stabilité chimique. On s'intéresse ici plus particulièrement à l'élaboration de carbures qui, grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques à température élevée, sont employés pour les applications haute température. Dans un premier temps, nous décrivons quelques matrices carbures d'intérêt pour lesquelles l'élaboration par caléfaction est considérée. Dans un second temps, la démarche suivie pour la sélection des précurseurs est détaillée et appliquée. Plusieurs précurseurs sont alors envisagés et nous verrons pourquoi l'étude s'oriente finalement vers des précurseurs de carbure de silicium uniquement.

4.1 Potentiel des matrices carbures

Les carbures réfractaires d'intérêt sont le carbure de silicium (SiC), le carbure d'hafnium (HfC), le carbure de zirconium (ZrC) et le carbure de titane (TiC).

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau céramique reconnu pour sa haute densité, sa bonne conductivité thermique, sa dureté très élevée, son excellente résistance à l'attaque chimique, aux chocs thermiques et par conséquent, intéressant dans un large champ d'applications. Les SiC est d'ailleurs envisagé pour des applications nucléaires. Les propriétés des composites C_f/SiC ou SiC_f/SiC et leurs diverses méthodes d'élaboration ont été décrites précédemment (cf. § 1 et 2 du Chapitre 1).

Le carbure d'hafnium (HfC) est la céramique la plus réfractaire avec le carbure de tantale (TaC), il est stable sur une très large gamme de températures. Le carbure d'hafnium s'oxyde aux basses températures mais il possède l'avantage de former l'un des oxydes les plus réfractaires, HfO₂. Son association avec le carbure de silicium, céramique inerte aux basses températures et donc susceptible de protéger le carbure d'hafnium, est une solution intéressante pour la protection des matériaux sensibles à l'oxydation à haute température. Ainsi, des revêtements multi-séquencés [HfC-SiC]_n sont élaborés pour améliorer la pérennité de composites C_f/C en milieu oxydant [Szwedek, 2010]. Le HfC est un matériau intéressant pour les applications nécessitant une stabilité thermique aux très hautes températures, c'est-à-dire à plus de 1800°C. La CVD/ CVI est le procédé le plus courant pour l'élaboration de dépôt ou matrice de HfC. Les précurseurs sont alors employés à l'état gazeux [Ache et al., 1993], [Hendrix et al., 2002], [Baklanova et al., 2006].

La voie solide est employée pour la fabrication d'échantillons massifs de HfC et se base sur la technologie de la métallurgie des poudres [Barger et al., 1993], [Holcomb et al., 1993]. Les méthodes d'élaboration les plus courantes sont le pressage à chaud et le frittage, le procédé le plus récent est le frittage flash, appelé aussi SPS [Sciti et al., 2008].

Le carbure de zirconium (ZrC) est aussi un matériau très intéressant pour des applications à très hautes températures. Son point de fusion est à 3400°C, il est chimiquement inerte, présente une

dureté élevée et une bonne résistance à l'ablation et aux chocs thermiques. Le ZrC est utilisé en tant que constituant d'outils de découpe, de tuyères pour l'aérospatial, de creuset de fusion des alliages métalliques mais il est également envisagé en tant que matériau de gainage de combustible nucléaire pour les réacteurs de génération IV [Ogawa et al., 1982], [Minato et al., 1997].

Des matrices ZrC ont été élaborées par PIP, procédé pour lequel le précurseur est un élément clé. Il doit être à l'état liquide ou dissous dans une solution ou encore totalement fondu pour imprégner au mieux la préforme poreuse à densifier. Dans leurs travaux, Zhao et al. utilisent un mélange de butoxyde de zirconium et de divinylnbenzène [Zhao et al., 2010]. Des composites C_f/C sont revêtus de ZrC par PIP et densifiés par CVI afin de combler les porosités résiduelles et obtenir un revêtement homogène, permettant d'améliorer les propriétés en ablation des composites C_f/C [Shen et al., 2011]. Des co-dépôts de ZrC-SiC sont aussi réalisés par CVD sur des fibres de carbone T300 afin de les protéger dans les environnements très haute température [Liu et al., 2010]. La CVD à pression atmosphérique est également un procédé d'élaboration employé pour revêtir des composites C_f/C d'une couche protectrice de ZrC. Le matériau est ainsi épargné de l'ablation thermochimique aux très hautes températures (2500-3000°C) et de l'érosion mécanique entraînée par la pression de gaz élevée dans les milieux extrêmes [Sun et al., 2011].

Le carbure de titane (TiC) est un matériau réfractaire qui combine les propriétés des céramiques telles qu'un haut point de fusion (3067°C), une dureté élevée (280 Hv), une bonne stabilité thermique et chimique, une bonne résistance à la corrosion, et les propriétés des métaux comme un bas coefficient de frottement, des conductivités électrique et thermique élevées. Le TiC est utilisé en tant que revêtement de protection aux attaques chimiques, thermiques et mécaniques. Ce matériau est présent dans les outils de découpe [Chatterjee et al., 1996], les barrières thermiques [Pierson, 1996], les revêtements pour les applications dans les réacteurs nucléaires (parois du réacteurs, dispositif confinant le plasma) [Abe et al., 1985], [Dua et al., 1997]. Des composites SiC_f/TiC sont élaborés à l'échelle de laboratoire par CVI pulsée en effectuant d'abord un dépôt de pyrocarbone sur les fibres de SiC à partir de propane, puis en déposant la matrice de TiC à partir du mélange gazeux TiCl₄-H₂-CH₄. La matrice obtenue est en légère sous-stœchiométrie mais il n'y a aucune présence de carbone libre. Les résultats obtenus sur ces composites, envisagés en tant que matériaux de gainage du combustible dans les réacteurs nucléaires, sont encourageants [Cabrerio, 2009]. La CVD est également utilisée pour l'élaboration de films de TiC à partir d'un mélange de tétrachlorure de titane, précurseur de titane, et de tétrachlorure de carbone, précurseur de carbone [Zergioti et al., 1995], [Canovic et al., 2010].

Les **Tableau I. 8** et **Tableau I. 9** décrivent respectivement quelques propriétés physiques et mécaniques des carbures.

Matériau	Structure cristalline	Densité (g/cm ³)	Point de fusion (°C)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
SiC	Polymorphe	3,21	2820	114 à 20°C 35,7 à 1000°C 26,3 à 1500°C
HfC	CFC	12,76	3900	20 à 20°C 23 à 400°C 30 à 800°C
ZrC	CFC	6,56	3400	20,5 à 800°C
TiC	Cubique	4,94	3100	21 à 20°C 32 à 800°C

Tableau I. 8 : Quelques propriétés des carbures réfractaires [Opeka et al., 1999], [Munro, 1997], [Pierson, 1996]

Matériau	Température (°C)	Module de Young (GPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Dureté (GPa)
SiC	23	415	359	32,0
	1000	392	397	8,9
HfC	23	352	-	26,0
ZrC	23	348	-	27,0
TiC	23	451	-	30,0

Tableau I. 9 : Propriétés mécaniques des carbures réfractaires [Munro, 1997], [Bansal II, 2005]

4.2 Critères de sélection des précurseurs et démarche suivie

La caléfaction s'apparentant au procédé CVI à gradient thermique à flux pulsé, le choix des précurseurs s'est orienté vers ceux employés en CVD/CVI. A la différence de la caléfaction, le précurseur en CVD/CVI est utilisé sous sa forme gazeuse. Lorsqu'il se présente à l'état liquide à température ambiante et pression atmosphérique, il est contenu dans un barboteur en amont du four de CVD/CVI d'où il est vaporisé et transporté par un gaz vecteur [Kawase et al., 1999]. Cependant, la plupart des précurseurs de carbures sont commercialisés sous forme de poudres. Dans ce cas, les précurseurs sont sublimés et entraînés par un gaz jusque dans l'enceinte du réacteur [Wang et al., 2008]. Si ni le précurseur, ni le gaz vecteur ne contiennent de carbone, une source de carbone doit être ajoutée au système afin de former un carbure [Ache et al., 1993].

Pour être employés en caléfaction, les précurseurs doivent satisfaire plusieurs conditions. Ils doivent être liquides ou solubles dans des solutions compatibles avec les matrices à étudier et doivent être stables jusqu'à atteindre le régime de caléfaction (~ jusqu'à 300°C).

Plusieurs solvants sont envisagés pour solubiliser des précurseurs solides sachant que les solvants ne peuvent pas intervenir dans la réaction de dépôt qu'en tant que source de carbone. Les solvants choisis sont le dichlorométhane, le chlorobenzène et le toluène. Quelques données intéressantes pour la caléfaction sont notées dans le **Tableau I. 10**.

Solvant	Formule chimique	Température d'ébullition
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	40°C
Chlorobenzène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	132°C
Toluène	C_7H_8	111°C

Tableau I. 10 : Formule chimique et température d'ébullition des trois espèces envisagées pour la dissolution des précurseurs solides de carbures

4.3 Précurseurs envisagés

L'étude bibliographique ciblée des précurseurs de carbures employés en CVD/CVI a permis de sélectionner les précurseurs qui pourraient être utilisés en caléfaction.

4.3.1 Précurseurs de carbure de silicium

Trois précurseurs liquides sont envisagés sur la base des données de CVD/CVI.

Le méthyltrichlorosilane (MTS), de formule CH_3SiCl_3 , est un liquide incolore à l'odeur âcre et sensible à l'humidité. Il est la source de SiC la plus couramment employée en CVD/CVI et la mieux connue pour l'élaboration de SiC. Le MTS, au prix de revient faible (~ 30 €/L), est aussi bien exploité dans l'industrie que dans les laboratoires ; il se présente sous forme liquide à température ambiante et a une faible température d'ébullition (~ 66°C). Ce composé contient le même nombre d'atomes de carbone et de silicium, il est ainsi possible d'élaborer, dans certaines conditions, du carbure de silicium (SiC) sans impureté [Choi et al., 1991]. En CVD ou CVI, le MTS est évaporé et entraîné par un gaz vecteur, généralement de l'hydrogène (H_2) qui joue aussi le rôle de réducteur des chlorosilanes [Zhang et al., 2001]. En caléfaction, l'usage de H_2 ne permettrait pas sa participation à la réaction du fait que le gaz H_2 ne pénètre pas le film de caléfaction très localisé en surface du substrat. Dans ce cas, le MTS employé seul peut être considéré comme un précurseur pour l'élaboration de SiC par caléfaction.

L'introduction d'un gaz vecteur est impossible en caléfaction, contrairement à la CVD/CVI. En effet, pour déplacer l'équilibre des gaz constituant le milieu réactionnel, le gaz vecteur devrait être introduit dans le film de caléfaction contenant la phase gazeuse. Mais le film de caléfaction est trop étroit pour que ce soit réalisable. Par conséquent, aucun gaz vecteur ne peut être employé en caléfaction.

Le CVD 4000, ou hydridopolycarbosilane, a une température d'ébullition estimée entre 50°C et 150°C à pression atmosphérique. Ce composé n'est pas cité dans la littérature mais le fournisseur (Starfire) atteste sa qualité en tant que précurseur liquide pour l'élaboration de SiC pur par CVD. La structure de base $[\text{SiH}_2\text{-CH}_2]_n$ du CVD 4000 pourrait produire du SiC pur sans ajout de réactifs. La température de dépôt à partir de CVD 4000 varie entre 600°C et 900°C [Data Sheet Starfire CVD 4000]. Le CVD 4000 peut être utilisé seul en tant que précurseur, sans ajout de réactif et ne génère pas de gaz corrosifs.

L'hexamethyldisilane (HMDS), de formule $C_6H_{18}Si_2$, est un liquide incolore, sensible à l'humidité, dont la température d'ébullition est de 113°C. Il est utilisé pour l'élaboration de SiC homogène par CVD [Gupta et al., 2004], [Szwedek, 2010], [Lee et al., 2011]. Comme pour le MTS, le gaz vecteur généralement employé avec le HMDS est le dihydrogène [Gupta et al., 2008]. En revanche, le HMDS présente l'avantage de ne pas contenir de chlore et par conséquent de ne pas produire de gaz corrosif lors de son utilisation à haute température en tant que précurseur.

4.3.2 Précurseurs de carbure d'hafnium

Aucun précurseur liquide n'est mentionné. Seuls deux précurseurs solides sont identifiés dans la littérature.

Le chlorure d'hafnium, de formule $HfCl_4$, est un composé inorganique se présentant sous la forme de poudre blanche. Il est très réactif à l'eau et doit être utilisé puis stocké sous atmosphère inerte. Ce solide est le précurseur le plus commun pour la CVD de dioxyde d'hafnium (HfO_2), sa température de dépôt varie entre 300°C et 500°C selon les conditions expérimentales choisies [Smith et al., 2000]. L'ajout d'un précurseur de carbone au chlorure d'hafnium est nécessaire pour obtenir du HfC.

La caléfaction nécessitant un précurseur à l'état liquide, des tests de dissolution ont été réalisés avec différents solvants pouvant également être sources de carbone. Ainsi, la poudre de $HfCl_4$ a été mélangée successivement, au chlorobenzène (C_6H_5Cl), au dichlorométhane (CH_2Cl_2) et au toluène (C_7H_8) à différents taux de dilution. Les essais de dilution ont été réalisés en boîte à gants, compte tenu de la forte réactivité de $HfCl_4$ avec l'humidité, et à température ambiante car l'équipement n'est pas adapté aux essais à chaud. Aucun des composés étudiés n'a permis la solubilisation de $HfCl_4$. Par ailleurs, le coût élevé de ce composé semble une limite importante à son utilisation en grande quantité (245 € pour 50 g).

Le bis(cyclopentadienyl)hafnium dichlorure, de formule $(C_5H_5)_2HfCl_2$, se présente sous forme de poudre blanche. Il est principalement utilisé pour la synthèse d'alcène (ou oléfine). Un alcène est un hydrocarbure insaturé qui contient au moins une double liaison covalente entre deux atomes de carbone et de formule générale C_nH_{2n} . Ce dichlorure d'hafnocène a été étudié dans les procédés de polymérisation olféinique pour son effet catalytique et son aptitude à former des complexes. Ce composé pourrait être favorable à la formation d'espèces de type $Hf_xC_yCl_z$ [Loveday et al., 2008], [McDaniel et al., 2010], [Britovsek et al., 2010], [Hamed et al., 2010].

Comme pour le chlorure d'hafnium, des essais de dissolution ont été réalisés dans les mêmes conditions, avec les mêmes solvants et n'ont mené à aucun résultat concluant. Le coût de ces essais, très onéreux (500 € pour 25 g de poudre), a conduit à stopper ces études.

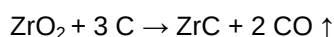
4.3.3 Précurseurs de carbure de zirconium

Deux précurseurs de ZrC ont été identifiés.

Le tétrachlorure de zirconium, de formule ZrCl_4 , se présente sous la forme d'une poudre blanche, sensible à l'humidité. Des composites à matrice ZrC ont été élaborés par CVD en utilisant ce composé en tant que précurseur de zirconium. Le carbone est, dans ce cas, apporté par le méthane (CH_4), et le dihydrogène (H_2) est le gaz d'entraînement [Wang et al., 2008].

Les essais de dissolution visant à solubiliser ZrCl_4 avec les composés et dans les conditions appliqués pour les précurseurs de HfC, se sont avérés négatifs.

Le butoxyde de zirconium (ZTB), de formule $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, est un liquide orange sensible à l'humidité. Ce composé est associé au divinylbenzène (DVB), de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, pour former un mélange précurseur de ZrC utilisé en PIP. Le DVB ajouté au ZTB donne un mélange à la viscosité proche de celle de l'eau, qui doit être stocké en atmosphère inerte. Un traitement thermique lui est appliqué entre 300°C et 1600°C. Le précurseur change de couleur entre 300°C et 500°C, ce qui traduit une décomposition de ce dernier : les groupes organiques disparaissent et du carbone se forme. La formation du carbone associée à celle de ZrO_2 donne lieu à la réaction suivante :



Le ZrC n'apparaît qu'à 1400°C avec un rapport molaire optimal Zr/C de 1 à 1600°C [Zhao et al., 2010].

La boîte à gants utilisée pour la préparation des précurseurs n'étant pas adaptée à la synthèse par voie chimique, ce précurseur n'a pas été commandé.

4.3.4 Précurseurs de carbure de titane

L'exploitation des données de la littérature sur les différents moyens d'élaboration de dépôts TiC montre que le précurseur le plus adapté pour une utilisation en caléfaction serait le tétrachlorure de titane [Zergioti et al., 1995], [Canovic et al., 2010]. Le tétrachlorure de titane, de formule TiCl_4 , est un liquide jaune pâle avec une température d'ébullition égale à 136°C. Le TiCl_4 est utilisé en CVD, il est associé à du chlorure de carbone (CCl_4) pour l'apport de carbone nécessaire à la formation de TiC. Les deux espèces chimiques liquides (TiCl_4 et CCl_4) sont chauffées dans un barboteur à 40°C - 50°C et l'argon est employé comme gaz d'entraînement. Des films TiC sont réalisés sur des substrats en acier. Ils sont stœchiométriques et présentent une bonne unité structurale, leur épaisseur varie entre 1 μm et 3 μm [Zergioti et al., 1995].

Les essais ont été réalisés en caléfaction avec un mélange équimolaire de tétrachlorure de titane et de chlorobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) comme source de carbone. Les deux composés sont liquides miscibles et ont des températures d'ébullition voisines (132°C pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ et 136°C pour TiCl_4). Un dépôt composé de carbone uniquement a été obtenu. La proportion de TiCl_4 par rapport à $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ devrait être augmentée pour obtenir un rapport C/Ti dans le précurseur égal à 1. Les quantités disponibles n'étant pas suffisantes pour couvrir l'ensemble de nouveaux tests et compte tenu des

capacités de stockage limitées de TiCl_4 (stockage sous gaz inerte), le stock n'a pas été renouvelé, et les essais n'ont pas été poursuivis.

4.4 Conclusion

La plupart des précurseurs de carbures réfractaires (HfC, ZrC, TiC) sont sous forme de poudres. Les essais de solubilisation des précurseurs solides de HfC et ZrC n'ont pas été concluants dans les conditions mises en place (mélanges effectués à température ambiante en boîte à gants). Les composés chimiques, précurseurs de HfC, ZrC et TiC, sont coûteux et nécessitent des conditions d'élaboration et de stockage particulières à cause de leur forte réactivité à l'humidité. En conséquence, il a été décidé, dans le temps imparti, de concentrer les études de caléfaction sur l'élaboration de SiC à partir de trois précurseurs d'intérêt (**Tableau I. 11**).

Matrice envisagée	Précurseur d'intérêt	Etat à température ambiante	Procédé(s) utilisant le précurseur		
			Procédé et température d'élaboration		Dépôt obtenu
SiC	MTS CH_3SiCl_3	Liquide incolore	CVD ($+\text{H}_2$)	1000°C-1500°C	SiC pur
			CVD pulsé ($+\text{CH}_4+\text{H}_2$)	800°C-1000°C	Multicouches $(\text{C}/\text{SiC})_n$ sur composite C_f/SiC
			LPCVD ($+\text{C}_2\text{H}_2$)	600°C-900°C	Couches alternées $(\text{C}/\text{SiC})_n$ sur C_f/C
	CVD 4000 $[\text{SiH}_2-\text{CH}_2]_n$	Liquide incolore	CVD	600°C-900°C	SiC pur
	HMDS ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2$)	Liquide incolore	CVD	1000°C-1250°C	SiC pur

Tableau I. 11 : Précurseurs d'intérêt pour l'élaboration de SiC

5. CONCLUSION

Différents moyens d'élaboration des CMC existent aujourd'hui mais l'amélioration de la qualité des matériaux et l'optimisation des procédés font encore l'objet de nombreuses recherches. La densification rapide par caléfaction est un procédé qui s'apparente à un procédé de dépôt en phase vapeur à partir d'un précurseur liquide. Il réduit la durée de densification d'une préforme fibreuse en comparaison avec la CVI, technique la plus couramment appliquée à l'échelle industrielle. La caléfaction est un procédé essentiellement développé pour l'élaboration de composites C_f/C . Plusieurs précurseurs hydrocarbures ont été testés et le meilleur rendement est obtenu en utilisant le toluène. La

matrice déposée est du pyrocarbone laminaire rugueux, microtexture recherchée pour ses bonnes propriétés (aptitude à la graphitisation, bonne conductivité thermique, densité élevée). Les composites C_f/C élaborés par caléfaction sont de qualité équivalente à ceux obtenus par CVD/CVI [Tang et al., 2012]. L'élaboration de composites C_f/C par caléfaction est ainsi développée de manière industrielle.

Quelques essais ont montré la possibilité d'élaborer des composites SiC_f/SiC par caléfaction. Une étude sur la mise au point des paramètres permettant la maîtrise et l'optimisation du procédé doit être menée pour obtenir une qualité de matériaux satisfaisante.

Le procédé de caléfaction est considéré pour l'élaboration de carbures. Ce procédé nécessite l'utilisation de précurseurs liquides ou a minima solubilisables. Une revue des précurseurs disponibles a rapidement mis en évidence le choix très limité des précurseurs et nous a conduits à focaliser notre étude sur l'élaboration de carbure de silicium, à partir de trois précurseurs.

CHAPITRE 2

Moyens expérimentaux et méthodologie

SOMMAIRE DU CHAPITRE 2

1. LE MINI-KALAMAZOO	59
1.1 DESCRIPTION DU KALAMAZOO	59
1.2 DESCRIPTION DU MINI-KALAMAZOO	60
1.3 CHOIX DU SUBSTRAT	62
1.4 PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT	63
2. DEMONSTRATION DE FAISABILITE DU MINI-KALAMAZOO	65
2.1 DEMARCHE EXPERIMENTALE	66
2.2 QUALITE DES DEPOTS	68
2.2.1 <i>Microtexture</i>	68
2.2.2 <i>Densité</i>	69
2.2.3 <i>Microstructure</i>	73
2.3 CINETIQUE DE DEPOT.....	76
2.4 CONCLUSION	79
3. DEMARCHE D'ETUDE	80
3.1 ADAPTATION DU MINI-KALAMAZOO.....	80
3.2 ANALYSE DES GAZ.....	83
3.3 ANALYSE DE LA PHASE LIQUIDE	84
3.4 ANALYSE DU DEPOT	85
3.4.1 <i>Microstructure et composition chimique</i>	85
3.4.2 <i>Structure et phase cristalline</i>	86
4. CONCLUSION	86

CHAPITRE 2 : MOYENS EXPERIMENTAUX ET METHODOLOGIE

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la caléfaction est un procédé essentiellement connu pour l'élaboration de composites C_f/C . Quelques essais sur les composites SiC_f/SiC ont été réalisés mais la qualité des matériaux formés doit être améliorée. L'installation employée pour l'ensemble des travaux de caléfaction est le kalamazoo à chauffage inductif. Chaque expérience menée sur cet équipement implique la présence de deux opérateurs, un temps de préparation des pièces long et une grande quantité de précurseur (jusqu'à une dizaine de litres). Autant de facteurs qui peuvent se révéler contraignants dans l'optique de l'optimisation des propriétés des dépôts de SiC et de la compréhension des mécanismes mis en jeu durant la caléfaction. Pour mener à bien cette étude et réduire les étapes de préparation, un équipement de laboratoire de taille réduite et moins contraignant, a été mis en place : c'est le mini-kalamazoo.

L'installation mini-kalamazoo est décrite dans cette partie et le choix d'un substrat adapté à cette nouvelle configuration en est justifié. Le changement d'équipement (modification de l'échelle, du type de chauffage...) requiert un ajustement des paramètres de fonctionnement afin d'être dans des conditions expérimentales favorables au dépôt par caléfaction. Avant d'élaborer des matrices de type SiC au moyen du mini-kalamazoo, une démonstration de faisabilité est réalisée sur des mini-composites C_f/C . Les dépôts de carbone formés sont caractérisés et comparés à ceux élaborés avec le kalamazoo.

Pour réaliser une étude de compréhension du processus de caléfaction du SiC sur le mini-kalamazoo, des adaptations et une instrumentation de l'équipement ont été réalisées. Les modifications appliquées sont détaillées dans la quatrième partie de ce chapitre ainsi que les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des dépôts.

1. LE MINI-KALAMAZOO

L'objectif de ce paragraphe est la présentation des principaux moyens d'essai de caléfaction et plus particulièrement le mini-kalamazoo employé au cours de cette étude. Cette description apporte des éléments pour justifier le choix du renfort fibreux utilisé et donner des informations sur les paramètres de fonctionnement à maîtriser.

1.1 Description du kalamazoo

La majorité des études de caléfaction ont été menées au CEA, sur des réacteurs de quelques dizaines de centimètres de haut et de 3 à 20 cm de diamètre (capacités de quelques centaines de millilitres à quelques litres) possédant un chauffage inductif. Ces réacteurs sont les réacteurs dits de

taille standard. Le kalamazoo de l'installation ICAR, sur lequel les essais d'élaboration de SiC_f/SiC par caléfaction ont été exécutés, est équipé d'un de ces réacteurs (**Figure II. 1**). Son chauffage inductif lui permet de chauffer le matériau sans contact direct avec une source d'énergie électrique. Le procédé de chauffage inductif consiste à plonger le corps à chauffer dans un champ électromagnétique variable dans le temps, et à dissiper sous forme de chaleur l'énergie entrant dans le corps. De par son principe, il ne s'applique qu'aux matériaux conducteurs de l'électricité, c'est-à-dire aux matériaux de résistivité électrique comprise entre $10^{-8} \Omega.m$ (cuivre) et $10^{-1} \Omega.m$ (verres fondus). Sur cette installation, la température est mesurée au moyen de thermocouples implantés dans différentes zones de la pièce à traiter, permettant ainsi de visualiser le gradient thermique.

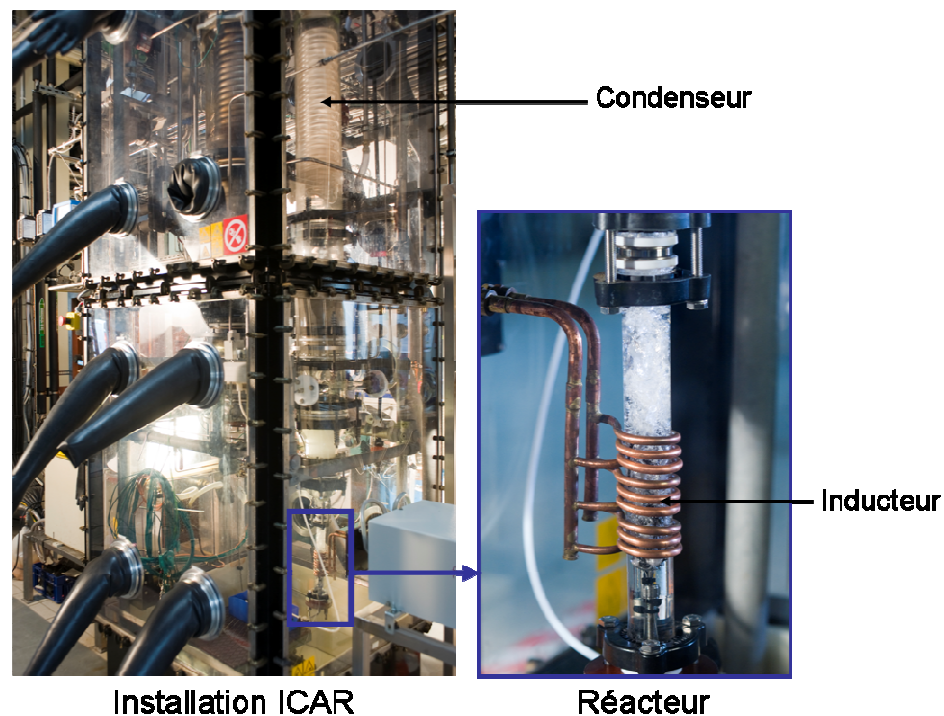


Figure II. 1 : Installation ICAR

Les expériences réalisées sur cette installation nécessitent plusieurs jours entre la préparation et le montage de la pièce, la densification, le retrait et le traitement de la pièce en fin de cycle. Afin de restreindre la durée des essais (quelques heures), un équipement de taille réduite a été conçu et mis en place, c'est le mini-kalamazoo. L'intérêt de ce réacteur est de pouvoir tester rapidement, sur de petits volumes ($\sim 250\text{mL}$), des précurseurs jusque-là non étudiés en caléfaction mais aussi d'associer des analyses au procédé afin de mieux comprendre les mécanismes intervenant lors de dépôts de SiC .

1.2 Description du mini-kalamazoo

Le mini-kalamazoo, décrit sur la **Figure II. 2**, a été développé au laboratoire pour les besoins des travaux de la thèse. Le volume du réacteur est plus petit, 250 mL de précurseur suffisent au déroulement d'un essai. Le montage d'un système inductif est apparu incompatible avec la taille du

réacteur. Par conséquent, le renfort poreux est chauffé par effet Joule dans cet équipement : le chauffage est assuré par une alimentation électrique. La dimension de l'architecture fibreuse est adaptée à la dimension du système, ainsi les renforts employés sur cette installation sont également plus petits. De plus, le renfort doit être conducteur électrique pour permettre le chauffage de la pièce. C'est ainsi que des fils métalliques ou des fils de carbone tressés peuvent être employés en tant que substrats ou renforts fibreux.

Le mini-kalamazoo est une réplique à petite échelle de l'installation kalamazoo. Il est constitué d'un mini-réacteur en verre comportant une arrivée d'azote pour l'inertage de la colonne, surmonté d'un condenseur (ou réfrigérant) en verre alimenté à partir d'une circulation de liquide thermostaté provenant d'un groupe refroidisseur. L'échantillon est fixé entre deux amenées de courant (barreaux de cuivre) et l'alimentation électrique assure le chauffage de l'échantillon. Un bac de rétention est placé sous l'ensemble du dispositif. Le tout est installé sous sorbonne.

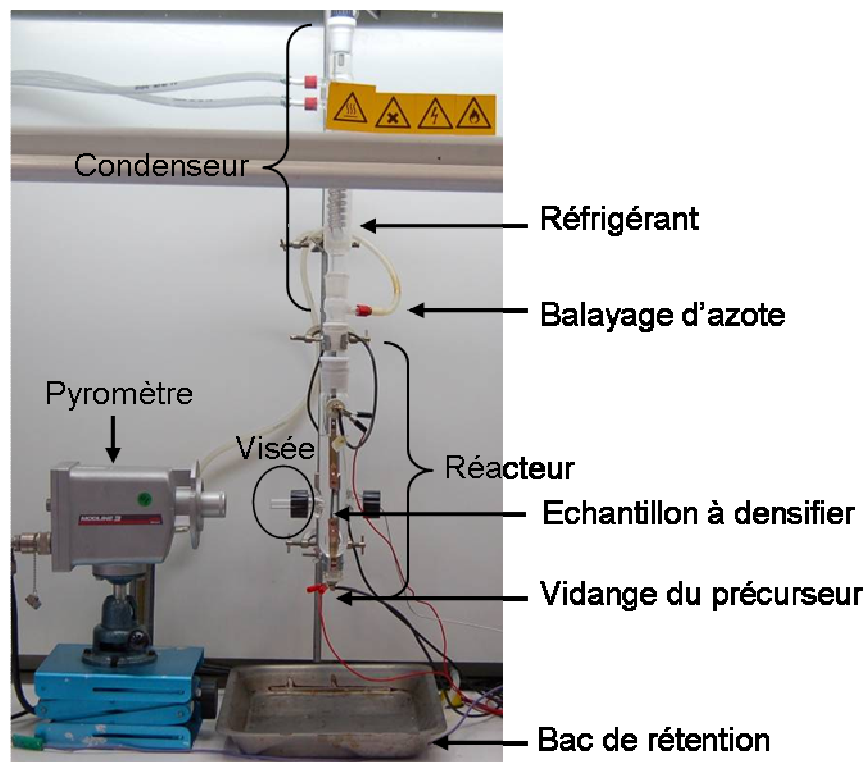


Figure II. 2 : Le mini-kalamazoo

Rappelons que l'effet Joule est la manifestation thermique de la résistance électrique, qui se produit lors du passage d'un courant électrique dans un matériau conducteur. Il se manifeste par une augmentation de l'énergie thermique du conducteur et donc de sa température. L'élévation de la température du conducteur provoque un échange d'énergie avec l'extérieur sous forme de transfert thermique : 100% de l'énergie électrique se convertit en chaleur. Si cette température devient très importante, il cède également de l'énergie par rayonnement visible. C'est ainsi que la température peut être mesurée à l'aide d'un pyromètre. Dans le montage expérimental de la **Figure II. 2**, la température est mesurée au moyen d'un pyromètre Modline 3 muni de deux détecteurs silicium et d'un capteur bichromatique série 3R. Le capteur mesure la température à partir d'un rapport de l'énergie reçue à deux longueurs d'onde proches et non à partir de son intensité absolue. Ainsi, des éléments tels que

des poussières et fumées dans le chemin de visée, une variation du pouvoir émissif, un hublot de visée sale, sont sans effet sur la mesure tant qu'ils affectent les deux longueurs d'onde de la même manière. Cet appareil mesure les températures entre 700°C et 3500°C. Une visée est mise en place dans le réacteur de sorte que la température est mesurée au milieu du substrat. Cette visée permet de minimiser les erreurs de mesure en limitant la quantité de liquide présent entre l'échantillon et le pyromètre. La température est pilotée par la source d'alimentation reliée aux amenées de courant maintenant le substrat, et plus précisément par l'intensité imposée. La puissance maximale délivrée par la source est 1400 W, la tension et l'intensité maximales sont respectivement de 80 V et 60 A.

Le principe de fonctionnement du mini-kalamazoo est le suivant : le chauffage du substrat entraîne l'ébullition du précurseur ; les vapeurs formées sont condensées par le système de refroidissement à huile perfluorée (Galden©) placé au-dessus du réacteur et maintenu à 0°C. La température de l'échantillon ou température de densification est assez élevée pour entraîner le phénomène de caléfaction et le craquage du précurseur. Lorsque la température fixée est atteinte, elle est maintenue constante pendant toute la durée de densification en jouant sur l'intensité électrique si nécessaire. La température et le temps sont les seuls paramètres pouvant être pilotés au cours de la caléfaction. Le flux de gaz, constituant le milieu réactif, provient de la décomposition du liquide en ébullition, il n'est pas maîtrisé pendant le dépôt, ni entraîné par un gaz vecteur contrairement à la CVI ou la CVD.

Le démarrage d'une expérience est marqué par différentes étapes. Tout d'abord, le circuit de liquide de refroidissement passant par le condenseur est mis en route. L'échantillon à densifier est ensuite placé entre deux amenées de courant en cuivre, le réacteur est fixé sur le montage dans la continuité du condenseur et dès lors rempli de précurseur liquide (~ 200 mL). Un balayage d'azote est alors déclenché jusqu'au démarrage de la chauffe pour inerte la colonne. Les amenées de courant sont connectées. Avant de mettre l'écran de protection devant le montage, le pyromètre est centré sur l'élément chauffant (substrat). L'alimentation et le pyromètre sont successivement démarrés et la densification est lancée. La montée en température est contrôlée au moyen de l'intensité imposée aux bornes de l'échantillon ; lorsque la température désirée est atteinte, cette dernière est maintenue constante pendant la durée de densification définie au préalable. Une fois l'expérience terminée, la source d'alimentation est éteinte et le réacteur est vidé après refroidissement du précurseur. Au cours de la caléfaction, l'intensité, la tension, la puissance et la température mesurée par le pyromètre sont relevées toutes les cinq minutes.

1.3 Choix du substrat

Le mode de chauffage du mini-kalamazoo impose l'utilisation d'un substrat poreux conducteur. Le choix s'est orienté vers les fibres de carbone, plutôt que vers celles de SiC, du fait de leur excellente conductivité électrique. Les fibres employées sont des fibres de carbone T300 (Toray Carbon Fibres America, Incorporation) dont la conductivité thermique est égale à $6,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ longitudinalement et de $0,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ transversalement. Les caractéristiques des fibres sont exposées dans le **Tableau II. 1**.

Densité	1,76
Diamètre d'une fibre	7 μm
Résistance en traction	3,5 MPa
Module de traction	230 GPa
Taux de déformation à 25°C	1,5%

Tableau II. 1 : Caractéristiques des fibres T300 (Toray, T300 Data Sheet)

Pour accroître le volume à infiltrer tout en assurant une cohésion entre les fibres, les fibres de carbone T300 ont été doublées et tressées (trois brins). Les échantillons obtenus sont considérés comme des mini-composites avec une section de surface environ égale à 2 mm² et une longueur égale à 100 mm. Contrairement aux préformes employées sur le kalamazoo, cette configuration en tresse n'est pas la plus favorable à l'infiltration et peut s'avérer non homogène et non reproductible (tressage manuel). Cependant, l'objectif des essais sur le mini-kalamazoo est la réalisation de dépôts suffisamment épais pour être caractérisés et non l'optimisation du procédé d'infiltration qui dépend fortement du renfort utilisé. Dans ce cas, les fibres de carbone jouent davantage le rôle de substrat que de renfort fibreux.

La **Figure II. 3** illustre des fibres de carbone tressées avant et après la caléfaction.



Figure II. 3 : Photographie d'une tresse de fibre de carbone avant la caléfaction (à droite) et après la caléfaction (à gauche)

1.4 Paramètres de fonctionnement

Pendant la densification, la température des fibres de carbone est contrôlée par l'intensité imposée aux bornes des amenées de courant. La relation entre la température et l'intensité est illustrée sur la **Figure II. 4**.

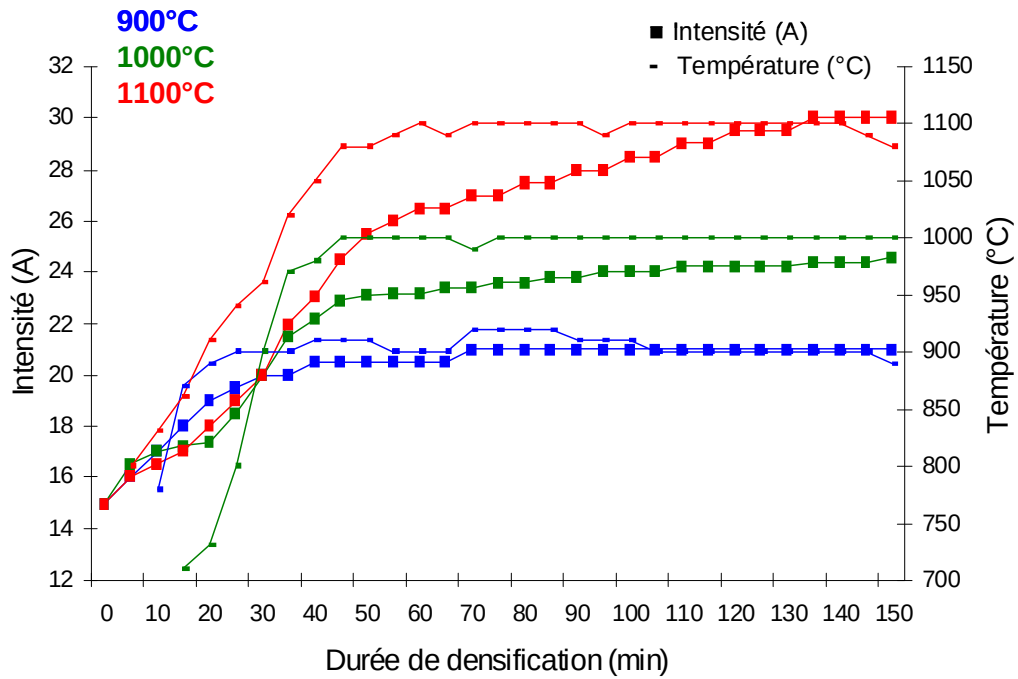


Figure II. 4 : Intensités imposées et températures correspondantes en fonction du temps

On observe que pour maintenir une température constante, il faut augmenter l'intensité et ce d'autant plus que la température de palier est élevée. Ce constat est corrélé à l'observation d'une diminution de la tension pendant la montée et le palier en température (**Figure II. 5**) et peut être expliqué par une diminution de la résistance électrique au cours de la caléfaction pendant la montée et le palier en température. En effet, le carbone possède la propriété d'avoir une résistance électrique qui diminue lorsque la température augmente [Coulon et al., 1994]. Ceci se vérifie sur la **Figure II. 6** qui montre la diminution de la résistance au cours de la caléfaction. Les fibres deviennent de meilleurs conducteurs électriques au cours de la densification mais aussi de meilleurs conducteurs thermiques. Elles sont alors plus facilement refroidies par le précurseur liquide environnant, d'où la nécessité d'une légère hausse de l'intensité au cours de l'essai pour maintenir une température constante.

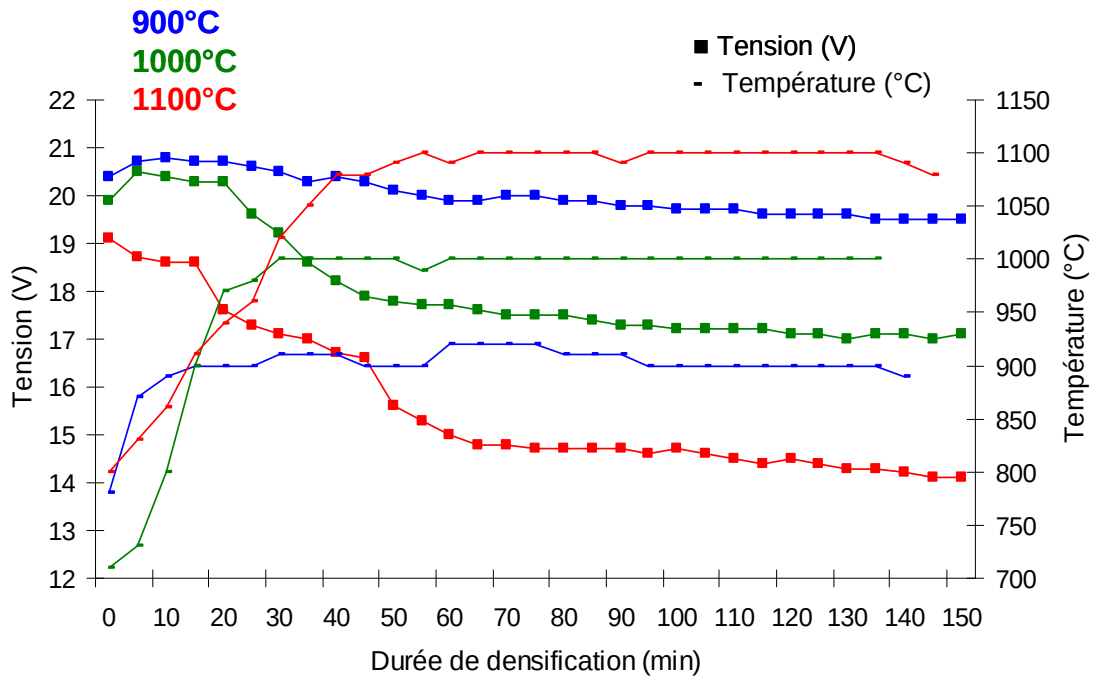


Figure II. 5 : Evolution de la tension au cours de la montée et du palier en température

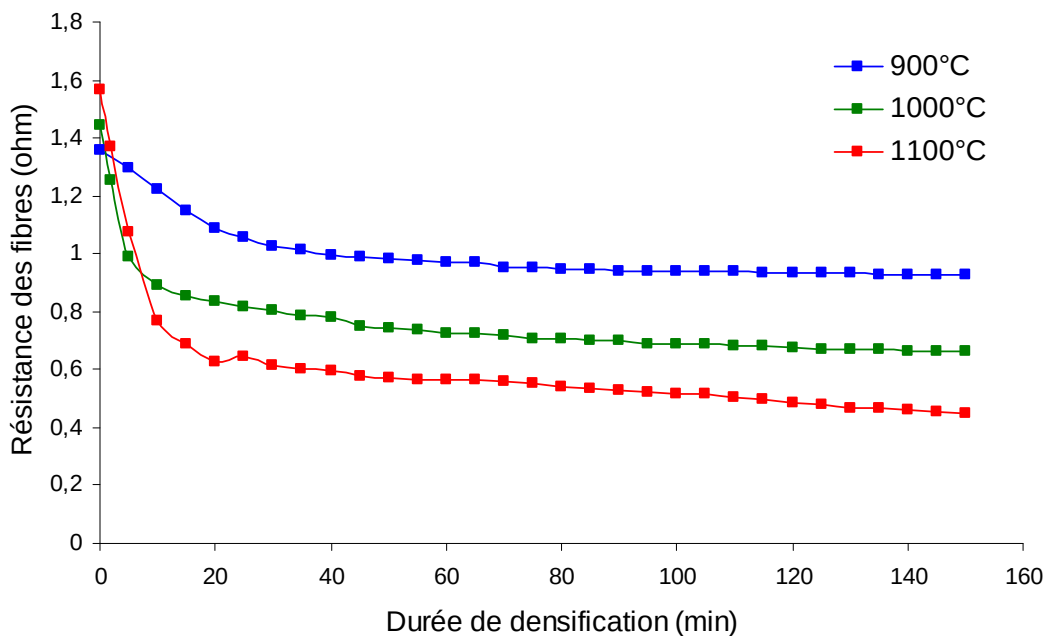


Figure II. 6 : Evolution de la résistance des fibres de carbone au cours de la densification

2. DEMONSTRATION DE FAISABILITE DU MINI-KALAMAZOO

Dans le passé, un micro-kalamazoo a été mis au point au CRPP (Université de Bordeaux) [Rovillain, 1999] dans le but d'observer *in situ* le dépôt de carbone autour d'un filament de carbone isolé, chauffé par voie résistive. La mesure de l'évolution du rayon du filament au cours du temps a

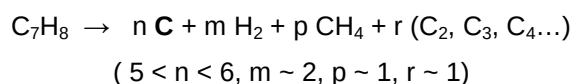
permis de calculer précisément la vitesse de croissance du dépôt de pyrocarbone. Il a été montré que les réactions, les textures et les compositions des dépôts engendrés sont liées au temps de séjour des espèces dans les zones chaudes qui dépend lui-même fortement du mode de chauffage, des dimensions des échantillons et du réacteur. En revanche, la composition du dépôt semble moins dépendante de cet effet de taille, tout du moins, en ce qui concerne le carbone.

Avant de réaliser des essais de caléfaction sur le mini-kalamazoo, il semble judicieux de tester cet équipement sur un composite de référence. La littérature nous renseigne sur la fabrication de composites C_f/C par caléfaction, nous avons donc choisi de réaliser des essais de faisabilité sur des mini-composites C_f/C et comparer les résultats obtenus avec ceux acquis sur le kalamazoo à chauffage inductif. Ces essais devraient permettre de définir le potentiel du mini-kalamazoo ainsi que ses limites.

2.1 Démarche expérimentale

Deux précurseurs ont déjà été étudiés pour l'élaboration de composites C_f/C par caléfaction : le cyclohexane et le toluène (cf. Chap. 1, § 3.3.3). On a vu que l'usage de toluène diminue le rejet de gaz par rapport au cyclohexane et conduit à un meilleur rendement en carbone. De plus, la microtexture obtenue est plus homogène et le matériau final est, par conséquent, plus dense [Beaugrand, 2000]. Pour nos essais nous avons donc choisi le toluène.

Le toluène, également appelé méthylbenzène ou phénylméthane, est un hydrocarbure aromatique sous la forme d'un liquide transparent; il est couramment employé dans l'industrie. La décomposition thermique du toluène commence à 850°C suivant la réaction [Klippenstein et al., 2007]:



En référence aux études antérieures, trois températures de densification sont définies : 900°C, 1000°C et 1100°C. Pour chacune de ces températures, plusieurs durées de densification sont fixées. Ces paramètres sont présentés dans le **Tableau II. 2**.

Durée de densification (min)	Température de densification (°C)
30	900
90	
150	
30	1000
90	
150	
30	1100
90	
150	

Tableau II. 2 : Températures et durées de densification associée pour chaque échantillon

Différents types de pyrocarbone, présentés dans le chapitre précédent, sont susceptibles de se déposer par craquage d'un hydrocarbure dans un volume poreux. Le pyrocarbone laminaire rugueux (LR) présente à la fois une forte densité ($\sim 2,1$) et une forte anisotropie. Le pyrocarbone laminaire lisse (LL) possède quant à lui une faible densité (entre 1,8 et 1,95) et une anisotropie plus petite. Lorsque cette dernière est encore plus faible, les croix de Malte ne sont plus distinguées et on parle de pyrocarbone isotrope (I) [Bertrand et al., 2000]. Ces dénominations ont été attribués par Lieberman & Pierson [Lieberman et al., 1974].

Lors des essais de caléfaction au moyen du kalamazoo à chauffage inductif, le pyrocarbone laminaire rugueux est la microtexture principalement déposée dans la zone du substrat proche du susceptible et à température élevée (1000°C - 1200°C). Mais la texture mosaïque, non souhaitée, est également formée. La mise en place d'une barrière thermique permet le contrôle du flux de précurseur liquide au sein du substrat poreux et l'obtention d'un dépôt homogène de pyrocarbone laminaire rugueux (cf. Chap. 1, § 3.3.5). La taille réduite du substrat employé avec le mini-kalamazoo permet de s'affranchir des problèmes de stabilisation du film de caléfaction rencontrés sur le kalamazoo et conduit ainsi à la formation de pyrocarbone laminaire rugueux quelle que soit la température d'élaboration dans le domaine testé.

La démonstration de faisabilité doit permettre de vérifier la microtexture obtenue. Pour cela, nous proposons de caractériser les dépôts par microscopie optique (MO) à lumière polarisée. En effet, les propriétés particulières des carbones graphitiques et en particulier leur forte anisotropie ont donné lieu à la mise au point d'une technique rapide de détermination de la texture par mesure de l'angle d'extinction en MO. Lorsque le polariseur et l'analyseur du microscope sont croisés, le pyrocarbone anisotrope forme une croix de Malte, par biréfringence. La giration de l'analyseur entraîne la rotation des parties claires et foncées des croix de Malte jusqu'à former deux zones d'extinction (**Figure II. 7**). La valeur de l'angle de rotation est alors relevée, elle correspond à celle de l'angle d'extinction (A_e) inhérent au pyrocarbone analysé. Le classement établi dans la littérature est le suivant [Trouvat, 1996] :

- $A_e < 4^{\circ}$: pyrocarbone laminaire isotrope (I). Les plans de graphène sont orientés de manière aléatoire,
- $4^{\circ} < A_e < 12^{\circ}$: pyrocarbone laminaire sombre (LS). L'orientation des couches est très affectée par la présence de nombreux défauts,
- $12^{\circ} < A_e < 18^{\circ}$: pyrocarbone laminaire lisse (LL). Quelques défauts perturbent l'alignement des plans aromatiques,
- $A_e > 18^{\circ}$: pyrocarbone laminaire rugueux (LR). La texture est fortement anisotrope, les plans sont parallèles à la surface de la fibre.

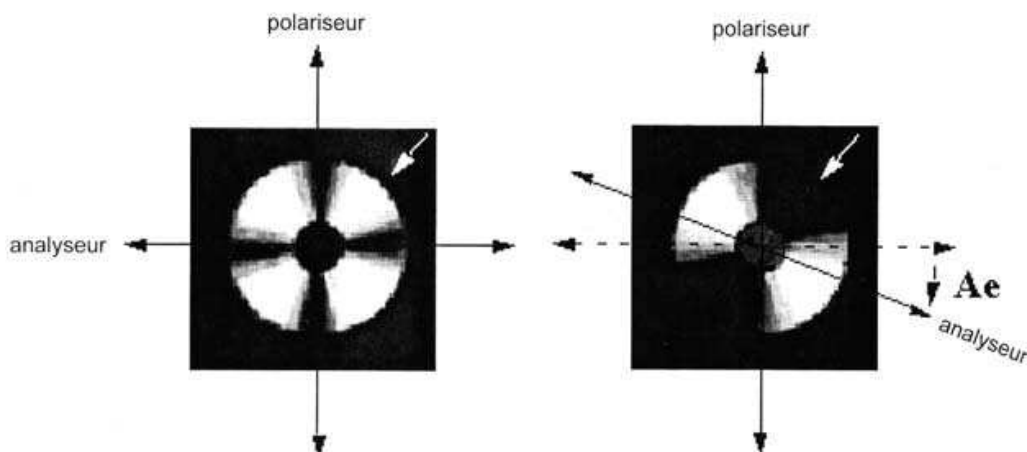


Figure II. 7 : Mesure de l'angle d'extinction (A_e) des pyrocarbones par microscopie optique en lumière polarisée [Trouvat, 1996]

Ces micrographies permettront également d'évaluer la qualité des dépôts (présence de fissures, de macroporosités, d'inhomogénéités...) et de définir les épaisseurs de dépôt par analyse d'images (logiciel Image J) afin de déterminer les cinétiques de réaction.

La densité des mini-composites formés sera évaluée au moyen de la mesure par poussée d'Archimède (densité hydrostatique) et la porosité ouverte sera quantifiée.

2.2 Qualité des dépôts

2.2.1 Microtexture

Les dépôts élaborés au moyen du mini-kalamazoo sont homogènes, le pyrocarbone est laminaire rugueux sur l'ensemble des échantillons quelles que soient la température et la durée d'élaboration. La microtexture de la **Figure II. 8** est représentative des microtextures obtenues pour l'ensemble des échantillons, elle est caractéristique d'un pyrocarbone laminaire rugueux. L'orientation du pyrocarbone peut varier mais de manière générale, la texture est orientée concentriquement par rapport aux fibres. Des cônes de croissance de pyrocarbone sont visibles en bordure des fibres de carbone comme le montre la **Figure II. 9**. Ils sont générés par des aspérités de surface, progressivement recouvertes par le dépôt qui prend l'allure d'un cône.

Ainsi, les résultats acquis concordent avec ceux obtenus sur le kalamazoo [Beaugrand, 2000], ce qui valide les conditions d'utilisation du mini-kalamazoo que nous avons adoptées.

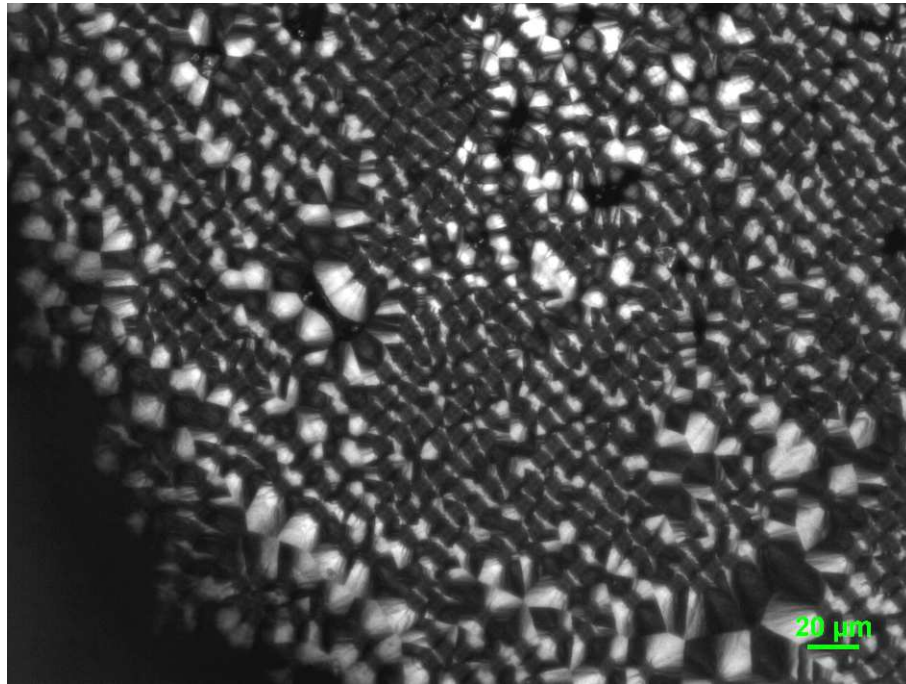


Figure II. 8 : Microtexture du pyrocarbone élaboré par caléfaction au moyen du mini-kalamazoo et observée par MO en lumière polarisée (échantillon élaboré à 1000°C pendant 90 min)

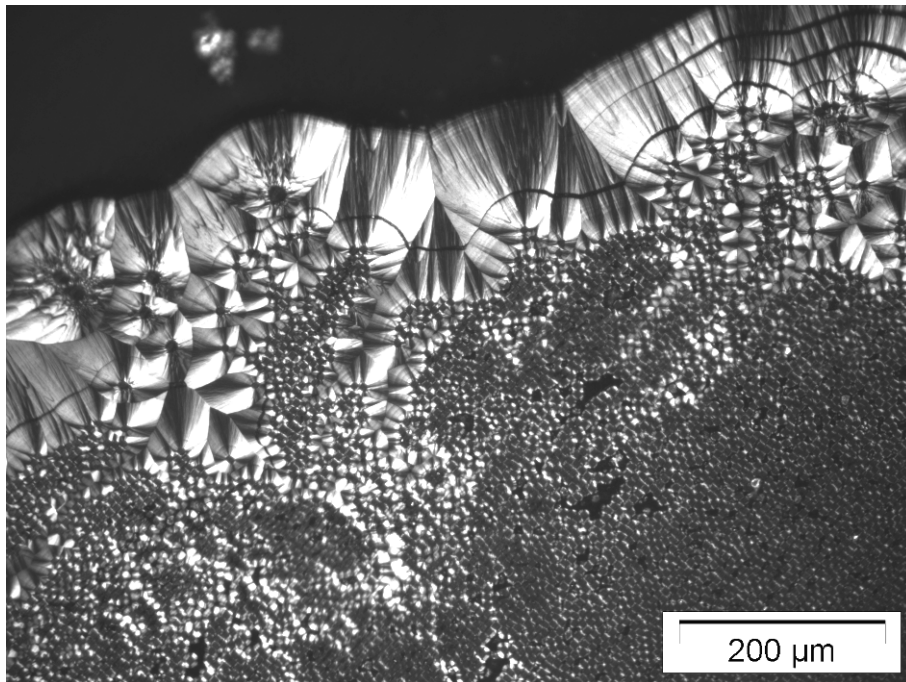


Figure II. 9 : Cônes de croissance de pyrocarbones observés par MO en lumière polarisée (échantillon élaboré à 1100°C pendant 150 min)

2.2.2 Densité

La densité des échantillons est mesurée par pesée hydrostatique qui consiste à peser un matériau subissant la poussée d'Archimède, c'est-à-dire immergé dans un liquide (généralement de l'eau). La masse indiquée est la masse de l'échantillon (dans l'air) diminuée de la masse du liquide déplacé par l'échantillon. L'équation conduisant à la densité apparente est la suivante :

$$d_{app} = \frac{m_s \cdot d_{eau}}{m_h - m_a}$$

m_s : masse sèche de l'échantillon

m_a : masse immergée de l'échantillon

m_h : masse humide relevée après avoir épongé l'échantillon à l'aide d'un tissu humide suite à la pesée immergée

d_{eau} : densité de l'eau ($d_{eau} = 0,9975$)

Ces valeurs sont également employées pour calculer le taux de porosité ouverte :

$$\%_{po} = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_a}$$

La mesure de densité est réalisée sur l'ensemble du mini-composite, composé des fibres de carbone et du dépôt de pyrocarbone élaboré. Les mesures de densité sont alors influencées par la qualité d'infiltration des fibres de carbone et l'épaisseur du dépôt variant selon les conditions expérimentales.

L'évolution de la densité hydrostatique en fonction de la durée d'élaboration est illustrée sur la **Figure II. 10** pour les différentes températures d'élaboration testées. Plus la durée d'élaboration est longue, plus la densité du matériau est élevée. De même, plus la température d'élaboration est grande, plus les densités mesurées sont élevées. Ces résultats sont directement liés à l'infiltration des fibres et à l'évolution de l'épaisseur du dépôt qui croît au cours de la caléfaction et avec la température d'élaboration.

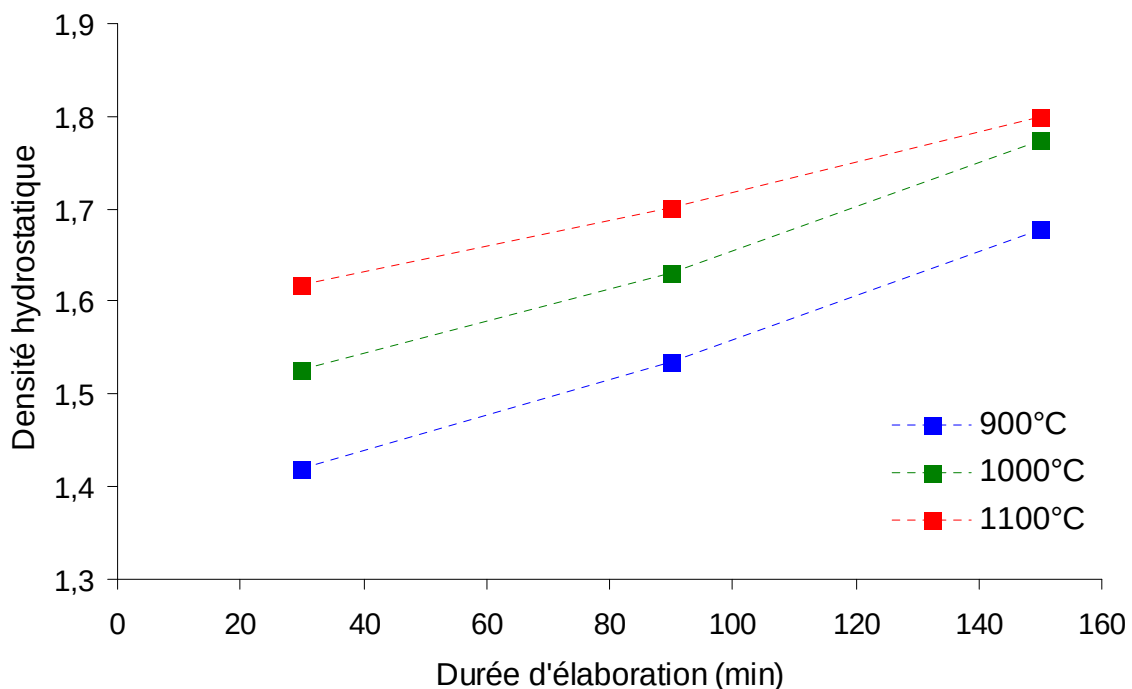


Figure II. 10 : Densités hydrostatiques des 9 échantillons du **Tableau II. 2** en fonction de la durée d'élaboration

La **Figure II. 11** montre que plus la durée d'élaboration est longue, plus la porosité ouverte diminue. La porosité ouverte suit la même évolution lorsque la température de dépôt augmente. Le changement de pente des courbes présentées sur la **Figure II. 11** distingue l'effet de l'infiltration de l'effet du dépôt sur le taux de porosité ouverte du matériau. L'épaisseur du dépôt augmente avec la durée et avec la température d'élaboration et le dépôt devient de plus en plus dense. A haute température, un dépôt est formé plus rapidement en périphérie des fibres, empêchant l'infiltration à cœur du précurseur. Ceci est illustré sur la **Figure II. 12** où le carbone déposé apparaît en blanc sur les clichés de MO.

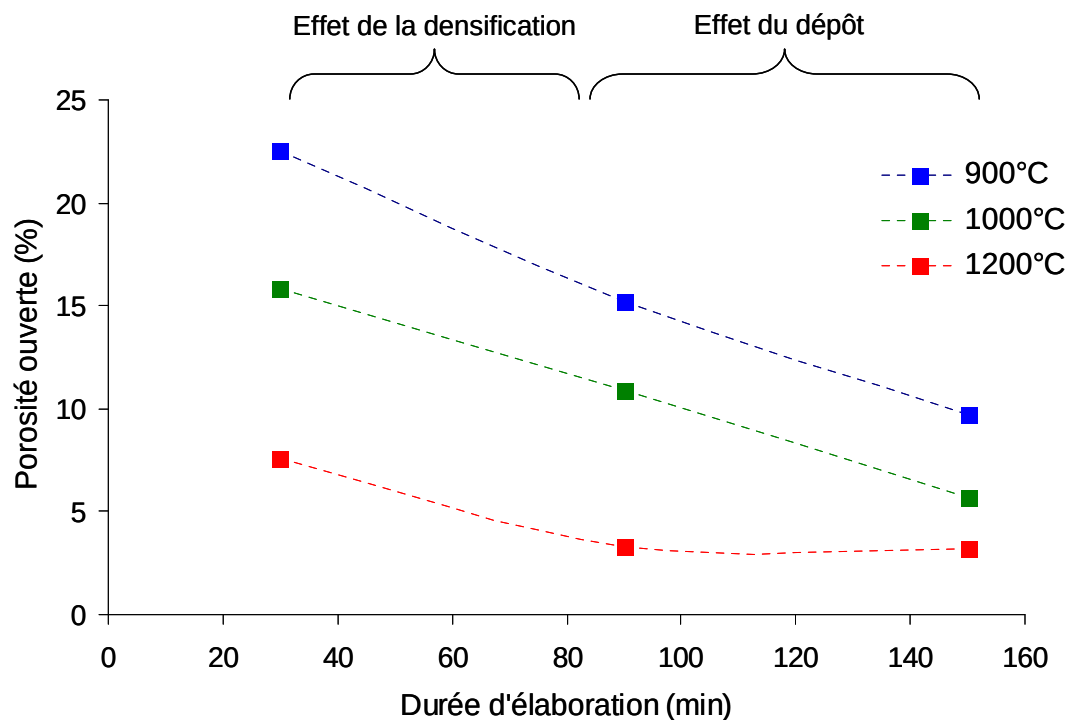


Figure II. 11 : Taux de porosité ouverte en fonction de la durée de dépôt pour les différentes températures d'élaboration testées

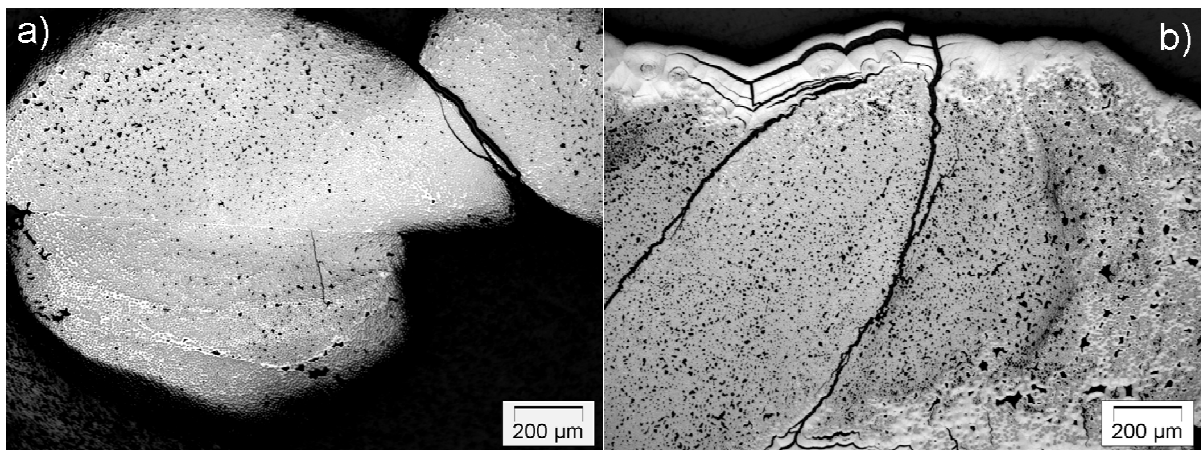


Figure II. 12 : Clichés de MO de a) l'échantillon élaboré à 900°C pendant 30 min et b) l'échantillon élaboré à 1100°C pendant 150 min

Afin de dissocier l'effet d'infiltration de celui du dépôt sur les densités mesurées, on évalue la densité des dépôts en fonction de leur épaisseur. La densité théorique moyenne des échantillons, c'est-à-dire la densité incluant celle du matériau composite et celle du dépôt externe, est estimée. La section transverse d'un échantillon est schématisée sur la **Figure II. 13**.

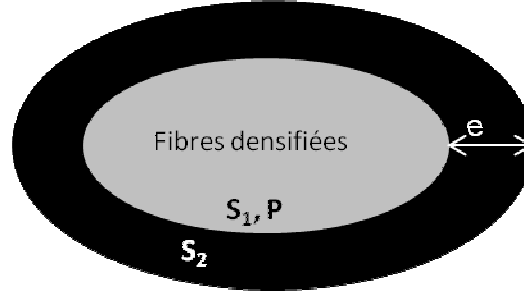


Figure II. 13 : Schéma de principe de la section transverse d'un échantillon densifié

La masse de l'échantillon est :

$$m_{ech} = m_1(\text{composite}) + m_2(\text{dépôt externe})$$

$$m_{ech} = \rho_1 \times h \times S_1 + \rho_2 \times h \times S_2$$

$$m_{ech} = \rho_1 \times h \times S_1 + \rho_2 \times h \times P \times e$$

ρ_1 = densité théorique des fibres densifiées

ρ_2 = densité théorique du dépôt externe

S_1 : surface (section transversale) de l'ensemble des fibres densifiées

S_2 : surface transversale du dépôt externe

h : hauteur de l'échantillon considéré

P : périmètre (section transversale) de l'ensemble des fibres densifiées

e : épaisseur du dépôt externe (e est supposée homogène)

On déduit la densité moyenne calculée grâce à l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \rho_{moyen}(e) &= \frac{m_{ech}}{V} = \frac{\rho_1 \times h \times S_1 + \rho_2 \times h \times P \times e}{h \times (S_1 + P \times e)} \\ &= \frac{\rho_1 \times S_1 + \rho_2 \times P \times e}{S_1 + P \times e} \end{aligned}$$

La densité estimée pour les fibres densifiées (ρ_1) est 1,7, cette valeur est celle de la densité moyenne des composites élaborés par caléfaction (cf. Chap. 1 § 3.3.1). La densité du dépôt externe (ρ_2) est celle du pyrocarbone LR, à savoir 2,0. Les surfaces, périmètres et épaisseurs sont estimés grâce aux coupes transversales des échantillons observées par microscopie optique et analysées par Image J. Les données exploitées pour la surface et le périmètre des fibres sont les moyennes

obtenues sur neuf échantillons. Les épaisseurs de dépôt sont, quant à elles, propres à chaque échantillon. Ainsi, les valeurs retenues pour l'application numérique sont les suivantes :

$$\rho_1 = 1,7$$

$$\rho_2 = 2,0$$

$$S_1 = 2,6 \pm 0,08 \text{ mm}^2$$

$$P = 6,9 \pm 0,1 \text{ mm}$$

e = évaluée pour chaque échantillon grâce à l'analyse d'images

La **Figure II. 14** représente la courbe des densités mesurées en fonction des épaisseurs de dépôts et la courbe théorique obtenue à partir des calculs décrits ci-dessus. La courbe expérimentale est en accord avec la courbe théorique. La valeur minimale de densité (abscisse à l'origine), d'environ 1,67, concorde avec la densité des composites C/C [Fouquet, 2003], [Zhao et al., 2006], [Peng et al., 2011]. Les courbes tendent vers une valeur limite représentant la densité maximale que l'échantillon peut atteindre. La densité la plus élevée des C/C élaborés sur le kalamazoo à chauffage inductif est 1,8.

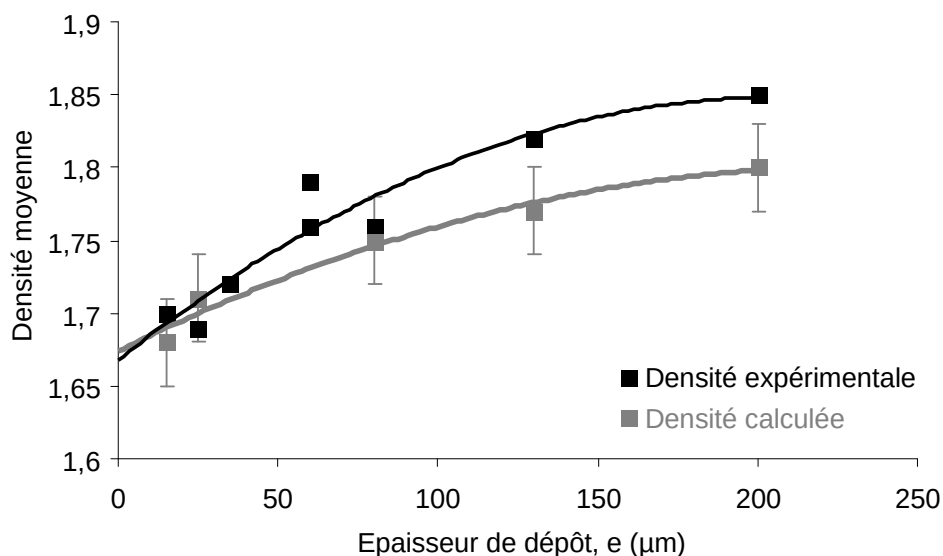


Figure II. 14 : Densités moyennes, expérimentale et théorique, en fonction de l'épaisseur des dépôts de carbone élaborés par caléfaction

La densité apparente des mini-composites obtenus sur le mini-kalamazoo varie entre 1,41 et 1,80. Les composites C/C élaborés au moyen du mini-kalamazoo répondent de cette façon aux attentes et concordent avec les résultats obtenus au moyen du kalamazoo à chauffage inductif (cf. Chap. 1 § 3.3.2).

2.2.3 Microstructure

La **Figure II. 15** illustre la coupe longitudinale d'une tresse de fibres de carbone densifiée par caléfaction. L'épaisseur du dépôt est hétérogène : dans les concavités, l'épaisseur du dépôt est

supérieure à celle du dépôt formé dans les zones convexes. Ce phénomène peut être la conséquence d'un effet de température. L'architecture irrégulière de la tresse conduit à des hétérogénéités de température dans la tresse avec vraisemblablement des zones plus chaudes dans les concavités où le dépôt de carbone se forme massivement et bloque l'accès au cœur de la préforme.

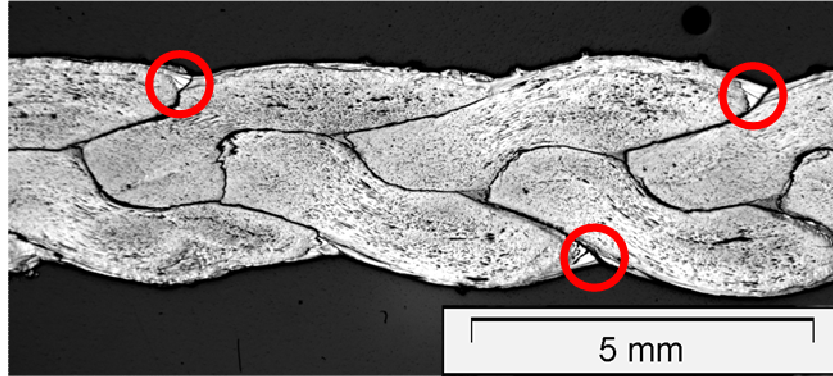


Figure II. 15 : Cliché MO d'une tresse de fibres de carbone densifiée à 1100°C pendant 150 min

Pour des épaisseurs de dépôt élevées, jusqu'à 200 μm pour un dépôt élaboré à 1100°C pendant 150 min (durées et températures maximales testées), des fissures concentriques apparaissent, comme le montre la micrographie de la **Figure II. 16**. Leur formation pourrait provenir de la différence de coefficient de dilatation thermique entre les fibres de carbone et le dépôt de carbone formé. Les données du fournisseur des fibres de carbone Toray T300 indiquent un coefficient de dilatation thermique transverse égal à $36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ alors que celui du pyrocarbone est $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Bertrand, 1998]. Dans ce cas, le dépôt se retrouve en traction, ce qui justifie que des décohésions se forment parallèlement au contour des fibres pendant le refroidissement.

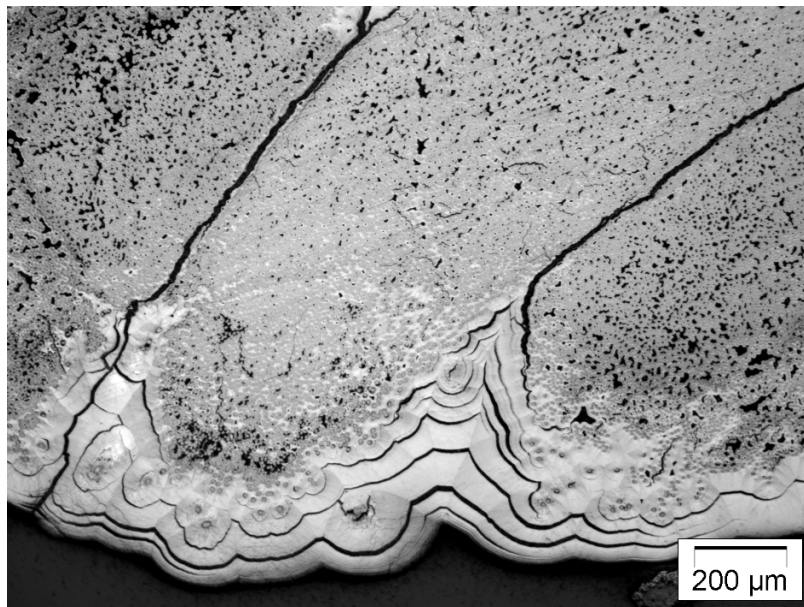


Figure II. 16 : Cliché MO de l'échantillon élaboré à 1100°C pendant 150 min

La **Figure II. 12** a montré que les fibres de carbone ne sont pas totalement infiltrées avec des espaces irréguliers entre les fibres qui ne sont pas comblés. Ce phénomène est aussi observé sur le

kalamazoo [Bruneton et al. II, 1997]. Dans le cas du kalamazoo, la qualité de densification des renforts fibreux mais aussi l'homogénéisation des matrices élaborées sont améliorées en enveloppant la pièce à densifier d'une couche jouant le rôle de barrière thermique [Beaugrand, 2000]. C'est ce qui a été testé sur notre tresse de carbone.

Des fibres de carbone T300 ont été tressées et entourées d'un feutre de carbone, puis densifiées à 900°C, 1000°C et 1100°C pendant 90 min. Le feutre de carbone, du fait de sa faible conductivité thermique, permet d'isoler thermiquement la tresse du précurseur liquide en ébullition. Ainsi, la température est homogène dans l'ensemble de l'échantillon, et supérieure à la température de craquage du précurseur.

Des observations en microscopie optique sont réalisées afin de pouvoir comparer la qualité des dépôts élaborés avec et sans feutre. La **Figure II. 18** en comparaison avec la **Figure II. 17** montre une densification plus homogène et présentant moins de porosité en présence d'un feutre. On vérifie que le dépôt formé est du pyrocarbone laminaire rugueux.

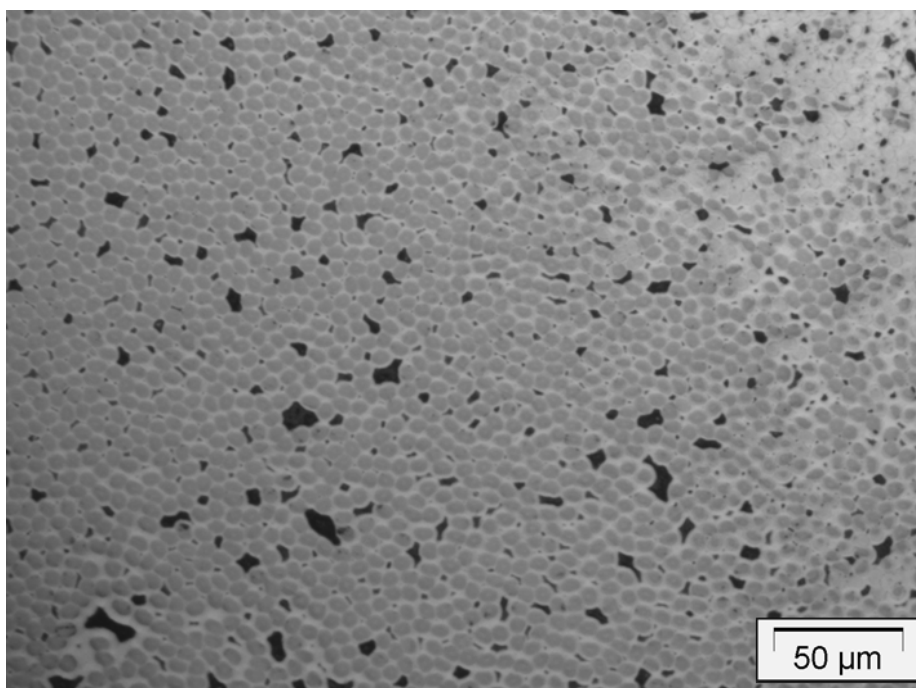


Figure II. 17 : Cliché MO de fibres de carbone densifiées à 1000°C pendant 90 min (sans feutre)

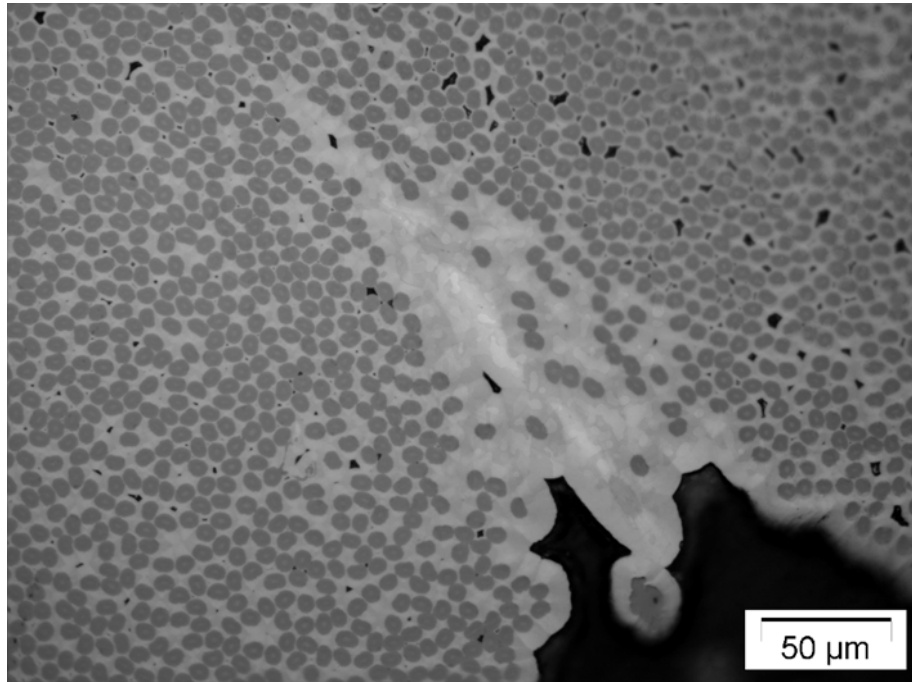


Figure II. 18 : Cliché MO de fibres de carbone entourées d'un feutre et densifiées à 1000°C pendant 90 min

La présence d'une barrière thermique, ici un feutre de carbone, isole les fibres du liquide en ébullition, et favorise la vaporisation du précurseur dans le volume des fibres. L'infiltration est alors améliorée et le taux de porosité fermée diminue. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus sur le kalamazoo : l'utilisation d'une barrière thermique en Gore Tex® avait permis une meilleure densification des composites C_f/C.

2.3 Cinétique de dépôt

On rappelle que le dépôt de carbone apparaît en blanc sur les micrographies MO. Les observations confirment l'effet de la température : un dépôt effectué à 1100°C est plus épais qu'à 900°C pour une même durée de palier en température (**Figure II. 19**). Ceci se vérifie pour les trois durées d'élaboration appliquées (30 min, 90 min et 150 min).

Par ailleurs, plus la température est élevée, plus la quantité de toluène qui se décompose est grande et plus vite le dépôt est formé autour des filaments, ce qui peut entraîner une mauvaise infiltration de l'échantillon car les accès au cœur de l'échantillon sont rapidement fermés lors d'un dépôt à haute température. Pour les échantillons densifiés à 900°C, un dépôt est observé au cœur des fibres (**Figure II. 19 a) et c)**) tandis que pour les échantillons élaborés à 1100°C, seules les fibres en périphérie sont densifiées (**Figure II. 19 b) et d)**).

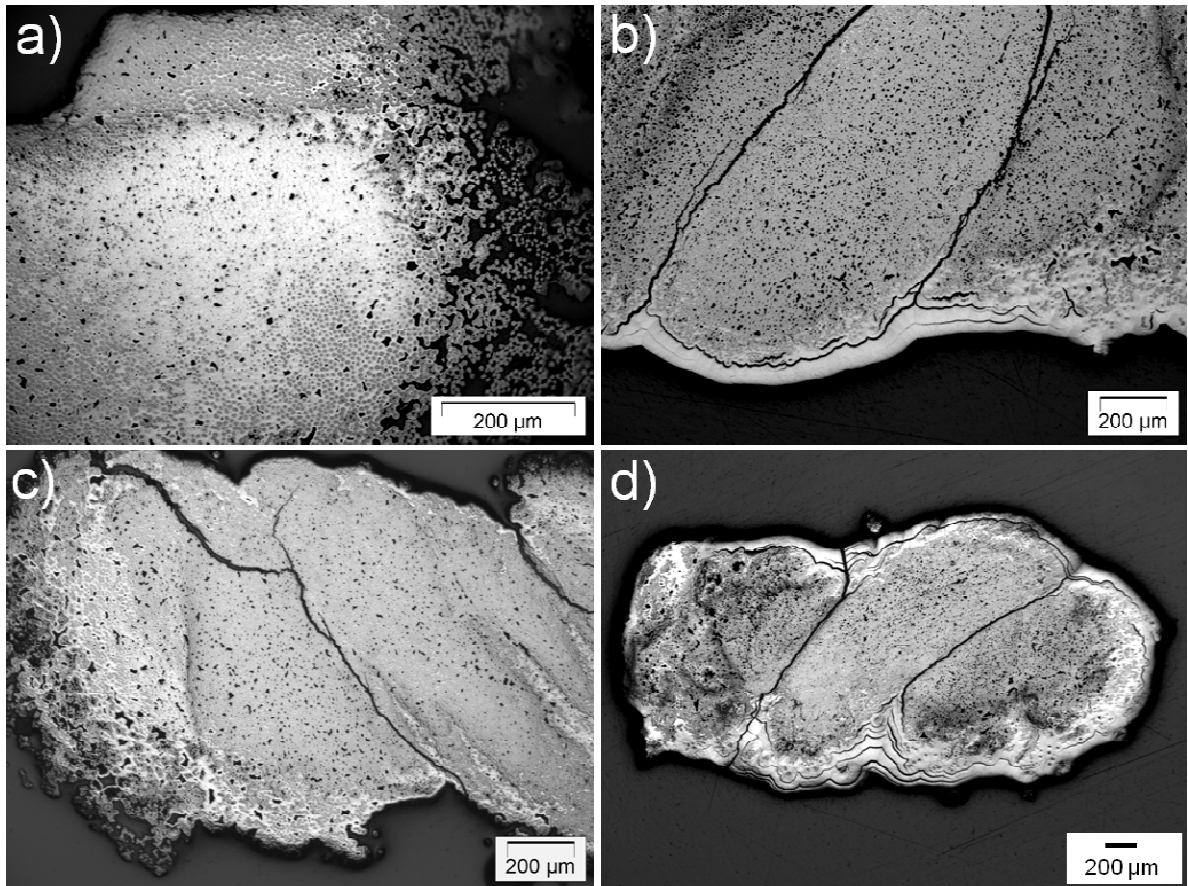


Figure II. 19 : Clichés MO a) échantillon élaboré à 900°C pendant 90 min, b) échantillon élaboré à 1100°C pendant 90 min, c) échantillon élaboré à 900°C pendant 150 min, d) échantillon élaboré à 1100°C pendant 150 min

Les épaisseurs de dépôts présentées précédemment sont rapportées à la durée du palier de densification. La vitesse de dépôt (en $\mu\text{m/h}$) est ainsi calculée pour les différents échantillons et représentée en fonction de la température sur la **Figure II. 20**. Pour une même durée de dépôt, plus la température d'élaboration est élevée, plus l'épaisseur du dépôt est grande : la cinétique de réaction augmente avec la température de dépôt. En revanche, la cinétique semble ralentir au cours de la densification : après 150 min d'élaboration, la vitesse de dépôt est moins grande qu'après 30 minutes d'élaboration à la même température. La diminution de la surface réactive peut induire une baisse de la cinétique de dépôt. Le vieillissement du précurseur au cours de la caléfaction peut également être une cause de la baisse de croissance du dépôt.

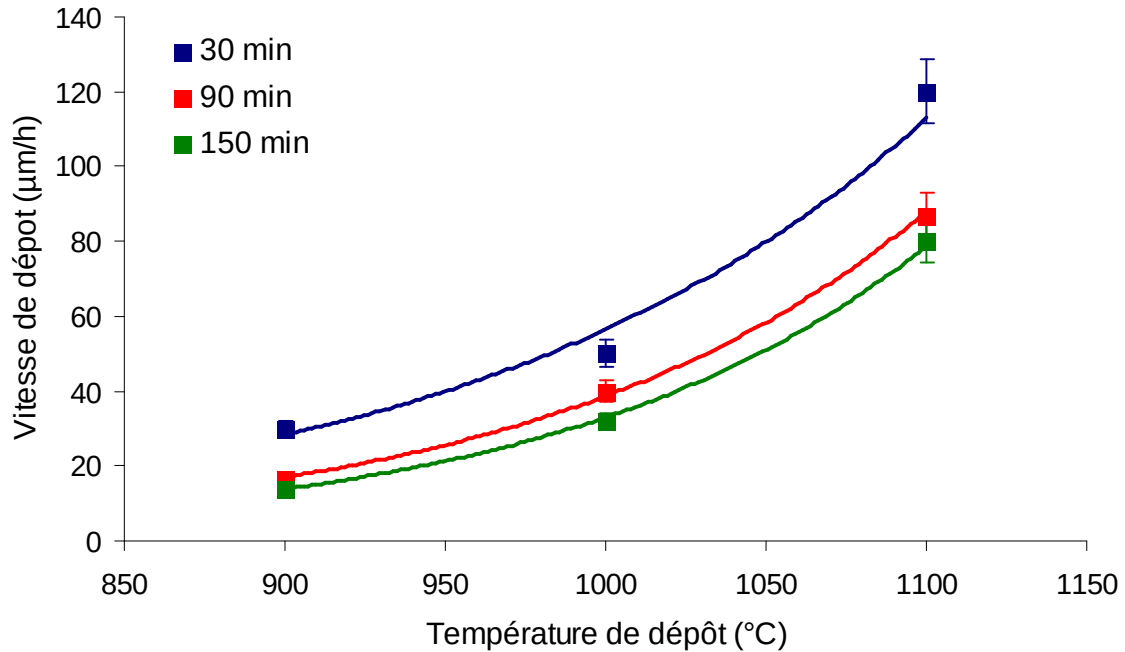


Figure II. 20 : Vitesses de dépôt (en $\mu\text{m/h}$) obtenues sur le mini-kalamazoo en fonction de la température pour les différentes durées d'élaboration testées

Les masses des échantillons ont été mesurées avant et après chaque dépôt et rapportées à la durée. Ainsi, les cinétiques sont comparées pour les différentes conditions expérimentales testées. La **Figure II. 21** montre que, pour une même durée de dépôt, la prise de masse augmente avec la température. L'évolution de la masse en fonction de la température et de la durée d'élaboration est, comme attendu, en accord avec celle de l'épaisseur des dépôts.

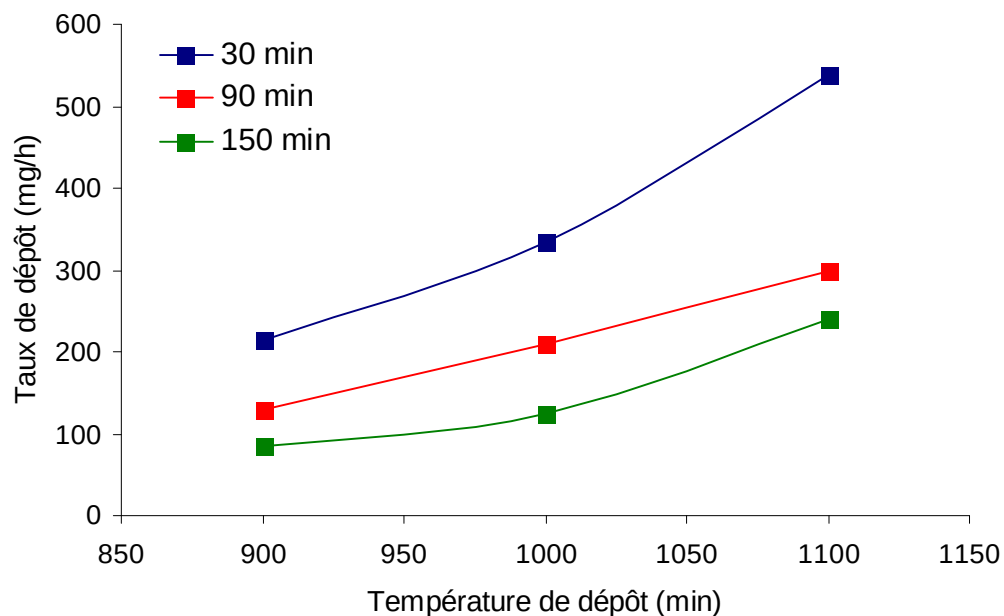


Figure II. 21 : Vitesses de dépôt obtenues sur le mini-kalamazoo en fonction de la température pour les différentes durées d'élaboration testées

L'impact de la densification est visualisé par le changement de pente des courbes de la **Figure II. 20** et **Figure II. 21**. Dans un premier temps, les fibres de carbone sont densifiées puis le dépôt se forme à la surface du substrat avec une cinétique de croissance plus grande.

Nous ne disposons pas des cinétiques de dépôts obtenues à partir de toluène sur le kalamazoo à chauffage inductif. Par conséquent, les résultats obtenus sont comparés à ceux acquis lors de l'élaboration de composites C_f/C à partir de cyclohexane sur le kalamazoo à chauffage inductif (**Figure II. 22**). Les courbes de la **Figure II. 20** et de la **Figure II. 22** sont de même forme : les vitesses de dépôt augmentent de manière exponentielle avec la température d'élaboration.

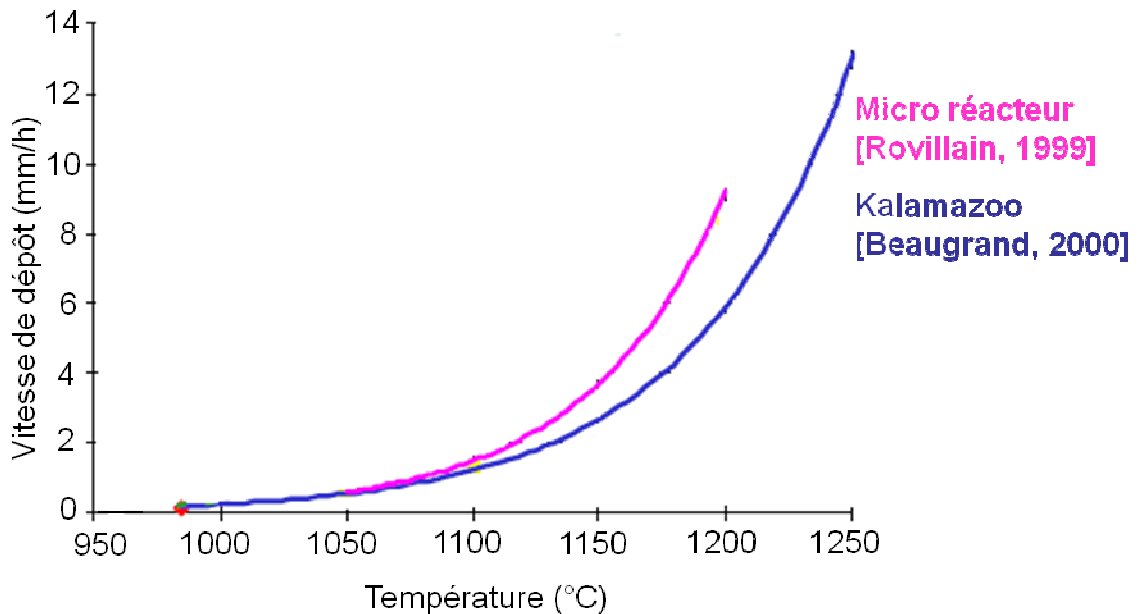


Figure II. 22 : Vitesses de dépôt obtenues à partir de cyclohexane en fonction de la température d'élaboration dans le cas du micro-kalamazoo [Rovillain, 1999] et du kalamazoo [Beaugrand, 2000]

2.4 Conclusion

Le but de cette étude était d'élaborer au moyen du mini-kalamazoo des mini-composites C_f/C , et de comparer leurs caractéristiques à celles des C_f/C obtenus sur le kalamazoo à chauffage inductif.

Il s'avère que les mini-composites C_f/C élaborés sont comparables :

- Le dépôt est du pyrocarbone laminaire rugueux,
- La densité finale du matériau correspond à celle des composites C_f/C élaborés au moyen du kalamazoo (entre 1,4 et 1,8),
- La cinétique de dépôt suit la même évolution.

En revanche, le taux d'infiltration obtenu sur le mini-kalamazoo est bien inférieur. Ce résultat s'explique par la configuration particulière du mini-kalamazoo qui n'est pas favorable à l'infiltration : préforme fibreuse de taille réduite, gradient de température moindre... Cependant, il a été montré que l'utilisation d'un feutre de carbone autour des fibres permet une nette amélioration de l'infiltration. On

retiendra que cet équipement doit être utilisé pour étudier la faisabilité du dépôt par caléfaction et ne peut en aucune façon permettre la réalisation de composites denses.

L'ensemble de ces résultats confirme la bonne maîtrise du mini-kalamazoo et nous autorise à utiliser cette installation pour étudier le dépôt de SiC par caléfaction.

3. DEMARCHE D'ETUDE

Les contraintes de manipulation et de stockage des précurseurs de SiC imposent de modifier l'installation mini-kalamazoo. En outre, une instrumentation a été mise en place de manière à acquérir un maximum d'information lors des essais de caléfaction du SiC.

3.1 Adaptation du mini-kalamazoo

Les précurseurs envisagés pour l'élaboration de SiC par caléfaction sont sensibles à l'humidité et doivent être manipulés sous atmosphère inerte. L'installation mini-kalamazoo a alors été introduite dans une boîte à gants (BAG). Une seconde BAG est mise en place pour le stockage et la gestion des précurseurs. Les deux BAG sont sous atmosphère inerte (azote) et en légère surpression pour éviter toute entrée d'air risquant de polluer les précurseurs mis en jeu. Elles sont reliées par un sas maintenu à pression atmosphérique. Dans la BAG « précurseur », le précurseur est pesé et transvasé dans un récipient hermétique, avant d'être introduit, à travers le sas, dans la BAG « mini-kalamazoo » (**Figure II. 23**). Les entrées et sorties se font par l'intermédiaire d'une porte hermétique disposée sur le sas.

La capacité de réfrigération du système a été améliorée par un condenseur de plus grande capacité calorifique, alimenté en liquide de refroidissement (huile perfluorée, Galden®) par un groupe cryostatique placé en dehors de la BAG dont la température est maintenue dans la plupart des cas à 0°C mais pouvant atteindre une température de consigne égale à -20°C. Le montage de l'échantillon et le remplissage du réacteur s'effectue en BAG. Il est techniquement impossible d'employer le même système que celui créé pour la densification des C_f/C sous hotte aspirante. Le précurseur est désormais introduit dans le réacteur par un système de pompage. L'emploi d'un pyromètre est compromis du fait de l'espace réduit en BAG et d'une impossibilité de réaliser la mise au point de la visée dans cette configuration. De plus, le changement de couleur et l'opacification de certains précurseurs au cours des essais nuisent à une mesure de température par pyrométrie. La température du substrat est alors mesurée par un thermocouple implanté au centre du substrat (**Figure II. 24**). L'alimentation électrique permettant le chauffage résistif du substrat est la même que celle utilisée lors de l'élaboration des mini-composites C_f/C. L'alimentation électrique et le thermocouple sont reliés à un enregistreur permettant l'acquisition des paramètres de l'expérience. L'installation mini-kalamazoo en configuration BAG est illustrée sur la **Figure II. 25**.

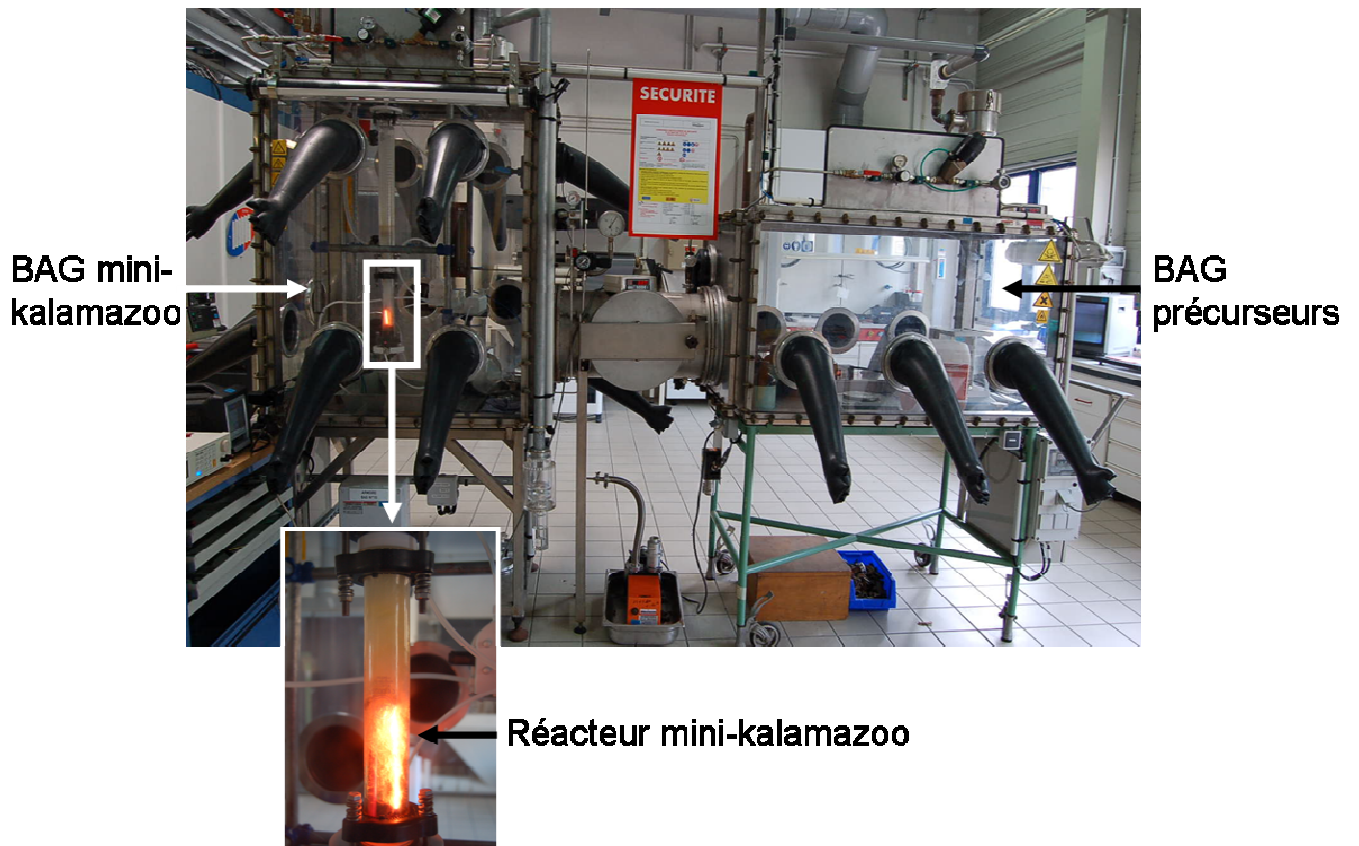


Figure II. 23 : Mise en place du mini-kalamazoo en BAG

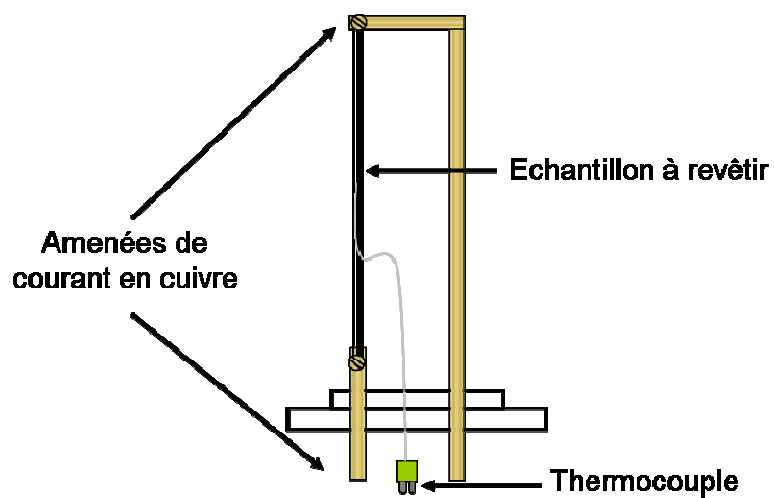
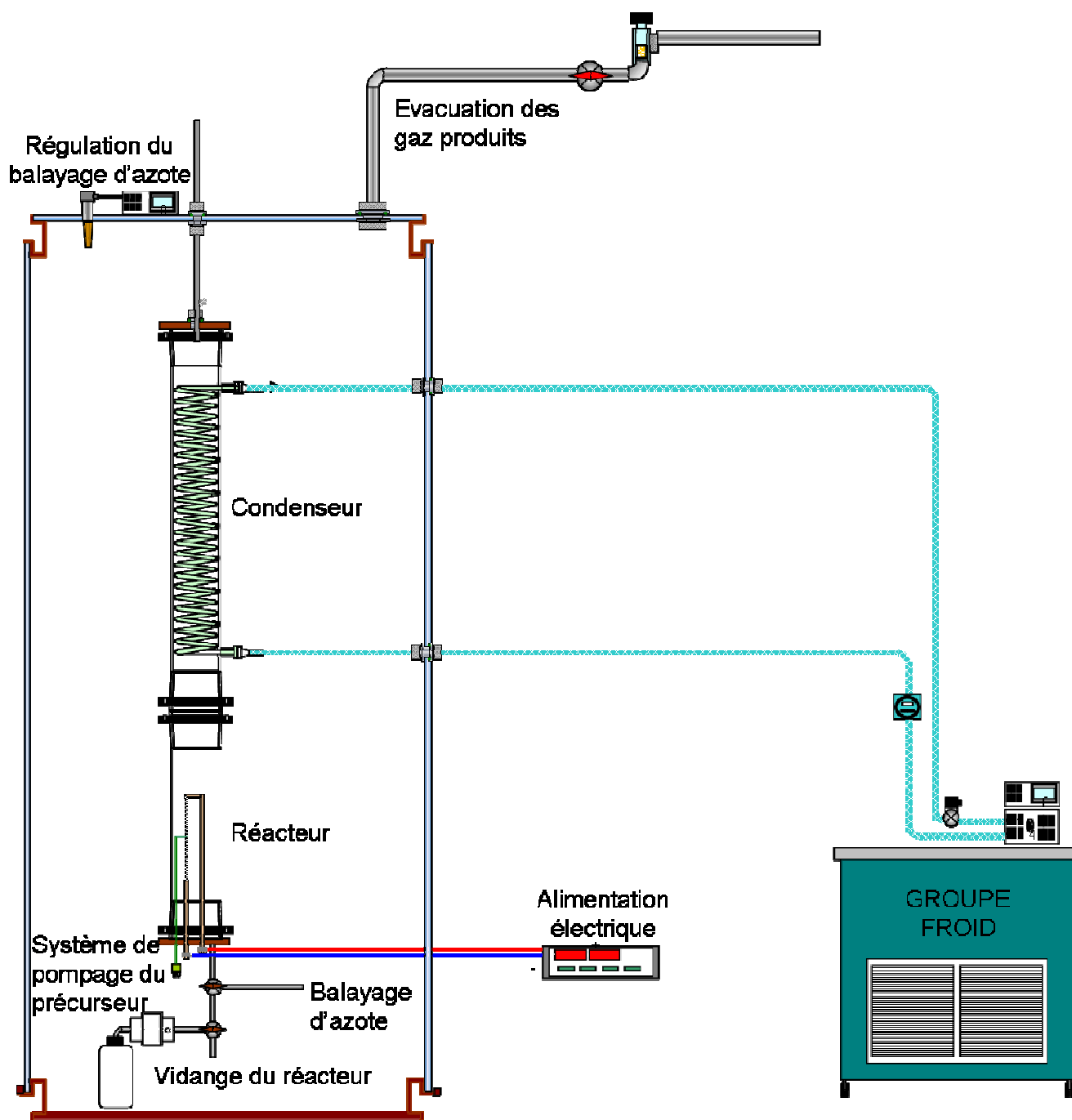


Figure II. 24 : Système de maintien de l'échantillon dans le réacteur



BAG mini-kalamazoo

Figure II. 25 : Schéma global de l'installation mini-kalamazoo en BAG

Le démarrage d'une expérience se déroule comme détaillé dans la description du mini-kalamazoo (cf. § 1.2). Avec cette installation, le porte-échantillon est fixé au réacteur *in situ* la BAG et l'introduction du précurseur dans le réacteur se fait aussi en BAG. Au préalable, la fixation des fibres de carbone aux amenées de courant et l'implantation du thermocouple dans les fibres sont réalisées à l'extérieur de la BAG.

Après l'arrêt de l'expérience et la vidange du réacteur, l'échantillon est chauffé pendant quelques minutes à environ 400°C sous balayage d'azote. Puis, un balayage d'azote est maintenu dans le réacteur pendant plusieurs heures afin d'éliminer le maximum de précurseur restant dans l'échantillon et dans le réacteur, ce qui constitue l'étape de nettoyage préalable à la récupération de l'échantillon.

Un système de neutralisation est mis en place afin de ne pas évacuer les rejets acides gazeux dans l'air environnant (**Figure II. 26**). A la sortie du condenseur, les gaz produits passent par un premier flacon laveur contenant de l'eau pour solubiliser les gaz acides. Puis, ils passent dans un second flacon contenant une solution de soude (NaOH), diluée à 10% massique dans de l'eau distillée, à laquelle du bleu de bromothymol (BBT) est ajouté en tant qu'indicateur coloré de pH. Ce mélange basique est bleu et évolue vers la couleur fuchsia au fur et à mesure que son pH diminue lors de la neutralisation des gaz. Enfin, les gaz neutralisés traversent un dernier flacon vide assurant la séparation gaz/liquide.

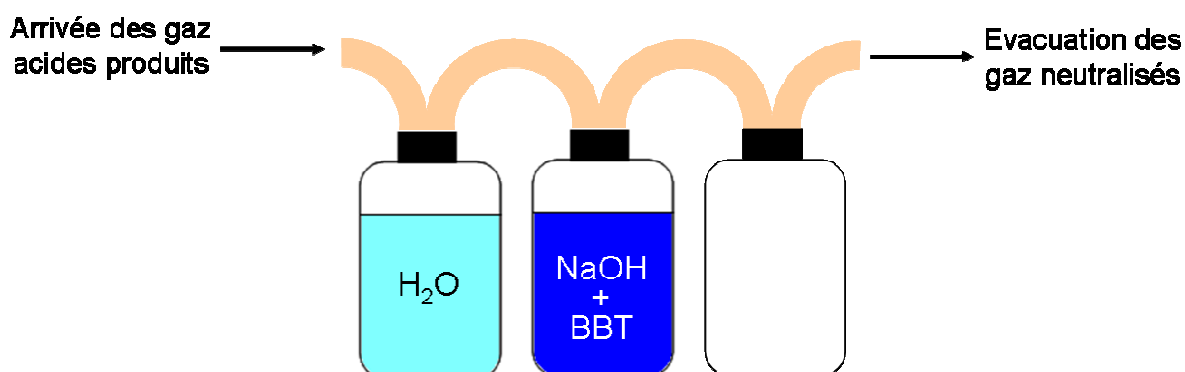


Figure II. 26 : Système de neutralisation des rejets acides gazeux mis en place entre la sortie du condenseur et l'évacuation des gaz

3.2 Analyse des gaz

Un système visant à récupérer les gaz en sortie de condenseur est mis en place de manière à étudier la phase gazeuse produite au cours de la caléfaction. Un montage spécifique est réalisé en aval du condenseur : une seconde voie reliant le condenseur à l'évacuation est équipée d'une bouteille en acier inoxydable munie de vannes à chaque extrémité. On peut choisir de faire passer les gaz par la bouteille ou de les évacuer directement (en passant par le système de neutralisation). La bouteille de récupération des gaz est placée avant le système de neutralisation afin que l'ensemble des gaz non condensables produits lors de la caléfaction soient analysés. La **Figure II. 27** montre l'installation intégrant le système de récupération des gaz non condensables et celui de neutralisation.

Directement après leur confinement dans la bouteille, les gaz sont analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Le modèle de spectromètre utilisé est un Bruker IFS 55. Une mesure IRTF est basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par la phase analysée. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier les fonctions chimiques en présence. Cette technique est également employée, dans cette étude, pour caractériser la phase liquide. Notons que l'analyse par IRTF est une technique sensible aux liaisons polarisées. Les molécules diatomiques symétriques ne sont alors pas détectées par IRTF et en conséquence les espèces de type H_2 ne sont pas identifiables par cette technique.

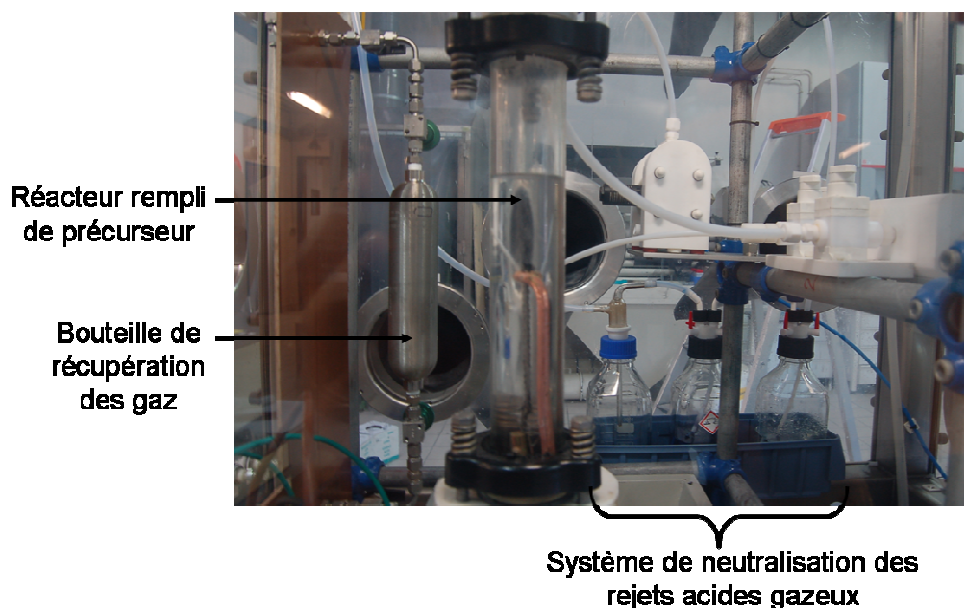


Figure II. 27 : Installation intégrant le système de récupération des gaz non condensables et le système de neutralisation des rejets acides gazeux

Il est important de souligner que ces caractérisations sont réalisées en sortie de condenseur et donc sur les gaz non condensables. La phase gazeuse formant le film de caléfaction ne peut être analysée car il est techniquement impossible de la piéger.

3.3 Analyse de la phase liquide

La phase liquide restant dans le réacteur en fin de caléfaction est analysée par spectroscopie en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) au moyen du spectromètre Bruker Avance 400 MHz muni d'une sonde BBFO+. La phase liquide, sensible à l'humidité, est transvasée dans des tubes en téflon étanches avant d'être caractérisée. L'attribution des signaux figurant sur les spectres est réalisée soit par rapport aux résultats issus de la littérature, soit par calculs au moyen du logiciel ACD. La spectroscopie en RMN exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire qui se produit lorsque les noyaux atomiques de spin non nuls sont placés dans un champ magnétique externe uniforme et qu'ils sont excités par un rayonnement radiofréquence accordé sur les différences d'énergie entre les états possibles du spin nucléaire. La RMN du proton (^1H) et la RMN du carbone (^{13}C) sont les plus couramment utilisées pour la caractérisation des phases liquides. Dans cette étude, la RMN du proton, du carbone et du silicium (^{29}Si) ont été réalisées.

La phase liquide a également été analysée par IRTF avec le même équipement que celui utilisé pour l'analyse de gaz.

3.4 Analyse du dépôt

3.4.1 Microstructure et composition chimique

Des Micrographies Optiques (MO) sont réalisées au moyen du microscope Olympus GX71 sur des échantillons enrobés et polis. La plupart des observations sont faites sur des sections transverses toujours prélevées au milieu de l'échantillon. Le logiciel d'analyse d'images Image J est utilisé pour l'exploitation des micrographies obtenues. Il permettra, entre autres, de calculer les épaisseurs de dépôt.

Les observations en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sont réalisées au moyen du microscope LEO 435 VPi sur les échantillons enrobés, polis et métallisés. Comme pour les analyses MO, les observations sont toujours effectuées au milieu de l'échantillon afin de pouvoir les comparer. Ces sections polies sont métallisées à l'or avant d'être observées au MEB pour favoriser l'évacuation des charges électroniques. Les observations sont faites en mode électrons rétrodiffusés. L'émission électronique rétrodiffusée est sensible au numéro atomique (Z) des atomes. Les espèces les plus lourdes, avec le Z le plus grand, apparaissent claires tandis que les espèces les plus légères, avec un Z plus faible, apparaissent foncées. Ainsi les clichés MEB nous renseignent sur la microstructure, l'homogénéité et la composition chimique qualitative du matériau étudié. Le microscope utilisé est équipé d'un spectromètre à sélection d'énergie (EDS). L'EDS permet l'analyse chimique élémentaire et qualitative de la phase solide. La profondeur d'analyse est environ égale à 1 μm . Le spectre EDS du SiC pur est présenté sur la **Figure II. 28** [Xingzhong at al., 2010]. Le signal du carbone étant en grande partie absorbé par le silicium contenu dans le SiC, il apparaît très faible par rapport à celui du silicium, alors que le matériau analysé contient la même quantité d'atomes de carbone que d'atomes de silicium.

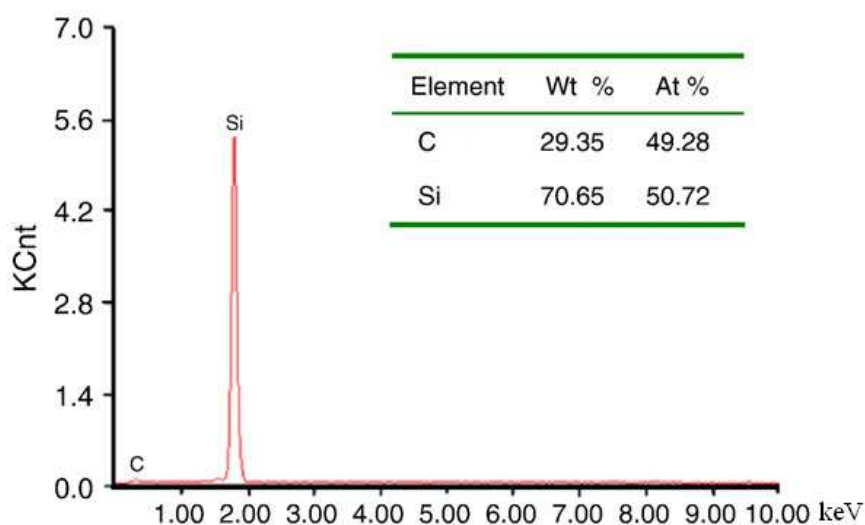


Figure II. 28 : Spectre EDS de carbure de silicium pur [Xingzhong at al., 2010]

Les échantillons sont métallisés et certains spectres, figurant dans les chapitres suivants, présentent la raie $M\alpha$ de l'or à 2,14 keV. Cette raie n'est pas indexée sur les spectres. La présence de silicium est mise en évidence par sa raie $K\alpha$ à 1,74 keV, celle de carbone par sa raie $K\alpha$ à 0,277 keV et celle de chlore par sa raie $K\alpha$ à 2,622 keV.

La Microsonde de Castaing, modèle Cameca SX50, utilisée au cours de ces travaux est équipée de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde. Cette analyse est employée pour connaître la composition chimique locale d'une phase solide et faire des cartographies en composition. Cette analyse permet des mesures quantitatives.

3.4.2 Structure et phase cristalline

Les analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) sont réalisées au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000 utilisé avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre (1,54 Å). Cette méthode de caractérisation nous renseigne sur la pureté d'un matériau et la structure cristallographique des phases cristallisées en présence. Dans le cadre de cette étude, le dépôt à analyser adhère aux fibres de carbone et il est impossible de dissocier les deux phases. Le substrat et le dépôt sont alors broyés ensemble pour la caractérisation par DRX et la participation du substrat en carbone dans les diagrammes obtenus est à prendre en compte.

Certains des dépôts élaborés sont aussi observés en Microscopie Electronique en Transmission (MET) avec un CM20 Philips. La source d'électrons est un monocristal de LaB6 et la tension d'accélération des électrons appliquée dans ces travaux est égale à 200 kV. Pour ces analyses, les zones d'intérêt sont sélectionnées au MEB puis des lames minces sont préparées à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (FIB). On obtient des lames minces d'environ 1 mm de longueur et 100 nm d'épaisseur. Les observations MET de ces lames minces ont été faites en fond clair (FC) et fond sombre (FS) et permettent une caractérisation nanostructurale de la zone analysée. Les images présentées dans les chapitres suivants sont issues d'observations en FC. Les clichés de diffraction en aire sélectionnée (DEAS) permettent d'analyser la cristallinité du matériau et d'identifier les différentes phases.

4. CONCLUSION

Le procédé de caléfaction est essentiellement connu pour l'élaboration de composites C/C. La plupart des travaux sur la caléfaction ont été réalisés au moyen du kalamazoo à chauffage inductif. Cette installation nécessitant une grande quantité de précurseur, une main d'œuvre importante et un long temps de préparation, un équipement de laboratoire, le mini-kalamazoo, a été mis en place afin de développer une R&D sur de nouveaux précurseurs. Une étude préliminaire a été conduite sur le mini-kalamazoo de manière à vérifier la faisabilité de ce nouvel équipement. Les essais ont été menés

sur des mini-composites C_i/C et les résultats obtenus sont en accord avec ceux acquis sur l'installation kalamazoo. Le mini-kalamazoo est donc un équipement permettant de mener des études exploratoires sur l'élaboration par caléfaction.

L'utilisation des précurseurs de SiC, sensibles à l'humidité, ont nécessité l'adaptation du procédé et la mise en place de deux BAG pour les opérations sur les précurseurs (conditionnement et pesée) et pour les essais de caléfaction. Enfin, une instrumentation a été installée de manière à analyser les gaz formés.

CHAPITRE 3

Potentiel du MTS comme précurseur de carbure de silicium par caléfaction

SOMMAIRE DU CHAPITRE 3

1. DEFINITION D'UN PLAN EXPERIMENTAL	93
1.1 ETUDE THERMODYNAMIQUE.....	93
1.1.1 Introduction aux calculs thermodynamiques	93
1.1.2 Etude de la phase condensée et de la phase gazeuse	94
1.2 ETUDE PARAMETRIQUE	98
1.2.1 Caractérisation chimique des dépôts.....	98
1.2.2 Caractérisation structurale des dépôts.....	101
1.2.3 Bilan	106
1.3 FORMATION DU SiC	107
1.4 CONCLUSION	112
2. ETUDE CINETIQUE	113
2.1 MAITRISE DES CONDITIONS OPERATOIRES.....	114
2.1.1 Cas des fibres de carbone	115
2.1.2 Cas des barreaux de graphite	117
2.2 INFLUENCE DE LA DUREE D'ELABORATION SUR LE DEPOT.....	118
2.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'ELABORATION SUR LE DEPOT.....	121
2.3.1 Analyse qualitative.....	121
2.3.2 Analyse quantitative	123
2.4 VERS UN MECANISME DE DEPOT	126
2.4.1 Analyse de la phase liquide	126
2.4.2 Analyse de la phase gazeuse	128
2.5 BILAN	132
3. CONCLUSION.....	133

CHAPITRE 3 : POTENTIEL DU MTS COMME PRECURSEUR DE SIC PAR CALEFACTION

Le méthyltrichlorosilane, également nommé MTS, de formule CH_3SiCl_3 , est un précurseur chloré couramment employé en CVD/CVI. Dans ce troisième chapitre, l'élaboration de carbure de silicium par caléfaction à partir de ce précurseur est détaillée. Dans un premier temps, nous réalisons une étude thermodynamique pour définir les paramètres expérimentaux les plus favorables à la formation de SiC. Dans un second temps, nous entreprenons une étude expérimentale en définissant une grille d'essais. Enfin, les dépôts élaborés sont analysés par différentes techniques afin d'en caractériser la morphologie, la composition chimique, la structure et la nanotexture. Par la suite, des essais spécifiques sont définis pour expliquer la microstructure particulière des dépôts et la répartition des phases qui les composent.

Une étude cinétique est réalisée. Pour cela, nous devons nous assurer de la maîtrise des conditions opératoires. L'influence de la température et de la durée d'élaboration sur les dépôts est ensuite étudiée de manière qualitative et quantitative. Après la caractérisation approfondie de la phase condensée élaborée, les résultats des analyses des gaz produits pendant la caléfaction et de la phase liquide restant dans le réacteur après l'élaboration des dépôts sont décrits.

1. DEFINITION D'UN PLAN EXPERIMENTAL

Dans la première partie de ce chapitre, la décomposition en température du MTS est étudiée d'un point de vue thermodynamique afin de définir un plan d'expérience en vue d'élaborer du SiC par caléfaction. Les calculs thermodynamiques nous orientent sur l'évolution de la phase condensée et de la phase gazeuse en fonction de la température de thermolyse du MTS. Dans la seconde partie, les essais expérimentaux sont décrits ainsi que la caractérisation des dépôts formés.

1.1 Etude thermodynamique

1.1.1 Introduction aux calculs thermodynamiques

Le mécanisme de dépôt du SiC par CVD/CVI à partir de MTS a déjà été étudié d'un point de vue cinétique et thermodynamique [Osterheld et al., 1994], [Ge et al. I, 2007], [Ge et al. II, 2007], [Loumagne et al., 1993]. En caléfaction, le précurseur est employé en phase liquide mais le dépôt se forme à partir de la phase gazeuse constituant le film de caléfaction. C'est pourquoi l'état de l'art sur le dépôt de SiC par voie gazeuse à partir de MTS est utile à la compréhension du mécanisme de dépôt. Une différence majeure existe cependant entre la caléfaction et la CVD/CVI du SiC : en CVD/CVI, le

MTS est entraîné par un gaz vecteur, le dihydrogène H_2 , dont la présence facilite la réduction des liaisons Si-Cl à la surface du SiC formé et augmente ainsi la vitesse de dépôt [Féron et al., 2002]. Ainsi, les calculs menés sur la CVD/CVI du SiC font toujours intervenir un système {MTS/ H_2 }. En caléfaction, l'emploi de H_2 en tant que réactif est impossible car le film de caléfaction dans lequel la phase gazeuse se forme est trop étroit pour y introduire un gaz. L'étude thermodynamique de la caléfaction à partir de MTS repose donc sur la thermolyse du MTS seul. Rappelons que la température de décomposition du MTS est égale à environ 775°C [Papasouliotis et al., 1998]. C'est pourquoi les résultats des calculs thermodynamiques seront toujours présentés pour des températures supérieures à 700°C. Néanmoins, les résultats obtenus pour les températures inférieures à 700°C, sont présentés en Annexe 1 à la fin du document.

L'étude thermodynamique a été entreprise au moyen des logiciels Coach et Gemini (Thermodata, Saint Martin d'Hères, France). Coach est un logiciel comprenant une base de données de plus de 5000 substances chimiques permettant, une fois les espèces d'intérêt sélectionnées, de transférer les codes sur Gemini pour les calculs thermodynamiques. Gemini est un logiciel basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs dans un système de pression et volume constants. La valeur minimale de l'énergie de Gibbs dépend des conditions d'équilibre massique, de la composition initiale du système et du procédé choisi (isotherme, adiabatique, volume ou pression constants...). Il est important de noter que les éléments constituant les molécules ou systèmes à étudier sont entrés dans le logiciel à l'état individuel. Ainsi, une mole de MTS est entrée dans le système en tant que :

- 1 mole de carbone
- 3 moles d'hydrogène
- 1 mole de silicium
- 3 moles de chlore

Les calculs effectués au moyen de ces logiciels permettent, entre autres, de prédire l'évolution d'un système à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et de la pression. En revanche, aucun facteur cinétique n'est pris en compte.

1.1.2 Etude de la phase condensée et de la phase gazeuse

L'évolution de la phase condensée en température prédite par la thermodynamique est illustrée sur la **Figure III. 1**. La thermolyse du MTS conduit à la formation de SiC et de carbone. Le rapport C/SiC varie en fonction de la température : la quantité de carbone dans la phase condensée atteint deux fois la quantité molaire de SiC à 800°C et est toujours supérieure à 1. Puis le rapport C/SiC diminue légèrement jusqu'à 1300°C sans atteindre 1. La zone de température pour laquelle le rapport est proche de 1 se situe entre 1200°C et 1400°C.

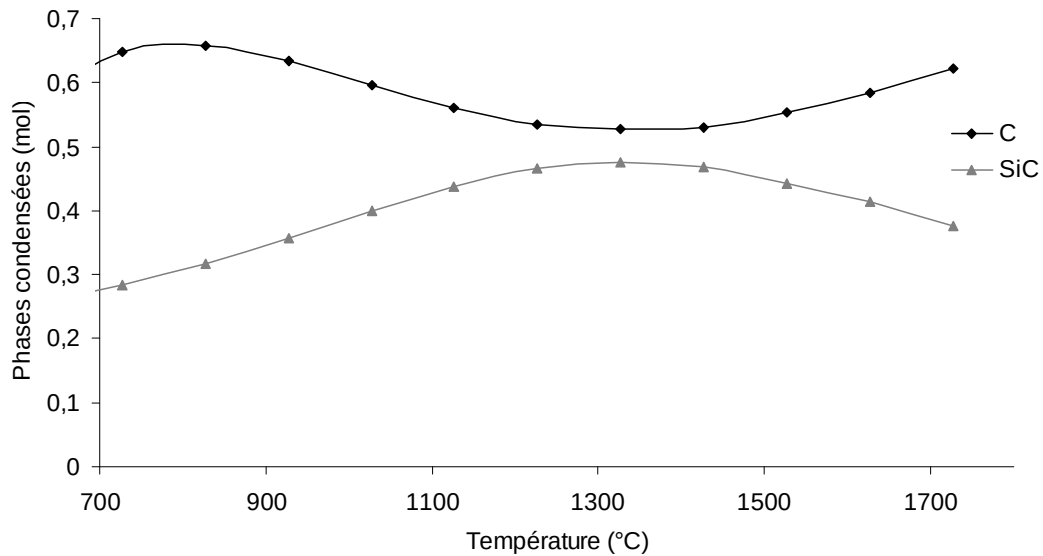


Figure III. 1 : Evolution de la phase condensée annoncée par les calculs thermodynamiques lors de la thermolyse d'une mole de MTS

L'évolution de la phase condensée est liée à celle de la phase gazeuse. L'évolution de la phase gazeuse identifiée par les calculs thermodynamiques comporte essentiellement les espèces présentes sur la **Figure III. 2**. Les principales espèces gazeuses produites lors de la thermolyse du MTS sont le tétrachlorure de silicium (SiCl_4), le méthane (CH_4), le dihydrogène (H_2) et l'acide chlorhydrique (HCl). La quantité de H_2 diminue lentement à partir de 800°C. La quantité molaire de HCl augmente de manière quasi-linéaire. La **Figure III. 3** est un agrandissement de la **Figure III. 2** permettant de mieux visualiser l'évolution des espèces gazeuses minoritaires. La quantité de CH_4 diminue rapidement et devient très faible à partir de 1200°C ($<1.10^{-5}$ mole). La quantité de SiCl_3 augmente jusqu'à 1500°C et diminue au-delà de cette température. Quant à celle de HSiCl_3 , elle diminue progressivement au cours de la thermolyse.

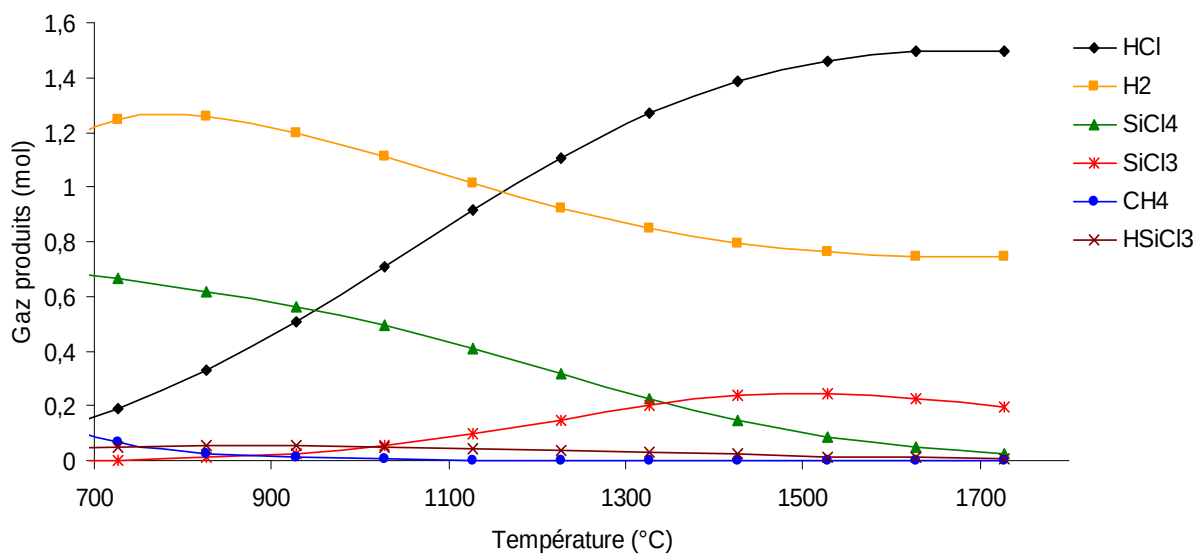


Figure III. 2 : Evolution de la phase gazeuse annoncée par les calculs thermodynamiques lors de la thermolyse d'une mole de MTS

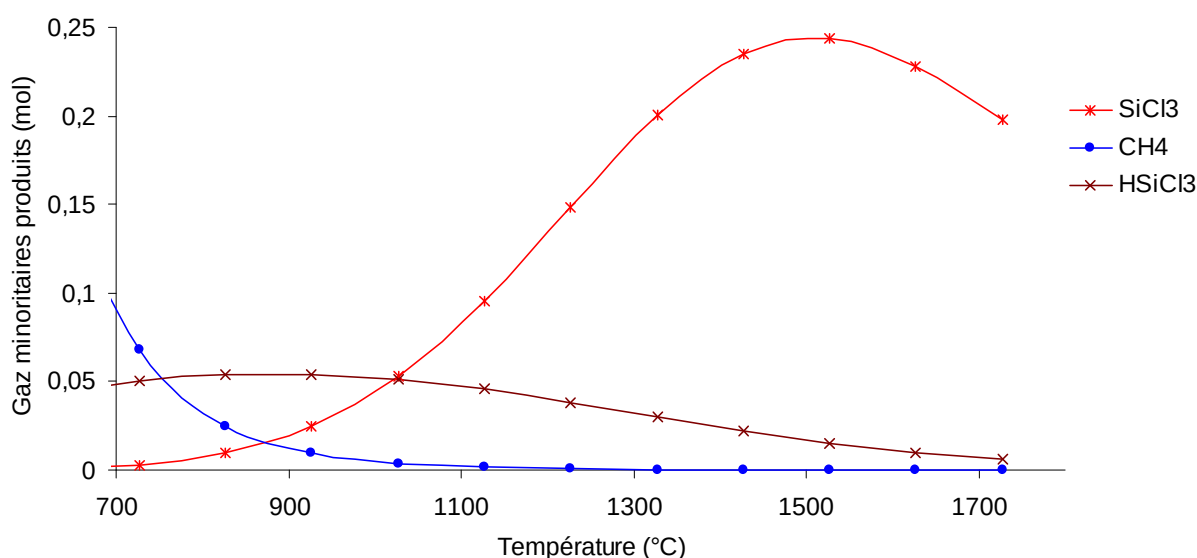


Figure III. 3 : Evolution des espèces gazeuses minoritaires (présentées sur la **Figure III. 2**) lors de la thermolyse d'une mole de MTS

Les composés CH_4 et SiCl_4 semblent être, respectivement, les principales sources de carbone et de silicium de la phase condensée. La diminution plus rapide de la quantité de CH_4 dans la phase gazeuse par rapport à celle de SiCl_4 et par rapport à l'évolution de SiCl_3 et HSiCl_3 expliquerait la présence majoritaire de carbone par rapport à celle de SiC dans la phase condensée.

Dans les calculs thermodynamiques utilisés pour les trois figures précédentes, seul le MTS est pris en compte en tant qu'espèce réactive. Or, probablement très rapidement au cours de la caléfaction, le MTS est mélangé avec les sous-produits issus de sa décomposition et un nouveau milieu réactionnel est créé. La **Figure III. 4** présente l'évolution de la phase condensée formée à partir de mélanges de MTS et des sous-produits issus de décompositions à 800°C, 1000°C et 1200°C (**Figure III. 2**). Les phases formées sont toujours du carbone et du SiC . Si l'évolution en température du rapport C/SiC présente la même allure que pour le MTS seul, en revanche la valeur du rapport molaire C/SiC est modifiée (**Figure III. 5**). Le rapport C/SiC est favorable au SiC ($\text{C/SiC} < 1$) dès 1000°C lorsque le MTS réagit avec ses sous-produits formés à 800°C. Le rapport C/SiC devient favorable à la formation majoritaire de carbone lorsque le MTS réagit avec des sous-produits issus de températures supérieures. Ainsi, plus la température de décomposition est grande, plus le mélange {MTS + sous-produits de MTS} conduit à la formation de carbone au détriment de carbure de silicium, comme en témoigne la **Figure III. 5**.

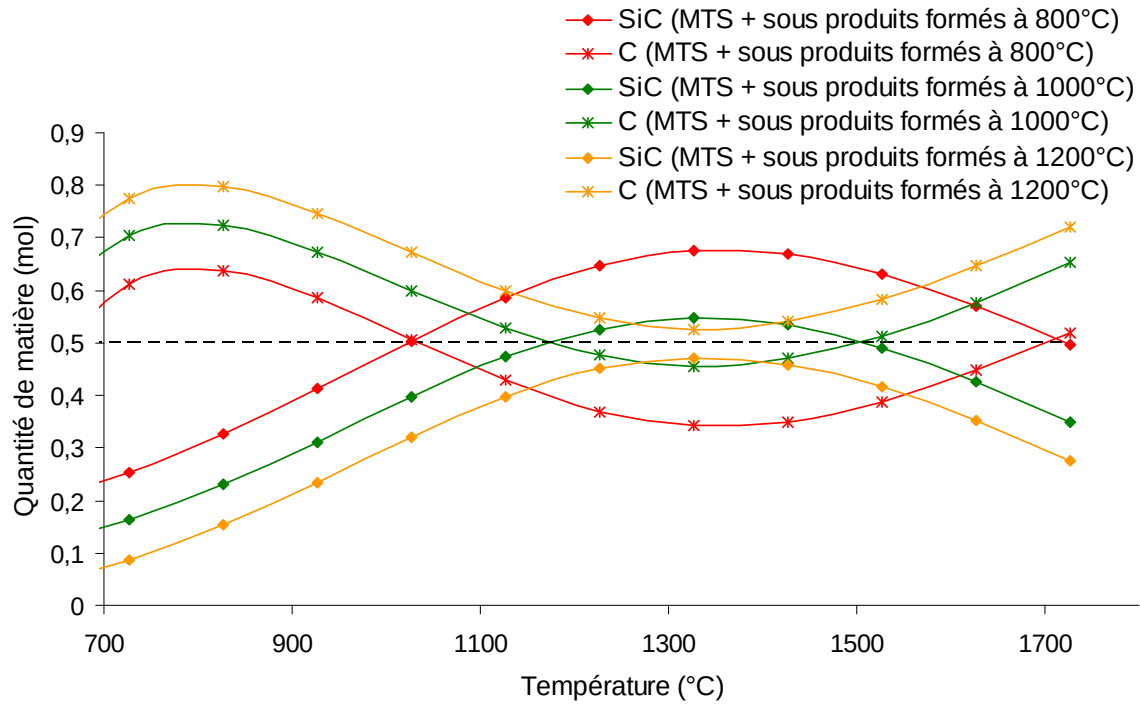


Figure III. 4 : Evolution de la phase condensée lorsqu'une mole de MTS réagit avec ses sous-produits de décomposition à différentes températures (800°C, 1000°C et 1200°C)

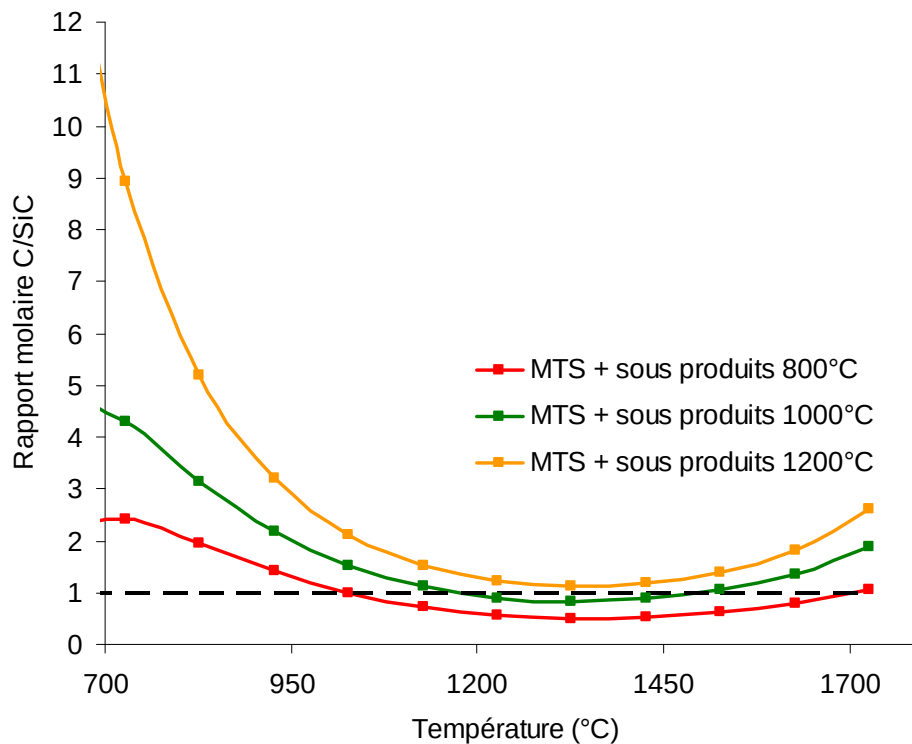


Figure III. 5 : Evolution du rapport molaire C/SiC dans la phase condensée en fonction de la température lors de la thermolyse du MTS mélangé à ses sous-produits issus de décomposition à différentes températures (800°C, 1000°C et 1200°C)

En d'autres termes, plus la température de décomposition du MTS est grande, plus les sous-produits formés combinés au MTS résiduel favorisent la formation de carbone libre dans le SiC. Il ne

paraît donc pas judicieux de choisir des températures trop élevées pour l'élaboration des dépôts. A 800°C, les calculs thermodynamiques montrent que le dépôt de SiC est privilégié par rapport à celui de carbone. Pour des températures supérieures à 1000°C, les conditions sont plus propices au dépôt de carbone mais la cinétique est plus rapide aux températures élevées.

Sur la base de ces calculs, il est proposé de réaliser les essais de caléfaction entre 800°C et 1200°C en étudiant différentes durées de dépôt de manière à évaluer l'effet de la cinétique sur le dépôt de SiC.

1.2 Etude paramétrique

Plusieurs dépôts ont été réalisés par caléfaction sur des fibres de carbone entre 700°C et 1200°C. Deux rampes de chauffe ont été testées pour les essais avec un palier en température de 90 min. Les températures d'élaboration, les rampes de chauffe présentées en durée de chauffe et les temps de palier en température sont indiqués dans le **Tableau III. 1**. L'effet des différentes conditions opératoires testées est évalué à travers la caractérisation des dépôts formés.

Températures d'élaboration (°C)	Durées du palier en température (min)				
	30	90	150	210	
	Durée de montée en température				
700	/	/	/	/	17 min
800	18 min	18 min	40 min	18 min	/
1000	20 min	20 min	45 min	20 min	/
1200	22 min	22 min	50 min	22 min	/

Tableau III. 1 : Grille des conditions expérimentales testées

1.2.1 Caractérisation chimique des dépôts

Les échantillons sont observés par microscopie optique (MO). Les micrographies montrent qu'un dépôt est présent dans l'ensemble des échantillons excepté pour l'essai réalisé à 700°C. Cela confirme les données apportées par la littérature, indiquant que la décomposition en température du MTS commence à 775°C [Papasouliotis et al., 1998]. La **Figure III. 6** montre qu'un dépôt dense est formé autour des fibres de carbone avec une infiltration très limitée. Dans cette configuration, les fibres de carbone doivent être considérées comme un substrat plutôt que comme un renfort fibreux. L'échantillon de la **Figure III. 6** est représentatif de l'ensemble des échantillons élaborés : une étroite zone en périphérie des fibres est infiltrée et le dépôt se forme autour du substrat.

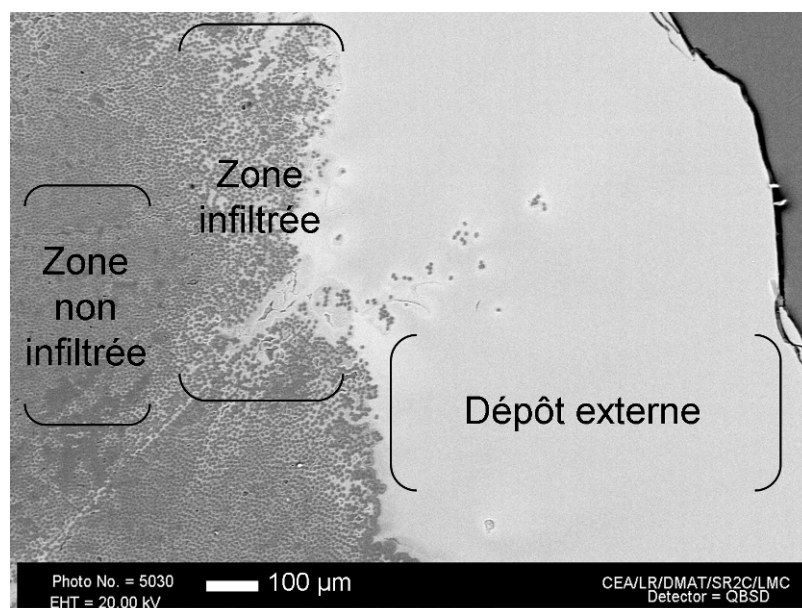


Figure III. 6 : Cliché MO de fibres de carbone densifiées à 1000°C pendant 90 min à partir de MTS

On observe des hétérogénéités par contraste de polarisation en microscopie optique et par contraste en électrons rétrodiffusés au MEB sur tous les échantillons. La **Figure III. 7** présente les clichés MEB obtenus en mode électrons rétrodiffusés. Des zones apparaissent uniformes alors que d'autres semblent composées de couches alternées micrométriques. Les analyses EDS associées aux images confirment que ces contrastes correspondent à des hétérogénéités de composition. Les spectres EDS des zones claires indiquent la présence de silicium et de carbone et s'apparentent aux spectres EDS du SiC. Les zones sombres contiennent également du silicium et du carbone mais la quantité de carbone y est supérieure. Des analyses en microsonde de Castaing confirment ces rapports. La **Figure III. 8** montre la présence de SiC dans les zones claires alors que les zones sombres sont principalement composées de carbone. Les fibres sont entourées d'un dépôt de SiC d'une vingtaine de micromètres présentant des traces de chlore. Au-delà de cette zone, un excès de carbone paraît dans le dépôt et la présence de chlore n'est plus détectée. Une fine couronne (quelques micromètres d'épaisseur) riche en oxygène enveloppe les fibres sur leur extrême périphérie (**Figure III. 9**). La présence de silice (SiO_2) est confirmée par DRX. L'oxygène proviendrait des fibres de carbone qui possèdent en surface une couche polymérique (ensimage) et aurait réagi avec le silicium lors des premiers instants du dépôt par caléfaction. Pour limiter ce phénomène, des essais de désorption de l'oxygène des fibres sont réalisés en chauffant les fibres de carbone dans le réacteur, sous atmosphère inerte, avant l'élaboration du dépôt. Les analyses en microsonde de Castaing de ces nouveaux échantillons ne révèlent plus la présence d'oxygène autour des fibres et la raie de SiO_2 n'apparaît plus en DRX.

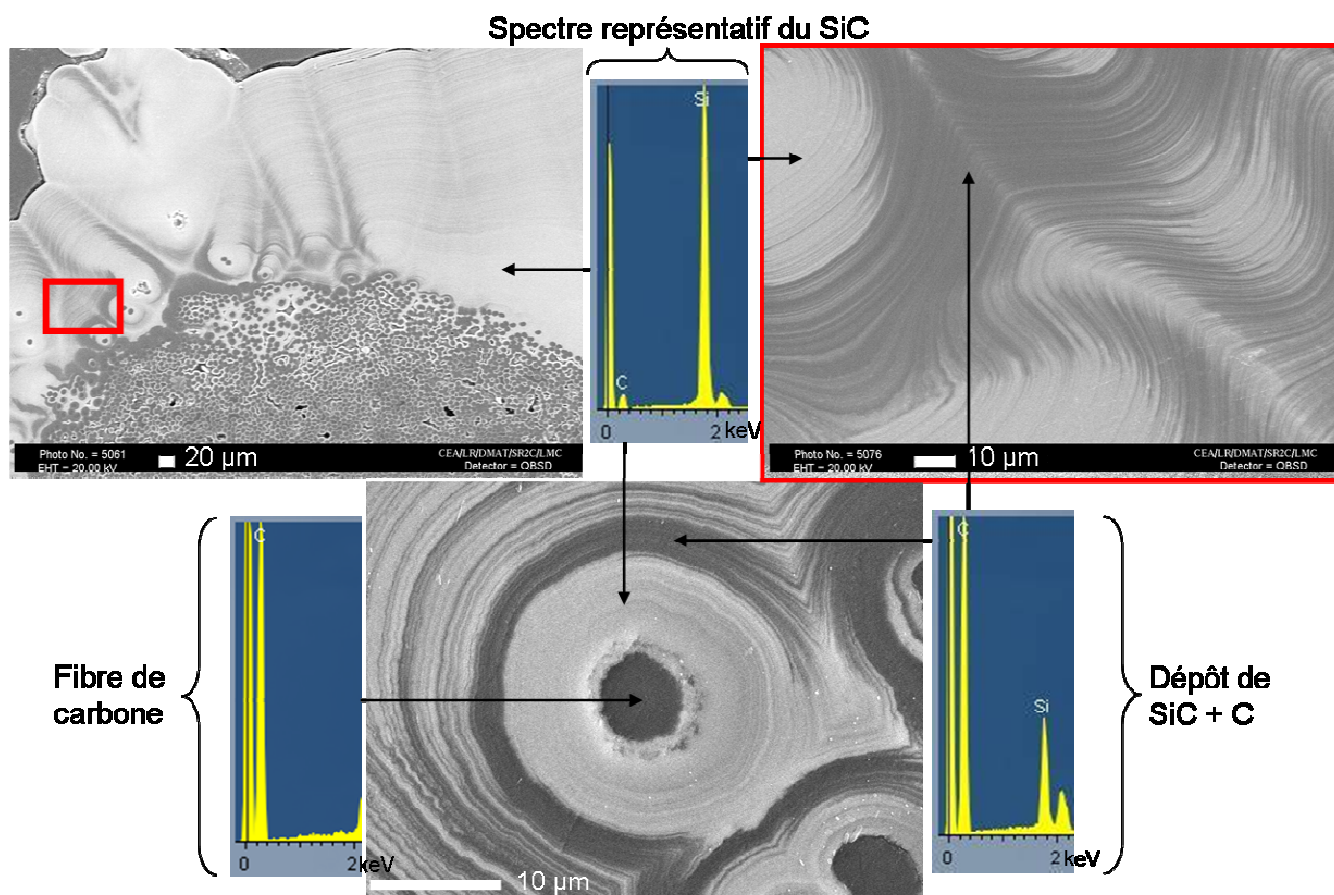


Figure III. 7 : Clichés MEB et analyses EDS d'un dépôt élaboré par caléfaction à 1000°C pendant 90 min à partir de MTS

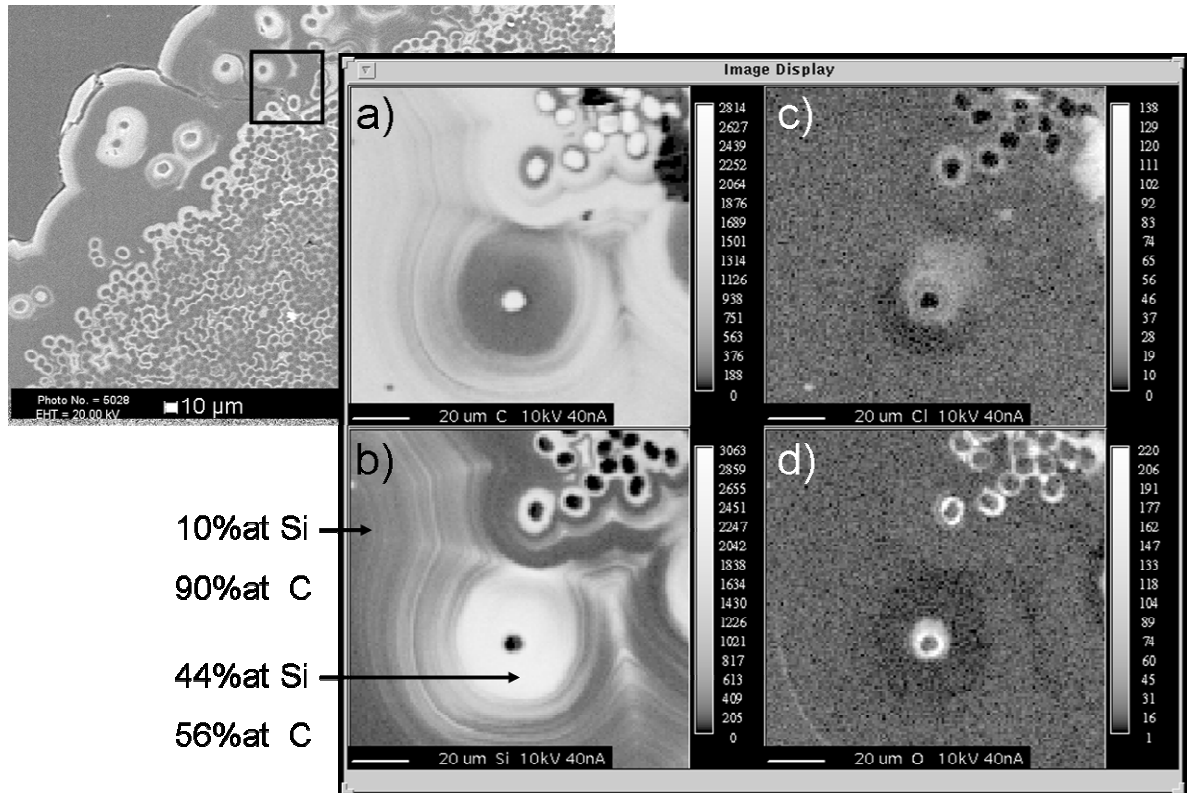


Figure III. 8 : Cliché MEB et cartographies en microsonde de Castaing d'un échantillon élaboré à 1200°C pendant 90 min a) cartographie du carbone, b) cartographie du silicium, c) cartographie du chlore, d) cartographie de l'oxygène

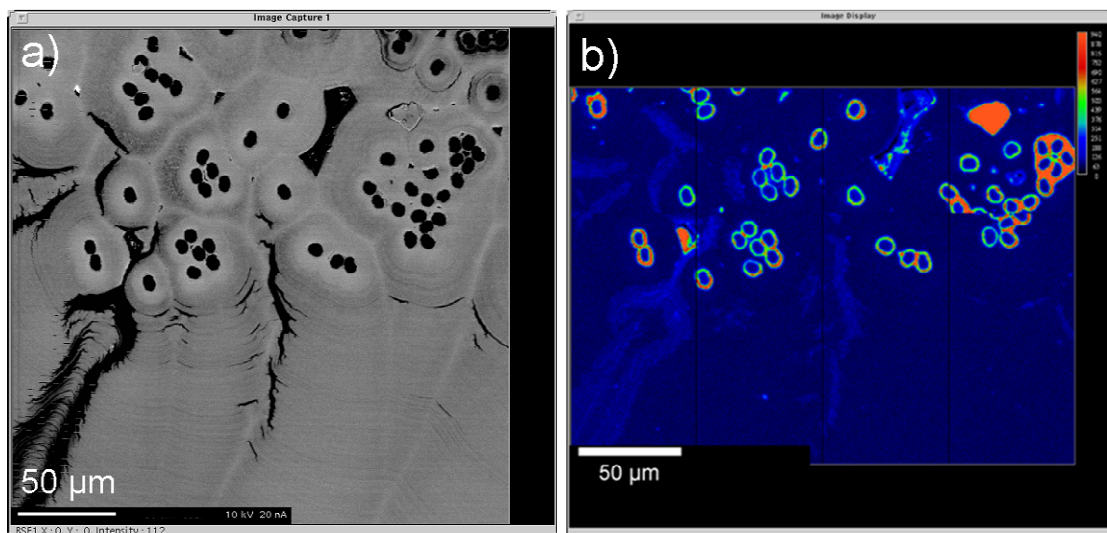


Figure III. 9 : a) Cliché MEB et b) cartographies en microsonde Castaing de l'oxygène (bleu vers rouge → concentration en oxygène faible vers élevée)

1.2.2 Caractérisation structurale des dépôts

Les échantillons densifiés sont broyés, la poudre, constituée du dépôt et des fibres de carbone, est analysée par DRX. Les fibres de carbone sont également analysées seules. La **Figure III. 10** confirme la formation de SiC. Deux polytypes du SiC sont présents : le SiC- α et le SiC- β , identifiés par les fiches JCPDS n°029-1131 et 029-1129, respectivement. Classiquement, le SiC

obtenu en CVD est le cubique (SiC- β) [Dietrich et al., 1998]. Dans notre cas, le SiC- β est détecté mais l'épaule de la raie principale du SiC- β est révélateur de la présence de SiC- α . Les autres raies de ces deux phases cristallines se superposant, il est impossible de les dissocier pour en déduire leur proportion. La silice est également détectée. On rappelle que les analyses en microsonde de Castaing ont montré qu'elle est formée en périphérie des fibres à cause de l'oxygène présent dans les fibres. La quantité de silice dans le dépôt est faible. Le carbone libre, mis en évidence par les analyses MEB-EDS et la microsonde de Castaing, n'est pas détecté en DRX car son signal est dissimulé par celui des fibres de carbone révélant une phase désordonnée. Afin d'approfondir ces caractérisations, des analyses MET sont réalisées sur des lames minces préparées par FIB.

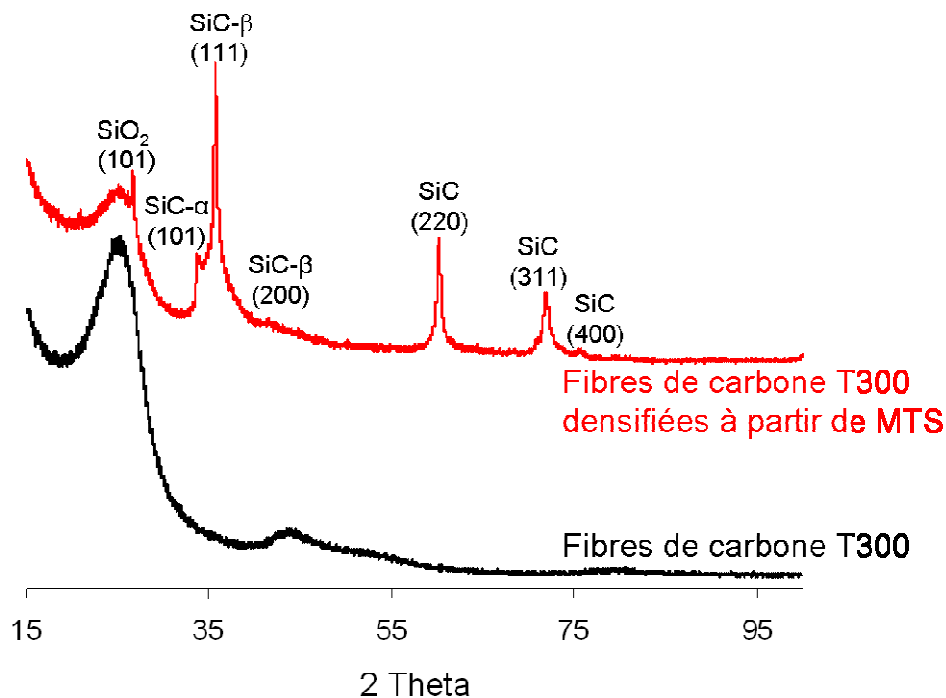


Figure III. 10 : Diagrammes DRX ($K\alpha$ du Cu = 1,54 Å) des fibres de carbone T300 broyées et des fibres de carbone T300 densifiées par caléfaction à partir de MTS à 1200°C pendant 90 min

Les dépôts étant hétérogènes, les prélèvements pour les lames minces sont effectués dans deux régions distinctes : l'une, d'aspect uniforme, est appelée zone de dépôt homogène et l'autre, composée d'alternances de couches, est notée zone de dépôt hétérogène. La **Figure III. 11** présente les clichés MEB des zones prélevées pour la préparation des lames minces ainsi que les lames minces obtenues. Il est important de noter que sur les images MET en champ clair (FC), le SiC apparaît plus sombre que le carbone, contrairement aux images MEB. Les deux caractérisations MET réalisées sont représentatives de l'ensemble des échantillons. La zone homogène caractérisée en MET est prélevée sur un échantillon élaboré à 1000°C tandis que la zone hétérogène est prélevée sur un échantillon élaboré à 1200°C.

On rappelle que, quelles que soient les conditions testées, les dépôts comportent toujours deux zones distinctes : une zone homogène de SiC et une zone hétérogène composée d'alternances

de couches de SiC et de carbone. Les images en MET, réalisées sur les deux échantillons élaborés à partir de MTS confirment la présence de ces deux zones.

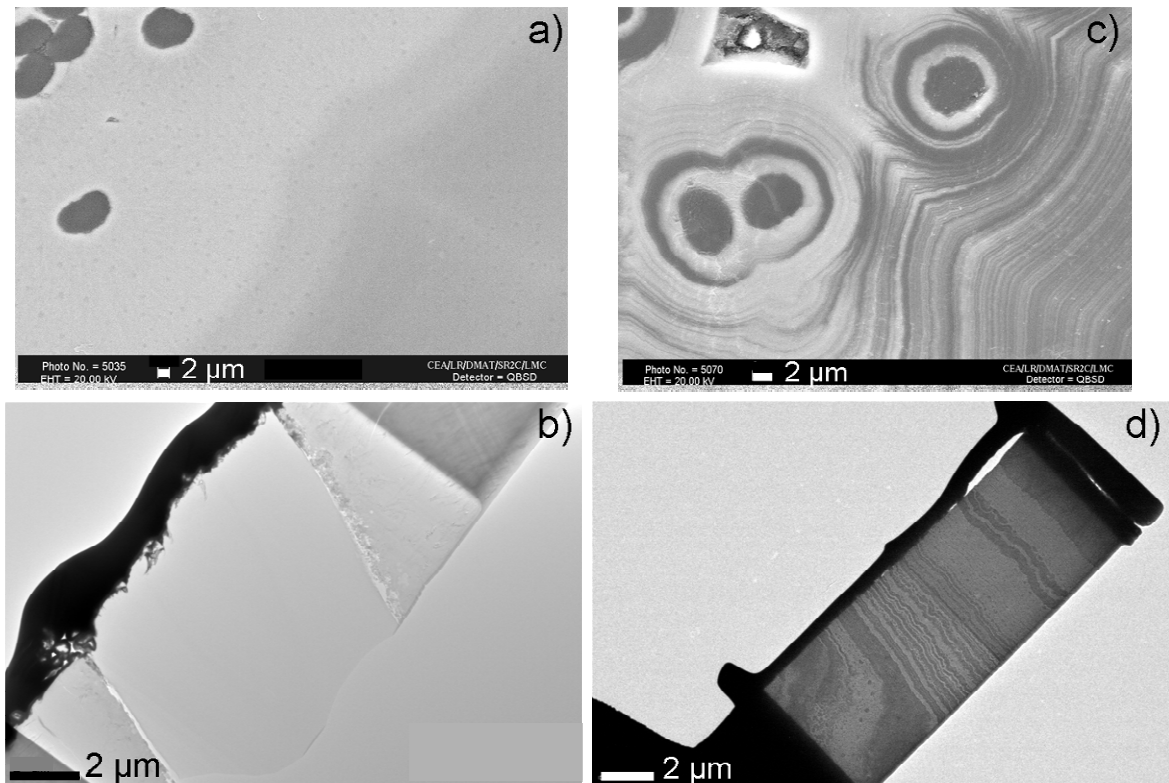


Figure III. 11 : Clichés MEB et lames minces préparées par FIB des différentes zones du dépôt
a) Cliché MEB de la zone de dépôt homogène et b) Lame mince analysée par MET de cette zone homogène, c) Cliché MEB de la zone de dépôt hétérogène et d) Lame mince analysée par MET de cette zone hétérogène

La **Figure III. 12** présente les images MET à haute résolution de la zone de dépôt homogène. Le cliché encadré de rouge représente la fibre de carbone T300. Le diffractogramme associé est représentatif du carbone désorganisé présent dans les fibres de carbone basse température. Une phase cristallisée de 0,3 μm d'épaisseur est détectée entre la fibre et le dépôt (encadré noir). L'indexation des diagrammes de diffraction électronique obtenus dans cette zone montre qu'il s'agit de SiC- β . Dans la matrice homogène (encadré jaune), les anneaux de diffraction indiquent la présence d'une phase SiC- β désordonnée. La diffraction électronique des zones aciculaires (encadré bleu) révèle la présence d'anneaux continus, ponctués localement, ce qui confirme la présence d'une association de phases SiC ordonnées et désordonnées. Les nanodomains sont en désordre azimutal avec localement des réflexions de Bragg correspondant aux petits domaines cristallisés. La zone de SiC, analysée ici, est homogène, constituée majoritairement de nanodomains (~ 5 nm) désordonnés et parfois localement cristallisés.

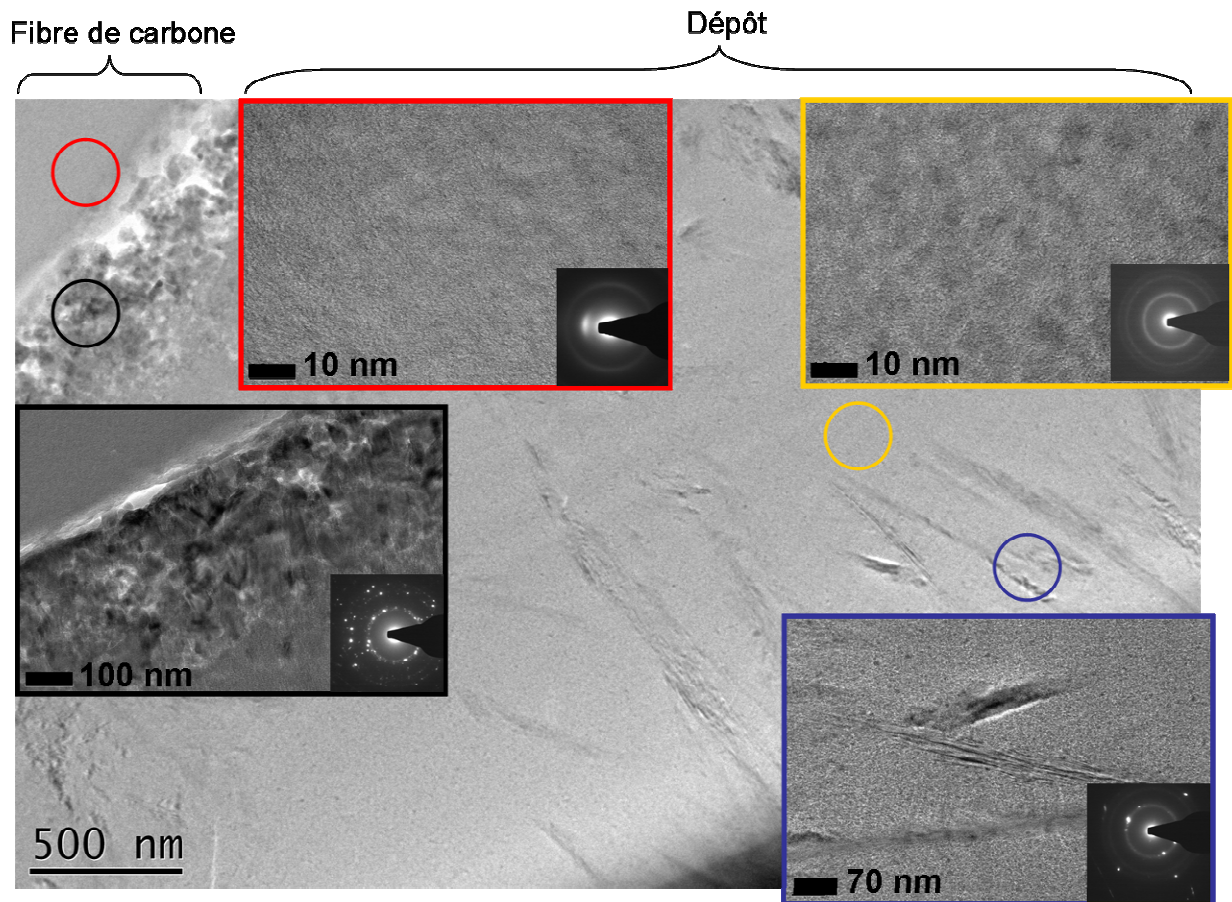


Figure III. 12 : Clichés FC de la lame mince prélevée dans une zone de dépôt homogène (élaboré à 1000°C) et diffractogrammes associés

Les images de la **Figure III. 13** sont obtenues dans la zone de dépôt hétérogène. Les alternances de couches constatées à l'échelle micrométrique (clichés MO et MEB) sont aussi observées à l'échelle nanométrique (clichés MET). Dans les zones foncées (encadré rose), l'indexation des réflexions de Bragg indique qu'elles correspondent à du SiC- β . Ces réflexions ont tendance à former un anneau de diffraction, cela témoigne d'une désorientation des cristallites les uns par rapport aux autres. Les zones claires (encadré orange) sont des phases carbonées désordonnées. La présence des deux arcs (002) sur les diffractions électroniques signale l'existence d'empilements de feuillets aromatiques (Unités Structurales de Base, USB) ayant une orientation préférentielle. Des nanodomaines cristallisés de SiC- β , d'une dizaine de nanomètres, sont parfois présents dans le carbone (encadré vert). Dans les zones aciculaires (encadré bleu), le SiC- β est cristallisé et orienté. En résumé, dans les couches composées de SiC, les nanodomaines cristallisés (~ 5 nm) sont en désordre azimutal mais dans les zones aciculaires les nanodomaines sont cristallisés et mieux organisés. Les zones à forte concentration de carbone sont constituées d'un ensemble d'USB (environ 1nm de diamètre) dont on peut noter une orientation préférentielle parallèlement au plan des différentes zones (couches). Au sein de ces zones des nanodomaines cristallisés (environ 10nm) de SiC sont répartis de manière aléatoires.

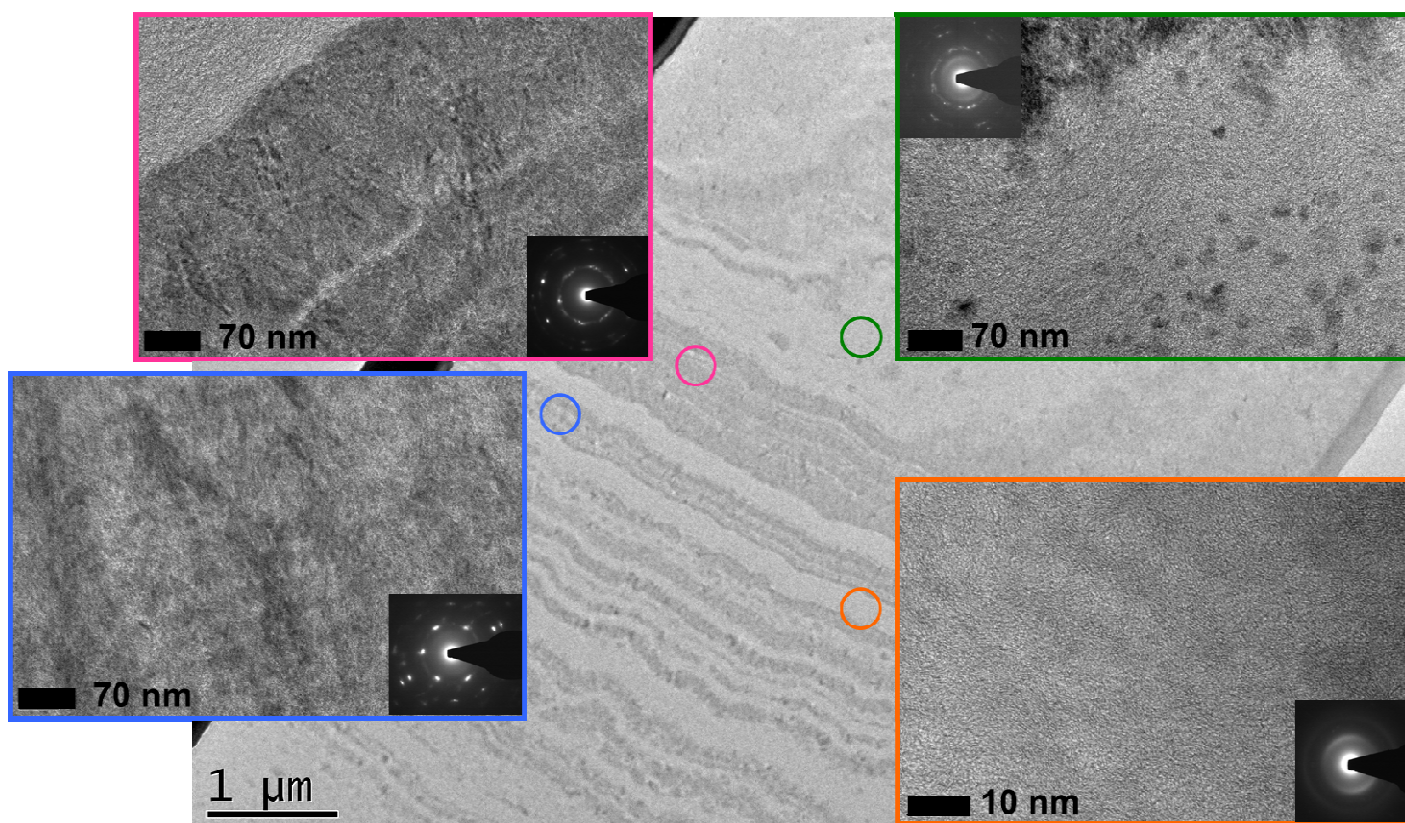


Figure III. 13 : Clichés FC de la lame mince prélevée dans une zone de dépôt hétérogène (élaboré à 1200°C) et diffractogrammes associés

La cristallinité du SiC des différentes zones identifiées dans les dépôts élaborés à partir de MTS est résumée dans le **Tableau III. 2**. La taille des cristaux de SiC présents dans les deux zones varie entre 5 et 10 nm.

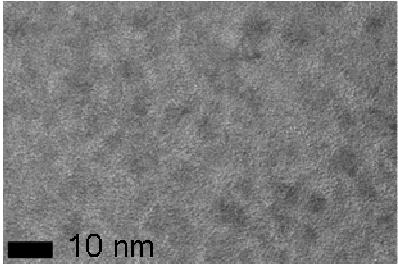
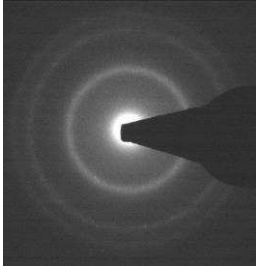
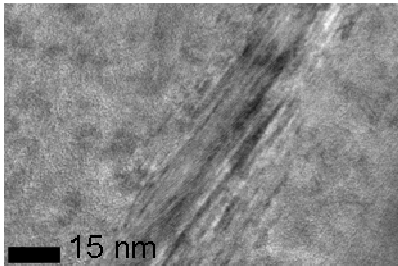
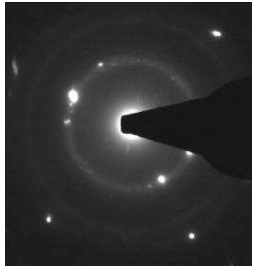
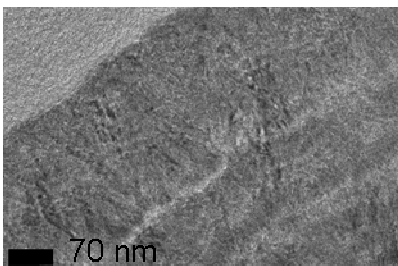
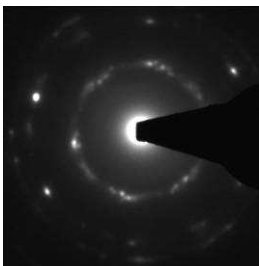
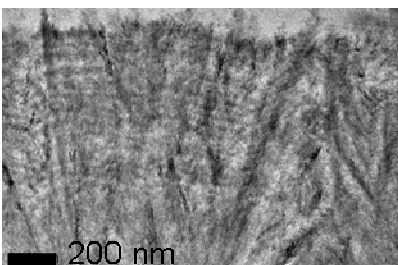
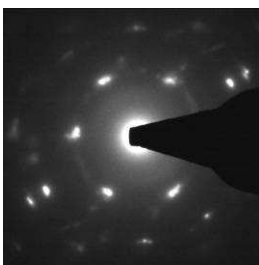
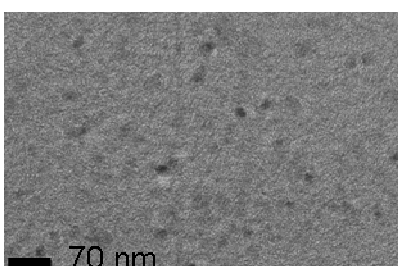
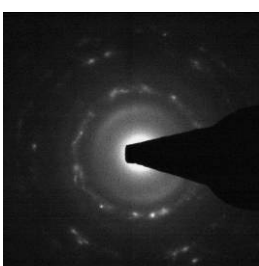
Zone de dépôt homogène	Dans la matrice homogène		Nanodomaines de SiC- β à structure désordonnée	
	« Zones aciculaires cristallisées » au sein de la matrice homogène		Nanodomaines de SiC- β cristallisé	
Zone de dépôt hétérogène	Zone homogène SiC		Nanodomaines de SiC- β cristallisé + désorientation des cristallites les uns par rapport aux autres	
	« Zones aciculaires cristallisées » au sein de la matrice hétérogène		SiC- β cristallisé et ordonné	
	Zone carbone		Carbone désordonné constitué d'USB avec une orientation préférentielle + présence aléatoire de nanodomaines de SiC cristallisé	

Tableau III. 2 : Cristallinité des différentes zones identifiées dans un dépôt élaboré par caléfaction à partir de MTS

1.2.3 Bilan

Quelles que soient les conditions testées, un mélange de phases est formé sur les fibres de carbone, avec un dépôt de SiC pur et un dépôt de carbone avec du SiC en proportions variables. Il apparaît donc que le dépôt de SiC pur est possible, contrairement aux prédictions thermodynamiques.

1.3 Formation du SiC

Les caractérisations précédentes montrent que, quels que soient les paramètres expérimentaux, un dépôt de SiC homogène est formé dans certaines régions. Le but de ce chapitre est alors de comprendre les conditions favorables au dépôt de SiC pur. Pour cela, des caractérisations fines des échantillons et des essais spécifiques ont été réalisés.

La **Figure III. 14** présente les clichés MEB et les analyses EDS de deux échantillons élaborés à partir de MTS. Les zones de dépôt homogène (zones blanches) se distinguent clairement des zones de dépôt hétérogène (zones grises).

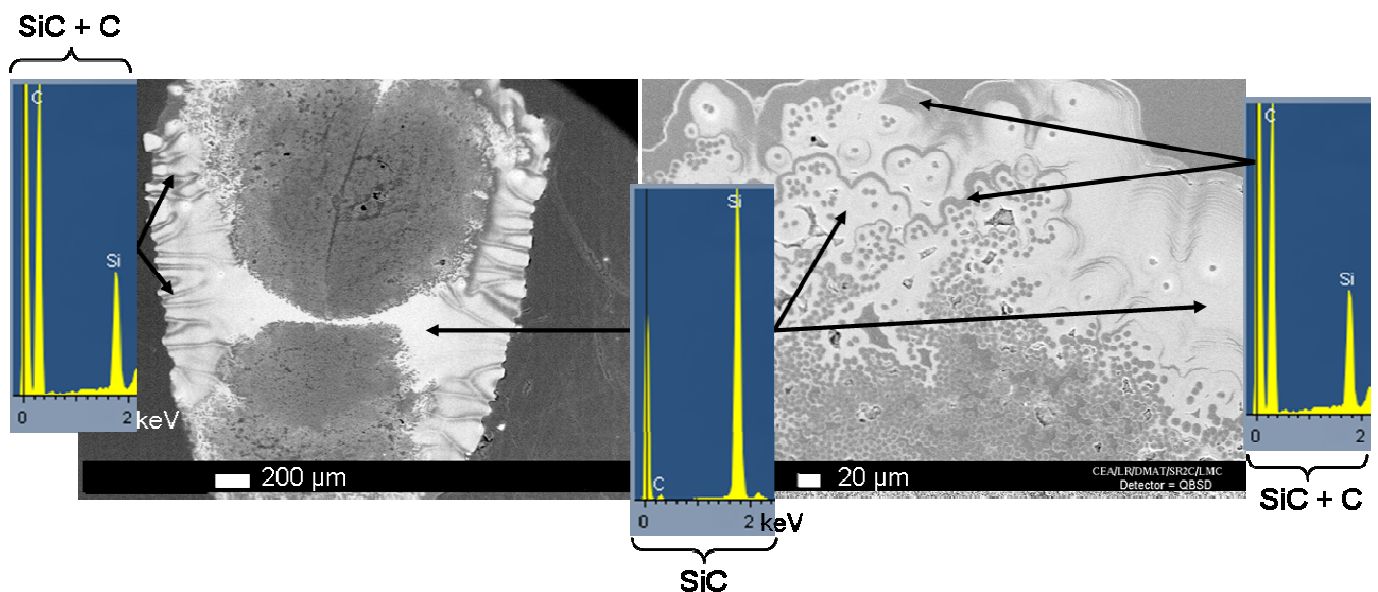


Figure III. 14 : Clichés MEB et analyses EDS de deux échantillons élaborés par caléfaction à partir de MTS à 1000°C pendant 90 min

L'observation des sections transversales montre que le SiC pur est déposé dans les régions concaves formées par les fibres de carbone (**Figure III. 15**, encadré rouge). L'excès de carbone est seulement présent dans les régions convexes (**Figure III. 15**, encadré orange). De plus, on remarque que le dépôt tend à uniformiser la surface de la tresse (vers une forme ovale), ce qui conduit à une surépaisseur dans les zones concaves par rapport aux zones convexes.

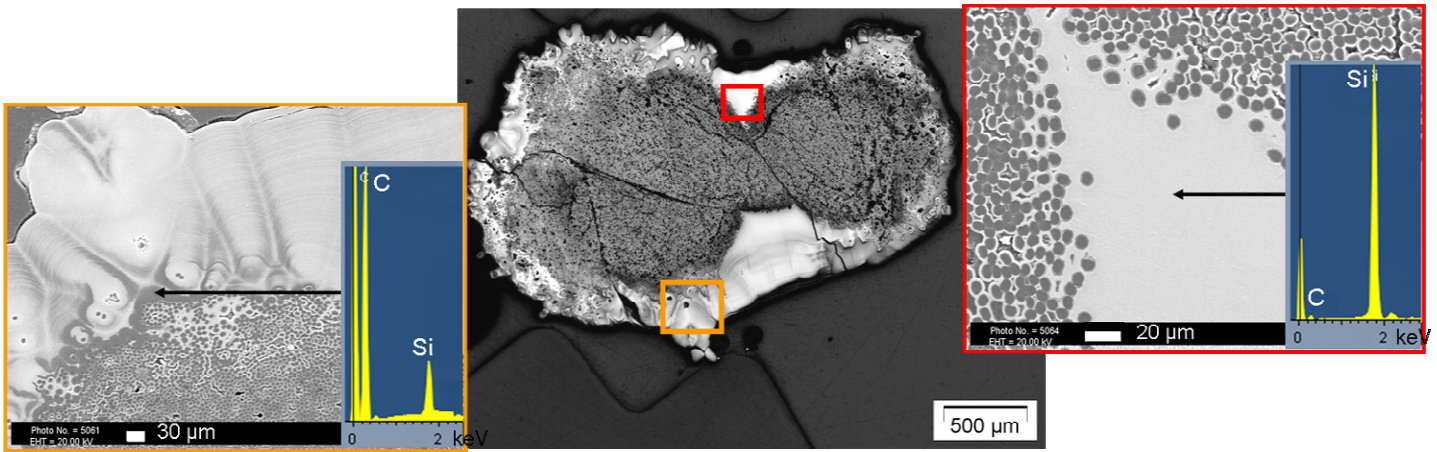


Figure III. 15 : Cliché MO de l'ensemble d'un échantillon élaboré à 1000°C pendant 60 min et agrandissements MEB des parties concaves (encadré rouge) et convexes (encadré orange)

Le dépôt dans les zones concaves peut s'apparenter au dépôt fait aux premiers instants. Pour vérifier cela, des essais ont été réalisés sans palier de température. Deux essais ont été menés à 1000°C et 1200°C. Lorsque la température fixée est atteinte, la chauffe est instantanément arrêtée. Les deux essais conduisent au même résultat qualitatif. En revanche, le dépôt obtenu avec la montée en température jusqu'à 1200°C est plus important qu'avec la montée en température jusqu'à 1000°C. La **Figure III. 16** présente la section polie de l'échantillon issu de l'essai à 1200°C. Un dépôt épais de SiC pur est formé dans les zones concaves (encadré rouge) tandis que dans les zones convexes, le dépôt est fin (quelques micromètres) et comporte du carbone libre (encadré orange). On note que dans les anfractuosités, un dépôt d'une épaisseur égale à 250 µm est formé en 22 minutes contre un dépôt de 60 µm d'épaisseur dans les zones convexes. Pour comparer les vitesses de dépôt, les épaisseurs sont calculées en fonction de la géométrie. Ainsi, en rapportant l'épaisseur calculée à une surface réellement déposée, on constate que la vitesse de croissance du dépôt dans les anfractuosités est 1,5 à 2 fois supérieure à celle dans les zones convexes.

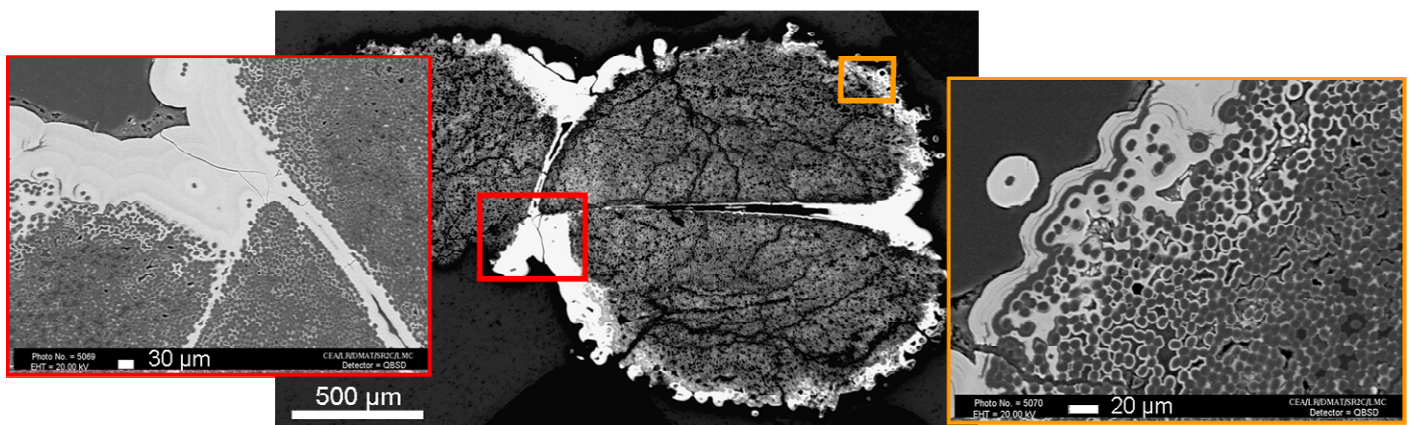


Figure III. 16 : Cliché MO de l'ensemble d'un échantillon ayant subi une montée en température jusqu'à 1200°C (en 22 min) et agrandissements MEB des parties concaves et convexes

Pour expliquer ces écarts de vitesse on peut faire plusieurs hypothèses :

- Afin de minimiser l'énergie de surface, le dépôt se formerait tout d'abord dans les cavités et ensuite autour des zones convexes pour évoluer vers une régularité de surface (forme arrondie). Cette

hypothèse justifierait la différence de vitesse de dépôt entre les zones concaves et les zones convexes mais n'explique pas pourquoi le SiC pur est formé dans les cavités.

- Le temps de séjour de la phase gazeuse, produite au début de la caléfaction, serait plus grand dans les anfractuosités grâce à l'effet de confinement. Le temps de séjour des gaz a un effet direct sur la réactivité du système et la cinétique du dépôt [Lu et al., 2012]. Dans ce cas, le confinement des gaz issus des premiers instants de la caléfaction serait favorable à la formation de SiC pur. De plus, les parois du substrat se font face et la température, par effet de rayonnement, serait plus grande que dans les zones convexes. Plus la température est élevée, plus la réaction de décomposition du MTS est activée, ce qui pourrait justifier la croissance rapide du dépôt dans les concavités. D'après les calculs thermodynamiques (**Figure III. 4**), la phase gazeuse produite au début de la décomposition du MTS est plus favorable au dépôt de SiC, et la température de formation du SiC dans la phase condensée est plus élevée que celle du carbone. Le temps de séjour des premiers gaz de la décomposition du MTS est plus long dans les zones où la température serait plus élevée, ce qui serait favorable au dépôt de SiC pur.

Afin d'étayer les hypothèses émises, des essais sont réalisés sur des substrats de formes diverses. Dans un premier temps, des fibres de carbone torsadées, et non tressées, sont utilisées et dans un second temps, des barreaux de carbone sont employés.

Les brins de fibres sont torsadés de manière à obtenir une cohésion convenable au maintien du thermocouple au sein des filaments. Le substrat est de forme cylindre et son diamètre est égal à 2 mm environ. La **Figure III. 17** montre la formation d'un dépôt, composé de SiC et de carbone, autour des fibres. Dans les anfractuosités en bordure du substrat, un dépôt de SiC est formé. Ces résultats confirment que l'effet de confinement créé par les cavités favorise la formation de SiC pur.

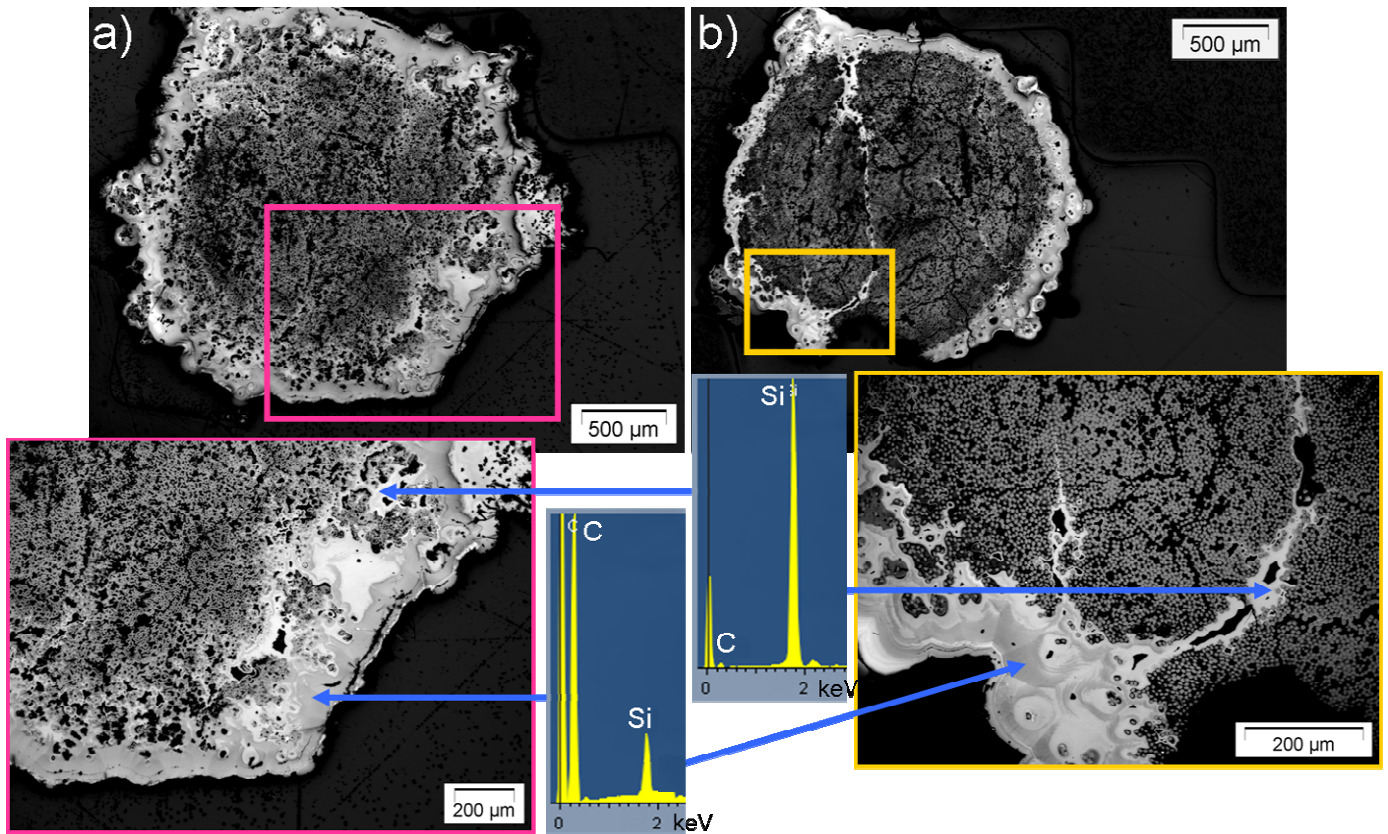


Figure III. 17 : Clichés MO des dépôts élaborés par caléfaction sur des fibres de carbone torsadées à partir de MTS a) à 1000°C pendant 90 min, b) à 1200°C pendant 30 min

Pour les essais sur substrats rigides de surface lisse et convexe, des barreaux de graphite de référence PT2020 et de diamètre standard 3 mm ont été approvisionnés par la société Mersen. Afin de réduire la puissance électrique nécessaire pour atteindre les températures de palier, et compte tenu des capacités de l'alimentation électrique utilisée, le diamètre des barreaux ont été réduits dans leur milieu pour atteindre une valeur comprise entre 2 et 2,2 mm. L'implantation d'un thermocouple dans le barreau s'avérant délicate, la température a été mesurée à l'aide du pyromètre portable bichromatique (Ircon Modline 3) installé à l'extérieur de la BAG.

Des dépôts ont été élaborés sur les barreaux de graphite à différentes températures. Des coupes transversales des dépôts ont été observées par MO et MEB. La **Figure III. 18** montre que dans les porosités de surface du barreau (encadré jaune), un dépôt de SiC se forme mais, une fois les porosités comblées, le dépôt créé est composé de SiC et de carbone (encadrés rouge et vert). La composition du dépôt change au cours de l'essai. Les agrandissements de la **Figure III. 18** montrent que le dépôt hétérogène, à l'échelle du micromètre, est composé d'une alternance de couches concentriques composées de carbone, et de SiC auquel s'ajoute une quantité variable de carbone libre. Plus on s'éloigne du barreau, plus la quantité de carbone contenue dans les couches de SiC+C augmente (encadrés rouge et vert de la **Figure III. 18**). Cette évolution du dépôt s'observe à l'échelle de la centaine de micromètres. Les dépôts caractérisés sur la **Figure III. 18** ont été élaborés à 800°C et 1200°C. Nous remarquons que la température a un effet sur la composition du dépôt : la proportion de phase carbone augmente avec la température (encadré vert). Dans les conditions où la quantité de

carbone est assez importante, on distingue des contrastes en position radiale : ces zones noires radiales se devinent dans l'encadré vert de la **Figure III. 18**. Ces dernières sont la conséquence d'une croissance colonnaire, classiquement observée dans les dépôts en phase gazeuse [Dupel et al., 1995].

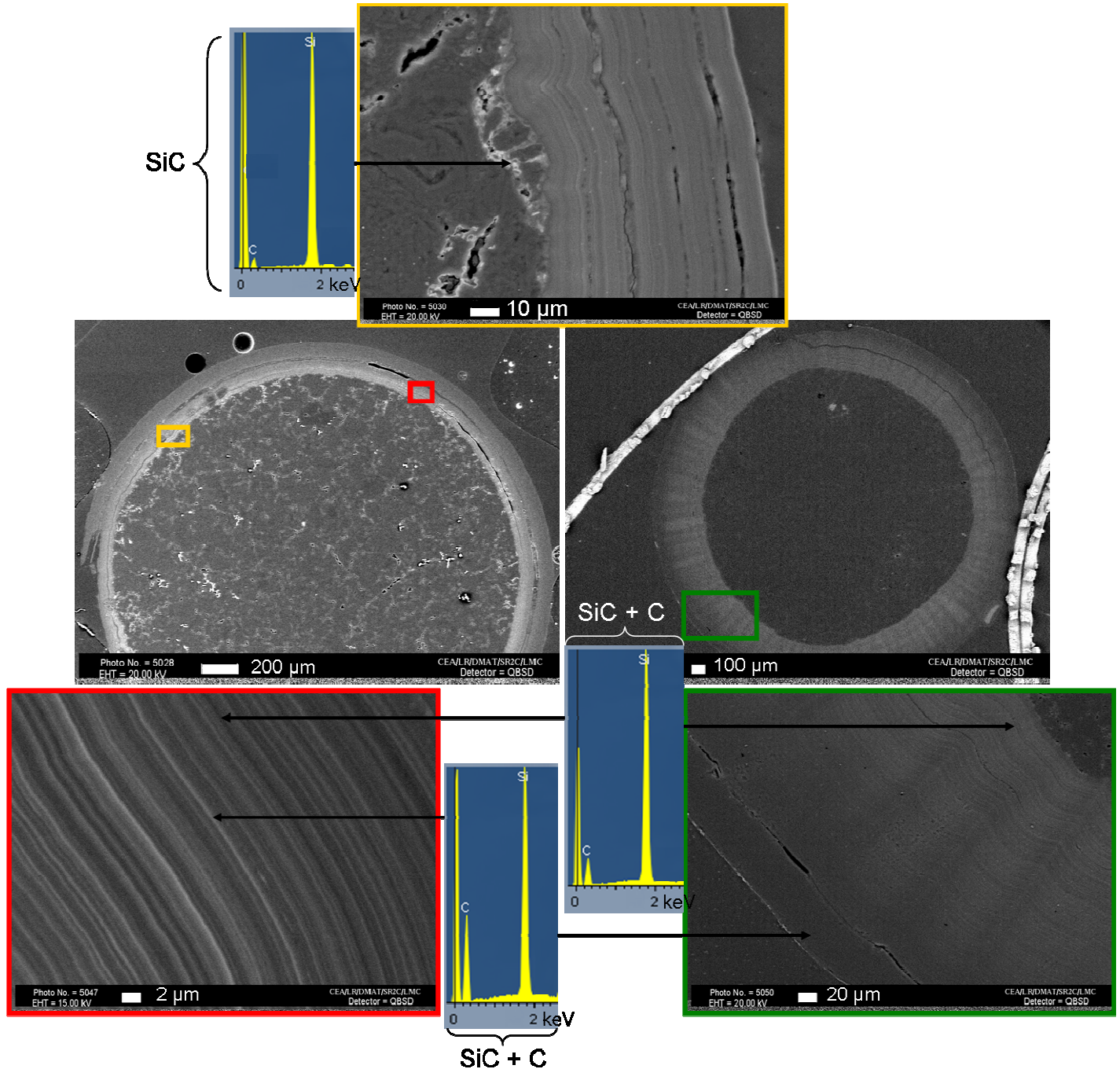


Figure III. 18 : Clichés MEB (vues d'ensemble et des agrandissements) de dépôts élaborés par caléfaction à partir de MTS sur des barreaux de graphite, à 800°C (à gauche) et à 1200°C (à droite) pendant 90 min

Des fissures concentriques sont observées et apparaissent indépendamment de l'épaisseur du dépôt. Leur origine n'a pas été expliquée, cependant nous émettons l'hypothèse qu'elles peuvent

être dues à un écart de coefficient de dilatation thermique (α) entre les différentes compositions (substrat et phases du dépôt) et être apparues au refroidissement.

Les zones de dépôt blanc et épais composé de SiC pur ne sont pas observées dans le cas des barreaux de graphite, excepté dans les porosités de surface, ou dans le cas d'une cavité présente sur un barreau rainuré : le SiC formé dans l'anfractuosité est homogène, similaire à celui présent dans les cavités des tresses de fibres de carbone (**Figure III. 19**).

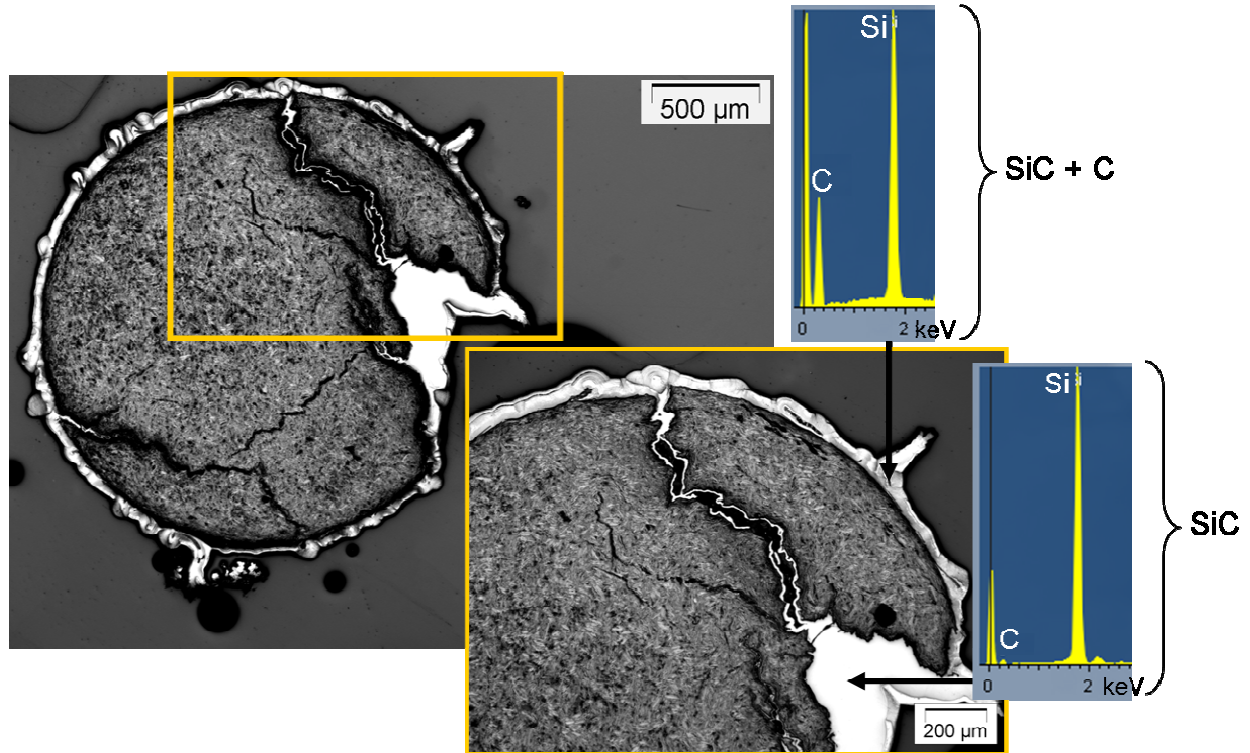


Figure III. 19 : Clichés MO d'un dépôt élaboré à 1000°C pendant 120 min sur un barreau de graphite rainuré

Dans le cas de fibres de carbone, le carbone libre est concentré dans les zones convexes, zones s'apparentant à une forme cylindrique. Dans le cas des barreaux de graphite de symétrie cylindrique, le carbone libre est présent dans l'ensemble du dépôt. Les anfractuosités des substrats créent un effet de confinement favorable à la croissance rapide du dépôt. Deux régimes de croissance du dépôt sont alors observés : une croissance rapide de SiC pur dans les cavités et une croissance plus lente dans les zones convexes aboutissant à la formation de SiC et de carbone.

1.4 Conclusion

Cette partie avait pour but de caractériser la microtexture, la nanotexture et la composition des dépôts formés lors des essais de caléfaction à partir de MTS. Lors de la thermolyse du MTS, les calculs thermodynamiques prévoient la formation de SiC et de carbone au sein de la phase condensée. L'étude expérimentale a confirmé les prédictions thermodynamiques par la mise en évidence de phases homogènes de SiC et de phases hétérogènes composées de SiC et de carbone. Contrairement à la CVD/ CVI où le dihydrogène est employé afin d'éliminer le dépôt de carbone dans le

SiC [Kim et al., 1996], en caléfaction, il est impossible de modifier l'équilibre des gaz composant le milieu réactionnel car le film de caléfaction dans lequel les gaz sont contenus est trop fin. L'introduction de dihydrogène dans cette zone étroite est irréalisable.

L'hétérogénéité du dépôt est justifiée par deux régimes de croissance distincts entre les phases de SiC pur et les phases de SiC et de carbone. Lorsque le substrat présente des anfractuosités de surface, un dépôt de SiC pur s'y forme rapidement (1 mm/h) lorsque la température du substrat atteint 850-900°C. Au niveau des surfaces convexes, la croissance du dépôt est beaucoup plus faible, elle varie entre 10 µm/h et 250 µm/h selon les conditions expérimentales ; le dépôt formé est alors composé de SiC et de carbone libre. Une première hypothèse est avancée pour expliquer la présence de deux régimes cinétiques : la minimisation de l'énergie de surface tend à uniformiser la géométrie de l'échantillon. Les creux sont alors comblés rapidement, et ensuite, le dépôt est formé dans les zones convexes pour atteindre une régularité de surface. Mais cette explication ne justifie pas la formation de SiC pur dans les concavités et celle de carbone et de SiC dans les zones convexes. Des essais spécifiques sur des substrats de forme convexe (fibres de carbone torsadées et barreaux de graphite) ont confirmé la relation entre concavité et dépôt de SiC pur. Cette corrélation peut être associée à une température plus élevée et à confinement des gaz dans ces zones. En effet, au début de la caléfaction, les premiers gaz de décomposition du MTS sont confinés dans les anfractuosités du substrat, et dans ces zones la température est plus élevée que dans les convexités. L'association de ces deux phénomènes serait favorable à la croissance rapide de SiC pur mais aucun moyen expérimental ne permet de le vérifier. Néanmoins, les calculs thermodynamiques vont en ce sens car ils prédisent un appauvrissement en SiC et un enrichissement en carbone de la phase condensée lorsque les sous-produits du MTS interviennent dans la création du dépôt (**Figure III. 4** et **Figure III. 5**). L'évolution de la phase gazeuse au cours de la caléfaction privilégierait la formation de carbone par rapport à celle de SiC.

2. ETUDE CINETIQUE

Cette seconde partie est consacrée à l'étude cinétique du dépôt de SiC. Pour cela, on doit s'assurer de la maîtrise des paramètres expérimentaux étudiés et en particulier de la température d'élaboration. Une méthode est mise en place pour recalculer les températures d'élaboration. L'épaisseur des dépôts est évaluée afin de définir les cinétiques de dépôt aux différentes températures étudiées.

Enfin, les caractérisations de la phase gazeuse et de la phase liquide sont corrélées à celles de la phase condensée afin d'en déduire un mécanisme de dépôt.

2.1 Maîtrise des conditions opératoires

On rappelle que la température d'élaboration est mesurée au moyen d'un thermocouple implanté au milieu des fibres. Dans un premier temps, nous vérifions que la température est homogène sur toute la longueur du substrat (égale à 10 cm). Pour cela, des coupes longitudinales des dépôts sont observées afin d'en étudier la morphologie et la régularité. Pour les fibres de carbone, l'épaisseur du dépôt apparaît homogène sur la longueur de l'échantillon, la température du substrat est donc supposée constante sur la longueur (**Figure III. 20 a**). Concernant les barreaux de graphite, le dépôt est plus important au centre (**Figure III. 20 c**), ceci s'explique par le fait que la température n'est pas uniforme tout le long de l'échantillon à cause d'un diamètre réduit au centre. L'écart de température entre le milieu et les extrémités du barreau est visible au cours de la caléfaction : le centre du barreau rougit plus rapidement et plus intensément que les extrémités, car l'excédent d'énergie est cédé par rayonnement.

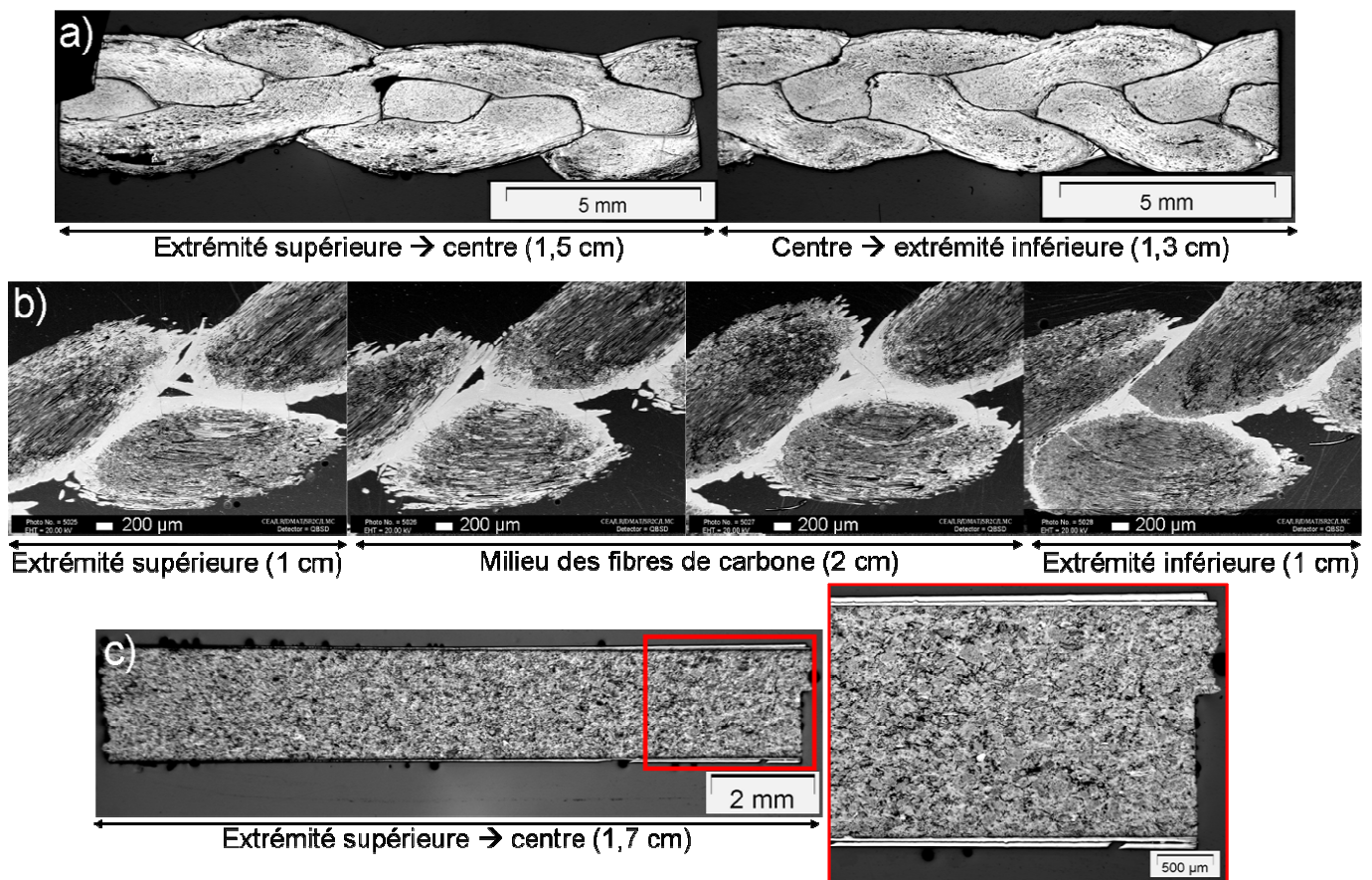


Figure III. 20 : Clichés MO et MEB de coupes longitudinales a) Clichés MO du milieu et de l'extrémité d'une tresse de fibres de carbone densifiées à 1000°C pendant 45 min, b) Clichés MEB d'une tresse de fibres de carbone ayant subi une montée en température jusqu'à 1200°C, c) Clichés MO d'un dépôt élaboré sur un barreau de graphite à 800°C pendant 1h30

En conclusion, lorsque la géométrie du substrat est régulière (cas des tresses de fibres de carbone), la température est homogène sur la longueur de l'échantillon.

Cependant, l'évolution de la surface du substrat (formation du dépôt) peut entraîner une évolution de la température non mesurable au moyen du thermocouple.

2.1.1 Cas des fibres de carbone

Pour évaluer la température de surface où se déroule la caléfaction, la mesure par pyrométrie serait la plus appropriée. On a déjà dit que la configuration du système ne permet pas de placer un pyromètre au sein de la BAG et que le réacteur employé ne dispose pas de visée optique. De plus, des erreurs sur la mesure pourraient être engendrées par le changement de couleur du précurseur au cours de la caléfaction. C'est pourquoi les mesures de températures ont été réalisées au moyen d'un thermocouple implanté au sein des fibres. Mais au fur et à mesure que le dépôt se forme, la température en surface de la pièce dans la zone de caléfaction peut évoluer et être très différente de la température mesurée par le thermocouple au cœur des fibres.

L'installation mini-kalamazoo employée pour l'élaboration de mini-composites C/C a permis l'utilisation d'un pyromètre pour les mesures de température. Nous proposons alors d'exploiter ces essais pour corréliser la puissance fournie lors du dépôt aux températures relevées par pyrométrie. En utilisant la relation entre puissance et température, la température du substrat au cours de l'expérience peut être recalculée à partir des puissances délivrées. On rappelle que les puissances délivrées pour les dépôts de carbone et pour les dépôts de SiC sont comparables car les substrats sont identiques (même nature, même forme, même surface, même longueur). La corrélation température-puissance est exploitée pour les températures supérieures à 700°C, le pyromètre ne mesurant pas les températures inférieures à 700°C. Une relation linéaire semble exister entre la température de l'échantillon mesurée par pyrométrie et la puissance fournie, comme le montre la courbe de tendance de la **Figure III. 21**. Cette courbe de tendance est utilisée pour recalculer les températures d'élaboration de SiC à partir des puissances moyennes relevées pendant le palier. Les températures recalculées s'intègrent dans une plage de températures plus petite que les températures mesurées par le thermocouple. L'intérêt de ces calculs de température est clairement mis en évidence par la comparaison de la **Figure III. 28** avec la **Figure III. 29** présentées dans le §2.3.2 de ce chapitre.

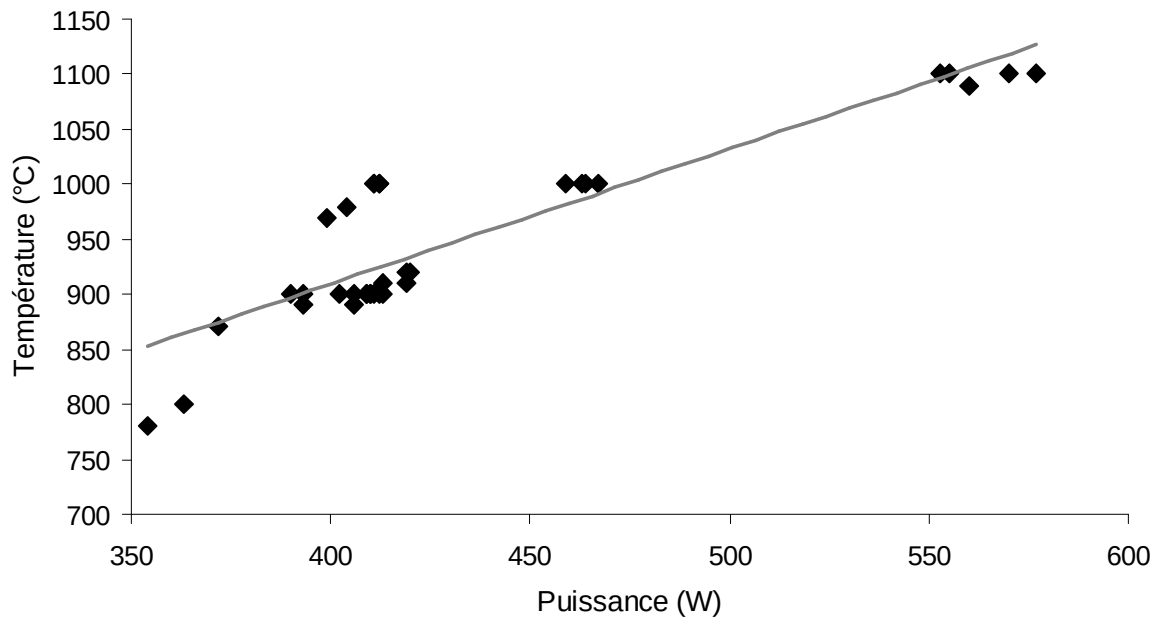


Figure III. 21 : Puissance fournie en fonction de la température relevée par pyrométrie lors de l'élaboration de mini-composites C_f/C

Les températures de palier annoncées entre 800°C et 1200°C se situent entre 880°C et 1160°C. Quelques exemples des températures mesurées et recalculées sont repris dans le **Tableau III. 3**. Les essais mentionnés initialement à 1200°C peuvent se situer à des températures bien inférieures. Dans le **Tableau III. 3**, on remarque aussi que les températures recalculées des essais réalisés *a priori* à 1000°C et à 1200°C pendant 30 min sont égales. Les dépôts élaborés dans des conditions expérimentales identiques devraient être de même épaisseur : c'est en effet ce que l'on constate sur la **Figure III. 22**. Cette méthode pour recalculer les températures permet ainsi de corriger des erreurs. Cependant, lorsque les dépôts sont d'épaisseurs importantes, les valeurs recalculées peuvent être faussées car le dépôt fait varier les propriétés électriques du substrat.

Température mesurée (°C)	Durée du palier en température (min)	Température recalculée (°C)
800	30	910
	90	910
	150	890
1000	30	1050
	70	980
	90	930
	150	985
1200	30	1050
	60	1055
	90	1155
	150	1115

Tableau III. 3 : Quelques exemples de températures de palier mesurées et recalculées au moyen de la courbe de tendance de la **Figure III. 21**

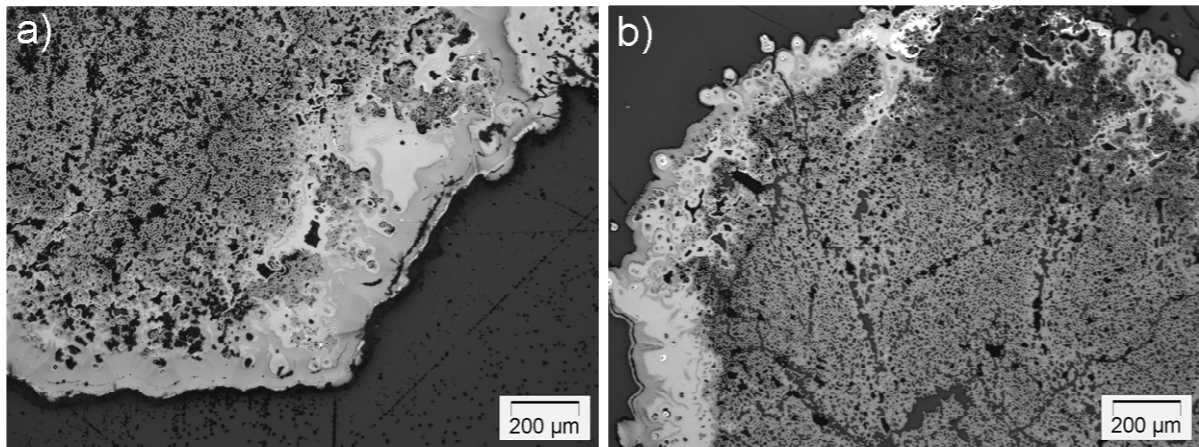


Figure III. 22 : Clichés MO des échantillons élaborés par caléfaction à partir de MTS à 1050°C (température recalculée) pendant 30 min a) température initialement mesurée : 1000°C et b) température initialement mesurée : 1200°C

2.1.2 Cas des barreaux de graphite

Dans le cas des barreaux de graphite, la température est mesurée par pyrométrie à l'extérieur de la BAG. La présence de plusieurs interfaces entre le pyromètre et l'échantillon (paroi de la BAG, paroi du réacteur, précurseur en ébullition) peut fausser la mesure.

De la même manière, une corrélation est établie entre la température relevée et la puissance délivrée pendant le palier en température pour obtenir une valeur de température plus précise. Mais à la différence des fibres de carbone, l'architecture des barreaux n'est pas homogène sur la longueur car leur diamètre est réduit au milieu. La zone d'intérêt est la zone centrale, zone la plus chaude et par conséquent, zone où le dépôt est le plus épais. Le diamètre au milieu des barreaux n'étant pas toujours identique, les puissances à délivrer pour obtenir une température fixée ne sont pas les mêmes dans chaque cas. Afin de pouvoir comparer les mesures pour les différents échantillons, la puissance est rapportée à la surface de la section transverse du milieu du barreau pour chaque échantillon. La **Figure III. 23** montre une corrélation linéaire entre la température mesurée par pyrométrie et la puissance rapportée à la surface de la section du milieu du barreau. A partir de la courbe de tendance tracée sur la **Figure III. 23**, les températures sont recalculées pour tous les essais en utilisant le rapport de la puissance moyenne délivrée pendant le palier en température, sur la surface de la section du milieu des barreaux. Les températures de palier fixées et mesurées par pyrométrie étaient 800°C, 1000°C et 1200°C, les températures recalculées varient entre 800 et 1060°C. La plage de température balayée par ces essais est plus faible que celle escomptée. Le **Tableau III. 4** montre quelques exemples de températures recalculées comparées aux températures mesurées au moyen du pyromètre portable.

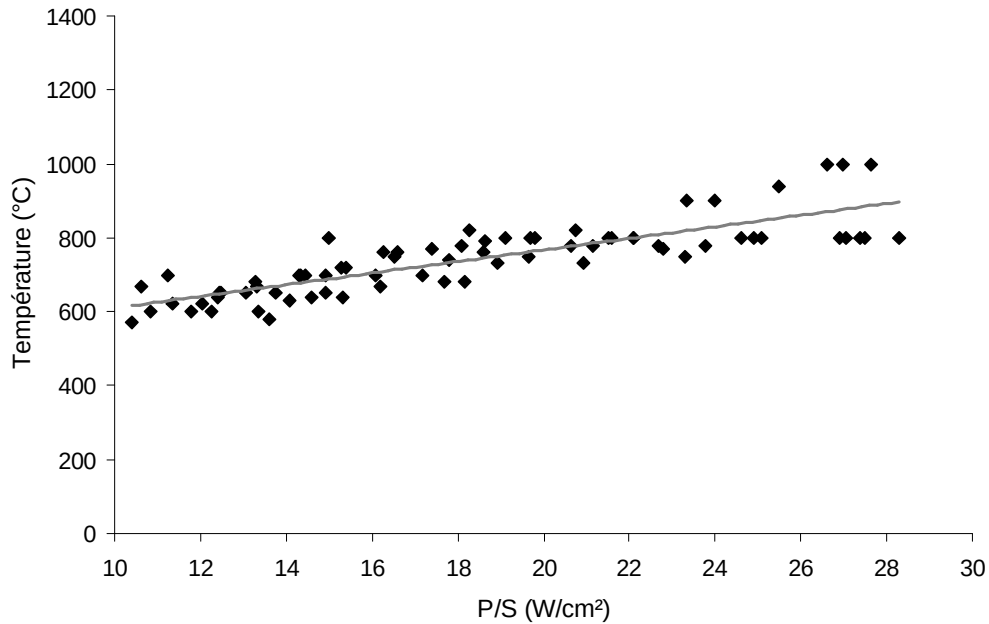


Figure III. 23 : Températures relevées par pyrométrie à l'extérieur de la BAG, de la zone centrale des barreaux de graphite en fonction des puissances délivrées, pendant le palier, rapportées aux sections des milieux de chaque barreau

Température mesurée (°C)	Durée du palier en température (min)	Température recalculée (°C)
800	30	875
	45	870
	60	915
	120	885
	210	795
1000	30	1055
	60	865
1200	150	1005

Tableau III. 4 : Quelques exemples de températures de palier mesurées et recalculées au moyen de la courbe de tendance de la **Figure III. 23**

Fort de ces ajustements, il est maintenant possible d'exploiter d'un point de vue cinétique les résultats obtenus.

2.2 Influence de la durée d'élaboration sur le dépôt

La **Figure III. 24** présente des essais à différentes températures d'élaboration. Ces micrographies confirment que la morphologie des dépôts est la même pour tous les essais avec des dépôts composés d'une phase homogène et d'une phase hétérogène.

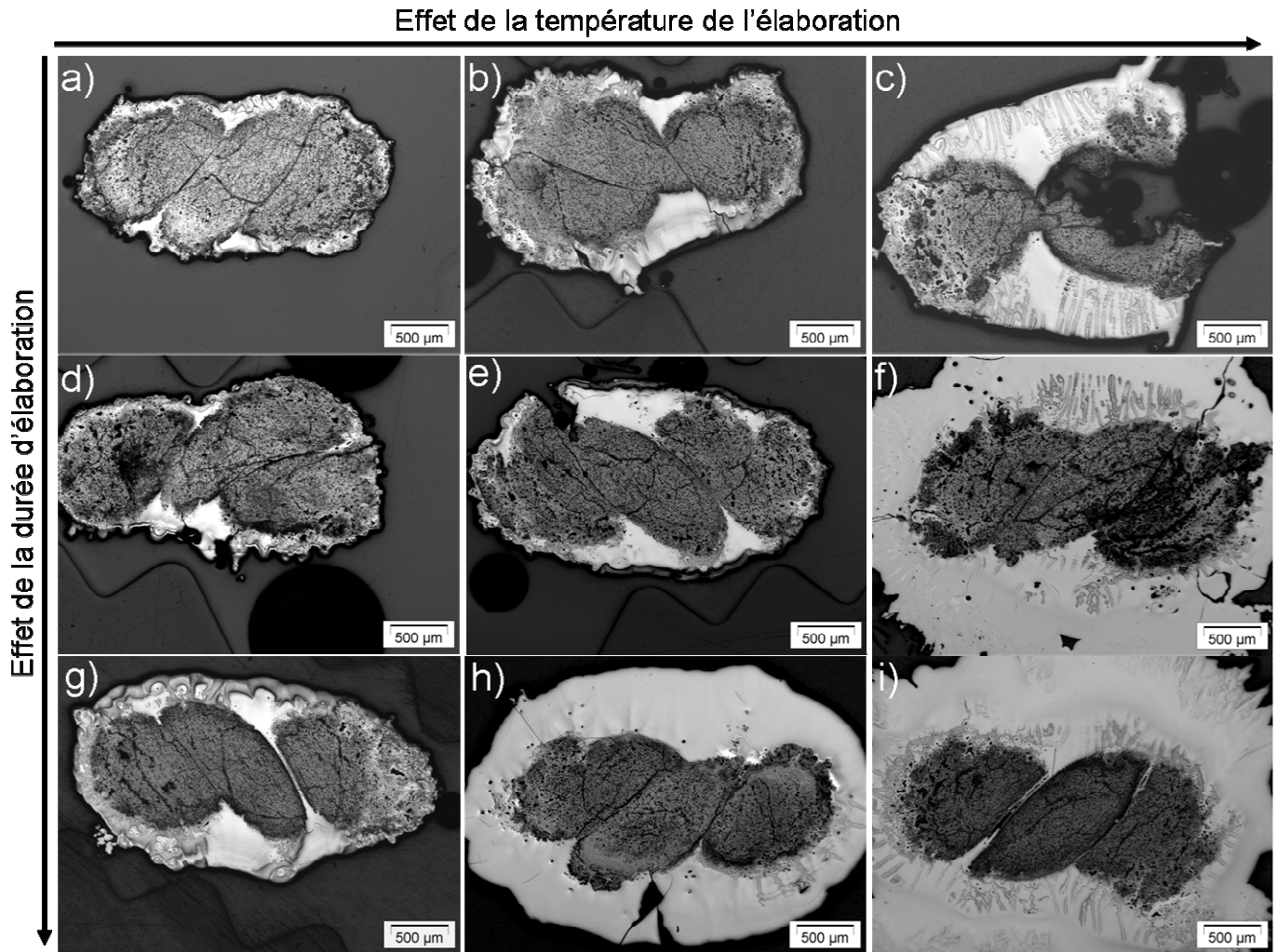


Figure III. 24 : Clichés MO des dépôts élaborés par caléfaction à partir de MTS a) à 850°C pendant 30 min, b) à 1000°C pendant 30 min, c) à 1150°C pendant 30 min, d) à 850°C pendant 90 min, e) à 1000°C pendant 90 min et f) à 1150°C pendant 90 min, g) à 850°C pendant 150 min, h) à 1000°C pendant 150 min et i) à 1150°C pendant 150 min

En revanche, plus la durée d'élaboration est grande, plus l'épaisseur du dépôt est importante et par conséquent, plus le dépôt formé autour des fibres est épais (**Figure III. 25**). Le rapport de la quantité de carbone par rapport à celle de silicium semble également augmenter avec la durée d'élaboration : le dépôt de SiC se fait aux premiers instants du phénomène puis un dépôt hétérogène constitué de phases SiC+C et de carbone libre se forme, et il est d'autant plus important que la durée du palier est grande. En d'autres termes, l'augmentation de la durée de caléfaction ne fait qu'augmenter les phases à base de carbone.

La température d'élaboration ayant également une influence sur la vitesse de croissance du dépôt, on a distingué les dépôts obtenus pour des températures d'élaboration inférieures à 1000°C de ceux élaborés à des températures supérieures à 1000°C (**Figure III. 24** et **Figure III. 25**).

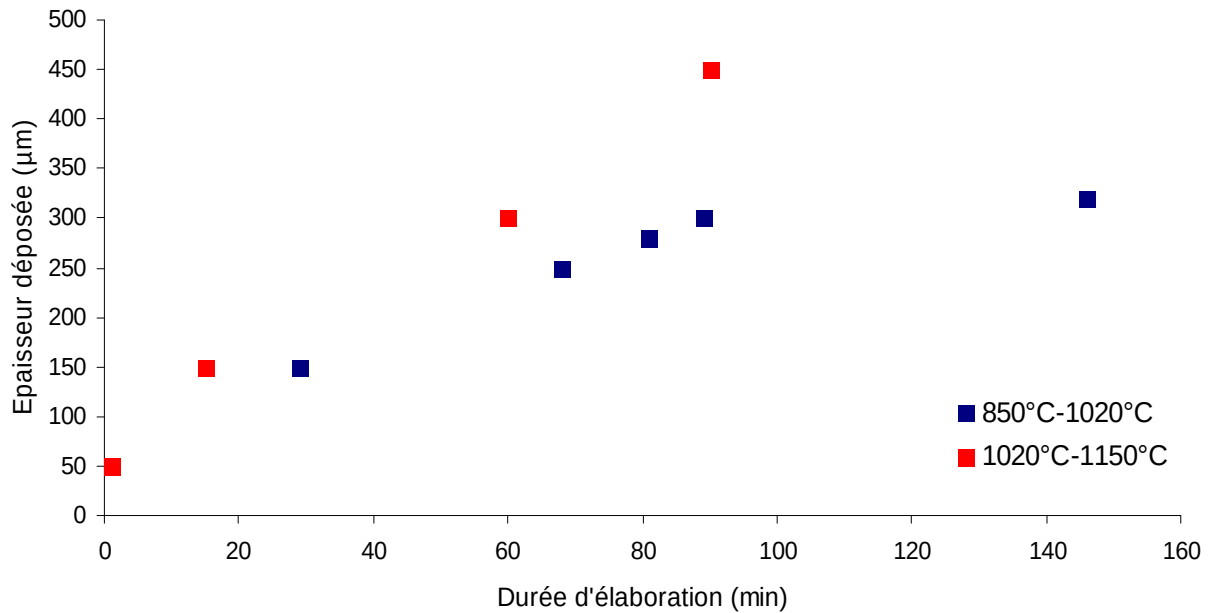


Figure III. 25 : Épaisseurs déposées sur les fibres de carbone en fonction de la durée d'élaboration pour les plages de températures testées

On a vu qu'au fur et à mesure que le dépôt se forme, des phases de plus en plus riches en carbone se déposent. Ceci peut être corrélé à la diminution des cinétiques de dépôt lorsque la durée du palier en température augmente (**Figure III. 26**). En effet, si on compare ces résultats avec ceux obtenus dans le Chapitre 2 (§ 2.3) sur l'élaboration de mini-composites C_r/C, on s'aperçoit que la cinétique du dépôt de carbone est plus lente que celle du SiC (ou du SiC+C).

De plus, la baisse de la température de surface entraînée par la formation d'un dépôt isolant autour du substrat pourrait être en partie responsable de la diminution de la vitesse de croissance du dépôt au cours de la caléfaction.

Il a été précédemment noté qu'en caléfaction, le précurseur n'alimente pas la réaction de dépôt en continu, contrairement à la CVD/CVI. Par conséquent, la maturation du précurseur liquide contenu dans le réacteur peut conduire à un épuisement de la réaction à l'origine du SiC. En effet, la **Figure III. 26** illustre la vitesse de croissance du dépôt en fonction de la durée d'élaboration pour les différentes plages de températures testées : la cinétique de dépôt décroît avec la durée d'élaboration. Ceci est d'autant plus visible lorsque les fibres de carbone sont utilisées en tant que substrats.

Par ailleurs, on a vu que la cinétique de dépôt est plus rapide dans les anfractuosités comblées en début de caléfaction, puis plus lente dans les zones convexes. L'évolution de la température de surface au cours de la caléfaction peut également entraîner une baisse de la croissance du dépôt.

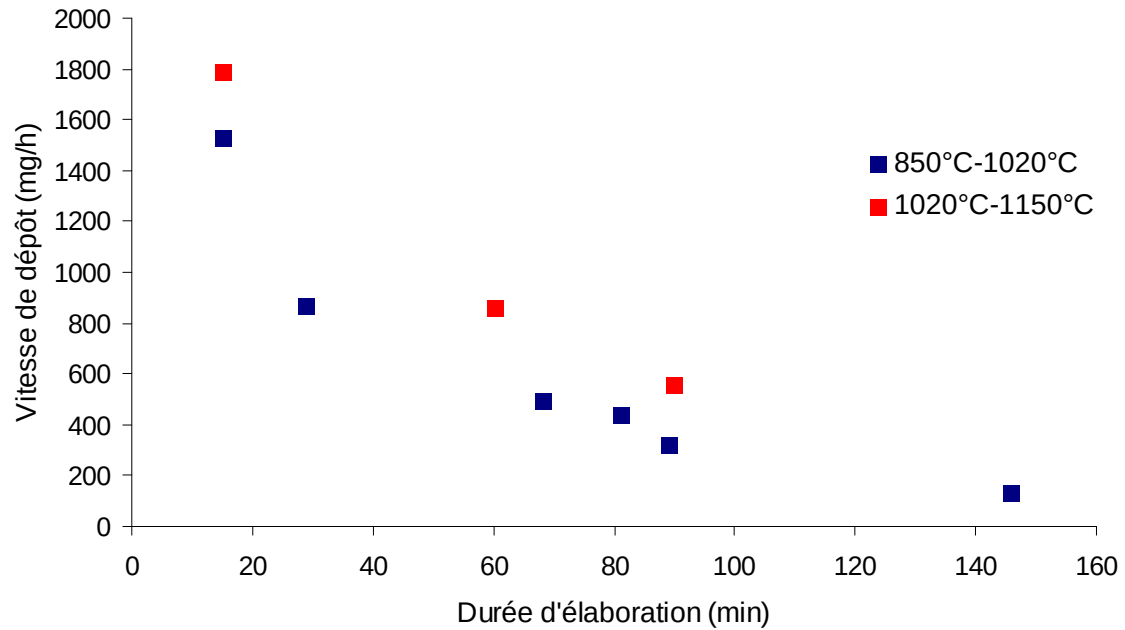


Figure III. 26 : Vitesses de croissance des dépôts (en mg/h) élaborés sur les fibres de carbone en fonction de la durée d'élaboration pour les différentes gammes de températures explorées (850°C-1020°C et 1020°C-1150°C)

En conclusion, pour toutes les températures étudiées, l'augmentation de la durée du palier n'apparaît pas favorable pour augmenter le dépôt de SiC.

2.3 Influence de la température d'élaboration sur le dépôt

2.3.1 Analyse qualitative

Dans ce paragraphe, l'effet de la température est mis en évidence par la comparaison de micrographies optiques des échantillons élaborés entre 880°C et 1160°C. Les **Figure III. 24** et **Figure III. 27** montrent clairement que pour une même durée d'élaboration, les dépôts réalisés aux plus hautes températures sont plus épais. De plus, les micrographies montrent également que plus le dépôt est épais, plus il comporte de zones sombres, enrichies en carbone. En d'autres termes, les dépôts épais, élaborés aux températures les plus élevées, contiennent plus de carbone dans le SiC que les dépôts formés à plus faible température. Ce résultat est en accord avec les calculs thermodynamiques qui prévoient une augmentation du rapport C/SiC avec la température d'élaboration (**Figure III. 5**). La température d'élaboration semble avoir une influence sur la cinétique de réaction mais également sur la microtexture des dépôts.

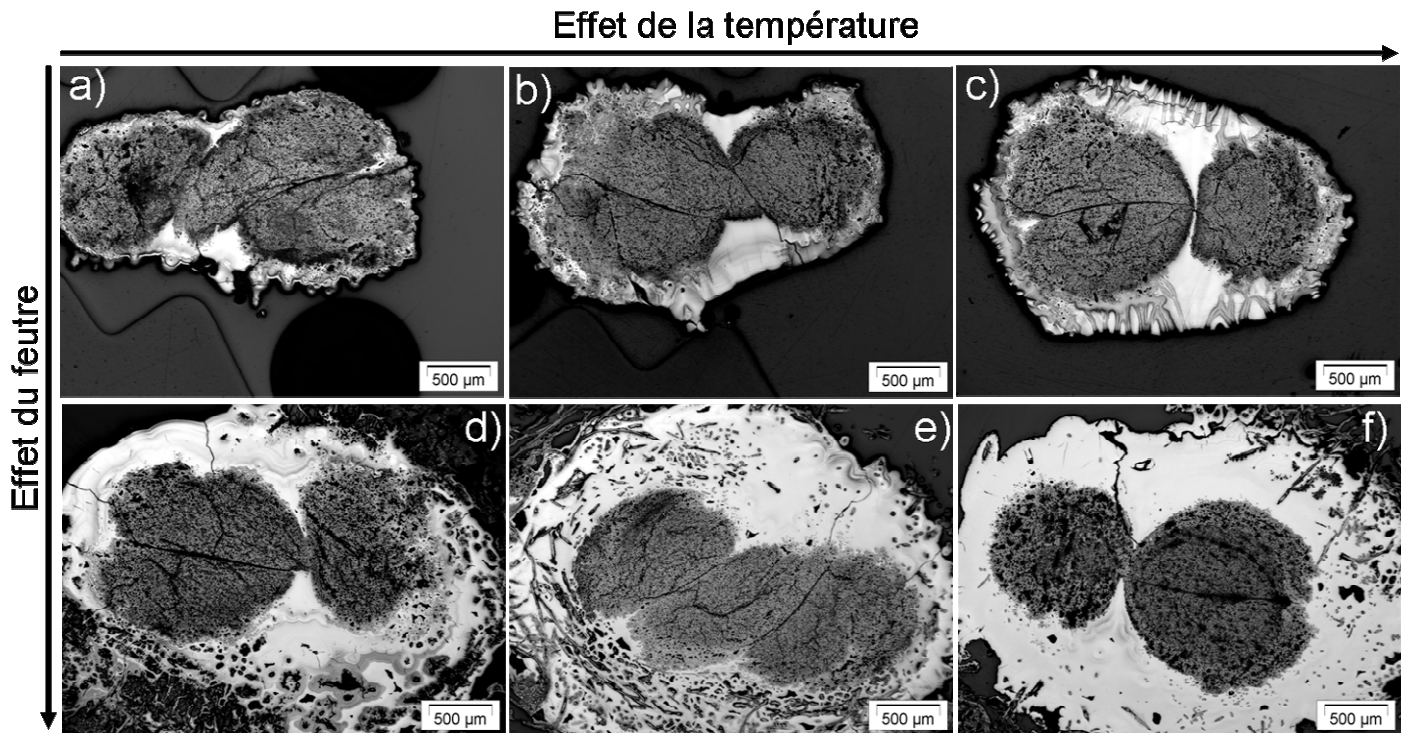


Figure III. 27 : Clichés MO des échantillons élaborés par caléfaction à partir de MTS pendant 90 min a) à 900°C sans feutre de carbone, b) à 1000°C sans feutre de carbone, c) à 1150°C sans feutre de carbone, d) à 900°C avec feutre de carbone, e) à 1000°C avec feutre de carbone, f) à 1150°C avec feutre de carbone

L'aspect très hétérogène du dépôt ne permet pas la quantification des phases carbonées par rapport à la phase de SiC pur. Pour homogénéiser le dépôt, on a vu qu'il est possible de réduire les gradients thermiques en utilisant une barrière thermique (cf. Chapitre 1 § 3.2.5). Des essais ont été entrepris en enveloppant les fibres de carbone dans un feutre de carbone jouant le rôle de barrière thermique. La **Figure III. 27** compare les micrographies des échantillons élaborés à partir de MTS, avec et sans feutre dans les mêmes conditions. Les porosités qui apparaissent en périphérie du dépôt sont en réalité le feutre de carbone dont la densification débute. Lorsqu'un feutre est présent autour des fibres de carbone, le dépôt formé est 2 à 3 fois plus épais qu'un dépôt sans feutre, aux mêmes conditions expérimentales. On vérifie ainsi le rôle du feutre de carbone qui homogénéise la température des fibres de carbone en les isolant du liquide environnant susceptible de diminuer leur température de surface. De plus, l'effet de confinement créé par le feutre peut être favorable à la croissance du dépôt, comme cela a été suggéré précédemment pour les concavités. On observe que les dépôts formés sont moins hétérogènes en composition, avec une quantité de carbone libre plus petite. Les dépôts tendent ainsi vers une composition dont le rapport C/SiC est plus faible qu'en absence de feutre. Ce résultat est en accord avec l'effet de confinement mis en évidence pour justifier la croissance rapide de dépôt de SiC pur. En revanche, un excès de carbone est quand même observé dans ces conditions.

2.3.2 Analyse quantitative

Afin d'évaluer de manière quantitative l'effet de la température sur les dépôts, la cinétique de réaction est étudiée dans le cas des fibres de carbone et des barreaux de graphite. Compte tenu des irrégularités d'épaisseur de dépôt dans le cas des fibres de carbone, les cinétiques de dépôt sont calculées en fonction de la prise de masse des échantillons rapportée au temps d'élaboration (durée du palier en température). La **Figure III. 28** présente les vitesses de dépôt obtenues en fonction des températures d'élaboration non recalculées alors que la **Figure III. 29** présente les vitesses de dépôt en fonction des températures recalculées pour les différentes durées d'élaboration testées (30 min, 90 min et 150 min). La corrélation entre la vitesse de croissance du dépôt et la température d'élaboration est clairement meilleure dans le cas des températures recalculées. Les calculs de température sont ainsi justifiés.

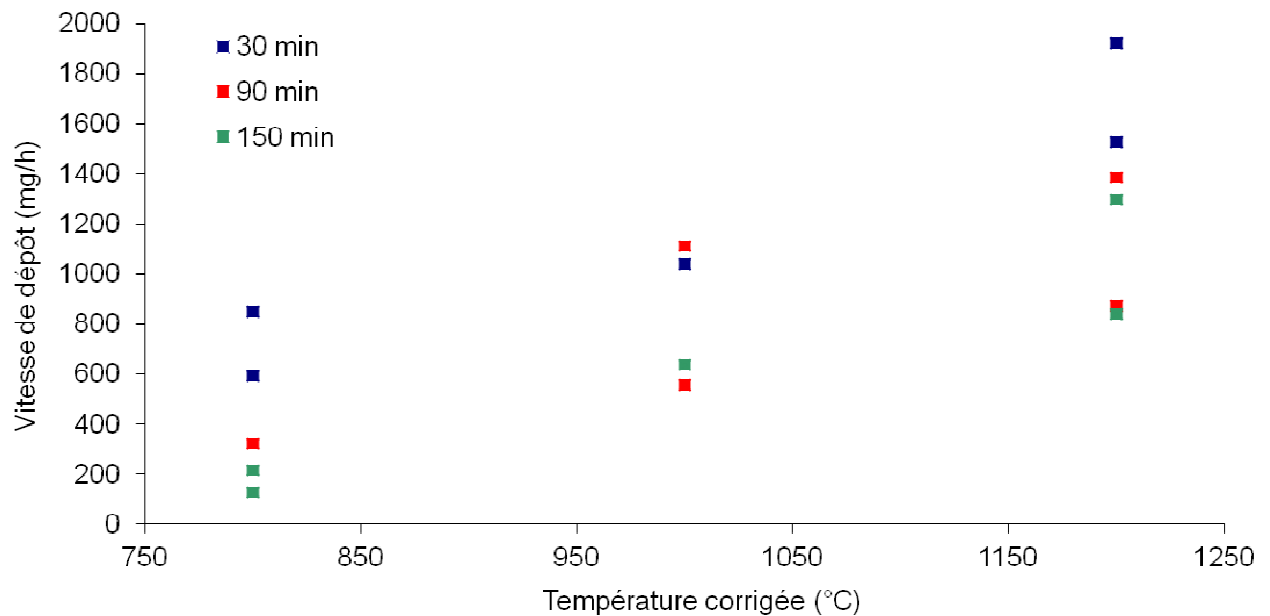


Figure III. 28 : Vitesses de croissance (en mg/h) des dépôts élaborés sur les fibres de carbone en fonction de la température d'élaboration non corrigée pour les différentes durées d'élaboration (30 min, 90 min, 150 min)

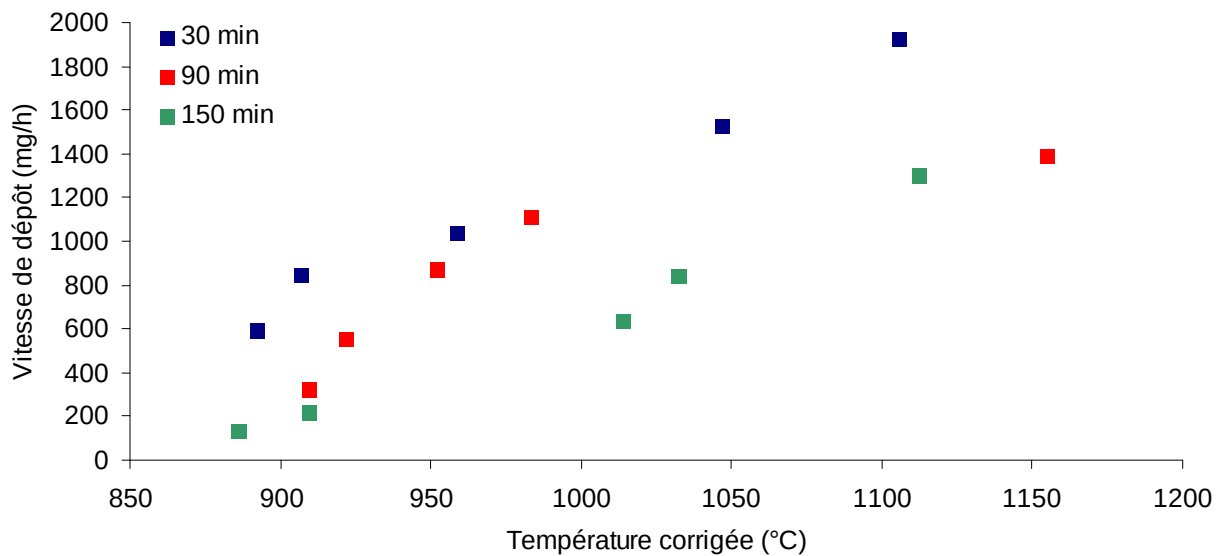


Figure III. 29 : Vitesses de croissance (en mg/h) des dépôts élaborés sur les fibres de carbone en fonction de la température d'élaboration corrigée pour les différentes durées d'élaboration (30 min, 90 min, 150 min)

La géométrie des barreaux n'étant pas uniforme sur leur longueur, les prises de masses des échantillons ne peuvent pas être comparées entre elles. Les cinétiques sont alors calculées en fonction de l'épaisseur de dépôt formé au milieu de chaque échantillon (**Figure III. 30**).

Les cinétiques de dépôt obtenues avec les fibres de carbone torsadées sont comparées à celles obtenues avec les barreaux de graphite. La **Figure III. 31** illustre quelques micrographies utilisées pour calculer les épaisseurs de dépôts élaborés sur les barreaux de graphite et les fibres de carbone torsadées. La **Figure III. 30** montre que l'épaisseur des dépôts augmente avec la température et que la cinétique de dépôt est similaire dans le cas des barreaux et des fibres torsadées.

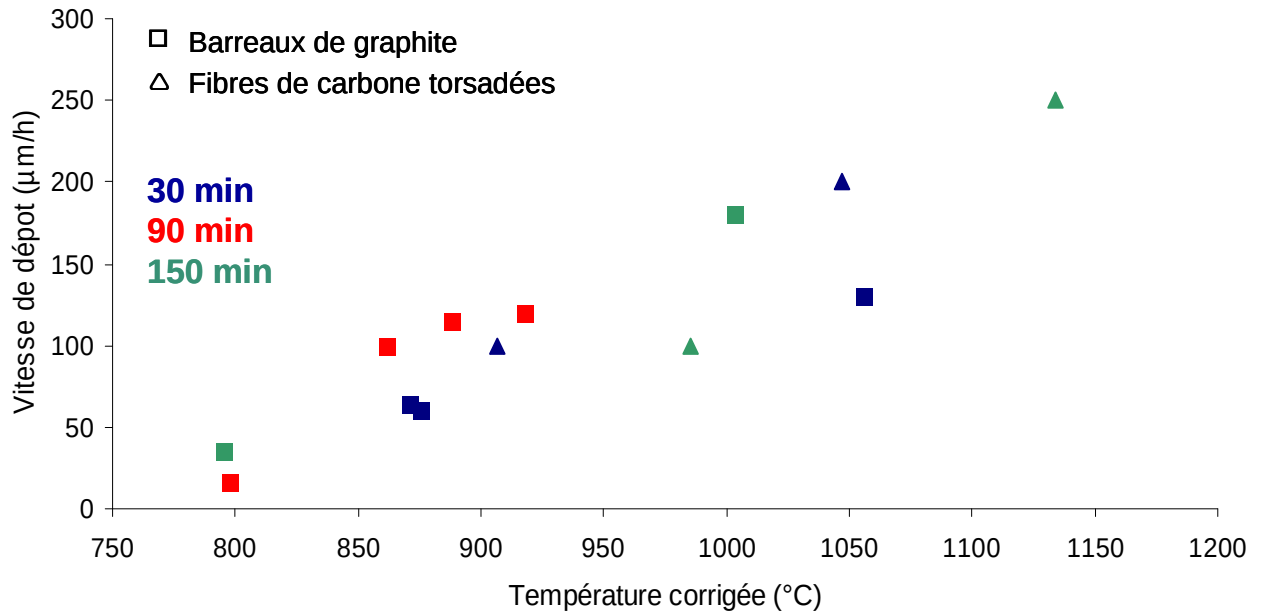


Figure III. 30 : Vitesses de croissance (en $\mu\text{m/h}$) des dépôts élaborés sur les barreaux de graphite et les fibres de carbone torsadées en fonction de la température pour les différentes durées d'élaboration

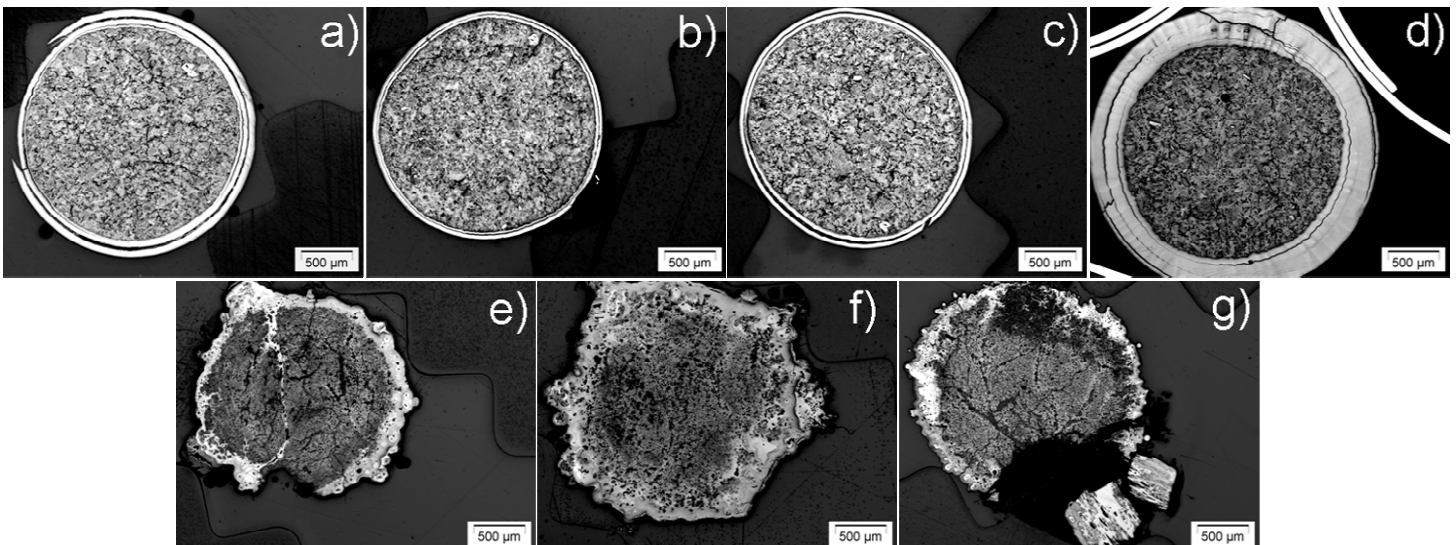


Figure III. 31 : Clichés MO des dépôts élaborés sur les barreaux de graphite a) à 915 $^{\circ}\text{C}$ pendant 90 min, b) à 870 $^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min, c) à 890 $^{\circ}\text{C}$ pendant 90 min, d) à 1000 $^{\circ}\text{C}$ pendant 150 min, et sur les fibres de carbone torsadées e) à 985 $^{\circ}\text{C}$ pendant 150 min, f) à 1130 $^{\circ}\text{C}$ pendant 150 min, g) à 1045 $^{\circ}\text{C}$ pendant 150 min

En comparant les micrographies des différents dépôts formés, on constate que les épaisseurs sont plus faibles et donc que la croissance du dépôt est plus lente lorsque les barreaux de graphite ou les fibres de carbone torsadées sont utilisés en tant que substrats. Leur géométrie cylindrique ne comporte pas de cavités dans lesquelles la croissance d'un dépôt de SiC homogène est rapide, comme il a été remarqué dans le cas des fibres de carbone tressées.

Quelle que soit la géométrie du substrat (fibres de carbone ou barreaux de graphite), la vitesse de croissance du dépôt augmente avec la température d'élaboration. Pour les deux graphes,

les points ont été placés en distinguant la durée d'élaboration appliquée pour chacun des essais, car elle a une influence sur la cinétique de dépôt comme il a été montré dans le paragraphe précédent.

2.4 Vers un mécanisme de dépôt

Ce paragraphe présente les différentes analyses réalisées sur la phase liquide restant dans le réacteur après l'élaboration d'un dépôt et sur la phase gazeuse en sortie de condenseur pendant l'élaboration, avec pour objectif de corréler ces analyses.

Aucune étude sur l'évolution du MTS en phase liquide au cours d'un dépôt de SiC n'est mentionnée dans la littérature. En revanche, de nombreux travaux de recherche concernent l'étude de la phase gazeuse en CVD/CVI. La corrélation entre les résultats expérimentaux et les données bibliographiques devraient permettre une meilleure compréhension du mécanisme de dépôt.

2.4.1 Analyse de la phase liquide

Le précurseur liquide (MTS) évolue au cours de la réaction. Il est limpide au début de la caléfaction et prend une couleur jaunâtre de plus en plus foncée au cours du dépôt pour une température de palier constante. A température élevée ($\sim 1100^{\circ}\text{C}$), la couleur du précurseur change plus rapidement qu'à 850°C . Cette variation de teinte traduit un changement de composition. Les phases liquides restant dans le réacteur après des dépôts à 850°C , 1000°C et 1100°C élaborés pendant 2h30 sont analysées par résonance magnétique nucléaire (RMN). Les spectres RMN du proton de la **Figure III. 32** montrent que la phase liquide récupérée après l'élaboration d'un dépôt est composée majoritairement de MTS mais contient aussi des espèces aliphatiques, aromatiques et éthyléniques. Les nombreux pics, d'intensité variable, témoignent de la grande complexité du mélange de produits formés. Les intégrations relatives des régions aliphatiques, éthyléniques et aromatiques sont respectivement de 2, 1,8 et 22,2, en fixant à 100 celle du MTS choisi comme référence. Cependant, ces intégrations ne permettent pas de déterminer les proportions molaires des différents groupements car le nombre de protons portés par chacun d'eux est inconnu.

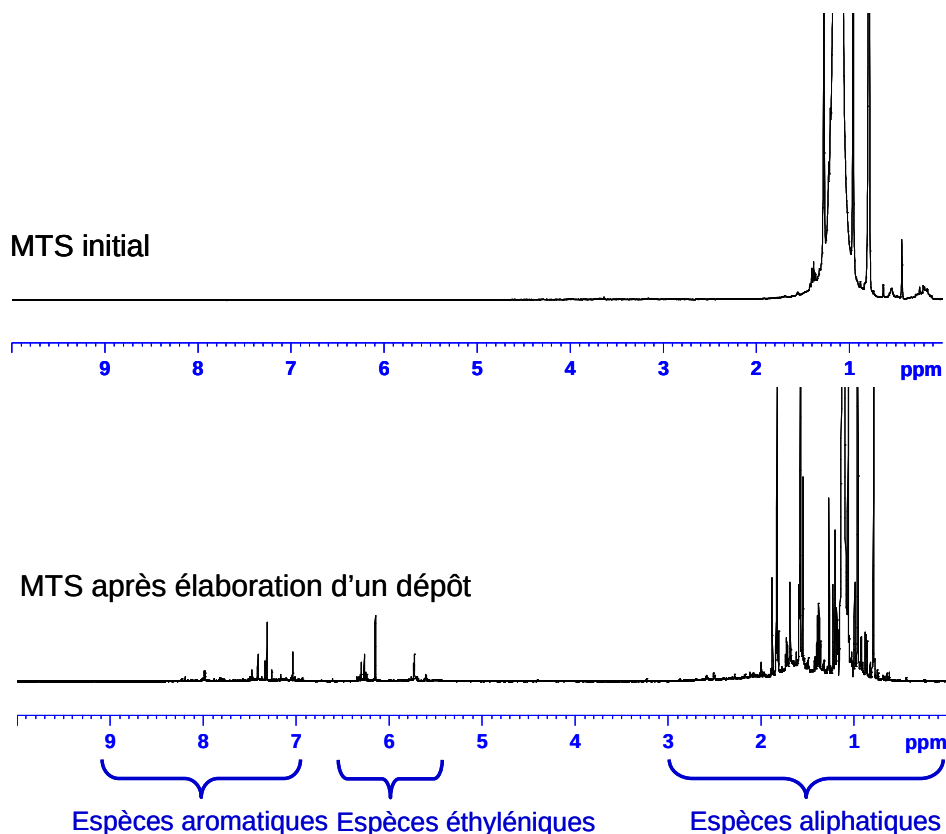


Figure III. 32 : Spectres RMN ^1H du MTS (CH_3SiCl_3) et du MTS restant après l'élaboration d'un dépôt par caléfaction à 1100°C pendant 150 min

Les hydrocarbures aromatiques détectés dans la phase liquide sont connus pour être des précurseurs de carbone [Lieberman et al., 1974], [Lieberman, 1975]. La comparaison entre les analyses RMN des différents prélèvements de phase liquide montre que, quelle que soit la température, le MTS évolue au cours du dépôt en une phase liquide enrichie en espèces aromatiques. De plus, cette évolution de la phase liquide est d'autant plus rapide que la température d'élaboration est élevée. L'enrichissement du précurseur en espèces aromatiques peut être une explication à l'apparition de carbone libre dans les dépôts.

Des analyses par spectrométrie de masse du liquide restant dans le réacteur après un dépôt sont effectuées pour affiner l'analyse de la composition. Ces mesures ont fourni une liste de plus de soixante dix espèces susceptibles d'être présentes dans le mélange. Le spectre RMN du silicium (^{29}Si), présenté sur la **Figure III. 33**, est alors confronté à la liste des molécules proposées à l'issue des analyses par spectrométrie de masse. Trois produits sont identifiés : le tétrachlorosilane (SiCl_4), le trichloropropenyle silane ($\text{C}_3\text{H}_5\text{SiCl}_3$) et le tétrachlorodisilacyclobutane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_4\text{Si}_2$).

La phase liquide restant dans le réacteur est également analysée par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) : le MTS et SiCl_4 sont les principales espèces détectées, les hydrocarbures polyaromatiques n'étant pas détectés par cette technique. Quelques contributions sont liées à la présence de groupements CH_2 mais ne peuvent être attribuées sans caractérisation supplémentaire.

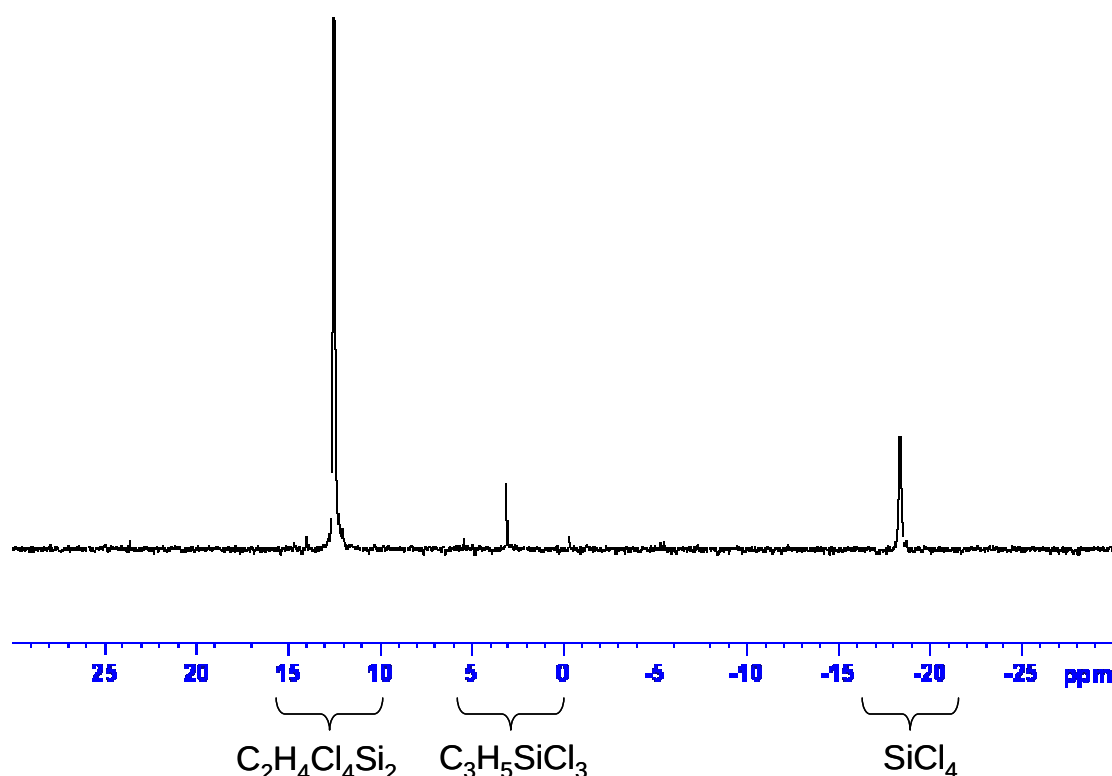


Figure III. 33 : Spectre RMN ^{29}Si du MTS restant après l'élaboration d'un dépôt par caléfaction à 1100°C pendant 150 min

Ces analyses ont montré que la phase liquide évolue au cours du dépôt. En fin de dépôt, la phase liquide est un mélange complexe de différentes espèces, essentiellement composé de MTS, de SiCl_4 et d'espèces aromatiques favorisant la formation de carbone dans le dépôt.

2.4.2 Analyse de la phase gazeuse

Des analyses de gaz par IRTF sont réalisées pour acquérir des informations sur le mécanisme de dépôt. Les espèces gazeuses détectées en sortie de condenseur sont identifiées dans la **Figure III. 34** et sont comparées à celles annoncées par les calculs thermodynamiques (**Tableau III. 5**). Les espèces gazeuses majoritaires attendues à l'équilibre thermodynamique sont détectées dans la phase gazeuse à l'exception de l' H_2 qui rappelons-le n'est pas détecté par cette technique. Le MTS est également présent dans la phase gazeuse car il est entraîné par les gaz produits et sa tension de vapeur. La caractérisation des gaz met en évidence la présence de deux hydrocarbures, non identifiés par les calculs thermodynamiques : l'acétylène (C_2H_2) et l'éthylène (C_2H_4). Le trichlorosilane (SiCl_3) n'est pas décelé par les mesures IRTF mais peut être présent dans le milieu réactionnel contenu dans le film de caléfaction. En effet, les mesures étant réalisées en sortie de condenseur, si cette espèce est condensée ou transformée, elle n'est pas détectée par les analyses.

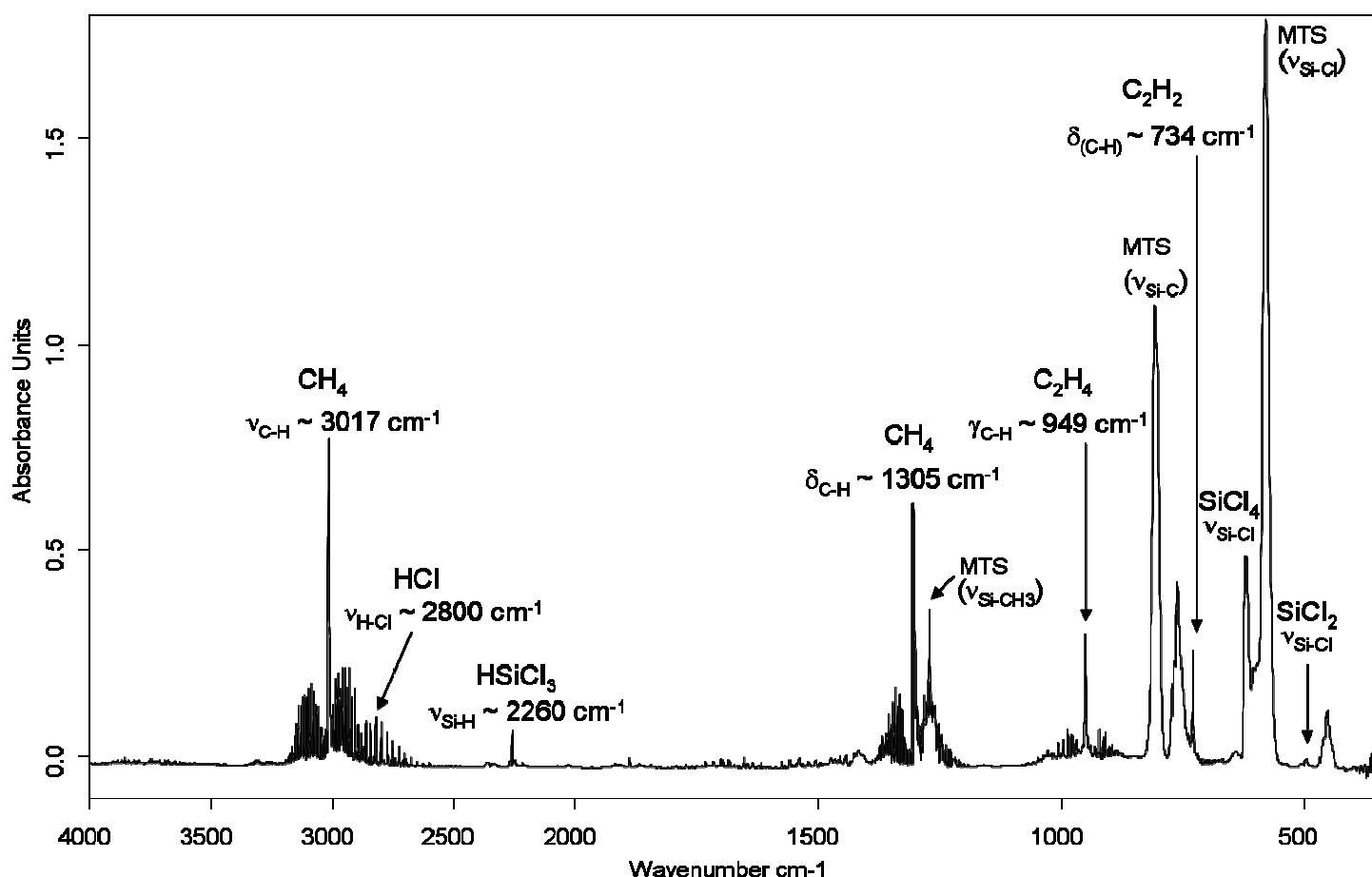


Figure III. 34 : Spectre IRTF des espèces gazeuses présentes en sortie de condenseur pendant l'élaboration d'un dépôt par caléfaction à partir de MTS à 1000°C

Espèces gazeuses	Espèces gazeuses identifiées par IRTF	Espèces gazeuses attendues à l'équilibre thermodynamique
HCl	Espèce majoritaire	Espèce majoritaire
CH ₄	Espèce majoritaire	Espèce majoritaire
SiCl ₄	Espèce majoritaire	Espèce majoritaire
MTS	Espèce majoritaire	/
H ₂	Non détectable par FTIR	Espèce majoritaire
C ₂ H ₂	Espèce minoritaire	/
C ₂ H ₄	Espèce minoritaire	/
HSiCl ₃	Espèce minoritaire	Espèce minoritaire
SiCl ₂	Espèce minoritaire	Espèce minoritaire
SiCl ₃	/	Espèce minoritaire

Tableau III. 5 : Espèces gazeuses attendues à l'équilibre thermodynamique lors de la thermolyse du MTS et identifiées par spectroscopie IRTF pendant la caléfaction

Des analyses de gaz ont été effectuées à différentes températures et différents temps d'élaboration. Les tableaux présentant les quantités relatives des espèces gazeuses détectées et analysées après les prélèvements figurent en Annexe 2.

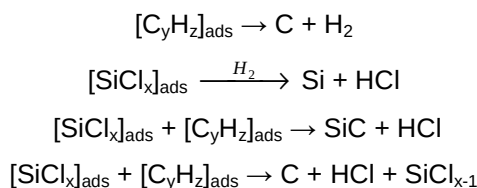
Les analyses de gaz réalisées après différentes durées d'élaboration montrent que la quantité de C₂H₄ est plus grande après 60 min de dépôt qu'après 150 min mais que celle de SiCl₄ est plus faible (3 à 4 fois moins) après 15 min qu'après 60 min ou 150 min de caléfaction. Les mesures effectuées à différentes températures de palier signalent que le rapport des concentrations

$[\text{SiCl}_4]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ est plus faible lors d'un dépôt réalisé à 850°C qu'à 1100°C. Par ailleurs, le HCl est détecté dans la phase gazeuse et sa quantité augmente avec le temps et la température d'élaboration.

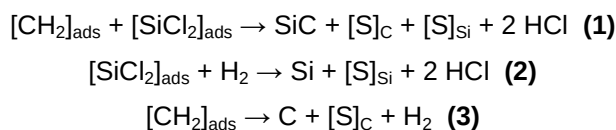
Les données de la littérature sont nécessaires pour interpréter ces résultats et mieux comprendre le mécanisme de dépôt du SiC à partir du MTS en caléfaction.

La décomposition du MTS se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, une réaction monomoléculaire coupe la liaison entre CH_3 et SiCl_3 . La maturation de ces espèces conduit à la formation de plusieurs composés. Les chlorures radicalaires (SiCl_2) et chlorosilanes (SiCl_4 , HSiCl_3) sont précurseurs de silicium dans le dépôt tandis que les radicaux hydrocarbonés (CH_3) et les hydrocarbures (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4) sont précurseurs de carbone [Kobayashi et al., 1975], [Loumagne et al. II, 1995]. Le rapport C/SiC ou Si/SiC est ainsi directement lié à la composition du milieu réactionnel. Par exemple, un excès d'hydrocarbure dans la phase gazeuse entraîne un excès de carbone dans le dépôt [Pedersen et al., 2007].

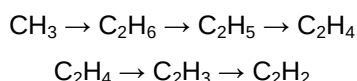
Les dépôts sont formés par réactions de surface. En effet, les espèces de type SiCl_x et C_yH_z sont adsorbées à la surface du substrat et sont à l'origine de la phase condensée, [Jonas et al., 1995], [Heinrich et al., 2000], [Lu et al., 2009]. Dans les réactions générales décrites ci-après, les espèces adsorbées sont notées $[\]_{\text{ads}}$.



Les principales espèces adsorbées entraînant la formation de SiC, de carbone et de silicium sont $[\text{CH}_2]_{\text{ads}}$ et $[\text{SiCl}_2]_{\text{ads}}$. Les mécanismes de formation sont les suivants (les sites vacants de carbone sont notés $[\text{S}]_{\text{C}}$ quant à ceux de silicium, ils sont notés $[\text{S}]_{\text{Si}}$) [Kostjuhin et al. I, 2001] :



On a vu que deux hydrocarbures ont été identifiés dans la phase gazeuse : C_2H_2 et C_2H_4 . Ces composés sont issus de la recombinaison de CH_3 en C_2H_6 qui subit ensuite une série de déshydrogénation [Chollon et al., 2012] :



Une augmentation de la concentration de C_2H_4 implique alors une augmentation de celle de C_2H_2 et donc d'espèces de type C_yH_z adsorbées. La réaction (3) est ainsi favorisée et conduit à la formation de carbone libre dans le dépôt [Papasouliotis et al., 1994], [Kostjuhin et al. I, 2001], [Chollon et al., 2012]. Dans notre étude, la présence de C_2H_2 et de C_2H_4 dans la phase gazeuse peut

expliquer l'excès de carbone observé. Ces deux hydrocarbures sont également détectés lors de l'élaboration de SiC par CVD à partir de MTS lorsque ce dernier est utilisé seul, sans ajout d'hydrogène. La phase condensée formée dans ce cas est bien composée de SiC et de carbone. [Placide, 2007], [Chollon et al., 2012].

Par ailleurs, la formation de HCl a une influence sur la croissance du dépôt [Papasouliotis et al., 1998]. Le HCl, espèce majoritaire de la phase gazeuse, subit une adsorption dissociative et des liaisons fortes Si-Cl se forment à la surface du dépôt. La présence de chlore est confirmée dans nos résultats (Figure III. 35). D'après [Loumagne et al. II, 1995] et [Papasouliotis et al., 1998] les liaisons Si-Cl causent le blocage des sites actifs qui conduit à l'inhibition de la croissance de silicium. [Kostjuhin et al. II, 2001] ont mis en évidence cet effet lors d'une étude concernant l'effet de HCl sur la formation de SiC par CVD à partir du système {MTS/C₂H₄/H₂}. Ils ont montré qu'une forte concentration de HCl dans la phase gazeuse déplace l'équilibre des réactions (1) et (2) notées précédemment. Ainsi, une forte concentration de HCl inhibe la formation de silicium et de SiC dans la phase condensée, et n'affecte pas celle du carbone (réaction (3)). Dans notre étude, les analyses IRTF montrent une quantité plus importante de HCl formé à 1100°C qu'à 860°C. C'est alors une justification supplémentaire à l'apparition d'un excès de carbone aux températures d'élaboration plus élevées.

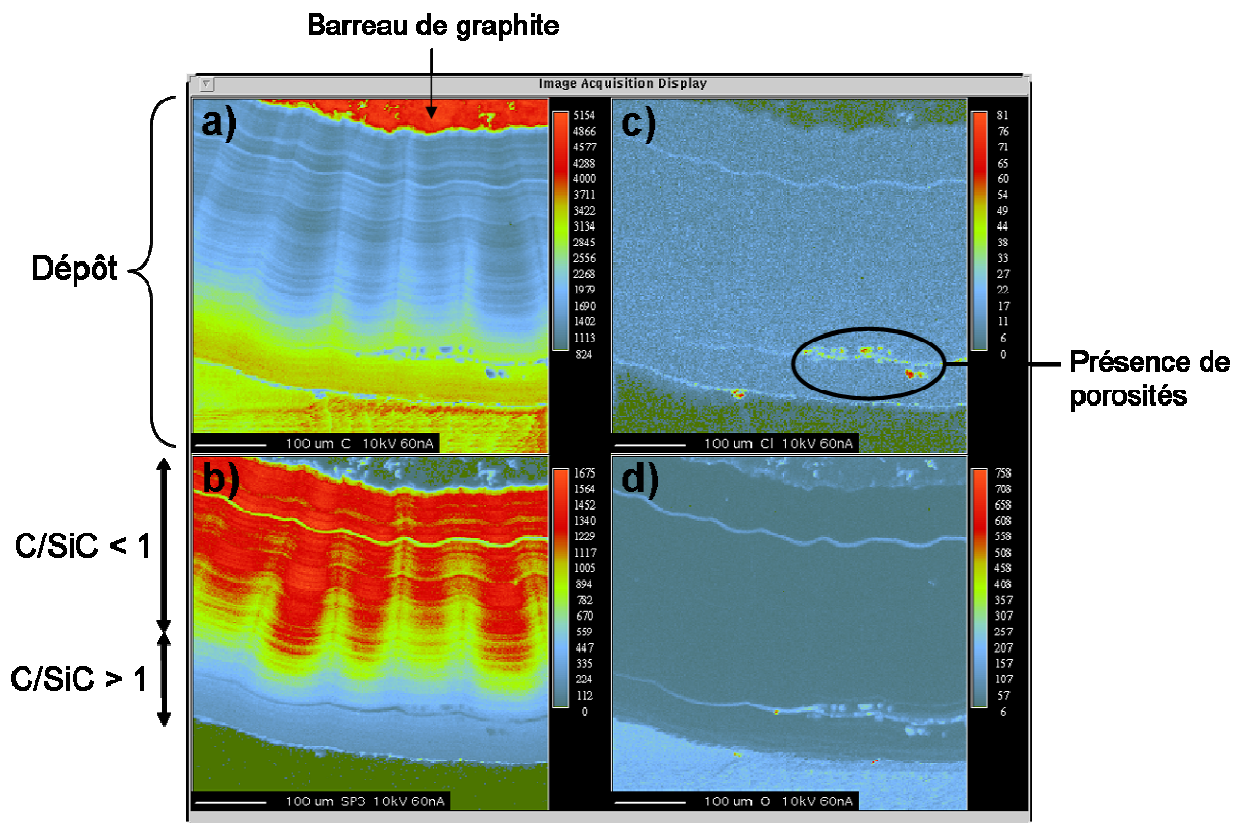


Figure III. 35 : Cartographies en microsonde de Castaing d'un dépôt élaboré par caléfaction sur un barreau de graphite à 1000°C pendant 1h30 a) cartographie du carbone, b) cartographie du silicium, c) cartographie du chlore, d) cartographie de l'oxygène

En conclusion, on note que la diminution de la quantité de C₂H₄ observée au cours du dépôt est liée à sa consommation pour former du carbone en accord avec la réaction (3) et que le SiCl₄ dont

la quantité augmente au cours du dépôt, participe, par le biais d'intermédiaires de réaction, à la formation de carbure de silicium et à celle de silicium au début de la caléfaction grâce aux réactions (1) et (2), respectivement. On rappelle également que le dépôt formé autour des fibres de carbone au début de la croissance est du SiC pur sans excès de carbone (Figure III. 36).

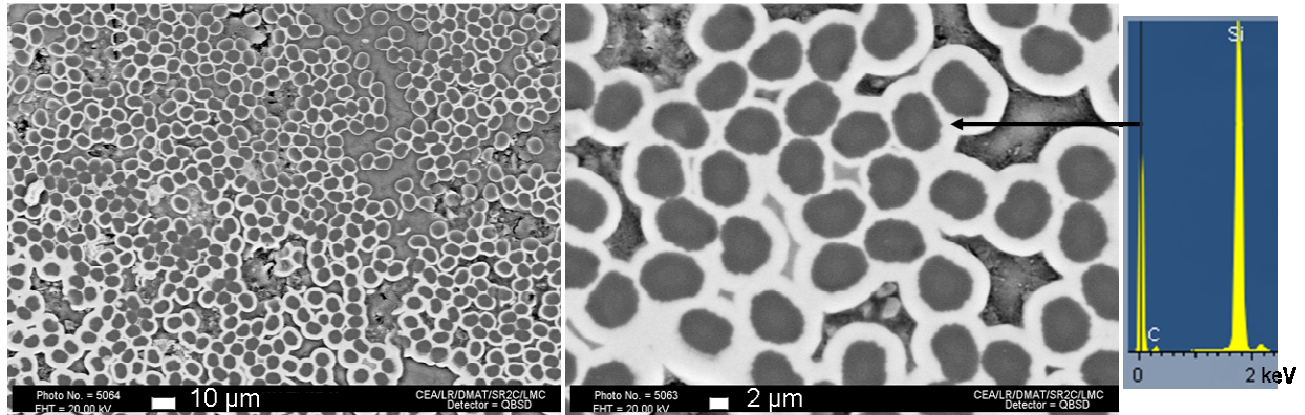


Figure III. 36 : Clichés MEB des fibres de carbone densifiées par caléfaction à partir de MTS à 1000°C pendant 1h30

Il est clair que le dépôt, composé de SiC pur aux premiers instants du processus de caléfaction, évolue avec le temps vers une composition de plus en plus riche en carbone. L'augmentation de la température d'élaboration entraîne également une augmentation du rapport $[\text{SiCl}_4]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ dans la phase gazeuse : plus le palier en température est élevé, moins SiCl_4 participe à la formation de silicium et plus C_2H_4 participe à celle de carbone. Ceci est en accord avec les caractérisations de la phase condensée qui ont montré que plus la température d'élaboration est élevée, plus les dépôts contiennent du carbone. Ainsi quelles que soient la température et la durée du palier, la formation de carbone libre dans le dépôt de SiC paraît inévitable.

En CVD du SiC, la présence de H_2 en tant que gaz vecteur de MTS est profitable à la réduction des chlorosilanes et donc à la formation de silicium. Elle facilite aussi la formation de CH_4 , espèce stable, ne participant pas à la formation de carbone. En caléfaction, l'emploi de H_2 est impossible. L'excès de carbone est inéluctable lorsque le MTS est employé seul en tant que précurseur.

2.5 Bilan

L'influence de la température et de la durée d'élaboration a été étudiée. Plus la température d'élaboration est élevée, plus la cinétique de dépôt est grande mais plus la quantité de carbone par rapport au SiC augmente. En enroulant les fibres de carbone dans un feutre, l'effet de confinement créé par la barrière thermique augmente la cinétique de croissance du dépôt, diminue notablement la formation de carbone mais ne permet pas de l'éliminer totalement.

La vitesse de croissance du dépôt diminue au cours du dépôt quelle que soit la température de palier fixée. Des évolutions de la phase liquide et de la phase gazeuse au cours du temps et en

fonction de la température ont été observées. L'ensemble des analyses permettent de proposer quelques explications concernant l'origine de l'excès du carbone :

- Le MTS évolue au cours de la caléfaction vers un mélange liquide complexe contenant entre autres des composés aromatiques, précurseurs de carbone.
- Les analyses de la phase gazeuse ont montré une diminution de la concentration en hydrocarbures au cours de la caléfaction, associée à une augmentation de la concentration en chlorosilanes. Il en résulte la croissance d'un dépôt de plus en plus appauvri en SiC et enrichi en carbone, conformément aux mécanismes réactionnels de la littérature.
- L'acide chlorhydrique, inhibiteur de silicium et de SiC est formé au cours du dépôt.

3. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer du SiC par caléfaction. Mais les dépôts formés à partir de MTS seul contiennent du SiC et du carbone, comme prédit par les calculs thermodynamiques. La géométrie de surface du substrat a une influence sur la répartition du SiC dans le dépôt. En effet, dans les zones concaves, la croissance rapide d'un dépôt de SiC pur est mise en évidence tandis qu'un dépôt de SiC et de carbone est formé plus lentement sur les surfaces convexes. Deux cinétiques de dépôt se distinguent : le SiC déposé dans les cavités de surface se forme 1,5 à 2 fois plus rapidement que le dépôt de SiC et de carbone qui croît dans les zones convexes.

La température et la durée d'élaboration influencent la cinétique de dépôt. Plus la température est élevée, plus le dépôt se forme rapidement mais plus la quantité de carbone par rapport à celle de SiC augmente. De même, plus la durée d'élaboration est grande, plus le dépôt contient de carbone mais sa vitesse de croissance diminue. Les analyses de la phase liquide restant dans le réacteur en fin de caléfaction ont montré que le MTS évolue au cours de la caléfaction et s'enrichit en espèces aromatiques précurseurs de carbone. De plus, les analyses de la phase gazeuse produite à plusieurs températures ont montré que celle-ci s'appauvrit en espèces précurseur de carbone et s'enrichit en espèces précurseur de silicium lorsque la température d'élaboration augmente. La diminution des espèces gazeuses carbonées témoigne de leur participation à la formation du dépôt enrichi en carbone. Enfin, la production de HCl est observée pendant le dépôt. Les caractérisations des gaz produits à différents temps de la caléfaction ont montré que la quantité de HCl augmente avec la durée d'élaboration. De nombreuses études figurant dans la littérature ont montré que HCl a un effet inhibiteur sur la croissance de silicium mais n'a aucun effet sur celle de carbone. Ce résultat est confirmé en caléfaction. Plus la durée d'élaboration est grande, plus la quantité de HCl produite augmente et plus la croissance du dépôt de SiC est ralentie au profit de celle de carbone.

La formation de carbone dans le dépôt élaboré à partir de MTS seul ne peut pas être évitée. Plusieurs solutions sont alors proposées et exposées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4

Optimisation du dépôt de carbure de silicium par caléfaction

SOMMAIRE DU CHAPITRE 4

1. DILUTION DU MTS.....	139
1.1 CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES.....	140
1.2 GRILLE EXPERIMENTALE	142
1.3 MICROTEXTURES DES DEPOTS ELABORES A PARTIR DE MTS DILUE.....	142
1.4 CONCLUSION	145
2. AJOUT D'UN PRECURSEUR DE SILICIUM	145
2.1 CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES.....	145
2.2 CONDITIONS OPERATOIRES	147
2.3 CARACTERISATIONS DES DEPOTS ELABORES A PARTIR DE {MTS+HSiCl ₃ }.....	148
2.4 CONCLUSION	151
3. UTILISATION DE PRECURSEURS NON CHLORES	152
3.1 ELABORATION DE SIC A PARTIR DE CVD 4000	152
3.1.1 <i>Etude thermodynamique</i>	152
3.1.2 <i>Etude expérimentale</i>	154
3.1.3 <i>Etude cinétique</i>	164
3.1.4 <i>Conclusion</i>	170
3.2 ELABORATION DE SIC A PARTIR DE HMDS.....	170
3.2.1 <i>Etude thermodynamique</i>	170
3.2.2 <i>Etude expérimentale</i>	173
3.2.3 <i>Etude cinétique</i>	177
3.2.4 <i>Conclusion</i>	178
3.3 BILAN	178
4. CONCLUSION	178

CHAPITRE 4 : OPTIMISATION DU DEPOT DE CARBURE DE SILICIUM PAR CALEFACTION

La formation de carbone libre dans les dépôts de SiC élaborés par caléfaction à partir de MTS seul semble inévitable. Trois solutions sont proposées dans ce chapitre pour éliminer l'excès de carbone.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le MTS évolue au cours de la caléfaction et se charge en espèces aromatiques, précurseurs de carbone. La première solution envisagée est alors la dilution du MTS dans un solvant inerte à la réaction de dépôt pour ralentir le vieillissement du MTS et limiter la présence de précurseurs gazeux favorables à la formation de carbone.

Les analyses de la phase gazeuse au cours de la caléfaction ont montré un appauvrissement d'espèces carbonées, ce qui témoigne de leur participation à la formation de carbone dans la phase condensée. La solution proposée pour pallier ce phénomène est d'ajouter un précurseur de silicium non carboné au MTS et ainsi augmenter la concentration d'espèces chlorosilanes favorables au dépôt de SiC.

Enfin, la présence de chlore dans le MTS conduit à la formation de HCl au cours de la caléfaction. Or le HCl est connu pour avoir un effet inhibiteur sur la croissance du dépôt de SiC. Ainsi, la troisième solution proposée est l'élaboration de SiC à partir de précurseurs non chlorés. De plus, cette dernière solution permet de s'affranchir de la formation de fumées toxiques et corrosives.

Une étude thermodynamique est réalisée pour les trois voies suggérées qui font ensuite l'objet d'une étude expérimentale au cours de laquelle plusieurs conditions sont testées. La phase condensée et la phase gazeuse sont analysées et l'interprétation des résultats permet de qualifier la potentialité de chacune des voies explorées.

1. DILUTION DU MTS

Les études précédentes ont mis en évidence le rôle négatif du vieillissement du MTS en phase liquide qui conduit à privilégier la formation de dépôt de carbone. Afin de ralentir les effets du vieillissement du MTS et privilégier la maturation de la phase gazeuse, une solution consistant à diluer le MTS est proposée. Le solvant doit être un composé inerte vis-à-vis de la réaction de décomposition du MTS et il doit être miscible avec le MTS. Les différentes analyses réalisées orientent le choix vers le tétrachlorure de silicium (SiCl_4), espèce chimique qui a été détectée dans la phase liquide, mais également dans la phase gazeuse produite au cours de la caléfaction à partir de MTS. Ce composé est formé à partir des espèces radicalaires issues de la décomposition du MTS en CH_3 et SiCl_3 [Papasouliotis et al., 1994]. Cette espèce est stable, elle a une faible réactivité avec le substrat et elle ne participe pas directement à la formation de silicium dans la phase condensée. Le composé SiCl_4

est disponible dans le commerce et se présente à l'état liquide à température ambiante. Sa température d'ébullition, égale à 57,6°C, est proche de celle du MTS, égale à 66°C. Ce composé semble convenir en tant que diluant.

Dans un premier temps, l'effet de la dilution du MTS dans le SiCl_4 sur la nature des phases formées est regardé d'un point de vue thermodynamique. Dans un second temps, des essais à différents taux de dilution sont présentés et commentés.

1.1 Considérations thermodynamiques

La stabilité en température du SiCl_4 est évaluée jusqu'à 1700°C par calculs à partir du logiciel Gemini. D'un point de vue thermodynamique, aucune phase condensée ne se forme et le principal gaz produit est SiCl_4 jusqu'à 1000°C, SiCl_3 apparaît en faible quantité dans la phase gazeuse au-delà de cette température. La présence de SiCl_3 , précurseur de silicium, suggère la formation de silicium bien qu'aucune phase solide n'apparaisse à l'équilibre thermodynamique.

L'évolution en température d'un mélange {MTS+ SiCl_4 } est calculée pour quatre taux de dilution :

- 2 moles de MTS
- 1,5 mole de MTS et 0,5 mole SiCl_4
- 1 mole de MTS et 1 mole SiCl_4
- 0,5 mole de MTS et 1,5 mole SiCl_4

L'évolution de la phase condensée en température prédite par la thermodynamique est présentée sur la **Figure IV. 1**. Elle indique que plus le MTS est dilué dans SiCl_4 , plus la quantité de matière déposée est faible. En revanche, l'évolution du SiC et du carbone dans la phase condensée est la même pour tous les cas étudiés jusqu'à 1200°C (**Figure IV. 2**). Au-delà de cette température, plus le MTS est dilué dans SiCl_4 , plus la quantité de carbone libre présent dans le SiC augmente.

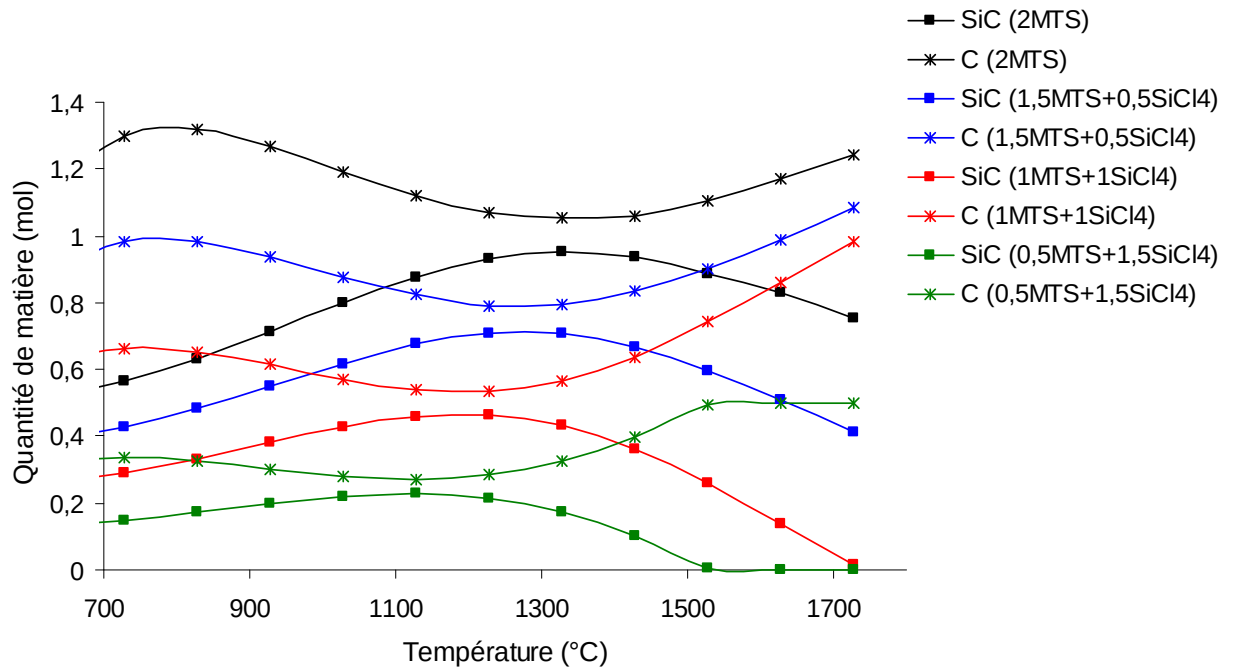


Figure IV. 1 : Evolution de la phase condensée en fonction de la température lors de la thermolyse du MTS mélangé à SiCl_4 à différents taux de dilution

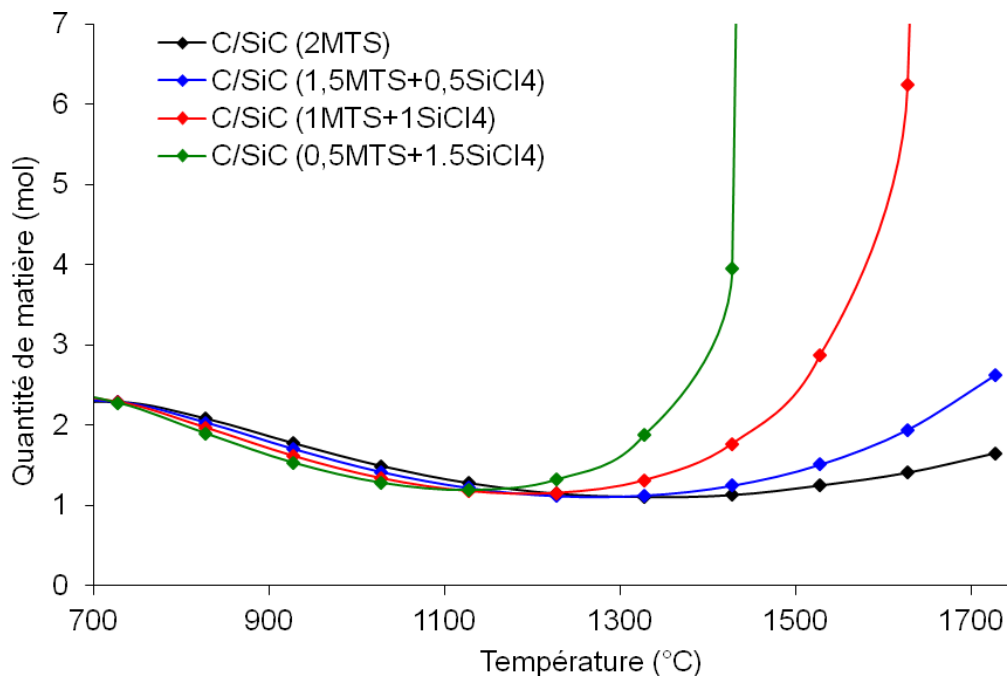


Figure IV. 2 : Evolution du rapport molaire C/SiC dans la phase condensée en fonction de la température lors de la thermolyse du MTS mélangé à SiCl_4 à différents taux de dilution

Les calculs montrent que le SiCl_4 n'influence pas thermodynamiquement la composition du dépôt formé au moins jusqu'à 1200°C . Ce composé peut donc être choisi comme un diluant permettant de limiter l'impact du vieillissement du MTS en limitant proportionnellement la quantité d'espèces aromatiques formées.

1.2 Grille expérimentale

Des mélanges à différents taux de dilution sont préparés pour être utilisés en tant que précurseur. Les masses de MTS et SiCl_4 pesées et introduites dans le réacteur pour obtenir les différents rapports molaires figurent dans le **Tableau IV. 1**. Les mélanges effectués sont homogènes, ce qui confirme que les deux composés, MTS et SiCl_4 , sont miscibles.

Quantités molaires de MTS et SiCl_4	Rapports molaires (MTS/ SiCl_4)	Masse de MTS introduite dans le mélange	Masse de SiCl_4 introduite dans le mélange
1,5 mole MTS + 0,5 mole SiCl_4	3	232 g	88 g
1 mole MTS + 1 mole SiCl_4	1	150 g	170 g
0,5 mole MTS + 1,5 mole SiCl_4	1/3	73 g	247 g

Tableau IV. 1 : Masses de MTS et de SiCl_4 pesées pour obtenir les différents taux de dilution fixés

Un essai de caléfaction est tout d'abord réalisé à partir de SiCl_4 seul pendant 90 min à 1100°C. Les essais à partir des mélanges sont ensuite réalisés à 900°C et à 1100°C pendant 150 min. Notons que les températures précisées ici et dans la suite de ce chapitre sont les températures recalculées.

1.3 Microtextures des dépôts élaborés à partir de MTS dilué

Conformément aux prédictions thermodynamiques et à la littérature [Fujimura et al., 2001], l'emploi de SiCl_4 seul en tant que précurseur à 1100°C, ne conduit pas à la formation d'un dépôt. En revanche, la CVD du SiCl_4 sous H_2 conduit au dépôt de silicium avec une vitesse de croissance dépendant du rapport SiCl_4/H_2 [Yoon et al., 2003]. Ce ne sont pas les conditions testées en caléfaction.

Concernant les mélanges de MTS et SiCl_4 , les dépôts élaborés à 1100°C présentent un large excès de carbone quel que soit le taux de dilution du MTS. Seules les zones proches des fibres contiennent du SiC (**Figure IV. 3** et **Figure IV. 4**). Ces résultats sont en accord avec la thermodynamique. Notons que des traces de chlore sont détectées dans le dépôt. Les vitesses de croissance des dépôts élaborés dans les mêmes conditions expérimentales (900°C ou 1100°C, 150 min) à partir de MTS seul et de MTS dilué sont présentées dans le **Tableau IV. 2** : plus le taux de dilution du MTS dans SiCl_4 est grand, plus la vitesse de croissance du dépôt diminue. Ceci est en accord avec la diminution de la concentration en espèces aromatiques dans la phase liquide, directement liée à la proportion de MTS dans le mélange précurseur. On rappelle que les espèces aromatiques sont des précurseurs du carbone. Ainsi, diminuer leur concentration conduit bien à limiter le dépôt de carbone mais sans favoriser le dépôt de SiC, comme espéré.

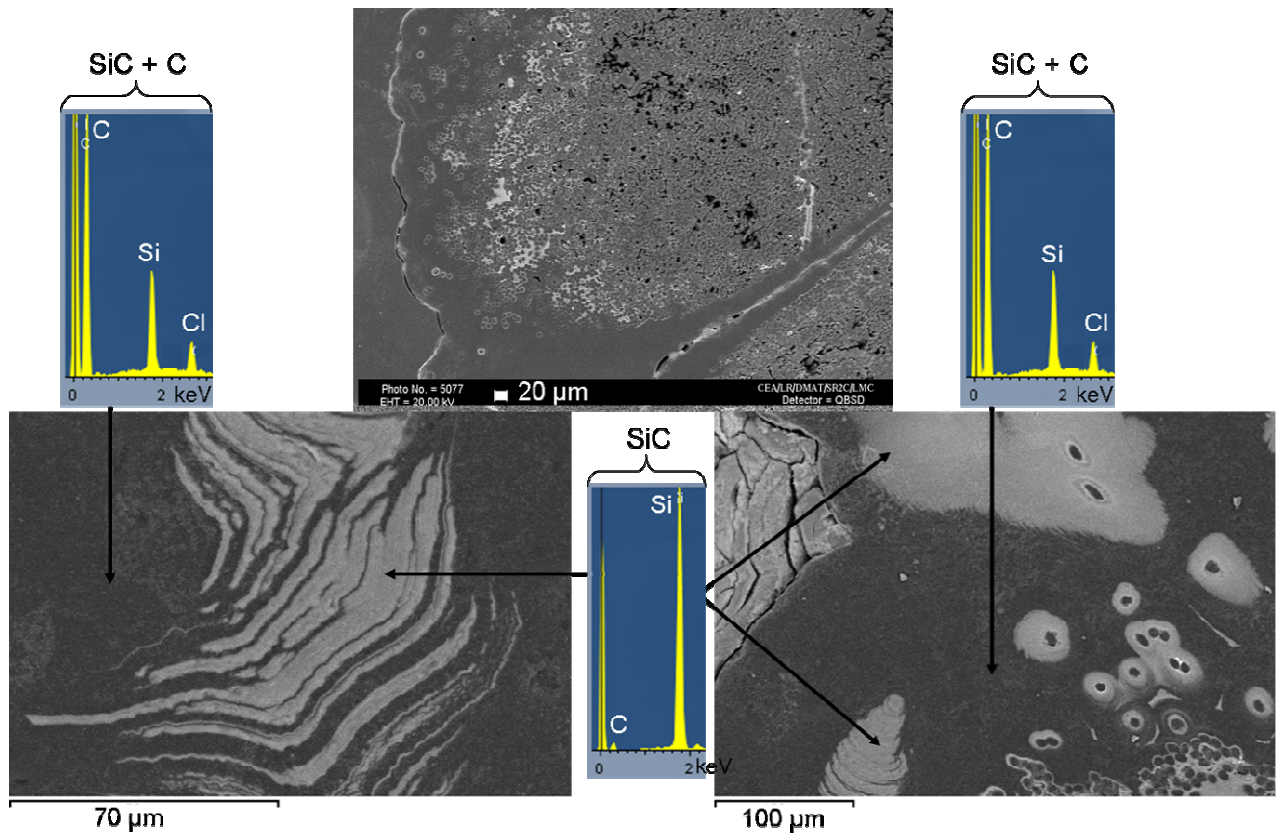


Figure IV. 3 : Clichés MEB et analyses EDS des dépôts élaborés à partir d'un mélange d'une mole MTS et d'une mole SiCl_4 à 1100°C pendant 150 min

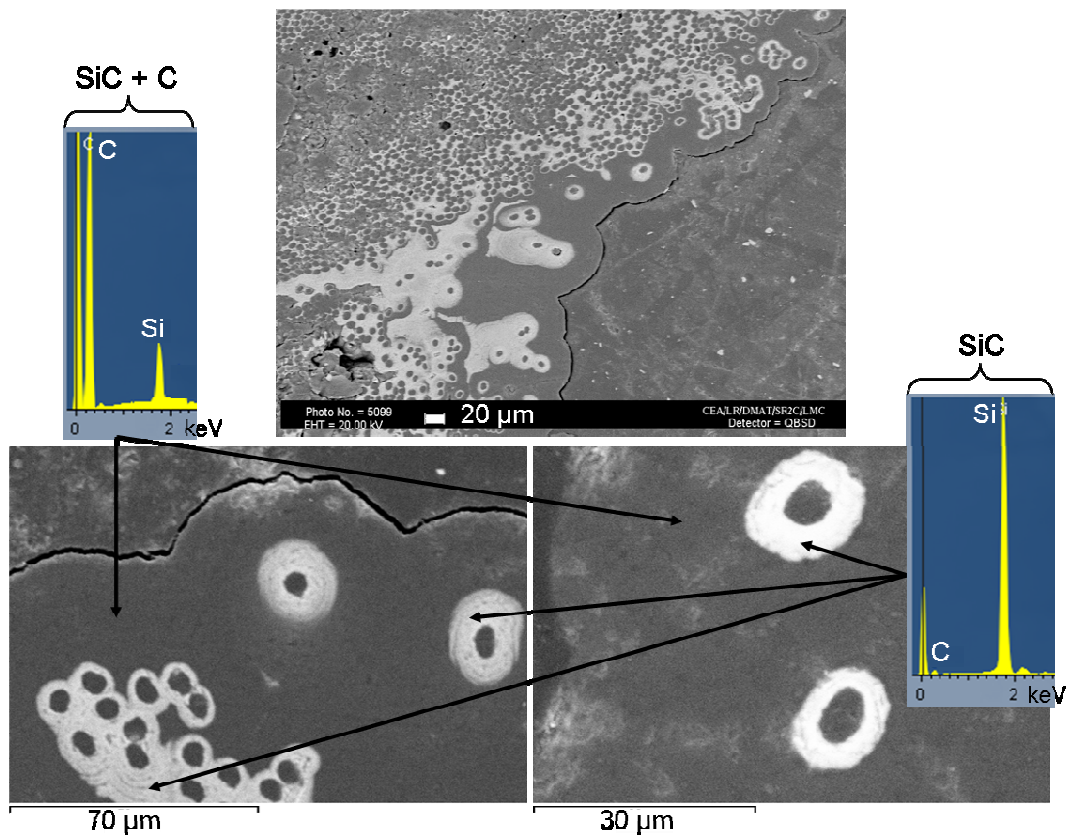


Figure IV. 4 : Clichés MEB et analyses EDS des dépôts élaborés à partir d'un mélange de 0,5 mole de MTS et de 1,5 mole de SiCl_4 à 900°C pendant 150 min

Quantités molaires de MTS et SiCl_4	Vitesse de croissance du dépôt à 1100°C	Vitesse de croissance du dépôt à 900°C
MTS seul	850 mg/h	300 mg/h
1,5 mole MTS + 0,5 mole SiCl_4	235 mg/h	170 mg/h
1 mole MTS + 1 mole SiCl_4	215 mg/h	80 mg/h
0,5 mole MTS + 1,5 mole SiCl_4	200 mg/h	70 mg/h

Tableau IV. 2 : Prise de masse des échantillons lors de dépôts réalisés à partir de MTS seul et de mélanges {MTS+ SiCl_4 } à 1100°C pendant 2h30

La **Figure IV. 5** illustre l'influence de la température et du taux de dilution sur la cinétique de dépôt : plus la température d'élaboration est élevée, plus la cinétique de dépôt est rapide, et ce même dans le cas où le MTS est dilué. Et la dilution du MTS ralentit la cinétique de dépôt.

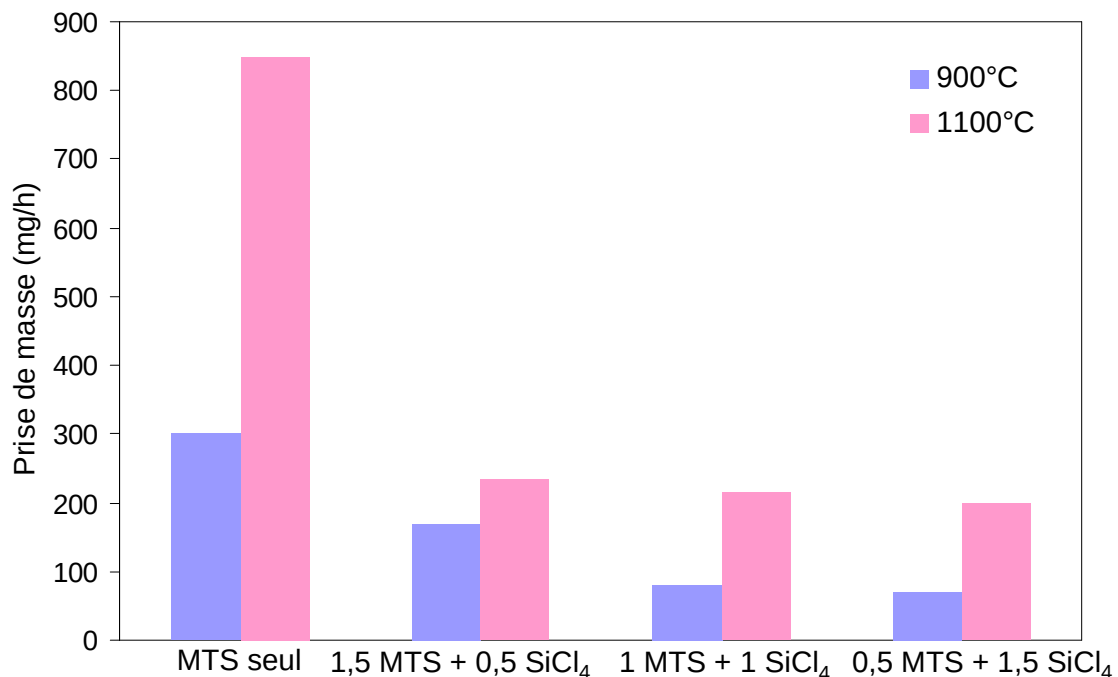


Figure IV. 5 : Prise de masse des échantillons élaborés à partir de MTS seul et de MTS dilué dans SiCl_4 à différents taux de dilution

Des analyses de la phase gazeuse sont réalisées lors d'un essai faisant intervenir un mélange contenant 1,5 mole de SiCl_4 et 0,5 mole de MTS en tant que précurseur. Les espèces identifiées sont identiques à celles détectées lors de l'emploi de MTS seul. En revanche, les proportions relatives de ces composés sont différentes. Vingt fois plus de SiCl_4 est détecté dans la phase gazeuse et dix fois moins de C_2H_4 . On sait que C_2H_4 intervient dans la formation de carbone. La diminution de sa concentration expliquerait la grande quantité de dépôt de carbone dans ces conditions. Par ailleurs, on note que la quantité de HCl dans la phase gazeuse est plus importante pour cet essai réalisé à partir de MTS dilué ce qui est une condition supplémentaire défavorable au dépôt de SiC.

Ainsi la maturation de la phase gazeuse et de la phase liquide n'évoluent pas en faveur du dépôt de SiC.

Le dépôt de SiC par CVD/CVI à partir de composés de type chlorosilanes est sujet de nombreux travaux de recherche. Des études montrent, entre autres, que le rapport Cl/Si contenu dans le précurseur influe sur le rapport C/Si et sur la vitesse de croissance du dépôt [Leone et al., 2011], [Leone et al., 2012]. Plus le rapport Cl/Si est grand, plus la formation de silicium est réduite alors que la chimie du carbone n'est pas affectée. C'est ce que l'on observe aussi en caléfaction : l'augmentation du rapport Cl/Si du précurseur a entraîné une augmentation du rapport C/SiC dans le dépôt, comme nous l'avons observé sur les micrographies optiques.

1.4 Conclusion

L'utilisation du composé SiCl_4 en dilution dans le MTS ne favorise pas la formation de SiC par rapport à celle du carbone. L'élaboration de dépôts au moyen de mélanges {MTS+ SiCl_4 } ralentit la cinétique de réaction quand le taux de dilution du MTS augmente du fait d'une diminution de la concentration en précurseurs carbone. La dilution du précurseur MTS ne modifie pas la phase gazeuse en faveur du dépôt de SiC, elle semble de plus favoriser la formation de HCl qui est connu pour être un inhibiteur de la croissance de SiC.

En conclusion, la dilution du MTS par le SiCl_4 n'est pas une solution pour déposer du SiC par caléfaction.

2. AJOUT D'UN PRECURSEUR DE SILICIUM

Les expériences précédentes sur le MTS ont montré une évolution de la phase gazeuse en faveur d'un dépôt de carbone du fait d'une diminution des espèces chlorosilanes susceptibles de participer à la formation de SiC. Pour pallier ce problème, une solution proposée consiste à mélanger le MTS à un précurseur de silicium non carboné. Ce précurseur doit être à l'état liquide à température ambiante et miscible au MTS. Sa température d'ébullition doit être proche de celle du MTS (66°C). Le trichlorosilane, de formule HSiCl_3 , identifié dans les analyses des gaz issus de la décomposition du MTS, semble répondre aux critères définis : sa température d'ébullition est égale à 33°C et sa molécule contient un atome de silicium mais pas de carbone.

Une étude thermodynamique est menée préalablement à la réalisation de quelques essais expérimentaux.

2.1 Considérations thermodynamiques

L'évolution en température de HSiCl_3 jusqu'à 1700°C indique la formation d'une phase condensée composée de silicium à partir de 700°C.

Une étude thermodynamique est menée pour différents rapports molaires MTS/ HSiCl_3 pris tels que la quantité totale de précurseur soit toujours égale à 1 mole. La **Figure IV. 6** représente l'évolution de la phase condensée, à l'équilibre thermodynamique, lors de la décomposition thermique :

- d'une mole de MTS
- de 0,5 mole de MTS et 0,5 mole de HSiCl_3
- de 0,25 mole de MTS et 0,75 mole de HSiCl_3
- de 0,2 mole de MTS et 0,8 mole de HSiCl_3

L'ajout de HSiCl_3 au MTS a un effet plus important sur la formation de carbone que sur celle de SiC. En effet, la quantité de SiC formé évolue de manière similaire dans chaque cas tandis que le taux de carbone diminue significativement lorsque la proportion de HSiCl_3 augmente. Lorsque le mélange contient trois fois plus de HSiCl_3 que de MTS, le carbone n'apparaît qu'à partir de 1100°C et lorsque le rapport MTS/ HSiCl_3 atteint [1/4], le dépôt de carbone disparaît (**Figure IV. 7**). Par ailleurs, l'apparition de silicium libre n'est pas suggérée dans cette étude thermodynamique.

D'après ces calculs, dans certaines conditions le mélange de {MTS+ HSiCl_3 } permet d'éliminer la présence de carbone libre dans le SiC.

L'évolution de la phase condensée est décrite sur une plus large gamme de température (à partir de 0°C) en Annexe 1.

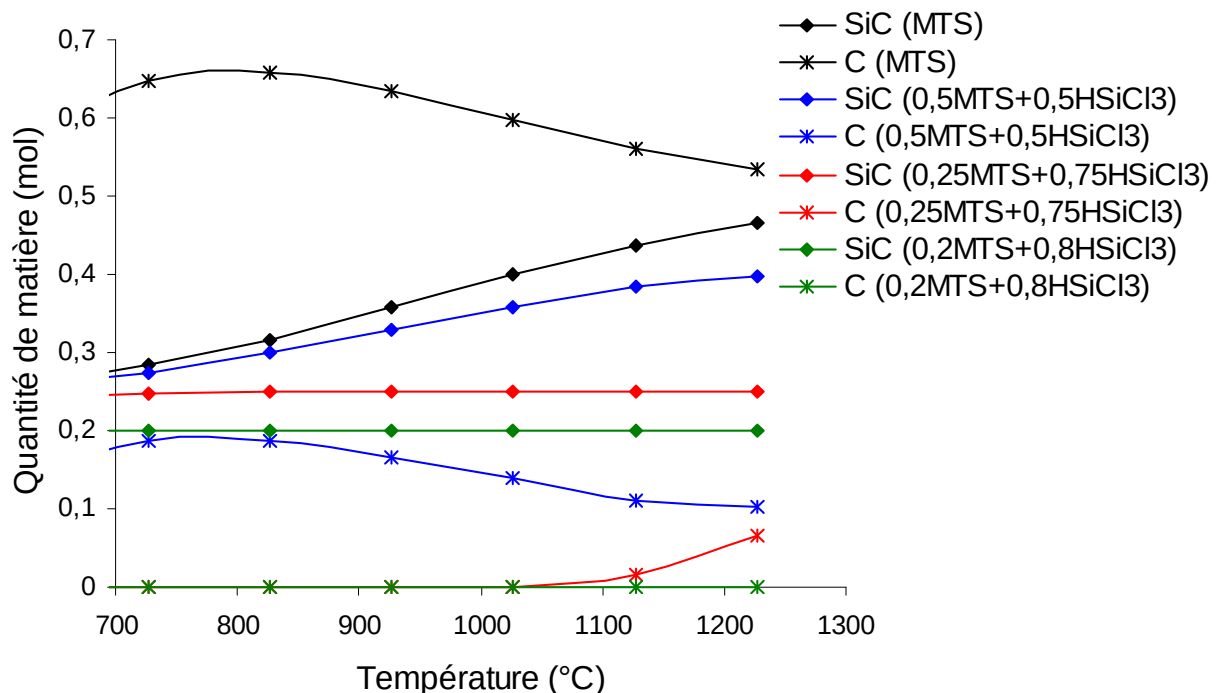


Figure IV. 6 : Evolution de la phase condensée lors de la décomposition thermique du MTS et d'un mélange {MTS+ HSiCl_3 } de proportions variables

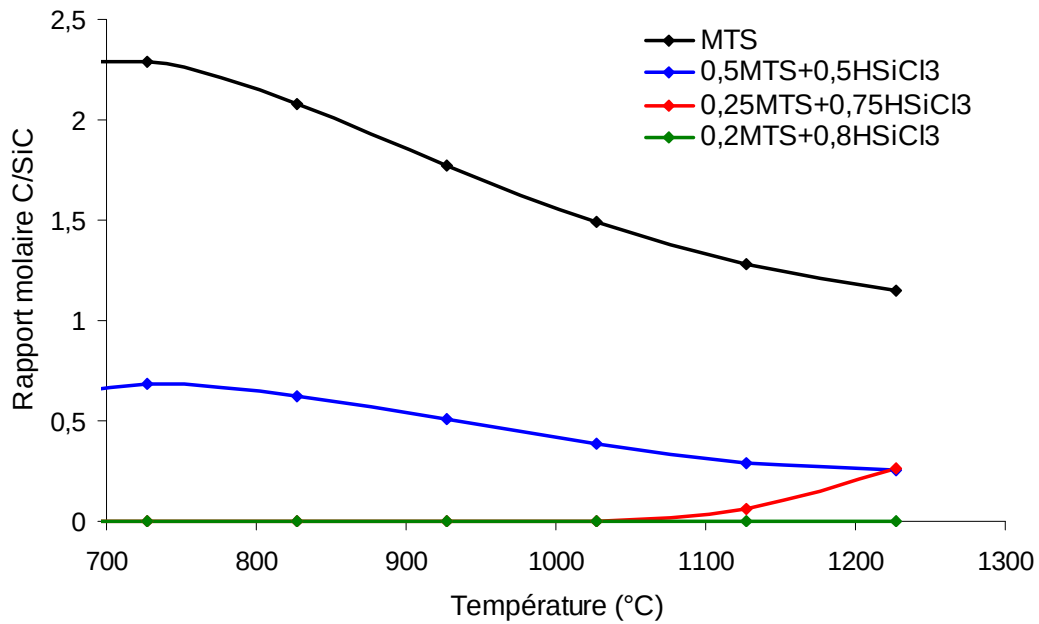


Figure IV. 7 : Evolution du rapport molaire C/SiC dans la phase condensée lors de la décomposition thermique d'un mélange {MTS+HSiCl₃} de proportions variables

2.2 Conditions opératoires

D'après l'étude thermodynamique, si le mélange précurseur contient 3 fois plus ou 4 fois plus de HSiCl₃ que de MTS, les conditions sont favorables à l'élimination de carbone libre dans le dépôt de SiC. Ce sont ces conditions qui ont été testées.

Les masses et les rapports molaires des espèces chimiques introduites dans les mélanges sont notés dans le **Tableau IV. 3**

Un essai a également été réalisé avec HSiCl₃ employé seul et le dépôt a été caractérisé.

Quantités molaires de MTS et HSiCl ₃	Rapports molaires MTS/HSiCl ₃	Masse de MTS introduite	Masse de HSiCl ₃ introduite
0,4 mole MTS + 1,6 mole HSiCl ₃	1/4	64 g	236 g
0,5 mole MTS + 1,5 mole HSiCl ₃	1/3	80 g	220 g

Tableau IV. 3 : Masses de MTS et de HSiCl₃ pesées pour obtenir les différents mélanges

On a vu précédemment que pour des températures d'élaboration élevées, le rapport C/SiC augmente dans le dépôt lorsque le MTS est employé en tant que précurseur. Pour un rapport MTS/HSiCl₃ égal à 3, la thermodynamique prévoit l'apparition de carbone dans la phase condensée à partir de 1100°C. C'est pourquoi il a été privilégié des essais à basse température. Tous les essais ont donc été menés à 850°C. En outre, la durée du palier en température a également une influence sur la composition du dépôt : plus la durée d'élaboration est grande, plus le dépôt s'enrichit en carbone. Pour tous les essais, la durée d'élaboration choisie a été limitée à 90 min (1h30), ce qui est un compromis pour obtenir un dépôt suffisamment épais pour être caractérisé et se trouver dans les conditions favorables au dépôt de SiC. Des barreaux de graphite sont employés en tant que substrats afin d'obtenir des épaisseurs de dépôt homogènes et plus facilement caractérisables.

La température d'ébullition de HSiCl_3 étant basse (33°C), la température du liquide de refroidissement du condenseur est abaissée à -20°C afin de récupérer un maximum d'espèces condensables et de limiter la perte de précurseur au cours des dépôts.

2.3 Caractérisations des dépôts élaborés à partir de $\{\text{MTS}+\text{HSiCl}_3\}$

Le trichlorosilane, employé seul en tant que précurseur, conduit à l'obtention d'un dépôt qui est caractérisé. L'épaisseur du dépôt obtenu est environ égale à $415\text{ }\mu\text{m}$, ce qui correspond à une cinétique de dépôt égale à $275\text{ }\mu\text{m/h}$. La **Figure IV. 8** montre un dépôt de silicium homogène, dense et sans fissure. Les analyses en DRX confirment la présence de silicium pur et cristallisé (**Figure IV. 9**), ce qui est en accord avec les prévisions thermodynamiques.

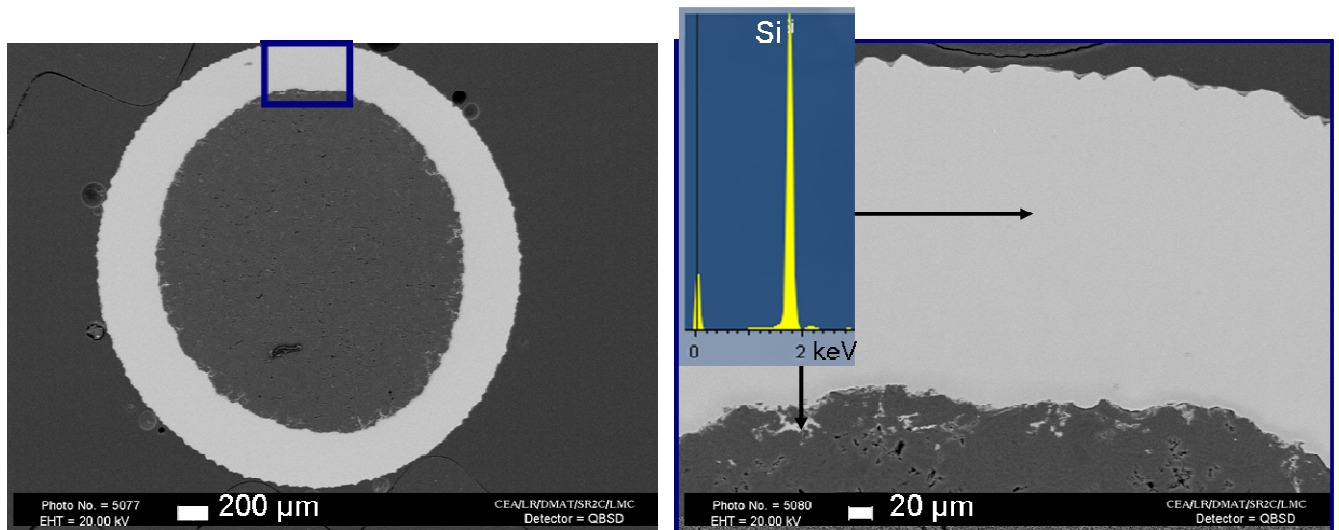


Figure IV. 8 : Clichés MEB et analyse EDS d'un barreau de graphite revêtu de silicium par caléfaction à partir de HSiCl_3 à 850°C pendant 90 min

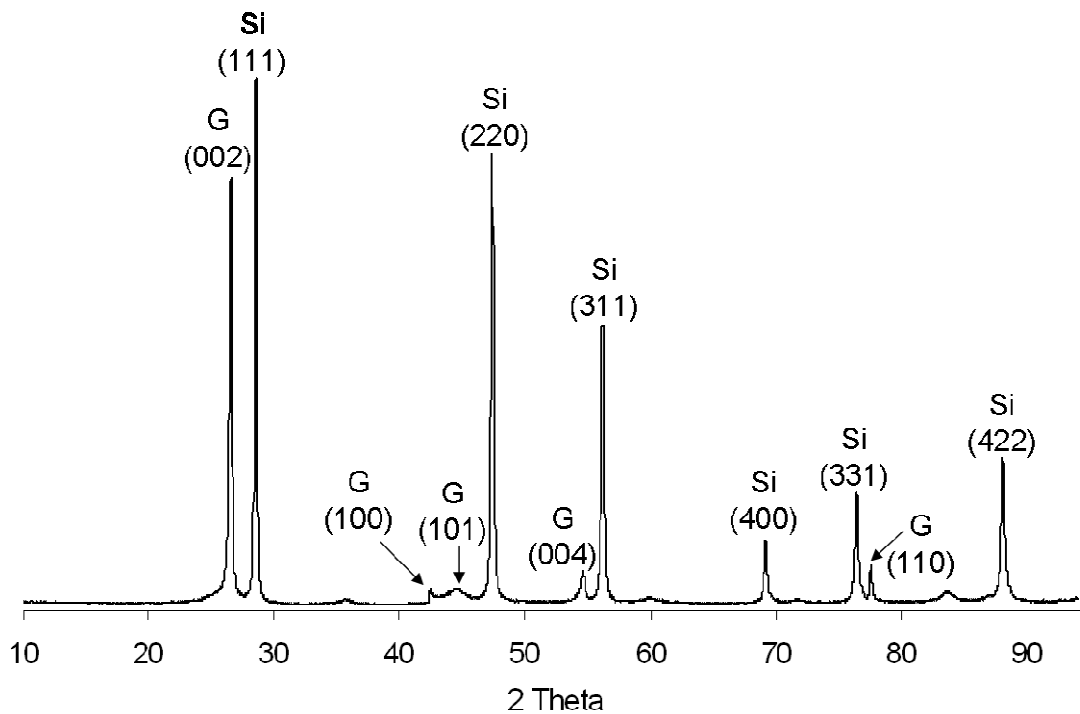


Figure IV. 9 : Diagramme DRX ($K\alpha$ du Cu = 1,54 Å) d'un dépôt sur barreau de graphite à partir de HSiCl_3 à 850°C pendant 90 min

Les mélanges de MTS et HSiCl_3 conduisent à la formation de dépôts d'épaisseur homogène. Dans les mêmes conditions expérimentales (850°C, 90 min), qu'il y ait 3 ou 4 fois plus de moles de HSiCl_3 que de MTS, les dépôts obtenus ont des épaisseurs identiques, égales à environ 260 μm . Ainsi, la vitesse de dépôt est égale à 175 $\mu\text{m/h}$ à 850°C pour une durée d'élaboration de 90 min. Les clichés de la **Figure IV. 10** ne présentent aucun contraste, le dépôt formé apparaît homogène et composé de SiC. On note l'absence de carbone libre dans le dépôt. Les analyses DRX permettent de confirmer la présence de SiC, sous sa forme cubique ($\text{SiC-}\beta$), et détectent également celle de silicium (**Figure IV. 11**). En exagérant les contrastes au MEB, il est possible d'identifier des inclusions de silicium. Sur la **Figure IV. 12**, pour 3 fois plus de HSiCl_3 que de MTS, on observe des inclusions de silicium qui renferment des porosités dans lesquelles des atomes de chlore ont été piégés, des composés chlorosilanes condensés ont pu être formés. Ces inclusions apparaissent de manière aléatoire dans le dépôt. Lorsque le précurseur contient 4 fois plus de HSiCl_3 que de MTS, le dépôt obtenu contient plus de silicium libre au vue des caractérisations par MEB. Diminuer davantage la proportion de HSiCl_3 par rapport à celle de MTS serait une voie à explorer pour éviter la formation de silicium libre.

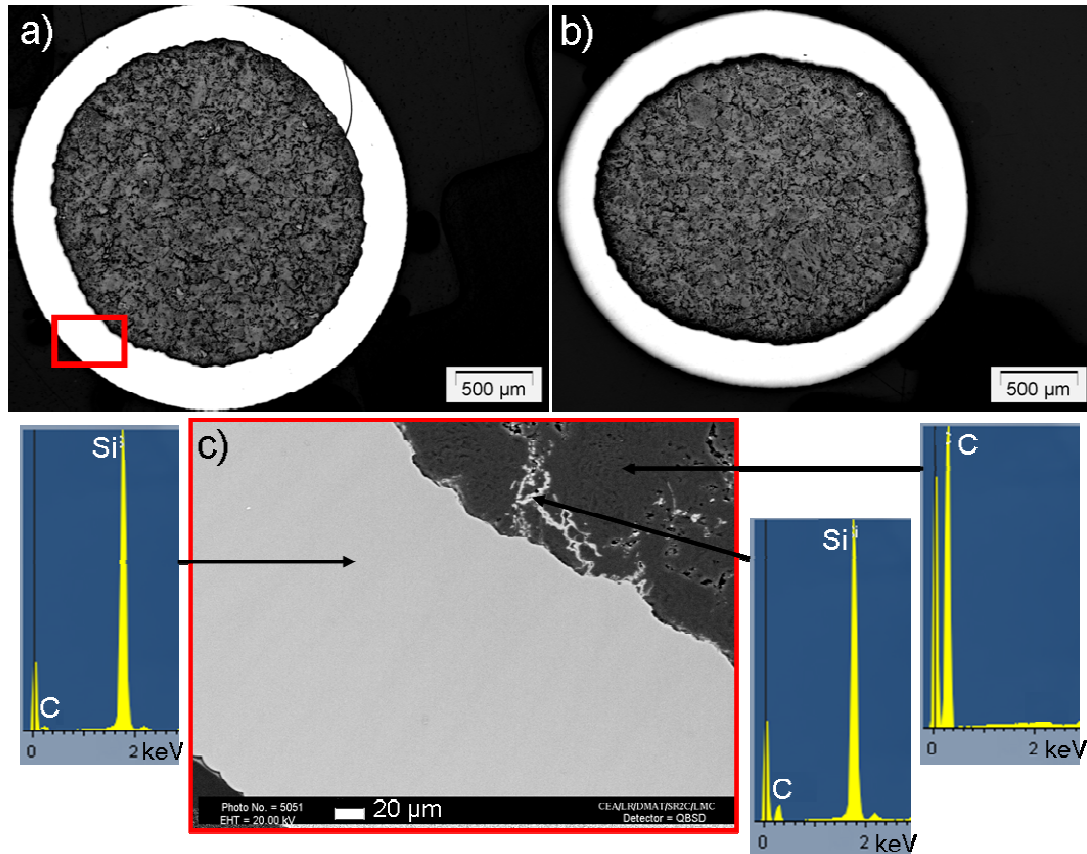


Figure IV. 10 : Dépôts formés par caléfaction à 850°C pendant 90 min à partir de mélanges de HSiCl_3 et MTS a) Cliché MO du dépôt élaboré à partir de 1,6 mole de HSiCl_3 pour 0,4 mole de MTS, b) Cliché MO du dépôt élaboré à partir de 1,5 mole de HSiCl_3 pour 0,5 mole de MTS, c) Cliché MEB et analyses EDS correspondantes du dépôt élaboré à partir de 1,6 mole de HSiCl_3 pour 0,4 mole de MTS

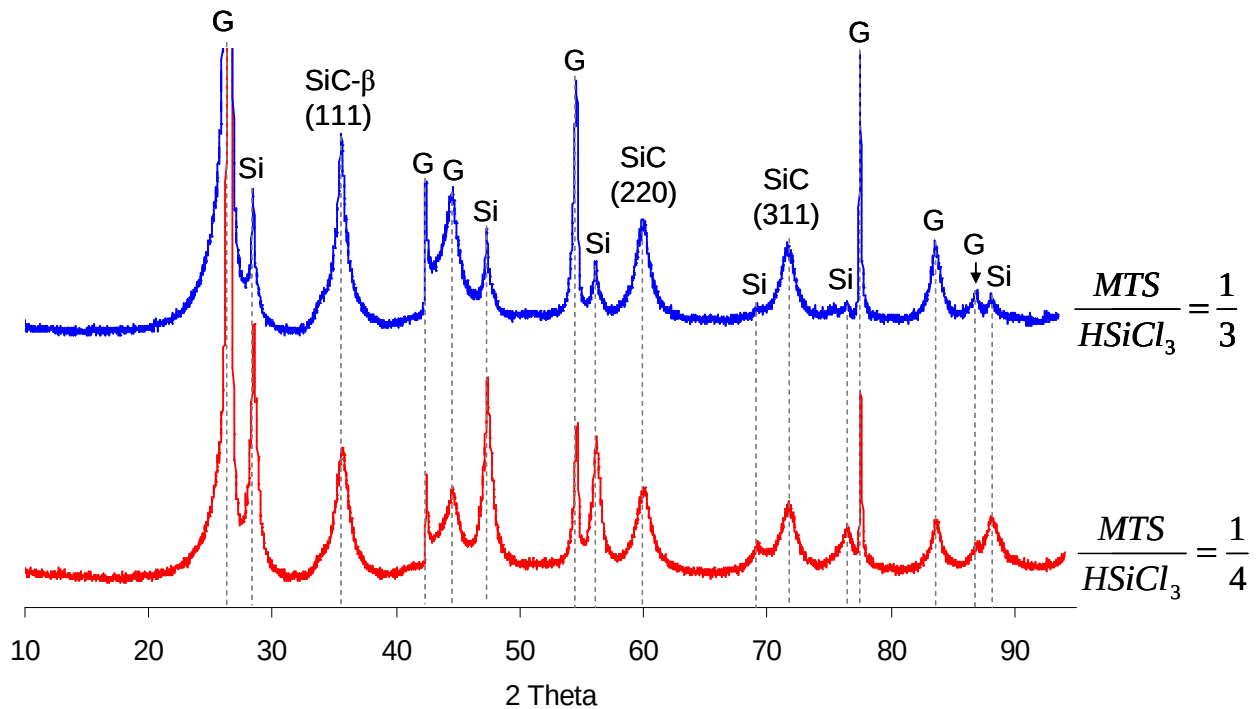


Figure IV. 11 : Diagrammes DRX des échantillons élaborés à partir des deux mélanges $\{\text{MTS} + \text{HSiCl}_3\}$

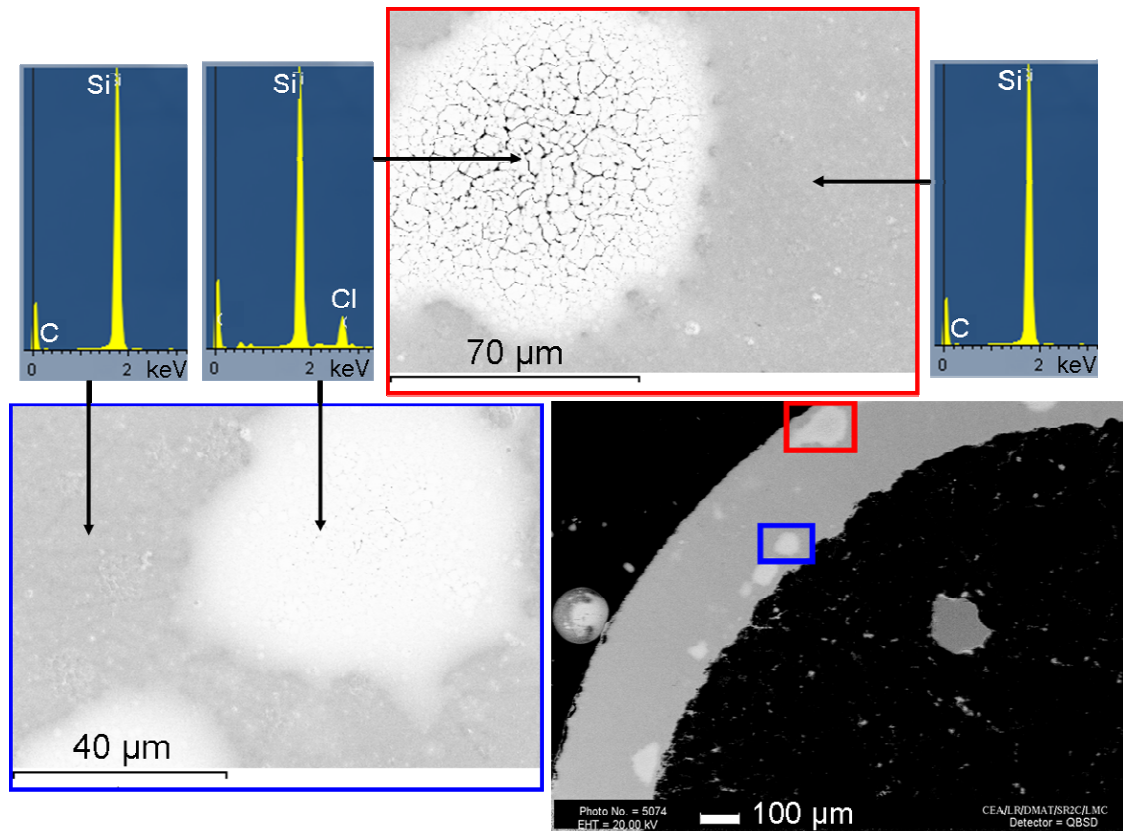


Figure IV. 12 : Clichés MEB et analyses EDS associées du dépôt élaboré à partir d'un mélange de 0,5 mole de MTS et 1,5 mole de HSiCl_3 par caléfaction à 850°C pendant 90 min

2.4 Conclusion

Conformément aux prévisions thermodynamiques, la présence de carbone libre dans le dépôt est éliminée lorsque le précurseur employé est constitué de 3 fois plus de HSiCl_3 que de MTS pour un dépôt effectué à 850°C . Les dépôts obtenus sont composés de $\text{SiC-}\beta$, mais renferment également des inclusions de silicium. Les calculs thermodynamiques annonçaient la formation d'une phase condensée de SiC sans carbone libre mais pas celle de silicium libre. Il serait intéressant de tester de nouveaux rapports molaires MTS/ HSiCl_3 pour s'affranchir de la présence de silicium libre. Des analyses de gaz permettraient d'étudier la composition et l'évolution de la phase gazeuse avec les conditions expérimentales.

En outre, la vitesse de croissance du dépôt obtenu avec le mélange est légèrement supérieure à celle inhérente à l'emploi de MTS seul dans des conditions de dépôts identiques. De plus, la cinétique de dépôt est largement supérieure à celle de la CVD/CVI du SiC : un dépôt élaboré à 850°C pendant 90 min de caléfaction a une épaisseur de $260\text{ }\mu\text{m}$ alors que pour la même durée d'élaboration en CVD/CVI, un dépôt de $3\text{ à }15\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur est seulement formé.

L'utilisation d'un mélange de précurseurs MTS et HSiCl_3 apparaît clairement comme une voie innovante et prometteuse pour réaliser des dépôts de SiC par caléfaction. L'optimisation du procédé, principalement en termes de proportions de précurseurs, reste à faire.

3. UTILISATION DE PRECURSEURS NON CHLORES

Les différents essais réalisés avec le MTS ont montré en accord avec la littérature le rôle néfaste du HCl contenu dans la phase gazeuse vis-à-vis de la réaction de dépôt de SiC. Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'élaboration de SiC à partir de deux précurseurs non chlorés :

- le CVD 4000, de formule $[\text{SiH}_2\text{-CH}_2]_n$*
- l'hexaméthylidisilane, de formule $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2$*

Pour chacun de ces précurseurs, une étude thermodynamique précède l'étude expérimentale afin de se placer dans des conditions de dépôt favorables. Les conditions expérimentales sont ensuite décrites et la morphologie, la composition et la structure des dépôts élaborés sont caractérisées. Les analyses de la phase gazeuse produite au cours de la caléfaction permettent de compléter l'étude et de visualiser globalement le mécanisme de dépôt dans chacun des cas.

3.1 Elaboration de SiC à partir de CVD 4000

Une seule étude sur l'élaboration de SiC à partir de CVD 4000 est mentionnée dans la littérature mais elle n'aborde pas l'aspect thermodynamique [Awad et al., 2008]. Dans la première partie de ce paragraphe, la décomposition en température du CVD 4000 est étudiée d'un point de vue thermodynamique afin de définir une grille expérimentale pour l'élaboration du SiC par caléfaction. La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale, avec la description des dépôts en termes de microstructure, composition et cristallinité en fonction des conditions testées.

3.1.1 Etude thermodynamique

D'après les quelques données de la littérature, la décomposition en température du CVD 4000, de formule $[\text{SiH}_2\text{-CH}_2]_n$, conduit à un dépôt composé de SiC à partir de 600°C-700°C [Data Sheet Starfire CVD 4000], [Awad et al., 2008]. La thermolyse du CVD 4000 a ainsi été étudiée d'un point de vue thermodynamique à partir de 600°C au moyen des logiciels Coach et Gemini. Néanmoins, la décomposition en température du CVD 4000 est étudiée à partir de 0°C en Annexe 1. La **Figure IV. 13** montre que la décomposition thermique entre 600°C et 1700°C d'une mole de CVD 4000 conduit à la formation d'une mole de SiC.

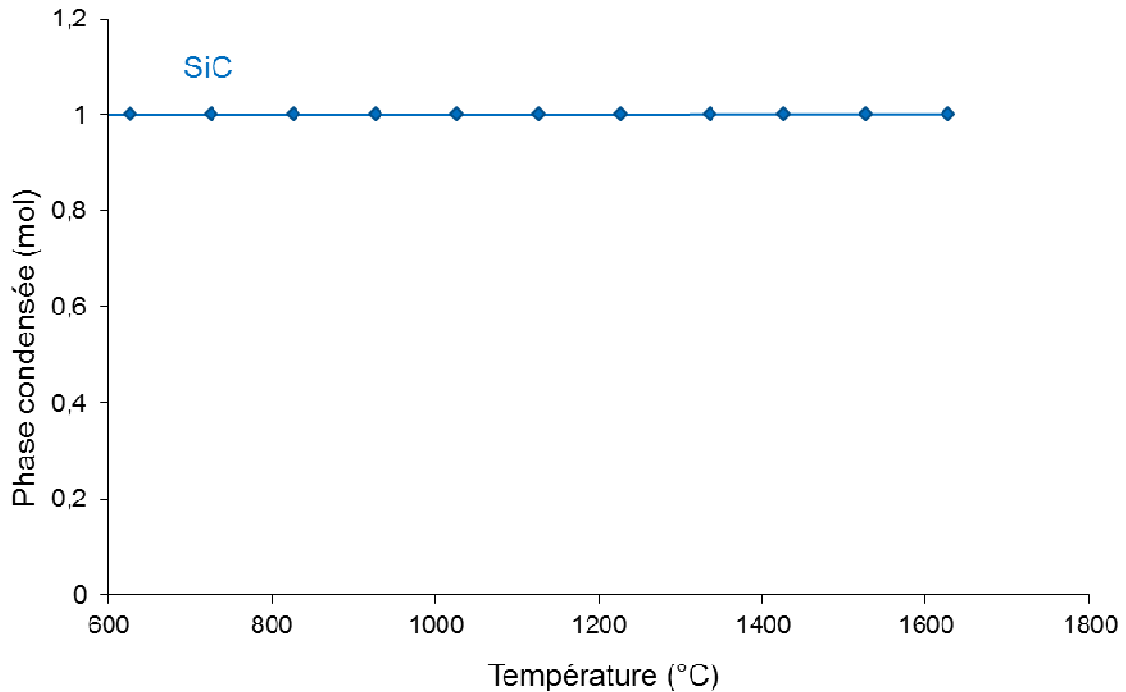


Figure IV. 13 : Evolution de la phase condensée annoncée par les calculs thermodynamiques lors de la thermolyse d'une mole de CVD 4000

La **Figure IV. 14** montre que thermodynamiquement, la phase gazeuse produite lors de la thermolyse d'une mole de CVD 4000 est composée de 2 moles de H_2 . La réaction de décomposition du CVD 4000 entre 600°C et 1700°C peut alors s'écrire comme suit :

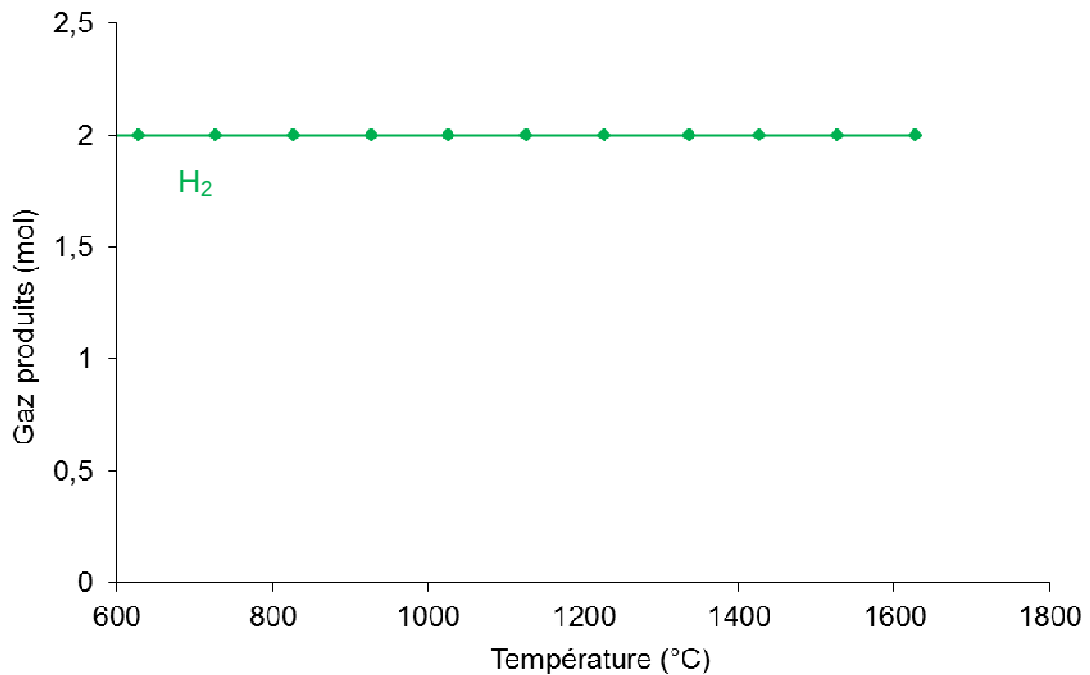
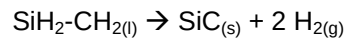


Figure IV. 14 : Evolution de la phase gazeuse annoncée par les calculs thermodynamiques lors de la thermolyse d'une mole de CVD 4000

En caléfaction, l'alimentation continue en précurseur et le temps de séjour faible des gaz n'est pas propice à l'atteinte de l'état d'équilibre thermodynamique. L'étude suivante permettra de savoir si expérimentalement le CVD 4000 conduit à la formation de SiC par caléfaction.

3.1.2 Etude expérimentale

Plusieurs dépôts ont été réalisés par caléfaction sur des fibres de carbone et des barreaux de graphite. Les températures d'élaboration et les durées des paliers en température sont indiquées dans le **Tableau IV. 4**. Les montées en température durent environ 20 min.

Températures d'élaboration (°C)	Durées du palier en température (min)		
700	30 min	90 min	150 min
1000	30 min	90 min	150 min
1200	30 min	90 min	150 min

Tableau IV. 4 : Grille des conditions expérimentales testées

A température ambiante le CVD 4000 est limpide, il s'opacifie au cours de la montée en température et devient jaunâtre à environ 700°C (**Figure IV. 15**). La mesure de température par pyrométrie s'avère dans ce cas impossible sachant que nous ne disposons pas d'une visée sur cet équipement. La température du substrat est relevée au moyen d'un thermocouple implanté dans des fibres de carbone.

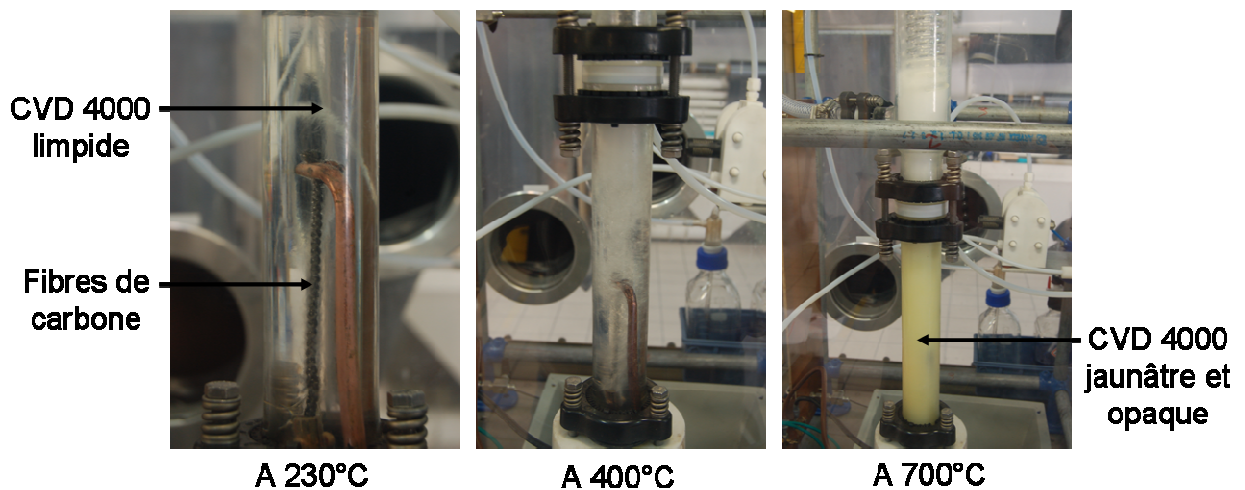


Figure IV. 15 : Photographies du réacteur à différentes températures au cours de la caléfaction

a) Caractérisation chimique des dépôts

Les dépôts sont observés par microscopie MO et MEB. Pour toutes les conditions expérimentales testées, un dépôt est formé à la surface des fibres de carbone. La **Figure IV. 16** est représentative de l'ensemble des échantillons. Le dépôt formé est visualisé en blanc sur les images de MEB, acquises en mode électrons rétrodiffusés. L'absence de contraste révèle *a priori* que le dépôt est homogène en composition. Les fibres de carbone semblent mieux infiltrées dans le cas du

CVD4000 que dans celui du MTS. Un dépôt est formé dans les plus larges porosités apparaissant dans les fibres de carbone, et ce quelles que soient les conditions expérimentales testées.

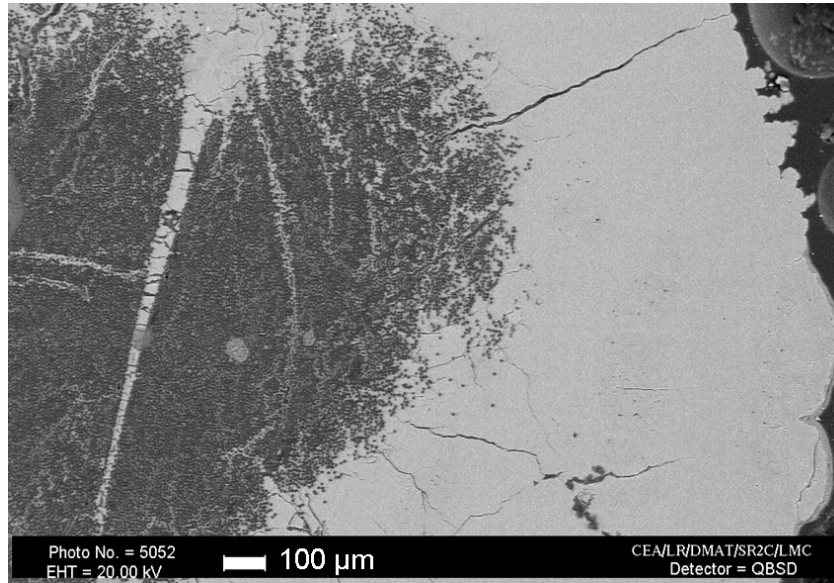


Figure IV. 16 : Cliché MEB d'un dépôt élaboré à 700°C pendant 90 min

La **Figure IV. 17** indique que le dépôt est composé de silicium et de carbone. Le spectre obtenu est identique à celui du SiC. Ces résultats semblent en accord avec la thermodynamique qui prévoit la formation de SiC pur à partir de CVD 4000. Il n'y pas de carbone libre dans les dépôts élaborés à partir de CVD 4000 car si c'était le cas, des zones plus foncées apparaîtraient. En revanche, il est difficile de détecter le silicium libre par imagerie MEB. Les analyses DRX présentées sur la **Figure IV. 18** confirment la seule présence de SiC dans le dépôt.

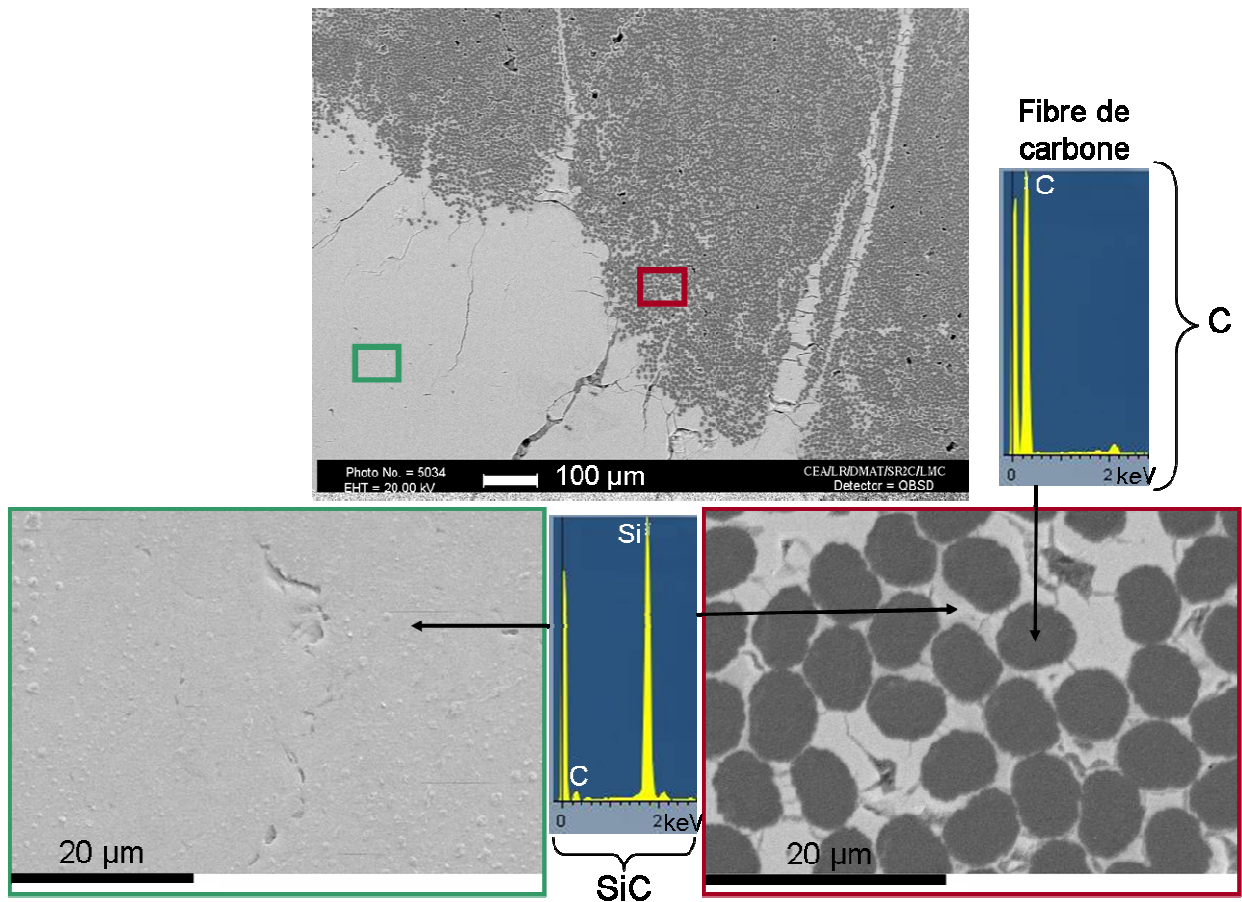


Figure IV. 17 : Clichés MEB et analyses EDS de fibres de carbone densifiées par caléfaction à 700°C pendant 90 min à partir de CVD 4000

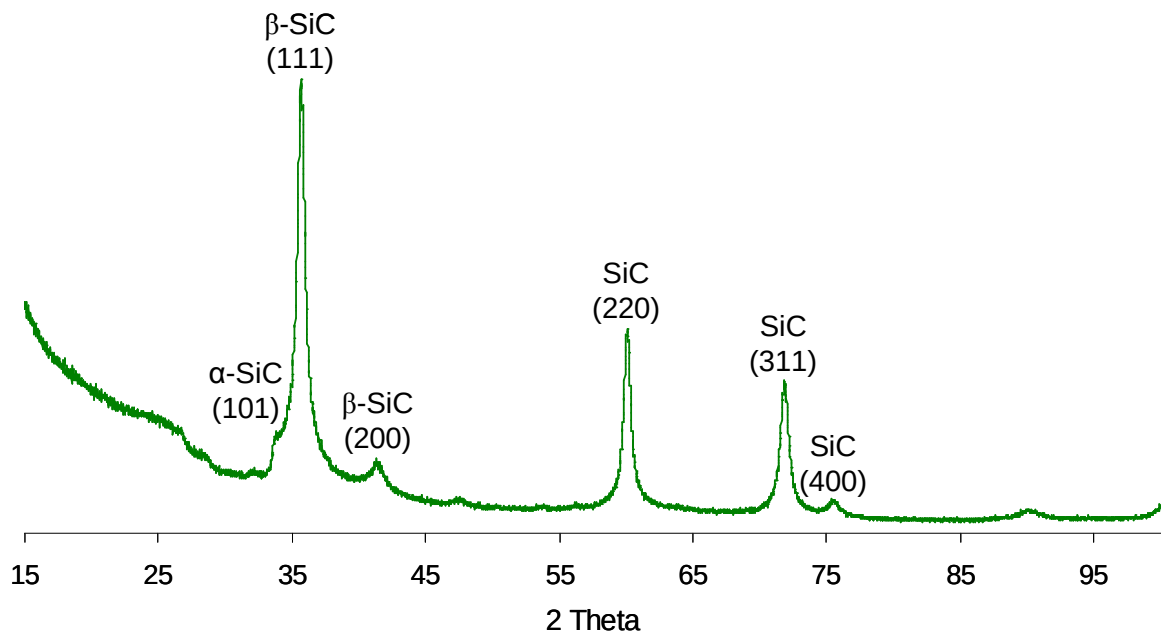


Figure IV. 18 : Diagramme DRX ($K\alpha$ du Cu = 1,54 Å) de fibres de carbone densifiées à 1200°C pendant 90 min à partir de CVD 4000

Les observations en microscopie montrent la présence de fissures radiales. Ces dernières peuvent provenir d'une descente en température trop brutale à la fin du cycle de caléfaction. Quelques essais sont alors réalisés en réduisant la vitesse de descente en température, de 800°C/min à 50°C/min. La **Figure IV. 19** montre que la réduction de la vitesse de descente en température réduit considérablement le nombre de fissures sans les faire disparaître. Les dépôts de SiC élaborés par CVD renferment souvent des fissures concentriques [Zhu et al., 1998], et ce d'autant plus que les dépôts sont épais [Kwon et al., 2003]. Les fissures peuvent être provoquées par la différence de coefficient thermique entre le substrat et le dépôt. La présence de fissures radiales militerait en faveur d'un coefficient de dilatation thermique du substrat inférieur à celui du dépôt (dépôt en traction). Les coefficients de dilatation du carbone et du SiC sont proches [Bertrand, 1998], et seules des mesures de chacun des composants (barreau et dépôt) permettrait de valider cette hypothèse. Il n'a pas été possible de récupérer des échantillons de dépôt adaptés aux mesures de dilatation thermique.

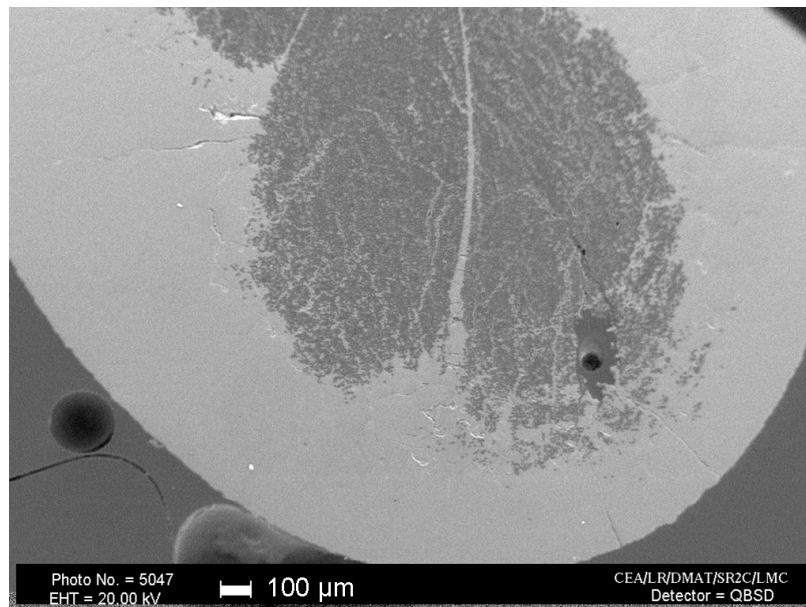


Figure IV. 19 : Cliché MEB d'un dépôt élaboré à 700°C pendant 90 min

Par ailleurs, lors de l'élaboration d'un dépôt à partir de CVD 4000, un dépôt polymérique d'aspect jaunâtre est formé de manière inhomogène sur le substrat. La **Figure IV. 20** indique que ce dépôt est préférentiellement formé dans les zones présentant des irrégularités géométriques : zone d'implantation du thermocouple, zones de maintien du substrat (aux extrémités). L'analyse EDS montre que ce dépôt contient du silicium, du carbone et de l'oxygène. L'oxygène, provenant des fibres de carbone, est certainement sous forme de silice (SiO_2).

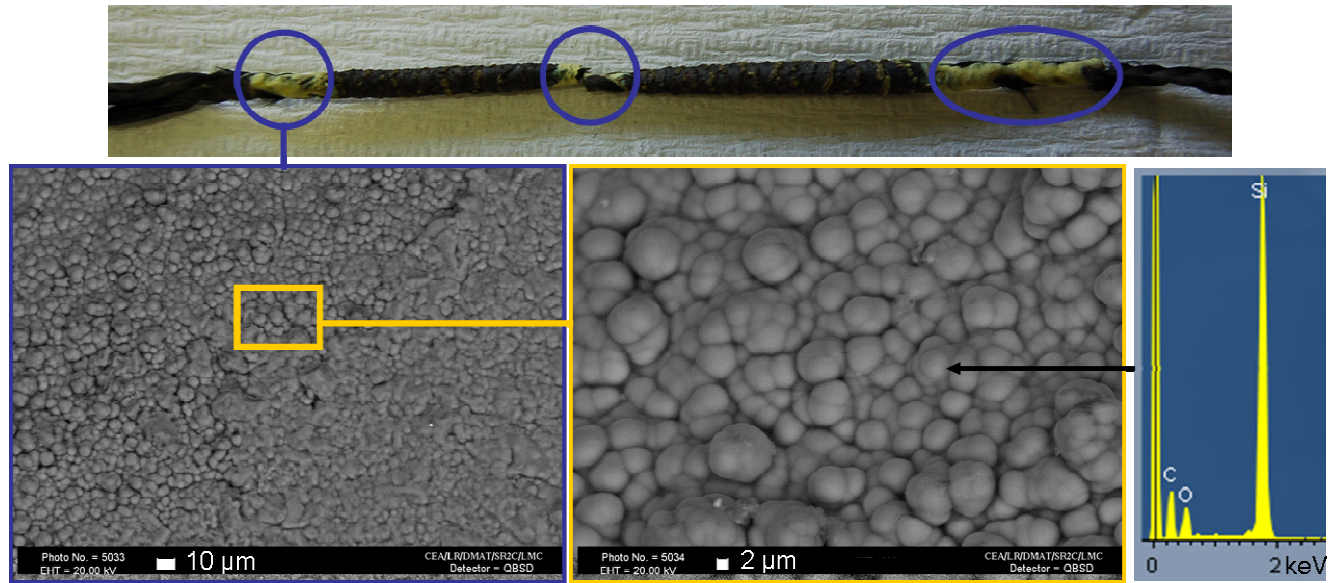


Figure IV. 20 : Photographie d'un échantillon élaboré par caléfaction à 1000°C pendant 90 min à partir de CVD 4000, clichés MEB et analyse EDS du dépôt polymérique (dépôt jaunâtre)

b) Caractérisation structurale des dépôts

Les échantillons densifiés sont broyés. La portion d'échantillon broyé est similaire pour tous les cas. La poudre, constituée du dépôt et des fibres de carbone, est analysée par DRX, comme pour les échantillons élaborés à partir de MTS. La **Figure IV. 21** confirme la formation de SiC et l'absence de silicium libre dans le dépôt. Ainsi les résultats sont en accord avec les calculs thermodynamiques. Les raies du SiC- β sont clairement identifiées par la fiche JCPDS n°029-1129 mais l'épaulement à peine visible de la raie principale du SiC- β ne permet pas d'exclure la présence de SiC- α (fiche JCPDS n°029-1131). Sur la **Figure IV. 21**, on remarque que la largeur à mi-hauteur des pics est plus grande sur les diagrammes DRX des échantillons élaborés à 700°C et 1000°C que sur celui de l'échantillon élaboré à 1200°C. Cela témoigne d'une différence de taille de cristallites : alors que la structure du SiC semble nanocristalline lorsqu'il est élaboré à 700°C et 1000°C, le SiC est cristallisé lorsqu'il est élaboré à 1200°C. Afin d'appuyer ce résultat, les dépôts sont analysés par MET. Deux lames minces sont préparées par FIB : l'une est préparée à partir du prélèvement d'un dépôt formé à 700°C et l'autre à partir d'un dépôt formé à 1200°C (**Figure IV. 22**).

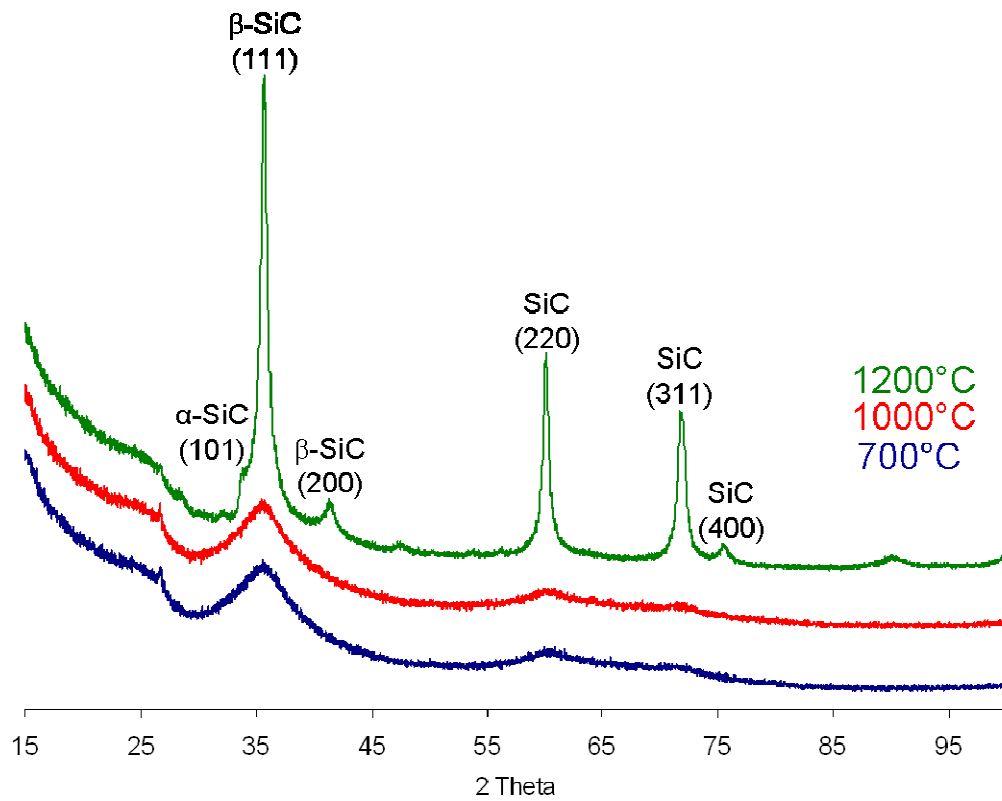


Figure IV. 21 : Diagrammes DRX ($K\alpha$ du Cu = 1,54 Å) des fibres de carbone T300 densifiées par caléfaction à partir de CVD4000 à 700°C, 1000°C et 1200°C pendant 90 min

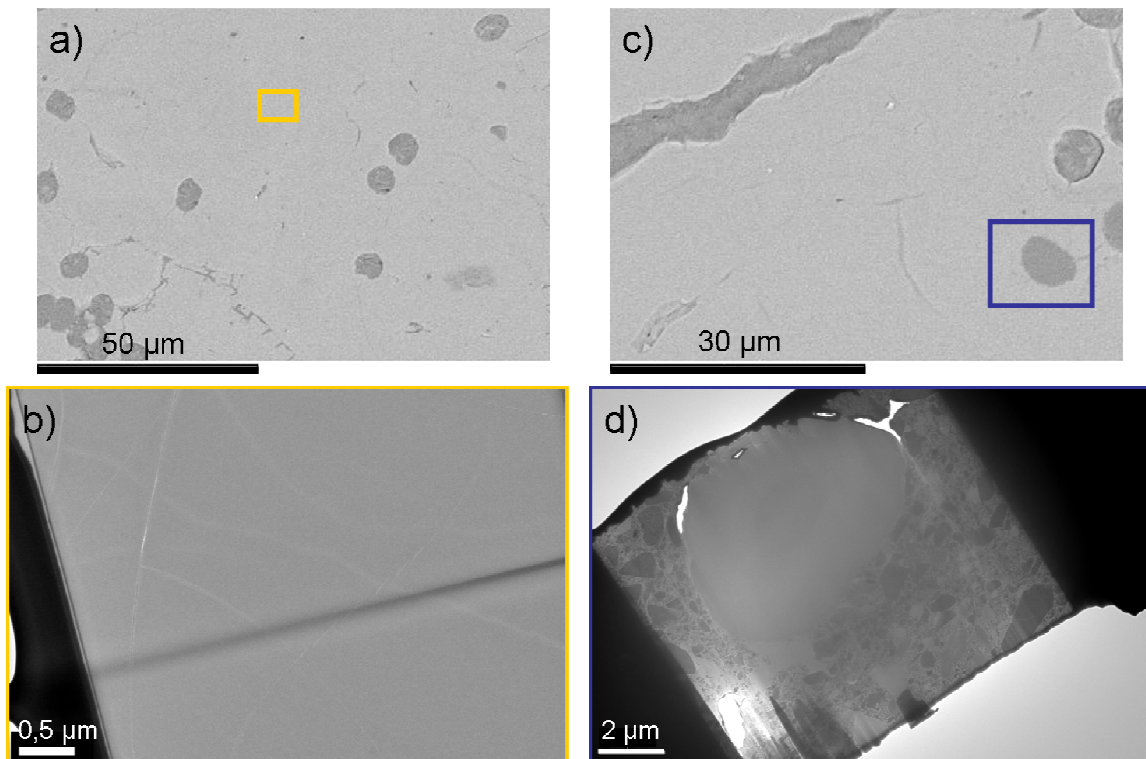


Figure IV. 22 : a) Cliché MEB d'un dépôt élaboré à 700°C pendant 90 min à partir de CVD 4000, b) lame mince préparée par FIB de la zone encadrée en jaune, c) Cliché MEB d'un dépôt élaboré à 1200°C pendant 90 min à partir de CVD 4000, d) lame mince préparée par FIB de la zone encadrée en bleu

La **Figure IV. 23** présente les images MET haute résolution d'un dépôt élaboré à 700°C à partir de CVD 4000. Le dépôt est homogène mais fissuré aussi bien à l'échelle nanométrique, qu'à l'échelle micrométrique. Le dépôt est composé de nanodomaines (< 1 nm) désordonnés. En effet, les diffractions électroniques montrent des anneaux continus, situés aux positions des réflexions (111) et (220) du SiC- β , qui attestent de la présence de SiC désordonné (encadré bleu). Il semble y avoir une orientation préférentielle des grains le long des nano-fissures (encadré vert) laissant ainsi présager que ces dernières sont créées au cours du dépôt, par exemple par le dégagement important de gaz au cours de la caléfaction.

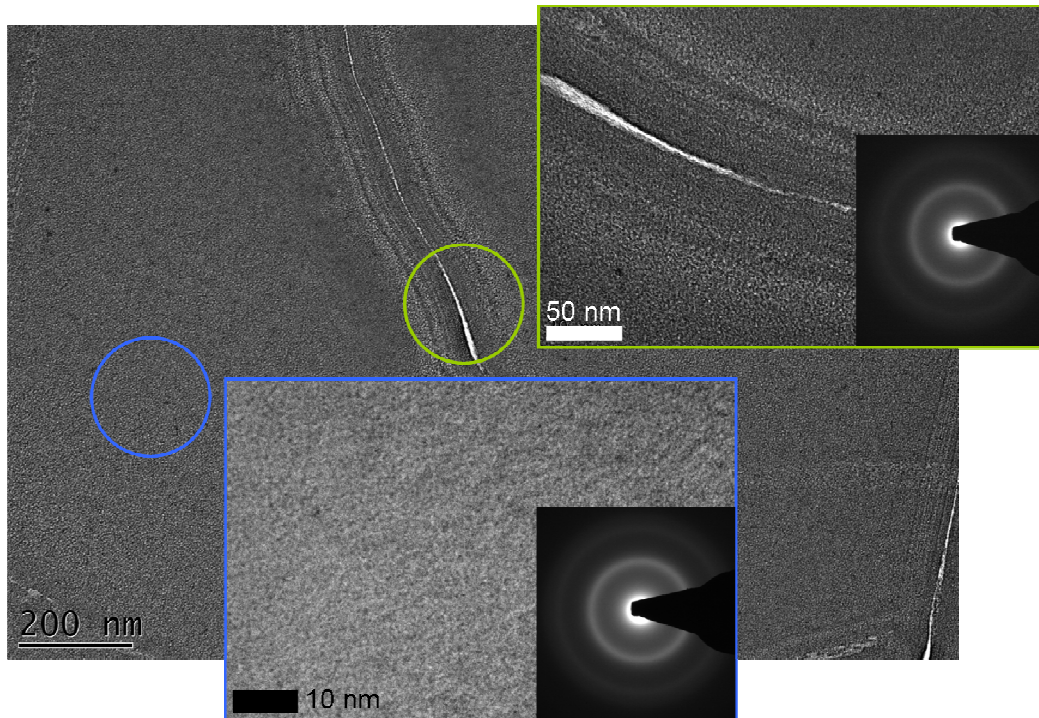


Figure IV. 23 : Clichés MET (FC) de la lame mince prélevée dans un dépôt élaboré à 700°C pendant 90 min à partir de CVD 4000

Les images MET haute résolution de la **Figure IV. 24** sont obtenues dans une zone intégrant une fibre de carbone T300 et un dépôt élaboré à 1200°C à partir de CVD 4000. La diffraction électronique obtenue dans la fibre de carbone (encadré jaune) montre deux arcs de cercle indiquant la présence de carbone désordonné classiquement rencontré dans les fibres de carbone basse température. La **Figure IV. 24** montre une nanotexture du dépôt très différente de celle du dépôt formé à 700°C (**Figure IV. 23**), avec une matrice polycristalline. De gros cristaux de SiC ($1 \times 0,5 \mu\text{m}^2$) sont identifiés (encadrés rouge et vert). Les diagrammes de diffraction électronique montrent des réflexions de Bragg réparties sur des anneaux signifiant que les domaines nanocristallisés au sein des gros cristaux sont en désordre azimutal. Les diffractions électroniques effectuées à l'endroit des encadrés vert et rouge ont permis d'identifier la présence majoritaire de SiC- β cristallisé. Quelques réflexions de Bragg apparaissent avant les réflexions (111) du premier anneau de diffraction (diffraction de l'encadré vert), leur indexation correspond à celle du SiC- α cristallisé. Les zones intergrains telles que celle encerclée de bleu sont des zones de SiC amorphe (halo de diffraction uniquement). Dans cette zone intergrains on observe la présence de gros « clusters » ($200 \times 300 \text{ nm}^2$) tels que celui encadré en rose.

Ils correspondent à des empilements de feuillets aromatiques carbonés (~ 1 nm de diamètre). Les arcs de diffractions et les anneaux de diffraction (110) et (111) indiquent un carbone désordonné de structure turbostratique. En d'autres termes, le dépôt élaboré à 1200°C est polycristallin, avec du SiC- β cristallisé en tant qu'espèce majoritaire, du SiC- α cristallisé très minoritaire et des clusters de carbone désordonné détectés ponctuellement. La présence de carbone n'avait pas été détectée précédemment par analyses MO ou MEB/EDS car sa quantité dans le dépôt est très faible.

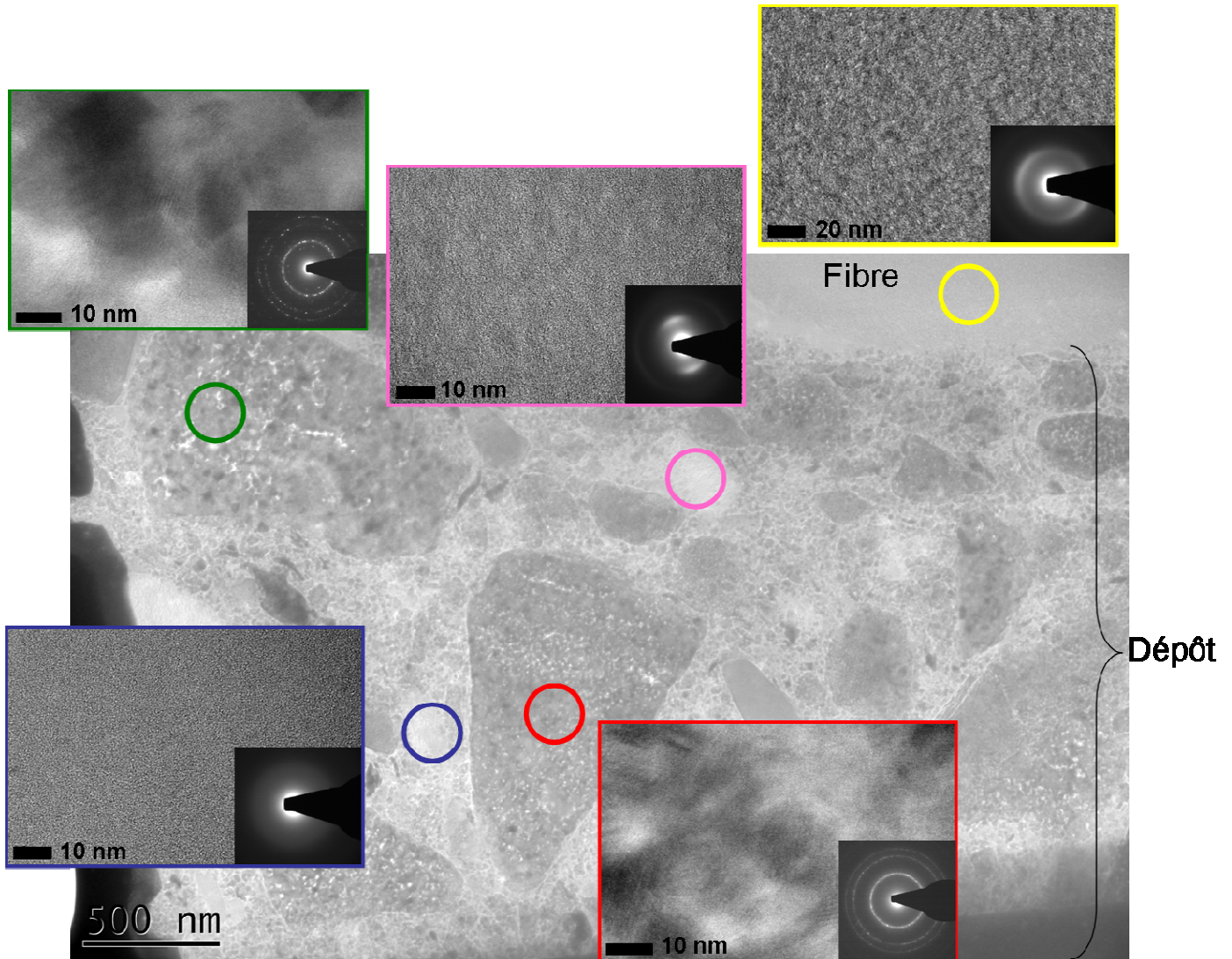


Figure IV. 24 : Clichés MET (FC) de la lame mince prélevée dans un dépôt élaboré à 1200°C pendant 90 min à partir de CVD 4000

Ces caractérisations en MET confirment les analyses de DRX : à 700°C, le dépôt de SiC formé est nanocristallisé tandis qu'à 1200°C, le dépôt élaboré est cristallisé. La cristallinité du SiC obtenu aux basses températures (jusqu'à 1000°C) et à haute température (1200°C) est résumée dans le **Tableau IV. 5**.

Par ailleurs, des analyses en microscopie Raman permettraient de confirmer l'absence de silicium libre dans le dépôt.

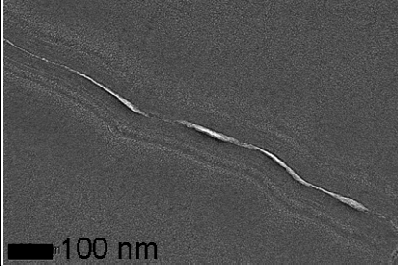
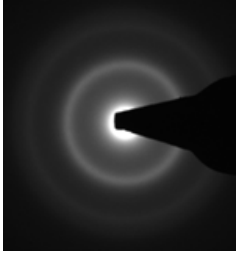
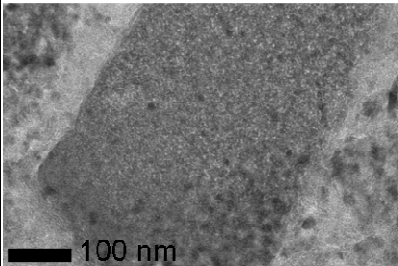
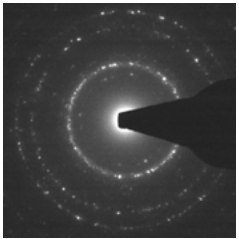
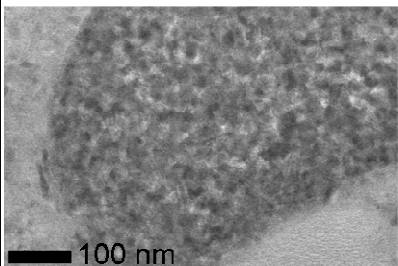
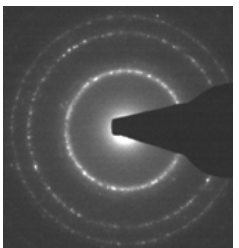
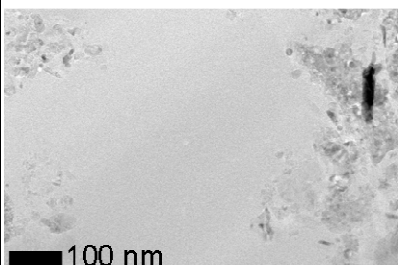
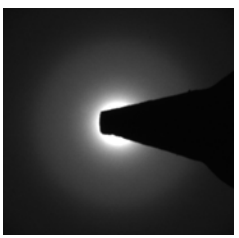
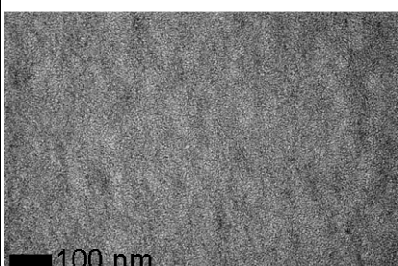
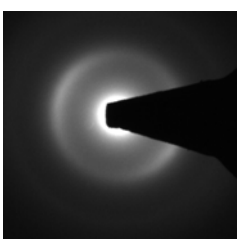
Dépôt élaboré à 700°C	Dépôt de SiC homogène		SiC-β désordonné (nanodomaines < 1 nm)	
Dépôt élaboré à 1200°C	Cristallite de SiC (1 x 0,5 nm²)		SiC cristallisé (SiC-β majoritaire et SiC-α minoritaire)	
	Cristallite de SiC (1 x 0,5 nm²)		SiC-β cristallisé	
	Zone intergrains		SiC structure amorphe	
	Cluster de carbone (200 x 300 nm²)		Carbone désordonné	

Tableau IV. 5 : Phases et cristallinité des dépôts élaborés par caléfaction à partir de CVD 4000 à 700°C et 1200°C

c) Caractérisation de la phase gazeuse

Les phases gazeuses produites après 30 min de caléfaction à 700°C et 1200°C sont prélevées en sortie de condenseur pour être analysées par IRTF. Les spectres obtenus pour ces deux températures d'élaboration sont présentés sur la **Figure IV. 25** : les spectres sont identiques, avec les mêmes rapports quantitatifs entre les espèces. Ainsi, la température d'élaboration n'influe pas sur la

composition de la phase gazeuse, ce qui est conforme aux prévisions thermodynamiques. En revanche, les calculs thermodynamiques annonçaient seulement la formation de H_2 (indéetectable par IRTF) alors que les analyses de la phase gazeuse indiquent la présence de CH_4 , de SiH_4 et d'un composé siloxane. La présence de CH_4 et SiH_4 prouve que le rendement de la réaction conduisant à la formation de SiC à partir de CVD 4000 n'est pas égal à 100%. Les analyses IRTF ne sont pas quantitatives, c'est pourquoi ce rendement ne peut être calculé. La présence d'un dérivé siloxane témoigne d'une réaction entre le précurseur et l'oxygène. La formation d'un dérivé siloxane peut être à l'origine du dépôt polymérique à l'aspect jaunâtre (**Figure IV. 20**). La BAG dans laquelle est placée le mini-kalamazoo renferme entre 20 et 60 ppm de H_2O , ce qui peut être suffisant à une réaction entre le CVD 4000 et l'oxygène. De plus, il serait intéressant d'analyser la composition du CVD 4000 utilisé pour vérifier sa pureté en oxygène.

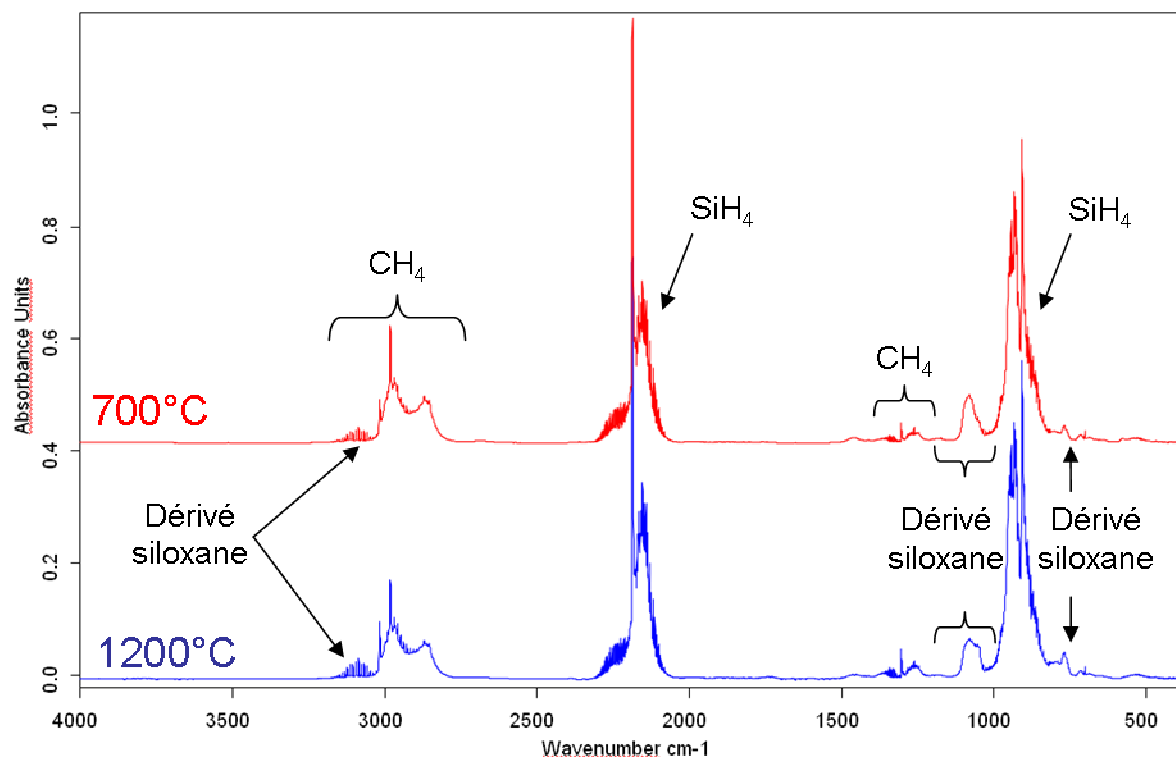


Figure IV. 25 : Spectres IRTF des espèces gazeuses présentes en sortie de condenseur pendant l'élaboration d'un dépôt par caléfaction à partir de CVD 4000 à 700°C et à 1200°C

D'autres analyses IRTF réalisées à différents moments de la caléfaction montrent que la durée de caléfaction n'influe pas sur la phase gazeuse. Ainsi, aucune évolution de la phase gazeuse n'est constatée au cours de la caléfaction et pour les différentes températures d'élaboration. De même, le dépôt obtenu est un dépôt de SiC homogène quelles que soient les conditions expérimentales testées. Les caractérisations de la phase gazeuse sont en accord avec celles de la phase condensée.

d) Conclusion

Les caractérisations de la microtexture de la structure et de la composition chimique du dépôt montrent que l'utilisation du CVD 4000 en tant que précurseur de caléfaction permet d'obtenir un dépôt

de SiC dans toutes les conditions expérimentales testées, conformément à ce qui était annoncé par la thermodynamique. Les analyses de DRX et de MET sont en accord et indiquent qu'à partir d'une certaine température d'élaboration (entre 1000°C et 1200°C), le dépôt de SiC passe d'un état nanocristallin à un état polycristallin avec de gros cristaux où les zones intergrains sont du SiC amorphe. Dans le dépôt élaboré à 700°C, seul le SiC cubique (SiC- β) désordonné est identifié. Alors que dans celui formé à 1200°C, le SiC cubique est majoritaire mais la structure hexagonale du SiC (SiC- α) est également identifiée localement en tant que phase minoritaire.

3.1.3 Etude cinétique

a) Analyse qualitative

L'effet de la température sur la croissance du dépôt est, dans un premier temps, mis en évidence par la comparaison des micrographies des échantillons élaborés entre 700°C et 1200°C. La **Figure IV. 26** montre que la température d'élaboration a une influence sur la cinétique de dépôt : plus la température d'élaboration est grande, plus la vitesse de croissance du dépôt est élevée.

La **Figure IV. 26** montre que pour une même température d'élaboration, les dépôts obtenus pendant la plus grande durée d'élaboration (150 min) sont les plus épais. Les clichés MEB des dépôts élaborés pendant 30 min ne figurent pas dans l'illustration en raison de leur mauvaise qualité : les échantillons n'ayant pas été suffisamment séchés, le CVD 4000 piégé dans les fibres a réagi avec la résine lors de l'enrobage conduisant à la formation d'une multitude de bulles sur la section (même polie).

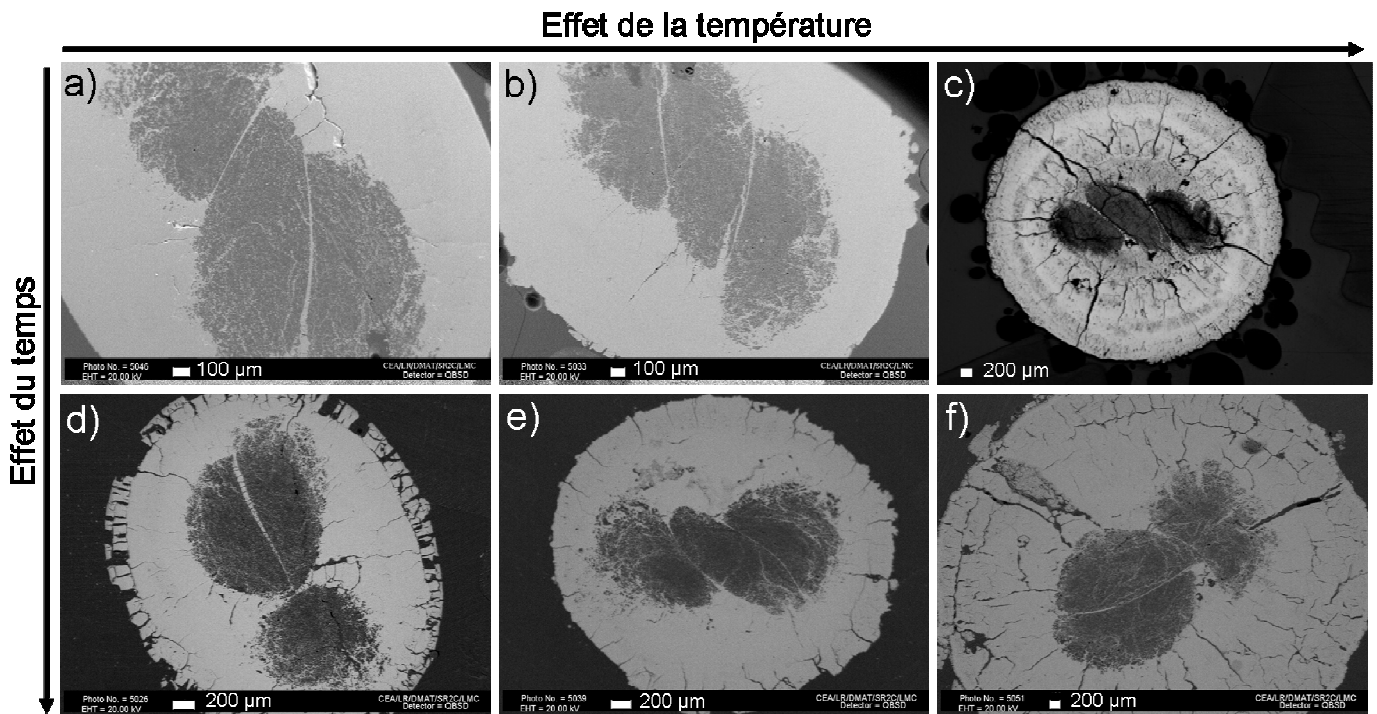


Figure IV. 26 : Clichés MEB des dépôts élaborés par caléfaction à partir de CVD 4000 a) à 700°C pendant 90 min, b) à 1000°C pendant 90 min, c) à 1200°C pendant 90 min, d) à 700°C pendant 150 min, e) à 1000°C pendant 150 min et f) à 1200°C pendant 150 min

Dans le chapitre précédent, l'élaboration de SiC à partir de MTS a montré que deux cinétiques de croissance du dépôt se distinguent dans le cas des fibres de carbone : alors que la croissance est très rapide dans les zones concaves, elle est plus lente dans les zones convexes. Afin de vérifier si cette observation est valable lors de l'emploi de CVD 4000, des dépôts sont effectués sur des barreaux de graphite. De la même manière que précédemment, le diamètre des barreaux de graphite est aminci au milieu afin de réduire la puissance à fournir pour les chauffer. La **Figure IV. 27** présente les clichés MEB des échantillons élaborés dans les mêmes conditions (700°C pendant 90 min et 150 min) sur des tresses de fibres de carbone et sur des barreaux de graphite. Pour une température et une durée d'élaboration identiques, les épaisseurs de dépôts obtenus sur les barreaux de graphite sont à peu près identiques aux épaisseurs de dépôts formés dans les zones convexes des fibres de carbone. Ainsi, l'existence de deux régimes de croissance est également observée dans le cas du CVD 4000. Une des hypothèses avancées met en avant la différence de température entre les anfractuosités et les zones convexes. Dans les concavités, la température serait plus élevée et par conséquent la vitesse de croissance plus grande. Ce résultat est en accord avec les observations faites sur l'influence de la température d'élaboration.

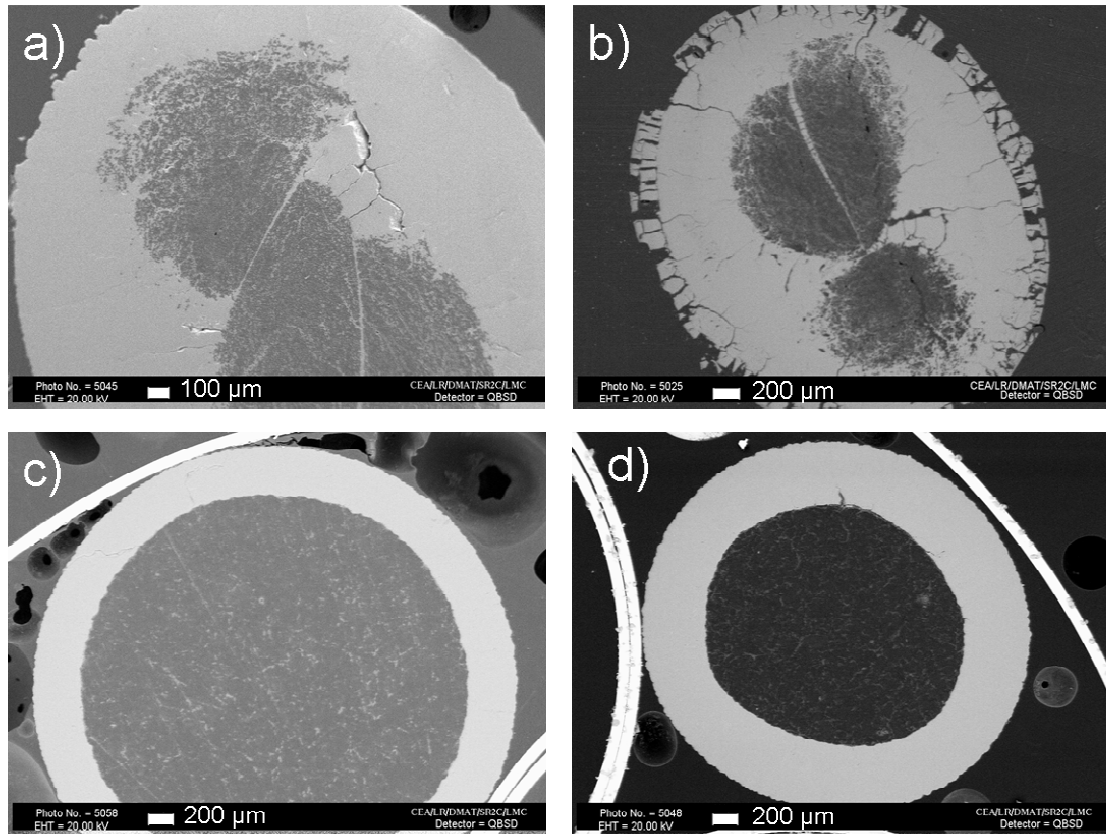


Figure IV. 27 : Clichés MEB des dépôts élaborés à 700°C à partir de CVD 4000 sur des fibres de carbone a) pendant 90 min, b) pendant 150 min et sur des barreaux de graphite c) pendant 90 min et d) pendant 150 min

Par ailleurs, on constate que les dépôts élaborés sur les barreaux de graphite sont moins fissurés que ceux formés sur les fibres de carbone. Dans ce cas, les dépôts sont moins épais mais on peut également supposer que ce résultat est à relier aux cinétiques de dépôt. Dans les concavités des fibres de carbone, les vitesses de dépôt sont accélérées, et les gaz produits par la réaction sont difficilement évacués, ce qui peut causer une fissuration du dépôt. Cette explication justifierait que les dépôts sur les barreaux soient moins fissurés.

b) Analyse quantitative

Afin d'évaluer de manière quantitative, l'effet de la température sur les dépôts, la cinétique est étudiée pour les différentes conditions expérimentales testées. Ainsi la prise de masse des échantillons rapportée à la durée d'élaboration, c'est-à-dire à la durée du palier en température, est considérée dans chaque cas. La **Figure IV. 28** illustre l'évolution de la vitesse de croissance du dépôt (en mg/h) en fonction de la température pour les différentes durées d'élaboration appliquées. La cinétique de dépôt augmente avec la température.

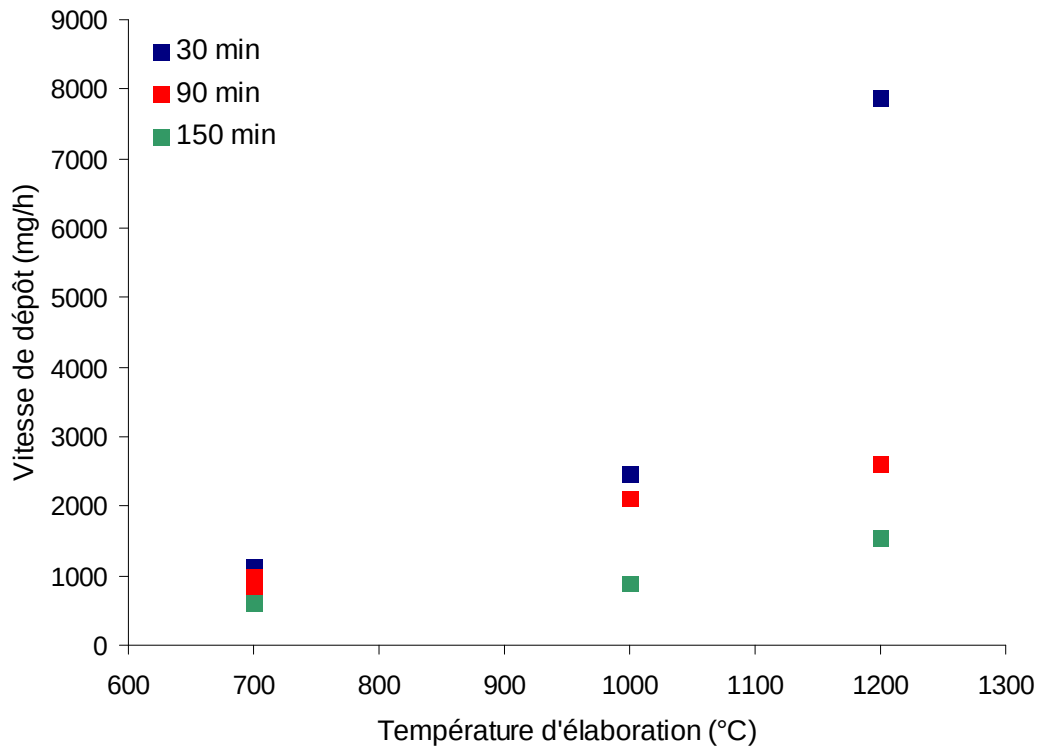


Figure IV. 28 : Vitesse de croissance (en mg/h) des dépôts élaborés par caléfaction sur des fibres de carbone à partir de CVD 4000 en fonction de la température d'élaboration pour les différentes durées d'élaboration (30 min, 90 min, 150 min)

Il est impossible de comparer les masses des dépôts élaborés à partir de CVD 4000 avec celles des dépôts élaborés à partir de MTS car dans un cas le dépôt est composé de SiC pur et dans l'autre de SiC et de carbone en proportions variables. Les épaisseurs de dépôt sont alors mesurées pour les élaborations à partir de MTS et à partir de CVD 4000. Les vitesses de dépôts, en $\mu\text{m/h}$, sont ensuite déduites des épaisseurs déposées. La **Figure IV. 29** compare les vitesses de dépôts intrinsèques à la caléfaction du CVD 4000 et du MTS lorsque les fibres de carbone sont utilisées comme substrat. On en déduit que la cinétique du dépôt est plus rapide dans le cas du CVD 4000 que dans le cas du MTS pour les conditions testées.

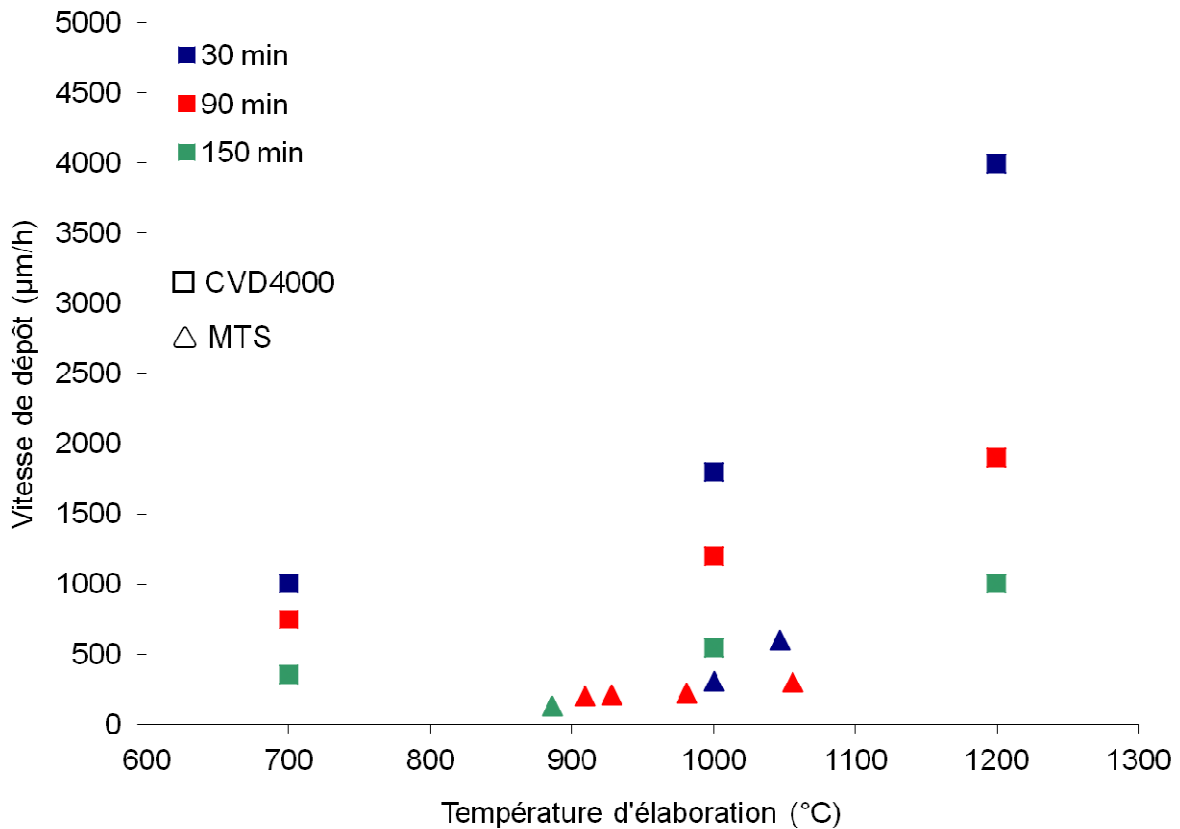


Figure IV. 29 : Vitesse de croissance des dépôts (en $\mu\text{m/h}$) élaborés par caléfaction sur des fibres de carbone à partir de CVD 4000 et de MTS

La **Figure IV. 30** montre clairement que plus la durée d'élaboration est grande, plus la vitesse de croissance du dépôt ralentit mais elle n'est jamais nulle dans les conditions testées. Le dépôt continue à croître même après les temps de palier les plus longs (150 min) : le régime limite de croissance n'a pas été atteint dans les conditions testées. Le ralentissement de la vitesse de croissance du dépôt peut être une conséquence de l'évolution chimique du précurseur qui alimente la réaction en continu. La maturation du CVD 4000 est visuellement constatée, il est limpide en début d'essai et devient opaque et jaunâtre au cours de la caléfaction. Son évolution chimique n'a pas été caractérisée au cours de ces travaux mais il serait intéressant d'analyser la phase liquide restant dans le réacteur après les différentes conditions de caléfaction testées.

La diminution de la surface spécifique au cours de la caléfaction peut également entraîner une diminution de la cinétique de croissance du dépôt.

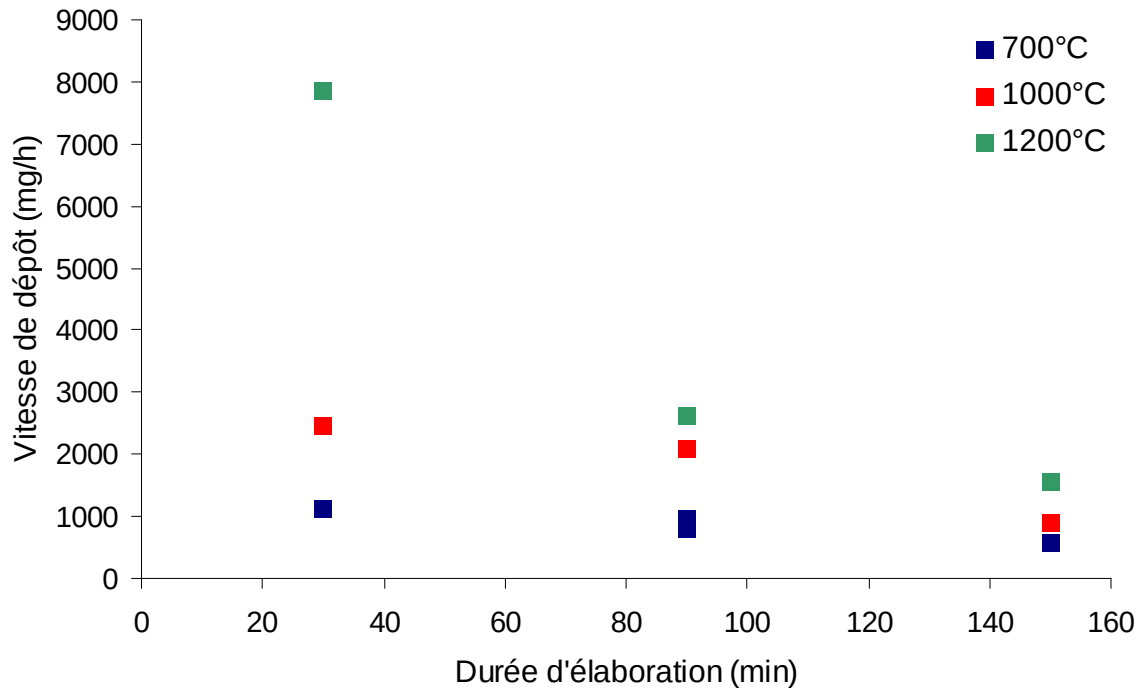


Figure IV. 30 : Vitesse de croissance (en mg/h) des dépôts élaborés par caléfaction sur des fibres de carbone à partir de CVD 4000 en fonction de la durée d'élaboration pour les différentes températures d'élaboration (700°C, 1000°C, 1200°C)

c) Bilan

Comme pour le MTS, dans le cas du CVD 4000, plus la température de caléfaction est élevée, plus la croissance du dépôt est rapide mais elle ralentit au cours de la caléfaction. Les deux régimes de croissance observés sur les fibres de carbone lors de l'utilisation du MTS en tant que précurseur sont également notés dans le cas du CVD 4000. En revanche, ces deux régimes de croissance n'entraînent pas de différence dans la composition chimique du dépôt, et le dépôt est homogène, uniquement constitué de SiC.

Lorsque les dépôts sont élaborés sur les barreaux de graphite, ils renferment moins de fissures que lorsque les fibres de carbone sont employées en tant que substrat. La plus faible vitesse de réaction sur les surfaces convexes peut en être la raison car elle implique la formation d'une plus faible quantité de sous-produits gazeux pouvant être à l'origine de l'apparition des fissures. De plus, l'épaisseur des dépôts formés sur les barreaux de graphite étant plus faible, l'apparition de fissures est moins probable [Kwon et al., 2003].

Afin d'optimiser la qualité du dépôt de SiC, il est conseillé de choisir une température d'élaboration basse (700°C) permettant d'obtenir une cinétique de dépôt élevée tout en réduisant le risque d'obtention de fissures.

3.1.4 Conclusion

Nous avons vérifié que le CVD 4000 est un précurseur de SiC pour le procédé de caléfaction. Il permet l'obtention d'un dépôt de SiC pur et homogène. En revanche, l'apparition de fissures dégrade la qualité du dépôt élaboré. Le nombre de fissures est tout de même réduit lorsque la descente en température à la fin de la caléfaction est contrôlée et ralentie, et lorsque le substrat présente une surface lisse (barreau de graphite). Il apparaît donc préférable d'employer le CVD 4000 en caléfaction pour l'élaboration de dépôt plutôt que pour la densification de renforts fibreux.

En comparant les cinétiques de dépôt obtenues sur des barreaux de graphite avec du CVD 4000 et avec du MTS, on constate que la croissance du dépôt est plus grande dans le cas du CVD 4000. Dans les conditions testées et sur une surface de substrat régulière et convexe, la croissance du dépôt varie entre 350 $\mu\text{m/h}$ et 4000 $\mu\text{m/h}$ avec le CVD 4000 alors qu'elle varie entre 10 $\mu\text{m/h}$ et 300 $\mu\text{m/h}$ avec le MTS.

3.2 Elaboration de SiC à partir de HMDS

Plusieurs études sur l'élaboration de SiC à partir d'hexaméthylsilane ou HMDS, de formule $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$, figurent dans la littérature. Le SiC formé par CVD au moyen de ce précurseur est élaboré entre 1000°C et 1200°C [Chen et al., 1999], [Chung et al., 2008]. La CVD assistée par plasma a permis d'obtenir des dépôts de SiC à basse température ($\sim 600^\circ\text{C}$) au moyen de HMDS mais les caractérisations de la phase condensée indiquent la présence de carbone libre dans le dépôt [Anma et al., 2001]. En CVD, le dihydrogène est utilisé en tant que gaz d'entraînement pour faciliter la rupture de la liaison entre les deux atomes de silicium présents dans la molécule de HMDS et transforme ainsi le HMDS en précurseur de SiC [Chung et al., 2008].

La décomposition en température de HMDS n'a, en revanche, pas été étudiée d'un point de vue thermodynamique, c'est pourquoi elle fera l'objet de la première partie de ce paragraphe. La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale menée sur l'élaboration de SiC à partir de HMDS.

3.2.1 Etude thermodynamique

La température de décomposition de HMDS est égale à 700°C. L'évolution de la phase condensée et de la phase gazeuse lors de la thermolyse de HMDS est alors simulée entre 700°C et 1700°C au moyen des logiciels Coach et Gemini (les simulations à partir de 0°C figurent en Annexe 1). La **Figure IV. 31** montre l'évolution de la phase condensée formée lors de la décomposition de HMDS : les calculs thermodynamiques annoncent la formation de carbone et de SiC. La quantité de carbone augmente entre 700°C et 1100°C puis se stabilise. La quantité de SiC est constante entre 700°C et 1700°C. D'un point de vue thermodynamique, la quantité molaire de carbone déposé lors de la thermolyse de HMDS entre 1100°C et 1700°C est deux fois plus grande que celle de SiC (**Figure**

IV. 32). Le rapport molaire C/SiC est légèrement inférieur à 2 entre 700°C et 1100°C. On remarque que le rapport atomique de Si/C dans la molécule de HMDS est inférieur à 1 (égale à 1/3), ce qui peut privilégier la formation de carbone par rapport à celle de silicium.

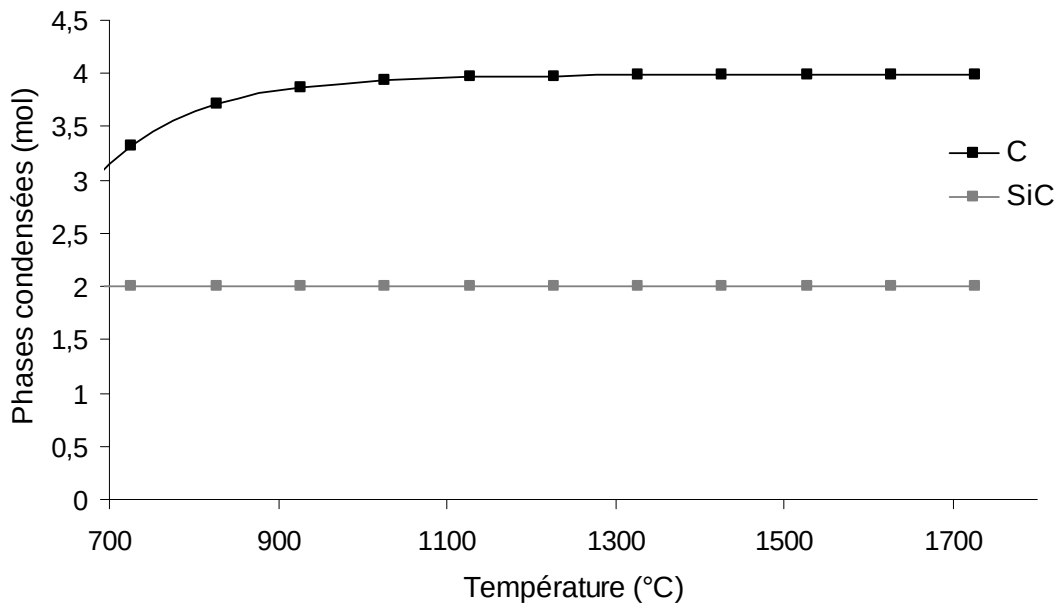


Figure IV. 31 : Evolution de la phase condensée annoncée par les calculs thermodynamiques lors de la décomposition en température d'une mole de HMDS

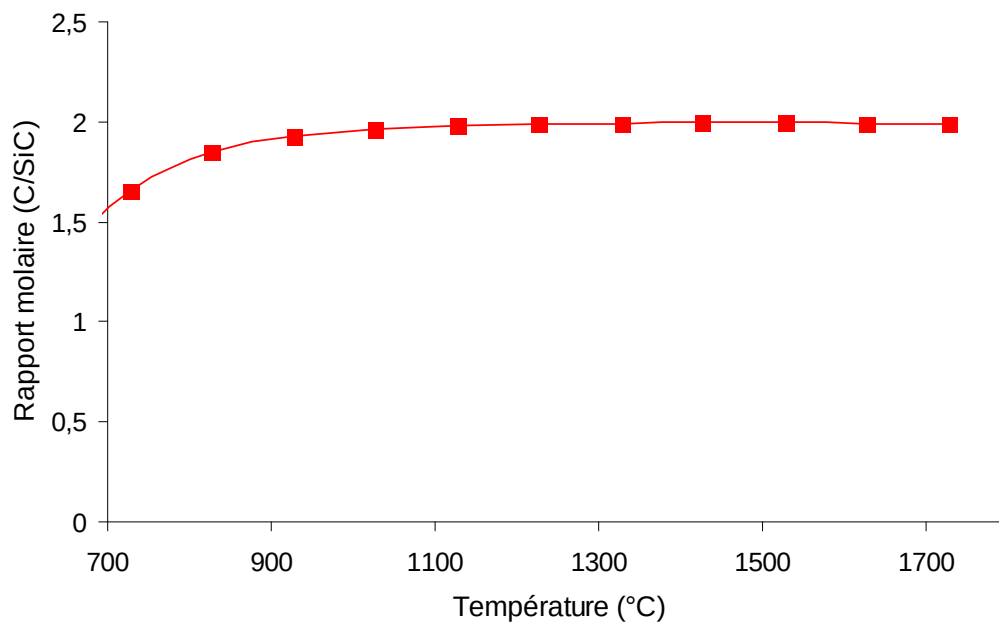


Figure IV. 32 : Evolution du rapport molaire C/SiC dans la phase condensée annoncée par les calculs thermodynamiques lors de la décomposition en température d'une mole de HMDS

Les deux graphes présentés dans la **Figure IV. 33** montrent l'évolution, à l'équilibre thermodynamique, des espèces gazeuses majoritaires, à savoir H_2 et CH_4 , produites lors de la thermolyse de HMDS entre 700°C et 1700°C. On remarque que la quantité de CH_4 diminue entre

700°C et 1100°C, plage de température dans laquelle on observe une augmentation de la quantité de carbone dans le dépôt. Ainsi, le CH_4 participe à la formation du carbone par le biais d'intermédiaires de réactions telles que CH_3 , C_2H_2 et C_2H_4 , comme il a été montré dans le cas du MTS. La quantité de CH_4 est constante, proche de 0, entre 1100°C et 1700°C, la quantité de carbone déposé est constante et maximale pour ces températures.

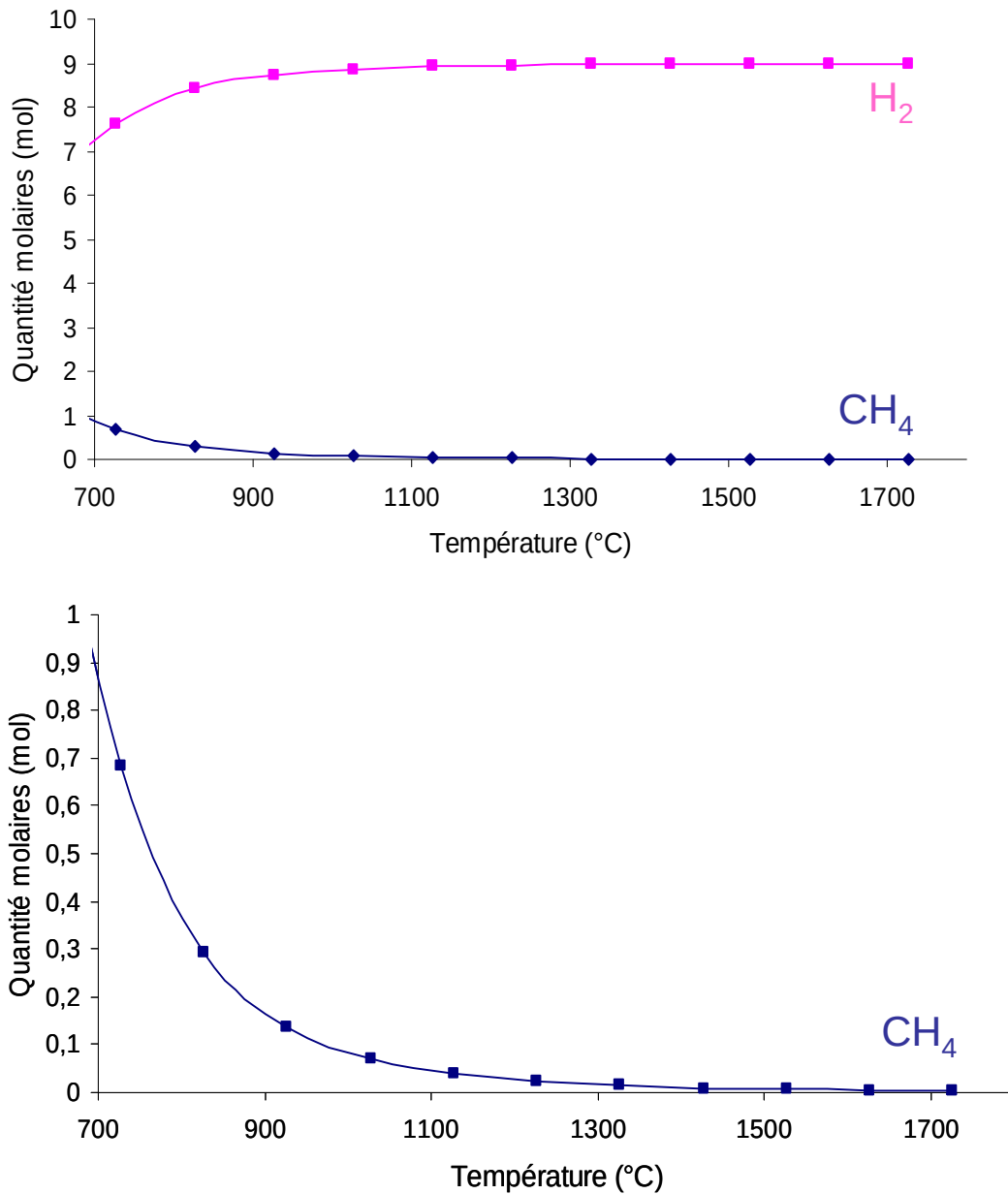


Figure IV. 33 : Evolution des espèces gazeuses majoritaires lors de la décomposition en température d'une mole de HMDS annoncée par les calculs thermodynamiques

Des espèces gazeuses produites très minoritairement et dont la quantité molaire est inférieure à 0,001 mole (pour 1 mole de HMDS décomposée) sont annoncées par les calculs thermodynamiques : C_2H_2 , CH_3 et C_2H_4 (**Figure IV. 34**). Ces espèces sont connues en tant que précurseur de carbone [Kostjuhin et al., 2001]. Le silicium n'apparaît dans aucune des espèces

gazeuses annoncées, on peut alors supposer que la totalité du silicium présent dans le HMDS liquide à l'état initial participe à la formation de silicium en phase condensée.

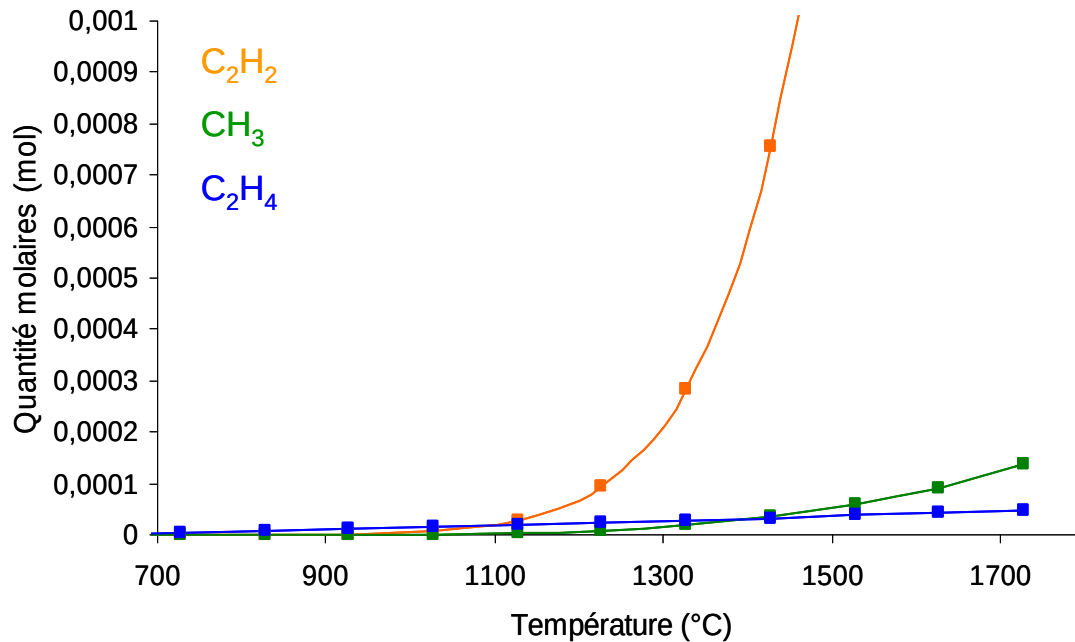


Figure IV. 34 : Evolution des espèces gazeuses minoritaires lors de la décomposition en température d'une mole de HMDS annoncée par les calculs thermodynamiques

3.2.2 Etude expérimentale

Afin de privilégier la formation d'un dépôt homogène en composition et en épaisseur, des barreaux de graphite sont utilisés en tant que substrats. Les températures d'élaboration choisies pour ces expériences sont 800°C et 1000°C afin de favoriser un rapport C/SiC minimal dans le dépôt, comme le prédisent les calculs thermodynamiques. Les dépôts élaborés sont caractérisés et les phases gazeuses produites au cours de la caléfaction sont analysées.

Le HMDS est limpide au début de la caléfaction et devient opaque lorsque la température augmente (à partir de 700°C).

a) Caractérisation chimique des dépôts

Les dépôts sont caractérisés par imagerie MEB et analyse EDS. La **Figure IV. 35** illustre un dépôt élaboré à 800°C pendant 90 min. Il est représentatif des dépôts formés avec le HMDS. Le dépôt est homogène et ne paraît pas fissuré sur l'image d'ensemble de l'échantillon. En revanche, l'agrandissement de la **Figure IV. 35** (encadré rouge) montre la présence de fissures radiales micrométriques. Le spectre EDS obtenu est représentatif de celui du SiC. Si du carbone libre était présent localement dans le dépôt, son contraste apparaîtrait plus foncé et se visualiserait clairement sur les images de MEB acquises en mode électrons rétrodiffusés. Le dépôt peut en revanche contenir du carbone libre réparti de manière homogène dans le dépôt. Des analyses quantitatives en

microsonde de Castaing révèlent en effet un rapport C/Si dans le dépôt supérieur à 1.. Il est important de vérifier l'absence de silicium libre, difficilement visible en imagerie MEB ou MO, même si ce dernier n'apparaît pas dans l'étude thermodynamique. Des analyses en DRX ont été réalisées.

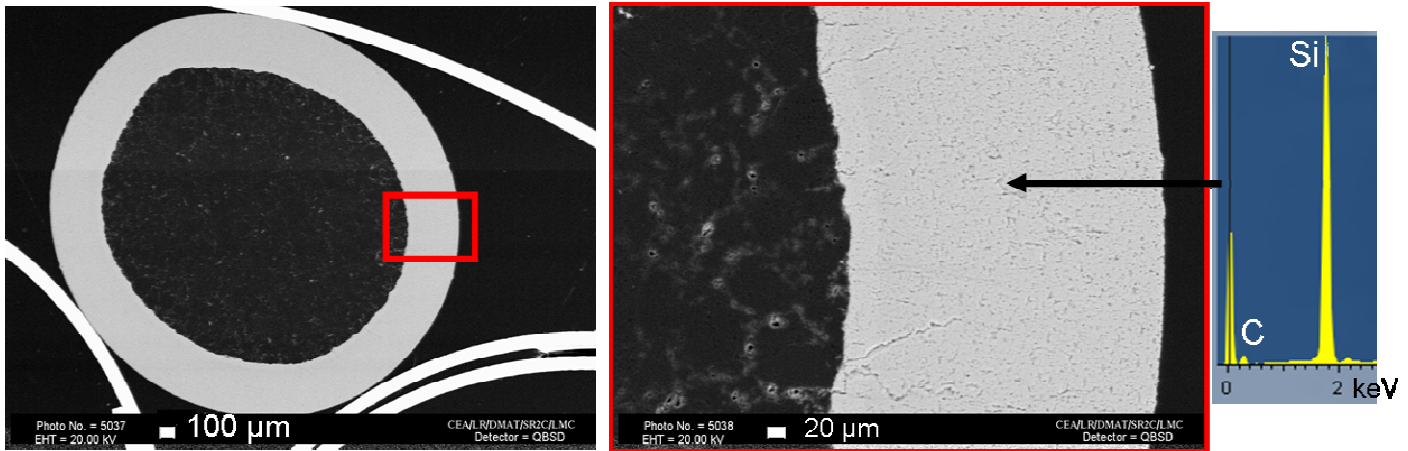


Figure IV. 35 : Clichés MO et analyse EDS d'un dépôt élaboré par caléfaction à partir de HMDS à 800°C pendant 90 min

La **Figure IV. 36** présente le diagramme DRX de la poudre obtenue en broyant un barreau de graphite revêtu à 800°C pendant 90 min à partir de HMDS. Les raies du graphite constituant le substrat et les raies du SiC composant le dépôt sont indexées. Le diagramme confirme la présence de SiC et ne fait pas apparaître de silicium libre. La largeur à mi-hauteur des raies du SiC est grande, on peut alors supposer que les cristallites sont nanométriques, comme dans le cas du SiC élaboré à partir de CVD 4000 à basse température (entre 700°C et 1000°C). Il serait intéressant de caractériser le SiC déposé par MET afin de qualifier sa cristallinité et confirmer l'absence de silicium libre. Des analyses en microscopie Raman permettrait aussi de quantifier le carbone libre et de vérifier l'absence de silicium libre.

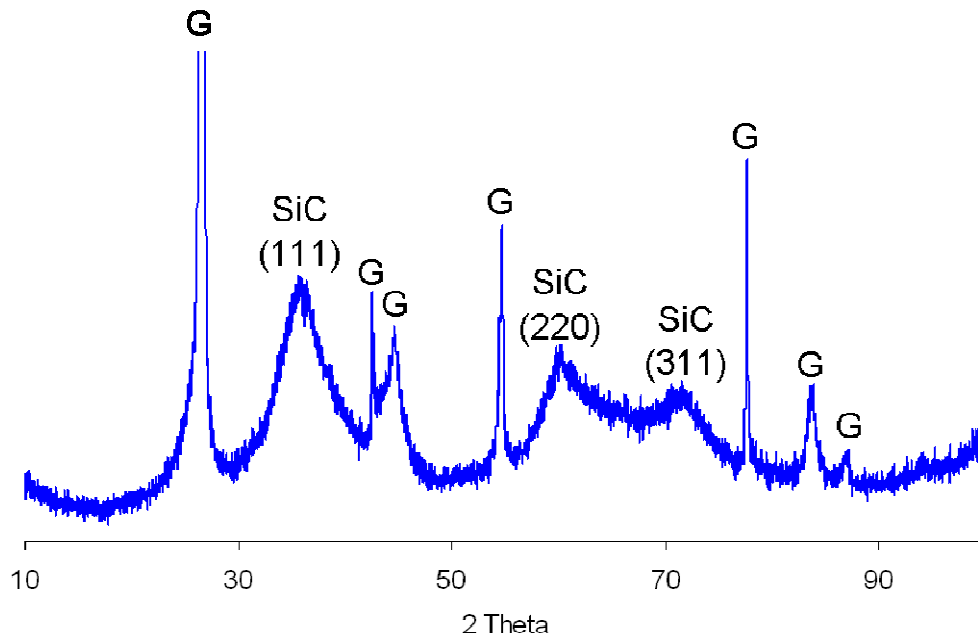


Figure IV. 36 : Diagrammes DRX ($K\alpha$ du Cu = 1,54 Å) d'un échantillon de barreau de graphite revêtu à partir de HMDS à 800°C pendant 90 min

b) Caractérisation de la phase gazeuse

Les gaz produits après 30 minutes de dépôt par caléfaction à partir de HMDS sont prélevés et analysés par IRTF. La **Figure IV. 37** montre le spectre obtenu. Le HMDS entraîné par les gaz de réaction est détecté. Le méthane (CH_4), l'éthylène (C_2H_4) et l'acétylène (C_2H_2) sont les principales espèces gazeuses identifiées. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [Miettinen et al., 2011] et avec les prévisions thermodynamiques sachant que le H_2 est indétectable par analyse IRTF. Le spectre met aussi en évidence des contributions non attribuées faute de spectres de référence. Il s'agit d'une espèce possédant des liaisons Si-H dont le signal se situe entre 2100 et 2150 cm^{-1} et d'une autre possédant des liaisons Si- CH_3 avec des signaux vers 620, 710 et 1260 cm^{-1} , il ne s'agit pas de HMDS. Ces deux composés contenant du silicium ne sont pas annoncés par les calculs thermodynamiques.

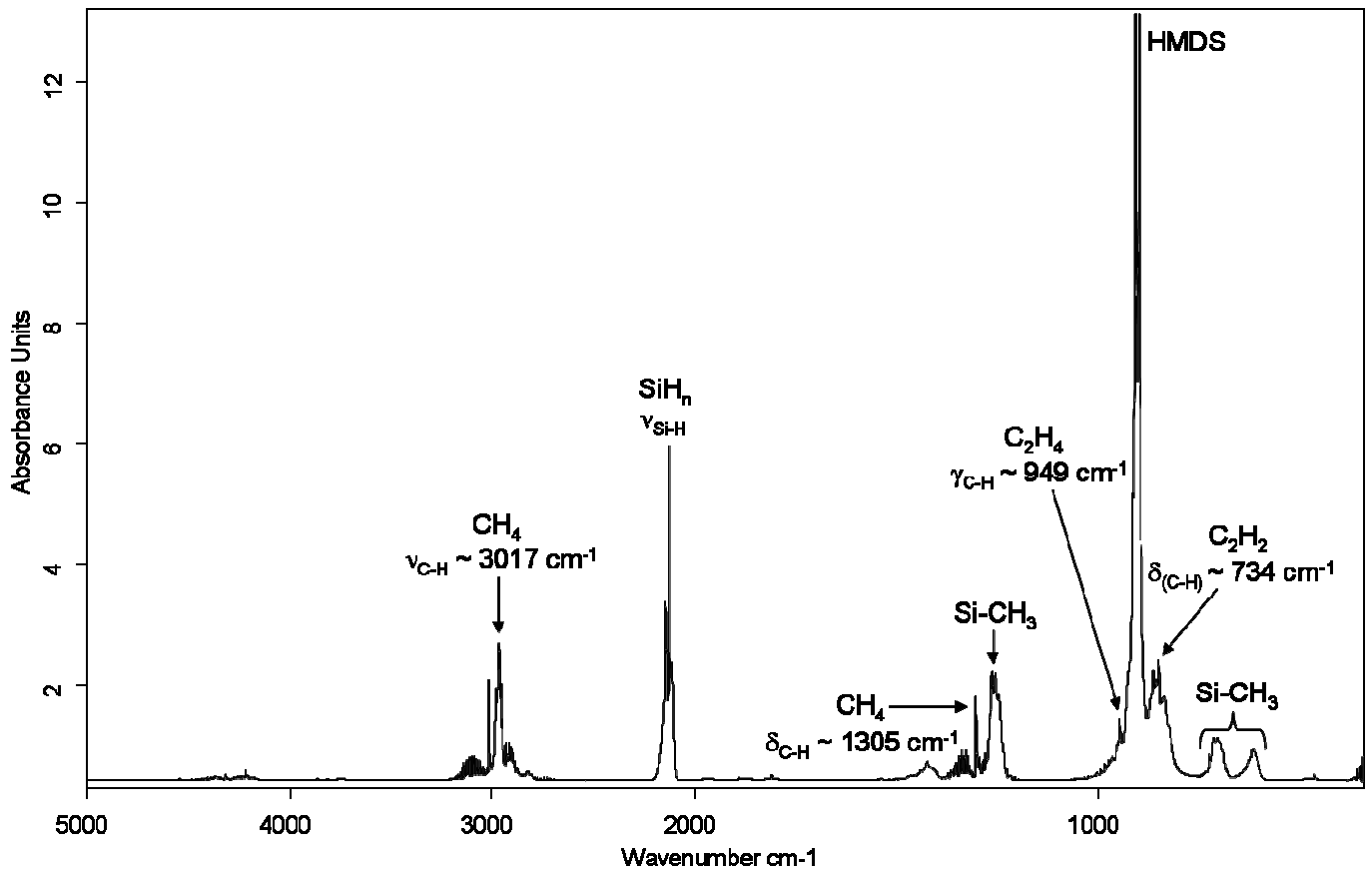
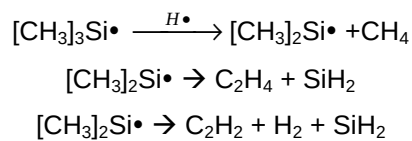
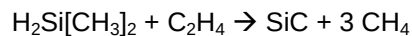


Figure IV. 37 : Spectre IRTF des espèces gazeuses présentes en sortie de condenseur pendant l'élaboration d'un dépôt par caléfaction à partir de HMDS à 800°C

Pendant la décomposition thermique de HMDS, la liaison Si-Si est facilement rompue par les radicaux hydrogène, ce qui permet à HMDS d'être précurseur de SiC par l'intermédiaire du radical triméthylsilyl $[\text{CH}_3]_3\text{Si}\cdot$ [Wickramanayaka et al., 1994]. Les réactions unimoléculaires alors mises en jeu sont [Bullock et al., 1994] :



La principale réaction conduisant à la formation du SiC serait alors [Veintemillas et al., 1995] :



Ce mécanisme réactionnel proposé dans la littérature, est en accord avec les résultats obtenus. L'évolution de la phase gazeuse au cours de la caléfaction et avec la température d'élaboration n'a pas été étudiée.

3.2.3 Etude cinétique

Deux températures d'élaboration ont été testées, 800°C et 1000°C. La **Figure IV. 38** présente les clichés MEB des dépôts élaborés pendant 90 min à 800°C et à 1000°C. Pour les mêmes durées de caléfaction, plus la température d'élaboration est grande, plus le dépôt est épais. Le dépôt formé à 1000°C est plus de 2,5 fois plus épais que celui élaboré à 800°C. La vitesse de croissance du dépôt augmente avec la température, comme c'est le cas lorsque le MTS et le CVD 4000 sont employés en tant que précurseur.

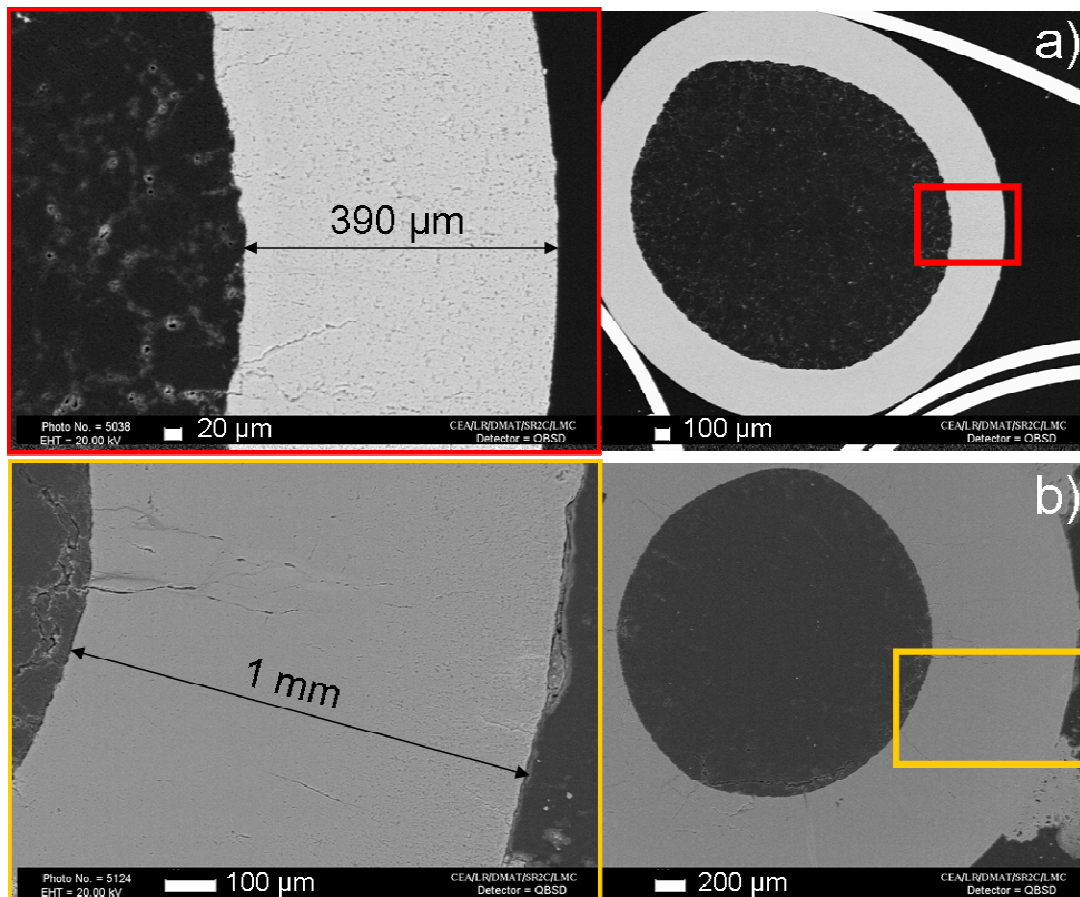


Figure IV. 38 : Clichés MEB de dépôts élaborés par caléfaction à partir de HMDS pendant 90 min
a) à 800°C et b) à 1000°C

Les deux essais réalisés nous donnent une idée de la cinétique de dépôt avec le HMDS. La caléfaction à partir de HMDS à 800°C pendant 90 min conduit à un dépôt d'épaisseur égale à 390 μm et à un dépôt de 1 mm à 1000°C. Dans les conditions testées, les cinétiques de dépôt à 800°C et à 1000°C sont respectivement égales à 260 μm/h et 665 μm/h. Les dépôts élaborés sur des barreaux de graphite avec du CVD 4000 à 700°C pendant 90 min ont révélé une cinétique de dépôt égale à 300 μm/h. Ainsi, la cinétique dépôt avec le HMDS est comparable à celle obtenue avec le CVD 4000. Cependant, le nombre d'essais effectués ne permet pas de faire une étude cinétique complète. Il serait intéressant de poursuivre ces travaux en réalisant de nouveaux dépôts à des températures et des durées d'élaboration différentes afin d'en étudier l'influence sur la cinétique de dépôt.

3.2.4 Conclusion

Le HMDS est un précurseur de SiC par caléfaction. Les dépôts obtenus sont homogènes et peu fissurés comparés à ceux élaborés à partir de CVD 4000. Les analyses de gaz sont cohérentes avec les calculs thermodynamiques et les mécanismes réactionnels cités dans la littérature.

Les vitesses de croissance sont équivalentes à celles obtenues lors de l'emploi de CVD 4000. Cependant, les essais doivent être complétés afin de dégager les tendances cinétiques inhérentes à l'utilisation de HMDS.

3.3 Bilan

Les deux composés non chlorés, le CVD 4000 et le HMDS, ont été employés en caléfaction en tant que précurseur. Les essais expérimentaux ont abouti à la formation de dépôts de SiC pur avec le CVD 4000. Dans le cas du HMDS, le dépôt est homogène et contient du SiC mais la présence éventuelle de carbone libre a été constatée. Ces résultats sont encourageants même si dans le cas du CVD 4000, des fissures apparaissent lorsque les vitesses de croissance des dépôts sont élevées, autrement dit pour les hautes températures d'élaboration ($>1000^{\circ}\text{C}$). Il serait intéressant de poursuivre ces travaux en testant de nouvelles conditions expérimentales pour optimiser la qualité des dépôts élaborés.

4. CONCLUSION

La formation de carbone dans le dépôt élaboré à partir de MTS seul ne peut pas être évitée. Trois solutions ont été envisagées afin d'éliminer l'excès de carbone dans le SiC :

- Le MTS a été dilué dans SiCl_4 afin de ralentir le vieillissement du MTS et limiter la présence de précurseurs gazeux favorables au dépôt de carbone. Mais ces essais n'ont pas abouti à la formation de SiC pur et, par conséquent, ne sont pas satisfaisants.
- L'ajout de HSiCl_3 pour déplacer la phase gazeuse vers un équilibre en faveur du SiC a permis d'éliminer la présence de carbone dans le dépôt de SiC mais des inclusions de silicium libre ont été détectées. Leur quantité semble diminuer en augmentant le rapport molaire de $\text{MTS}/\text{HSiCl}_3$. De nouvelles conditions doivent être expérimentées pour s'affranchir du silicium libre et obtenir un dépôt de SiC pur.
- Deux précurseurs non chlorés ont été testés pour éviter la production de HCl qui inhibe la croissance du SiC. Cette dernière solution a donné satisfaction : les dépôts formés dans les deux cas sont homogènes et composés de SiC.

La **Figure IV. 39** présente les dépôts élaborés sur des barreaux de graphite à partir des trois précurseurs étudiés pour les mêmes durées d'élaboration et des températures voisines (700°C et

800°C). Il est clairement visible que la vitesse de croissance du dépôt dans le cas du MTS est plus faible que dans le cas du CVD 4000 et du HMDS. Ceci peut être justifié par la formation de SiC mais aussi de carbone dans le cas du MTS. En effet, la croissance du carbone plus faible que celle du SiC ralentit la cinétique avec le MTS. Dans le cas du CVD 4000, le dépôt est constitué de SiC pur et dans le cas du HMDS, le dépôt est homogène et contient du SiC. En revanche, des fissures radiales micrométriques apparaissent lorsque le dépôt est formé à partir de CVD 4000 et elles sont présentes en très faible quantité dans le cas du HMDS. Dans le cas du MTS, des fissures concentriques ont été observées dans les dépôts élaborés sur des barreaux de graphite.

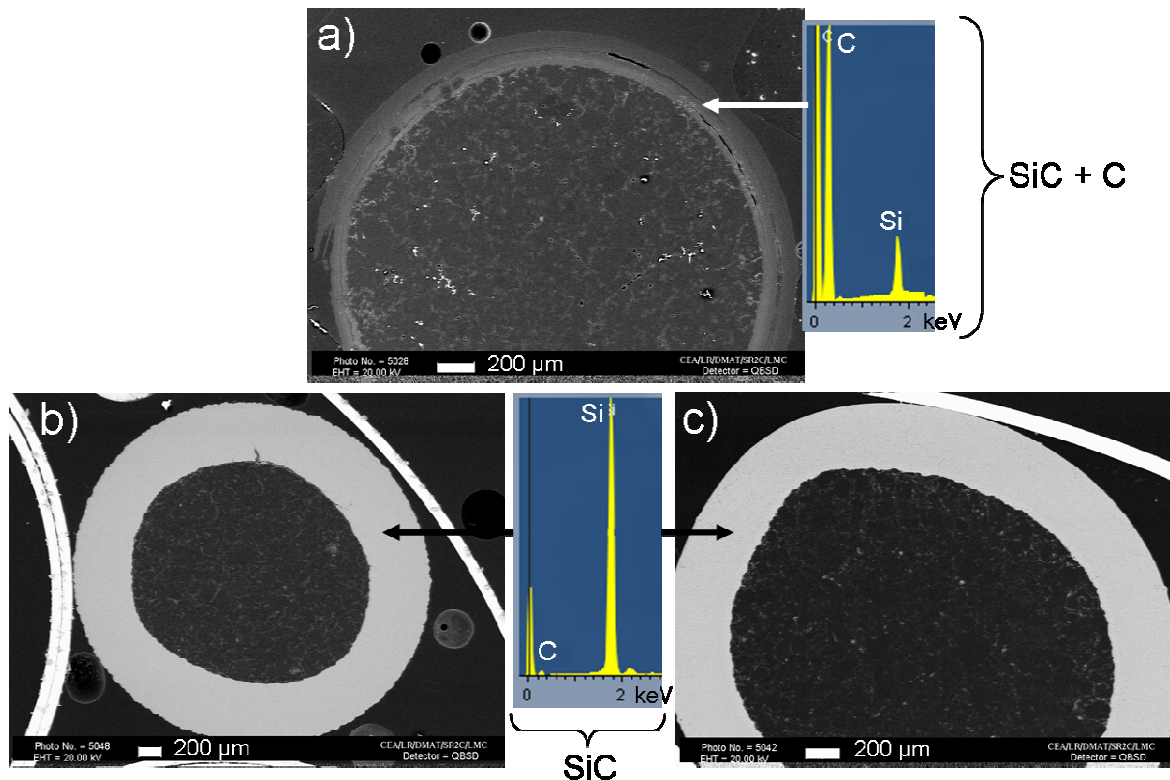


Figure IV. 39 : Clichés MEB de dépôts élaborés par caléfaction sur des barreaux de graphite a) à partir de MTS à 800°C pendant 90 min, b) à partir de CVD 4000 à 700°C pendant 90 min et c) à partir de HMDS à 800°C pendant 90 min

L'utilisation de précurseurs non chlorés en caléfaction semble être une voie intéressante pour l'élaboration de SiC. Les dépôts obtenus sont de bonne qualité et la cinétique de dépôt largement supérieure à celle des procédés aujourd'hui employés à l'échelle industrielle. En revanche, l'étude sur le CVD4000 semble montrer que l'usage de ce dernier pour la densification de renfort fibreux n'est pas adapté (présence de fissures dans le dépôt formé entre les fibres). La densification de fibres de carbone n'a pas été testée à partir de HMDS.

La validation de ces deux composés en tant que précurseurs de densification par caléfaction doit se faire sur une installation permettant de tester l'infiltration, c'est-à-dire sur le kalamazoo avec des supports fibreux.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les procédés d'élaboration des CMC, aujourd'hui employés à l'échelle industrielle, sont pour la plupart longs et, par conséquent, coûteux. L'élaboration d'une pièce par infiltration chimique en phase vapeur (CVI), procédé le plus employé dans l'industrie, nécessite plusieurs cycles de dépôt et plusieurs jours d'élaboration. La présente étude porte sur le développement du procédé de densification rapide ou procédé de caléfaction, essentiellement connu pour l'élaboration de composites C_f/C . La majorité des études préalables ont été menées au CEA au moyen d'un équipement à chauffage inductif appelé kalamazoo. Les travaux antérieurs ont montré que ce procédé innovant conduit, dans une large gamme de conditions opératoires, à un composite C_f/C possédant une porosité résiduelle faible et des propriétés thermomécaniques similaires à celles des matériaux élaborés par les procédés classiques. Cette voie d'élaboration apparaît prometteuse, notre étude s'est ainsi axée sur l'élaboration de nouveaux matériaux par caléfaction.

Nous avons porté notre intérêt sur les carbures réfractaires qui, grâce à leurs bonnes propriétés à température élevée, sont employés pour les applications haute température dans l'aéronautique, l'aérospatiale, l'armement ou le nucléaire. Les recherches bibliographiques sur les précurseurs de carbure utilisés dans les procédés d'élaboration classiques ont permis d'envisager plusieurs précurseurs. La plupart d'entre eux se présentent sous forme de poudre, or le procédé de caléfaction nécessite des précurseurs liquides. Des tests de solubilité ont été réalisés mais les résultats ne se sont pas avérés concluants dans les conditions testées. En revanche, plusieurs précurseurs de SiC, sous forme liquide à température ambiante et pression atmosphérique, ont été identifiés. L'étude a alors été consacrée à l'élaboration de SiC par caléfaction à partir de trois précurseurs.

Pour les travaux sur l'élaboration de SiC par caléfaction, un équipement de laboratoire, le mini-kalamazoo, a été développé dans l'objectif de réduire la durée des essais, la quantité de précurseur nécessaire à une expérience et le nombre d'opérateurs, par rapport à l'installation employée au préalable. Cette réduction d'échelle a entraîné plusieurs modifications. En effet, la taille du réacteur est apparue incompatible avec la mise en place d'un système inductif, le chauffage par effet Joule a donc été adopté. En conséquence, le substrat adapté à cet équipement doit être plus petit et conducteur électrique, c'est pourquoi les fibres de carbone tressées et/ou les barreaux de graphite ont été choisis.

L'ensemble de l'installation a été placé en boîte à gants car les précurseurs de SiC testés sont sensibles à l'humidité et doivent être manipulés sous atmosphère inerte. L'emploi d'un pyromètre s'est avéré compromis par l'espace réduit en boîte à gants, les mesures de températures ont par conséquent été effectuées au moyen d'un thermocouple implanté dans le substrat.

De plus, une instrumentation spécifique a été mise en place dans le but de récupérer la phase gazeuse produite au cours de la caléfaction et de l'analyser afin d'étudier les réactions se produisant pendant les essais de caléfaction.

Avant d'utiliser la nouvelle installation pour les essais de caléfaction sur le SiC, l'équipement a été testé sur un matériau de référence : la démonstration de faisabilité a été réalisée sur des mini-composites C_f/C. Les résultats obtenus ont montré la bonne maîtrise de l'équipement et ont permis sa validation pour l'élaboration de nouveaux matériaux.

Les premiers essais d'élaboration de SiC par caléfaction ont été effectués à partir de méthyltrichlorosilane (MTS) sur des fibres de carbone tressées manuellement. Le MTS est largement employé en CVD/CVI du SiC à partir du système {MTS/H₂}. En caléfaction, l'équilibre des gaz ne peut être modifié par un gaz vecteur car ce dernier ne peut pas être introduit dans le film de caléfaction. Ainsi, le MTS a été employé seul pour débiter l'étude sur l'élaboration de SiC par caléfaction. Le but était d'obtenir des dépôts de SiC pur. Quelles que soient les conditions testées, les dépôts formés contiennent du SiC et du carbone, conformément aux prédictions des calculs thermodynamiques. La température et la durée d'élaboration ont une influence sur le rapport C/SiC dans les dépôts mais un excès de carbone est toujours présent dans le SiC.

De plus, deux régimes de croissance du dépôt ont été mis en évidence avec les substrats d'architecture irrégulière (fibres de carbone tressées) : dans les concavités, un dépôt de SiC pur se forme rapidement au début de la caléfaction alors que dans les zones convexes, un dépôt contenant du SiC et du carbone, en proportions variables, croît plus lentement. Plusieurs hypothèses ont été avancées. La minimisation de l'énergie de surface tendrait à uniformiser la géométrie de l'échantillon. Ainsi, la croissance du dépôt serait plus grande dans les cavités que dans les zones convexes mais ceci n'explique pas pourquoi le dépôt est composé de SiC pur dans les anfractuosités alors qu'il contient du SiC et du carbone dans les zones convexes. La seconde hypothèse lie l'effet de deux phénomènes simultanés : dans les zones concaves, la température plus élevée et le temps de séjour plus long des gaz issus des premiers instants de la décomposition thermique du MTS conduiraient à la formation de SiC pur. En effet, les essais sans palier en température ont montré qu'un dépôt de SiC pur est formé dans les cavités pendant la chauffe du substrat. Une réaction a donc lieu dans les anfractuosités mais pas dans les convexités, ce qui atteste d'une différence de température entre ces deux zones durant la montée en température. L'association d'une température élevée et d'un long temps de séjour des premiers gaz de décomposition serait alors favorable à la formation de SiC pur mais aucun moyen expérimental n'a permis de vérifier ces hypothèses. L'étude thermodynamique a cependant montré que les sous-produits de décomposition du MTS conduisent à un appauvrissement en SiC et à un enrichissement en carbone de la phase condensée. Du fait de l'évolution de la phase gazeuse au cours de la caléfaction, l'application d'un palier favoriserait ainsi la formation du carbone au détriment de celle du SiC.

La formation de carbone libre dans un dépôt de SiC élaboré par caléfaction à partir de MTS seul apparaît inévitable dans les conditions testées. La corrélation entre les résultats obtenus et les données de la littérature ont révélé que le carbone libre pouvait avoir plusieurs origines :

- Les analyses en IRTF du liquide mature restant dans le réacteur à la fin des essais ont montré que le MTS évolue au cours de la caléfaction vers un mélange complexe contenant entre autres des espèces aromatiques, précurseurs de carbone.

- L'enrichissement de la phase gazeuse en espèces chlorosilanes et son appauvrissement en hydrocarbures conduisent à une phase condensée contenant de moins en moins de SiC et de plus en plus de carbone.
- Les caractérisations ont également montré la formation de HCl au cours de la caléfaction, composé connu pour inhiber la croissance du SiC lors de l'élaboration de dépôts en phase gazeuse.

Afin de pallier ces facteurs favorisant l'apparition de carbone dans le dépôt de SiC, trois solutions ont été proposées et testées :

- Le MTS a été dilué dans un solvant inerte vis-à-vis de la décomposition du MTS afin de ralentir le vieillissement du MTS qui conduit à la formation d'espèces aromatiques favorables au dépôt de carbone.
- Le MTS a été mélangé à un précurseur de silicium non carboné afin d'augmenter la proportion d'espèces chlorosilanes dans le milieu réactif par rapport aux composés carbonés.
- Deux précurseurs non chlorés ont été employés pour s'affranchir de la présence de HCl dans la phase gazeuse au cours de la caléfaction.

La première solution envisagée pour éliminer l'excès de carbone dans le SiC était la dilution du MTS dans le tétrachlorure de silicium (SiCl_4), composé qui, mélangé au MTS, n'influence pas thermodynamiquement la composition du dépôt. Le but était de réduire le vieillissement du MTS et ainsi de privilégier la maturation des premiers gaz de décomposition issus de la thermolyse. Les résultats obtenus montrent que la dilution du MTS ralentit la croissance du dépôt mais n'élimine pas la présence de carbone libre. Cette solution n'apparaît pas satisfaisante.

La seconde solution testée consistait à mélanger le MTS à un précurseur de silicium non carboné, le trichlorosilane (HSiCl_3). En accord avec les calculs thermodynamiques, ce mélange a permis la formation de SiC sans excès de carbone. En revanche, des inclusions de silicium libre ont été détectées dans le dépôt. La quantité de silicium libre semble diminuer en augmentant le rapport molaire MTS/ HSiCl_3 . Ce mélange précurseur apparaît comme une voie prometteuse pour l'élaboration de SiC par caléfaction, c'est pourquoi il serait intéressant de poursuivre l'étude en explorant et en optimisant les conditions expérimentales.

Afin de s'affranchir de l'effet inhibiteur de HCl sur la croissance du SiC, nous avons réalisé des dépôts à partir de deux précurseurs non chlorés : le CVD 4000 et l'hexaméthylidisilane, noté HMDS. Dans les deux cas, les dépôts obtenus sont composés uniquement de SiC pur. Des fissures micrométriques apparaissent mais les dépôts élaborés restent de bonne qualité. L'utilisation de ces composés est une piste intéressante pour l'élaboration de SiC pur par caléfaction. Par ailleurs, les nouveaux précurseurs non chlorés testés en caléfaction permettent de s'affranchir des contraintes liées à la formation de gaz corrosifs tels que ceux produits lors de l'utilisation d'un précurseur chloré, nécessitant la mise en place d'un équipement adapté aux espèces corrosives et d'un système permettant l'évacuation de ces gaz.

Les études cinétiques menées avec chaque précurseur montrent que la croissance du dépôt est nettement supérieure avec le procédé de caléfaction qu'avec les procédés classiquement employés à l'échelle industrielle. En effet, les épaisseurs de dépôt obtenues en caléfaction sont très supérieures à celles obtenues en CVD/CVI pour une même durée d'élaboration. De plus, les dépôts formés sont de bonne qualité (peu de fissures). Le temps d'élaboration des dépôts est par conséquent fortement réduit, ce qui est un aspect intéressant à exploiter vis-à-vis des coûts du procédé.

Les perspectives de ce travail concernent la transposition des résultats obtenus à la densification d'architectures fibreuses à l'échelle du composite sur l'installation kalamazoo à chauffage inductif. Il serait intéressant d'étudier l'influence des caractéristiques de la structure fibreuse et des conditions de densification sur les propriétés physico-chimiques et thermo-mécaniques des matériaux obtenus. Par exemple, des pièces telles que des tubes hexagonaux possédant les compositions, microtextures et structures recherchées pourraient être élaborées par caléfaction afin d'étudier le comportement sous irradiation de ces matériaux pour les applications nucléaires.

Enfin, la mise au point d'un dispositif expérimental adapté à l'étude exploratoire du procédé de caléfaction ouvre la voie à un large panel de matériaux. Il serait intéressant de reprendre l'étude sur les précurseurs de carbures. Les essais de solubilisation pourraient être poursuivis en adaptant les équipements aux conditions de synthèse dans l'objectif de réaliser de nouveaux essais.

REFERENCE

[Abe et al ., 1985]

T. Abe, Y. Murakami, K. Obara, S. Hiroki, K. Nakamura, T. Mizoguchi, A. Doi, K. Inagaura, *Development of TiC coated wall materials for JT-60*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 133-134, pp. 754-759, 1985.

[Abram et al., 2008]

T. Abram, S. Ion, *Generation-IV nuclear power: a review of the state of the science*, Energy Policy, Vol. 36, pp. 4323-4330, 2008.

[Ache et al., 1993]

H. F. Ache, J. Goschnick, M. Sommer, G. Emig, G. Schoch, O. Wormer, *Chemical vapour deposition of hafnium carbide and characterization of the deposited layers by secondary-neutral mass spectrometry*, Thin Solid Films, Vol. 241, pp. 356-360, 1993.

[Anma et al., 2001]

H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Warashina, Y. Hatanaka, *Low temperature deposition of SiC thin films on polymer surface by plasma CVD*, Applied Surface Science, Vol. 175-176, pp. 484-489, 2001.

[Awad et al., 2008]

Y. Awad, S. Allen, M. Davies, A. Gaumond, M. A. El Khakani, R. Smirani, *Method for forming a film on a substrate*, Patent n° WO 2008/104059 A1, 2008.

[Baklanova et al., 2006]

N. I. Baklanova, T. M. Zima, A. I. Boronin, S. V. Kosheev, A. T. Titov, N. V. Isaeva, D. V. Braschenkov, S. S. Solntsev, *Protective ceramic multilayer coatings for carbon fibers*, Surface & Coatings technology, Vol. 201, pp. 2313-2319, 2006.

[Bansal I, 2005]

N. P. Bansal, *Handbook of ceramic composites*, Kluwer Academic Publishers, pp. 33-52, 2005.

[Bansal II, 2005]

N. P. Bansal, *Handbook of ceramic composites*, Kluwer Academic Publishers, pp. 19-21 and 36-37, 2005.

[Bargerion et al., 1993]

C. B. Bargerion, R. C. Benson, A. N. Jette, T. E. Phillips, *Oxidation of hafnium carbide in the temperature range 1400°C to 2060°C*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 76, pp. 1040-1046, 1993.

[Beaugrand, 2000]

S. Beaugrand, *Etude du procédé de densification rapide par caléfaction pour l'élaboration de composites carbone/carbone*, Thèse, Université d'Orléans, 2000.

[Beaugrand et al., 2000]

S. Beaugrand, P. David, E. Bruneton, J. M. Goyheneche, D. Rochais, S. Bonnamy, *Elaboration of C/C composites by rapid densification under pressure*, Eurocarbon 2000, pp.207-208, 2000.

[Bernard et al., 1992]

B. C. Bernard, C. Robin-Brosse, J. C. Cavalier, *Method of densification of porous substrate by a matrix containing carbon*, European Patent n° 92 400 075 5, 23/04/1992.

[Bertrand, 1998]

S. Bertrand, *Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n*, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 1927, 1998.

[Bertrand et al., 2000]

S. Bertrand, C. Droillard, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain, *TEM structure of (PyC/SiC)_n multilayered interphases in SiC/SiC composites*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 20, pp. 1-13, 2000.

[Besmann et al., 1993]

T. M. Besmann, R. A. Lowden, D. P. Stinton, *Overview of chemical vapor infiltration*, 6th European Conference on Composite Materials, 20-24 September 1993, Bordeaux, HT-CMC1, Eds. R. Naslain, J. Lamont, D. Doumeingts, Woodhead Publishing Limited, pp. 215-229, 1993.

[Benzinger et al., 1999]

W. Benzinger, K. J. Hüttinger, *The role of the pore surface area/pore volume ratio in chemical vapour infiltration*, Journal of Physics IV France, Vol. 9, Pr8, pp. 73-77, 1999.

[Bourrat et al., 2002]

X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, M. Brendlé, *Regenerative laminar pyrocarbon*, Carbon, Vol. 40, pp. 2931-2945, 2002.

[Britovsek et al., 2010]

G. Britovsek, S. Cohen, V. Gibson, *Chain growth reaction process*, Patent US 2010/0331563 A1, 30/12/2010.

[Bruneton et al. I, 1997]

E. Bruneton, B. Narcy, A. Oberlin, *Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process I : synthesis and physico-chemical data*, Carbon, Vol. 35, pp.1593-1598, 1997.

[Bruneton et al. II, 1997]

E. Bruneton, B. Narcy, A. Oberlin, *Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process II: structural and textural characterizations*, Carbon, Vol. 35, pp. 1599-1611, 1997.

[Bullock et al., 1994]

W. J. Bullock, R. Walsh, K. D. King, *Very low pressure pyrolysis of hexamethyldisilane. Kinetic determination of the bond dissociation enthalpy DH° ($Me_3Si-SiMe_3$) and implications for the enthalpy of formation of the trimethylsilyl radical*, Journal of Physical Chemistry, Vol. 98, pp. 2595-2601, 1994.

[Bunsell et al., 2006]

A. R. Bunsell, A. Piant, *A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibers*, Journal of Material Sciences, Vol. 41, pp. 823-839, 2006.

[Cabrero, 2009]

J. Cabrero, *Amélioration de la conductivité thermique des composites à matrice céramique pour les réacteurs de 4^{ème} génération*, Thèse, Université de Bordeaux I, 2009.

[Canovic et al., 2010]

S. Canovic, B. Ljungberg, C. Björmander, M. Halvarsson, *CVD TiC/alumina and TiN/alumina multilayer coatings grown on sapphire single crystals*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Vol. 28, pp. 163-173, 2010.

[Changcheng et al., 2008]

Z. Changcheng, Z. Changrui, H. Haifeng, Z. Yudi, W. Zhiyi, *Preparation of 3D-C/SiC composites at low temperatures*, Materials Science and Engineering A, Vol. 488, pp. 569-572, 2008.

[Charollais et al., 2006]

F. Charollais, S. Fonquernie, C. Perrais, M. Perez, O. Dugne, F. Cellier, G. Harbonnier, M. P. Vitali, *CEA and AREVA R&D on HTR fuel fabrication and presentation of the CAPRI experimental manufacturing line*, Nuclear Engineering and Design, Vol. 236, pp. 534-542, 2006.

[Chatterjee et al., 1996]

S. Chatterjee, S. Chandrashekar, *Advanced ceramic tools for machining application – II*, Key Engineering Materials, Vol. 114, pp. 67-104, 1996.

[Chen et al., 1999]

Y. Chen, K. Matsumoto, Y. Nishio, T. Shirafuji, S. Nishino, *Heteroepitaxial growth of 3C-SiC using HMDS by atmospheric CVD*, Materials Science and Engineering B, Vol. 61-62, pp. 579-582, 1999.

[Chen et al., 2003]

Y. J. Chen, D. Wu, C. Yeh, *Oxidation of carbon monoxide over nanoparticles of cobalt oxides*, Review on Advanced Materials Science, Vol. 5, pp. 41-46, 2003.

[Chen et al., 2010]

Z. K. Chen, X. Xiong, G. D. Li, W. Sun, Y. Long, *Texture structure and ablation behaviour of TaC coating on carbon/carbon composites*, Applied Surface Science, Vol. 257, pp. 656-661, 2010.

[Cho et al., 2009]

J. Cho, A. Boccaccini, M. Shaffer, *Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes*, Journal of Materials Science, Vol. 44, pp. 1934-1951, 2009.

[Choi et al., 1991]

B.J. Choi, D.R. Kim, *Growth of silicon carbide by chemical vapour deposition*, Journal of Materials Science Letters, Vol. 10, pp. 860-862, 1991.

[Chollon et al., 1998]

G. Chollon, R. Pailler, R. Canet, P. Delhaes, *Correlation between microstructure and electrical properties of SiC-based fibres derived from organosilicon precursors*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 18, pp. 725-733, 1998.

[Chollon et al., 2012]

G. Chollon, F. Langlais, M. Placide, P. Weisbecker, *Transient stages during the chemical vapour deposition of silicon carbide from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$: impact on the physicochemical and interfacial properties of the coatings*, Thin Solid Films, Vol. 520, pp. 6075-6087, 2012.

[Chung et al., 2008]

G. S. Chung, K. S. Kim, *Raman scattering of polycrystalline 3C-SiC film deposited on AlN buffer layer by using CVD with HMDS*, Microelectronics Journal, Vol. 39, pp. 1405-1407, 2008.

[Clefs CEA, 2010]

Clefs CEA, « Des composites SiC/SiC pour les gaines de combustible des RNR-G », Clefs n° 59, Été 2010.

[Corral et al., 2010]

E. L. Corral, L. S. Walker, *Improved ablation resistance of C-C composites using zirconium diboride and boron carbide*, Journal of European Ceramic Society, Vol. 30, pp. 2357-2364, 2010.

[Coulon et al., 1994]

M. Coulon, C. Reynvaan, J. Maire, *Le carbone en électrotechnique*, Chapitre : Matériaux à propriétés électriques et optiques, Techniques de l'Ingénieur : Réf. D2660, 1994.

[Da Costa, 2001]

Michel Da Costa, *Les composites carbone/carbone*, Technologies Internationales, n°74, pp. 33-36, 2001.

[David et al., 1993]

P. David, J. D. Benazet, B. Narcy, *Method for densifying a porous structure using boron nitride*, Brevet n° 93/14182, 26/11/1993.

[David et al., 1997]

P. David, J. D. Benazet, B. Narcy, *Process for the densification of a porous structure by boron nitride*, Patent US n° 5,700,517, 1997.

[David et al., 2006]

P. David, F. Malon, D. Rovillain, P. Delhaes, M. Trinqucoste, *Methods for calefaction densification of a porous structure*, US Patent n° 6,994,886 B2, 2006.

[David et al., 2012]

P. David, J. Blein, Y. Pierre, *Composites SiC/SiC pour les réacteurs de 4^{ième} génération*, Rapport de synthèse des travaux 2011 menés par la DAM, 2012.

[Delhaès, 2002]

P. Delhaès, *Chemical vapour deposition and infiltration processes of carbon materials*, Carbon, Vol. 40, pp. 641-657, 2002.

[Delhaès et al., 2005]

P. Delhaès, M. Trinqucoste, J.-F. Lines, A. Cosculluela, J. -M. Goyhénèche, M. Couzi, *Chemical vapor infiltration of C/C composites: Fast densification processes and matrix characterizations*, Carbon, Vol. 43, pp. 681-691, 2005.

[Deloye et al., 2011]

E. Deloye, P. Tardif, *Les tubes hexagonaux de la génération IV*, 20^{ième} Congrès Français de la Mécanique, Besançon, 29/08/2011-02/09/2011.

[Dietrich et al., 1998]

D. Dietrich, H. Podlesak, G. Marx, B. Wielage, *Microstructure and composition of silicon carbide films deposited on carbon fibers by chemical vapour deposition*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, Vol. 361, pp. 568-569, 1998.

[Dong et al., 2002]

S. M. Dong, Y. Katoh, A. Kohyama, S. T. Schwab, L. L. Snead, *Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis (PIMP) process*, Ceramics International, Vol. 28, pp. 899-905, 2002.

[Dong et al., 2008]

Z. J. Dong, X. K. Li, G. M. Yuan, Y. Cong, N. Li, Z. J. Jiang, A. Westwood, *Fabrication of protective tantalum carbide coatings on carbon fibers using a molten salt method*, Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 5936-5940, 2008.

[Dong et al., 2009]

S. Dong, H. Wen, Q. Zhou, Y. Ding, *Preparation of oxidation-protective SiC coatings for C/SiC composites by pulsed chemical vapor deposition*, Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 10, n° 3, pp. 278-285, 2009.

[Dua et al., 1997]

A. K. Dua, R. P. Agarwala, *Coatings for reducing plasma contamination and power loss in fusion reactor*, Surface Coatings for Advanced Materials, Vol. 246, pp. 225-238, 1997.

[Dupel et al., 1995]

P. Dupel, X. Bourrat, R. Pailler, *Structure of pyrocarbon infiltrated by Pulsed-CVI*, Carbon, Vol. 33, pp. 1193-1204, 1995.

[Dupupet, 2008]

G. Dupupet, *Fibres de carbone*, Chapitre : Plastiques et composites, Techniques de l'Ingénieur : Réf. AM5134, 2008.

[Eberling-Fux, 2006]

N. Eberling-Fux, *Matériaux composites à matrice nanostructurée*, Thèse, Université de Bordeaux I, 2006.

[Evans et al., 1989]

A. G. Evans, D. B. Marshall, *The mechanical behavior of ceramic matrix composites*, Acta Metallurgica, Vol. 37, pp. 2567-2583, 1989.

[Evans et al., 1994]

A. G. Evans, F. W. Zok, *The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle-matrix composites*, Journal of Materials Science, Vol. 29, pp. 3857-3896, 1994.

[Féron et al., 2002]

O. Féron, G. Chollon, F. Langlais, *In-situ kinetic analysis of SiC filaments CVD*, Diamond and Related Materials, Vol. 11, pp. 1234-1238, 2002.

[Fitzer et al., 1998]

E. Fitzer, L.M. Manocha, *Carbon reinforced and carbon/carbon composites*, Springer, pp. 3-65, 1998.

[Fouquet, 2003]

S. Fouquet, *Comportement tribologique de matériaux composites à fibres de carbone et à matrice céramique dans le système Si-C*, Thèse, Université de Bordeaux I, n° 2732, 2003.

[Fujimura et al., 2001]

Y. Fujimura, S. Jung, H. Shirai, *Formation of self-assembled nanocrystalline silicon dots by SiCl₄/H₂ RF plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40, pp. L1214-L1216, 2001.

[Gaab et al., 2010]

L. Gaab, D. Koch, G. Grathwohl, *Effects of thermal and thermomechanical induced mechanical changes of C/C composites*, Carbon, Vol. 48, pp. 2980-2988, 2010.

[Ge et al. I, 2007]

Y. Ge, M. Gordon, F. Battaglia, R. Fox, *Theoretical study of the pyrolysis of methyltrichlorosilane in the gas phase. 1. Thermodynamics*, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 111, pp. 1462-1474, 2007.

[Ge et al. II, 2007]

Y. Ge, M. Gordon, F. Battaglia, R. Fox, *Theoretical study of the pyrolysis of methyltrichlorosilane in the gas phase. 2. Reaction paths and transitions states*, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 111, pp. 1475-1486, 2007.

[Golecki et al., 1994]

I. Golecki, R. C. Morris, D. Narasimhan, *Method of rapidly densifying a porous structure*, US Patent n°5.348.774, 20/09/1994.

[Golecki et al., 1995]

I. Golecki, R. C. Morris, D. Narasimhan, N. Clements, *Rapid densification of porous carbon-carbon composites by thermal-gradient chemical vapor infiltration*, Ceramic engineering and Science Proceedings, pp. 315-322, 1995.

[Gupta et al., 2004]

A. Gupta, D. Paramanik, S. Varma, C. Jacob, *CVD growth characterization of 3C-SiC thin film*, Bulletin of Materials Science, Vol. 27, pp. 445-451, 2004.

[Gupta et al., 2008]

A. Gupta, J. Sengupta, C. Jacob, *An atomic force microscopy and optical microscopy study of various shaped void formation and reduction in 3C-SiC films grown on Si using chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 1669-1676, 2008.

[Guron et al., 2008]

M. Guron, M. J. Kim, L. G. Sneddon, *Synthesis of complex zirconium and hafnium based ultra-high temperature silicon carbide composite ceramics using a simple polymeric precursor strategy*, Journal of American Ceramic Society, Vol. 236, pp. 1412-1415, 2008.

[Hamed et al., 2010]

O. Hamed, A. Moman, A. Abu-Raqabah, *Polymer supported metallocene catalyst composition for polymerizing olefins*, Patent n° US 7,662,894 B2, 16/02/2010.

[He et al., 2006]

H. He, K. Zhou, X. Xiong, B. Huang, *Investigation on decomposition mechanism of tantalum ethylate precursor during formation of TaC on C/C composite material*, Materials Letters, Vol. 60, pp. 3409-3412, 2006.

[Heinrich et al., 2000]

J. Heinrich, S. Hemeltjen, G. Marx, *Analytics of CVD processes in deposition of SiC by methyltrichlorosilane*, Mikrochimica Acta, Vol. 133, pp. 209-214, 2000.

[Hendrix et al., 2002]

B. C Hendrix, A. S. Borovik, C. Xu, J. F. Roeder, T. H. Baum, *Composition control of $Hf_{1-x}Si_xO_2$ films deposited on Si by chemical-vapor deposition using amide precursors*, Applied Physics letters, Vol. 80, n°13, 2002.

[Herlin et al., 1996]

N. Herlin, X. Armand, E. Musset, H. Martinengo, L. Lute, M. Cauchetier, *Nanometric Si-based oxide powders: synthesis by laser spray pyrolysis and characterization*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 16, pp. 1063-1073, 1996.

[Hino et al., 2005]

T. Hino, E. Hayashishita, Y. Yamauchi, M. Hashiba, Y. Hirohata, A. Kohyama, *Helium gas permeability of SiC/SiC composite used for in-vessel components of nuclear fusion reactor*, Fusion Engineering and Design, Vol. 73, pp. 51-56, 2005.

[Holcomb et al., 1993]

G. R. Holcomb, G. R. StPierre, *Application of a countercurrent gaseous diffusion model to the oxidation of hafnium carbide at 1200°C to 1530°C*, Oxidation of metals, Vol. 40, pp. 109-118, 1993.

[Houdayer et al., 1984]

M. Houdayer, J. Spitz, D. Tran Van, *Process for the densification of a porous structure*, US Patent n°4.472.454, 18/09/1984.

[Hu et al., 2010]

C. Hu, Y. Sakka, B. Jang, H. Tanaka, T. Nishimura, S. Guo, S. Grasso, *Microstructure and properties of ZrB_2 -SiC and HfB_2 -SiC composites fabricated by spark plasma sintering (SPS) using $TaSi_2$ as sintering aid*, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 118 [11], pp. 997-1001, 2010.

[Hüttinger et al., 1999]

K. J. Hüttinger, W. Benzinger, *Chemistry and kinetics of Chemical Vapor Infiltration of Pyrocarbon: VI. Mechanical and structural properties of infiltrated carbon fiber felt*, Carbon, Vol. 37, pp. 1311-1322, 1999.

[Jain et al., 2010]

D. Jain, K. M. Reddy, A. Mukhopadhyay, B. Basu, *Achieving uniform microstructure and superior mechanical properties in ultrafine grained TiB_2 - $TiSi_2$ composites using innovative multi stage spark plasma sintering*, Materials Science and Engineering A, Vol. 528, pp. 200-207, 2010.

[Jonas et al., 1995]

S. Jonas, W. S. Ptak, W. Sadowski, E. Walasek, C. Paluszkiwicz, *FTIR in situ studies of the gas phase reactions in chemical vapor deposition of SiC*, Journal of Electrochemical Society, Vol. 142, pp. 2357-2362, 1995.

[Jordan, 1968]

D. P. Jordan, *Film and Transition Boiling*, Advances in Heat Transfer, Vol. 5, pp. 55-127, 1968.

[Kang et al., 2009]

P. H. Kang, J. P. Jeun, D. K. Seo, Y. C. Nho, *Fabrication of SiC mat by radiation processing*, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 78, pp. 493-495, 2009.

[Katoh et al., 2004]

Y. Katoh, A. Kohyama, T. Nozawa, M. Sato, *SiC/SiC composites through transient eutectic-phase route for fusion applications*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 329-333, pp. 587-591, 2004.

[Kato et al., 2010]

Y. Kato, L. L. Snead, T. Nozawa, S. Kondo, J. T. Busby, *Thermophysical and mechanical properties of near-stoichiometric fiber CVI SiC/SiC composites after neutron irradiation at elevated temperatures*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 403, pp. 48-61, 2010.

[Kawase et al., 1999]

M. Kawase, T. Tago, M. Kurosawa, H. Utsumi, K. Hashimoto, *Chemical vapour infiltration and deposition to produce a silicon carbide-carbon functionally gradient material*, Chemical Engineering Science, Vol. 54, pp. 3327-3334, 1999.

[Kim et al., 1996]

Y. Kim, J. T. Choi, J. K. Choi, K. H. Auh, *Effect of source gas composition on the synthesis of SiC/C functionally gradient materials by CVD*, Materials Letters, Vol. 26, pp. 249-257, 1996.

[Kim et al., 2005]

J. I. Kim, W. J. Kim, D. J. Choi, J. Y. Park, W. S. Ryu, *Design of a C/SiC functionally graded coating for the oxidation protection of C/C composites*, Carbon, Vol. 43, pp. 1749-1757, 2005.

[Kim et al., 2009]

B. R. Kim, K. D. Woo, J. M. Doh, J. K. Yoon, I. J. Shon, *Mechanical properties and rapid consolidation of binderless nanostructured tantalum carbide*, Ceramics International, Vol. 35, pp. 3395-3400, 2009.

[Kita et al., 2010]

K. Kita, M. Narisawa, A. Nakahira, H. Mabuchi, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, *Synthesis and properties of ceramic fibers from polycarbosilane/polymethylphenylsiloxane polymer blends*, Journal of Material Sciences, Vol. 45, pp. 3397-3404, 2010.

[Klippenstein et al., 2007]

S. J. Klippenstein, L. B. Harding, Y. Georgievskii, *On the formation and decomposition of C₇H₈*, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 31, pp. 227-229, 2007.

[Kobayashi et al., 1975]

F. Kobayashi, K. Ikawa, K. Iwamoto, *Formation of carbon-excess SiC from pyrolysis of CH₃SiCl₃*, Journal of Crystal Growth, Vol. 28, pp. 395-396, 1975.

[König et al., 2010]

K. König, S. Novak, A. Iveković, K. Rade, D. Meng, A. R. Boccaccini, S. Kobe, *Fabrication of CNT-SiC/SiC composites by electrophoretic deposition*, Journal of European Ceramic Society, Vol. 30, pp. 1131-1137, 2010.

[Kostjuhin et al. I, 2001]

I. Kostjuhin, S. Sotirchos, *Multiplicity steady-states in the codeposition of silicon carbide and carbon, reactors*, Kinetics and Catalysis, Vol. 48, pp. 2910-2920, 2001.

[Kostjuhin et al. II, 2001]

I. Kostjuhin, S. Sotirchos, *Codeposition of SiC and C from mixtures of methyltrichlorosilane and ethylene in hydrogen*, Industrial Engineering Chemical Ressources, Vol. 40, pp. 2586-2596, 2001.

[Kotani et al., 2001]

M. Kotani, A. Kohyama, Y. Katoh, *Development of SiC/SiC composites by PIP in combination with RS*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 289, pp. 37-41, 2001.

[Krawiec et al., 2004]

P. Krawiec, C. Weidenthaler, S. Kaskel, *SiC/MCM-48 and SiC-SBA-15 Nanocomposite Materials*, Chemical Materials, Vol. 16, pp. 2869-2880, 2004.

[Kwon et al., 2003]

O. S. Kwon, S. H. Hong, H. Kim, *The improvement in oxidation resistance of carbon by a graded SiC/SiO₂ coating*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 23, pp. 3119-3124, 2003.

[Lallemand, 2005]

M. Lallemand, *Transfert en changement de phase – Ebullition libre*, Chapitre : Transferts thermiques, Techniques de l'Ingénieur : Réf. BE8235, 2005.

[Langlais et al., 1995]

F. Langlais, F. Loumagne, D. Lespiaux, S. Schamm, R. Naslain, *Kinetic processes in the CVD of SiC from CH₃SiCl₃-H₂ in a vertical hot-wall reactor*, Journal of Physics, Vol. 5, pp. 105-112, 1995.

[Lee et al., 2011]

T. Lee, I. Yeo, B. Shin, W. Lee, M. Park, H. Hwang, S. Nishino, *Epitaxial growth of 3C-SiC on Si substrates by atmospheric hot wall CVD using hexamethyldisilane [(CH₃)₆Si₂]*, Silicon Carbide and Related Materials 2010, Materials Science Forum, Vol. 679-680, pp. 107-110, 2011.

[Leidenfrost, 1756]

J. G. Leidenfrost, *De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus*, Duisburg, 1756.

[Leone et al., 2011]

S. Leone, F. C. Beyer, H. Pedersen, S. Andersson, O. Kordina, A. Henry, E. Janzén, *Chlorinated precursor study in low temperature chemical vapor deposition of 4H-SiC*, Thin Solid Films, Vol. 519, pp. 3074-3080, 2011.

[Leone et al., 2012]

S. Leone, O. Kordina, A. Henry, S. Nishizawa, O. Danielsson, E. Janzén, *Gas-phase modeling of chlorine-based chemical vapour deposition of silicon carbide*, Crystal Growth & Design, Vol. 12, pp. 1977-1984, 2012.

[Lespiaux et al., 1995]

D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, J. Sevely, *Chlorine and oxygen inhibition effects in the deposition of SiC-based ceramics from the Si-C-H-Cl system*, Journal of European Ceramic Society, Vol. 15, pp. 81-88, 1995.

[Lieberman et al., 1974]

M. L. Lieberman, H. O. Pierson, *Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in carbon/carbon composites*, Carbon, Vol.12, pp. 233-241, 1974.

[Lieberman, 1975]

M. L. Lieberman, *Kinetic factors in the chemical vapor deposition of carbon from methane*, Carbon, Vol. 13, pp. 149-157, 1975.

[Liu et al., 2010]

H. Liu, H. Cheng, J. Wang, G. Tang, *Effects of the single layer CVD SiC interphases on the mechanical properties of the SiC_f/SiC composites fabricated by PIP process*, Ceramics International, Vol. 36, pp. 2033-2037, 2010.

[Loumagne et al., 1993]

F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, *Kinetic laws of the chemical process in the CVD of SiC ceramics from CH₃SiCl₃-H₂ precursor*, Journal of Physics IV, Vol. 3, pp. 527-533, 1993.

[Loumagne et al. I, 1995]

F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, *Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH₃SiCl₃/H₂ gas precursor*, Journal of Crystal Growth, Vol. 155, pp. 198-204, 1995.

[Loumagne et al. II, 1995]

F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, *Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH₃SiCl₃/H₂ gas precursor*, Journal of Crystal Growth, Vol. 155, pp. 205-213, 1995.

[Loveday et al., 2008]

D. Loveday, M. Jejelowo, S. C. Kao, *Catalyst systems and their use in polymerization processes*, Patent n° US 2008/0214753 A1, 04/09/2008.

[Lu et al., 2009]

C. Lu, L. Cheng, C. Zhao, L. Zhang, Y. Xu, *Kinetics of chemical vapour deposition of SiC from methyltrichlorosilane and hydrogen*, Applied Surface Science, Vol. 255, pp. 7495-7499, 2009.

[Lu et al., 2012]

C. Lu, L. Cheng, C. Zhao, L. Zhang, F. Ye, *Effects of residence time and reaction conditions on the deposition of SiC from methyltrichlorosilane and hydrogen*, International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 9, pp. 642-649, 2012.

[Luo et al., 2003]

Y. Luo, S. Li, W. Pan, L. Li, *Fabrication and mechanical evaluation of SiC-TiC nanocomposites by SPS*, Materials Letters, Vol. 58, pp. 150-153, 2003.

[MacDaniel et al., 2010]

M. MacDaniel, E. Benham, S. Martin, K. Collins, J. Smith, G. Hawley, C. Wittner, M. Jensen, *Compositions that can produce polymers*, Patent n° US 7,763,561 B2, 27/07/2010.

[Marshall et al., 1985]

D. B. Marshall, A. G. Evans, *Failure mechanisms in ceramic-fibre ceramic-matrix composites*, Journal of the American Society, Vol. 68, pp. 225-231, 1985.

[Mataram et al., 2010]

A. Mataram, A. F. Ismail, D. S. A. Mahmod, T. Matsuura, *Characterization and mechanical properties of polyacrylonitrile/silica composite fibers prepared via dry-jet wet spinning process*, Materials Letters, Vol. 64, pp. 1875-1878, 2010.

[Miettinen et al., 2011]

M. Miettinen, M. Johansson, S. Suvanto, J. Riikonen, U. Tapper, T. T. Pakkanen, V. P. Lehto, J. Jokiniemi, A. Lähde, *Atmospheric pressure chemical vapour synthesis of silicon-carbon nanoceramics from hexamethyldisilane in high temperature aerosol reactor*, Journal of Nanoparticles Resources, Vol. 13, pp. 4631-4645, 2011.

[Mills et al., 1982]

A. A. Mills, J. D. Fry, *Rate of evaporation of hydrocarbons from hot surface : Nukiyama and Leidenfrost*, European Journal of Physics, Vol. 3, pp. 152-154, 1982.

[Minato et al., 1997]

K. Minato, T. Ogawa, K. Fukuda, H. Sekino, I. Kitagawa, N. Mita, *Fission product release from ZrC-coated fuel particles during post-irradiation heating at 1800 and 2000°C*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 249, pp. 142-149, 1997.

[Data Sheet Starfire CVD 4000]

Starfire CVD-4000, fiche fournisseur de Starfire Systems.

[Muller et al., 2002]

E. Muller, K. Moritz, R. Dittrich, *Application of electrophoresis for fabricating SiC-matrix composites reinforced by carbon fibers*, Electrophoretic Deposition : Fundamentals and Applications, Proceedings, Vol. 21, pp. 246-254, 2002.

[Munro, 1997]

R. G. Munro, *Material properties of a sintered alpha-SiC*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 26, pp. 1195-1203, 1997.

[Nadeau et al., 2006]

N. Nadeau, G. L. Vignoles, C. M. Brauner, *Analytical and numerical study of the densification of carbon/carbon composites by a film-boiling chemical vapor infiltration process*, Chemical Engineering Science, Vol. 61, pp. 7509-7527, 2006.

[Narcy, 1996]

B. Narcy, *Développement d'un procédé nouveau de densification rapide pour l'élaboration de matériaux composites à matrice céramique*, Thèse, Université de Lyon I, n°032-95, 1996.

[Naslain, 1992]

R. Naslain, *Ceramic Matrix Composites*, Edition R. Warren, Chapman & Hall, Chapitre 8, p.199, 1992.

[Naslain, 1993]

R. Naslain, *Fiber-matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI*, Composites Interfaces, Vol. 1, pp. 253-286, 1993.

[Naslain et al., 2001]

R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, F. Lamouroux, *Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI*, Solid State Ionics, Vol. 141-142, pp. 541-548, 2001.

[Naslain, 2004]

R. Naslain, *Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors : an overview*, Composites Science and Technology, Vol. 64, pp. 155-170, 2004.

[Naslain, 2005]

R. Naslain, *Recent advances in the field of ceramic fibers and ceramic matrix composites*, Journal of Physics IV, Vol. 123, pp. 3-17, 2005.

[Naslain et al., 2010]

R. Naslain, R. Pailler, J. Lamon, *Single and multilayered interphases in SiC/SiC composites exposed to severe conditions: an overview*, Ceramic and Nuclear Applications, Vol. 30, pp. 3-18, 2010.

[Novak et al., 2008]

S. Novak, K. Rade, K. König, A. R. Boccaccini, *Electrophoretic deposition in the production of SiC/SiC composites for fusion reactor applications*, Journal of European Ceramic Society, Vol. 28, pp. 2801-2807, 2008.

[Novak et al., 2010]

S. Novak, G. Dražić, K. König, A. Iveković, *Preparation of SiC/SiC composites by the slip infiltration and transient eutectoid (SITE) process*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 399, pp. 167-174, 2010.

[Novak et al., 2012]

S. Novak, A. Iveković, *Fabrication of SiC/SiC composites by SITE-P process*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 427, pp. 110-115, 2012.

[Oberlin, 2002]

A. Oberlin, *Review : Pyrocarbons*, Carbon, Vol. 40, pp. 7-24, 2002.

[Oberlin et al., 2006]

A. Oberlin, S. Bonnamy, K. Oskida, *Landmarks for graphitisation*, Tanso n° 224, pp. 281-298, 2006.

[Ogawa et al., 1982]

T. Ogawa, K. Ikawa, *Diffusion of metal fission products in ZrC1.0*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 105, pp. 331-334, 1982.

[Opeka et al., 1999]

M. M. Opeka, I. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski, S. J. Causey, *Mechanical, thermal and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds*, Journal of European Ceramic Society, Vol. 19, pp. 2405-2414, 1999.

[Osterheld et al., 1994]

T. Osterheld, M. Allendorf, C. Melius, *Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane: RRKM calculations*, Journal of Physical Chemistry, Vol. 98, pp. 6995-7003, 1994.

[Palomar et al., 2010]

F. E. Palomar, P. C. Zambrano, M. I. Gómez, R. Colás, M. P. Guerrero, A. Castillo, *Coatings made of tungsten carbide and tantalum carbide for machining tools*, Vacuum, Vol. 84, pp. 1236-1239, 2010.

[Papasouliotis et al., 1994]

G. Papasouliotis, S. Sotirchos, *Heterogeneous kinetics of the chemical vapour deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 334, pp. 111-116, 1994.

[Papasouliotis et al., 1998]

G. Papasouliotis, S. Sotirchos, *Hydrogen chloride effects on the CVD of silicon carbide from methyltrichlorosilane*, Chemical Vapor Deposition, Vol. 4, pp. 235-246, 1998.

[Park et al., 2004]

J. S. Park, Y. Katoh, A. Kohyama, J. K. Lee, J. J. Sha, H. K. Yoon, *Tailoring the microstructure of hot-pressed SiC by heat treatment*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 329-333, pp. 558-561, 2004.

[Pedersen et al., 2007]

H. Pedersen, S. Leone A. Henry, V. Darakchieva, E. Janzen, *Very high epitaxial growth rate of SiC using MTS as chloride-based precursor*, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, pp. 8931-8934, 2007.

[Peng et al., 2011]

X. Peng, L. Xue-Feng, L. Yequn, H. Lianlong, *Effect of in situ grown carbon nanotubes on the structure and mechanical properties of unidirectional carbon/carbon composites*, Materials Science and Engineering A, Vol. 528, pp. 3056-3061, 2011.

[Petit, 2001]

J. P. Petit, *Dissipation thermique dans les systèmes électroniques*, Chapitre : Dispositifs de transfert, Techniques de l'Ingénieur : Réf. E3952, 2001.

[Placide, 2007]

M. Placide, *Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium*, Thèse, Université de Bordeaux 1, 2007.

[Pierson, 1996]

H. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides : Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes Publications, 1996.

[Qi et al., 2005]

G. J. Qi, C. R. Zhang, H. F. Hu, F. Cao, S. Q. Wang, Y. B. Cao, Y. G. Jiang, *Preparation of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composites using perhydropolysilazane as precursor*, Materials Letters, Vol. 59, pp. 3256-3258, 2005.

[Qin et al., 2007]

X. H. Qin, B. L. Xiao, S. M. Dong, D. L. Jiang, *SiC_f/SiC composites reinforced by randomly oriented chopped fibers prepared by semi-solid mechanical stirring method and hot pressing*, Journal of Materials Science, Vol. 42, pp. 3488-3494, 2007.

[Quemard et al., 2007]

L. Quemard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil, C. Louchet-Pouillerie, *Self-healing mechanisms of a SiC fiber reinforced multi-layered ceramic matrix composite in high pressure steam environments*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 2085-2094, 2007.

[Rosso, 2006]

M. Rosso, *Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 175, pp. 364-375, 2006.

[Rovillain, 1999]

D. Rovillain, *Procédé de densification rapide et caractérisation de composites carbone/carbone*, Thèse, Université de Bordeaux I, n°2067, 1999.

[Savage, 1993]

G. Savage, *Carbon-Carbon composites*, Chapman & Hall Edition, pp. 323-358, 1993.

[Sciti et al., 2008]

D. Sciti, M. Nygren, *Spark plasma sintering of ultra-refractory compounds*, Journal of Materials Science, Vol. 43, pp. 6414-6421, 2008.

[Shen et al., 2004]

Q. Shen, L. S. Mac Donald, *Silicon carbide precursor*, US Patent n° 6,730,802, B2, 04/05/2004.

[Shen et al., 2011]

X. T. Shen, K. Z. Li, H. J. Li, Q. G. Fu, S. P. Li, F. Deng, *The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/carbon composites under an oxyacetylene flame*, Corrosion Science, Vol. 53, pp. 105-112, 2011.

[Shu-Ping et al., 2009]

L. Shu-Ping, L. Ke-Zhi, L. He-Jung, L. Yu-Long, Y. Qin-Lu, *Effect of HfC on the ablative and mechanical properties of C/C composites*, Materials Science and Engineering: A, Vol. 517, pp. 61-67, 2009.

[Smith et al., 2000]

R. C. Smith, T. Ma, N. Hoilien, L. Y. Tsung, M. J. Bevan, L. Colombo, J. Roberts, S. A. Campbell, W. L. Gladfelter, *Chemical Vapour Deposition of the oxides of Titanium, Zirconium and Hafnium for use as*

high-k materials in microelectronic devices. A Carbon-free precursor for the synthesis of hafnium dioxide, Advanced Materials for Optics and Electronics, Vol. 10, pp. 105-114, 2000.

[Sreeja et al., 2010]

R. Sreeja, B. Swaminathan, A. Painuly, T. V. Sebastian, S. Packirisamy, *Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composites*, Materials and Engineering B, Vol. 168, pp. 204-207, 2010.

[Sun et al., 2009]

W. Sun, X. Xiong, B. Y. Huang, G. D. Li, H. B. Zhang, Z. K. Chen, X. L. Zheng, *ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites*, Carbon, Vol. 47, pp. 3365-3380, 2009.

[Szwedek, 2010]

O. Szwedek, *Amélioration du comportement à l'oxydation à très haute température des composites carbone/carbone par des revêtements alternés SiC/HfC*, Thèse, Université de Bordeaux I, n° 4184, 2010.

[Tago et al., 1998]

T. Tago, M. Kawase, Y. Yoshihara, K. Hashimoto, *Growth kinetics of chemical vapor deposition of beta-SiC from $(CH_3)_2SiCl_2$ / Ar*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145, pp. 2516-2522, 1998.

[Tang et al., 2012]

Z. Tang, X. Xiong, H. Zhang, *Effect of carrier gas on bulk density and microstructure distribution of carbon/carbon composites fabricated by thermal gradient chemical vapor infiltration*, Carbon, Vol. 50, pp. 1243-1252, 2012.

[Trignan-Piot et al., 1996]

L. Trignan-Piot, M. Bérardo, J. Gastaldi, S. Giorgio, *Influence of plasma spraying parameters on the carbon content and porosity of TaC coatings*, Surface & Coatings Technology, Vol. 79, pp. 113-118, 1996.

[Trouvat, 1996]

B. Trouvat, *Analyse et optimisation des interfaces dans les composites C/C à renfort fibreux*, Thèse, Université de Bordeaux I, n°1635, 1996.

[Udayakumar et al., 2011]

A. Udayakumar, A. Sri Ganesh, S. Raja, M. Balasubramanian, *Effect of intermediate heat treatment on mechanical properties of SiC_x/SiC*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 31, pp. 1145-1153, 2011.

[Vallerot, 2004]

J. M. Vallerot, *Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique*, Thèse, Université de Bordeaux I, n° 2875, 2004.

[Vallerot et al., 2006]

J. M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, G. Chollon, *Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques*, Carbon, Vol. 44, pp. 1833-1844, 2006.

[Veintemillas et al., 1995]

S. Veintemillas, V. Madigou, R. Rodriguez-Clemente, A. Figueras, *Thermodynamic analysis of metalorganic chemical vapour deposition of SiC using tetramethylsilane as precursor I. Identification of the main reactions*, Journal of Crystal Growth, Vol. 148, pp. 383-389, 1995.

[Viricelle et al., 2001]

J. P. Viricelle, P. Goursat, D. Bahloul-Hourlier, *Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic-matrix composite (SiC)_n/C/(SiBC)_m*, Composites Science and Technology, Vol. 61, pp. 607-614, 2001.

[Wan et al., 2005]

J. Wan, R. G. Duan, A. K. Mukherjee, *Spark sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts*, Scripta Materialia, Vol. 53, pp. 663-667, 2005.

[Wang et al., 2004]

L. Wang, W. Jiang, L. Chen, *Fabrication and characterization of nano-SiC particles reinforced TiC/SiC_{nano} composites*, Materials Letters, Vol. 58, pp. 1401-1404, 2004.

[Wang et al., 2008]

Y. Wang, Q. Liu, J. Liu, L. Zhang, L. Cheng, *Deposition Mechanism for Chemical Vapor Deposition of Zirconium Carbide Coatings*, Journal of American Ceramic Society, Vol. 91, pp. 1249-1252, 2008.

[Wickramanayaka et al., 1994]

S. Wickramanayaka, Y. Hatanaka, Y. Nakanishi, A. M. Wrobel, *Preparation and deposition mechanism of α -SiC-H films by using hexamethyldisilane in a remote H₂ plasma*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 141, pp. 2910-2914, 1994.

[Wielage et al., 2003]

B. Wielage, A. G. Odeshi, H. Mucha, H. Lang, R. Buschbeck, *A cost effective route for the densification of carbon-carbon composites*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 132, pp. 313-322, 2003.

[Wu et al., 1999]

Y. D. Wu, Z. H. Peng, K. W. K. Chan, X. Liu, A. A. Tuinman, Z. Xue, *Computational and experimental studies on the thermolysis mechanism of zirconium and hafnium tetraalkyl complexes. Difference between titanium and zirconium complexes*, Organometallics, Vol. 18, pp. 2081-2090, 1999.

[Wu et al., 2010]

H. Wu, M. Chen, X. Wei, M. Ge, W. Zhang, *Deposition of BN interphase coatings from B-trichloroborazine and its effects on the mechanical properties of SiC/SiC composite*, Applied Surface Science, Vol. 257, pp. 1276-1281, 2010.

[Xingzhong et al., 2010]

G. Xingzhong, Z. Lingjie, Y. Liqing, Y. Hui, Z. Lin, *Preparation of silicon carbide using bamboo charcoal as carbon source*, Materials Letter, Vol. 64, pp. 331-333, 2010.

[Yang et al., 2009]

Y. Yang, W. Zhang, *Kinetic and microstructure of SiC deposited from $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$* , Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 17, pp. 419-426, 2009.

[Yi et al., 2010]

W. Yi, X. Yongdong, W. Yiguang, C. Laifei, Z. Litong, *Effects of TaC addition on the ablation resistance of C/SiC*, Materials Letters, Vol. 64, pp. 2068-2071, 2010.

[Yin et al., 2010]

X. Yin, S. He, L. Zhang, S. Fan, L. Cheng, G. Tian, T. Li, *Fabrication and characterization of a carbon fibre reinforced carbon-silicon carbide-titanium silicon carbide hybrid matrix composite*, Materials Science and Engineering A, Vol. 527, pp. 835-841, 2010.

[Yoon et al., 2003]

J. K. Yoon, G. H. Kim, J. Y. Byun, J. K. Lee, J. S. Kim, K. T. Hong, *Kinetics of chemical vapor deposition of Si on Ni substrates from a $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ gas precursor mixture*, Surface and Coatings Technology, Vol. 172, pp. 63-71, 2003.

[You et al., 2004]

C. You, D. L. Jiang, S. H. Tan, *Deposition of silicon carbide/titanium carbide laminar ceramics by electrophoresis and densification by spark plasma sintering*, Vol. 87, pp. 759-761, 2004.

[Zeng et al., 2009]

F. H. Zeng, X. Xiong, G. D. Li, B. Y. Huang, J. Luo, *Microstructure and mechanical properties of 3D fine-woven punctured C/C composites with PyC/SiC/TaC interphases*, Transition of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 19, pp. 1428-1435, 2009.

[Zergioti et al., 1995]

I. Zergioti, A. Hatzia Apostolou, E. Hontzopoulos, A. Zervaki, G. N. Haidemenopoulos, *Pyrolytic laser-based chemical vapour deposition of TiC coatings*, Thin Solid Films, Vol. 271, pp. 96-100, 1995.

[Zhang et al., 2001]

W. Zhang, K. Hüttinger, *CVD of SiC from methyltrichlorosilane. Part II: composition of the gas phase and the deposit*, Chemical Vapor Deposition, Vol. 7, pp. 173-181, 2001.

[Zhang et al., 2010]

R. J. Zhang, T. Q. Yang, W. T. Shen, C. Wang, X. Luo, *Microstructure of SiC fiber fabricated by two-stage chemical vapour deposition on tungsten filament*, Journal of Crystal Growth, Vol. 313, pp. 56-61, 2010.

[Zhao et al., 2006]

J. Zhao, K. Li, H. Li, C. Wang, *The influence of thermal gradient on pyrocarbon deposition in carbon/carbon composites during the CVI process*, Carbon, Vol. 44, pp. 786-791, 2006.

[Zhao et al., 2010]

D. Zhao, H. Hu, C. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, *A simple way to prepare precursors for zirconium carbide*, Journal of Materials Science, Vol. 45, pp. 6401-6405, 2010.

[Zhu et al., 1998]

Y. C. Zhu, S. Ohtani, Y. Sato, N. Iwamoto, *The improvement in oxidation resistance of CVD-SiC coated C/C composites by silicon infiltration pretreatment*, Carbon, Vol. 36, pp. 929-935, 1998.

[Ziegler et al., 1999]

G. Ziegler, I. Richter, D. Suttor, *Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix : processing, matrix formation and properties*, Composites : Part A, Vol. 30, pp. 411-417, 1999.

[Zou et al., 2010]

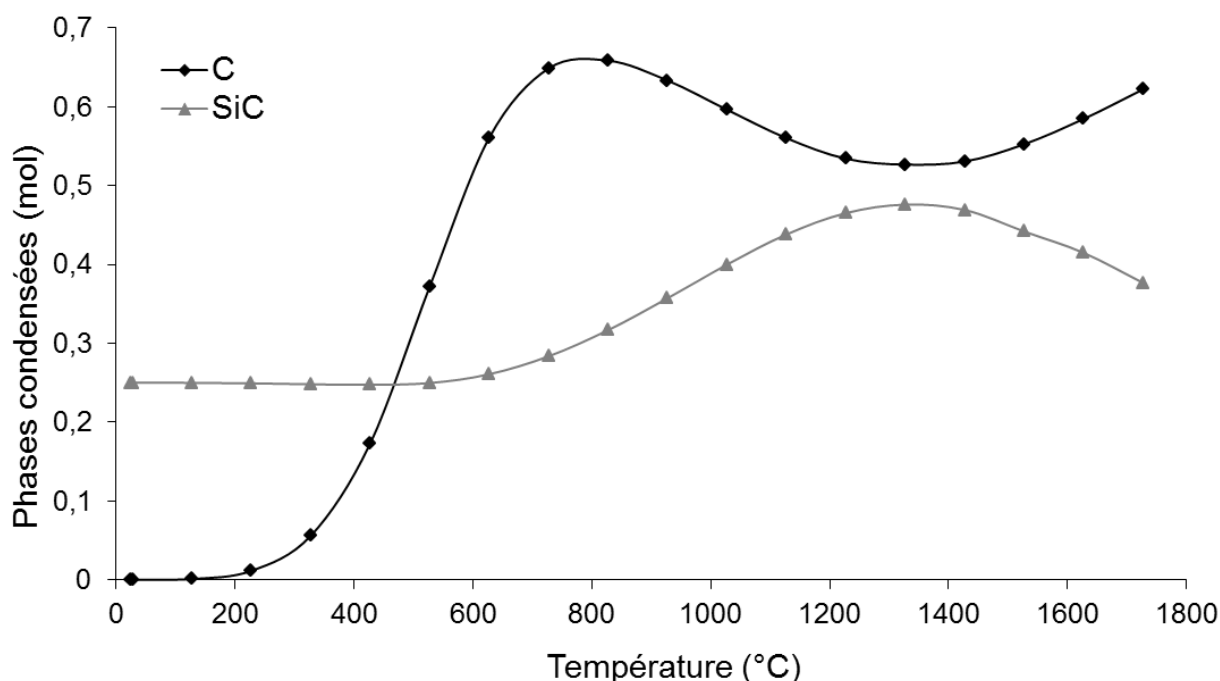
L. Zou, N. Wali, J. M. Yang, N. P. Bansal, *Microstructural development of a C/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration*, Journal of European Ceramic Society, Vol. 30, pp. 1527-1535, 2010.

ANNEXES

ANNEXE 1 : CALCULS THERMODYNAMIQUES

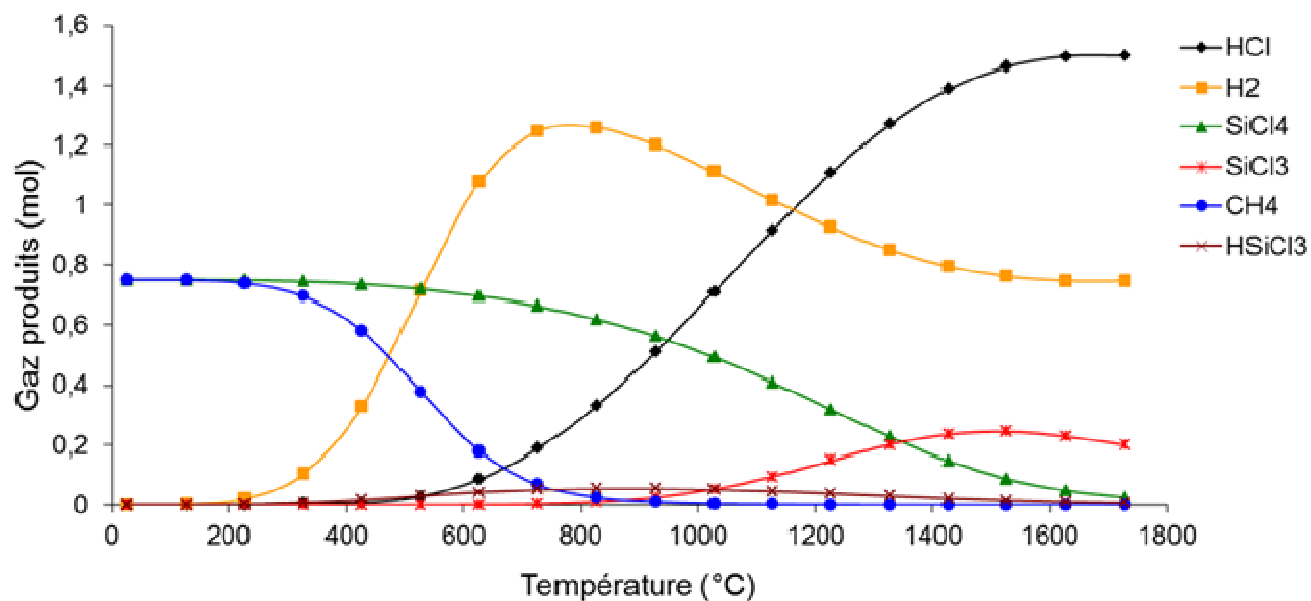
Les calculs thermodynamiques effectués au moyen des logiciels Coach et Gemini (Thermodata, Saint Martin d'Hères, France) ont permis d'étudier thermodynamiquement la décomposition en température de plusieurs composés et systèmes chimiques mais aucun facteur cinétique n'a été pris en compte dans ces résultats. Les graphes présentés dans ce mémoire ont seulement été étudiés pour les plages de températures d'intérêt, ils sont ici décrits sur une plus large gamme de températures.

Le premier graphe présente l'évolution de la phase condensée produite lors de la décomposition en température du MTS à partir de 0°C. Le SiC semble se former à partir de 0°C mais la durée nécessaire à la réaction pourrait se compter en millions d'années...

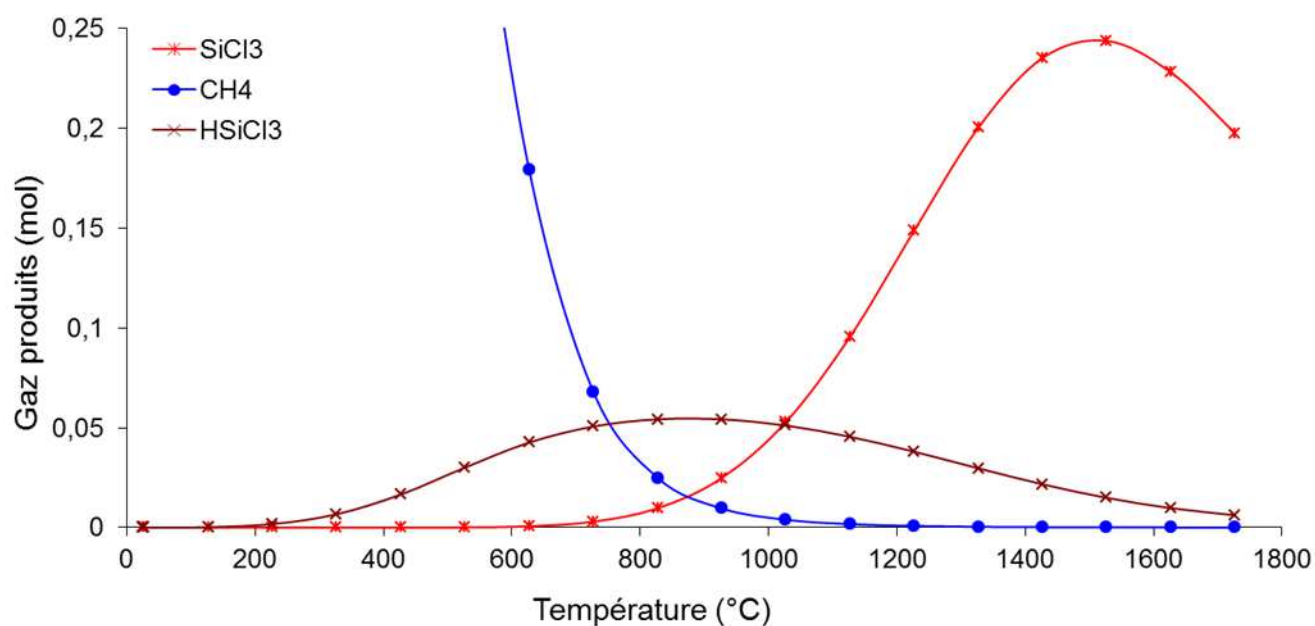


Evolution de la phase condensée formée lors de la décomposition en température d'une mole de MTS

L'évolution de la phase gazeuse produite lors de la thermolyse du MTS en fonction de la température est présentée dans les deux graphes suivants. Le second graphe est un agrandissement du premier permettant de mieux visualiser l'évolution des espèces minoritaires.

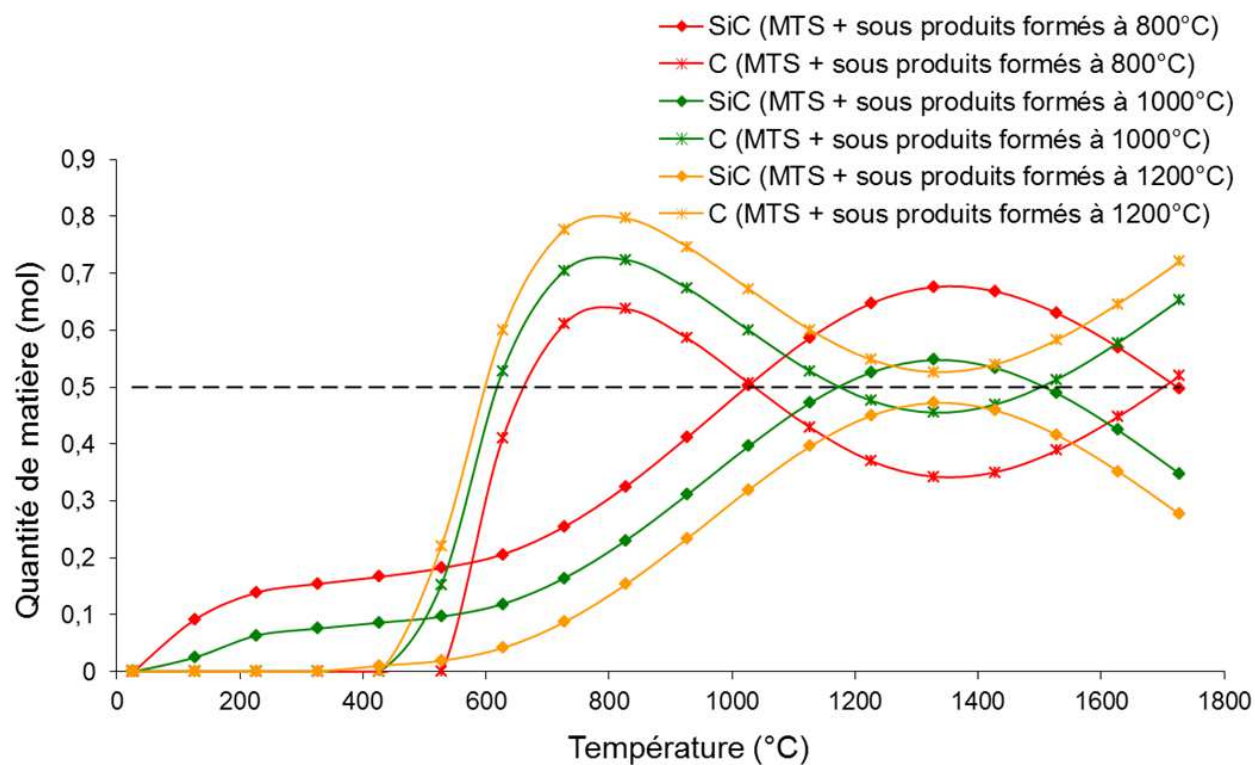


Evolution de la phase gazeuse produite lors de la décomposition en température d'une mole de MTS

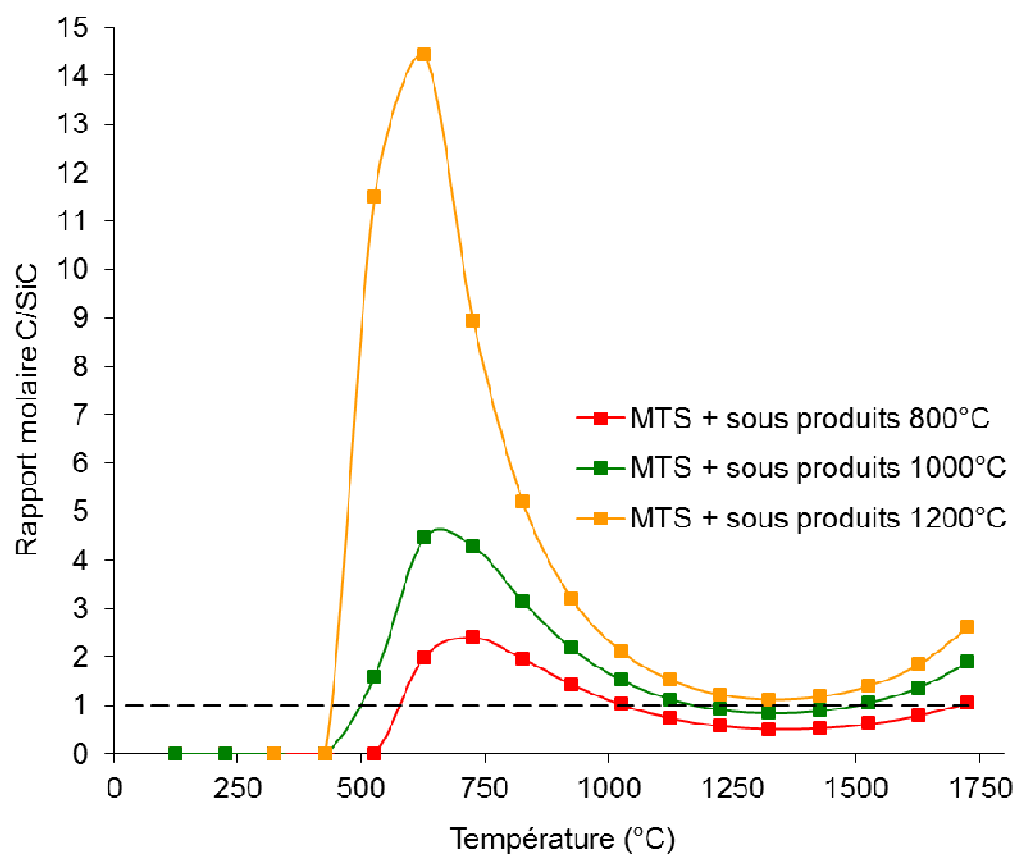


Evolution des espèces minoritaires de la phase gazeuse produite lors de la décomposition en température d'une mole de MTS

L'évolution d'un système formé de MTS et des sous-produits issus de la décomposition du MTS à différentes températures a également été étudiée. Les compositions des phases condensées prédites par la thermodynamique à des températures supérieures à 0°C figurent sur les graphes suivants.

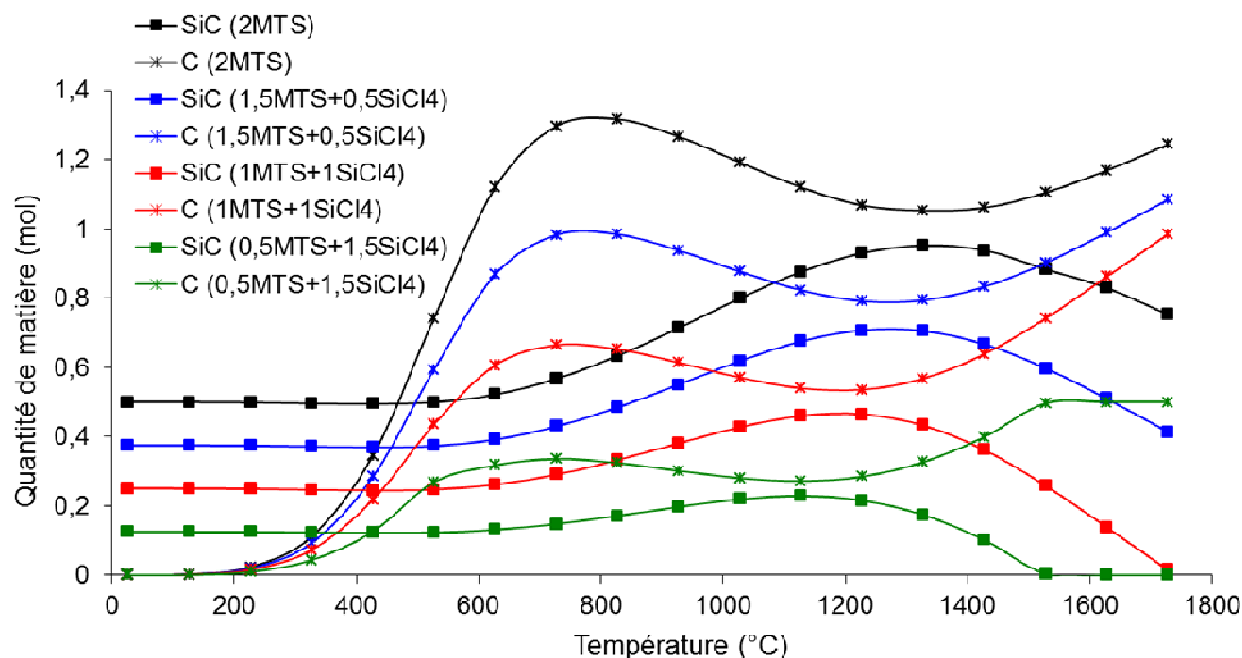


Evolution de la phase condensée lorsqu'une mole de MTS réagit avec ses sous-produits de décomposition à différentes températures (800°C, 1000°C et 1200°C)

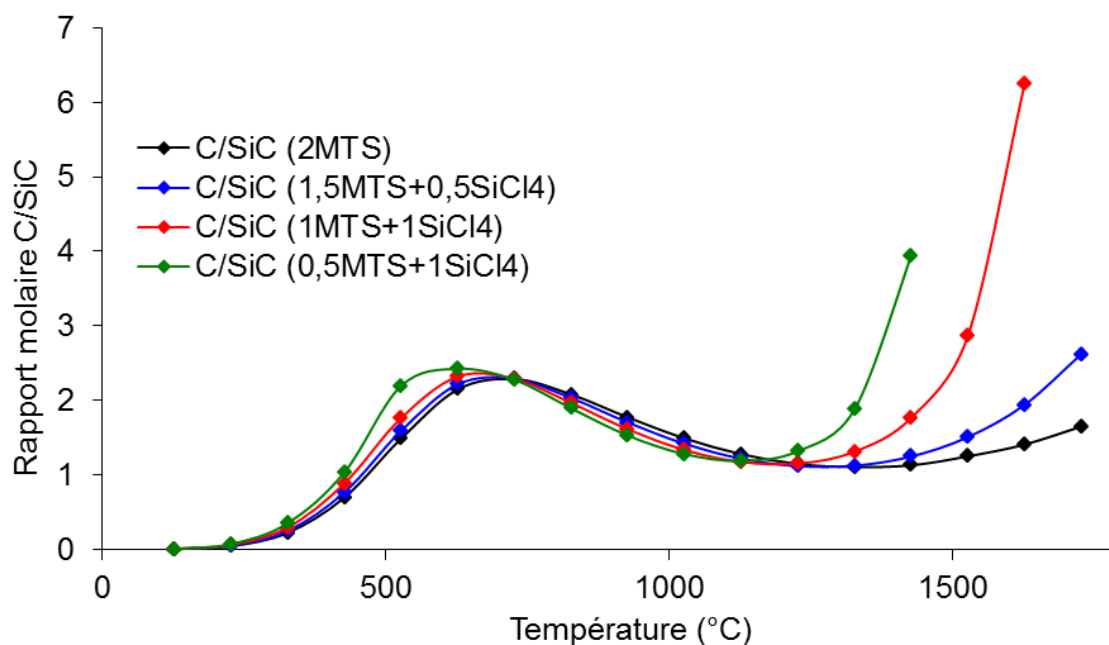


Evolution du rapport molaire C/SiC dans la phase condensée lorsqu'une mole de MTS réagit avec ses sous-produits de décomposition à différentes températures (800°C, 1000°C et 1200°C)

L'étude thermodynamique d'un système composé de MTS et de tétrachlorure de silicium a permis d'obtenir les graphes suivants représentant l'évolution de la phase condensée en fonction de la température et des proportions de MTS et de tétrachlorure de silicium dans le mélange.

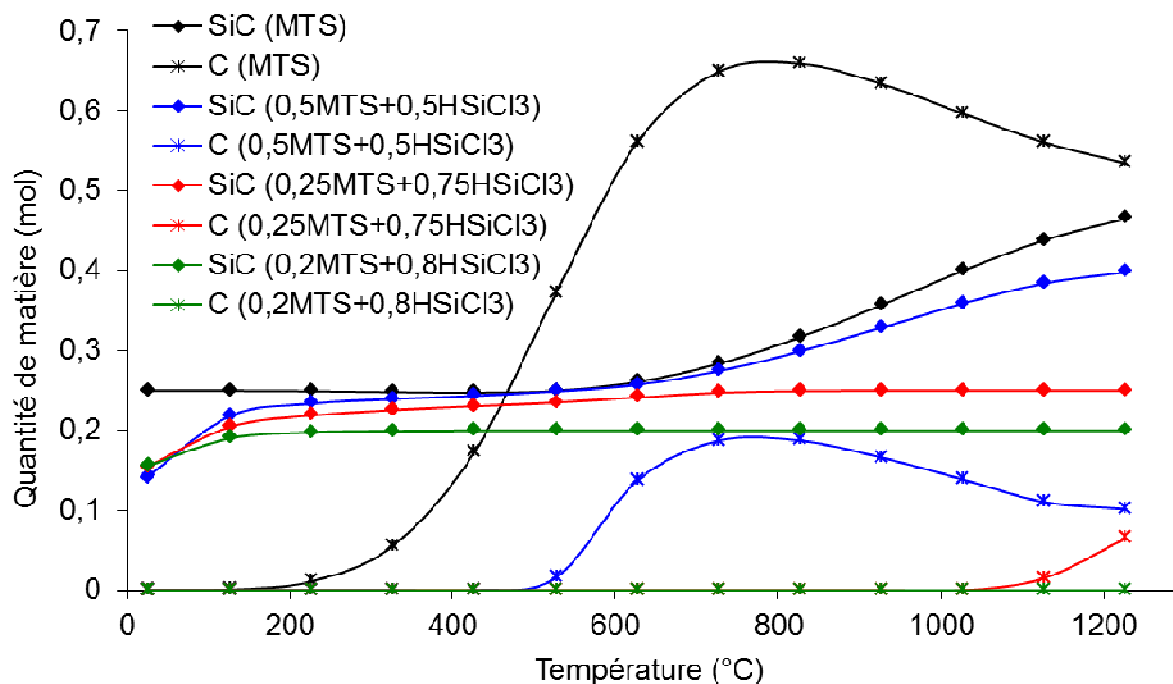


Evolution de la phase condensée en fonction de la température lors de la thermolyse du MTS mélangé à SiCl₄ à différents taux de dilution

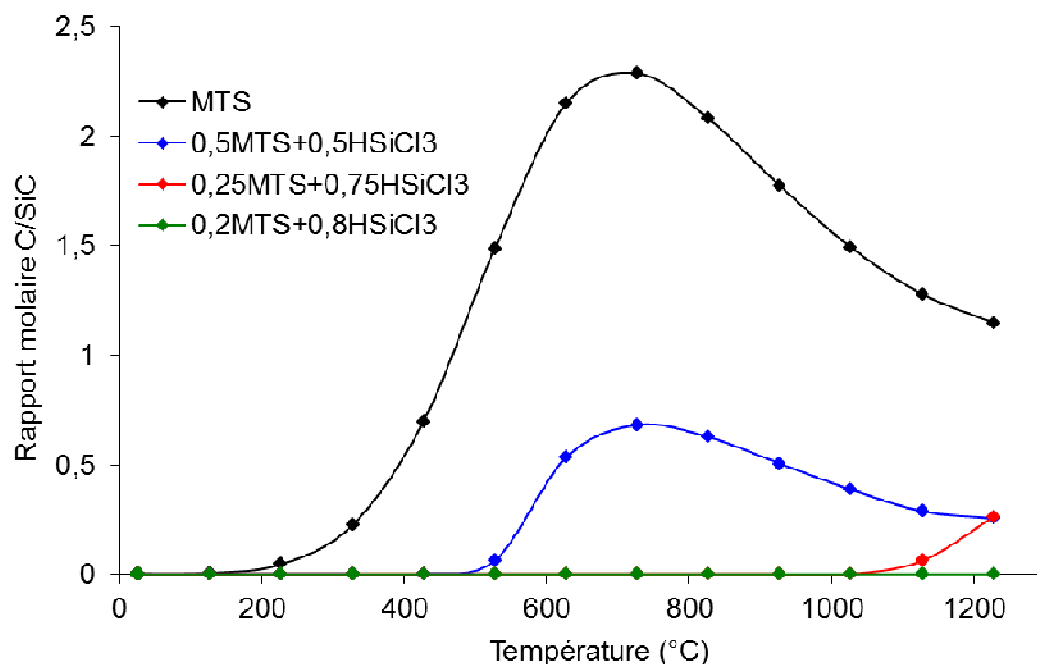


Evolution du rapport molaire C/SiC de la phase condensée en fonction de la température lors de la thermolyse du MTS mélangé à SiCl₄ à différents taux de dilution

Les graphes suivants montrent l'évolution de la phase condensée formée lors de la décomposition en température d'un mélange composé de MTS et de trichlorosilane dans différentes proportions.

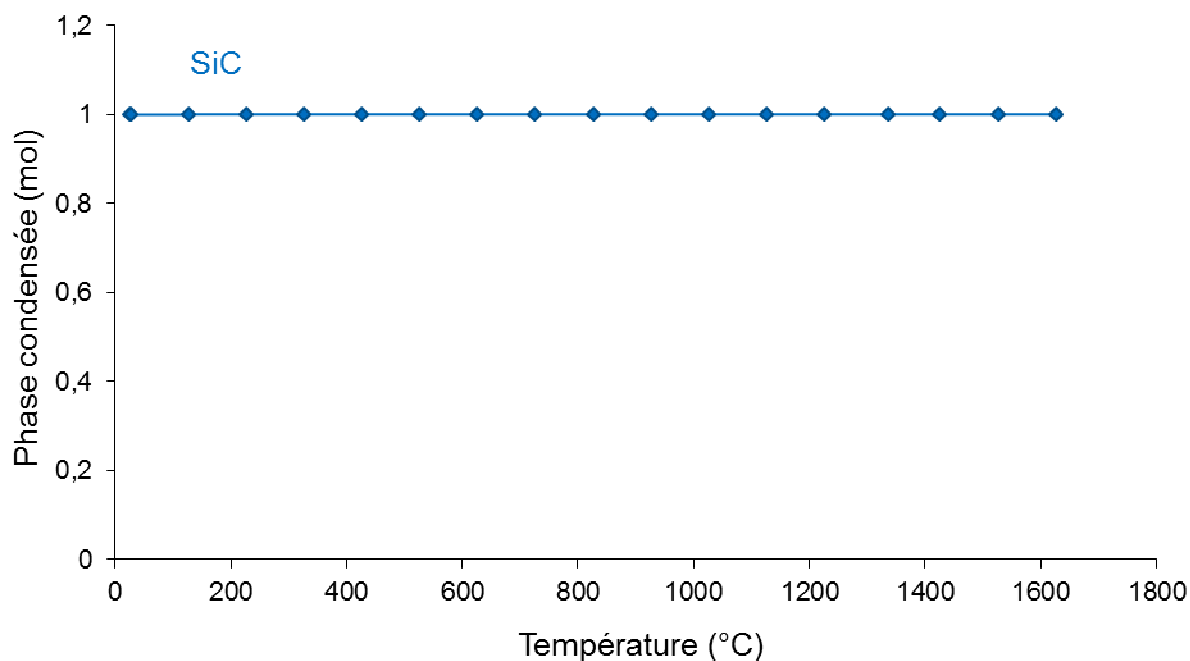


Evolution de la phase condensée en fonction de la température lors de la thermolyse du MTS mélangé à HSiCl₃ à différents taux de dilution

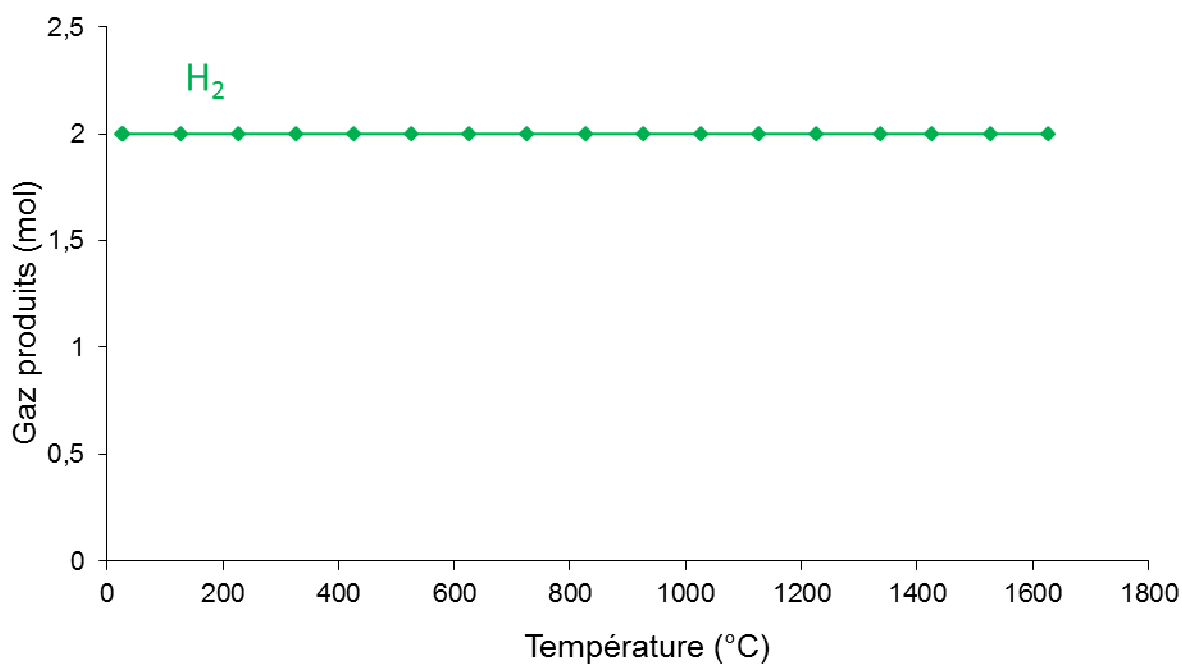


Evolution du rapport molaire C/SiC dans la phase condensée lors de la décomposition thermique d'un mélange {MTS+HSiCl₃} de proportions variables

Lors de la décomposition en température du CVD 4000, la phase condensée et la phase gazeuse évoluent de manière constante quelle que soit la température.

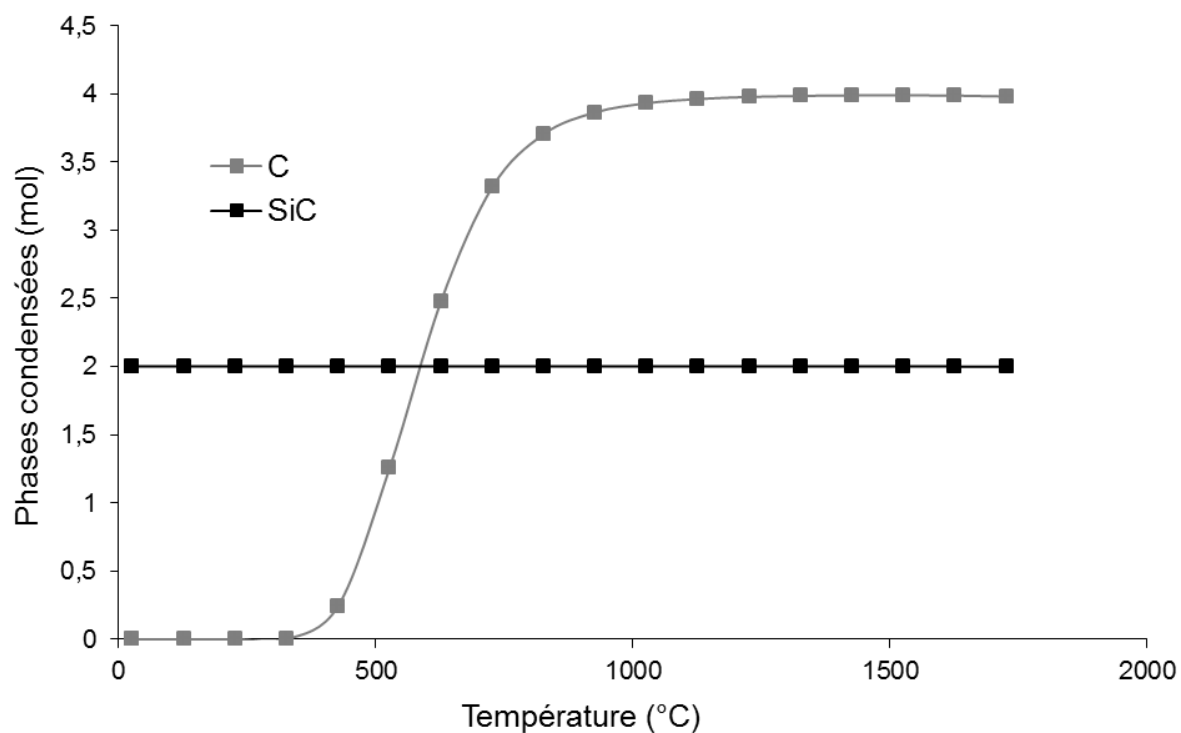


Evolution de la phase condensée formée lors de la thermolyse du CVD 4000 en fonction de la température

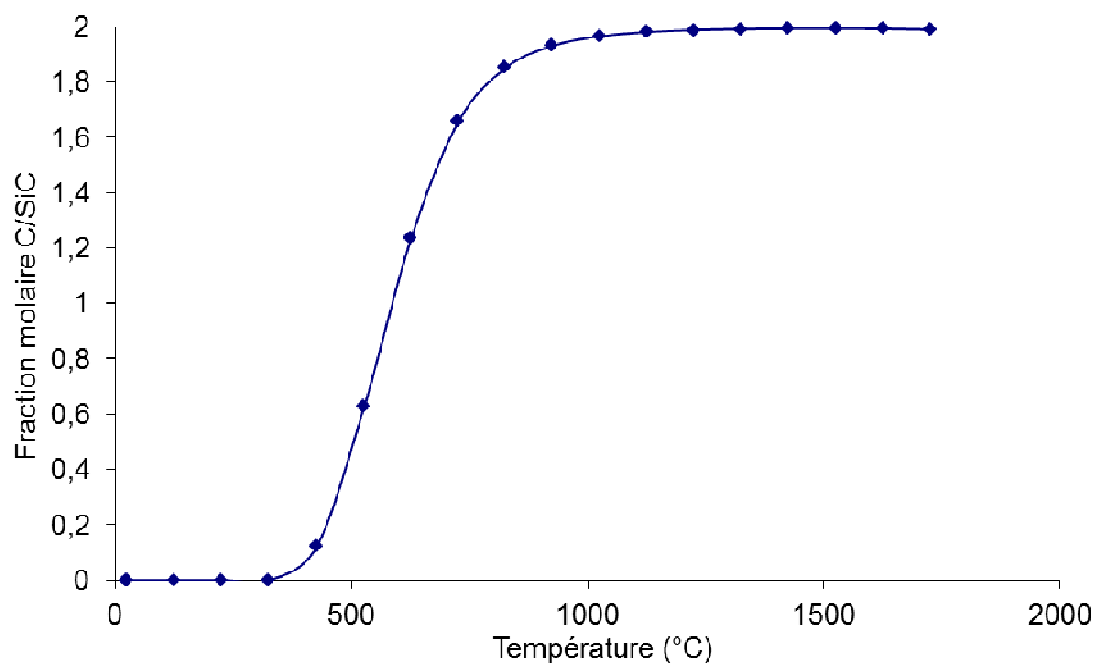


Evolution de la phase gazeuse produite lors de la thermolyse du CVD 4000 en fonction de la température

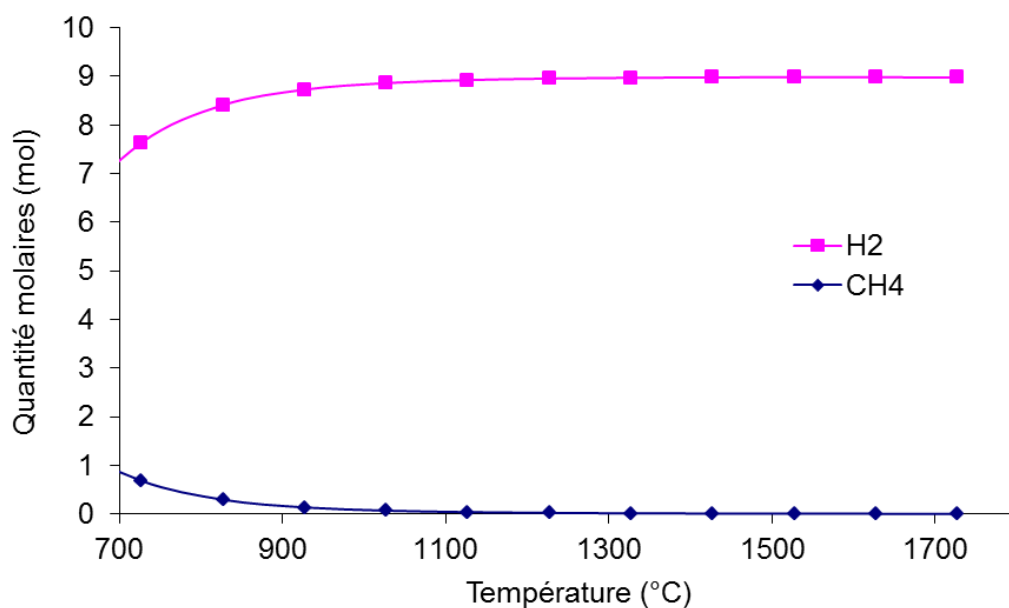
L'évolution de la phase condensée et de la phase gazeuse produite au cours de la thermolyse de HMDS est présentée dans les graphes suivants.



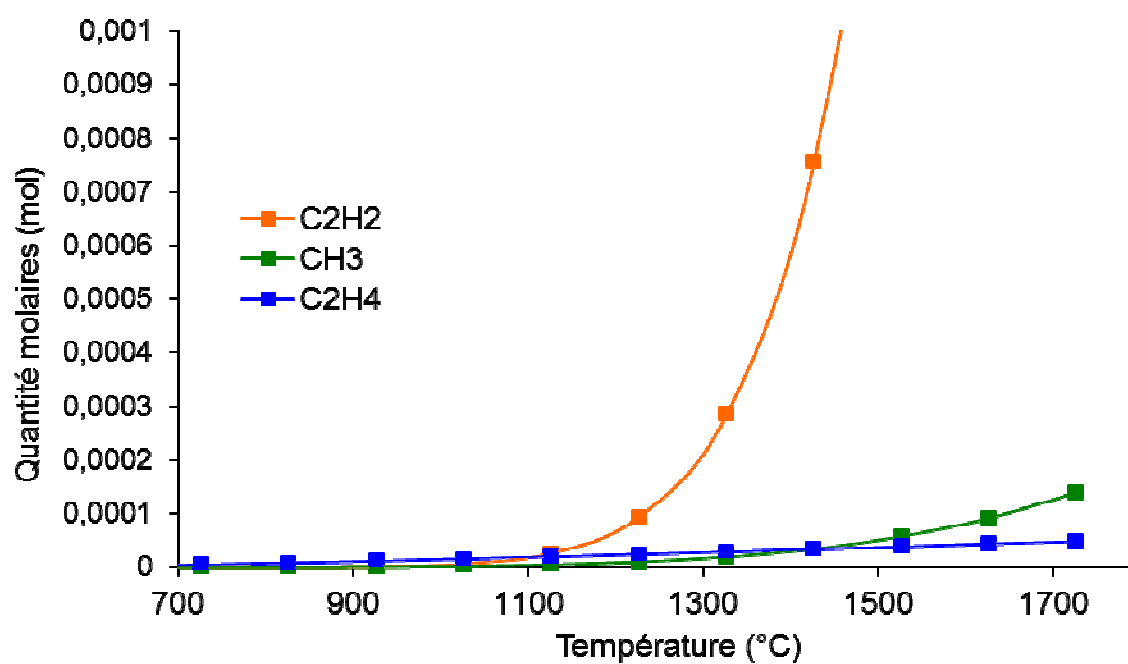
Evolution de la phase condensée formée lors de la thermolyse d'une mole d'HMDS en fonction de la température



Evolution du rapport C/SiC la phase condensée formée lors de la thermolyse d'une mole d'HMDS en fonction de la température



Evolution des espèces majoritaires de la phase gazeuse formée lors de la thermolyse d'une mole d'HMDS en fonction de la température



Evolution des espèces minoritaires de la phase gazeuse formée lors de la thermolyse d'une mole d'HMDS en fonction de la température

ANNEXE 2 : ANALYSES DE LA PHASE GAZEUSE PAR IRTF

Les analyses IRTF effectuées sur les phases gazeuses produites au cours de la caléfaction ont été réalisées dans les mêmes conditions. Les intensités des pics caractéristiques d'une espèce gazeuse peuvent ainsi être comparées entre elles pour les différents prélèvements.

Dans les tableaux ci-dessous, nous avons pris comme référence, pour chaque espèce, le spectre du prélèvement qui était le plus concentré en l'espèce concerné et nous l'avons normé à 1. Les quantités relatives sont alors données par rapport à cette valeur de 1. Ainsi, nous ne comparons pas les quantités relatives des différentes espèces entre elles mais nous observons l'effet de la durée et de la température d'élaboration sur chaque espèce gazeuse identifiée.

Les résultats figurant dans le tableau suivant ont été obtenus à partir de prélèvements d'essais de caléfaction à 1000°C à partir de MTS pur.

Espèces gazeuses	Durée d'élaboration		
	15 min	60 min	150 min
SiCl_4	0,3	0,95	1
C_2H_4	1	1	0,6
HCl	0,6	1	1

Quantités relatives des espèces gazeuses produites après 15 min, 60 min et 150 min de caléfaction à 1000°C à partir de MTS seul

Les résultats figurant dans le tableau suivant ont été obtenus à partir de prélèvements après 15 min de caléfaction à partir de MTS pur.

Espèces gazeuses	Température d'élaboration	
	850°C	1100°C
SiCl_4	0,17	1
C_2H_4	1	0,6
HCl	0,1	1

Quantités relatives des espèces gazeuses produites à 850°C et 1100°C après 15 min de caléfaction à partir de MTS seul

Aurélié SERRE

DEVELOPPEMENT DU PROCEDE DE DENSIFICATION RAPIDE APPLIQUE AU CARBURE DE SILICIUM

Les procédés d'élaboration de Composites à Matrice Céramique (CMC) utilisés aujourd'hui à l'échelle industrielle sont longs et par conséquent coûteux. Dans ce contexte, le procédé de densification rapide ou procédé de caléfaction, jusque-là essentiellement connu pour l'élaboration de carbone, permettant de réduire considérablement les durées d'élaboration, apparaît intéressant. Cette étude est axée sur le développement du procédé de caléfaction dans le but d'élaborer des carbures, matériaux connus pour leurs bonnes propriétés à haute température, et plus particulièrement du carbure de silicium (SiC). Dans cet objectif, un équipement de laboratoire, le mini-kalamazoo, a été mis au point, adapté et instrumenté de manière à répondre aux besoins de l'étude. Les premiers essais ont été réalisés au moyen de méthyltrichlorosilane (MTS), précurseur largement connu pour la CVD/CVI du SiC. Les analyses des dépôts formés ont montré la présence de SiC mais aussi celle de carbone. Dans quelques cas spécifiques, du SiC pur peut être formé localement en début de caléfaction. Mis à part ces conditions particulières, l'utilisation de MTS pur en tant que précurseur conduit à la présence inéluctable de carbone libre dans le dépôt de SiC. Plusieurs voies d'amélioration ont alors été proposées et testées pour pallier cet excès de carbone. Certaines d'entre elles se sont avérées efficaces et prometteuses, en particulier, l'utilisation d'un mélange de MTS et d'un précurseur de silicium non carboné et l'utilisation de précurseurs de SiC non chlorés, le CVD 4000 et l'hexaméthylidisilane. Les vitesses de croissance de dépôt sont largement supérieures avec le procédé de caléfaction qu'avec les moyens d'élaboration aujourd'hui employés. L'ensemble des résultats obtenus valide l'intérêt de la caléfaction en tant que procédé d'élaboration du SiC et de nouveaux matériaux de type carbure.

Mots clés : caléfaction, mini-kalamazoo, carbure de silicium, carbone, microtexture, structure, composition

DEVELOPMENT OF THE FAST DENSIFICATION PROCESS APPLIED TO SILICON CARBIDE

The current Ceramic Matrix Composites (CMC) manufacturing processes used at the industrial scale are slow and consequently expensive. In light of this, the fast densification process, also called the film-boiling process, essentially known to produce carbon deposit up to now, reduces significantly the processing time which seems to be promising. This study was focused on the film-boiling process development in order to manufacture carbides which are materials with good properties at high temperature, and especially to synthesize silicon carbide (SiC). In this aim, a laboratory-made equipment was developed, set-up and adapted to the needs of our study. The first tests were done with the methyltrichlorosilane (MTS), precursor widely used for SiC CVD/CVI. Characterizations of the deposits showed the formation of SiC but also the occurrence of carbon. Pure SiC can be locally obtained at the beginning of the film-boiling process in some specific experimental conditions. For most of the experiments, the use of pure MTS as precursor leads inevitably to the formation of free carbon in the SiC deposit. Several improvement routes were proposed and tested to remove this carbon excess. Some of the efficient and promising routes have consisted in the use of MTS mixed with a silicon precursor free of carbon and the use of two non-chlorinated SiC precursors, CVD 4000 liquid precursor and hexamethyldisilane. The deposit growth rates were significantly superior with the film-boiling process compared to the classical processes. All the data show that the film-boiling process is promising for the manufacturing of SiC and new carbide materials.

Keywords: film-boiling process, mini-kalamazoo, silicon carbide, carbon, microtexture, structure, composition



**Laboratoire des Céramiques
et Composants Avancés
CEA Le Ripault
37260 MONTS**

