

N° d'ordre : 4620

Thèse

présentée à

l'Université Bordeaux 1

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

par **Élodie JACQUES**

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Laboratoire d'accueil : LABORATOIRE DES COMPOSITES THERMOSTRUCTURAUX

Assemblage de composites SiC_f/SiC de fine épaisseur : recherche d'une composition de joint et d'un procédé associé

Soutenue le 14 novembre 2012

Après avis de :

Mme	Monica FERRARIS	Professeur, Université Turin	Rapporteur
M.	Claude ESTOURNÈS	Directeur de recherche CNRS, Toulouse	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mmes	Monica FERRARIS	Professeur, Université Turin	Rapporteur
	Laurence MAILLÉ	Maître de conférence, Université Bordeaux 1	Co-directrice de thèse
M.	Laurent CHAFFRON	Ingénieur - chercheur, CEA Saclay	Examineur
	Claude ESTOURNÈS	Directeur de recherche CNRS, Toulouse	Rapporteur
	Yann LE PETITCORPS	Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
	Christophe LORRETTE	Ingénieur - chercheur, CEA Saclay	Examineur
	Jean-Pierre MANAUD	Ingénieur de recherche CNRS, Bordeaux	Examineur
	Francis TEYSSANDIER	Directeur de recherche CNRS, Bordeaux	Président du jury

Membre invité :

M.	Éric MARTIN	Professeur, Université Bordeaux 1	Examineur
----	-------------	-----------------------------------	------------------

Thèse préparée au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux
UMR 5801 - Domaine Universitaire - 3 allée de la Boétie - 33600 Pessac

Résumé. Les composites à matrice céramique (CMC) SiC_f/SiC sont des matériaux envisagés pour le gainage du combustible dans les futurs réacteurs à neutrons rapides. Une des problématiques de mise en œuvre concerne leur assemblage et notamment la fermeture de ces objets. A l'heure actuelle, aucune composition de joint d'assemblage suffisamment réfractaire n'est mentionnée dans la littérature. Les objectifs de cette étude sont : (1) la recherche d'un matériau d'assemblage et du procédé associé répondant aux contraintes de mise en œuvre et de fonctionnement, (2) la validation d'un procédé "nucléarisable" de chauffage localisé et rapide afin de ne pas dégrader le composite lors de l'assemblage et (3) la définition de tests mécaniques pour caractériser ces assemblages.

Après une étude bibliographique approfondie des systèmes d'assemblage potentiels et la sélection d'une composition à travers des travaux expérimentaux exploratoires par frittage flash, la solution proposée est de réaliser un brasage à partir d'une composition mixte de disiliciure métallique (MSi_2) et de carbure de silicium (SiC). Le choix du brasage a nécessité une étude de mouillabilité et de cinétique d'étalement de la brasure en prenant en compte les aspects réactifs de celle-ci sur le carbure de silicium. Différents procédés de chauffage localisé de la brasure tels que le laser CO_2 , les micro-ondes ou le chauffage inductif haute fréquence ont été testés. La faisabilité de différents procédés d'élaboration du joint a été montrée, notamment par dépôt physique en phase vapeur (PVD), par projection plasma et par enduction de suspensions de poudres. Un essai de flexion 4-points a également été défini afin d'évaluer la résistance mécanique des assemblages.

Mots clefs. CMC, SiC , siliciures métalliques, propriétés thermomécaniques, brasage, mouillage, réactivité chimique, chauffage localisé, PVD, projection plasma, flexion 4-points.

Abstract. The present work is part of the Fourth Generation Fast Reactors program. One of the key issues is the joining of the SiC_f/SiC ceramic matrix composites (CMC) to seal the combustible cladding. At the present time, no chemical composition as a joint is refractive enough to face the expected operating temperatures. The aims of this study are the following : (1) the identification of a joining composition and its associated elaboration process answering the specifications, (2) the validation of a local and fast heating process and (3) the definition of mechanical tests to characterise these joinings.

We describe the methodology and the results for joining SiC and SiC_f/SiC substrates at solid and liquid state using metallic silicides. Joint integrity and joint strength can be improved by adding small SiC particles to the silicides powders. Chemical reactivity, wettability tests and thermo-mechanical properties analysis have been carried out on the joints. Cross sections of the assembly were prepared to study the joint/substrate chemical bonding, the cracking and the crack deflection in the vicinity of the interface. Also, one of the challenge consists in using a local heating at a high temperature (around 1800°C) for a short time to avoid the degradation of the composite structure. The assemblies have been then performed in an inductive furnace but in order to prepare the joining technology, trials of local heating have also been investigated with a CO_2 laser beam and a microwave generator. Finally, descriptions of the 4-points bending mechanical test used and the associated results are presented.

Keywords. CMC, SiC , metallic silicides, thermomechanical properties, brazing, wetting, chemical reactivity, local heating, PVD, plasma spray, 4-points bending test.

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été conduits au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS, UMR 5801 CNRS-Herakles-CEA-Université Bordeaux 1). Je remercie dans un premier temps son directeur, **M. Francis TEYSSANDIER**, de m'avoir permis de réaliser cette étude en m'accueillant dans les meilleures conditions au sein de ce laboratoire et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance de thèse.

En qualité de rapporteurs, **Mme Monica FERRARIS** et **M. Claude ESTOURNÈS** ont bien voulu accorder leur temps et leur expertise à l'évaluation de mon mémoire. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils y ont mis ainsi que les remarques pertinentes qui ont permis de le compléter. Mes remerciements vont également aux membres du jury : **Mme Laurence MAILLÉ**, **M. Yann LE PETITCORPS**, **M. Jean-Pierre MANAUD**, **M. Laurent CHAFFRON**, **M. Christophe LORRETTE** et **M. Éric MARTIN**.

M. Yann LE PETITCORPS a assuré la direction de ma thèse. Je souhaite le remercier pour m'avoir guidée, encouragée, conseillée ; mais aussi pour m'avoir fait généreusement partager ses connaissances, sa grande expérience et sa passion pour la recherche. Je lui dois énormément pour tout ce qu'il a pu m'apporter tant sur le plan professionnel que humain. Je tiens également à remercier ma co-encadrante de thèse **Mme Laurence MAILLÉ**, pour sa disponibilité, son suivi et pour le partage de ses connaissances.

Cette étude a été soutenue de manière permanente par **M. Christophe LORRETTE**, ingénieur-chercheur CEA, je tiens ici à louer son investissement, toujours dans la bonne humeur, ainsi que ces nombreux encouragements durant ces trois années. Merci ! Je soulignerai également l'implication et l'intérêt de **M. Cédric SAUDER** et **M. Laurent CHAFFRON**, ingénieurs-chercheurs CEA, lors des réunions de travail.

Ce travail est le fruit de nombreuses collaborations ; par ordre alphabétique, j'adresse mes remerciements au CEA Le Ripault, notamment à **M. Luc BIANCHI** et à **M. Jean-Michel PEREIRA** pour la réalisation des feuillards par projection thermique et à **M. Thierry PIQUERO** pour son expertise sur les techniques d'enduction et sa disponibilité. Je remercie également le personnel du CEA Saclay et en particulier **M. Benoît GUIZARD**, **M. Guillaume LOUPIAS** et **M. Hicham MASKROT** pour m'avoir aidé à mener à bien mes expériences sur le LASER CO₂ du LTMEx ainsi que pour les caractérisations par GrindoSonic. Une attention particulière à **M. Didier SORNIN** pour sa bonne humeur en toutes circonstances lors de mes passages à Paris.

Mes remerciements vont également à **M. Jean-Michel LAHAYE** du CeCaMA pour les discussions enrichissantes dans lesquelles nous avons été entraînés que ce soit au téléphone ou autour de la microsonde de Castaing et du spectromètre Auger. Je remercie très chaleureusement **M. Claude ESTOURNÈS** de m'avoir accueillie à de nombreuses reprises au CIRIMAT et **M. Geoffroy CHEVALLIER** pour l'efficacité et la qualité de son travail. Je garderai un très bon souvenir de mes journées SPS à Toulouse !

Tous mes remerciements à l'équipe du CRISMAT, notamment *M. Romain HEUGUET*, *M. Sylvain MARINEL* et *M. Étienne SAVARY* pour leur aide et leur disponibilité dans la réalisation des expériences par chauffage micro-ondes, ainsi que pour les nombreux conseils scientifiques liés à l'interprétation des résultats obtenus. Étienne, merci de ton accueil à Caen !

J'associe à ces remerciements un certain nombre de personnes de l'ICMCB, sans qui l'aboutissement de ce travail de thèse aurait été difficile. Je pense notamment à *M. Jean-Pierre MA-NAUD* pour son accueil et ses conseils avisés et à *M. Lionel TEULÉ-GAY* pour son aide technique permanente en pulvérisation cathodique. Je remercie *M. Dominique DENUX* pour sa très grande méticulosité dans la caractérisation thermique des mes échantillons et *M. Bertrand GUILLAUME* pour son investissement dans la réalisation de mes nombreux porte-échantillons. De manière plus générale, je salue *Mme Amélie VEILLÈRE*, *M. Cyril FAURE*, *M. Stéphane GORSSE* et *M. Jean-François SILVAIN* pour leur aide ponctuelle durant ces trois années.

Côté LCTS, je remercie *Mme Muriel ALRIVIE*, *Mme Christine PICARD*, *M. Sébastien COUTHURES* ainsi que *M. Patrick WEISBECKER* pour leur aide, conseils et appuis scientifique et technique. Je remercie également *M. Bruno HUMEZ* et *M. Fabien LARRIBAU-LAVIGNE* pour leur investissement sur les essais mécaniques. *M. Éric MARTIN* m'a été d'une grande aide dans la compréhension et l'analyse de ces essais, je lui en suis très reconnaissante. Merci aussi à *M. Olivier CATY* pour la réalisation des clichés par tomographie-X, d'une très grande qualité. L'analyse thermodynamique de mes matériaux n'aurait pas été possible sans le concours de *M. Jérôme ROGER*, merci pour cela. Par ailleurs, ce travail n'aurait jamais pu s'accomplir sans l'aide administrative de *Mme Florence CROIZER* et *Mme Josette FORGET*, je les en remercie.

Plus personnellement, je remercie mes amis des quatre coins du monde. En vrac : Margaux, Fanny, Doriane, Anaëlle, Marion, Marie, Fred, Pauline, Christophe, "my crazy guys" Seth and Alicia, Joel and Ana, Delphine, Julien et Charlotte, Carine, "my crazy girl" Sofia, Laura, Ema Tralala, "Papi" François, Nono, Tonton Banane et Tata Myriam... Un grand merci également à mes tétards préférés, qui sont devenus des amis (en vrac également) : Manu "l'éboueur de Marcheprime" et Sophie, Romano et Sassa, le Z et Emilie, Saïmon et Aurélie, Bruno Abdiche, Maryline Costa.com, Anne-Sophie "eh bé ui", R'bretot et ses joues roses, Vince, Anne-Marie. Spéciale dédicace à Aurelia Grr et nos "sushis party"... Merci aussi à toi Alixe, ma première collègue de bureau, pour ton soutien amical et tes conseils depuis 3 ans. Merci à toi Jean-Marc, mon second collègue de bureau, pour ton humour noir et ta mauvaise foi caractérisés mais pas que... Dans la même catégorie, je remercie Christian pour ces bons moments de cafet' où tu as si souvent eu raison (...ou tort, je ne sais plus). Merci aussi à toi de m'avoir appris à faire la cascadeuse sur des 4L. Pour finir, merci à Fée Clochette, à MAD ou encore à Hervé pour ces bons moments en votre compagnie.

J'ai longtemps cogité pour trouver la bonne formule, celle qui me permettrait de siéger sur l'étagère de la salle du trône, mais... je ne trouve pas mieux qu'un très grand MERCI à Thierry et Maud pour pas mal de choses. Ils sauront lesquelles.

Pour finir, une pensée émue pour mes parents, sans qui je n'en serais sans doute pas là aujourd'hui, ainsi que pour ma soeur chérie, Violaine. Enfin, "least but not last"... Guillaume, merci !

Table des matières

1 Etude bibliographique	21
1.1 Contexte de l'étude	22
1.1.1 Contexte énergétique	22
1.1.2 Les réacteurs de 4 ^{ème} génération	25
1.1.2.1 Le Réacteur à Neutrons Rapides et à caloporteur Sodium	25
1.1.2.2 Le Réacteur à Neutrons Rapides et à caloporteur Gaz	25
1.1.3 Gainage du combustible	25
1.1.3.1 Géométrie du combustible	25
1.1.3.2 Matériau de gainage du combustible et les céramiques réfractaires	27
1.1.3.3 Verrous technologiques concernant l'emploi des SiC _f /SiC	29
1.2 Revue bibliographique sur l'assemblage du carbure de silicium	31
1.2.1 Notions fondamentales sur l'assemblage du carbure de silicium	31
1.2.2 Assemblage en phase solide	32
1.2.2.1 Le soudage-diffusion réactif à partir d'un métal	32
1.2.2.2 Le frittage de poudres	37
1.2.2.3 Conclusions	40
1.2.3 Assemblage en phase liquide	44
1.2.3.1 Brasage réactif à partir de compositions métalliques	44
1.2.3.2 Brasage non réactif à partir d'alliages Si-X riches en Si	45
1.2.3.3 Joints oxydes : verres et vitro-céramiques	49
1.2.3.4 Conclusions	51
1.2.4 Assemblage homogène à partir d'un joint en carbure de silicium	51
1.2.4.1 Procédé NITE	51
1.2.4.2 Procédé RMI ou ARCjoinT	54
1.2.4.3 Assemblage homogène à partir d'un polymère pré-céramique	55
1.2.4.4 Procédés non conventionnels	57
1.2.4.5 Conclusions	57
1.2.5 Procédés de chauffage compatibles avec l'application visée	58
1.2.5.1 Chauffage à l'aide des micro-ondes	58
1.2.5.2 Chauffage par LASER	60
1.2.6 Tenue mécanique et types d'essais	63
1.2.6.1 Influence de l'épaisseur de joint sur la tenue des assemblages	63
1.2.6.2 Présentations d'essais mécaniques pour caractériser les joints	63
1.3 Paramètres importants pour la réalisation d'un joint	66
1.3.1 L'adhésion et l'adhérence	66

1.3.1.1	Notion d'adhérence	66
1.3.1.2	Adhésion pratique ou adhérence	66
1.3.2	Le mouillage	67
1.3.2.1	Equations fondamentales du mouillage	67
1.3.2.2	Dynamique du mouillage	69
1.3.2.3	Mouillage et brasage	72
1.3.3	Discontinuités joint/substrat : origine des contraintes résiduelles	72
1.3.3.1	Définition générale	73
1.3.3.2	Contraintes résiduelles intrinsèques dans les films minces	73
1.3.3.3	Contraintes résiduelles extrinsèques d'origine thermomécanique	74
1.3.3.4	Conclusions	75
1.4	Synthèse du chapitre	75
1.5	Cahier des charges et objectifs de la thèse	76
2	Sélection des solutions potentielles	81
2.1	Choix d'une gamme de matériaux	82
2.1.1	Classification des matériaux réfractaires	82
2.1.1.1	Définition d'un matériau réfractaire	82
2.1.1.2	Matériaux réfractaires et liaison chimique	82
2.1.2	Compatibilité chimique et thermomécanique des métaux, carbures et siliciures métalliques sur le carbure de silicium	85
2.1.2.1	Compatibilité chimique	85
2.1.2.2	Compatibilité thermomécanique	85
2.1.2.3	Niveau de température	86
2.1.2.4	Bilan	86
2.1.3	Démarche de travail	87
2.1.3.1	Diminution des contraintes thermomécaniques	87
2.1.3.2	Elaboration des assemblages avec des siliciures par frittage flash	87
2.2	Préalable expérimental	88
2.2.1	Préparation des poudres	88
2.2.2	Préparation des assemblages	88
2.2.3	Frittage des joints et traitements thermiques	89
2.3	Etude du frittage de siliciures réactifs et non réactifs sur le SiC	93
2.3.1	Etude préliminaire sur le frittage réactif de poudres élémentaires	93
2.3.1.1	Formation de MSi_2 par réaction d'un métal et de silicium	93
2.3.1.2	Influence de l'ajout de carbone et de carbure de silicium dans les mélanges métal/silicium	95
2.3.1.3	Discussion	96
2.3.2	Frittage de siliciures non réactifs de type MSi_2 sur le SiC	102
2.3.2.1	Influence du taux de SiC incorporé dans la morphologie du joint	102
2.3.2.2	Evolution après traitement thermique	102
2.3.2.3	Composition du joint	105
2.3.2.4	Discussion	108
2.3.3	Frittage par réaction de déplacement $MC+Si$	109
2.3.3.1	Résultats	109
2.3.3.2	Discussion	111
2.3.4	Frittage de siliciures réactifs de type M_5Si_3 sur le SiC	112

2.3.4.1	Sections isothermes des systèmes Ti-Si-C et Nb-Si-C	112
2.3.4.2	Etude du système Ti_5Si_3 sur SiC	112
2.3.4.3	Etude du système Nb_5Si_3 sur SiC	118
2.3.4.4	Discussion	121
2.4	Caractérisations thermomécaniques des siliciures de type MSi_2	123
2.4.1	Préalable expérimental	123
2.4.1.1	Préparation des échantillons	123
2.4.1.2	Mesure de densité par pycnométrie hélium	123
2.4.2	Mesure du coefficient de dilatation thermique α par TMA	123
2.4.2.1	Principe de la mesure	123
2.4.2.2	Résultats	124
2.4.3	Mesure du module de Young E par Grindosonic	127
2.4.3.1	Principe de la mesure	127
2.4.3.2	Résultats	127
2.4.3.3	Etude bibliographique sur l'influence de la porosité sur les valeurs de E	128
2.4.4	Discussion	130
2.5	Synthèse du chapitre	132
3	Procédés de chauffage et d'élaboration du joint	137
3.1	Procédés de chauffage compatibles avec l'application visée	138
3.1.1	Le chauffage par laser CO_2	138
3.1.1.1	Préalable expérimental	138
3.1.1.2	Résultats	140
3.1.1.3	Conclusions	144
3.1.2	Le chauffage par micro-ondes	144
3.1.2.1	Préalable expérimental	145
3.1.2.2	Résultats	145
3.1.2.3	Difficultés rencontrées	148
3.1.2.4	Conclusions	148
3.1.3	Le chauffage par induction haute fréquence	149
3.1.3.1	Principe de la technique	149
3.1.3.2	Description de l'appareil	149
3.2	Elaboration du joint d'assemblage	151
3.2.1	Elaboration par pulvérisation cathodique	151
3.2.1.1	Préalable expérimental	151
3.2.1.2	Résultats	153
3.2.1.3	Conclusions	159
3.2.2	Elaboration par projection thermique	159
3.2.2.1	Principe de la technique	159
3.2.2.2	Elaborations réalisées	161
3.2.3	Enduction de poudres	161
3.2.3.1	Intérêt de la technique	161
3.2.3.2	Broyage de la poudre de $TiSi_2$	161
3.2.3.3	Paramètres opératoires et résultats	161
3.3	Synthèse du chapitre	162

4	Assemblage du carbure de silicium par brasage d'un siliciure de type $MSi_2+x\%_{(vol)}SiC$ ($x=0, 10, 20, 30$) : exemple avec $TiSi_2$	167
4.1	Etude du mouillage de $TiSi_2+x\%_{(vol)}SiC$ ($x=0, 10, 20, 30$) sur SiC	168
4.1.1	Préalable expérimental	168
4.1.1.1	Schéma du dispositif	168
4.1.1.2	Préparation des échantillons	170
4.1.1.3	Méthode de la goutte posée	170
4.1.2	Taux de mouillage, ligne triple et cinétique de mouillage	172
4.1.2.1	Le mouillage de $TiSi_2$ à $1680^\circ C$	172
4.1.2.2	Reproductibilité des résultats	174
4.1.2.3	Influence de la rugosité	174
4.1.2.4	Influence de la température	176
4.1.2.5	Influence de la charge en carbure de silicium submicronique	176
4.1.2.6	Processus d'étalement gouverné par la réactivité à la ligne triple	179
4.1.2.7	Cinétique de mouillage	179
4.1.3	Discussion	180
4.2	Caractérisations de l'interface joint/substrat et du joint	182
4.2.1	Préalable expérimental	182
4.2.2	Analyse chimique et calcul thermodynamique	182
4.2.2.1	Observations microscopiques et analyse EDS pour le cas $TiSi_2$	182
4.2.2.2	Analyse chimique WDS de l'interface SiC/ $TiSi_2$ après fusion	184
4.2.2.3	Analyse thermodynamique de l'interface SiC/ $TiSi_2$ après fusion	184
4.2.2.4	Confrontation des résultats expérimentaux et des prévisions thermodynamiques pour le cas $TiSi_2$	186
4.2.2.5	Influence de l'ajout d'une charge de SiC de 20% en volume	188
4.2.2.6	Discussion	191
4.2.3	Contraintes résiduelles dans l'assemblage	193
4.2.3.1	Estimation des contraintes d'origine thermomécanique	193
4.2.3.2	Discussion	198
4.3	Réalisation d'assemblages	201
4.4	Caractérisation mécanique de l'assemblage	205
4.4.1	Présentation de l'essai de flexion 4-points	205
4.4.2	Préalable expérimental et élaboration des éprouvettes	207
4.4.2.1	Mise au point d'un porte-échantillon	207
4.4.2.2	Caractéristiques des éprouvettes	207
4.4.2.3	Elaboration des éprouvettes	207
4.4.3	Présentation des résultats et discussion	211
4.4.3.1	Estimation de la raideur d'un barreau de SiC	211
4.4.3.2	Présentation des résultats des éprouvettes brasées	211
4.4.3.3	Scénarios de rupture	214
4.4.4	Exploitation des résultats : estimation des propriétés à rupture de la liaison joint/substrat	218
4.4.5	Conclusion	219
4.5	Synthèse du chapitre	220
Annexe A - Critère d'amorçage à l'interface joint/substrat SiC		231

Nomenclature

Acronymes

ARCJoinT	Affordable, Robust Ceramic Joining Technology
AH-PCS	polymère AllylHydrido-PolyCarboSilane
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
CAO	Conception Assistée par Ordinateur
CDT	Coefficient de Dilatation Thermique
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique
CMC	Composite à Matrice Céramique
CVD	Chemical Vapour Deposition
DRX	Diffraction des rayons X
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
GFR	Gas-cooled Fast Reactor
HNS	Hi-Nicalon S
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
MAX	phase $M_{n+1}AX_n$
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique en Transmission
NITE	Nano-powder Infiltration and Transient Eutectic-phase process
PCS	polymère PolyCarboSilane
PVD	Physical Vapour Deposition
PyC	PyroCarbone
RIR	méthode Reference Intensity Ratios
RMI	Reactive Melt-Infiltration process
RNR-G	Réacteur à Neutrons Rapides et à caloporteur Gaz
RNR-Na	Réacteur à Neutrons Rapides et à caloporteur Sodium
SFR	Sodium-cooled Fast Reactor
SHS	Self-propagating High-temperature Synthesis
SiC _f /SiC	Composite à matrice SiC et fibres SiC
SPS	Spark Plasma Sintering
TMA	ThermoMechanical Analysis
TSA3	Tyranno SA3
WDS	Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy

Lettres romaines

ΔG_{for}	Enthalpie libre de formation
D	Coefficient de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_p	Profondeur de pénétration (cm)
e	Epaisseur (mm ou μm)
E	Module de Young (GPa)

E_a	Energie d'Activation (kJ/mol)
K_{IC}	Ténacité ($\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1/2}$)
P	Pression (Pa)
R_a	Rugosité moyenne arithmétique (μm)
R_q	Rugosité moyenne quadratique (μm)
ΔT	Ecart de température
T_f	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
v	Vitesse ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

Lettres grecques

θ_{app}	angle de contact apparent ($^{\circ}$)
θ	angle de contact solide/liquide ($^{\circ}$)
θ_c	angle de Cassie ($^{\circ}$)
θ_w	angle de Wenzel ($^{\circ}$)
α	Coefficient de dilatation thermique (10^{-6}K^{-1})
ρ	masse volumique (g/cm^3)
λ	longueur d'onde (μm)
η	Viscosité dynamique (Pa.s)
ν	Coefficient de Poisson
σ_{SV}	Energie superficielle solide-vapeur
σ_{LV}	Energie superficielle liquide-vapeur
σ_{SL}	Energie superficielle solide-liquide
σ_{yy}	Contraintes d'ouverture en yy
σ_{xy}	Contraintes d'ouverture en xy

Introduction générale

Les contraintes économiques et environnementales actuelles conduisent à un accroissement constant des besoins énergétiques. Le coût et le faible rendement des énergies renouvelables, allié au vieillissement du parc actuel des réacteurs nucléaires ont conduit le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) à développer des axes de recherche en vue d'augmenter la sûreté, de minimiser les déchets radioactifs, d'utiliser au mieux les ressources naturelles en combustible, ainsi que de répondre à de nouveaux besoins en énergie (notamment la production d'hydrogène) tout en répondant aux enjeux d'une production d'énergie électrique durable. Parmi les réacteurs de 4^{ème} génération étudiés par le CEA se trouvent les réacteurs à neutrons rapides et à caloporteur gaz (RNR-G) ou sodium (RNR-Na).

Les réacteurs nucléaires sont conçus avec des matériaux de haute performance. Les matériaux de gainage du combustible envisagés doivent être capables de supporter des températures avoisinant les 1000°C en situation nominale et susceptibles d'atteindre 1600°C (voire 2000°C) en situations accidentelles, tout en permettant de garantir conjointement, en toutes circonstances et tout au long de la durée de vie, le confinement de la matière fissile et des produits de fission ainsi que la tenue mécanique du combustible. L'ensemble de ces propriétés devront être maintenues sous flux neutroniques rapides intenses. Ces critères très restrictifs ont conduit à envisager dans un premier temps des céramiques réfractaires comme matériau de gainage. Cependant, le caractère fragile des céramiques monolithiques rend délicat leur utilisation et les matériaux composites à matrice céramique (CMC), tels que les composites SiC_f/SiC, présentant une tolérance aux sollicitations mécaniques (capacité de déformation non nulle), semblent être de meilleurs candidats pour répondre au cahier des charges.

Cependant, la réalisation de structures complexes, élaborées d'un seul tenant à partir de composites SiC_f/SiC représente un défi technologique. Le rivetage ou le boulonnage ne sont pas envisageables et la solution consiste en un assemblage des pièces par brasage, soudage-diffusion en phase solide ou autres... Les contraintes sur cet assemblage sont multiples. Le joint d'assemblage doit avoir des propriétés thermomécaniques au plus égales à celles du composite, il doit pouvoir conserver ses propriétés à très hautes températures et la jonction doit présenter un caractère étanche. La technique de jointure devra être compatible avec la géométrie des pièces envisagées pour les réacteurs à neutrons rapides, à savoir des gaines de plusieurs mètres de long et de quelques millimètres d'épaisseur ainsi qu'avec un environnement nucléaire (assemblage réalisé en cellules blindées). Les fibres utilisées pour l'élaboration du composite seront soit de type Tyranno SA3 (fibres de SiC hautement cristallines présentant très peu d'impuretés) soit de type Hi-Nicalon S. On observe une chute des propriétés mécaniques dès 1600°C ainsi qu'une dégradation importante de ces fibres au-delà de 1800°C. La température d'assemblage ne doit donc pas dépasser cette température afin

de ne pas dégrader le composite. Néanmoins, dans le cadre d'un chauffage localisé et rapide, une température d'assemblage supérieure pourrait être acceptée.

Les objectifs de cette thèse concernent donc : la recherche d'un matériau et d'un procédé d'assemblage répondant au cahier des charges fixé par le CEA, la validation d'un procédé de chauffage comme technique d'assemblage dite nucléarisable et la définition de tests mécaniques pour caractériser les assemblages. Le mémoire de thèse est construit en 4 chapitres. Dans un premier temps, une revue bibliographique sur l'assemblage du SiC est présentée au travers de solutions en phase solide (soudage-diffusion réactif, frittage de poudres...), en phase liquide (brasage réactif et non réactif, élaboration de joints d'oxydes...) ou à travers d'autres procédés, comme l'élaboration de joints en carbure de silicium (polymères pré-céramiques, procédé RMI, procédé ARCjoinT...). Un état de l'art sur les procédés de chauffage envisageables est également mené : le chauffage par micro-ondes et le chauffage par laser y sont détaillés. Un relevé des différents essais mécaniques disponibles permet de distinguer les avantages et inconvénients de ceux-ci. Enfin, une étude sur la théorie du mouillage, sur l'adhésion de deux matériaux entre eux et sur les contraintes résiduelles dans un dépôt ou un assemblage est développée, permettant d'établir les points importants à la réalisation d'un joint. La problématique et les objectifs de la thèse sont alors dégagés.

Dans un deuxième chapitre, un travail exploratoire sur la recherche d'un matériau d'assemblage est synthétisé. Après avoir proposé une classification de matériaux dits réfractaires en fonction de la nature de leur liaison chimique, une liste de composés potentiels est dégagée. Ces matériaux se situent dans le système ternaire M-Si-C, M étant un métal réfractaire. Un préalable expérimental ainsi que les résultats obtenus par frittage de siliciures non réactifs (MSi_2) et réactifs (M_5Si_3) sur le carbure de silicium sont présentés. Les résultats sont complétés par la caractérisation des propriétés thermomécaniques des matériaux sélectionnés.

Le troisième chapitre s'attache à décrire les procédés de chauffage et d'élaboration du joint. La définition d'une technique de chauffage rapide et localisée permettant de répondre au cahier des charges conduit à l'étude des potentialités de trois techniques éprouvées ou émergentes : le chauffage par laser CO_2 , le chauffage par micro-ondes et le chauffage par induction haute fréquence. Par ailleurs, la technique d'élaboration du joint doit être adaptée, d'une part, aux exigences de la technique de chauffage et, d'autre part, aux exigences physico-chimiques. Dans ce but, les joints sont élaborés par trois techniques de dépôt : la pulvérisation cathodique, la projection thermique et l'enduction de poudres.

Enfin, le quatrième chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus pour l'assemblage du carbure de silicium par brasage d'un siliciure de type $\text{MSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$). L'exemple a été pris pour TiSi_2 qui présente l'avantage de posséder une température de fusion modérée, adaptée au four inductif haute fréquence disponible. Après une étude de mouillabilité de la composition de brasage sur SiC, une caractérisation de la chimie interfaciale ainsi que des contraintes résiduelles d'origine thermomécanique dans l'assemblage, une caractérisation mécanique des assemblages a été réalisée.

L'ensemble de ces résultats a permis de statuer sur la sélection d'un matériau, du procédé de chauffage et du procédé d'élaboration permettant l'assemblage de composites SiC_f/SiC , pressentis comme matériau de gainage pour les réacteurs nucléaires de 4^{ème} génération.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique concernant l'assemblage de composites à matrice céramique (CMC) en carbure de silicium (SiC) pressentis comme matériau de gainage pour les réacteurs de 4^{ème} génération à neutrons rapides. Les particularités de ces nouveaux réacteurs sont succinctement présentés ainsi que la problématique concernant le choix du matériau de gainage pour le combustible. Les différents matériaux et procédés d'assemblage du carbure de silicium relevés dans la bibliographie sont présentés, ainsi que les types d'essais mécaniques réalisés pour caractériser un joint. Les paramètres importants pour la réalisation d'un joint sont explicités et la problématique de cette thèse est ainsi dégagée.

Sommaire

1.1	Contexte de l'étude	22
1.1.1	Contexte énergétique	22
1.1.2	Les réacteurs de 4 ^{ème} génération	25
1.1.3	Gainage du combustible	25
1.2	Revue bibliographique sur l'assemblage du carbure de silicium	31
1.2.1	Notions fondamentales sur l'assemblage du carbure de silicium	31
1.2.2	Assemblage en phase solide	32
1.2.3	Assemblage en phase liquide	44
1.2.4	Assemblage homogène à partir d'un joint en carbure de silicium	51
1.2.5	Procédés de chauffage compatibles avec l'application visée	58
1.2.6	Tenue mécanique et types d'essais	63
1.3	Paramètres importants pour la réalisation d'un joint	66
1.3.1	L'adhésion et l'adhérence	66
1.3.2	Le mouillage	67
1.3.3	Discontinuités joint/substrat : origine des contraintes résiduelles	72
1.4	Synthèse du chapitre	75
1.5	Cahier des charges et objectifs de la thèse	76

1.1 Contexte de l'étude

1.1.1 Contexte énergétique

Depuis quarante ans, l'énergie nucléaire a connu un essor important en France. Cette source d'énergie, considérée comme un des meilleurs moyens de conserver une indépendance énergétique, représente aujourd'hui près de 80% de la production totale d'électricité française. A l'heure actuelle, les polémiques liées à l'utilisation des énergies fossiles ainsi que les faibles rendements des énergies dites renouvelables rendent incontournable la production d'énergie par le nucléaire. En 2009, la production énergétique française par le nucléaire, soit 397,5 TWh, représentait 17% de la production mondiale, faisant de la France, dont 77% de l'énergie est d'origine nucléaire, un des plus grands producteurs derrière les Etats-Unis et devant le Japon.

La consommation mondiale d'énergie n'a cessé de croître notamment durant la seconde moitié du XX^{ème} siècle. Pour les années à venir, plusieurs scénarii existent quant à l'augmentation de la demande énergétique en fonction de l'évolution de la population mondiale. Ils sont représentés schématiquement sur la figure 1.1 (CLEFS DU CEA).

Dans l'hypothèse de la poursuite des politiques énergétiques actuelles, la demande en électricité mondiale devrait donc être multipliée par 2,5 d'ici à 2050. L'évolution technologique des réacteurs nucléaires (figure 1.2 CLEFS DU CEA) a permis d'augmenter significativement le rendement énergétique, qui était d'environ 29% pour les réacteurs de première génération, et devrait atteindre environ 45% pour les futurs réacteurs. Afin de garantir une production d'énergie durable et respectueuse du principe de non prolifération, les Etats-Unis ont créé, en 2001, le Forum de Génération IV (GIF) réunissant les treize principaux acteurs du nucléaire civil dans le monde, dont la France. Cette collaboration internationale a eu pour but de définir l'avenir du nucléaire autour de quatre axes principaux dont l'amélioration de la sûreté des réacteurs et de leur rendement, la minimisation du volume de déchets lors du fonctionnement, l'utilisation optimisée des ressources naturelles en combustible et l'ouverture à la cogénération pour d'autres applications comme la production de dihydrogène ou la dessalinisation de l'eau de mer.

En écartant les combustibles de type MOx utilisés dans certains types de réacteurs, le combustible des réacteurs à eau pressurisée actuels ou en cours de construction (REP et EPR) est initialement constitué d'oxyde d'uranium 238 dit fertile enrichi en uranium 235 dit fissile à hauteur de 3 à 4% selon le type de réacteur. La fission de cet isotope libère une importante quantité d'énergie thermique, de l'ordre de 200 MeV. Ce sont des réacteurs à neutrons thermiques (de l'ordre de 0,025 eV) qui n'utilisent donc qu'une très faible partie du potentiel énergétique du minerai (0,7%). Dans la perspective d'un épuisement des ressources en uranium, l'utilisation de neutrons rapides (1 MeV) permettra l'exploitation de l'isotope le plus abondant, à savoir l'uranium 238. La figure 1.3 (CLEFS DU CEA) représente schématiquement les réactions de fission se produisant avec de l'uranium 235 et de l'uranium 238. Sous l'action des neutrons rapides, la pérennité des ressources grâce à la régénération (production de plutonium 239 fissile et consommation de ce dernier) et la diminution du volume des déchets grâce à la transmutation (incinération d'une grande partie des actinides mineurs, déchets radioactifs à vie longue) deviennent possible.

L'utilisation d'éléments modérateurs dans le coeur du réacteur (limitant la vitesse des neutrons issus de la réaction de fission) comme l'eau liquide ou le graphite ne peut plus être envisagée et

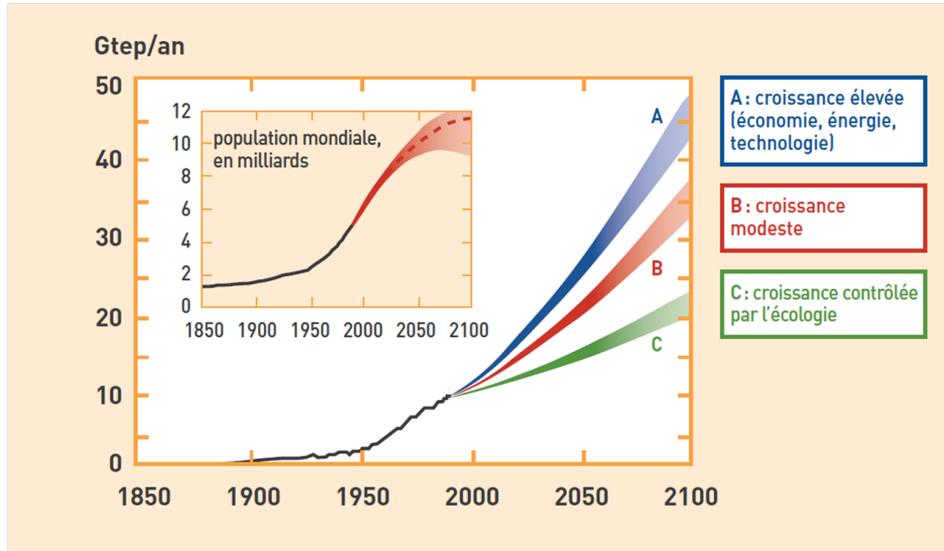


Figure 1.1: Scenarii d'évolution de la demande énergétique pour les années à venir (CLEFS DU CEA).

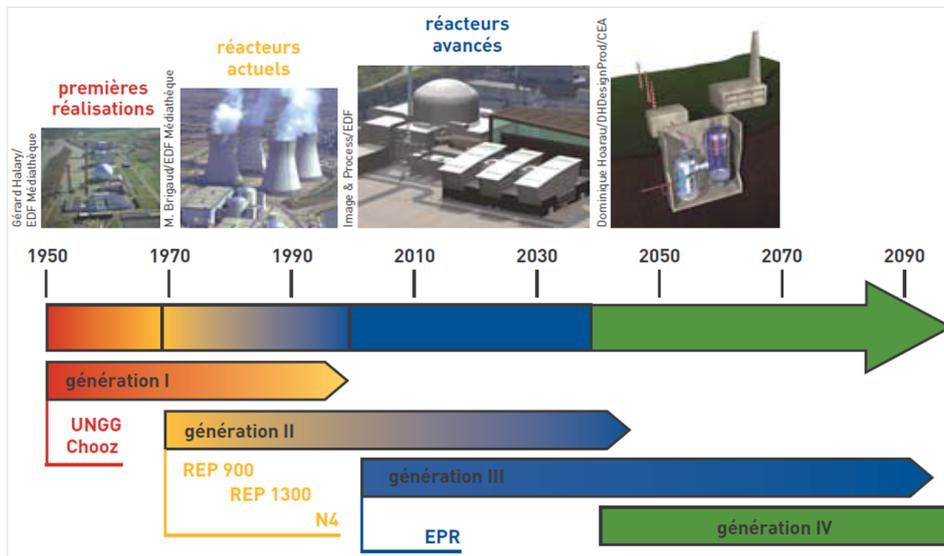


Figure 1.2: Présentation des différentes générations de réacteurs (CLEFS DU CEA).

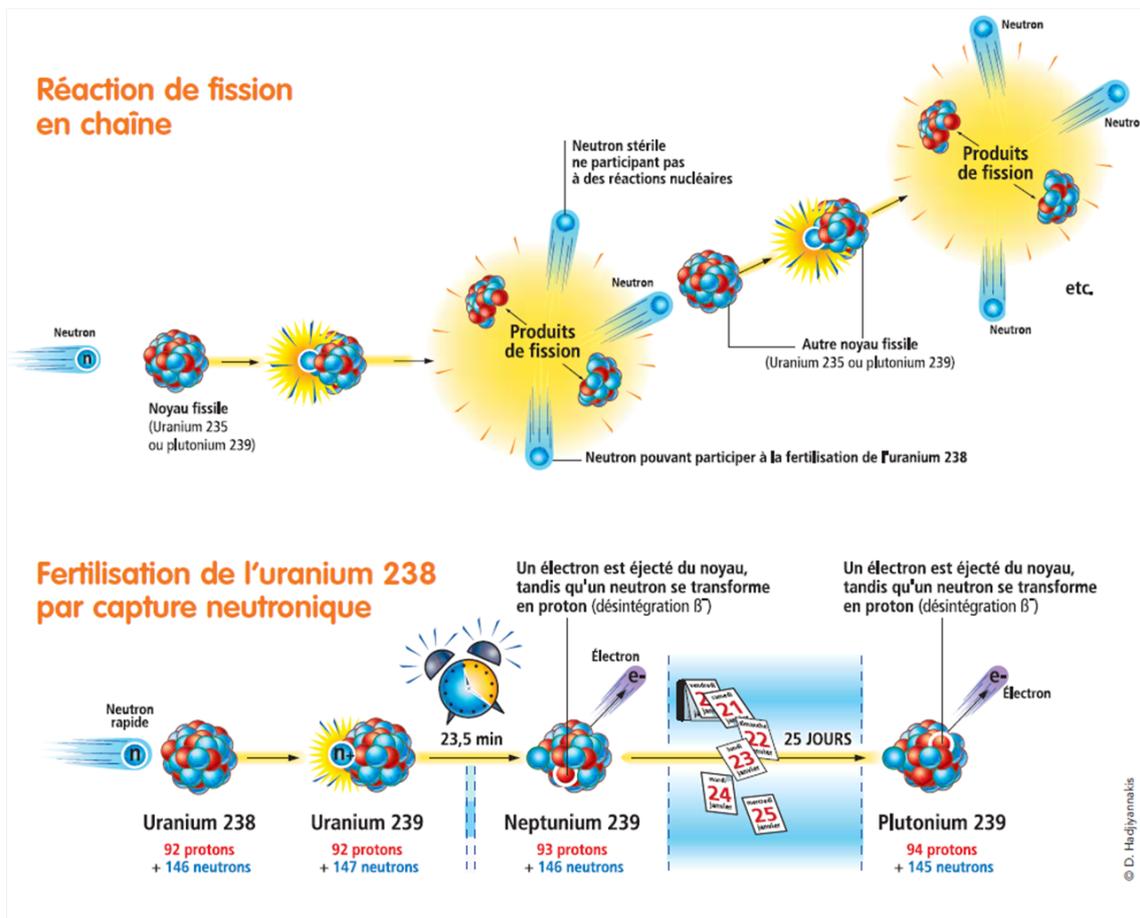


Figure 1.3: Schéma de principe de la fertilisation de l'uranium 238 et de la fission du plutonium 239 (CLEFS DU CEA).

le choix du caloporteur se limite à quelques matériaux devant interagir le moins possible avec les neutrons. On retrouve alors des métaux fondus comme le sodium ou le plomb ou des gaz inertes comme l'hélium.

1.1.2 Les réacteurs de 4^{ème} génération

Les différents acteurs du Forum International de Génération IV ont mis en commun leur expertise pour aboutir à la sélection de six systèmes nucléaires innovants dont le développement présenterait le plus d'intérêt à la lumière des axes de recherche précédemment cités. Parmi ces systèmes, la Direction de l'Energie Nucléaire du CEA consacre plus particulièrement ses recherches sur deux types réacteurs à neutrons rapides (figure 1.4 CLEFS DU CEA).

- Les Réacteurs à Neutrons Rapides et à caloporteur Sodium (RNR-Na ou SFR)
- Les Réacteurs à Neutrons Rapides et à caloporteur Gaz (RNR-G ou GFR)

1.1.2.1 Le Réacteur à Neutrons Rapides et à caloporteur Sodium

Bien que le sodium liquide présente une forte réactivité en présence d'air et d'eau ainsi qu'une opacité rendant l'inspection des réacteurs plus contraignante, il possède les propriétés intéressantes pour un fluide caloporteur comme de bonnes propriétés thermohydrauliques (faible viscosité), une faible nocivité et un faible coût. Il possède, de plus, de bonnes propriétés thermiques, une faible activation par les neutrons et est disponible en grande quantité. Les températures envisagées pour le caloporteur se situent entre 400°C en entrée et 550°C en sortie de réacteur (des températures de 900°C ou plus sont envisagées dans le cas d'une situation accidentelle) et devrait permettre d'obtenir un rendement situé autour de 41%. Le réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium tient une place importante dans la R&D mondiale en raison du retour d'expérience acquis grâce aux réacteurs expérimentaux Rapsodie (France), Monju (Japon) et BOR-60 (Russie) et aux réacteurs industriels Phénix, Superphénix (France) et BN600 (Russie). Ces travaux ont démontré la faisabilité de cette filière et le prochain prototype ASTRID, prévu pour 2020, intègre les nouvelles exigences de sûreté.

1.1.2.2 Le Réacteur à Neutrons Rapides et à caloporteur Gaz

Le GFR est un réacteur à très haute température (RHT) de fonctionnement. Le concept de référence est un réacteur refroidi à l'hélium en cycle direct ou indirect avec un rendement élevé (48 %). Le caloporteur circulera à une température variant de 480°C en entrée à 850°C en sortie de réacteur selon les concepts proposés. Le combustible, quant à lui, sera porté à des températures de l'ordre de 800 à 1000°C en conditions nominales et pourra atteindre 1600°C voire 2000°C en situations accidentelles. Au coeur du réacteur, les doses de radiations envisagées sont importantes, de l'ordre de 100dpa sur la durée de vie d'un crayon combustible. Pour la réalisation du prototype nommé ALLEGRO, porté par le consortium Slovaquie/Hongrie/République Tchèque, ces conditions sévères nécessitent davantage d'innovations technologiques, notamment la mise au point de combustibles et de matériaux de structure.

1.1.3 Gainage du combustible

1.1.3.1 Géométrie du combustible

La faisabilité des réacteurs à neutrons rapides et hautes températures de fonctionnement repose sur la levée de quelques verrous technologiques, notamment dans le développement de matériaux

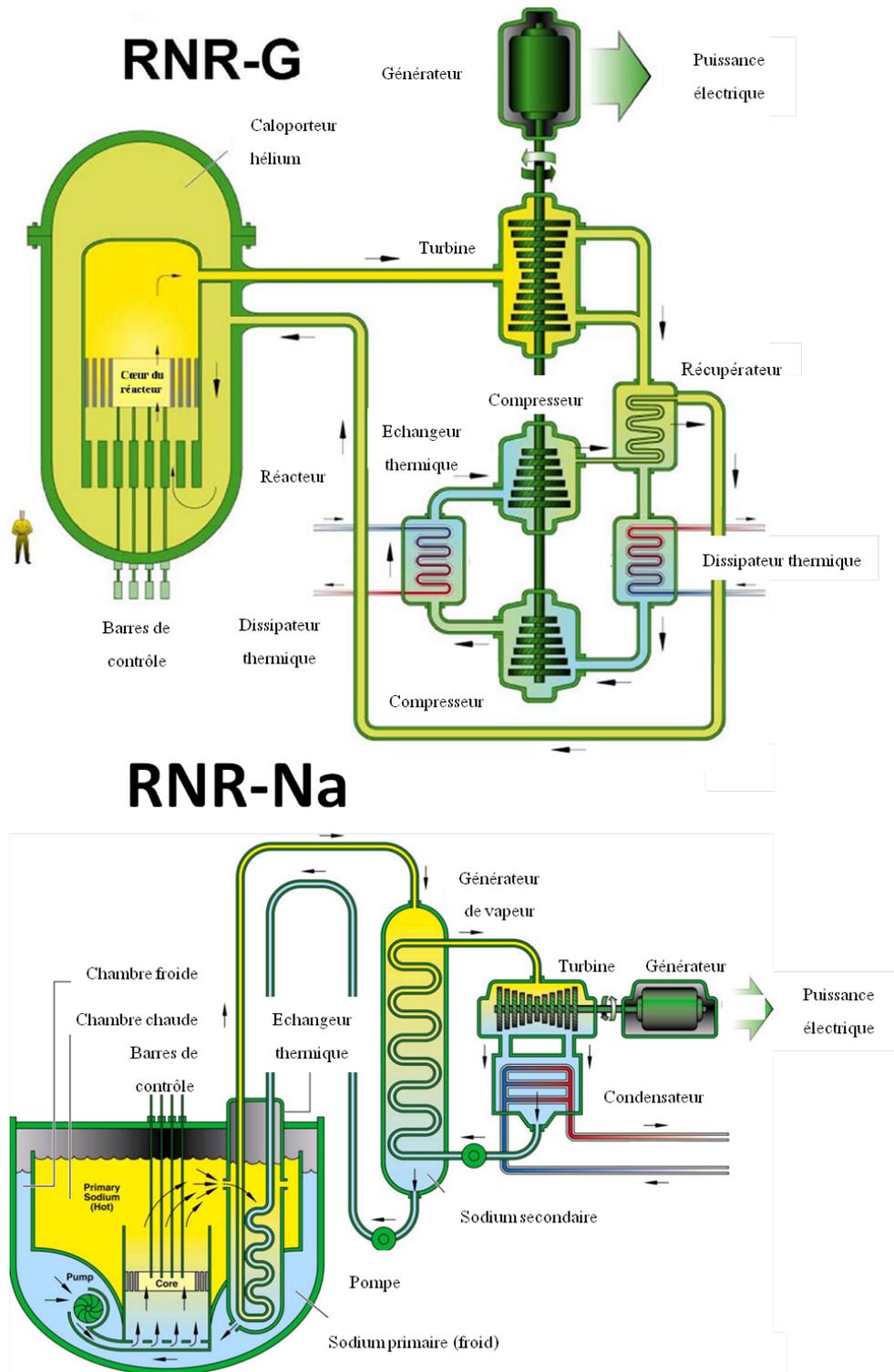


Figure 1.4: Schéma de fonctionnement des réacteurs à neutrons rapides RNR-G et RNR-Na (CLEFS DU CEA).

de structure pour le coeur du réacteur (i), de matériaux de gainage (ii) et de matériaux pour le combustible (iii). Actuellement, un concept de référence pour le confinement du combustible constitué d'aiguilles organisées en faisceau a été défini comme le montre la figure 1.5. Un brevet a été déposé et concerne le concept de gaine "sandwich" (Zabiego *et al.* (01/08/2011)). Il repose sur un gainage multicouche dont la composante de base est une structure tubulaire composite SiC_f/SiC, à laquelle est adjointe une âme métallique dont le rôle principal est d'assurer la fonction d'herméticité qui est notamment requise pour confiner les produits de fission créés par l'irradiation du combustible (CEA (2012)). De plus, un espace libre entre le combustible et la matrice d'enrobage est prévu afin de recevoir les gaz de fission. Le choix de la matrice inerte fait actuellement l'objet d'un effort important de recherche, notamment sur le carbure de silicium.

1.1.3.2 Matériau de gainage du combustible et les céramiques réfractaires

Dans le cas du RNR-G, les conditions de température et de flux neutronique sont sévères. Celui-ci devrait atteindre $1027 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Tout en supportant des températures avoisinant 1000 à 1600°C (voire 2000°C en condition accidentelle), les matériaux de gainage constitutifs de l'élément combustible devront garantir conjointement, en toutes circonstances et tout au long de leur durée de vie le confinement de la matière fissile et des produits de fission ainsi que la tenue mécanique du coeur. Un transfert de chaleur optimal entre le caloporteur et le combustible devra également être assuré. L'ensemble de ces propriétés devra être maintenue sous le flux de neutrons rapides. Les propriétés des matériaux inertes envisagés pour le gainage du combustible doivent donc répondre à de nombreux critères tels que :

- une transparence neutronique afin de limiter la capture (ou la perte) et la diffusion des neutrons,
- une résistance aux dommages d'irradiation conséquente afin de conserver l'intégrité de l'assemblage sur toute la durée de vie de son utilisation en réacteur,
- une perméabilité nulle ou négligeable aux produits de fission,
- une bonne stabilité chimique à haute température (réfractaire, inerte vis-à-vis du combustible et des impuretés du gaz caloporteur),
- une bonne conductivité thermique facilitant le transfert de chaleur du combustible vers le gaz caloporteur (au moins $10\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),
- un maintien de l'intégrité de structure jusqu'à haute température et une bonne résistance aux contraintes mécaniques (une déformation ϵ_R supérieure à $0,5\%$ et $K_{IC} = 10\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$),
- et une minimisation de la production de déchets radioactifs afin d'avoir un recyclage aisé.

L'étude matériau concernant les matrices inertes comme gainage du combustible s'est naturellement porté sur les carbures et les nitrures, ces classes de matériaux offrant un potentiel intéressant vis-à-vis des nombreux critères précédemment énoncés. Six céramiques ont alors été retenues comme matrice de confinement du combustible : le carbure de silicium (SiC), les nitrure et carbure de zirconium (ZrN et ZrC), les nitrure et carbure de titane (TiN et TiC) ainsi que le carbosiliciure de titane Ti_3SiC_2 (Bes (2010)). Le tableau 1.1 récapitule les principales propriétés thermo-mécaniques de ces céramiques.

De manière générale, les céramiques techniques combinent des propriétés de faible masse volumique, de résistance à haute température, de stabilité environnementale (inertie chimique dans de

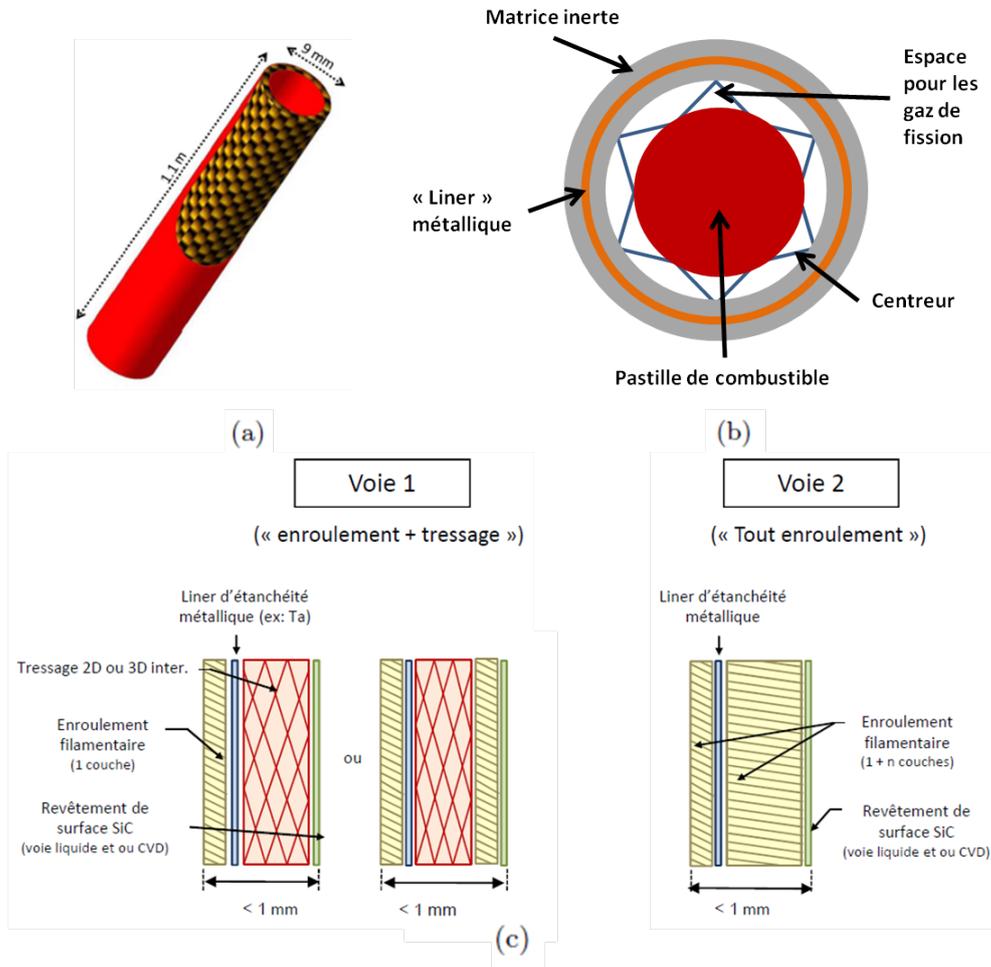


Figure 1.5: Concept de géométrie pour le combustible : a) Vue d'ensemble de la gaine, b) Vue en coupe et c) Description du concept de gaine "sandwich" (Zabiego *et al.* (01/08/2011)).

Tableau 1.1: Propriétés des six céramiques potentielles comme matrice de confinement du combustible (Pierson).

Matériaux	Température de fusion (°C)	Coefficient de dilatation linéaire ($10^{-6}K^{-1}$)	Module de Young (GPa)
SiC- β	2830 (décomp.)	3,8-5,12	430-475
ZrC	3420	7,4	350-440
TiC	3067	7,4	410-510
ZrN	2980	7,2	510
TiN	2950	9,3	251
Ti ₃ SiC ₂		9,1	322
Matériaux	Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)	Dureté Vickers (GPa)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
SiC- β	3,16	24,5-28,2	43-145
ZrC	6,59	25,9	21,0
TiC	4,91	28-35	21
ZrN	7,32	15,8	20,5
TiN	5,40	18-21	19,2
Ti ₃ SiC ₂	4,53	4	37

nombreux milieux) et de résistance mécanique acceptable en compression jusqu'à des températures élevées (1400 à 1500°C pour certains carbures). Elles possèdent une température de fusion élevée, une dureté, une rigidité et, dans certains cas, une conductivité thermique importantes. Ce sont également des matériaux qui présentent un faible coefficient de dilatation thermique et une très faible activation sous flux neutronique.

Cependant, ces céramiques sont caractérisées, sous leur forme monolithique, par une faible tolérance à la déformation et une faible ténacité K_{IC} (entre 2 et 5MPa.m^{-1/2}) pouvant conduire à des ruptures prématurées lors de leur utilisation comme composants structuraux. Ces céramiques sont donc intrinsèquement fragiles et possèdent une dispersion importante de la résistance à rupture les rendant peu fiables. En raison du caractère covalent ou ionique de leurs liaisons chimiques, ces matériaux ne développent pas ou peu de système de glissement inter-plans et aucune déformation plastique. De plus, la présence de défauts de surface ou d'impuretés sont autant de lieux privilégiés de concentration de contraintes fragilisant le matériau.

Pour palier ce problème, une microstructuration 2D ou 3D des matériaux peut être envisagée (figure 1.6). L'utilisation de céramiques composites possédant une microstructure fibrée combinée à une consolidation matricielle permet d'améliorer les propriétés mécaniques, notamment vis-à-vis de la déformation. A l'interface fibre/matrice, une couche continue d'un matériau à structure souvent lamellaire appelée interphase permet de moduler la cohésion fibre/matrice et d'augmenter la tolérance à la déformation du matériau (figure 1.7) par un mécanisme de déviation de fissures (figure 1.6.c) (Naslain (2004)).

Le CEA s'est orienté vers les composites SiC_f/SiC, également envisagés pour des applications aéronautiques et qui nécessitent de nombreuses optimisations pour l'application visée. Il convient d'adapter les architectures de renfort à la géométrie de l'élément combustible de type aiguille. Il est indispensable de maîtriser les précisions géométriques et les états de surface, d'étudier leur comportement mécanique et thermique sous irradiation et d'assurer l'étanchéité vis-à-vis des produits de fission.

1.1.3.3 Verrous technologiques concernant l'emploi des SiC_f/SiC

Concernant l'étanchéité de ces céramiques composites, l'emploi d'un liner métallique placé en configuration "sandwich" entre deux tubes de composites SiC_f/SiC doit permettre de compenser une perméabilité accrue au détriment de la stabilité chimique à haute température de l'ensemble, le liner pouvant réagir chimiquement avec le carbure de silicium. Ceci fait l'objet d'études au CEA (Zabiego *et al.* (01/08/2011)).

Par ailleurs, la réalisation de structures complexes élaborées d'un seul tenant ou, dans le cadre de notre étude, la fermeture d'objets en carbure de silicium ou en composites SiC_f/SiC représente un défi technologique. En effet, il n'est pas envisageable de transposer les techniques de soudage des gaines actuelles en Zircaloy sur les futures gaines pressenties en SiC_f/SiC (figure 1.8). La technique de jointure devra être compatible avec la géométrie des pièces envisagées pour les réacteurs à neutrons rapides, à savoir des gaines de plusieurs mètres de long et de quelques millimètres d'épaisseur.

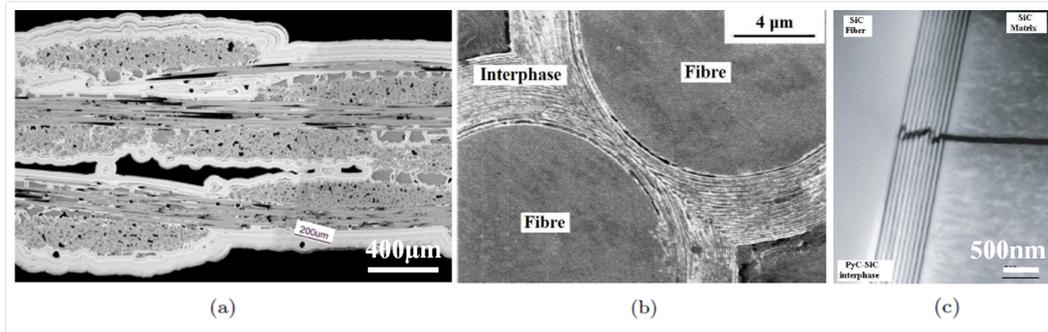


Figure 1.6: Composite à Matrice Céramique (CMC) : a) Echelle macroscopique (Herb *et al.* (2010)), b) Echelle mésoscopique (Bertrand *et al.* (1999)), c) Echelle microscopique et illustration d'une déviation de fissure (Naslain *et al.* (January, 2009)).

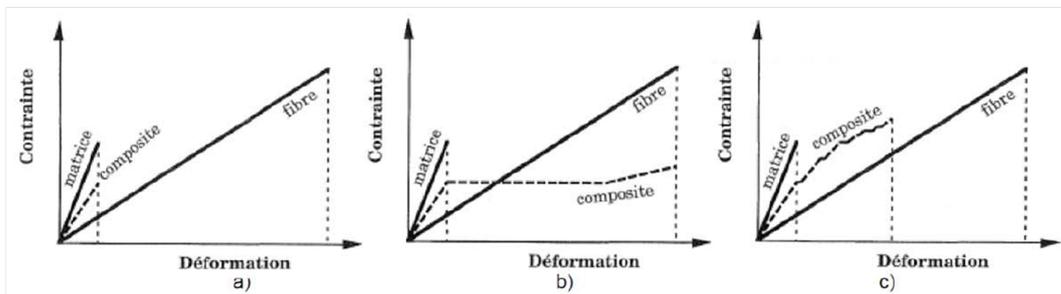


Figure 1.7: Comportement en traction des CMC en fonction de la force de liaison fibre/matrice. a) Liaison forte, b) Liaison faible, c) Liaison intermédiaire (Naslain (2004) et Naslain (2005)).

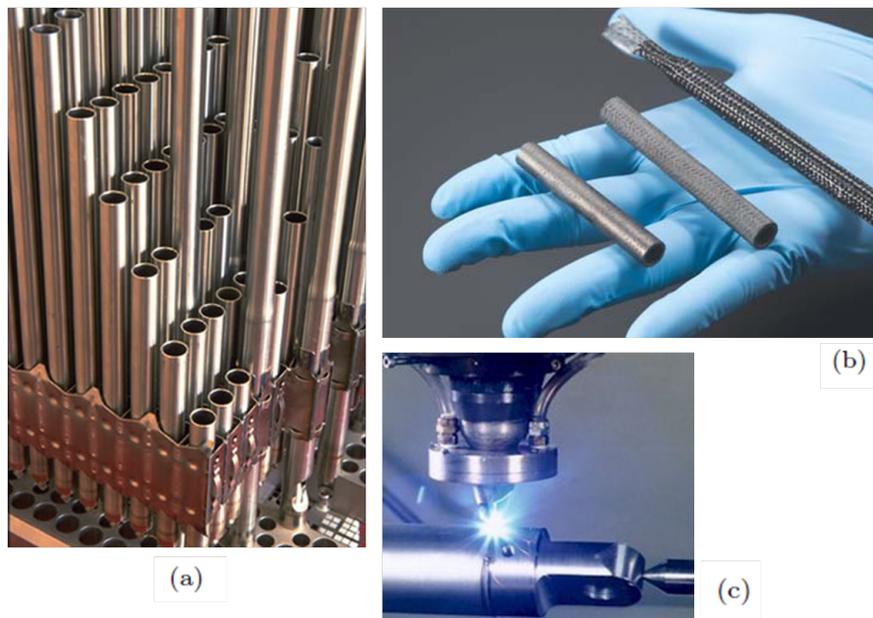


Figure 1.8: a) Tubes en Zircaloy équipant les réacteurs actuels (CLEFS DU CEA) b) Tubes en composites $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ envisagés pour les réacteurs de 4^{ème} génération (CLEFS DU CEA) c) Soudage laser d'un métal (Image internet).

La partie suivante s'attache à décrire l'état de l'art concernant l'assemblage du carbure de silicium. Après quelques rappels fondamentaux sur les céramiques et leurs assemblages, nous présentons les différentes techniques d'assemblages et les matériaux associés ainsi que quelques procédés de chauffage utilisés pour l'assemblage du carbure de silicium. Enfin, nous présentons les essais mécaniques couramment utilisés pour caractériser la tenue mécanique d'un joint.

1.2 Revue bibliographique sur l'assemblage du carbure de silicium

1.2.1 Notions fondamentales sur l'assemblage du carbure de silicium

Les céramiques sont, étant donné leur dureté élevée, difficiles à usiner. La mise en forme de pièces trop grandes ou de géométrie trop complexe pose problème car le frittage conduit à des phénomènes de fissuration ou à la présence de défauts. De plus, les liaisons mécaniques classiques comme le rivetage ou le boulonnage peuvent être rédhibitoires pour assurer un assemblage simple et mécaniquement fiable des céramiques techniques. Les soudages par fusion ou par diffusion des composites SiC_f/SiC ne sont pas envisageables du fait, d'une part, de l'absence de température de fusion et d'autre part, du caractère covalent du SiC conduisant à une inter-diffusion des atomes très faible. La solution consiste en un procédé d'assemblage à partir d'un matériau d'apport.

Dans le cadre de ce travail, les contraintes sur ce matériau sont importantes : le joint d'assemblage doit avoir des propriétés thermomécaniques au moins égales à celles du composite et il doit pouvoir conserver l'ensemble de ses propriétés à très hautes températures (ainsi l'utilisation d'adhésifs ou de résines structuraux n'est pas envisageable). La compatibilité des matériaux lors du processus d'assemblage ainsi que la tenue mécanique de ces pièces soulèvent de nombreux problèmes.

L'assemblage de deux matériaux se traduit par la création d'une interface, avec des changements de propriétés importants. On crée des discontinuités :

- cristallographiques (changement de réseau),
- électroniques (passage de structures covalentes à des structures métalliques par exemple),
- thermodynamiques (avec des différences de potentiel chimique qui peuvent provoquer des réactions si la température est assez élevée),
- mécaniques et thermo-mécaniques (modules d'élasticité ou coefficient de dilatation différents).

Les liaisons formées à travers cette interface peuvent être purement mécaniques, physiques ou chimiques. Elles doivent être assez fortes, d'une part pour résister aux contraintes résiduelles liées aux discontinuités des propriétés et d'autre part, pour donner à l'assemblage une tenue suffisante en fonctionnement. Une bonne liaison mécanique n'est pas suffisante pour obtenir une résistance forte de l'assemblage. Seule une liaison chimique permettra à l'assemblage de résister aux sollicitations thermiques ou mécaniques. Cela nécessite un contact intime entre les deux matériaux, au niveau atomique.

A l'inverse des métaux, il est exclu de réaliser la fusion des céramiques. On pourra donc jouer sur les phénomènes :

- de diffusion à l'état solide,
- de mouillage céramique/brasage,
- de réactions chimiques à l'état solide ou liquide.

Ces phénomènes permettent de supprimer tous défauts à l'interface et dans le joint, condition nécessaire à l'obtention d'une bonne liaison. Ceci est particulièrement vrai à l'interface de matériaux céramiques et intermétalliques, par nature fragiles puisque tout défaut dans le joint peut alors conduire à une rupture catastrophique.

Nous allons, dans la suite de cette partie, distinguer les techniques d'assemblage référencées dans la bibliographie en trois groupes. Dans un premier temps, nous présenterons les assemblages en phase solide comme le soudage-diffusion réactif, les réactions de déplacement ou la synthèse in-situ. Dans un deuxième temps, nous présenterons les techniques d'assemblages en phase liquide par brasage à partir d'éléments métalliques ou vitro-céramiques. Enfin, nous présenterons d'autres procédés comme le procédé NITE ou l'utilisation de polymères pré-céramiques permettant de réaliser un joint en carbure de silicium.

1.2.2 Assemblage en phase solide

1.2.2.1 Le soudage-diffusion réactif à partir d'un métal

Il s'agit de lier deux matériaux à l'aide d'un insert qui reste à l'état solide, à des températures élevées et sous des charges qui peuvent être importantes. Si le matériau à assembler est de nature différente de l'insert, des phénomènes de diffusion classiques sont observés et la thermodynamique permet de prévoir la formation de phases intermédiaires et les chemins de diffusion. Dans le cas d'un insert métallique, la nature du métal constitutif du joint va influencer la formation de phases intermédiaires de type carbure ou siliciure. Rabin (1991) a répertorié ces réactions métal (M)/SiC de la façon suivante :

- $y\text{SiC} + x\text{M} \rightarrow \text{MSi}_y + y\text{C}$ (M=Fe, Ni, Cu, Pd, Pt, Co)
- $y\text{SiC} + x\text{M} \rightarrow \text{M}_w\text{Si}_y + \text{M}_z\text{C}_y$ (M=Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Ta, W, Hf, Nb)
- $y\text{SiC} + x\text{M} \rightarrow \text{M}_x\text{C}_y + y\text{Si}$ (M=Al, V)

La prise en considération de l'énergie libre de formation ΔG des carbures ou siliciures permet d'indiquer les réactions qui se produiront mais sans que cela présage de la cinétique de réaction.

Les études de réaction d'un métal sur du carbure de silicium sont nombreuses. Les métaux généralement employés sont réfractaires et l'on dénombre ainsi le tungstène, le tantale, le zirconium, le molybdène, le rhénium, le niobium mais aussi le titane, le nickel, l'aluminium ou le chrome (Bhanumurthy et Schmid-Fetzer (1996) Goesmann et Schmid-Fetzer (1997) Xiong *et al.* (2006)). Le tableau 1.2 présente les principaux résultats relevés dans la bibliographie concernant ces assemblages par soudage-diffusion réactif. Il existe une réactivité forte entre le carbure de silicium et les métaux conduisant fréquemment à la formation d'une couche de siliciure et/ou de carbure.

Dès 1976, Mehan et McKee (1976) avaient évoqué les problèmes de compatibilité SiC/cobalt, SiC/nickel et SiC/chrome pour des systèmes subissant des températures supérieures à 1000°C. Choi *et al.* (1989) observent également des réactions dès 900°C entre le carbure de silicium et des métaux comme le chrome, le titane, le fer et le nickel. Les auteurs ont également réalisé des assemblages à partir d'insert de niobium d'une centaine de microns conduisant à la formation de NbSi₂ et de Nb₅Si₃ et de carbure de niobium. Les propriétés mécaniques obtenues à partir du matériau assemblé sont cependant relativement faibles par rapport à du SiC seul.

Dans le cas du titane, Moore (1985) ou encore Gottselig *et al.* (1990) ont étudié la séquence de formation de siliciures et de carbures à l'interface SiC/Ti entre 600 et 1600°C. Entre 1200 et 1600°C, c'est la phase Ti₃SiC₂ qui est la plus stable alors qu'au delà de 1600°C, c'est le TiC qui l'est. Naka *et al.* (2009) ont réalisé un assemblage à partir de titane. Ce dernier n'a pas entièrement réagi mais on observe, et ce pour un traitement thermique à 1400°C, la formation de carbure de titane et de carbosiliciures de titane comme Ti₃SiC₂ ou Ti₅Si₃C_x (figure 1.9.a). L'étude de l'interface entre le carbure de silicium et le titane conduit à l'élaboration d'un chemin de diffusion complet. D'après Naka *et al.* (2009), ces assemblages ont une bonne résistance mécanique jusqu'à 770°C.

La réaction du tantale sur le carbure de silicium (Feng *et al.* (1997)) conduit dans un premier temps à la formation d'espèces transitoires comme le carbure de tantale Ta₂C et le carbosiliciure de tantale Ta₅Si₃C_x mais l'état d'équilibre final indique la formation de carbure de tantale TaC et du disiliciure de tantale TaSi₂ (figure 1.9.b). Dans le cas du zirconium, Bhanumurthy et Schmid-Fetzer (2001) ont étudié le chemin de diffusion Zr/SiC : la formation de nombreux composés est observée comme ZrC, ZrSi₂ ou Zr₅Si₃C_x (il a fait de même pour le chrome) (figures 1.9.c et 1.9.d).

L'élaboration d'un joint dissemblable SiC/tungstène a été obtenue par pressage à chaud en faisant varier un certain nombre de paramètres comme la température et le temps de maintien. Cette étude réalisée par Son *et al.* (2009) a permis de déterminer le chemin de diffusion des espèces et l'interface à l'équilibre composée de W₅Si₃ et de WC (figure 1.10.a). Les propriétés mécaniques de ces assemblages, corrélées aux épaisseurs de la zone interfaciale, montrent des valeurs de contraintes à rupture divisées par trois pour des épaisseurs multipliées par deux. Zhong *et al.* (2010) ont eux montré que la rupture se produisait systématiquement à l'interface en raison d'une différence importante de coefficient de dilatation entre le SiC et la zone interfaciale composée de carbure et siliciure de tungstène (figure 1.10.b).

L'étude de la réactivité du molybdène et du rhénium menée par Roger *et al.* (2009) a montré que ces deux métaux réagissaient sur le SiC entre 1100 et 1600°C. Mo₂C et Mo₅Si₃C_x sont formés au contact du SiC alors que pour le rhénium, seule la phase ReSi_{0,45} est observée (figure 1.11). En plus d'avoir peu d'affinité avec le carbone empêchant la formation d'un carbure, le rhénium s'avère être peu réactif au vue des cinétiques de diffusion.

Ce type d'assemblage, très référencé dans la littérature, présente néanmoins quelques inconvénients pour l'application visée. La réactivité importante du métal sur le carbure de silicium conduit à la formation d'une interface épaisse (>10µm) et composée d'un grand nombre de phases comme des carbures, des siliciures ou des composés ternaires. Ils permettent certes une adhésion chimique du joint sur le substrat mais peuvent conduire à une fragilisation de la tenue mécanique en fonctionnement. La fragilisation de l'assemblage sera d'autant plus importante que la discontinuité

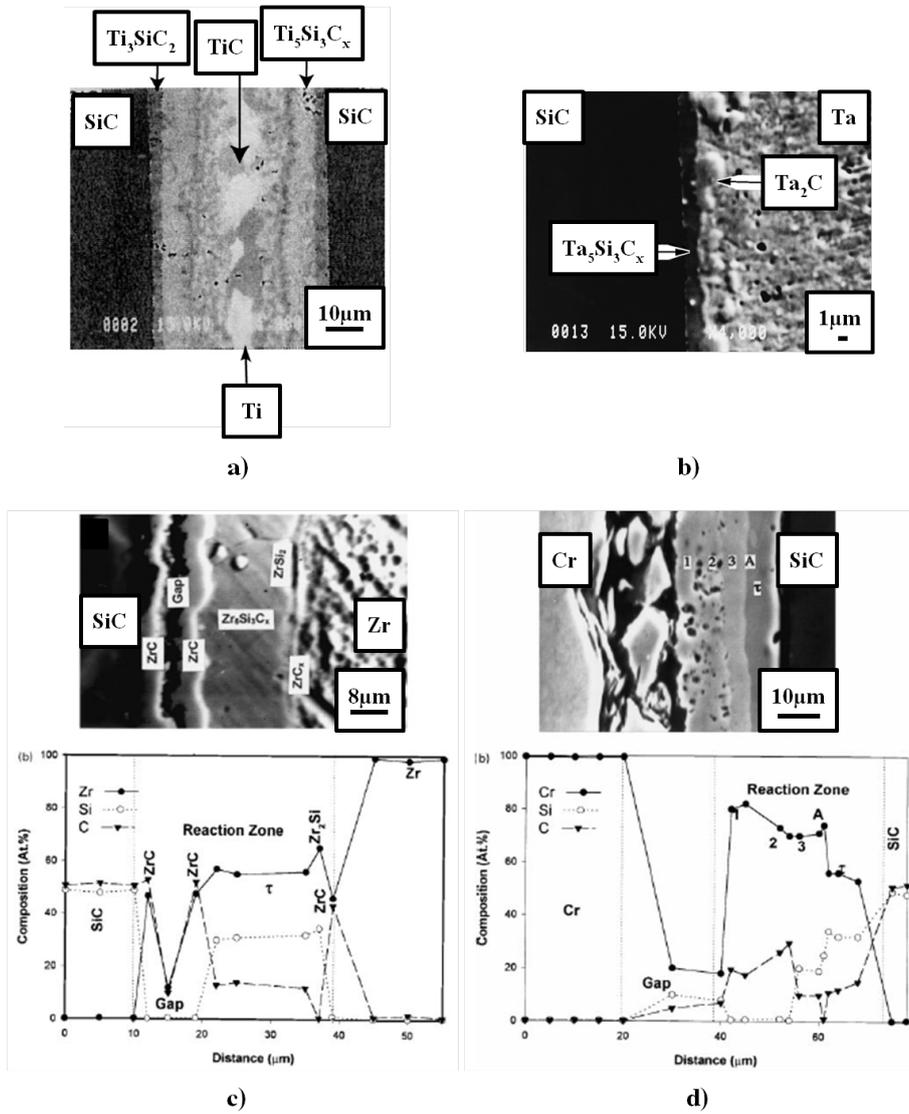


Figure 1.9: Etudes de la réactivité a) du titane (Gottselig *et al.* (1990)) b) du tantale (Feng *et al.* (1997)) c) du zirconium et d) du chrome sur le carbure de silicium (Bhanumurthy et Schmid-Fetzer (2001)).

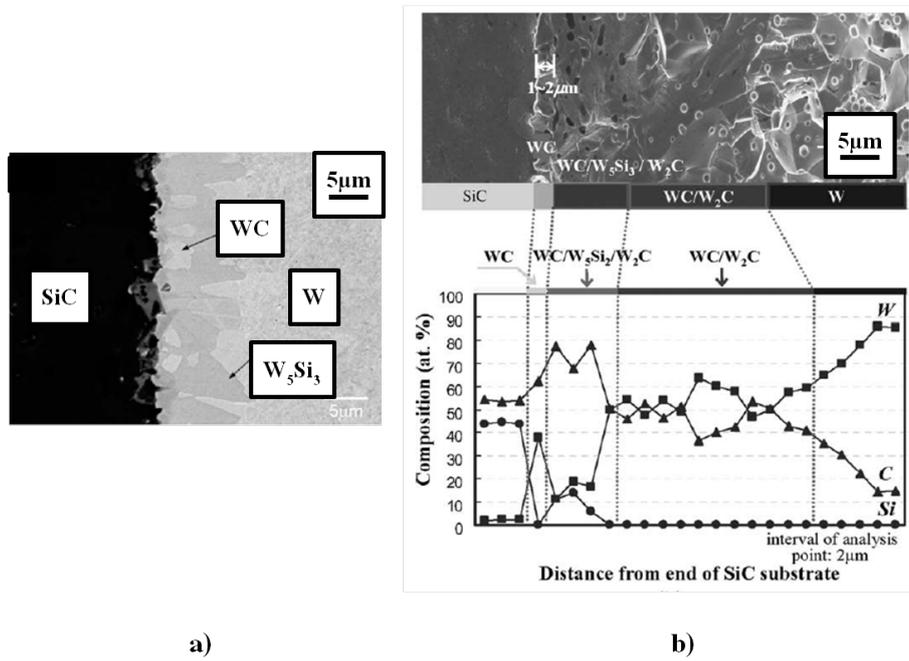


Figure 1.10: Etude des chemins de diffusion dans le cas du tungstène (Clichés MEB et Analyse EDS). a) Son *et al.* (2009) et b) Zhong *et al.* (2010).

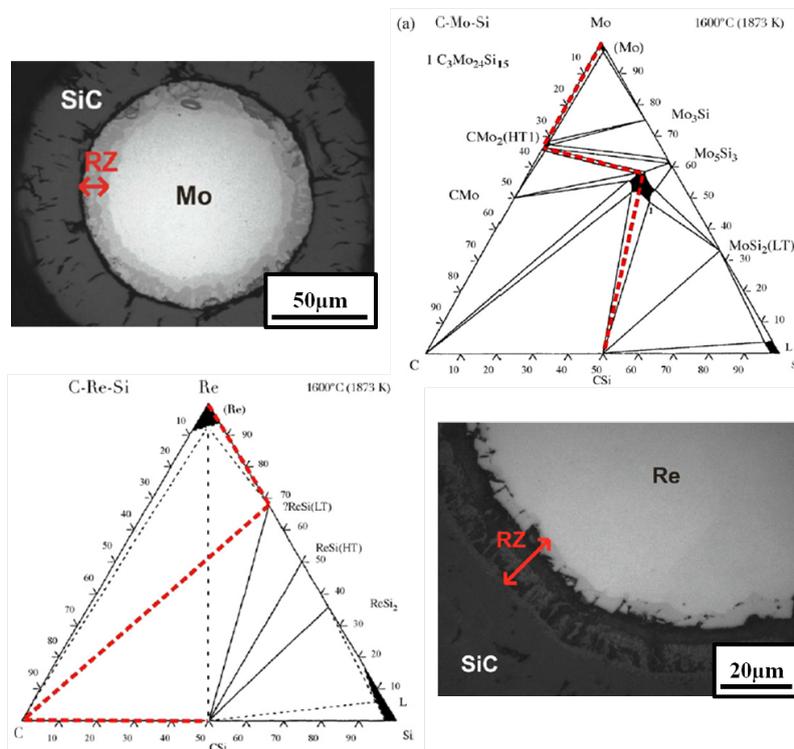


Figure 1.11: Etudes de la réactivité a) du molybdène et b) du rhénium sur le carbure de silicium Roger *et al.* (2009).

Tableau 1.2: Récapitulatif des données relevées dans la bibliographie dans le cas du soudage-diffusion réactif entre un métal et le carbure de silicium.

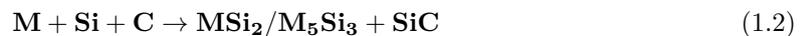
Insert	Température Temps	Pression Atmosphère	Contrainte à rupture	Phases formées	Epaisseur	Réf
Nb (100 μ m)	1350°C-10min	10MPa-Ar	25MPa Cisaillement	Nb ₅ Si ₃ NbSi ₂ NbC		Fre92
Ti (1 μ m)	1450°C-1h	30MPa-Ar+4%He	286MPa Flexion 4-points	Ti ₃ SiC ₂		Got90
Ti (15 μ m)	1500°C-1h	0,5MPa-Vide	100MPa Flexion 4-points	Ti ₃ SiC ₂ TiC		Moo85
Ti (25 μ m)	1500°C-1h	7MPa-Vide	250MPa(20°C) 270MPa(770°C) Cisaillement	Ti ₃ SiC ₂ TiSi ₂		Nak95
Ti (50 μ m)	1100 - 1500°C 30sec-6min	0MPa - Vide		Ti ₅ Si ₃ C _x TiC		Nak09
Zr	1100°C - 144h	50MPa - Ar		ZrC Zr ₅ Si ₃ C _x	25 μ m	Bha01
W	1550°C - 1h puis 900°C - 3h	20MPa - Ar puis 3MPa - Vide	55MPa Traction	W ₅ Si ₃ WC	12 μ m	Zho10
W	1700 - 1900°C 10-120min	20MPa - Ar	90MPa Flexion 3-points	W ₅ Si ₃ WC	20 μ m 1700°C-1h 70 μ m 1870°C-1h	Son04
Ta (7,5 μ m)	1500°C 1h - 100h	0MPa - Vide		TaC TaSi ₂		Fen97
Mo	1100 - 1500°C 30min - 60h	0MPa - Ar		Mo ₂ C Mo ₅ Si ₃ C _x	20 μ m 1400°C-2h	Rog09
Re	1300 - 1600°C 1h - 100h	0MPa - Ar		ReSi _{1-x} (x=0,55)	15 μ m 1600°C-1h	Rog09

interfaciale est grande, une multiplication des différences de propriétés thermomécaniques étant attendue pour des joints fortement hétérogènes en composition.

Néanmoins, cette hétérogénéité de composition et de propriétés thermomécaniques n'est pas le problème crucial, tant qu'elle ne fragilise pas trop les céramiques à assembler. Les méthodes d'élaboration préconisent dans chacun des cas de hautes températures ainsi que l'application d'une pression sur l'assemblage pour des temps pouvant être importants (>1h) afin de favoriser l'interdiffusion des atomes. Ces paramètres ne sont pas envisageables pour notre application sur composites SiC_f/SiC.

1.2.2.2 Le frittage de poudres

Dans ce paragraphe, il est important de noter que peu de références bibliographiques exposent des résultats d'assemblages obtenus à partir d'un joint fritté. Néanmoins, en partant d'une étude réalisée sur l'assemblage du carbure de silicium par Ti₃SiC₂ (Dong *et al.* (2011)), il nous a semblé judicieux d'étudier la faisabilité de tels joints. Ainsi, une revue bibliographique sur le frittage réactif de poudres élémentaires du type de l'équation (1.1) ou de l'équation (1.2) ainsi que des études de réaction de déplacement à partir de carbures métalliques et de silicium ont été réalisées (équation (1.3)). Ici M correspond à un métal.



Frittage réactif à partir de poudres élémentaires. Partant des études réalisées sur le soudage diffusion réactif à partir d'un insert métallique, nous avons envisagé de diminuer la réactivité sur le substrat en apportant le silicium et le carbone nécessaires à la formation de siliciures et de carbures métalliques directement dans le joint. De manière générale, la synthèse in-situ consiste à faire réagir les produits dans l'insert pour former de nouveaux composés. Lors de la réaction, la création de nouvelles liaisons entre le carbure de silicium et l'insert est espérée, sans observer forcément la formation d'une couche de réaction interfaciale. Il s'agit en général de choisir des réactions exothermiques qui vont, d'une part, promouvoir la densification de l'insert et, d'autre part, augmenter les chances de former des liaisons à l'interface. On distinguera deux types de synthèse in-situ : la synthèse à partir de poudres élémentaires et la réaction de déplacement.

L'élaboration à partir de poudres élémentaires est la méthode la plus simple à mettre en oeuvre pour l'élaboration d'une pièce céramique (Stoloff et Broglio (1997), Zhang *et al.* (2007)...). Dans le cadre de notre recherche bibliographique, nous nous sommes axés sur le frittage réactif d'un métal avec du silicium et du carbone dans le but de former des siliciures (MSi₂ ou M₅Si₃) et des carbures. De nombreux auteurs ont étudié la formation de siliciures à partir de silicium et de métaux réfractaires. Parmi les procédés relevés on peut citer le frittage flash (SPS), la synthèse auto-propagée (SHS), le pressage à chaud (HP) ou la mécanosynthèse. Pour chacune de ces techniques, l'influence de différents paramètres ont été testés comme la température, la pression, le temps de maintien ou la présence d'ajouts de frittage.

Dans le cas du molybdène, Shimizu *et al.* (2002) ont montré qu'à partir de 1300°C-30MPa-10min, il est possible d'obtenir par frittage flash, une phase dense de MoSi₂ quasi pure (faible quantité de Mo₅Si₃ observée par DRX) en partant de molybdène et de silicium. Les mêmes résultats ont été obtenus sur le niobium par Carrillo-Heian *et al.* (2001). Par mécanosynthèse, les conditions opératoires sont très contraignantes puisqu'à 60h, la réaction n'est toujours pas terminée. Hu *et al.* (2008) ont étudié les paramètres de frittage pour obtenir un matériau composite MoSi₂/SiC à partir de poudres de Mo, de Si et de C. On s'aperçoit que des températures élevées (de l'ordre de 1600°C) sont nécessaires pour parvenir à la formation complète de MoSi₂ et de SiC (figure 1.12). Dans le cas du titane, Handtrack *et al.* (2006) ont réalisé, par mécanosynthèse (64h-150rpm) suivie d'un traitement thermique (600°C-1h), du TiSi₂ à partir de titane et de silicium. Malgré la présence de silicium non consommé et d'une faible proportion de Ti₅Si₃ indésirable, ils obtiennent la formation du disiliciure mais au prix d'une élaboration longue et contraignante (figure 1.13).

Enfin, notons l'étude de Panneerselvam *et al.* (2003) sur le frittage par micro-ondes de matériaux composites MoSi₂/SiC. Les auteurs ont travaillé sous trois approches : le frittage réactif à partir de poudres de Mo, de Si et de C, le frittage réactif partiel à partir de poudres de MoSi₂, de Si et de C ou alors de Mo, de Si et de SiC et enfin le frittage direct à partir de poudres de MoSi₂ et de SiC. L'originalité de cette étude réside dans le chauffage par micro-ondes et un frittage sans pression. Les résultats montrent une meilleure aptitude au frittage pour le frittage réactif Mo/Si/C (avec Y₂O₃ comme ajout de frittage) et pour le frittage direct MoSi₂/SiC.

De manière générale, les auteurs obtiennent une phase dense et unique de siliciure (MSi₂, M= métal) pour des températures d'élaboration assez modérées autour de 1300°C. Néanmoins, l'application d'une pression uniaxiale lors de l'élaboration est très généralement nécessaire, ce qui écarte ce choix pour nos travaux.

Réactions de déplacement. Toujours dans l'optique de réaliser un joint par diffusion mais de contrôler la réactivité de celui-ci sur le substrat, nous avons relevé dans la bibliographie les réactions de déplacement permettant de former un siliciure de type MSi₂ et du carbure de silicium SiC à partir d'une carbure métallique MC ou M₂C et de silicium (Radhakrishnan *et al.* (1995)). La réaction de déplacement est une transition de phase où deux (ou plus) éléments réagissent pour former de nouveaux composés plus stables thermodynamiquement que les matériaux de base. La réaction est du type : $A + BC \rightarrow AC + B$. Lors de ce procédé, les deux composés formés précipitent en même temps par des phénomènes de germination/croissance. Ainsi, diverses microstructures peuvent être créées pour donner au matériau formé des propriétés spécifiques (renforcement mécanique, protection à l'oxydation...). Le contrôle de cette microstructure dépend de la maîtrise de la composition et de la morphologie des poudres de base mais également de la compréhension des mécanismes de réaction. Les réactions de déplacements peuvent produire des composites céramiques/intermétalliques à partir de carbures et de silicium.

Henager Jr. *et al.* (1995) et Pan *et al.* (1998) (figure 1.14) ont expérimenté cette approche dans le cas du molybdène. Les conditions opératoires sont relativement similaires (tableau 1.3) et conduisent à la formation de deux phases majoritaires de MoSi₂ et de SiC et à quelques traces de Mo₅Si₃C_x et de Mo₅Si₃. Les propriétés mécaniques sont bonnes puisque les contraintes à rupture obtenues par flexion 3-points sont de l'ordre de 500MPa. Bien que les essais mécaniques soient difficilement comparables, une contrainte à rupture en flexion beaucoup plus faible (80MPa) a été

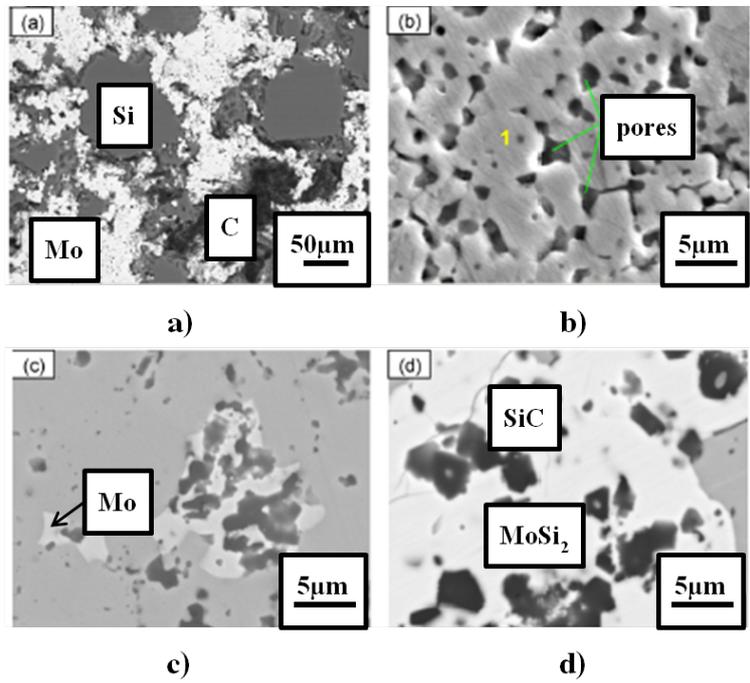


Figure 1.12: Clichés MEB de l'élaboration d'un composite MoSi₂/SiC à partir de molybdène et de silicium. a) Frittage à 1100°C (10min) b) Frittage à 1200°C (10min) c) Frittage à 1400°C (10min) d) Frittage à 1600°C (10min) (Hu *et al.* (2008)).

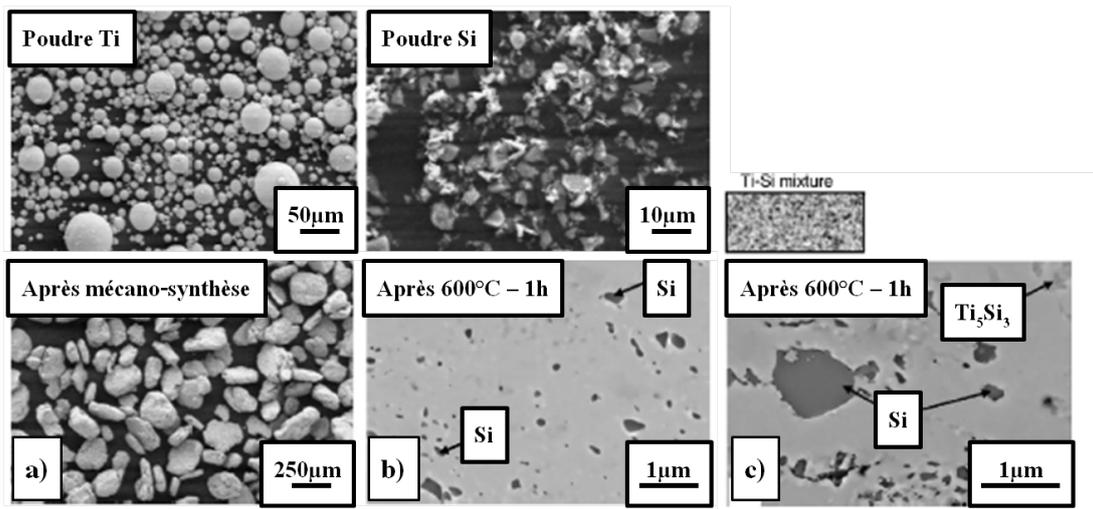


Figure 1.13: Clichés MEB de l'élaboration de TiSi₂ par mécanosynthèse et traitements thermiques (Handtrack *et al.* (2006)).

obtenue dans le cas du titane en partant de TiC, de Si et de Ti (Li *et al.* (2000), figure 1.15). Ceci s'explique peut être par le grossissement granulaire observé durant l'élaboration du matériau.

Dans les cas du zirconium (Bhanumurthy et Schmid-Fetzer (2001) et Ko *et al.* (2010)) ou du niobium (Park *et al.* (2006)), en figure 1.16.a, des matériaux composites MSi_2/SiC sont obtenus avec des tailles de grain submicroniques ($<1\mu m$) (figure 1.16.b). Les procédés d'élaboration impliquent systématiquement l'application d'une pression uniaxiale pendant plusieurs minutes à plusieurs heures malgré une température de frittage relativement modérée ($<1400^\circ C$). Une étude un peu plus originale a été relevée : Patel *et al.* (2008) ont réalisé l'infiltration de silicium liquide dans une préforme de Mo_2C poreuse. La présence unique d'une phase $MoSi_2$ est observée mais un taux important de silicium résiduel est à noter. L'article ne précise pas ce qu'il advient du carbone. Cette technique est potentiellement intéressante pour réaliser ces réactions de déplacement en phase liquide et donc sans l'application d'une pression.

L'assemblage par "direct bonding". Assembler du carbure de silicium avec un composé fritté en équilibre thermodynamique avec celui-ci est intéressant du point de vue de la réactivité interfaciale afin d'éviter la formation importante de composés fragiles. De plus, la présence de composés intermétalliques possédant un coefficient de dilatation élevé le long de l'interface est néfaste à la tenue mécanique du joint d'assemblage créé. Néanmoins, l'absence de réactivité prévoit une faible adhérence du joint sur le substrat. C'est pourquoi l'application d'une pression est a priori une condition nécessaire à la réalisation d'un tel joint.

La seule étude relevée concerne l'élaboration d'un assemblage de SiC par l'intermédiaire de Ti_3SiC_2 . Dong *et al.* (2011) ont élaboré au préalable un feuillard de carbosiliciure de titane (d'une épaisseur d'environ $100\mu m$) qui est ensuite disposé entre deux barreaux de SiC dans un moule en graphite (figure 1.17). Le processus d'assemblage se fait à $1600^\circ C$ sous une pression uniaxiale de 20 à 40MPa. Le joint obtenu est non fissuré et possède une bonne densité ainsi qu'une interface propre. La réalisation d'essais mécaniques en flexion conduit à de bons résultats pour un assemblage à $1600^\circ C$ (110MPa). Cependant, la réalisation d'un tel assemblage sous pression n'est pas envisageable dans le cadre de notre étude.

1.2.2.3 Conclusions

Ce paragraphe a exploré les assemblages SiC_f/SiC en phase solide. Il est principalement basé sur des phénomènes de diffusion entre le joint et le substrat permettant un ancrage chimique et une bonne adhérence. Dans un premier temps, nous avons résumé quelques résultats concernant la diffusion entre un métal et le carbure de silicium, ce qui conduit à une interface épaisse et composée de carbures et de siliciures possédant des propriétés thermo-mécaniques différentes du substrat. Par la suite, de manière à réduire la réactivité sur le substrat, nous avons envisagé de former ces carbures et siliciures directement dans le joint à l'aide d'un apport en silicium et en carbone dans la composition métallique de base. Peu de références bibliographiques traitent de tels assemblages mais les travaux relevés présentent les paramètres opératoires permettant l'obtention de siliciures et/ou de carbures à partir d'un métal et de silicium et/ou d'un carbure métallique et de silicium. Dans le premier cas, on parle de frittage réactif à partir de poudres élémentaires, et dans le second, de réaction de déplacement. Dans chacun des cas, l'application d'une pression lors de l'élaboration est requise.

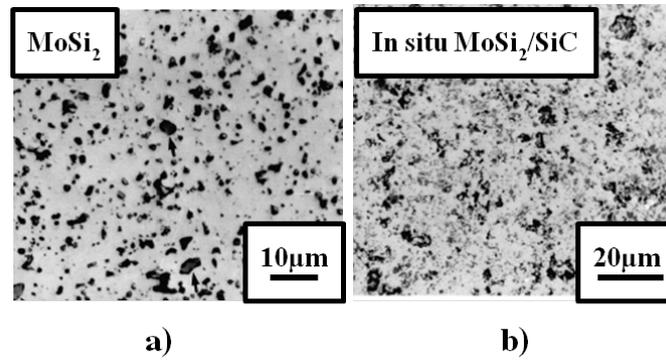


Figure 1.14: Elaboration d'un composite MoSi₂/SiC par réaction de déplacement à partir de Mo₂C et Si (b). Comparaison avec le frittage direct de MoSi₂ (a). (Pan *et al.* (1998)).

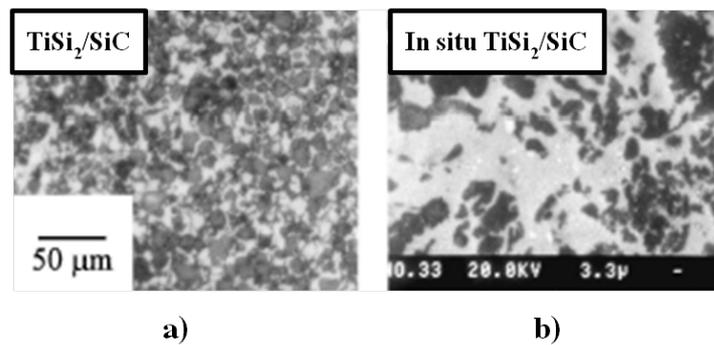


Figure 1.15: Elaboration d'un composite TiSi₂/SiC par réaction de déplacement à partir de TiC et Si (b). Comparaison avec du frittage direct (a). (Li *et al.* (2000)).

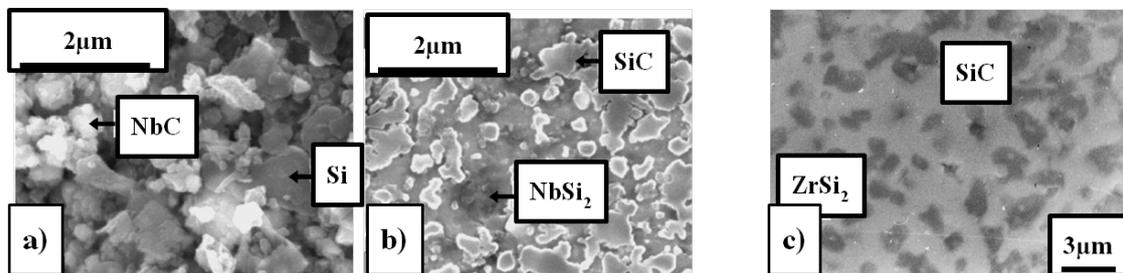


Figure 1.16: Elaboration d'un composite NbSi₂/SiC (Park *et al.* (2006)) (a) poudres de base et (b) et matériau fritté d'un composite ZrSi₂/SiC (Bhanumurthy et Schmid-Fetzer (2001)) (c) par réaction de déplacement.

De manière générale, des joints peu fissurés, denses et de faibles épaisseurs sont obtenus mais la principale limitation de ce type d'assemblages reste l'application systématique d'une pression uniaxiale lors de l'élaboration de manière à activer la diffusion des atomes qui reste lente en phase solide. Le paragraphe suivant détaille les assemblages en phase liquide du carbure de silicium.

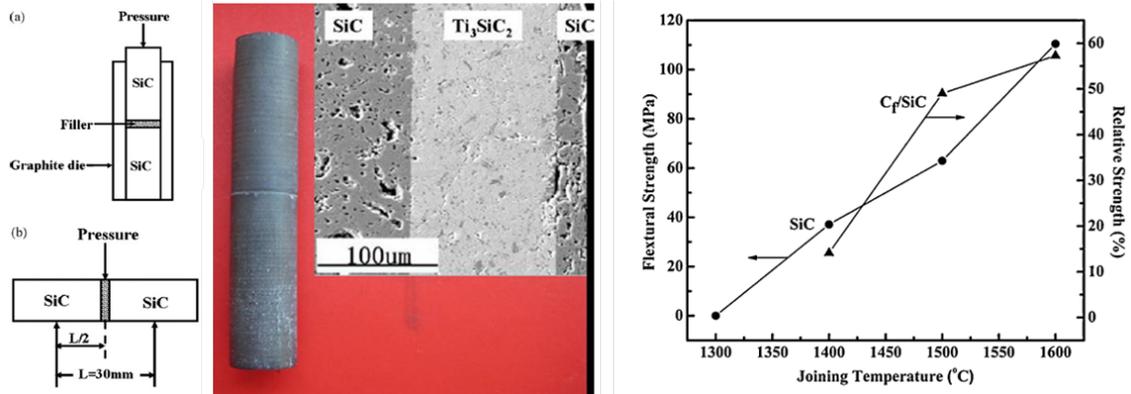


Figure 1.17: Assemblage par "direct bonding" de SiC avec un feuillard de Ti₃SiC₂. Présentation des caractéristiques mécaniques (Dong *et al.* (2011)).

Tableau 1.3: Récapitulatif des propriétés relevées dans la bibliographie dans le cas de la synthèse à partir d'éléments simples, dans le cas de réactions de déplacement et dans le cas d'assemblages par "direct bonding".

Insert	Conditions		Contrainte à rupture	Phases formées	Taille des grains	Réf
Synthèse à partir d'éléments simples						
Mo+Si (4 μ m)	1400°C-3h (HIP)	58MPa-Ar	400MPa (20°C) 200MPa (1200°C) Flexion 3-points	MoSi ₂ d=97,1%	5 μ m	Sto97
Mo+Si (3 et <30 μ m)	1200°C-10min 1500°C-10min (SPS)	30MPa-vide	415MPa 255MPa Flexion 3-points	MoSi ₂ et Mo ₅ Si ₃	5,1 μ m 30 μ m	Shi02
Mo+Si (4 et 50 μ m)	MA 20-60h MA+800°C-1h			MoSi ₂ , Mo et Si MoSi ₂	20nm-20h 10nm-60h	Shi02
Nb+Si	1300°C (SPS)	30MPa-Ar 60MPa-Ar		NbSi ₂ d=90% NbSi ₂ d=95%	2,5 μ m 3,9 μ m	Car01
Ti+Si+C (10,2,1.6 μ m)	1300°C-10min (SPS)	70MPa-Vide	600MPa Flexion 3-points	Ti ₃ SiC ₂ d=99%	2,5 μ m	Zha07
Réactions de déplacement						
Mo ₂ C+Si (<1 μ m)	1350°C-2h et 1700°C-1h	27,5MPa-Ar	500MPa Flexion 3-points	MoSi ₂ et β -SiC Mo ₅ Si ₃ (traces)	<1 μ m	Pan98
Mo ₂ C+Si (<1 μ m)	1350-2h et 1800°C-2à10h	27,5MPa-Vide		MoSi ₂ SiC Mo ₅ Si ₃ C _x (traces)	1-2,5 μ m <1 μ m	Hen95
NbC+Si (40 et 26nm)	1300°C-3min (PCACS)	60MPa-Vide	5,3MPa.m ^{-1/2} Ténacité	NbSi ₂ et SiC Nb ₅ Si ₃ (traces)	157nm	Sho08 Par06
ZrC+Si (50 et 40nm)	1200°C-3min (PCACS)	60MPa - Vide	3MPa.m ^{-1/2} Ténacité	ZrSi ₂ SiC	170nm 90nm	Ko09
ZrC+Si	1100°C - 144h	50MPa - Ar		ZrSi ₂ SiC	matrice 1-2 μ m	Bha01
TiC+Si+Ti (3,5 μ m)	1380°C-1h	35MPa - Ar	80MPa Flexion	TiSi ₂ SiC	15 μ m <1 μ m	Li00
TiC+Si (<1 μ m)	1380°C-2h et 1500°C-2h	27,5MPa - Vide	9,1MPa.m ^{-1/2} Ténacité	Ti ₃ SiC ₂ SiC	1 μ m 0,2 μ m	Rad95
TaC+Si (5 et 36 μ m)	1300°C-10h et 1600°C-1h	0MPa-Ar 20MPa - Ar		TaSi ₂ SiC		Arp04
WC+Si (5 et 36 μ m)	1300°C-10h et 1600°C-1h	0MPa-Ar 20MPa - Ar		WSi ₂ SiC		Arp04
Mo ₂ C+Si(liq) Mo ₂ C poreux	1500°C	Vide	9,1MPa.m ^{-1/2} Ténacité	MoSi ₂ et SiC Si	60nm	Pat08
Assemblage par "direct bonding"						
Ti ₃ SiC ₂ (150 μ m)	1200-1600°C 30min	20-40MPa Ar	110MPa Flexion 3-points	Ti ₃ SiC ₂		Don10

1.2.3 Assemblage en phase liquide

1.2.3.1 Brasage réactif à partir de compositions métalliques

Les brasures réactives sont des alliages à bases de métaux nobles (Ag, Pd, Au), de Cu, Ni ou Co et comportent un élément qui réagit avec le substrat et conduit à la formation d'un produit de réaction à l'interface brasure/substrat. Ce produit de réaction est mieux mouillé par la brasure que ne l'était le substrat initial. Les principaux éléments réactifs vis-à-vis du SiC sont le Ti, Zr, V, Hf, Nb.

Brasures de type AgCu-Ti. De nombreuses publications et brevets traitent de l'utilisation des brasures de type Cu-Ti ou AgCu-Ti (notamment Xiong *et al.* (2006) et Liu *et al.* (2009), voir figure 1.18). Ce type de brasure est constitué d'une matrice AgCu ductile et d'un élément actif à faible teneur. La majorité des études concernent l'identification des produits de réaction et les propriétés mécaniques associées. Iseki et Yano (1988) ont observé un effet bénéfique de l'augmentation de la teneur en Ti sur la mouillabilité du SiC par ces alliages. Le mouillage, dit mouillage réactif, est lié à la formation de siliciures, carbosiliciures et carbures de titane. La résistance mécanique en cisaillement est relativement faible et n'excède pas 70MPa à température ambiante. Malgré tout, une forte adhérence entre le SiC et le TiC de la zone interfaciale a été attribuée à un bon accord cristallographique entre les composés. La carbosiliciure de titane, Ti_3SiC_2 , semble jouer un rôle important puisque cette phase présente un caractère ductile.

Chaumat *et al.* (1992) ont également étudié cette composition en utilisant une brasure Ag-27%Cu-5%Ti en masse. La formation d'une zone de réaction poreuse et fissurée est observée en raison de la trop grande réactivité du titane. Ce problème est résolu en métallisant la surface à l'aide d'un dépôt PVD de titane sur le SiC. La céramique revêtue est alors chauffée entre 1200 et 1600°C, ce qui conduit à la formation de Ti_3SiC_2 . Puis les auteurs réalisent le brasage à l'aide d'une brasure Ag-Cu qui mouille très bien l'intermétallique. Boadi *et al.* (1987) obtiennent de très bons résultats en terme d'adhérence et de porosité à température ambiante en diminuant la quantité de titane à 2% en masse au sein de l'alliage AgCu.

D'autres éléments actifs tels que le zirconium, l'hafnium ou le niobium ont été utilisés avec des matrices AgCu pour braser le SiC (Lugscheider et Tillman (1991)). Des calculs thermodynamiques ont montré que la formation des carbures précède en général celle des siliciures. L'épaisseur de la zone réactionnelle est directement liée à la teneur en élément actif dans la brasure. Une réactivité décroissante du zirconium, de l'hafnium ou du niobium a également été observée. Les propriétés mécaniques des joints dépendent de la nature des produits formés et sont meilleures avec une faible zone de réaction. La tenue mécanique des assemblages obtenus se dégrade dès 400°C. L'utilisation d'alliages ductiles plus réfractaires CuPt + Nb a été proposée mais l'augmentation de la température conduit à une augmentation importante de la réactivité et de fait, la contrainte à rupture en flexion n'excède pas 80MPa.

Autres compositions métalliques. Pour une utilisation à plus haute température, Iwamoto *et al.* (1989) ont utilisé des alliages NiCr-Si pour assembler du SiC à 1200°C. Malgré la formation de siliciures de nickel et de chrome, des résistances mécaniques de 150MPa (flexion 4-points) ont été obtenues entre 600 et 800°C, la résistance à basse température atteignant 250MPa. Mc Dermid et Drew (1991) ont utilisé un modèle thermodynamique pour réduire la réactivité du SiC vis-à-vis

d'un alliage NiCr par ajout de silicium. Des comparaisons expérimentales et théoriques ont montré un optimum de la teneur en silicium dans la brasure ; selon ces auteurs, une teneur en silicium inférieure conduit à un excès de réactivité et une teneur supérieure à l'absence de mouillage. Nous remarquons de nouveau que le mouillage est associé à la réactivité.

Une étude a également été menée sur la réalisation d'un assemblage par soudage diffusion avec une phase liquide transitoire. Il met en jeu la fusion du métal d'apport puis sa solidification par diffusion d'espèces lors d'un palier isotherme (Dallgleish *et al.* (1995)). Les auteurs ont utilisé des alliages CuAu qui forment une phase liquide vers 900°C. Lors du cycle thermique à 950°C, l'alliage CuAu s'enrichit en Ni et assure la liaison avec le SiC tout en se solidifiant. L'intérêt est d'assembler des substrats à plus basse température que leur température de fonctionnement. La résistance mécanique en flexion à basse température est d'environ 250MPa, mais la stabilité chimique du joint est aléatoire puisqu'il y a un risque de diffusion ultérieure d'éléments lors d'un fonctionnement à haute température.

Pour des applications inférieures à 1000°C, Singh *et al.* (2008) ont mis au point un alliage de brasure composé de Ni - 4,61Si - 2,8B - 0,02Fe - 0,02Co - 0,01(Al, P, Ti, Zr) appelé MBF-30. La réactivité de celui-ci sur un composite SiC_f/SiC est très limitée et le joint est exempt de fissures (figure 1.19). Un seul cas de brasure métallique pouvant conduire à des applications à haute température a été relevé. Il concerne le dépôt d'une très fine couche de silicium sur du SiC (1µm). Ce procédé, réalisé par Gyamarti *et al.* (1986), n'a pas donné lieu à des essais mécaniques à haute température et limite de toute façon la température d'utilisation à 1400°C.

1.2.3.2 Brasage non réactif à partir d'alliages Si-X riches en Si

Nous l'avons vu, les métaux ne possèdent pas, de manière générale, une bonne aptitude au mouillage vis-à-vis du carbure de silicium. Outre l'ajout d'éléments réactifs comme présenté dans le paragraphe précédent, une autre façon d'améliorer la mouillabilité des métaux et de contrôler leur réactivité sur le carbure de silicium consiste à ajouter du silicium. Ainsi, Drevet *et al.* (1996), en alliant du silicium à l'or, ont fait chuter l'angle de mouillage Au/SiC de 128 à 20° à 1100°C. La même méthode a été appliquée sur le système Fe/SiC.

L'ajout de silicium empêche d'une part la dissolution de SiC dans la brasure et, d'autre part, permet la formation d'une zone de transition SiC/Si. A cet endroit, la structure électronique passerait en effet de l'état covalent à l'état métallique, conduisant à un meilleur mouillage. Dans la même optique, Gasse (1992) ont étudié une brasure Cu/Si non réactive mouillant très bien le substrat de carbure de silicium sous vide. De nombreuses compositions de brasures d'alliages non réactives ont été mises au point, notamment les compositions proches des eutectiques MSi₂-Si ou MSi₂-MSi.

Compositions eutectiques. Les brasures d'alliages de type MSi₂-Si de composition proche de l'eutectique conduisent à une forte cohésion et donne des résultats relativement reproductibles en terme de propriétés mécaniques. De nombreux travaux ont été menés sur les systèmes Ti-Si-C et Cr-Si-C pour des compositions eutectiques Si-22%_(wt)Ti (TiSi₂ et Si), Si-18%_(at)Cr (CrSi₂ et Si) mais aussi Si-44%_(at)Cr (CrSi et CrSi₂). L'avantage d'utiliser du silicium est sa bonne compatibilité chimique et sa bonne mouillabilité avec le carbure de silicium (angle de contact proche de 30°) ainsi qu'un coefficient de dilatation proche de celui du SiC. Cependant, pour les alliages de brasure Si-X

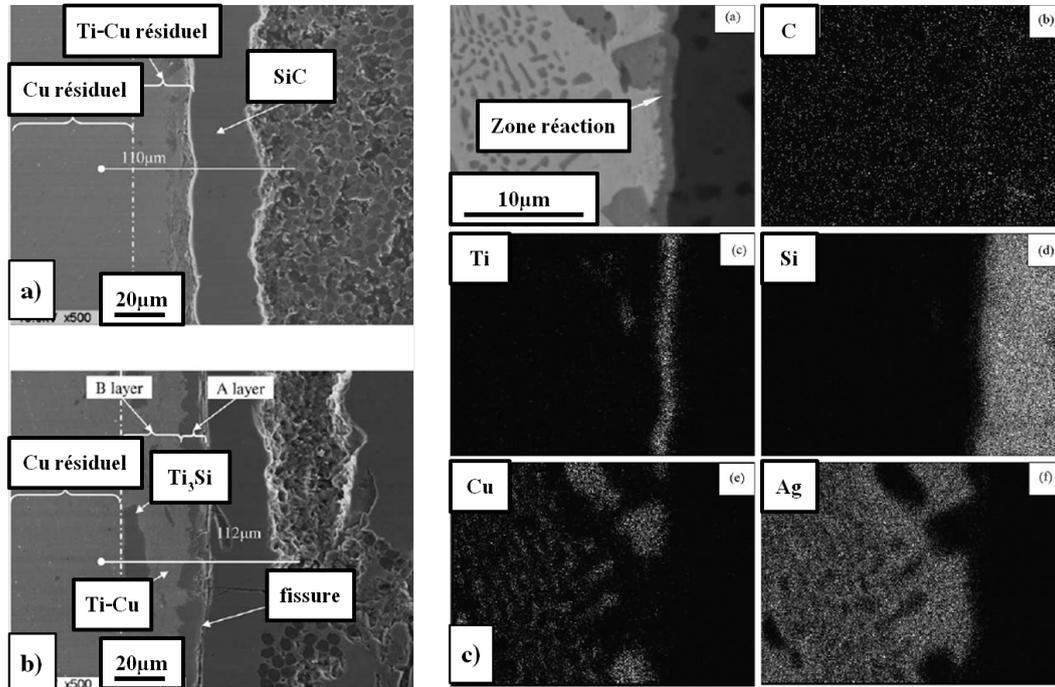


Figure 1.18: (a) et (b) Clichés MEB d'une interface entre un substrat C/SiC et une brasure de type Cu-Ti (Xiong *et al.* (2006)) et (c) Analyse EDS d'un assemblage SiC à l'aide d'une brasure de type AgCu-Ti (Liu *et al.* (2009)).

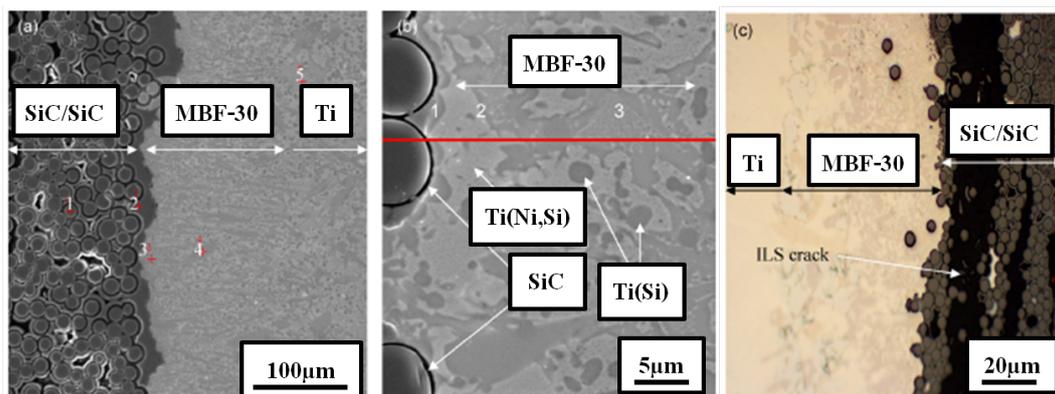


Figure 1.19: Clichés MEB des interfaces SiC avec la brasure MBF-30 (Singh *et al.* (2008)).

présentant du silicium libre, la température d'utilisation est limitée à 1400°C.

Les brevets et publications sur le sujet recommandent la préparation de l'alliage eutectique avant l'assemblage à proprement parler afin d'obtenir un matériau de brasure de composition homogène et une microstructure fine. Les techniques de préparation sont variées : torche plasma, fusion dans un four classique, fusion par faisceau d'électrons. L'alliage de brasure est ensuite broyé finement et appliqué sur le carbure de silicium directement ou dispersé dans un gel organique (une étape d'évaporation de ce gel est alors à prévoir lors de l'assemblage).

Riccardi *et al.* (2002a) ont réalisé des analyses MEB sur un joint de composition Si-22%_(wt)Ti (figure 1.20). Il possède une bonne adhérence sur le composite et l'infiltration de l'alliage ne dépasse pas les deux premières couches de fibres. La microstructure de l'alliage est conservée après le brasage. Sur ce même alliage, Li *et al.* (2008) ont montré qu'il existe du silicium libre et que ce dernier semble avoir diffusé vers le composite. De plus, la formation de TiC et de Ti₅Si₃ est observée à l'interface du titane et du carbure de silicium.

Afin d'éviter la présence de silicium libre, Riccardi *et al.* (2002b) proposent l'utilisation d'un alliage eutectique de brasure à base de chrome Si-44%_(at)Cr afin de former deux intermétalliques CrSi et CrSi₂ (figure 1.21). Des fissures importantes apparaissent sur ce joint étant donné la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'alliage et le SiC. Des essais mécaniques sur l'assemblage révèlent des propriétés inférieures à un alliage de brasure à base de titane (on passe d'une fracture cohésive à une fracture adhésive, c'est-à-dire que la fissure se propage à l'interface entre le composite et le joint). De plus, l'absence de silicium libre ne résout pas le problème puisque la température de fusion de cet alliage reste trop basse (autour de 1400°C).

Dans le cadre de leurs travaux de thèse, Gasse (1992) et Koltsov (2005) ont proposé différentes solutions de brasures pour le carbure de silicium. A travers des études de mouillabilité, de réactivité et de comportements thermomécaniques, différents siliciures de cuivre, de cobalt et de praséodyme ont été sélectionnés. L'eutectique CoSi₂-Si présente un point de fusion à 1259°C et a donné de bonnes compatibilités chimiques et thermomécaniques sur le carbure de silicium. Il en va de même pour CoSi₂ (figure 1.22). A noter la présence minoritaire de la phase CoSi qui n'est pas fragilisante pour la tenue thermomécanique du joint (zones blanches).

De même, PrSi₂-Si présentant une fusion à 1212°C, a montré de bonnes propriétés comme alliage de brasure pour le carbure de silicium. Il a été montré que le brasage en configuration "sandwich" présentait plus de difficultés pour obtenir un joint exempt de pores que le brasage capillaire, ceci malgré de très bonnes propriétés de mouillage (figure 1.23).

Brasures BraSiC[®]. Le CEA Grenoble a développé une gamme de brasure BraSiC[®] en collaboration avec le LTPCM-INPG à base de silicium associé à au moins un autre métal (figure 1.24) : de 40 à 97%_(at.) de Si et de 60 à 3%_(at.) d'un élément parmi Ge, Re, V, Ru, Ir, Rd, Pd, Co, Pt, Ce, Zr (Nguyen (2011)). La proportion de silicium dans la brasure est choisie de manière à se situer dans le domaine de non réactivité du métal. Cette non réactivité a été mise en évidence pour ces brasures à l'échelle atomique à l'aide d'un microscope électronique à transmission haute résolution (figure 1.24.c).

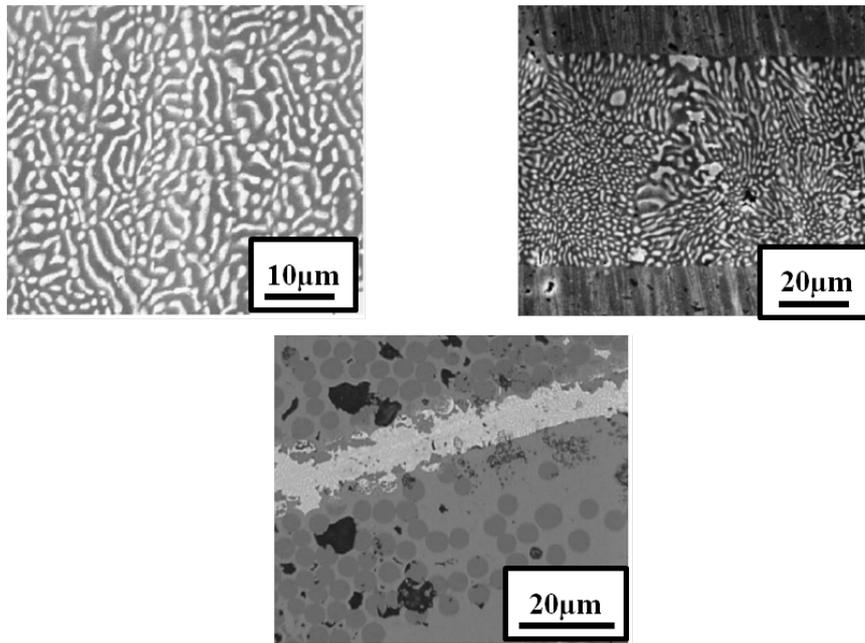


Figure 1.20: Clichés MEB de la brasure de composition eutectique Si-22%_(wt)Ti. Application au brasage de composites SiC_f/SiC (Riccardi *et al.* (2002a)).

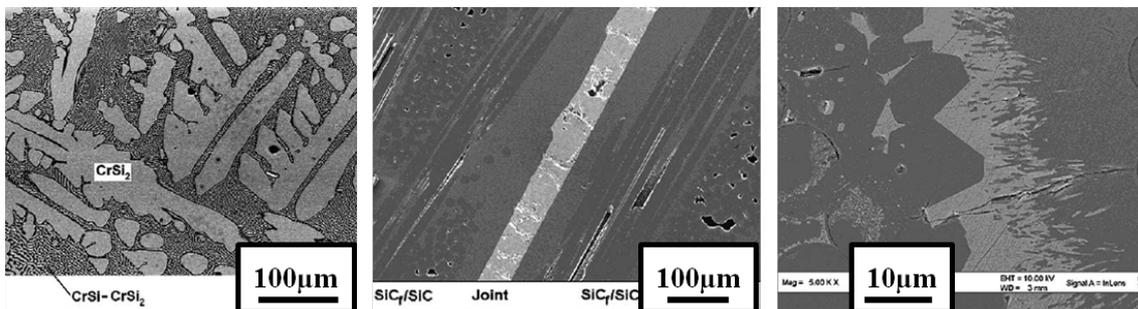


Figure 1.21: Clichés MEB de la brasure de composition eutectique Si-44%_(at)Cr. Application au brasage de composites SiC_f/SiC (Riccardi *et al.* (2002b)).

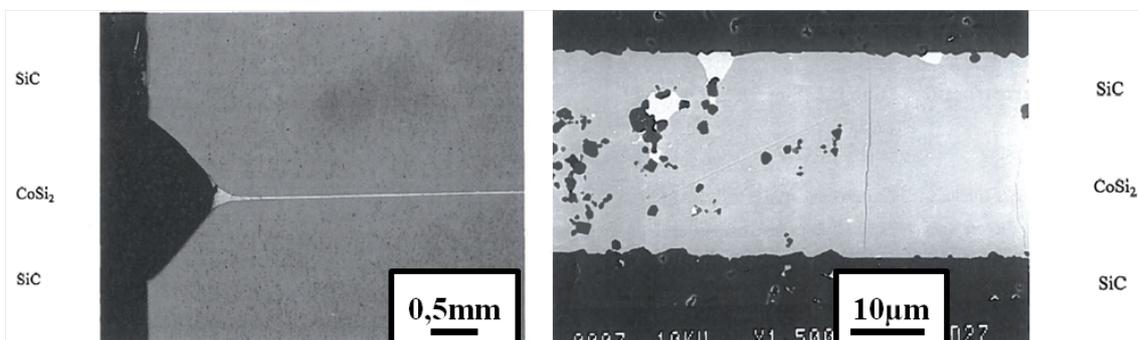


Figure 1.22: Clichés MEB de la brasure de composition eutectique CoSi₂. Application au brasage du carbure de silicium (Gasse (1992)).

En plus d'être non réactifs vis-à-vis du SiC, ces alliages présentent un bon mouillage sur le SiC (de l'ordre de 30°) et en général une interface mécaniquement forte caractérisée par une rupture cohésive lors du refroidissement. Le succès de ce procédé réside également dans la possibilité d'ajuster les coefficients de dilatation de la brasure en jouant sur la proportion d'élément d'ajout M (M=métal) au Si. Un autre avantage de cette technique est l'absence de pression appliquée lors de la phase d'assemblage. Le principal inconvénient, pour les compositions présentant du silicium libre, est une température d'utilisation limitée à la température de fusion du silicium : 1414°C.

1.2.3.3 Joints oxydes : verres et vitro-céramiques

Les verres d'oxydes sont utilisés pour assembler des céramiques oxydes ou des métaux (Esposito et Bellosi (2005)). L'assemblage du SiC est possible mais la légère réactivité des verres d'oxydes sur ce dernier implique une bonne maîtrise des paramètres d'assemblage. Ce type de composition offre plusieurs avantages : les propriétés du joint peuvent être ajustées en modifiant la composition du verre, l'assemblage n'est pas affecté par l'oxydation et le joint est auto-cicatrisant si l'on se place à une température supérieure à la température de durcissement du verre. L'assemblage à partir d'oxydes ne donne cependant généralement pas de fortes résistances mécaniques.

Parmi les procédés d'assemblage à partir de joints oxydes, différentes gammes de brasures sont référencées dans la bibliographie. Hesse et Hennicke (1993) ont travaillé sur les brasures de type YSiAlON. A partir de poudres submicroniques mises en suspension dans un liquide et déposées sur le substrat céramique, les auteurs parviennent à des dépôts très fins de l'ordre de 4 à 40µm d'épaisseur. Après séchage, l'assemblage se fait sous air, à 1380°C/120min/10MPa. Les compositions sont détaillées dans le tableau 1.4. La résistance mécanique de ces brasures a été testée à 25, 1000 et 1200°C, pour des joints fins d'environ 15µm d'épaisseur. On obtient 250MPa en flexion 4-points jusqu'à 1000°C mais cette résistance chute à 1200°C autour de 50MPa. Ceci serait dû à un ramollissement d'une phase vitreuse résiduelle présente dans l'insert. Un traitement de 30h à 1350°C sous azote a été utilisé pour cristalliser cette phase vitreuse mais sans succès.

Les auteurs ont également voulu étudier l'influence de l'épaisseur du joint sur les propriétés mécaniques de l'assemblage. Une baisse de la résistance mécanique à la rupture est observée lorsque l'épaisseur du joint passe de 10 à 40µm. D'autre part, le mode de rupture diffère suivant l'épaisseur. Jusqu'à 15-20µm d'épaisseur, la rupture se produit dans la céramique loin du joint. Au delà de cette épaisseur, la rupture se produit dans le joint où proche de celui-ci. Les auteurs concluent que bien que la brasure sélectionnée ait un coefficient de dilatation supérieur à celui de la céramique, cela n'a pas d'influence sur la tenue mécanique tant que l'épaisseur de joint est inférieure ou égale à 15µm.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'utilisation de mélanges d'oxydes parmi CaO, Al₂O₃, Y₂O₃, MgO, SiO₂, ZnO ou Na₂O afin d'assembler ou de revêtir le carbure de silicium ou des composites base SiC (Lan *et al.* (2008), Jung *et al.* (2009) et Hirata *et al.* (2009)). Les assemblages sont réalisés à des températures comprises entre 700 et 1800°C et sous atmosphère inerte (flux d'argon ou vide). Suivant les verres utilisés, la résistance en cisaillement des assemblages ainsi réalisés est comprise entre 15MPa et 28MPa. Les températures d'utilisation peuvent aller jusqu'à 800°C. Lee *et al.* (1998) ont choisi l'oxyde MgO-Al₂O₃-SiO₂ pour l'élaboration d'un assemblage de carbure de silicium (figure 1.25.a) et Ferraris *et al.* (1998) ont quant à eux travaillé sur l'assemblage de composites SiC_f/SiC avec le mélange d'oxydes CaO-Al₂O₃ (figure 1.25.b).

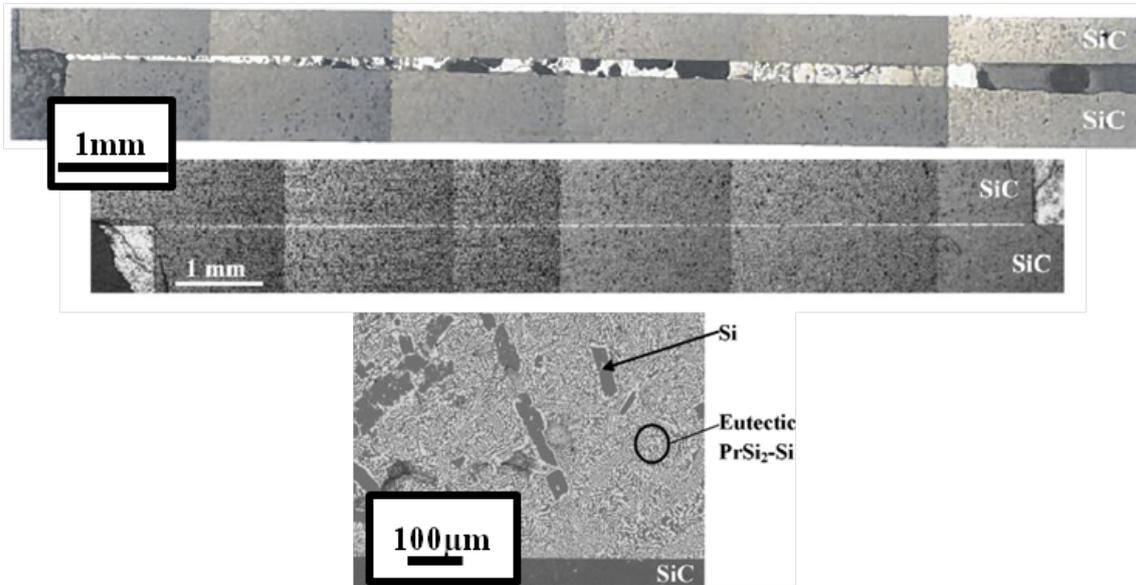


Figure 1.23: Clichés MEB de la brasure de composition eutectique $\text{PrSi}_2\text{-Si}$. Application au brasage du carbure de silicium (Koltsov (2005)).

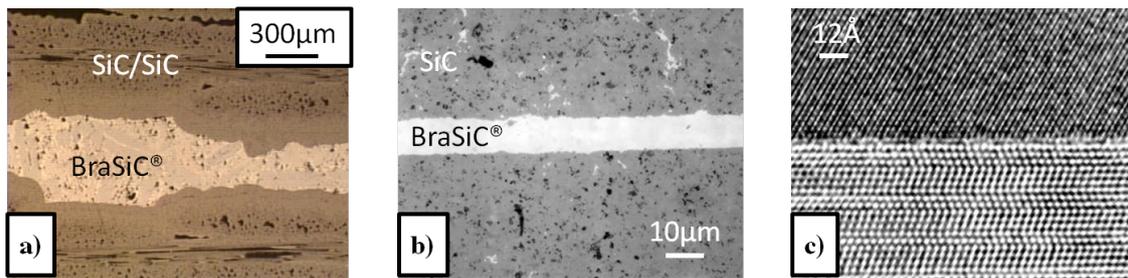


Figure 1.24: Clichés MEB de la brasure commerciale BraSiC[®]. (a) et (b) Application au brasage de composites SiC_f/SiC et de carbure de silicium. (c) Cliché MET de l'interface brasure/substrat. (Moret *et al.* (1998))

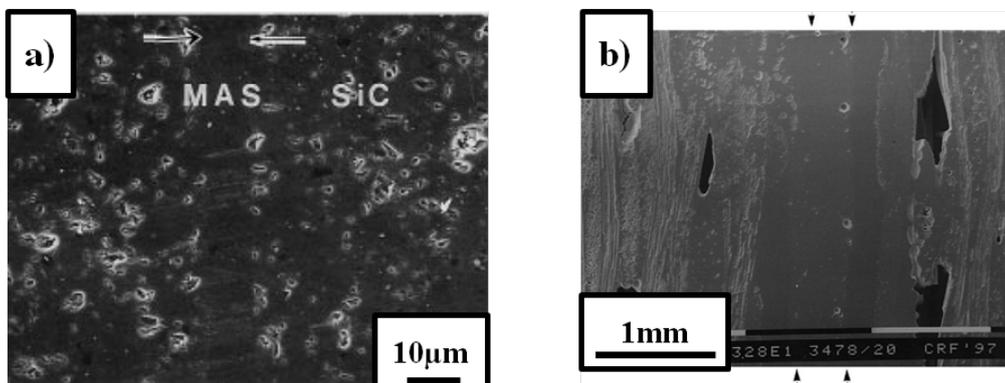


Figure 1.25: Clichés MEB de joints élaborés à partir de joints oxydes. a) Lee *et al.* (1998) et b) Ferraris *et al.* (1998).

1.2.3.4 Conclusions

Les techniques d'assemblage en phase liquide présentent de nombreux avantages pour notre application notamment la possibilité de réaliser un assemblage sans l'application d'une pression pendant l'élaboration. Le brasage à partir de compositions métalliques ou eutectiques est très présent dans la bibliographie et trouve de nombreuses applications notamment dans les échangeurs de chaleur ou pour les télescopes spatiaux (EADS Astrium) (figure 1.26). Aisée à mettre en oeuvre, peu contraignante mécaniquement pour les pièces à assembler et rapide, la technique de brasage permet également d'adapter la composition du joint à l'application souhaitée en modulant sa réactivité sur le substrat. Néanmoins, dans chacun des cas, la température d'utilisation reste trop faible : limitée à moins de 900°C pour les brasures de type AgCu-Ti et à moins de 1400°C pour les compositions eutectiques présentant du silicium libre. Concernant les verres d'oxydes, leur utilisation en tant que joint d'assemblage pour les réacteurs nucléaires semble délicate : le caractère amorphe des oxydes rend le risque de fluage important sous irradiations.

1.2.4 Assemblage homogène à partir d'un joint en carbure de silicium

Nous avons relevé plusieurs études permettant d'obtenir un joint identique à la céramique de base, en adaptant dans certains cas des procédés destinés à l'élaboration de pièces massives. L'objectif visé est de minimiser les sauts de propriétés à l'interface, pour éviter notamment la présence de contraintes résiduelles. Néanmoins, selon les procédés, un retrait volumique important peut être attendu dans le cas de la formation de carbure de silicium à partir de silicium et de carbone. Pour s'en affranchir, une pression est quasi-systématiquement appliquée durant le procédé d'élaboration.

1.2.4.1 Procédé NITE

Développé au Japon, le procédé NITE (Nanopowder Infiltration and Transient Eutectoid) est, à la base, un procédé d'élaboration de composites à matrice céramique par frittage en phase solide. Le précurseur est une suspension de poudres de carbure de silicium dans laquelle sont également introduits des ajouts de frittage comme Al_2O_3 ou Y_2O_3 ainsi que des liants partiellement fugitifs de type polycarbosilane (Katoh *et al.* (2004), Katoh *et al.* (2007) et Nozawa *et al.* (2009)). Des renforts fibreux 2D préalablement recouverts d'une interphase de PyC (pyrocarbone) sont imprégnés par cette barbotine, séchés puis empilés les uns sur les autres. Ils subissent alors un traitement de frittage sous pression (15 à 20 MPa) à des températures de l'ordre de 1800 °C. Cette technique d'élaboration permet d'obtenir un composite présentant une porosité inférieure à 5%.

Ce procédé a été adapté à la réalisation de joints en carbure de silicium (figure 1.27). Katoh *et al.* (2007) ont alors obtenu des contraintes à rupture en traction de l'ordre de 200MPa malgré la présence de porosités très importantes dans le joint représentant dans certains cas jusqu'à 40 à 60% du volume du joint. De plus, des zones non adhérentes à l'interface joint/substrat ont été observées après rupture. L'ensemble de ces défauts conduit à des sites privilégiés d'amorce de fissures dans le joint.

Toutefois, les paramètres opératoires (notamment les températures d'élaboration) nécessaires à cet assemblage par frittage sont très contraignants vis-à-vis des fibres SiC du composite à assembler. De plus, ces joints présentent une résistance au fluage ainsi que des propriétés mécaniques en température réduites, en raison de la présence de phases secondaires (Pailler *et al.* (2005)). Enfin,



Figure 1.26: Cliché photographique d'un miroir de télescope Herschel brasé à l'aide de la brasure BraSiC[®]. (Source internet, site EADS Astrium)

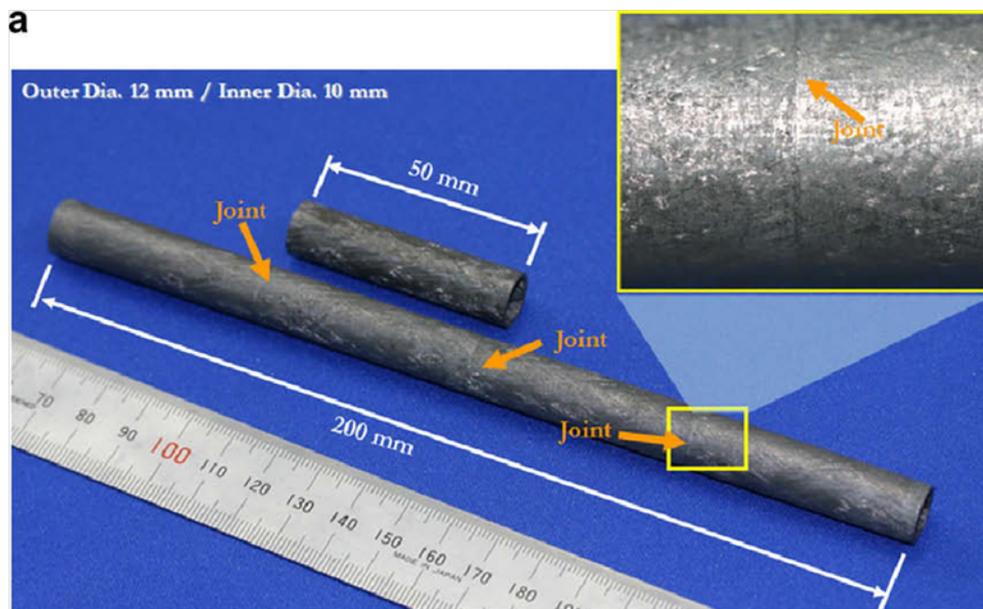


Figure 1.27: Présentation d'un assemblage réalisé par le procédé NITE (Katoh *et al.* (2007)).

Tableau 1.4: Récapitulatif des propriétés relevées dans la bibliographie dans le cas des assemblages en phase liquide.

Insert	Température Temps	Pression Atmosphère	Contrainte à rupture	Réf
Brasage réactif à partir de compositions métalliques				
AgCu-Ti (100 μ m)	500°C-1h30 930°C-45min	vide		Pra05
AgCu-Ti (100 μ m)	500°C-1h30 930°C-45min	vide		Kno
Brasage non réactif à partir d'alliages Si-X riches en Si				
Ti(16%at)-Si	1350°C	Ar	70MPa (Tamb) Cisaillement	Ric02
Cr(18%at)-Si	1305°C	Ar	80Mpa (Tamb) Cisaillement	Ric02
Pr(17%at)-Si	1250°C	Vide		Kol08
BraSiC [®]	1200-1400°C		400MPa (600°C) 300MPa (1200°C) Flexion 4-points	Gas98
Joints oxydes				
Al ₂ O ₃ +MgO+SiO ₂	1390°C-2h et	0MPa-O ₂	25MPa à 1000°C	Wie91
Si ₃ N ₄ +AlN+Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ +SiO ₂	1380°C-2h	10MPa-O ₂	250MPa à 20°C 50MPa à 1200°C Flexion 4-points	Hes93
Si ₃ N ₄ +Y ₂ O ₃ +La ₂ O ₃ +MgO	1700°C-1h	0MPa-Ar	400MPa à 20°C 50MPa à 1050°C Flexion 3-points	Tam86
Al ₂ O ₃ +SiO ₂ +MgO	1500°C-30min	0MPa-Ar	350MPa à 800°C 80MPa à 900°C Flexion 3-points	Lee98
CaO+SiO ₂ +Al ₂ O ₃ (300 μ m)	1400°C-30min	0MPa-Vide	20MPa à 20°C Cisaillement	Lan08
CaO+Al ₂ O ₃ (100-200 μ m)	1500°C-1h	0MPa-Ar	28MPa à 20°C Cisaillement	Fer98
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃	1500°C-1h	20MPa-Ar	25MPa à 20°C Traction	Jun09
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	1300°C-1h	2MPa-Ar	20MPa à 20°C Traction	Hir09
ZnO+B ₂ O ₃ +MgO +SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Na ₂ O	1200°C-45min	0MPa-Ar	15MPa à 20°C Cisaillement	Lem96

les composés oxydes introduits en tant qu'ajouts de frittage devraient s'activer sous irradiations neutroniques, ce qui est inenvisageable pour notre application (Benyagoub (2006)).

1.2.4.2 Procédé RMI ou ARCjoint

Cette technique, mise au point par Singh (1998), est appelé "Reaction Formed Silicon Carbide" et a donné lieu à un procédé industriel nommé ARCjoint développé par la NASA. L'infiltration par métal fondu permet de former du carbure de silicium à partir de silicium liquide pur et de carbone, généralement une préforme poreuse (Xia *et al.* (2010) et Wang *et al.* (2004)). La préforme de carbone est réalisée à partir d'un mélange de poudre de carbone et de résine phénolique compressés à 100MPa par pressage uni-axial isostatique suivi d'une pyrolyse à 1000°C (Margiotta *et al.* (2010)). L'ajout d'une poudre de SiC à la préforme peut être envisagée pour réduire la contraction volumique du carbone lors de la synthèse. La préforme est alors infiltrée avec du silicium liquide à environ 1500°C pour un temps d'environ 2h. La dissolution du carbone dans le silicium conduit à la formation de carbure de silicium à l'interphase liquide/solide et la croissance de cette couche se fait par diffusion du carbone.

Les matériaux obtenus possèdent une porosité variant entre 10% et 40%. La porosité finale dépend de la taille des pores de la préforme de carbone : plus les pores sont petits, plus la densité finale sera proche de celle du carbure de silicium pur. Cependant, pour des pores de faible taille, le silicium liquide a plus de difficulté à s'infiltrer en profondeur dans la préforme carbonée conduisant à la présence de résidus non transformés de carbone et de silicium (figure 1.28, Margiotta *et al.* (2010)). La présence de carbone libre dans le joint est dommageable en raison de la différence de coefficient de dilatation de ce dernier avec le carbure de silicium ainsi que de son rôle de modérateur dans les réacteurs nucléaires. Quant au silicium, sa présence limite la température d'utilisation de l'assemblage à sa température de fusion (1400°C), se situant en dessous du cahier des charges imposé par l'application visée. La porosité de la préforme devant être d'environ 36% pour avoir une réaction totale du carbone sur le silicium, un compromis certain est alors à trouver entre la présence de silicium et de carbone résiduels et une densité suffisante. Ce procédé paraît donc difficilement adaptable à un joint SiC devant permettre l'étanchéité des produits de fission et dont la tenue mécanique doit être garantie à 1500°C.

Iseki *et al.* (1983) ont mis au point un procédé de fabrication de Si-SiC massif en partant d'un cru de SiC+C+phénolformaldéhyde+alcool soumis à une infiltration de silicium liquide. Les auteurs utilisent exactement les mêmes produits et les mêmes étapes de fabrication pour la réalisation de l'assemblage, avec un insert de même composition qui est infiltré par du silicium. Ils obtiennent 67% de la résistance du matériau massif. Rabin et Moore (1993) (figure 1.29) utilisent un procédé de siliciuration du joint avec des dépôts de poudres (SiC+C) et de carbone. La résistance à rupture est de 370MPa dans le premier cas et de 67MPa dans le cas du carbone pur. Suyama et Itoh (2008) ont réalisé un joint par ce même procédé sur un substrat de carbure de silicium infiltré silicium (figure 1.29). Ils obtiennent un assemblage possédant de bonnes propriétés mécaniques (environ 500MPa en flexion 4-points) et un joint faiblement fissuré et adhérent. Néanmoins, la présence importante de silicium résiduel est observée.

On note également les travaux de Singh et Lara-Curzio (2000) et Lewinsohn *et al.* (2000) qui ont élaboré des joints en carbure de silicium par le même procédé. Ils obtiennent des propriétés mécaniques intéressantes puisque pour un joint de 50 μ m la contrainte à rupture en flexion 4-points

est de 255MPa. Néanmoins, il subsiste dans le joint du carbone et des pores (figures 1.30.a et 1.30.b). Ces propriétés sont conservées jusqu'à 1400°C (figures 1.30.c).

1.2.4.3 Assemblage homogène à partir d'un polymère pré-céramique

Cette technique permet d'assembler des pièces à partir de pâtes polymères dite pré-céramiques. Elle consiste à appliquer le mélange polymère sous forme de liquide ou de boue qui vont être ensuite convertis en SiC, à des températures peu élevées. C'est un processus qui ne s'accompagne pas d'une zone de réaction entre les substrats assemblés et le matériau d'assemblage. Mais jusqu'à présent les joints obtenus par ce type de procédé présentent une faible résistance mécanique en raison de porosités et de micro-fissurations résiduelles importantes et d'une micro-cristallisation fragile dans la structure majoritairement amorphe du joint.

On relève diverses études sur ce procédé d'assemblage. Yajima *et al.* (1976) utilisent deux polymères : du borodiphénylsiloxane (noté (Pb)h) et du polycarbosilane (noté PCS) qui se décomposent en SiC+C. Le polycarbosilane avait été utilisé pour former du carbure de silicium massif. Les résultats ne sont pas très concluants. On tombe à 4% de la résistance à la rupture du matériau massif.

Colombo *et al.* (2000) ont utilisé du méthyl-hydroxyl-siloxane (SR350) dilué dans de l'éthanol pour assembler des pièces en α -SiC. Un dépôt de 100 μ m est réalisé suivi d'une étape de séchage à 150°C pendant 1h. Le polymère est ensuite pyrolysé à 1200°C puis cristallisé à 1500°C. Un joint fin (75 μ m) et continu est observé (figure 1.31.a). Notons que l'utilisation de polysiloxane pour la fabrication de SiC passe par une étape de formation de liaison Si-O, et produit du monoxyde de carbone gazeux non désiré (Shimoda et Park (2006)). En outre, des liaisons Si-O-C vitreuses sont observées en fin de réaction ce qui n'est pas favorable d'un point de vue mécanique mais également d'un point de vue de la stabilité du joint sous irradiation. La contrainte à rupture obtenue pour un essai de flexion 3-points est de 163MPa pour une épaisseur de joint d'environ 5 μ m. Un autre exemple de joint polysiloxane est donné en figure 1.31.b (Yuan *et al.* (2009)) où une contrainte à rupture en flexion 3-points de 165MPa a été enregistrée.

Des essais ont également été réalisés sur du polyhydridométhylsiloxane (PHMS) par Henager Jr. *et al.* (2007), un siloxane fortement ramifié possédant un taux de conversion en SiC important (supérieur à 80%) et une température de pyrolyse inférieure à 600°C. Les joints obtenus sont poreux et les contraintes en cisaillement observées sont de l'ordre de 20MPa à 1200°C (figure 1.31.c).

Le polycarbosilane (PCS) (Jang *et al.* (2010) et Mucalo *et al.* (1994)), possédant des chaînes de type R-Si, est obtenu à partir de polydiméthylsilane chauffé à 400°C pendant 14-16h suivi de plusieurs lavages. Le PCS est ensuite déposé par spin coating puis pyrolysé à 1100-1200°C. Le dépôt de SiC est obtenu par couches successives de SiC d'une épaisseur d'environ 250nm pour s'affranchir des fissures. La formation de ce carbure de silicium se fait conjointement à un dégagement gazeux de CH₄ et de H₂ qui induisent une microporosité résiduelle. Il est possible de combler le retrait volumique par l'insertion de poudres inertes, telles que SiC (Jang *et al.* (2010)). Il est également possible d'utiliser de l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS), précurseur fortement ramifié possédant des propriétés physiques intéressantes. L'intérêt de ce précurseur provient de son état physique, liquide à température ambiante et de faible viscosité rendant ainsi sa mise en

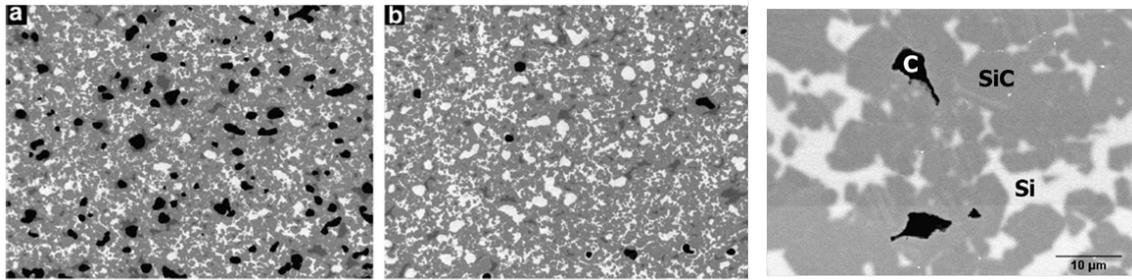


Figure 1.28: Clichés MEB de matériaux en carbure de silicium obtenus par le procédé ARCJoinT (Margiotta *et al.* (2010)).

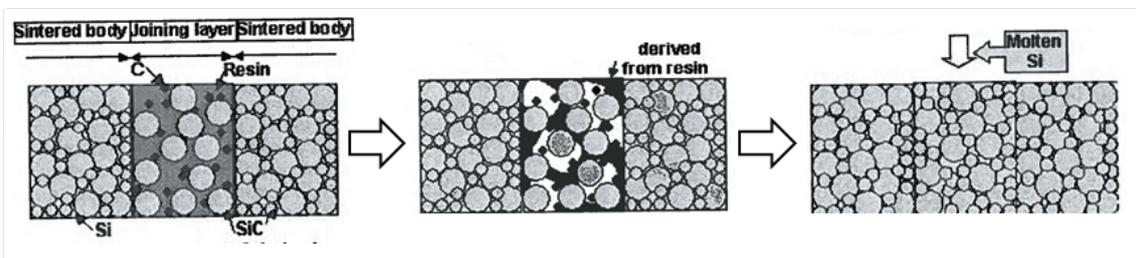


Figure 1.29: Procédé de siliciuration de poudres de (SiC+C) en vue de l'obtention de carbure de silicium dense (Rabin et Moore (1993)).

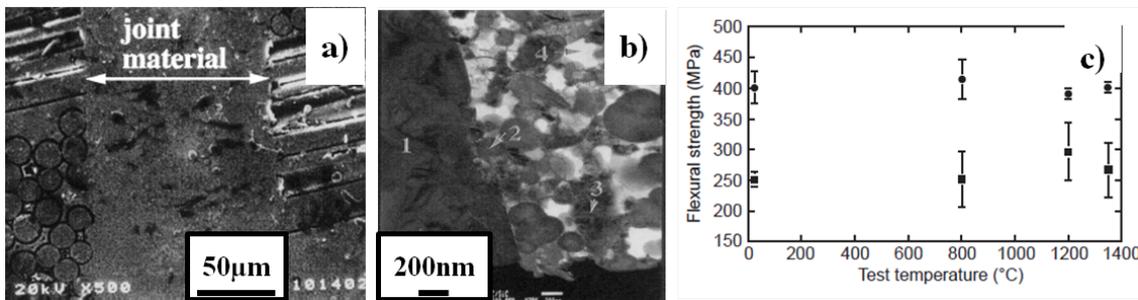


Figure 1.30: Carbure de silicium obtenu par le procédé RMI. Présentation des assemblages et des contraintes à rupture déterminées (flexion 4-points) (Lewinsohn *et al.* (2000)).

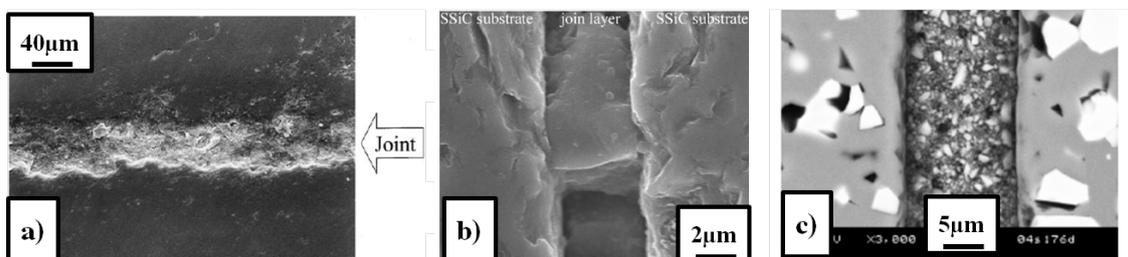


Figure 1.31: Clichés MEB de joints en SiC obtenus à partir de polymères pré-céramiques. a) Colombo *et al.* (2000), b) Yuan *et al.* (2009) et c) Henager Jr. *et al.* (2007).

oeuvre facile. Sa forte ramification lui confère un taux de céramisation élevé (de l'ordre de 80%). Sa conversion, réalisée sous atmosphère inerte, permet d'obtenir après pyrolyse et céramisation une phase SiC de grande pureté.

1.2.4.4 Procédés non conventionnels

Certains auteurs réalisent des assemblages sans insert. A noter que cela est plus facile lorsque le matériau de base est du carbure de silicium contenant du silicium libre (Si-SiC) plutôt que du SiC pur. En effet, les phénomènes de fluage sont plus importants et le silicium libre peut diffuser. Rottenbacher et Willmann (1981) utilisent du Si-SiC extrudé et obtiennent un joint qui atteint 86% de la résistance du matériau massif à température ambiante. Le joint est formé d'une couche de 0,2-0,3 μm d'épaisseur de silicium avec des points d'ancrage en SiC. La pression importante exercée (41MPa à 1200°C) provoque une déformation de fluage des deux matériaux qui permet de réduire au minimum la discontinuité entre les faces des pièces à assembler. Avec du carbure de silicium pur, dont la déformation au fluage est moindre, il est nécessaire de monter plus haut en température : DeLeeuw (1992) réalise ce type d'assemblage à 2100°C pour obtenir une résistance à 77% de la valeur du matériau massif.

De son côté, Iseki *et al.* (1983) utilise comme insert une poudre de carbure de silicium avec des adjuvants de frittage classiques pour du carbure de silicium (6% en masse d'aluminium, 1% de bore et de carbone). Il obtient d'excellents résultats mécaniques jusqu'à 1500°C avec des joints élaborés à 1650°C pendant 30min sous une pression uniaxiale de 10MPa.

1.2.4.5 Conclusions

Ces procédés sont intéressants pour l'application visée car l'obtention d'un joint en SiC pour assembler du composite SiC_f/SiC est la solution qui minimise les différences de propriétés thermomécaniques et assure une stabilité chimique et thermique dans le temps. Par ailleurs, le retour d'expérience en environnement nucléaire sur le carbure de silicium est plus important que pour l'ensemble des autres solutions et a montré un bon comportement de celui-ci sous irradiation, ce qui n'est pas forcément le cas pour d'autres systèmes. Néanmoins, l'application d'une pression pour compenser le retrait volumique, la présence de pores, les faibles propriétés mécaniques ou la limitation en température à 1400°C (lors de la présence de silicium libre) sont les principales limitations à leur utilisation. L'étude de l'élaboration de joint en SiC à partir de polymères pré-céramiques a fait l'objet d'un sujet de stage dans le cadre de cette thèse.

1.2.5 Procédés de chauffage compatibles avec l'application visée

1.2.5.1 Chauffage à l'aide des micro-ondes

Les micro-ondes, également appelées ondes hyperfréquences, sont des ondes cohérentes et polarisées ayant une longueur d'onde allant de 1m à 1mm (c'est-à-dire une fréquence allant de 300MHz à 300GHz). En France, la fréquence la plus utilisée (notamment les réseaux Wi-Fi) est imposée à 2,45GHz afin de ne pas perturber les autres télécommunications utilisant des plages de fréquences différentes. En outre, les interactions rayonnement-matière permettent d'en faire une technique de chauffage que l'on retrouve dans différents secteurs d'activités comme l'agro-alimentaire ou la chimie mais aussi dans la vie courante grâce aux fours micro-ondes (Savary (2011)).

Notions fondamentales concernant le chauffage par micro-ondes. Macroscopiquement, le chauffage par micro-ondes est basé sur la capacité du matériau à absorber l'onde incidente. La profondeur de pénétration des champs électriques et magnétiques de l'onde dans le matériau est inversement proportionnelle à la conductivité électrique. Il s'agit donc d'une technique de chauffage visant à chauffer des matériaux peu conducteurs électriquement et, généralement, thermiquement. Ainsi, les matériaux métalliques (ou plus généralement les matériaux conducteurs électriques) sont opaques aux micro-ondes. A l'inverse, les matériaux possédant une faible conductivité électrique sont appelés matériaux diélectriques. La facilité avec laquelle un matériau diélectrique peut être chauffé est définie notamment par la puissance dissipée dans le matériau qui est proportionnelle aux facteurs de pertes diélectriques. Plus le facteur de pertes diélectriques est élevé, plus le matériau absorbe l'énergie et s'échauffe. Si le facteur de pertes est faible, le matériau est transparent aux micro-ondes. On distinguera alors les matériaux absorbants, opaques et transparents aux micro-ondes.

La notion de profondeur de pénétration (D_p) est importante pour comprendre la répartition de l'énergie sur le matériau (Savary (2011)). Le tableau 1.5 présente les valeurs de D_p à température ambiante et à 2,45GHz pour quelques matériaux. Il apparaît fréquemment un gradient thermique inverse à celui observé dans un four conventionnel radiatif. Si la profondeur de pénétration est en accord avec les dimensions de l'échantillon, le matériau est chauffé à coeur et d'importants échanges thermiques ont lieu avec sa surface libre et la refroidissent (figure 1.32). Il est important de noter que le conditionnement du matériau à chauffer à son importance : il reste possible de chauffer un matériau possédant une faible D_p s'il est pulvérulent et que la taille des grains est équivalente à la profondeur de pénétration.

Dans le cas de matériaux transparents aux micro-ondes (comme l'alumine), le chauffage direct par interaction rayonnement/matière n'est pas envisageable. Néanmoins, il est possible d'ajouter au contact de l'échantillon un matériau absorbant qui sera appelé susceptible. Ce dernier transmet alors de manière radiative son énergie thermique comme dans un four conventionnel. L'échantillon peut alors devenir absorbant avec l'augmentation de la température et l'on parle alors de chauffage hybride, soit le matériau demeure transparent et le chauffage reste purement indirect (figure 1.33) (Savary (2011)).

Applications du chauffage par micro-ondes aux matériaux. Le rendement énergétique important du chauffage par micro-ondes en faisant un procédé économique, de nombreuses études ont été menées à partir des années 70 sur ses potentialités (Savary (2011)). Concernant l'alumine

Tableau 1.5: Valeurs de la profondeur de pénétration d'un champ électrique alternatif de fréquence 2,45GHz à température ambiante pur différents matériaux (Savary (2011)).

Matériaux	D_p (cm)
Eau	1,4
Pomme de terre	0,9
Caoutchouc	15 à 350
Porcelaine	56
Téflon	9200
Quartz	16000

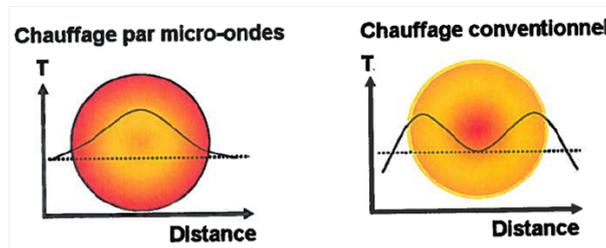


Figure 1.32: Représentation schématique des profils de température fréquemment rencontrés en chauffage par micro-ondes et en chauffage conventionnel (Savary (2011)).

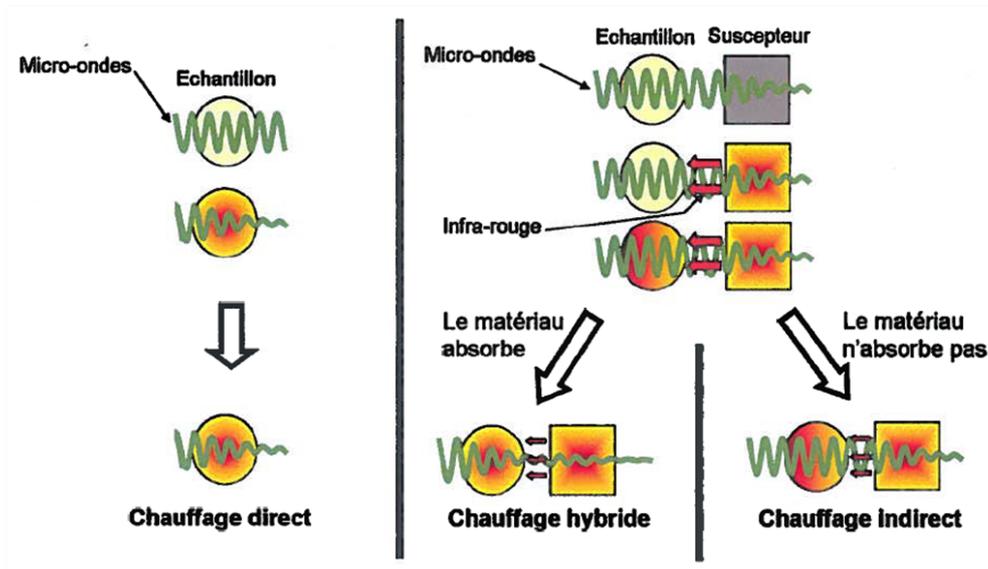


Figure 1.33: Schéma représentant les différents modes de chauffage (Savary (2011)).

et la zircone, Janney (1988) ainsi que Bertaud et Badot (1976) ont cherché à remplacer le frittage conventionnel par un frittage par micro-ondes de manière à diminuer le coût énergétique induit par de hautes températures de frittage. De plus, le temps de frittage très court obtenu grâce à ce procédé permet d'atteindre des densités plus importantes que celles obtenues par frittage conventionnel en limitant la coalescence des grains (Chen *et al.* (1996)) et la synthèse de céramiques transparentes (Agrawal (2010)).

La technique micro-ondes de par son chauffage sélectif (dépendant de l'absorption des différents éléments aux micro-ondes) et son chauffage rapide peut s'avérer intéressante pour la densification et l'élaboration de pièces dites complexes comme des core-shells, des couches séquencées, des matériaux à gradient de composition. Nous nous intéresserons ici aux applications d'assemblage de divers matériaux (Siores et Dorego (1995)). On peut envisager d'utiliser un matériau fortement absorbant pour unir deux pièces plus transparentes aux micro-ondes. Aravindan et Krishnamurthy (1999) ont réalisé la jonction de céramiques composites en utilisant ce concept de chauffage préférentiel. Il en est de même pour Agrawal *et al.* (2006) pour des aciers, Wise et Froment (2001) pour les thermoplastiques et Srinath *et al.* (2011) pour le cuivre.

Van der Eijk *et al.* (2008) ont réalisé le brasage de pièces d'alliages NiTi avec AgCu-Ti par micro-ondes, limitant ainsi l'épaisseur de réaction grâce à un chauffage rapide (figure 1.34.a). Chiu *et al.* (2005) ont réalisé l'assemblage de NiTi avec de l'acier au moyen d'un joint d'une composition différente composé de cuivre, d'argent, de zinc et de cadmium. Le dispositif du montage est présenté en figure 1.34.b. Le joint présente une morphologie très satisfaisante (figure 1.34.c), exempt de fissures, et une inter-diffusion entre le joint et les substrats conduit à une bonne adhérence. La contrainte à rupture en cisaillement est très bonne (150MPa). Aravindan et Krishnamurthy (1999) ont, eux, réalisé un assemblage de céramiques alumine/zircone à l'aide d'un verre oxyde. Les éprouvettes réalisées (figure 1.34.d) ont été testées par flexion 3-points mais présentent de très faibles résistances mécaniques (28MPa). Les auteurs attribuent ce résultat à la mauvaise qualité de la zone interfaciale entre le joint et le substrat (formation d'une phase fragilisante).

1.2.5.2 Chauffage par LASER

Pour palier les problèmes précédemment décrits, les techniques fondées sur l'utilisation d'un faisceau LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) semblent être des techniques de choix. Le procédé paraît avantageux car permet un chauffage local intense au niveau de l'interface entre les matériaux à joindre, un chauffage rapide (quelques minutes) et sans contact. Un exemple est donné en figures 1.35.a et 1.35.b (Lippmann *et al.* (2004)). Les deux pièces à souder sont maintenues ensemble sur un support pouvant être mis en rotation. Le faisceau LASER est alors défocalisé pour atteindre 3 mm de diamètre au niveau de la zone à joindre. La température en surface est mesurée localement à l'aide d'un pyromètre. La température augmente alors en une minute à 1500°C et est maintenue pendant 30 secondes.

Différents matériaux de joint ont été utilisés, tels que des alliages à base de cuivre, d'argent, de titane, de nickel, de tungstène, d'indium, de platine, de palladium, de cobalt, de mélanges d'oxydes ($Y_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$, $MgO-SiO_2-Al_2O_3$, $CaO-MnO-SiO_2$, $CaO-SiO_2-BaO$, et Y-Si-Al-O-N). Le matériau présentant les meilleures propriétés mécaniques parmi l'ensemble de ces matériaux est le système $Y_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ (Knorr *et al.* (2008)).

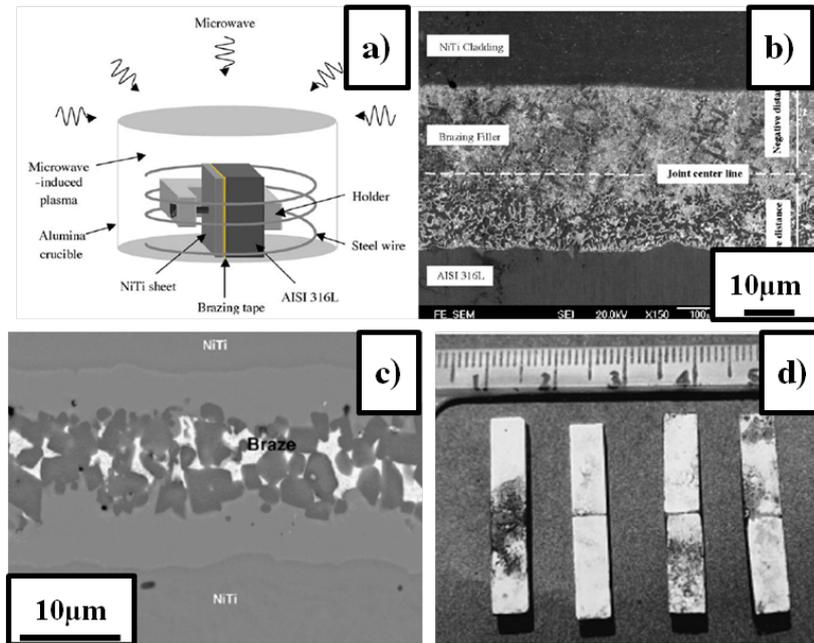


Figure 1.34: Schéma de principe de l'expérience réalisée par Van der Eijk *et al.* (2008) (a) et présentation du joint (b). Présentation de l'assemblage d'alliages NiTi (Chiu *et al.* (2005)) (c). Clichés photographiques des assemblages obtenus par Aravindan et Krishnamurthy (1999) (d).

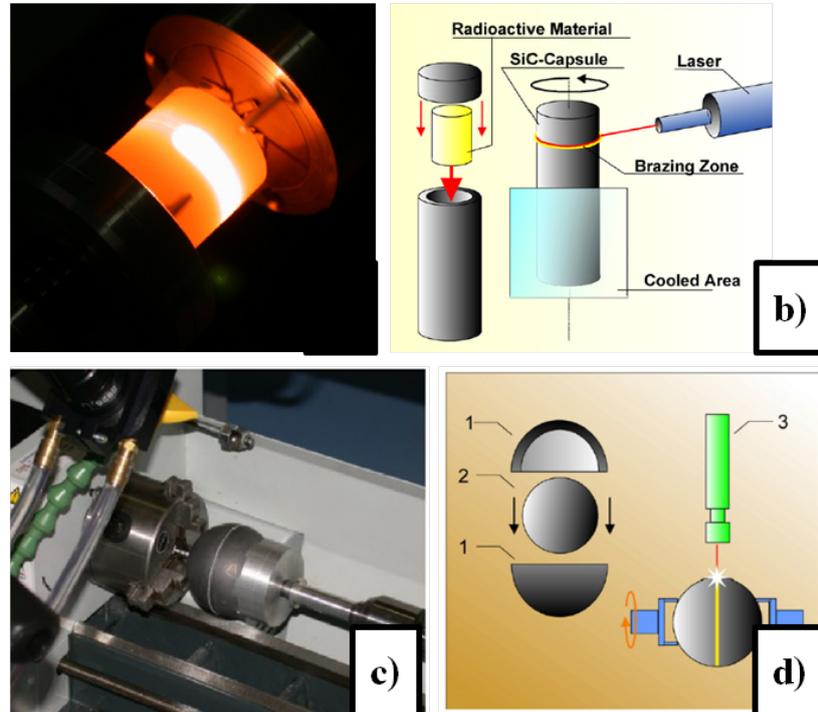


Figure 1.35: Clichés des expériences réalisées par Lippmann *et al.* (2004) (a) et (b). Clichés des expériences réalisées par Knorr *et al.* (2008) (c) et (d).

La qualité de l'assemblage dépend du matériau utilisé, mais également du type de LASER. Deux LASER différents ont été testés. Un LASER Nd : YAG de 1000 W, émettant à une longueur d'onde de $1,06\mu\text{m}$, et un LASER CO₂ de 700 W avec une émission à $10,6\mu\text{m}$. Les figures 1.35.c et 1.35.d présentent le montage utilisé. Les études réalisées ont mis en évidence une absorption du SiC de 89% des radiations pour le LASER Nd : YAG et de 59% du LASER CO₂. D'autre part, il est nécessaire de prendre en compte l'absorption par le matériau de joint. Dans l'étude faite avec le mélange ternaire Y₂O₃-SiO₂-Al₂O₃, ce matériau absorberait 15% de l'énergie du LASER Nd : YAG et 80% de l'énergie du LASER CO₂. Plus le pourcentage de l'énergie absorbée par le SiC est grand, plus le matériau s'échauffe. Inversement, plus le matériau utilisé pour réaliser le joint absorbera l'émission du LASER, plus celui-ci s'échauffera. Ainsi, le LASER le plus performant, pour l'assemblage de plaques de SiC, avec le système ternaire cité, semble être le LASER CO₂ (Lippmann *et al.* (2004)). La résistance mécanique de l'ensemble est d'environ 70% de celle du SiC. Un test de résistance aux chocs thermique a été mené et met en évidence une rupture au sein du SiC et non à la jointure. Le SiC monolithique rompt alors avant le joint.

L'étude de l'absorption des différents matériaux pouvant être employés pour l'assemblage avec les deux LASER est donc nécessaire, tout comme la caractérisation de l'absorption du composite SiC/SiC afin de déterminer le meilleur LASER. Par ailleurs, Knorr *et al.* (2008) ont montré que le SiC présente une absorption similaire à celle obtenue avec le LASER Nd : YAG (89% à $1,06\mu\text{m}$), pour des longueurs d'ondes de 808 nm et 940 nm. Ces longueurs d'ondes peuvent être obtenues par le biais de diodes LASER. Ainsi, il semble donc intéressant d'utiliser de tels systèmes car peuvent être combinés à des fibres optiques permettant de mieux focaliser le faisceau à l'endroit où nous le souhaitons.

1.2.6 Tenue mécanique et types d'essais

L'essai mécanique caractérisant la résistance d'un assemblage doit être représentatif des contraintes mécaniques et environnementales mises en jeu en cours de fonctionnement. La difficulté réside donc dans le choix d'un essai approprié et pertinent. De nombreuses études ont été réalisées sur la caractérisation mécanique de céramiques brasées ou assemblées en phase solide comme en témoigne les études présentées dans les parties précédentes. Le plus souvent, les essais renseignent sur la contrainte à rupture moyenne obtenue en fonction de différents paramètres comme l'épaisseur du joint, la température d'essai, le type et la nature de la brasure ou la géométrie de l'assemblage. Ce paragraphe a pour but de décrire les essais les plus courants pour caractériser la résistance des assemblages.

1.2.6.1 Influence de l'épaisseur de joint sur la tenue des assemblages

Colombo *et al.* (2000) ont étudié l'influence de l'épaisseur d'un joint SiC nommé SR350 (polymère pré-céramique méthylhydroxysiloxane) sur la résistance mécanique d'un assemblage. Les auteurs rapportent une diminution de la résistance en flexion quand l'épaisseur du joint passe de 2,5 à 6,5 μm . Une baisse des propriétés mécaniques en cisaillement est également observée quand l'épaisseur du joint augmente de 10 à 100 μm (figure 1.36). Cette étude montre que les contraintes à rupture les plus élevées sont observées pour des joints de faibles épaisseurs. En effet, la probabilité de rupture sera la plus faible pour des joints présentant la plus faible densité de défauts (pores, fissures, dislocations, discontinuités, défauts d'adhérence...).

1.2.6.2 Présentations d'essais mécaniques pour caractériser les joints

Essai de compression. Dans la pratique, on rencontre un grand nombre d'exemples d'assemblages où le joint est sollicité en compression. Il s'agit d'une géométrie particulièrement favorable dans le cas de joints souples plus ou moins épais qui, sous réserve d'une adhérence suffisante, assurent l'étanchéité. Mais cette géométrie est très rarement modélisée ou testée parce qu'elle ne se prête pas à des développements théoriques et car elle est difficile à analyser en raison de la faible amplitude de déformation des joints (Nguyen (2011)).

Essai de traction simple. L'essai de traction simple (figure 1.37) est l'essai de référence pour caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau. Dans le cas de matériaux fragiles, les échantillons nécessaires à ce type d'essai ont l'inconvénient d'être très délicat à usiner et à mettre en oeuvre. Tout défaut de géométrie ou d'alignement entraîne rapidement un déséquilibre du champ de contraintes. Un contrôle contraignant de l'alignement et de la fixation des éprouvettes est nécessaire afin d'éviter toute flexion ou torsion parasite pouvant perturber et fausser la rupture. Puyo-Pain (2004) a réalisé des essais de traction hors axe sur des assemblages SiC_f/SiC avec une brasure BraSiC[®] pour évaluer les constantes élastiques (module de Young et coefficient de Poisson) à partir de la déformation de l'ensemble (Puyo-Pain (2004)).

Essai de flexion 4-points bout à bout. Ce type d'essai (figure 1.38), normalisé (ASTM C 1469 ou NF834), est souvent employé pour étudier les propriétés des assemblages. La réalisation des éprouvettes est, a priori, simple à mettre en oeuvre et le montage d'essai n'est pas trop complexe. L'influence des défauts géométriques ou d'alignement peut être réduite par une construction adaptée du montage. Bien que simple dans sa configuration, l'analyse théorique n'est cependant pas aisée en raison de la complexité du champ de contraintes créé autour du joint. Néanmoins, cet

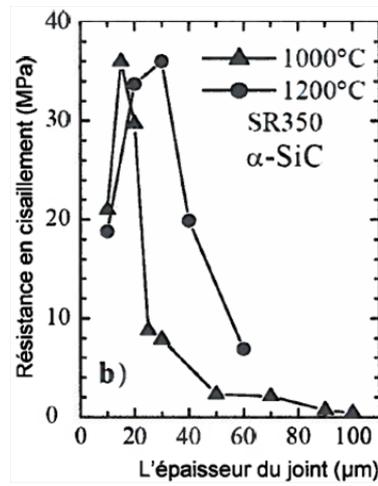


Figure 1.36: Evolution de la résistance en cisaillement en fonction de l'épaisseur du joint pour un joint SiC obtenu à partir d'un polymère pré-céramique (composition SR350) (Colombo *et al.* (2000)).

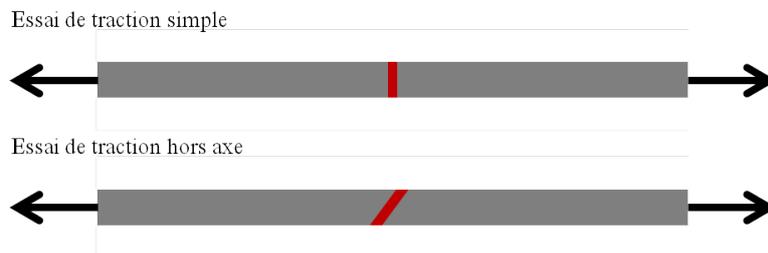


Figure 1.37: Schéma des éprouvettes dans le cas de sollicitations mécaniques en traction.

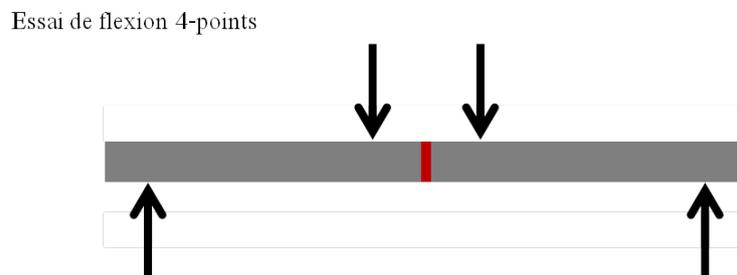


Figure 1.38: Schéma des éprouvettes dans le cas de sollicitations mécaniques en flexion 4-points bout à bout.

essai permet d'obtenir des résultats comparatifs de différents matériaux. Les brasures de la famille BraSiC[®] a été étudié avec ce test (Moret *et al.* (1998))(Puyo-Pain (2004)).

Essai de cisaillement. Parmi toutes les caractérisations mécaniques des assemblages, la résistance en cisaillement, est la plus référencée dans la littérature (Casalegno *et al.* (2009)). Cependant, si l'on étudie attentivement la contrainte le long du joint, les essais de cisaillement ne sollicitent pas, en réalité, l'échantillon en cisaillement pur. Le seul cas où cette contrainte est purement de cisaillement est l'essai de torsion (figure 1.39).

L'essai de flexion asymétrique 4-points (ASTM C 1469) est une des configurations les plus utilisées pour caractériser la propriété en cisaillement. Cette méthode simple donne une bonne estimation de la résistance à une sollicitation même si un champ de cisaillement parfait n'est pas obtenu dans le joint (Ferraris *et al.* (1998)), (Riccardi *et al.* (2002a)), (Salvo *et al.* (1997)).

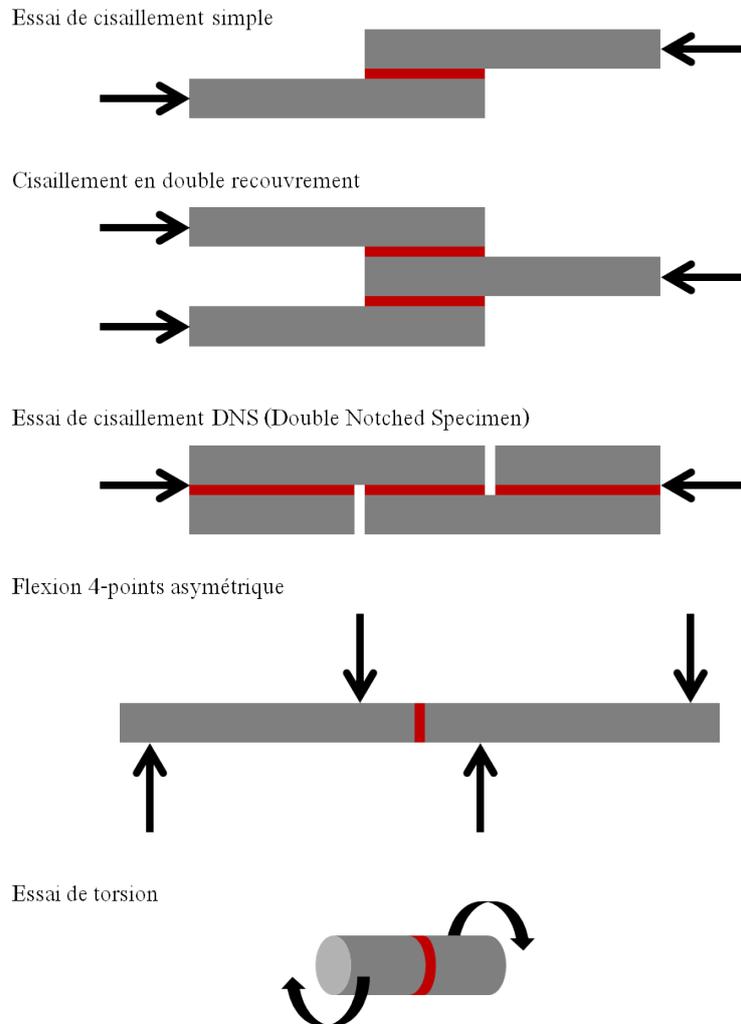


Figure 1.39: Schéma des éprouvettes dans le cas de sollicitations mécaniques en cisaillement.

1.3 Paramètres importants pour la réalisation d'un joint

Les propriétés d'usage d'un ensemble revêtement/substrat dépendent des caractéristiques intrinsèques des différentes zones qui le constituent et notamment de l'interface entre ces deux éléments. En effet, cette interface est souvent ressentie comme un point faible dans cette chaîne. Elle conditionne la tenue mécanique du système. La qualité de cette interface se caractérise par plusieurs paramètres tels que l'adhérence, le mouillage, les contraintes résiduelles induites par la discontinuité des pièces et la réactivité chimique du joint sur son substrat. Nous détaillons ici quelques uns de ces points, l'étude de la réactivité chimique du joint faisant l'objet d'une étude plus approfondie dans la suite de ce mémoire.

1.3.1 L'adhésion et l'adhérence

1.3.1.1 Notion d'adhérence

La fonctionnalité recherchée dans un assemblage substrat/joint ne peut être assurée que si, sous une sollicitation mécanique externe (et bien évidemment sous l'effet de contraintes résiduelles), le joint reste adhérent aux pièces à assembler. L'adhérence dépend de l'ensemble des phénomènes et mécanismes qui maintiennent liés les composants macroscopiques et régissent la résistance à la rupture d'une interface (Etcheverry (2006)).

1.3.1.2 Adhésion pratique ou adhérence

La notion d'adhérence est issue de la nécessité pratique de caractériser la résistance à la rupture d'une interface AB. Pour cela les deux corps sont séparés mécaniquement à l'aide d'une charge F et la valeur F_R de cette charge provoquant la séparation de A et B est mesurée. La caractérisation des forces d'adhésion par ce chargement critique F_R ou, ce qui est plus courant, par une contrainte moyenne de rupture σ_R , présente en pratique plusieurs difficultés :

- la rupture peut être cohésive et se produire à l'intérieur de l'un des deux corps (figure 1.40.a),
- la rupture peut être adhésive mais accompagnée d'une déformation irréversible de l'un ou des deux corps (figure 1.40.b),
- enfin, en cas d'interdiffusion des éléments de A et B non accompagnée de la formation d'un composé défini, on se retrouve avec un matériau homogène possédant un gradient de concentration et à la rupture cohésive d'une interface (figure 1.40.c).

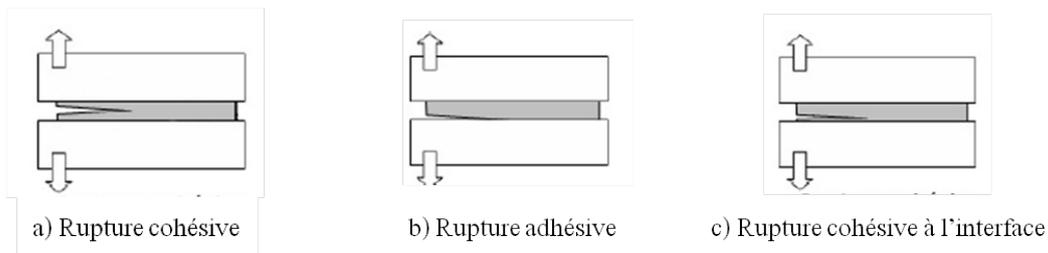


Figure 1.40: Représentation des différents types de rupture dans un assemblage entre joint et substrat.

La mesure précise de l'adhérence n'est pas chose aisée. Néanmoins, il existe un grand nombre de méthodes permettant de caractériser la tenue d'un dépôt sur son substrat. Ainsi, on dénombre près de 300 essais d'adhérence différents qui peuvent être qualitatifs ou quantitatifs, plus ou moins sophistiqués et destructifs. On peut citer notamment le microrayage, le pelage, l'indentation interfaciale ou la microtraction. Dans le cadre de ce travail, on se limitera à une étude visuelle de l'adhésion par microscopie à balayage permettant d'obtenir une appréciation purement qualitative de l'adhésion du joint sur le substrat.

1.3.2 Le mouillage

1.3.2.1 Equations fondamentales du mouillage

Cas d'une surface solide idéale. Le comportement d'une goutte de liquide (L) déposée sur un substrat solide (S) en présence d'une phase vapeur (V) va dépendre de son aptitude à mouiller ce substrat. Cette aptitude est caractérisée par l'angle de mouillage θ formé à la ligne triple de ce système Liquide-Solide-Vapeur. On distingue deux comportements d'un liquide sur un solide :

- Un mouillage parfait caractérisé par un angle de contact nul conduisant à la formation d'un film liquide recouvrant le solide (figure 1.41.a). Ce cas est exceptionnel pour des systèmes de type métal liquide sur des solides métalliques ou céramiques (Eustathopoulos *et al.* (1999)).
- Un mouillage partiel caractérisé par un angle de contact compris entre 0 et 180°. Le liquide tend à prendre la forme d'une calotte sphérique de façon à minimiser son énergie de surface. Si l'angle de contact est supérieur à 90°, le liquide est dit non-mouillant (figure 1.41.b), dans le cas contraire il est dit mouillant (figure 1.41.c).

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact formé par un liquide sur la surface d'un solide plan, horizontal, parfaitement lisse, chimiquement homogène et non réactif avec le liquide est relié aux énergies superficielles solide-vapeur σ_{SV} , liquide-vapeur σ_{LV} et interfacial solide-liquide σ_{SL} par l'équation de Young-Dupré(1805) (figure 1.42) (Eustathopoulos *et al.* (1999)) :

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (1.4)$$

Cas d'une surface solide réelle. Le blocage de la ligne triple lors de l'avance ou du recul du liquide est principalement dû à la présence de deux types de défaut à la surface du solide.

La *rugosité du solide* est une modification de la topologie de sa surface et se traduit par la présence d'obstacles au déplacement de la ligne triple. L'angle de contact de Young θ_Y représente l'angle de contact macroscopique qui serait obtenu pour un liquide sur une surface solide idéale, c'est-à-dire, lisse à l'échelle atomique et chimiquement homogène. En pratique, la ligne triple peut rester bloquée et immobile non seulement pour un angle de contact $\theta = \theta_Y$, mais aussi dans un intervalle fini autour de cet angle défini par des angles de contact appelés angle d'avance θ_a et angle de recul θ_r (figure 1.43). Pour un système donné, il existe un angle d'avance maximum et un angle de recul minimum qui définissent le domaine d'hystérésis : $\theta_r < \theta_Y < \theta_a$.

Le modèle de Shuttleworth et Bailey (1948) prévoit que la ligne triple reste bloquée sur les défauts de surface dès que l'angle local est égal à l'angle de Young. Cependant, l'angle apparent

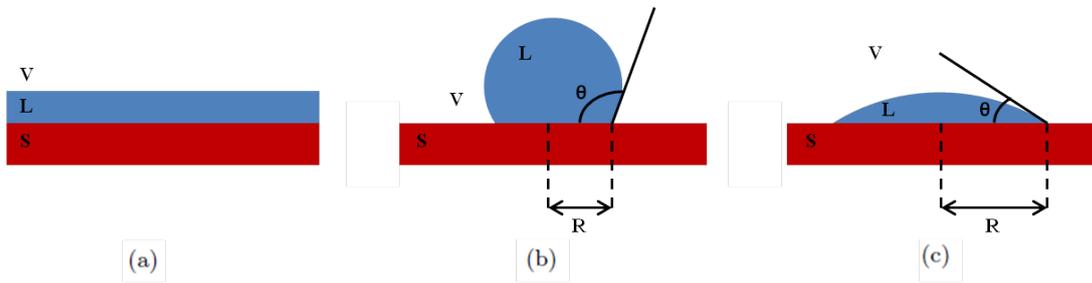


Figure 1.41: a) Mouillage parfait b) Mouillage partiel : système non mouillant ($\theta > 90^\circ$) et c) Mouillage partiel : système mouillant ($\theta < 90^\circ$).

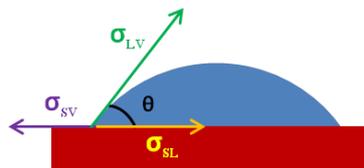


Figure 1.42: Tensions de surface du système et définition de l'angle de mouillage.

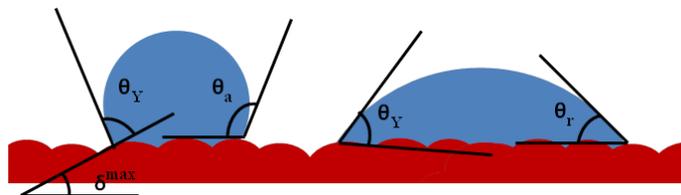


Figure 1.43: Représentation schématique de l'effet de la rugosité sur l'angle de contact apparent dans le modèle de Shuttleworth et Bailey (1948).

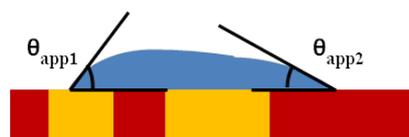


Figure 1.44: Représentation schématique de l'effet de l'hétérogénéité de composition du substrat (McHale et Newton (2002)).

diffère de l'angle de Young puisqu'il est mesuré par rapport au plan général de la surface du solide. Dans le cas d'une rugosité bidimensionnelle, la valeur de l'angle de contact apparent est (où δ^{max} est la pente maximale des défauts par rapport à la surface du liquide) :

$$\theta = \theta_Y + \delta^{max} \quad (1.5)$$

Les *hétérogénéités chimiques ou cristallographiques* peuvent être dues à des variations de la composition chimique de la surface ou à une contamination et conduisent localement à des variations de l'énergie de surface du solide σ_{SV} et de l'énergie interfaciale solide/liquide σ_{SL} . L'équation de Cassie (McHale et Newton (2002)) est la plus souvent utilisée pour décrire l'angle de contact composite θ_C sur une surface hétérogène. L'angle de Cassie ou angle composite est défini par la relation où f_1 et f_2 sont les fractions de surface occupées respectivement par le composé 1 et le composé 2 (figure 1.44).

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_{app1} + f_2 \cos\theta_{app2} \quad (1.6)$$

1.3.2.2 Dynamique du mouillage

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit le mouillage statique en présentant les relations fondamentales reliant l'angle de contact aux énergies interfaciales mises en jeu. Il s'agit maintenant de s'intéresser au processus d'étalement qui conduit une goutte de liquide de sa forme initiale à sa forme d'équilibre.

Etalement non réactif. La force motrice de l'étalement d'une goutte posée par unité de longueur de la ligne triple est égale à $\sigma_{LV} \cdot (\cos\theta_F - \cos\theta)$, où θ_F et θ sont respectivement l'angle de contact d'équilibre et l'angle de contact instantané du système (Dezellus (2000)).

Lorsque l'étalement est limité par la viscosité, la vitesse d'étalement U , est donnée par l'expression suivante :

$$U = \frac{dR}{dt} = \frac{\sigma_{LV}}{\eta K} (\theta_F^3 - \theta^3) \quad (1.7)$$

où η est la viscosité dynamique du liquide et K est une constante proche de 10. Pour $\theta < 90^\circ$, la vitesse d'étalement est donnée par l'expression :

$$U = \frac{\sigma_{LV}}{3\eta K} \tan\theta (\cos\theta_F - \cos\theta) \quad (1.8)$$

Les métaux liquides sont des fluides à faible viscosité (η de l'ordre de quelques mPa.s), ce qui explique pourquoi le temps d'étalement de gouttelettes métalliques de dimensions millimétriques est très court (de l'ordre de 10^{-2} s), correspondant à des vitesses de plusieurs m.s⁻¹.

Etalement réactif. Il existe deux types de réactivité entre un alliage liquide et un solide :

- (a) La dissolution du substrat dans la goutte liquide (figure 1.45.a)
- (b) La formation d'un produit de réaction tridimensionnel à l'interface solide/liquide (figure 1.45.b).

(a) Dissolution du substrat dans la goutte liquide.

Si les constituants du solide ne modifient pas σ_{LV} , la principale conséquence de la dissolution du solide dans le liquide est de changer la géométrie à la ligne triple (figure 1.45.a). Dans ce cas, l'angle de contact mesuré par une expérience de goutte posée est un angle apparent, parce qu'il ne correspond plus à un angle sur une surface plane du solide. Cet effet purement géométrique n'est important que si le solide se dissout dans le liquide de façon extensive (Warren *et al.* (1998)). Ceci est rarement le cas dans les systèmes de type métal/céramique et nous n'entrerons pas dans les détails de ce type de mouillage.

(b) Formation d'un produit de réaction tridimensionnel à l'interface solide/liquide.

Considérons ici les réactions interfaciales conduisant à la formation d'une nouvelle phase tridimensionnelle, sous la forme d'une couche continue à l'interface solide/liquide. Si l'épaisseur de cette couche est négligeable devant les dimensions macroscopiques de la goutte, alors les mesures d'angle de contact ne sont pas perturbées par sa présence. Concernant la cinétique d'étalement, Landry et Eustathopoulos (1996) ont distingué deux cas, suivant le mécanisme de contrôle de la formation du produit de réaction à la ligne triple.

- (i) Réaction contrôlée par la cinétique réactionnelle à la ligne triple,
- (ii) Réaction contrôlée par la diffusion d'un soluté réactif du centre de la goutte vers le front réactionnel.

(i) Réaction contrôlée par la cinétique réactionnelle à la ligne triple

Dans le premier cas, l'approvisionnement à la ligne triple en élément réactif n'est pas limitant, c'est-à-dire la diffusion en phase liquide est rapide par rapport à la réaction à la ligne triple. Des exemples de ce type d'étalement sont les couples Al/SiC et Cu-Si/C (figure 1.46, Landry et Eustathopoulos (1996)). Dans ce dernier système, l'amélioration du mouillage est due à la formation du composé SiC à l'interface solide/liquide. L'explication de l'allure de la courbe R(t) est celle de Dezellus (2000). Elle sera explicitée plus précisément dans le Chapitre 4, sur l'exemple de TiSi₂.

La modélisation de l'étape A'C par Dezellus (2000) a conduit à définir que la cinétique d'étalement du liquide sur le substrat est limitée par la cinétique réactionnelle à la ligne triple selon l'équation suivante :

$$\cos\theta_F - \cos\theta = (\cos\theta_F - \cos\theta_0).e^{-k.t} \quad (1.9)$$

Outre l'apparition d'un régime d'étalement quasi-linéaire, ce type de mouillage réactif est caractérisé par une énergie d'activation de l'ordre de plusieurs centaines de kJ/mol (Landry et Eustathopoulos (1996) et Dezellus (2000)), et par une influence marquée de la nature du substrat.

(ii) Réaction contrôlée par la diffusion d'un soluté réactif du centre de la goutte vers le front réactionnel

Lorsque la cinétique réactionnelle à la ligne triple est assez rapide, la vitesse de croissance radiale du produit de réaction à la ligne triple et donc celle de l'étalement de la goutte est limitée par la diffusion de l'élément réactif vers la ligne triple. Du fait de l'étalement de la goutte, l'angle de contact et donc le champ de diffusion de l'espèce réactive diminuent entraînant ainsi un ralentissement de l'étalement (figure 1.47).

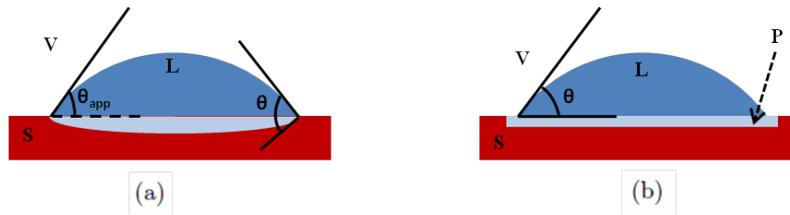


Figure 1.45: Mouillage réactif : a) mouillage dissolutif et b) formation d'une troisième phase tridimensionnelle P par réaction chimique entre le solide et le liquide.

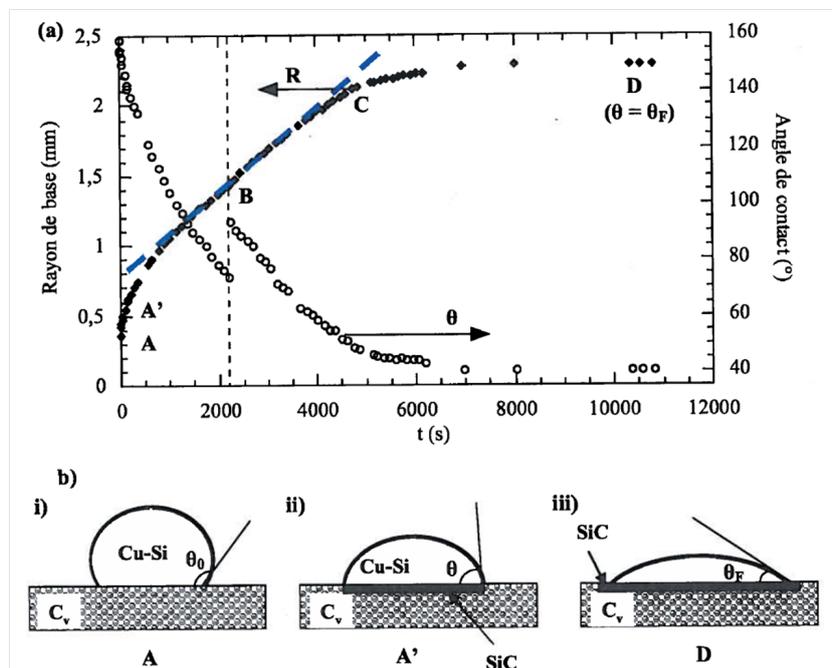


Figure 1.46: Cinétique de mouillage d'un alliage Cu-Si sur le carbone vitreux obtenue par Landry et Eustathopoulos (1996).

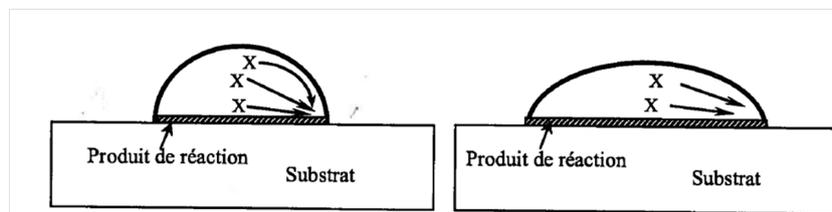


Figure 1.47: Etalement contrôlé par la diffusion de l'élément réactif X du centre de la goutte vers la ligne triple (Maillart *et al.* (2008)).

Mortensen *et al.* (1997) ont démontré que la vitesse d'étalement contrôlée par la diffusion est proportionnelle à l'angle de contact instantané θ selon la loi suivante :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2DK}{en_v} (C_0 - C_e) \cdot \theta \quad (1.10)$$

où D est le coefficient de diffusion du soluté réactif dans le liquide, K une constante ($\approx 0,04$), n_v le nombre de moles de soluté réactif par unité de volume du produit de réaction, e l'épaisseur du produit de réaction à la ligne triple, C_0 la concentration initiale en soluté et C_e la concentration représentant la limite de réactivité de l'alliage avec le substrat.

Contrairement au premier cas, l'étalement diffusionnel ne fait pas apparaître sur la courbe R(t) de partie linéaire. Par ailleurs, la vitesse d'étalement est indépendante de la nature et de la structure du substrat, ce que l'expérience confirme (Drevet *et al.* (1996)).

1.3.2.3 Mouillage et brasage

On différencie deux types de configuration pour le brasage : le brasage en configuration "sandwich" et le brasage capillaire. Dans le premier cas, l'alliage est disposé sous forme de poudre ou de ruban directement entre les pièces à assembler. Cette méthode est la plus simple, mais elle peut poser des problèmes de confinement des gaz, surtout dans les grandes pièces à braser. Ce confinement peut engendrer des porosités au centre des surfaces. Pour s'affranchir de ces difficultés, on peut s'orienter vers le brasage capillaire. Dans cette configuration, qui reste plus complexe à mettre en œuvre, la brasure est disposée sur une surface à l'extérieur du joint. Le remplissage du joint s'effectue donc par infiltration d'un bord libre du joint à l'autre.

Un bon mouillage est important pour la tenue mécanique du joint. En effet, si la brasure parvient à s'infiltrer dans les aspérités du substrat (figure 1.48), il existe un contact intime entre les deux surfaces et donc un bonne tenue.

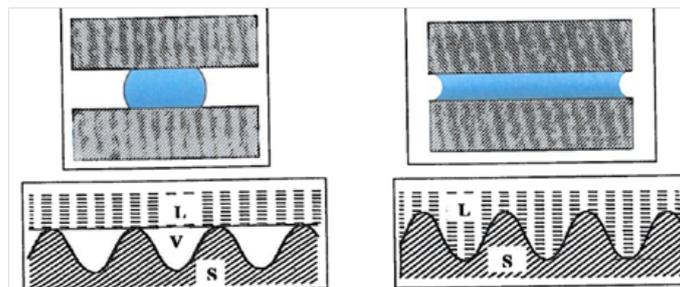


Figure 1.48: Configuration du liquide sur la surface solide, dans le cas d'un angle $\theta > 90^\circ$ (interface composite) et dans le cas $\theta < 90^\circ$ (interface intime) (Mailliart *et al.* (2008)).

1.3.3 Discontinuités joint/substrat : origine des contraintes résiduelles

L'assemblage du SiC est obtenu en général par l'apport d'un matériau entre les pièces à assembler. Cette opération conduit à la formation d'une interface joint/substrat dont les caractéristiques mécaniques sont fortement tributaires des propriétés du SiC et du matériau d'assemblage. En effet,

des contraintes thermomécaniques dues au différentiel de coefficient de dilatation entre le SiC et ce dernier peuvent apparaître au sein de l'assemblage au cours du refroidissement. Ces contraintes conduisent parfois à la formation de fissures dans le joint et/ou dans les matériaux à assembler et à la décohésion de l'assemblage dans le pire des cas. Pour limiter l'apparition de ces contraintes, des matériaux ductiles et/ou ayant un coefficient de dilatation proche du SiC sont utilisés.

1.3.3.1 Définition générale

On définit généralement les contraintes résiduelles comme étant les contraintes qui subsistent dans des pièces qui ne sont soumises à aucun effort extérieur. Ces contraintes sont en équilibre sur l'ensemble du volume que constitue un composant ou une structure mécanique. Des contraintes résiduelles existent dans pratiquement tous les matériaux solides, métalliques ou céramiques. Elles traduisent l'histoire de chaque point et de l'ensemble de la pièce au cours de son élaboration. Les processus de dépôt de revêtements ou d'assemblages engendrent des contraintes résiduelles hétérogènes dans les revêtements et à l'interface entre revêtement/joint et substrat.

- En général, les contraintes résiduelles macroscopiques dans un matériau peuvent être dues :
- à une déformation plastique non homogène sous l'action de forces extérieures,
 - aux déformations structurales de transformation de la matière lors d'un traitement thermique,
 - aux hétérogénéités d'ordre chimique ou cristallographique,
 - à des traitements superficiels mécaniques ou chimiques divers (émaillage, PVD, CVD, projection thermique),
 - aux différences de coefficients de dilatation et aux incompatibilités mécaniques des différents composants.

1.3.3.2 Contraintes résiduelles intrinsèques dans les films minces

Dans la suite de ce travail, des dépôts en couches minces sont réalisés. Les concepts présentés dans ce paragraphe, relatif aux contraintes résiduelles intrinsèques dans les couches minces, s'appliquent également à tous les systèmes multicouches possédant des discontinuités interfaciales, notamment, dans le cas d'assemblages, entre le joint et le substrat. Les contraintes résiduelles sont dues essentiellement à la somme des contraintes intrinsèques liées au mécanisme de croissance des grains mais aussi aux contraintes d'origine thermomécanique.

$$\sigma_{\text{res.}} = \sigma_{\text{int.}} + \sigma_{\text{ther.}} \quad (1.11)$$

Il est connu que l'origine des contraintes résiduelles ou internes dans un dépôt sont la résultante d'une composante thermique due à la différence de coefficient de dilatation thermique et des propriétés physiques (α, E, ν) entre le substrat et la couche, et une composante intrinsèque à la couche induite par la présence d'impuretés et/ou de défauts structuraux.

L'étude des contraintes intrinsèques au niveau des interfaces substrat/revêtement est importante puisque les sollicitations imposées aux premières couches d'atomes du revêtement affectent la croissance des couches suivantes et conditionnent la tenue mécanique du film. Les contraintes résiduelles intrinsèques ont pour origine les mécanismes de croissance des grains. La présence de défauts (fissures, pores), la migration d'atomes, la présence de lacunes ou au contraire l'insertion

d'atomes, les modifications structurales ou la présence de dislocations dans le dépôt introduisent une variation de volume local qui peuvent mettre alors le dépôt en compression.

Les contraintes intrinsèques sont relativement faibles pour des revêtements élaborés à haute température (par exemple par CVD) car la présence de défauts dans le réseau cristallin est moins importante. A contrario, les couches obtenues par des procédés basse température (par exemple par PVD) posséderont des contraintes intrinsèques plus élevées car l'élimination des défauts internes est moins aisée. Les contraintes intrinsèques des revêtements PVD sont généralement des efforts en compression qui peuvent atteindre plusieurs GPa et limitent ainsi l'élaboration de couches très épaisses.

1.3.3.3 Contraintes résiduelles extrinsèques d'origine thermomécanique

La réalisation d'un joint sur un substrat de carbure de silicium nécessite des températures de dépôt comprises entre 1400 et 1800°C (ou plus) entraînant la formation de contraintes interfaciales d'origine thermomécanique entre le substrat et le joint lors de la phase de refroidissement (prépondérantes par rapport aux contraintes résiduelles d'origine intrinsèque). En effet, le joint et le carbure de silicium n'ayant pas le même coefficient de dilatation thermique, ce refroidissement va générer des contraintes en compression et en tension du joint en raison d'une contraction de l'ensemble. Dans notre situation, le substrat de carbure de silicium possède un coefficient de dilatation thermique inférieur au joint métallique conduisant à une mise en tension du joint par le substrat. Les déformations thermiques créées dans le joint et le substrat sont :

$$\epsilon_{\text{couche}} = \alpha_{\text{couche}} \Delta \mathbf{T} \quad (1.12)$$

$$\epsilon_{\text{substrat}} = \alpha_{\text{substrat}} \Delta \mathbf{T} \quad (1.13)$$

D'après la théorie de l'élasticité et pour le cas d'une couche mince déposée sur un substrat d'épaisseur élevée tel que $e_{\text{couche}}/e_{\text{substrat}} \ll 1$, le niveau des contraintes thermiques dans un matériau isotrope est donné par l'équation suivante (Faure (2010)) :

$$\sigma_{\mathbf{c}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{e}_{\mathbf{c}}} \int_{\mathbf{T}_{\text{depot}}}^{\mathbf{T}_{\text{amb}}} \left(\frac{\mathbf{1} - \nu_{\mathbf{c}}}{\mathbf{e}_{\mathbf{c}} \mathbf{E}_{\mathbf{c}}} + \frac{\mathbf{1} - \nu_{\mathbf{s}}}{\mathbf{e}_{\mathbf{s}} \mathbf{E}_{\mathbf{s}}} \right)^{-1} (\alpha_{\mathbf{s}}(\mathbf{T}) - \alpha_{\mathbf{c}}(\mathbf{T})) \cdot d\mathbf{T} \quad (1.14)$$

En considérant que le coefficient de dilatation thermique est invariable en fonction de la température et que l'épaisseur de la couche est négligeable devant l'épaisseur du substrat, l'expression devient, après simplification, la suivante :

$$\sigma_{\mathbf{c}} = \frac{(\alpha_{\mathbf{s}} - \alpha_{\mathbf{c}}) \Delta \mathbf{T}}{\left[\frac{(\mathbf{1} - \nu_{\mathbf{c}})}{\mathbf{E}_{\mathbf{c}}} + \frac{\mathbf{e}_{\mathbf{c}}(\mathbf{1} - \nu_{\mathbf{c}})}{\mathbf{e}_{\mathbf{s}} \mathbf{E}_{\mathbf{s}}} \right]} \quad (1.15)$$

où $\sigma_{\mathbf{c}}$ est la valeur de la contrainte d'origine thermique dans la couche (Pa),
 α est le coefficient de dilatation thermique de la couche ou du substrat (K^{-1}),

E_c est le module de Young de la couche (Pa),
 e est l'épaisseur de la couche ou du substrat (m),
 ν_c est le coefficient de Poisson de la couche,
 $\Delta T = (T_{ref} - T_{depot})$ est la différence entre la température de référence et la température de dépôt (K).

1.3.3.4 Conclusions

Les contraintes résiduelles prépondérantes dans les procédés basse température (par exemple les dépôts PVD) sont principalement des contraintes liés à des défauts structuraux appelées contraintes résiduelles d'origine intrinsèque. Dans les procédés haute température (assemblage par brasage, ou procédés de dépôts CVD par exemple), les contraintes résiduelles prépondérantes sont d'origine thermomécanique. Celles-ci sont directement proportionnelles au ΔT . De plus, le niveau de ces contraintes résiduelles est très dépendant des conditions opératoires, ainsi que des propriétés du couplage joint/substrat. Lorsque le coefficient de dilatation thermique du substrat est supérieur à celui du joint, lors du refroidissement, des contraintes en compression se développent dans le joint. En revanche, si le coefficient de dilatation thermique du film est supérieur à celui du substrat, des contraintes en tension se développent dans le joint. La fissuration de cette dernière permet la relaxation des contraintes (figure 1.49).

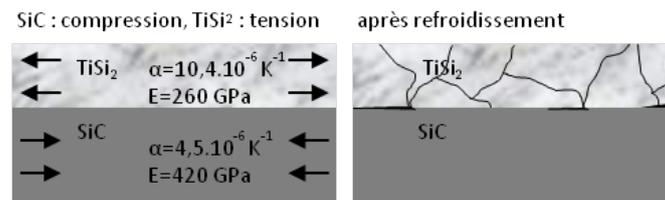


Figure 1.49: Représentation schématique de la fissuration lors du refroidissement avec l'exemple de $TiSi_2$ sur du SiC .

1.4 Synthèse du chapitre

L'utilisation de composites à matrice céramique en carbure de silicium comme matériau de gainage pour les futurs réacteurs nucléaires de 4^{ème} génération implique la maîtrise de leur assemblage. A travers ce chapitre bibliographique, de nombreuses techniques ont été répertoriées : les assemblages en phase solide (soudage-diffusion réactif, frittage de poudres), en phase liquide (brasage réactif et non réactif, les joints oxydes...) ou les assemblages homogènes en carbure de silicium (procédés NITE et ARCjoinT, polymères pré-céramiques...). Deux procédés de chauffage adaptés ont également été définis : le chauffage par micro-ondes et le chauffage par laser. Enfin, une description de paramètres importants à la réalisation et la caractérisation d'un joint a été menée : la définition de tests mécaniques, l'adhérence joint/substrat, le mouillage dans le cas d'un assemblage en phase liquide et les contraintes résiduelles dans un assemblage. La partie suivante décrit le cahier des charges et les objectifs de la thèse.

1.5 Cahier des charges et objectifs de la thèse

En début de thèse, le cahier des charges concernant les gaines combustibles correspondait à un réacteur de type RNR-G. En cours de thèse, le CEA a favorisé les recherches concernant les réacteurs de type RNR-Na, moins ambitieux en terme de température de fonctionnement, et dont le retour d'expérience est plus important (notamment grâce à Phénix et SuperPhénix). Bien que les températures envisagées dans ce réacteur soient inférieures à celles envisagées dans le cas d'un réacteur RNR-G, les spécificités du cahier des charges initial ont été maintenues dans le cadre de ce travail de thèse.

Le domaine d'étude du RNR-G concerne les bouchons supérieur et inférieur. Un schéma de la géométrie aiguille est présenté en figure 1.50. Les températures envisagées sont différentes en haut et en bas de réacteur. La circulation du gaz caloporteur (hélium à 70 bars) se fait de bas en haut : au niveau du bouchon inférieur, des températures de 400°C (en situation nominale) à 600°C (en situation incidentelle) sont attendues. Les températures en haut de réacteur sont plus sévères et se situent autour de 900°C en situation nominale. Des incursions à 1600°C (pendant quelques heures) voire 2000°C (pendant quelques secondes) sont à prévoir en cas de situations accidentelles (dépressurisation totale du réacteur ou perte du refroidissement). Le joint d'assemblage doit donc posséder une réfractairité ainsi qu'une tenue mécanique suffisantes jusqu'à des températures supérieures à 1600°C.

Les fibres utilisées pour l'élaboration du composite sont de type Tyranno SA3, soit de type Hi-Nicalon S (fibres de SiC hautement cristallines présentant très peu d'impuretés). On observe une chute des propriétés mécaniques dès 1600°C ainsi qu'une dégradation importante de ces fibres au-delà de 1800°C. La température d'assemblage ne doit donc pas dépasser cette température afin de ne pas dégrader le composite. Néanmoins, dans le cadre d'un chauffage localisé et rapide, une température d'assemblage supérieure est admissible.

Dans ce contexte, il est demandé :

- Une étanchéité de la gaine jusqu'à 1600°C,
- un maintien de l'intégrité mécanique de la structure et de sa géométrie jusqu'à 2000°C,
- une phase d'assemblage compatible avec les contraintes de nucléarisation (cellules blindées),

Les objectifs de cette étude sont donc :

- La recherche d'un matériau et d'un procédé d'assemblage répondant au cahier des charges,
- la validation d'un procédé de chauffage comme technique d'assemblage dite nucléarisable,
- la définition de tests mécaniques pour caractériser les assemblages.

Le chapitre suivant présente l'étude d'un ensemble de matériaux comme solutions potentielles pour l'assemblage de composites SiC_f/SiC.

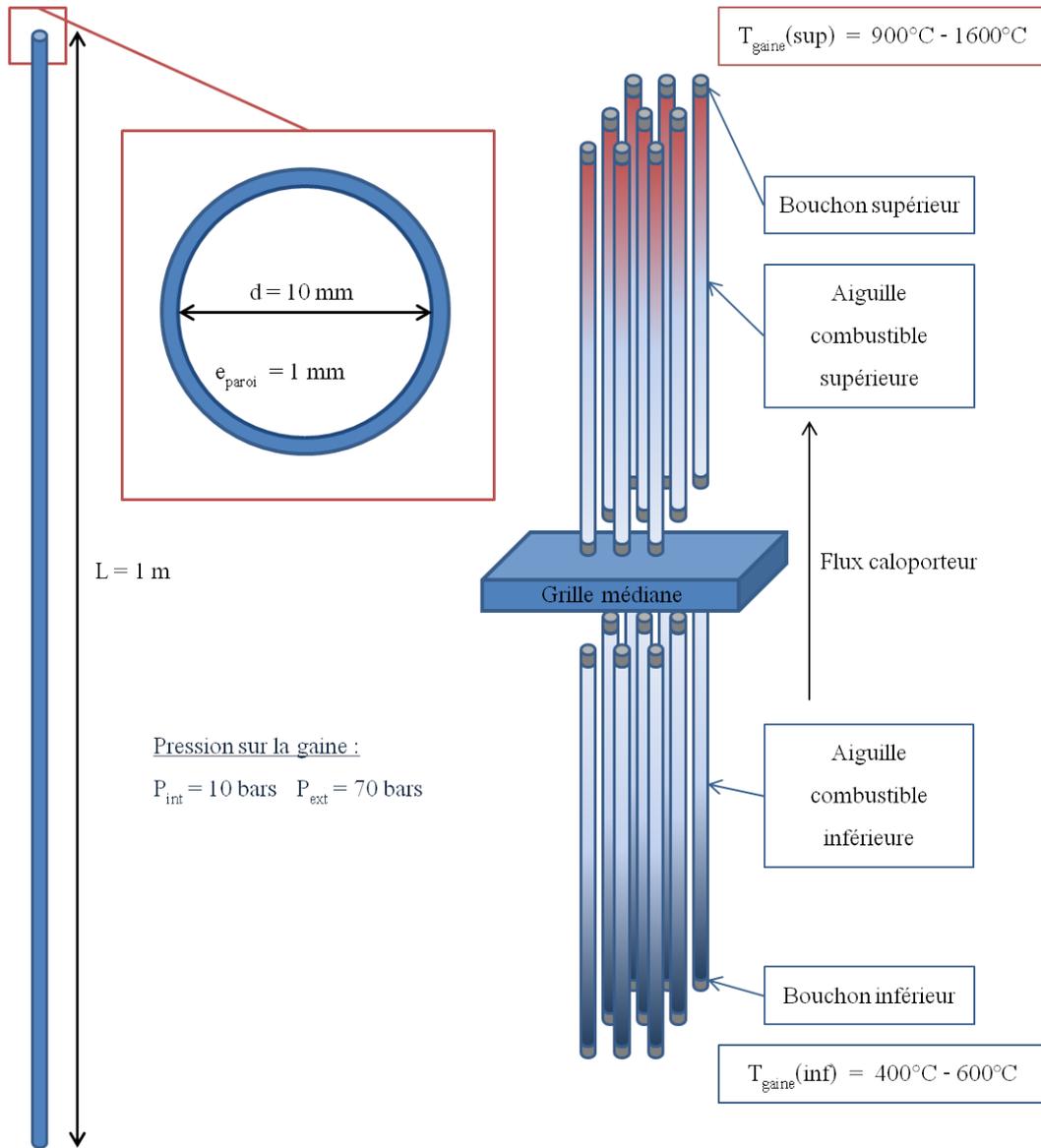


Figure 1.50: Schéma de la géométrie aiguille dans le cas d'un réacteur RNR-G et données de fonctionnement.

Chapitre 2

Sélection des solutions potentielles

La première partie de ces travaux a consisté à balayer un ensemble de solutions comme matériau d'assemblage par frittage en phase solide. Après avoir proposé une classification de matériaux dits réfractaires en fonction de la nature de leur liaison chimique, une liste de composés potentiels a été dégagée. Ces matériaux se situent dans le système ternaire M-Si-C, M étant un métal réfractaire. Un préalable expérimental ainsi que les résultats obtenus par frittage de siliciures non réactifs (MSi_2) et réactifs (M_5Si_3) sur le carbure de silicium sont présentés dans ce chapitre. L'étude met en évidence l'influence de l'ajout d'une charge de carbure de silicium sur la morphologie et, dans certains cas, sur la composition chimique du joint. Ces résultats sont confirmés par la caractérisation des propriétés thermomécaniques des matériaux sélectionnés.

Sommaire

2.1	Choix d'une gamme de matériaux	82
2.1.1	Classification des matériaux réfractaires	82
2.1.2	Compatibilité chimique et thermomécanique des métaux, carbures et siliciures métalliques sur le carbure de silicium	85
2.1.3	Démarche de travail	87
2.2	Préalable expérimental	88
2.2.1	Préparation des poudres	88
2.2.2	Préparation des assemblages	88
2.2.3	Frittage des joints et traitements thermiques	89
2.3	Etude du frittage de siliciures réactifs et non réactifs sur le SiC	93
2.3.1	Etude préliminaire sur le frittage réactif de poudres élémentaires	93
2.3.2	Frittage de siliciures non réactifs de type MSi_2 sur le SiC	102
2.3.3	Frittage par réaction de déplacement $MC+Si$	109
2.3.4	Frittage de siliciures réactifs de type M_5Si_3 sur le SiC	112
2.4	Caractérisations thermomécaniques des siliciures de type MSi_2	123
2.4.1	Préalable expérimental	123
2.4.2	Mesure du coefficient de dilatation thermique α par TMA	123
2.4.3	Mesure du module de Young E par Grindosonic	127
2.4.4	Discussion	130
2.5	Synthèse du chapitre	132

2.1 Choix d'une gamme de matériaux

2.1.1 Classification des matériaux réfractaires

2.1.1.1 Définition d'un matériau réfractaire

Un matériau réfractaire possède une bonne résistance aux effets induits par les hautes températures. Il est donc considéré qu'un matériau réfractaire est un matériau possédant un point de fusion élevé. La limite en température permettant de définir un matériau comme réfractaire a souvent varié au cours des siècles à mesure que les performances en matière de techniques de chauffage ont progressé. En 1980, le monde de la physico-chimie des hautes températures s'accorde à minima à 1800 °C, voire aujourd'hui plus de 2000 °C, température au-delà de laquelle les échanges par rayonnement deviennent prépondérants.

2.1.1.2 Matériaux réfractaires et liaison chimique

Dans le but de réaliser des revêtements de protection pour outils de coupe, Holleck (1986) a établi une classification de matériaux inorganiques réfractaires en fonction de la nature de leur liaison chimique. Cette classification a été élargie en incorporant certains siliciures. La position des matériaux sur la figure 2.1 rend compte de la nature de leur liaison chimique et donc de leurs propriétés attendues.

Cette classification regroupe les matériaux en trois catégories :

- les matériaux à **caractère métallique** de type borures, carbures, nitrures et siliciures de métaux de transition,
- les matériaux à **caractère ionique** de type oxydes d'aluminium, de zirconium, de titane...,
- les matériaux à **caractère covalent** de type carbure et nitrure de silicium, d'aluminium ou de bore, ainsi que le diamant.

Les matériaux à caractère métallique possèdent en général une bonne ténacité et une bonne adhérence sur les céramiques du fait de la création éventuelle de liaisons chimiques à l'interface. Les matériaux à caractère ionique présentent une bonne inertie chimique et enfin, les matériaux à caractère covalent montrent une dureté très élevée. Les propriétés de ces matériaux réfractaires sont données dans le tableau 2.1, tout en sachant que celles-ci sont néanmoins très dépendantes de la technique d'élaboration utilisée.

Les conclusions que l'on peut tirer de ce tableau sont les suivantes :

- Tous ces matériaux présentent un point de fusion élevé. Les siliciures métalliques sont les moins réfractaires devant les nitrures, borures ou carbures de ces mêmes métaux.
- Les matériaux à liaison covalente présentent une faible résistance à la fissuration étant donné que la fragilité est liée à la dureté du matériau.
- Le module de Young des matériaux à liaison ionique est le plus faible.
- Le coefficient de dilatation thermique linéaire (CDT) augmente, en général, des matériaux à liaison covalente vers les matériaux à liaison métallique, en passant par les matériaux à liaison ionique.

A la lecture de ces conclusions, les **matériaux à caractère métallique** sont ceux qui correspondent a priori le mieux à l'application visée puisque, d'une part, une bonne adhérence sur le

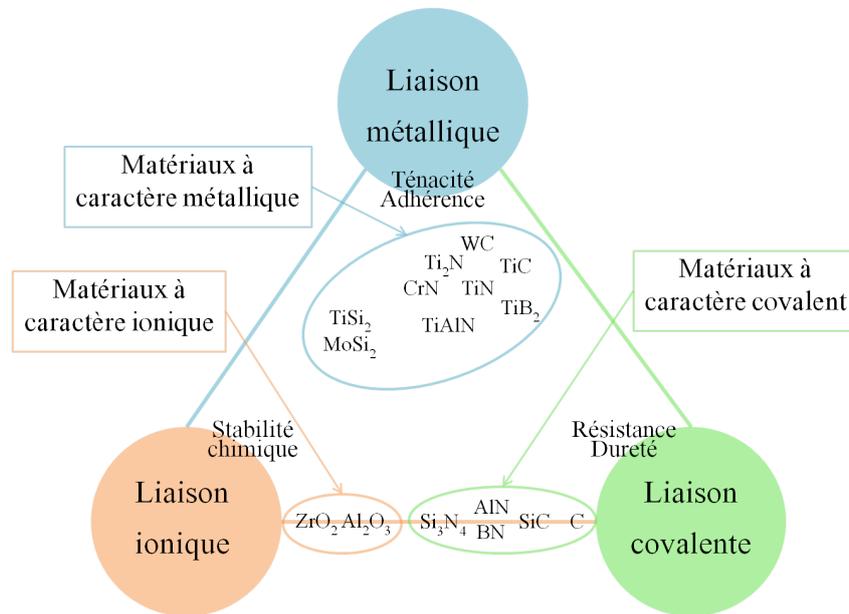


Figure 2.1: Classement des matériaux en fonction de la nature de leurs liaisons chimiques.

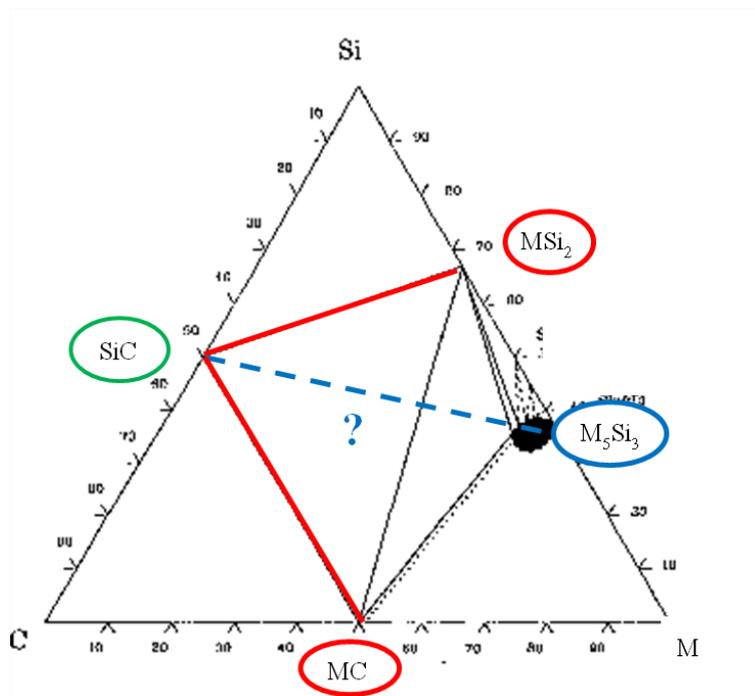


Figure 2.2: Réactivité classique attendue dans un système ternaire de type M-Si-C (M=métal) (diagrams (2010)).

Tableau 2.1: Propriétés thermomécaniques de quelques matériaux réfractaires (Pierson).

Matériaux	Température de fusion (°C)	Densité	CDT linéaire (10^{-6}K^{-1})	Module de Young (GPa)	Dureté Vickers (HV)	Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Métalliques						
Cr ₃ C ₂	1810	6,68	7,9	344-400	1000-1800	21,5
CrB ₂	2170	5,22	10,5	400	2050	20,5
CrSi ₂	1490	5,02	13			
TiC	3067	4,91	7,4	410-510	2800-3500	21,0
TiN	2950	5,40	9,3	251	1800-2100	19,2
TiB ₂	3225	4,52	6,6	480-563	1500-4500	24,3
TiSi ₂	1540	4,15	10,4	260		
Ti ₅ Si ₃	2120	4,32	11			
HfC	3928	12,67	6,6	350-510	2610	20,0
HfN	3387	13,80	6,9	380	1630	21,7
HfB ₂	3250	11,20	5,3	559	2900	126
HfSi ₂	1543	7,97				
ZrC	3420	6,59	7,4	350-440	2590	21,0
ZrN	2980	7,32	7,2	510		20,5
ZrB ₂	3245	6,09	6,6	540	2250	24,3
ZrSi ₂	1680	4,88	8,6	260		
Zr ₅ Si ₃	2210					
NbC	3600	7,79	6,6	338-580	1960	14,2
NbN	2400	7,30	10,1	493	1330	3,8
NbB ₂	3050	7,21	8,0	630	2320	16,7
NbSi ₂	1930	5,70	8,4	360		
Nb ₅ Si ₃	2480	7,15	7,3			
ReSi ₂	1940	9,34	6,6			
Mo ₂ C	2520	9,06	5,1	535	1550-2450	21,5
MoSi ₂	2050	6,26	8,2	400		
Mo ₅ Si ₃	2200		5,2	410		
WC	2785	15,80	a :5,2 b :7,3	620-720	2200	63,0
WSi ₂	2165	9,3	7,9			
W ₅ Si ₃	2320					
TaC	3950	14,50	7,2	285-560	1670	38,9
TaN	3093	14,30	3,2	650	1100-1500	8,78
TaB ₂	3200	12,60	8,2	248	2260	10,9
TaSi ₂	2200	9,2	8,8	360		
Ta ₅ Si ₃	2500		8			
Covalents						
Si ₃ N ₄	1900	2,8-3,2	3,18	260-330	1600-1800	25-36
AlN	2200	3,16	2,7	315	1200	320
SiC-β	2545 (décomp.)	3,8	4,5	430-475	2450-2820	43-145
B ₄ C	2450	2,52	4,3	290-450	4800	20-35
BN	3000(sub) 3850	3,48	4,9	650	3000-4300	300-600
C(diamant)	(graphitisation vers 1000°C)	1	3,51	910-1250	10000	600-2100
Ioniques						
TiO ₂	1867	9,0	4,25	205	1100	
Al ₂ O ₃	2047	3,98	8,4	400	2100	
ZrO ₂	2677	7,6-11	5,76	190	1200	
MgO	2827	13	3,77	320	750	
HfO ₂	2900	6,5	10,2		1200	

substrat céramique est recherchée et, d'autre part, une bonne tenue à la fissuration est nécessaire.

2.1.2 Compatibilité chimique et thermomécanique des métaux, carbures et siliciures métalliques sur le carbure de silicium

Les borures et nitrures sont écartés de notre sélection en raison d'un mauvais comportement sous irradiation. En effet, le bore est un poison neutronique et conduit à des dégagements gazeux indésirables dans le réacteur. Quant à l'azote, il se transforme en carbone 14 dont la présence est à limiter dans le réacteur en raison de son rôle de modérateur neutronique.

2.1.2.1 Compatibilité chimique

Parmi les matériaux susceptibles de répondre à l'application visée, on trouve les métaux réfractaires tels que le molybdène, le niobium, le tantale, le rhénium ou le tungstène dont les températures de fusion sont supérieures à 2000°C. Le titane et le zirconium, réfractaires au sens large, sont également des éléments d'intérêt ayant déjà fait l'objet d'études comme matériaux d'assemblage (cf. Chapitre 1). Ces métaux sont cependant très réactifs vis-à-vis du carbure de silicium et conduisent à une interface épaisse et fragilisante (cf. Chapitre 1, paragraphe 1.2.2.1). Ils ne peuvent donc pas être utilisés tels quels.

L'étude des diagrammes ternaires de type métal-Si-C montre une stabilité de certains siliciures ou carbures métalliques vis-à-vis du carbure de silicium. La section isotherme classique d'un système métal-Si-C est présentée en figure 2.2. La présence d'une conode entre MSi_2 et MC indique l'absence de réactivité chimique de ceux-ci sur le carbure de silicium. Une stabilité chimique en température est attendue, accompagnée d'une mauvaise adhésion due à une faible liaison interfaciale. Cette adhésion peut éventuellement être promue par l'ajout d'éléments réactifs qui serviront d'ancrage chimique au joint.

A l'inverse, M_5Si_3 ne présente pas de conode avec le carbure de silicium. Une bonne adhésion peut être attendue via la création d'une zone interfaciale de réaction. Cette zone sera composée de siliciures et de carbures métalliques stables thermodynamiquement avec le carbure de silicium. L'obtention d'un chemin de diffusion découle alors de ces observations. La réactivité de ce siliciure est à contrôler par l'ajout d'éléments inhibiteurs de manière à ne pas former une interface trop fragilisante par la création de pores et de fissures ou de nouveaux composés possédant des propriétés thermomécaniques différentes.

Ces considérations permettent de définir la compatibilité chimique attendue entre le joint et le substrat. Cependant la fragilisation d'un joint ne vient pas uniquement de l'absence d'adhérence ou de la création de zones interfaciales épaisses. La compatibilité thermomécanique est également primordiale dans le sens où les différences de coefficient de dilatation et de module de Young entre le joint et le substrat peuvent conduire à des fissures, des décohésions et finalement à la rupture de l'assemblage.

2.1.2.2 Compatibilité thermomécanique

Carbures et siliciures métalliques sont des matériaux envisageables dans la mesure où ils possèdent des caractéristiques thermomécaniques plus ou moins comparables à celles du carbure

de silicium. Le carbure de silicium possède un coefficient de dilatation thermique α (CDT) de $4,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et un module de Young E de 400GPa. La mise en contact intime de deux matériaux possédant des coefficients de dilatation thermique différents conduira à une mise sous contraintes des pièces en température. Le niveau de contraintes sera d'autant plus grand que la différence de CDT sera grande. Le module de Young traduit, quant à lui, la rigidité du matériau. Plus la différence de module de Young entre le joint et le substrat sera faible, plus les discontinuités mécaniques seront atténuées.

On définit ainsi une gamme de valeurs pour le module de Young et le coefficient de dilatation thermique du futur joint :

$$200\text{GPa} < E_{\text{joint}} < 400\text{GPa} \quad (2.1)$$

$$2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} < \alpha_{\text{joint}} < 8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} \quad (2.2)$$

2.1.2.3 Niveau de température

Le cahier des charges spécifié par le Commissariat à l'Energie Atomique pour cette application définit une température d'utilisation de l'assemblage de 1000°C en situation nominale et de 1600°C en situation accidentelle (cf. Chapitre 1, partie 1.4.1). La température de fusion des joints est donc attendue pour être supérieure à 1600°C. Bien que le carbure de silicium possède une température de décomposition supérieure à 2000°C, une chute des propriétés mécaniques est observée dès 1600°C dans le cas de fibres de SiC pur microcristallisé (TSA3, HNS) qui se retrouvent dans le composite SiC_f/SiC de gainage. Une dégradation importante est d'ailleurs observée au-delà de 1800°C ce qui sera la limite maximale d'élaboration pour notre assemblage.

On définit alors une plage de valeurs pour la température d'assemblage du composite SiC_f/SiC.

$$T_{\text{max.}}(\text{réacteur}) = 1600^\circ\text{C} < T_{\text{assemblage}} < T_{\text{dég.}}(\text{fibres}) = 1800^\circ\text{C} \quad (2.3)$$

2.1.2.4 Bilan

Il est très difficile de satisfaire simultanément toutes les propriétés listées précédemment (éq. (2.1), (2.2), (2.3)), ce qui impose des compromis. En effet, les matériaux possédant un module de Young élevé par rapport au carbure de silicium sont aussi ceux qui présentent un coefficient de dilatation thermique plus faible (carbures). A contrario, les siliciures présentent un coefficient de dilatation thermique plus élevé mais une rigidité moins importante par rapport au carbure de silicium. Au niveau de la température, les carbures sont beaucoup plus réfractaires que les siliciures avec des températures de fusion proches ou supérieures à 2500°C. Il est possible de résumer les caractéristiques des différents composés du système ternaire métal-Si-C comme suit :

- MC sur SiC : Stabilité chimique, faible adhésion attendue, α faible, E élevé, T_f très élevée
- MSi₂ sur SiC : Stabilité chimique, faible adhésion attendue, α élevé, E faible, T_f modérée
- M₅Si₃ sur SiC : Réactivité chimique, adhésion attendue, α élevé, E faible, T_f élevée

En définitive, la priorité étant de ne pas dégrader le crayon combustible dans son ensemble (gaine+combustible) lors de l'étape d'assemblage pour des raisons de sureté, la température d'assemblage est définie comme le principal critère de sélection des potentiels matériaux de joint.

En privilégiant des composés à température de fusion modérée voire élevée, les siliciures réactifs (M_5Si_3) et non réactifs (MSi_2) vis-à-vis du SiC sont envisagés comme matériaux d'assemblage. La suite de l'étude est consacrée aux siliciures de titane, de zirconium, de niobium, de rhénium, de molybdène et de tantale.

2.1.3 Démarche de travail

2.1.3.1 Diminution des contraintes thermomécaniques

Bien que les matériaux choisis possèdent un coefficient de dilatation thermique α et un module de Young E comparables à ceux du carbure de silicium (éq. (2.1) et (2.2)), la minimisation des différences de propriétés thermomécaniques augmente les chances d'obtenir un joint exempt de fissures et étanche. Dans cette optique, l'influence de l'ajout d'une charge de carbure de silicium submicronique dans la composition des joints a été étudiée. L'intérêt de cet ajout est de contrôler les contraintes par la rigidification du joint tout en diminuant légèrement le coefficient de dilatation thermique. Dans un premier temps, il a été arbitrairement choisi des taux de charge de SiC de 10% et 20% en volume, voire de 30% dans certains cas.

2.1.3.2 Elaboration des assemblages avec des siliciures par frittage flash

Afin de discriminer rapidement les potentialités des différents matériaux, les joints ont été réalisés par frittage flash. Bien que cette technique ne soit pas envisagée pour l'application visée en raison de l'application d'une pression, elle présente néanmoins l'avantage de fournir des échantillons denses pour des temps de frittage très courts comparativement à un frittage conventionnel. Cette rapidité de frittage permet de limiter les réactivités chimiques dans le cas de systèmes hors équilibre thermodynamique. L'étude des interfaces est alors plus représentative de la composition chimique et de la morphologie d'un assemblage défini par le cahier des charges que lors d'un frittage conventionnel. Durant le travail exploratoire, cet outil performant a permis de réaliser un grand nombre d'échantillons avec des conditions opératoires reproductibles.

Le plan d'expérience est défini comme suit. Dans un premier temps, la possibilité de réaliser un frittage in situ par réaction de métal et de silicium dans le but de former un disiliciure de type MSi_2 a été vérifiée ainsi qu'un joint composite MSi_2/SiC à partir de mélanges réactifs et partiellement réactifs de métal, silicium et carbone/carbure de silicium :

- $M + 2Si \rightarrow MSi_2$
- $M + 3Si + C \rightarrow MSi_2 + SiC$
- $M + 2Si + SiC \rightarrow MSi_2 + SiC$

Dans un deuxième temps, le frittage de siliciures non réactifs sur le carbure de silicium de type MSi_2 sur le carbure de silicium ainsi que l'influence de l'incorporation d'une charge de SiC submicronique jusqu'à 30% en volume a été étudié. La réalisation d'un joint composite $MSi_2 + SiC$ par réaction de déplacement à partir de $MC+Si$ a également été menée :

- MSi_2
- $MSi_2 + 10\%_{(vol)}SiC$
- $MSi_2 + 20\%_{(vol)}SiC$
- $MSi_2 + 30\%_{(vol)}SiC$
- $MC + 3Si \rightarrow MSi_2 + SiC$

Enfin, le frittage de siliciures réactifs sur le carbure de silicium de type M_5Si_3 sur le carbure de silicium a été étudié ainsi que l'ajout d'une charge de SiC submicronique jusqu'à 30% en volume :

- M_5Si_3
- $M_5Si_3 + 10\%_{(vol)}SiC$
- $M_5Si_3 + 20\%_{(vol)}SiC$
- $M_5Si_3 + 30\%_{(vol)}SiC$

2.2 Préalable expérimental

2.2.1 Préparation des poudres

De nombreuses poudres de siliciures et carbures métalliques mais aussi de métaux, de silicium et de carbure de silicium ont été utilisées au cours de ce travail (tableau 2.2). Les poudres de siliciures et de carbures, généralement commerciales, possèdent une granulométrie grossière autour de $40\mu m$. Le carbure de silicium et le silicium ont une granulométrie plus fine, de l'ordre du micron.

La pureté de ces poudres a été vérifiée par **diffraction des rayons X** (DRX) à l'aide d'un diffractomètre D8 Bruker en configuration θ/θ de type Bragg-Brentano (Source Cu, longueur d'onde $\lambda=0,154056nm$). Les identifications de phase ont été réalisées sur des diffractogrammes obtenus directement sur les poudres, pour un balayage de 2θ allant de 20 à 90° avec un pas de $0,01^\circ$ (temps par pas de 0,3s). L'identification des phases en présence a été réalisée sur le logiciel EVA contenant une base de données de fiches JCPDS.

Les poudres ont été mélangées dans les proportions indiquées dans le paragraphe précédent à l'aide d'un turbula tridimensionnel pendant 8h. L'utilisation d'un broyeur n'est pas recommandée dans la mesure où l'initiation d'une réaction chimique entre les poudres par mécanosynthèse souhaite être évitée (notamment dans le cas des siliciures réactifs sur le carbure de silicium).

2.2.2 Préparation des assemblages

Substrats SiC.

Deux types de substrat SiC ont été utilisés dans le cadre de ce travail exploratoire. Dans un premier temps, des pastilles de α -SiC fritté ont été découpées à partir de barreaux de 6 millimètres de diamètre. Cependant, le diamètre des moules en graphite pour le frittage flash étant de 8 millimètres, ces pastilles ne permettaient pas de réaliser des assemblages à proprement parlé. La fabrication de pastilles de SiC massif au bon diamètre étant onéreuse, l'alternative choisie a consisté à réaliser un revêtement de β -SiC (CEA Saclay) sur des pastilles en carbone graphite haute densité par CVD. Ce procédé permet l'obtention d'un dépôt d'environ $100\mu m$ d'épaisseur. Les microstructures de ces deux substrats sont présentées en figures 2.3.a et 2.3.c. Les SiC fritté et déposé par CVD possèdent respectivement une rugosité moyenne (R_a) de $500nm$ et de $5\mu m$.

Les clichés de microscopie électronique illustrant cette étude ont été réalisés à l'aide du **microscopie électronique à balayage** (MEB) QUANTA 400 FEG V3 de chez FEI équipé d'un cône EDS. Celui-ci est équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le premier mode permet l'analyse de la morphologie surfacique des échantillons. Le second mode s'appuie sur la sensibilité des électrons rétrodiffusés aux numéros atomiques des éléments analysés permettant

ainsi d'observer les contrastes de composition chimique. L'analyseur EDS permet de réaliser des cartographies et des pointés sur les éléments et d'évaluer de manière semi-quantitative leur teneur.

Echantillons réalisés.

Ainsi deux types d'échantillons ont été obtenus. La première campagne de frittage, obtenue à partir des pastilles de SiC massif, a conduit à une analyse de l'interface SiC/poudre frittée (figure 2.3.b). La seconde campagne a permis d'obtenir de vrais assemblages à partir de pastilles de SiC CVD (figure 2.3.d). Les clichés présentés dans la suite de cette partie seront tantôt des interfaces SiC/joint fritté, tantôt des assemblages SiC/joint fritté/SiC.

2.2.3 Frittage des joints et traitements thermiques

Principe du frittage flash.

Le SPS (Spark Plasma Sintering) est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel car les précurseurs sont introduits dans une enceinte généralement en graphite (frittage effectué sous atmosphère contrôlée (vide primaire ou secondaire dans certains cas, argon, azote, etc...)) permettant d'appliquer une pression uniaxiale lors du frittage (figure 2.4). La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes passe à travers la matrice de pressage conductrice (en graphite), et également dans les cas appropriés à travers l'échantillon.

Les développeurs de ce procédé ont attribué ses remarquables capacités de frittage à la production d'un arc ou d'une décharge plasma entre les grains de particules. Des objets frittés de très grande compacité ont pu être obtenus par cette technique (sans ajout de frittage) pour des températures plus faibles et surtout des temps de frittage significativement plus courts (quelques minutes) que lors de l'utilisation de méthodes conventionnelles.

Équipement.

Rattachée au laboratoire CIRIMAT, la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF²) est installée à l'Université de Toulouse et est équipée d'un appareil de type SPS SUMIMOTO 2080 (Société Syntex) dotée d'une intensité de pulse de courant maximum de 8000A (figure 2.5.a). L'équipement est composé de trois blocs distincts : la presse uniaxiale, le générateur de pulse de courant et le système d'acquisition. La figure 2.5.b illustre le matériel nécessaire à la préparation d'échantillons. La poudre et les pastilles de SiC sont placées au sein d'une pastilleuse (ou matrice) en graphite préalablement protégée par du Papyex puis pressées entre deux pistons du même diamètre que les pastilles de SiC.

L'exécution de cycles de frittage de poudres réfractaires nécessite l'application d'une température de frittage relativement haute où le rayonnement est important. L'introduction d'écrans en acier inox poli faisant office de boucliers est alors indispensable. Il est également possible de diminuer ce rayonnement en isolant la pastilleuse en graphite à l'aide d'un feutre de carbone (cette isolation est systématique pour des températures de frittage supérieures ou égales à 1400°C).

Paramètres de frittage.

Il est important de noter ici que les paramètres de frittage ont été définis au départ à partir

Tableau 2.2: Données fournisseurs concernant la granulométrie et les impuretés des poudres utilisées.

Matériaux	Fournisseur	Granulométrie	Pureté (Fournisseur)	Impuretés
Ti	Alfa Aesar	44 μm	-	Fe 0,05%, Pb<4ppm (ppm) Fe<35 - Ti<33 - Nb<23
Nb	CEA	44 μm	-	
Mo	CEA	5 μm	-	
Si	CEA	1 μm	-	
C	CEA	0,5 μm	-	
SiC- β	CEA	0,6 μm	-	
TiC	Sigma Aldrich	<4 μm	-	
Mo ₂ C	Chempur	2 μm	99,5%	
TiSi ₂	Neyco	44 μm	99,5%	
Ti ₅ Si ₃	Alfa Aesar	44 μm	99,5%	
ZrSi ₂	Sigma Aldrich	44 μm	99,5%	(% Al 0,02 - Fe 0,01 - Nb<0,01 (% Al 0,02 - Fe 0,01 - Nb<0,01
NbSi ₂	Alfa Aesar	44 μm	99,85%	
Nb ₅ Si ₃	Alfa Aesar	44 μm	99,5%	
ReSi ₂	Neyco	170 μm	99,9%	
MoSi ₂	Alfa Aesar	44 μm	99,5%	
TaSi ₂	Neyco	44 μm	99,5%	
Ta ₅ Si ₃	Neyco	44 μm	99,5%	

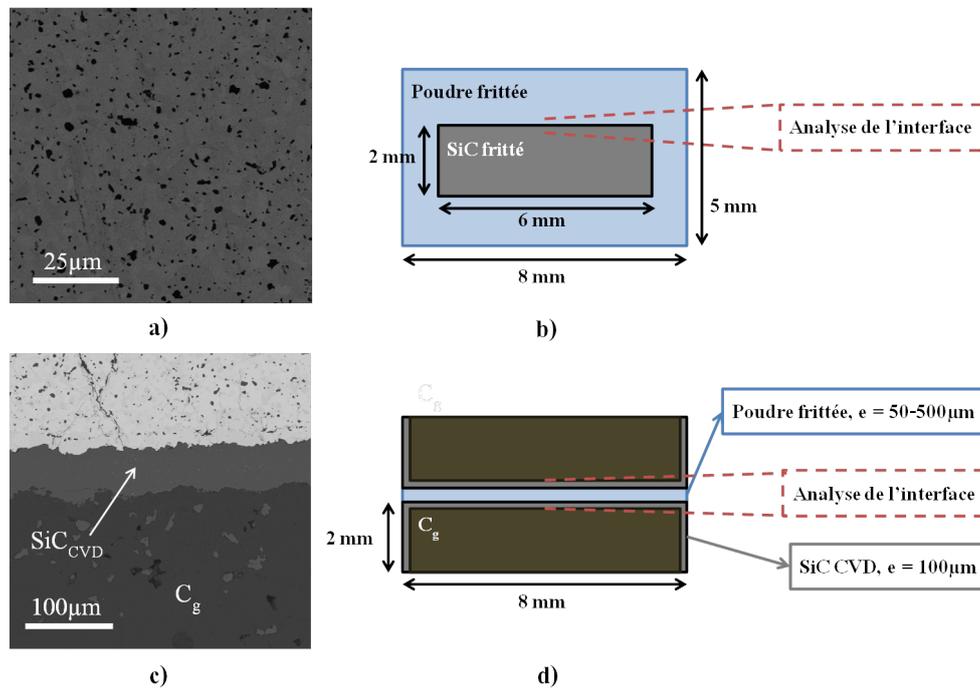


Figure 2.3: Microstructure des substrats et schéma des échantillons réalisés pour chacun d'eux.

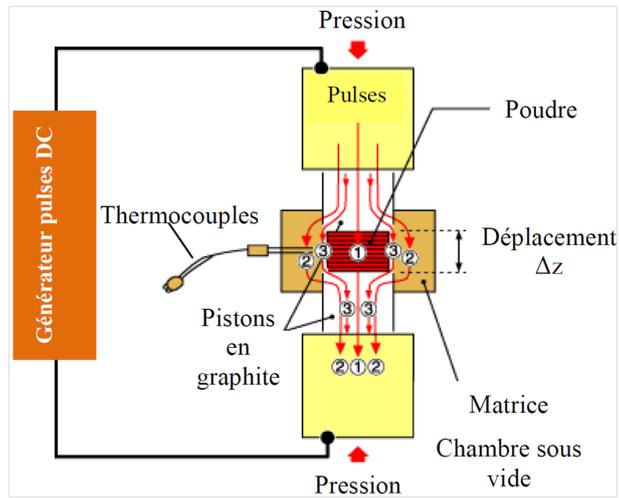


Figure 2.4: Schéma de principe présentant les différentes parties du SPS.

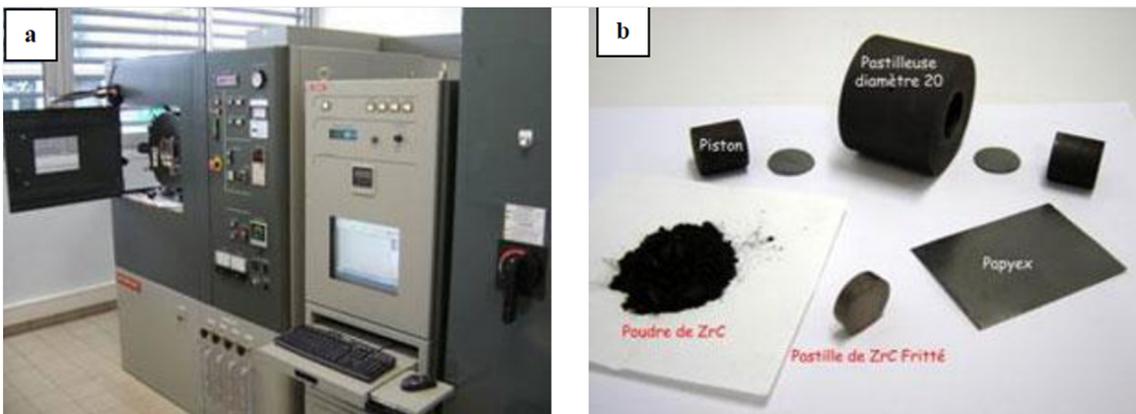


Figure 2.5: (a) : Photographie de l'installation de frittage flash utilisée (CIRIMAT, Toulouse), (b) : Outillage nécessaire pour le frittage d'échantillons (exemple avec une poudre de ZrC).

des températures de fusion des composés à fritter. Les températures de frittage correspondent à 20% des températures de fusion et n'ont pas été optimisées par la suite.

- Diamètre de la matrice en graphite : 8mm pour chacun des cycles,
- Température de frittage : 200 à 300°C en dessous de la température de fusion du matériau à fritter (20% de la T_f),
 - 1200°C : $T_{fusion} = 1400^\circ\text{C}$
 - 1300°C : $1400^\circ\text{C} < T_{fusion} < 1600^\circ\text{C}$
 - 1600°C : $1800^\circ\text{C} < T_{fusion} < 2000^\circ\text{C}$
 - 1900°C : $T_{fusion} > 2000^\circ\text{C}$
- Pression uniaxiale : 50MPa pour chacun des cycles,
- Palier de 5 minutes dans chacun des cas,
- Montée en température : rampe de 100°C/min,
- Descente en température : 20 minutes, de manière à limiter la fissuration,
- Atmosphère : sous vide secondaire.

Les échantillons sont ensuite démoulés et coupés en trois (figure 2.6). Le premier morceau est enrobé et poli. Les autres morceaux subissent respectivement un traitement thermique de 1 et de 3 heures à 1300°C pour les frittages réactifs (de manière à rester en phase solide quand du silicium libre est présent) et à 1600°C dans les autres cas puis sont enrobés et polis. Les traitements thermiques ont permis de déterminer l'évolution de la composition chimique ainsi que la stabilité morphologique des échantillons réalisés. L'ensemble des échantillons a été analysé par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB). La DRX permet d'identifier les phases en présence dans les différents matériaux étudiés et le MEB permet d'observer la morphologie des matériaux élaborés, leur cohésion sur le substrat puis leur évolution après traitement thermique. Des analyses chimiques, réalisées avec un cône EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), sont également menées afin de constater l'homogénéité des joints et, au besoin, d'identifier la répartition des différentes phases présentes dans ceux-ci.

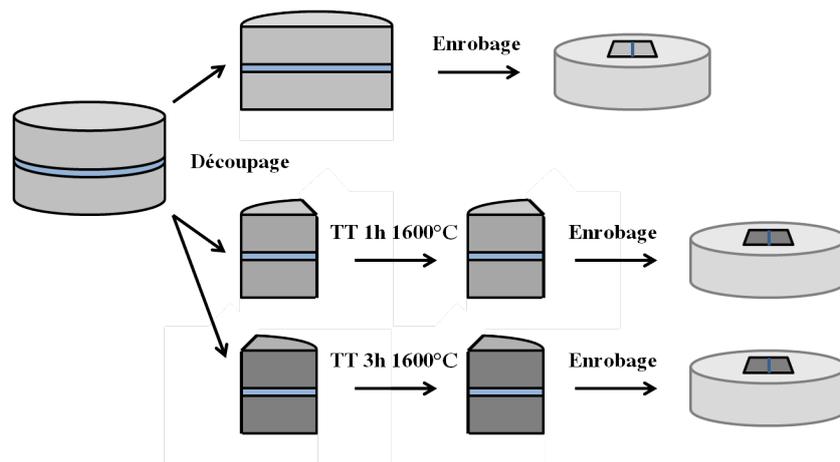


Figure 2.6: Découpe des échantillons pour caractérisations microstructurales et morphologiques.

2.3 Etude du frittage de siliciures réactifs et non réactifs sur le SiC

2.3.1 Etude préliminaire sur le frittage réactif de poudres élémentaires

Dans un premier temps, nous avons étudié la synthèse de joints composés de disiliciures et de joints composites disiliciures/carbure de silicium à partir de la réaction de poudres métalliques, de silicium et de carbone. L'introduction de carbure de silicium a également été réalisée directement par ajout d'une poudre submicronique de SiC au mélange métal/silicium.

- $M + 2Si \rightarrow MSi_2$
- $M + 3Si + C \rightarrow MSi_2 + SiC$
- $M + 2Si + SiC \rightarrow MSi_2 + SiC$

L'avantage de ce type de systèmes est de réaliser un assemblage à basse température par réactivité des poudres entre elles et sur le substrat. L'assemblage est réalisé à 1200°C, la température de fusion du silicium limitant la température du frittage en phase solide. Suivant le cas, les poudres, ajoutées en proportions stoechiométriques, réagissent pour former un disiliciure MSi_2 ou un disiliciure et du carbure de silicium MSi_2/SiC . De plus, la réactivité du métal sur le carbure de silicium doit permettre un ancrage chimique du joint sur le substrat et ainsi une meilleure adhésion de l'ensemble. Bien qu'obtenu sous pression par la technique du frittage flash, la réalisation d'assemblages par interdiffusion de multicouches réactives est envisageable par des techniques de dépôts classiques (par exemple par PVD). Par frittage flash, une fissuration est induite par l'application d'une pression lors de la densification. C'est pourquoi, la présence de fissures n'est pas discutée dans cette partie.

2.3.1.1 Formation de MSi_2 par réaction d'un métal et de silicium

Les résultats présentés dans ce paragraphe regroupent l'étude du frittage réactif de trois métaux : le titane, le niobium et le molybdène. La figure 2.7 présente les clichés MEB du joint obtenu après un frittage par SPS de chacun de ces matériaux.

Morphologie du joint.

Dans le cas du titane, la réaction du métal sur le silicium est complète alors que cela n'est pas le cas pour le niobium et le molybdène, avec des conditions opératoires similaires. La densité du joint est bonne pour le titane, qui est exempt de pores, et mauvaise pour le molybdène et le niobium qui présentent de nombreux pores (en noir sur le cliché MEB, figure 2.7). De la même manière, l'adhésion, étudiée de manière qualitative (observations MEB), du joint est bonne dans le cas du titane et médiocre dans les deux autres cas. Cette différence de comportement au frittage peut s'expliquer par la différence notable de température de fusion entre le titane ($T_f=1668^\circ\text{C}$) et les deux autres métaux (respectivement $T_f=2477^\circ\text{C}$ pour le niobium et $T_f=2623^\circ\text{C}$ pour le molybdène). La température de frittage de 1200°C, fixée par la température de fusion du silicium ($T_f=1414^\circ\text{C}$), n'est pas assez élevée pour activer suffisamment la diffusion du niobium et du molybdène.

De manière à terminer le frittage réactif, deux traitements thermiques de 1h et de 3h ont été réalisés à 1300°C dans un four conventionnel. La figure 2.8 présente les clichés MEB du joint obtenu après frittage par SPS et après les traitements thermiques dans le cas du molybdène. Ces

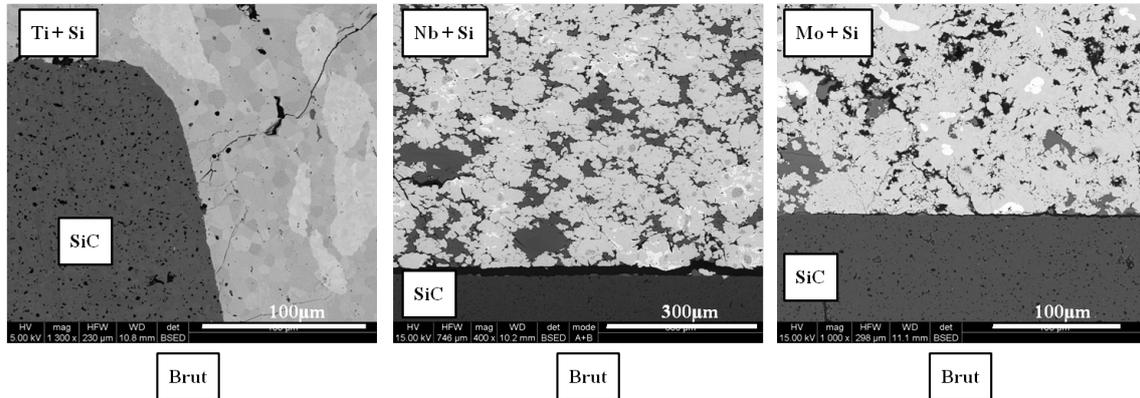


Figure 2.7: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des systèmes Ti + Si, Nb + Si et Mo + Si après frittage SPS à 1200°C.

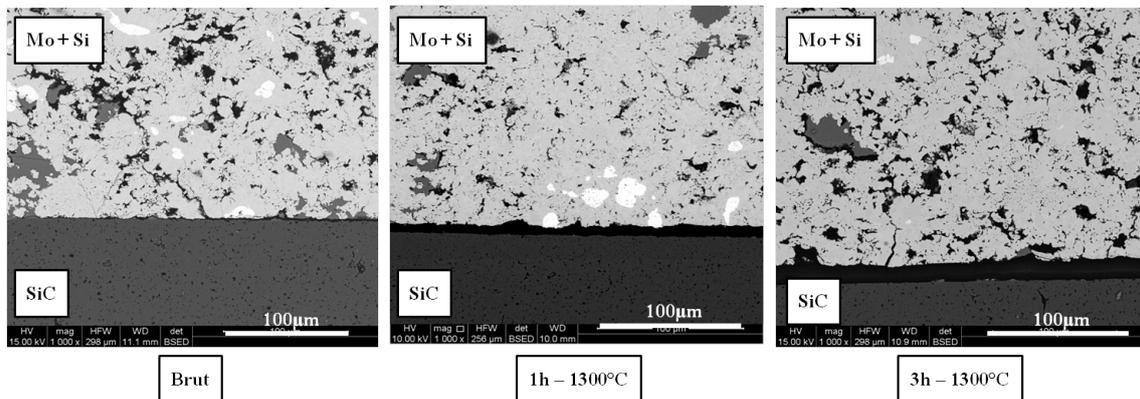


Figure 2.8: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés du système Mo + Si après frittage SPS et après traitements thermiques de 1h et 3h à 1300°C.

Tableau 2.3: Analyse DRX des systèmes M + Si (M = titane, niobium, molybdène). Evaluation des % massique par la méthode semi-quantitative du rapport d'intensité de référence RIR.

Matériaux	Phases formées	Brut de pressage	1h - 1300°C	3h - 1300°C
Ti+Si	TiSi ₂	98,5%	99%	100%
	Ti ₅ Si ₃	1%	0,6%	0%
	Ti	0%	0%	0%
	Si	0,5%	0,4%	0%
Nb+Si	NbSi ₂	78%	85%	91%
	Nb ₅ Si ₃	12,8%	9,4%	4,9%
	Nb	1,5%	1%	0,8%
	Si	7,7%	4,6%	2,3%
Mo+Si	MoSi ₂	71%	81%	88%
	Mo ₃ Si	3%	0%	0%
	Mo ₅ Si ₃	11%	8%	4%
	Mo	5%	4%	3%
	Si	10%	7%	5%

clichés montrent une importante dégradation de l'adhésion joint/substrat après 3h de traitement thermique qui se traduit par une décohésion, liée au retrait du joint lors de la poursuite du frittage. La décohésion est d'environ $20\mu\text{m}$ après 3h à 1300°C . Il subsiste de plus de nombreux pores.

La réalisation d'un frittage réactif à une température modérée de manière à ne pas dégrader le joint ($T=1200\text{-}1300^\circ\text{C}$) et conduisant à la formation d'un disiliciure réfractaire MSi_2 (de température de fusion $T_f > 1500^\circ\text{C}$) donne des résultats satisfaisants en terme de densité et de réactivité chimique uniquement pour des métaux à bas point de fusion (ici le titane). Pour des métaux plus réfractaires, comme le molybdène et le niobium, la température d'élaboration présente un écart trop important avec leur température de fusion. Un temps de frittage plus long doit être réalisé afin d'obtenir la formation complète du disiliciure, ce qui n'est pas envisageable pour notre application. Par ailleurs, en réalisant ce type de frittage réactif via un four conventionnel, l'absence de pression conduit à une décohésion joint/substrat due au retrait inhérent à la densification des poudres.

Composition chimique du joint.

L'identification des phases formées lors du frittage réactif a été réalisée par analyse DRX de la surface polie des échantillons. Une analyse semi-quantitative des rapports d'intensité des pics (méthode RIR) permet de remonter à un pourcentage massique des phases en présence dans le matériau. Ces valeurs nous permettent de définir l'évolution de la composition chimique du système dans le temps après frittage par SPS et traitement thermique à 1300°C .

Le tableau 2.3 présente les phases identifiées dans les systèmes Ti+Si, Nb+Si et Mo+Si. Dans le cas du titane, on obtient 100% en masse de TiSi_2 après un traitement thermique de 3h à 1300°C . Dans le cas du niobium, la présence d'une phase minoritaire de Nb_5Si_3 est observée (près de 13% en masse après le frittage réactif par SPS). La consommation de Nb, Si et la transformation du siliciure Nb_5Si_3 se poursuit pendant les traitements thermiques et conduit à un enrichissement de la phase NbSi_2 . Néanmoins, un traitement thermique de 3h à 1300°C ne suffit pas à terminer la réaction entre les poudres. Les mêmes constatations sont faites avec le système Mo+Si puisqu'après le traitement thermique, la phase MoSi_2 n'est présente qu'à hauteur de 88% en masse environ.

Ces résultats montrent une différence de cinétique dans la réactivité des poudres en fonction du métal. Pour le molybdène et le niobium, la réaction des poudres entre elles est amorcée mais non terminée après un frittage flash par SPS suivi d'un traitement thermique de 3h à 1300°C alors que l'on obtient 100% de TiSi_2 dans le cas Ti+Si. Cette observation est liée à la différence de température de fusion des métaux mais aussi certainement aux enthalpies libres de formation de phases indésirables comme M_5Si_3 ou M_3Si qui peuvent se former plus favorablement que MSi_2 et diminuer d'autant sa cinétique de formation.

2.3.1.2 Influence de l'ajout de carbone et de carbure de silicium dans les mélanges métal/silicium

Pour réaliser un joint composite MSi_2/SiC , deux options ont été explorées. Panneerselvam *et al.* (2003) ont élaboré des céramiques composites MoSi_2/SiC par trois voies et ont comparé les aptitudes au frittage des différentes compositions : le **frittage direct** de MoSi_2 et de SiC intimement mélangés, le **frittage réactif** à partir de Mo, de Si et de C et un **frittage partiellement réactif** à partir de Mo, de Si et de SiC. Partant de ces résultats, nous avons réalisé des joints à partir de mélanges réactifs (M+Si+C) et partiellement réactifs (M+Si+SiC) de manière à obtenir des joints

composites $MSi_2/10\%_{(vol)}SiC$ ($M =$ titane, niobium, molybdène).

Les figures 2.9, 2.10 et 2.11 présentent les clichés MEB en mode d'électrons rétrodiffusés des joints obtenus après un frittage par SPS des systèmes $M+Si$, $M+Si+C$ et $M+Si+SiC$ pour le titane, le niobium et le molybdène.

Dans chacun des cas, une différence notable d'aptitude au frittage est observée avec l'ajout de SiC mais surtout avec l'ajout de carbone dans le mélange. De nombreux pores ainsi qu'une décohésion joint/substrat apparaît conduisant à un ralentissement de la cinétique du frittage réactif. Dans le cas du molybdène, la réaction chimique n'a quasiment pas démarré puisque l'on distingue facilement les grains de silicium et de molybdène. Les figures 2.12 et 2.13 présentent respectivement les analyses EDS réalisées sur les échantillons $Mo+Si+C$ et $Nb+Si+SiC$. La présence importante de silicium et de métal est observée ainsi que la formation de siliciures de type MSi_2 et M_5Si_3 . Dans le cas $Mo+Si+C$, le carbone se concentre à l'interface entre un joint de silicium et un grain de molybdène. Dans le cas $Nb+Si+SiC$, la réactivité du métal sur le substrat conduit à la formation de NbC et de $NbSi_2$. Les pourcentages massiques ont été évalué par la méthode RIR par DRX.

La figure 2.14 présente les résultats semi-quantitatifs obtenus par analyse DRX sur les échantillons polis. Les pourcentages massiques des différentes phases présentes dans chacun des systèmes sont répertoriés. Ces analyses révèlent d'une part une plus grande aptitude au frittage réactif pour le titane que pour les deux autres métaux. Le taux de $TiSi_2$ formé est toujours supérieur à 90% en masse. Par ailleurs, l'ajout d'une charge de carbone ou de carbure de silicium est défavorable, comme nous venons de le voir, sur le plan du frittage (densité du joint) mais aussi sur le plan de la réactivité et donc de la formation du disiliciure. Dans le cas du titane, cet effet est moindre mais un taux de titane et de silicium résiduel non nul est observé quand le mélange contient du carbone ou du carbure de silicium à la différence du cas simple $M+Si$.

Une explication possible découlant de ces constatations est proposée sur la figure 2.15. La différence de granulométrie entre les grains de carbone et les grains de silicium et de métal (le molybdène dans le schéma) conduit le carbone à se placer aux joints de grain des autres poudres lors du frittage. Ceci est d'ailleurs observé sur la cartographie de la figure 2.12. La surface de contact silicium/carbone et molybdène/carbone est plus importante que la surface de contact molybdène/silicium, ce qui amène une plus grande réactivité entre le carbone et les autres poudres qu'entre les poudres entre-elles. De plus, la formation de carbure de silicium et de carbure métallique (Mo_2C dans notre cas), bien que non vérifiée par une analyse quantitative, est fortement probable. La diffusion du carbone, du silicium et du molybdène (ou autre métal) dans les carbures, fortement covalents, est faible ce qui diminue drastiquement la réactivité des poudres dans le mélange lors du frittage. Il se forme une coquille de carbures autour des poudres de molybdène (ou autre métal) et de silicium ralentissant toute réactivité chimique déjà diminuée par l'effet de surface dû à la granulométrie des poudres.

2.3.1.3 Discussion

Cette brève étude a permis d'évaluer la faisabilité d'un frittage réactif de poudres en vue de l'obtention d'un joint d'assemblage composé d'un disiliciure de type MSi_2 ou d'un composite MSi_2/SiC . Dans un premier temps, le frittage réactif de métal et de silicium a montré de bons résultats en terme de densification et de réactivité chimique pour le titane. L'obtention d'un joint

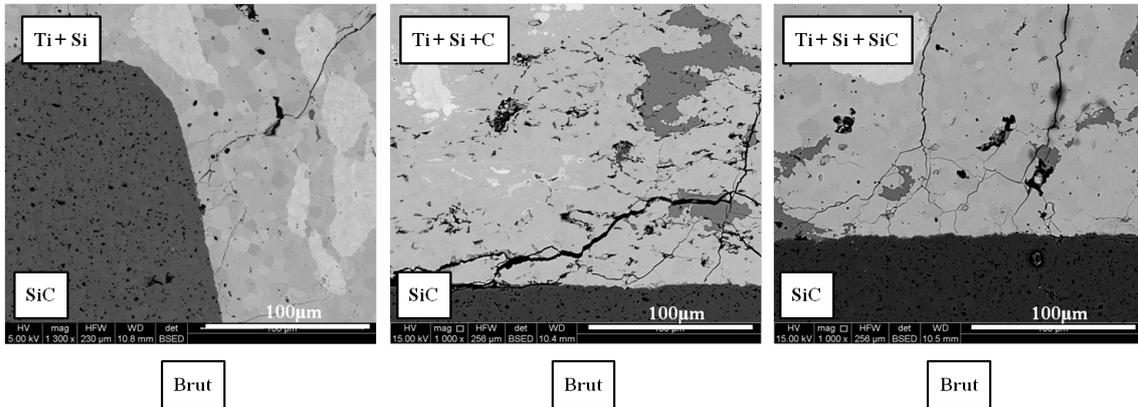


Figure 2.9: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des systèmes Ti+Si, Ti+Si+C et Ti+Si+SiC après frittage SPS à 1200°C.

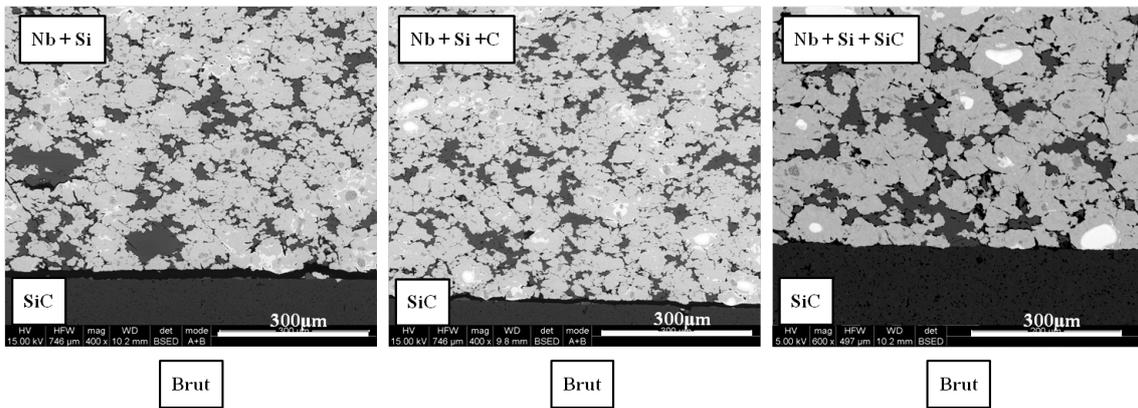


Figure 2.10: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des systèmes Nb+Si, Nb+Si+C et Nb+Si+SiC après frittage SPS à 1200°C.

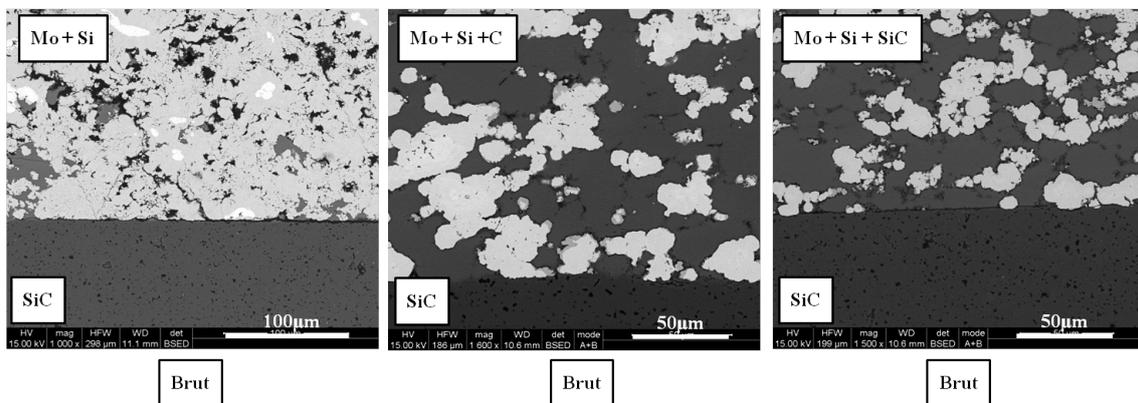


Figure 2.11: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des systèmes Mo+Si, Mo+Si+C et Mo+Si+SiC après frittage SPS à 1200°C.

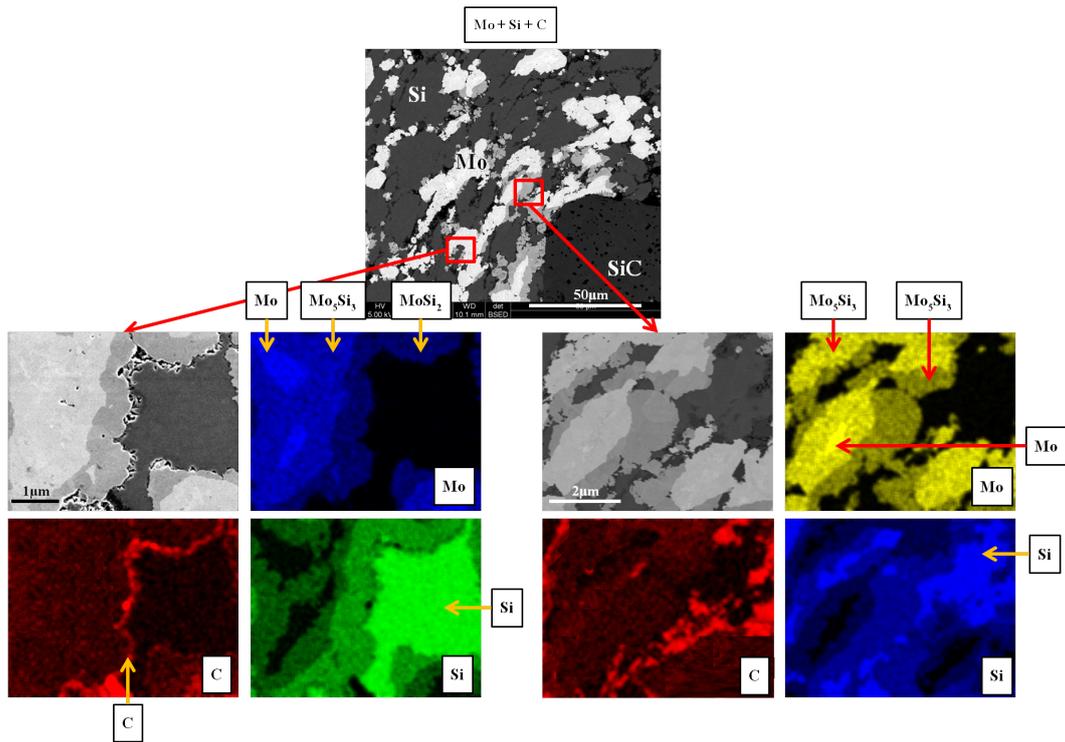


Figure 2.12: Cartographies EDS dans le cas du système Mo+Si+C après frittage SPS à 1200°C.

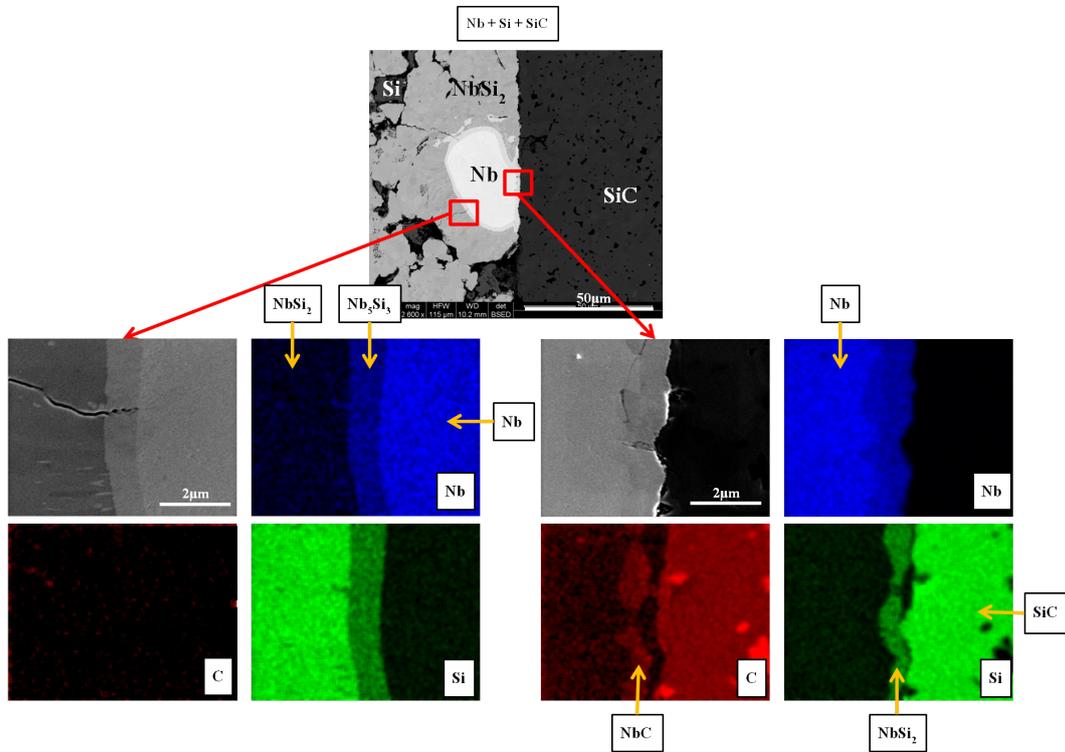


Figure 2.13: Cartographies EDS dans le cas du système Nb+Si+SiC après frittage SPS à 1200°C.

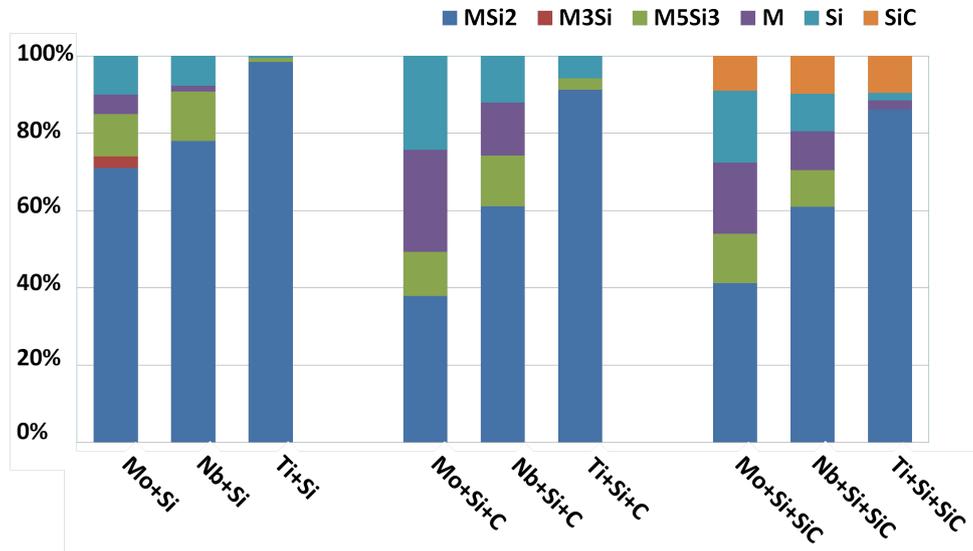


Figure 2.14: Résumé des phases identifiées par analyse des rayons X (méthode RIR) dans chacun des cas étudiés.

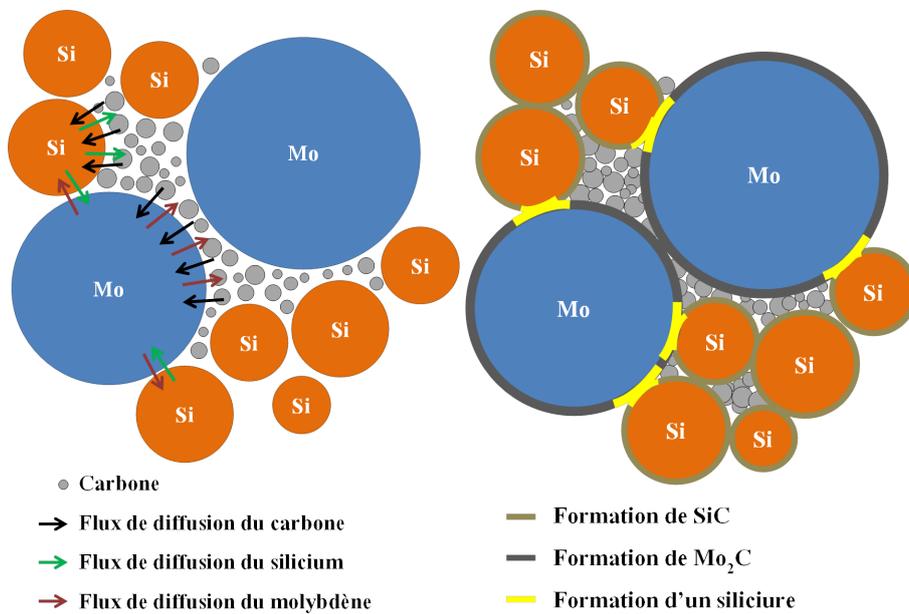


Figure 2.15: Schéma explicatif du comportement du carbone lors du frittage dans les systèmes M+Si+C.

dense et homogène en composition pour le molybdène et le niobium s'avère plus difficile à des températures et des temps de frittage modérés. Ceci est attribué à la température de fusion plus élevée de ces métaux par rapport au titane : l'activation de la réaction est moins aisée en raison de l'écart plus important entre la T_f et la température d'élaboration.

La réalisation d'un joint composite MSi_2/SiC est intéressante pour l'application afin de diminuer les différences de propriétés thermomécaniques entre le joint et le substrat SiC . La réalisation d'un tel joint par frittage réactif a été réalisée au travers de mélanges réactifs $M+Si+C$ et partiellement réactifs $M+Si+SiC$. Une moins bonne aptitude au frittage a été observée dans chacun des cas mais surtout pour le molybdène et le niobium. Ce phénomène est notamment plus prononcé dans le cas où il y a du carbone libre dans le mélange de poudres. Les analyses semi-quantitatives par DRX ont révélé respectivement un taux de 40% et de 60% en masse de MSi_2 pour le molybdène et pour le niobium dans les cas d'un frittage réactif $M+Si+C$ contre près de 70% et 75% en masse pour ces mêmes métaux dans le cas d'un frittage de type $M+Si$. L'explication donnée est liée à la taille des particules de carbone, qui viennent se placer aux joints de grains des autres particules de métal et de silicium. Au cours du frittage, la formation de carbures métalliques et de carbure de silicium en bords de grain vient constituer une coquille stoppant fortement la diffusion des atomes par la suite, en raison de leur caractère fortement covalent. Ce phénomène de "passivation" grâce à la carburation des poudres est d'autant plus important que cinétiquement la formation d'un carbure est très généralement plus favorable que la formation d'un disiliciure.

Outre les difficultés à obtenir un joint homogène MSi_2/SiC par frittage réactif ou partiellement réactif, la réalisation de traitements thermiques via un four conventionnel et donc sans l'application d'une pression, conduit à un joint non adhérent sur le substrat en raison du retrait lié au frittage. L'application d'une pression pendant l'élaboration permet de s'affranchir de ce retrait mais n'est pas envisageable dans le cadre de cette étude.

La réalisation de revêtements denses, par exemple par PVD, est une solution potentielle afin de réaliser un assemblage sans l'application d'une pression par **soudage-diffusion**. Un système multicouches a été réalisé en mettant au contact un feuillard de niobium de $25\mu m$ et de la poudre de silicium micronique. L'assemblage a été réalisé par SPS à $1200^\circ C$. Les clichés MEB obtenus pour cette étude sont présentés en figure 2.16. On y distingue la formation d'une couche dense et homogène de $NbSi_2$ sans siliciure libre sur une épaisseur d'environ $30\mu m$ de part et d'autres du feuillard. Le niobium n'est pas entièrement consommé et une couche très fine ($400nm$ environ) de Nb_5Si_3 est présente. L'interdiffusion silicium/niobium devrait se poursuivre avec un traitement thermique modéré jusqu'à l'obtention d'une phase dense de $NbSi_2$ mais n'a pas été réalisée ici.

Ce système est prometteur dans la mesure où la réalisation d'un système nanoséquence -Si-Nb-Si-Nb-Si- par PVD conduirait à l'obtention de dépôts denses et fins (de l'ordre de la centaine de nanomètres) et à une réactivité et une morphologie de joint maîtrisable après un traitement thermique modéré ($<1500^\circ C$) et sans pression. L'obtention d'un joint dense $NbSi_2$ est alors espérée sous réserve de déterminer les bonnes épaisseurs de dépôts pour le niobium et le silicium. Ce système, prometteur mais dont les paramètres opératoires peuvent être fastidieux à obtenir, se limite néanmoins à la réalisation d'un joint de type MSi_2 . La possibilité d'obtenir, via une élaboration sans pression, un joint composite MSi_2/SiC basée sur le concept de dépôts PVD nanoséquence pourrait faire l'objet d'une prochaine étude.

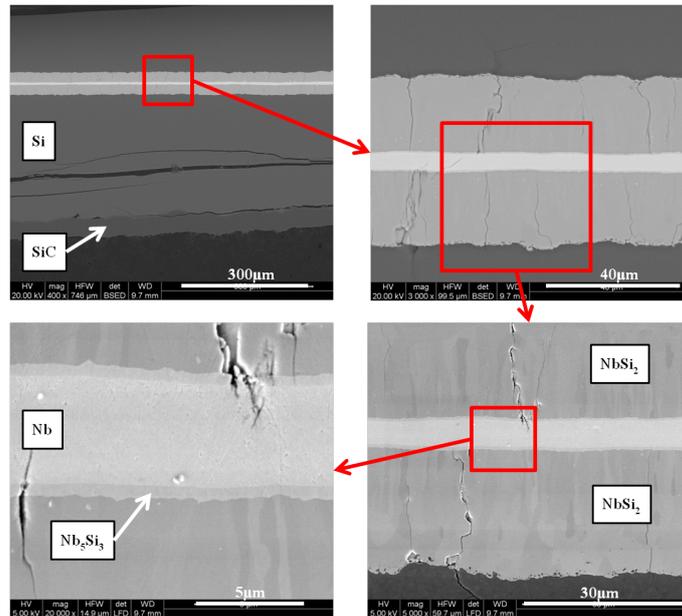


Figure 2.16: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés du système Si-Nb-Si fritté à 1200°C par SPS.

Dans la mesure où le frittage réactif de poudres élémentaires présente les limitations résumées précédemment, la soudage-diffusion de revêtements denses n'a pas fait l'objet d'études plus approfondies dans le cadre de ce travail, la suite de l'étude s'est portée sur le frittage direct de siliciures non réactifs de type MSi_2 sur SiC .

2.3.2 Frittage de siliciures non réactifs de type MSi_2 sur le SiC

L'étude s'est portée sur quatre disiliciures commerciaux : $MoSi_2$, $TiSi_2$, $ZrSi_2$ et $NbSi_2$. De la même manière que précédemment, la morphologie du joint avant et après traitement thermique a été étudiée par microscopie électronique et la composition chimique du joint étudiée par DRX et analyse EDS. Une charge de carbure de silicium submicronique a été ajoutée au disiliciure dans des proportions en volume de 0, 10 et 20% afin d'évaluer son influence sur la morphologie du joint.

L'avantage de ce type de système est de s'affranchir des problèmes de réactivité des poudres évoquées dans le paragraphe précédent. La réalisation d'un assemblage à l'aide d'un joint composite MSi_2/SiC pur est directe. En contrepartie, la température de frittage est supérieure à celle du frittage réactif (entre 1300°C pour $TiSi_2$ et 1600°C pour $MoSi_2$ contre 1200°C pour le frittage réactif). De plus, l'obtention d'une bonne adhérence joint/substrat est à vérifier étant donné la non réactivité chimique de l'un sur l'autre.

2.3.2.1 Influence du taux de SiC incorporé dans la morphologie du joint

Les figures 2.17, 2.18, 2.19 et 2.20 présentent respectivement les clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés obtenus pour $MoSi_2+x\%(vol)SiC$, $TiSi_2+x\%(vol)SiC$, $ZrSi_2+x\%(vol)SiC$ et $NbSi_2+x\%(vol)SiC$ ($x=0,10,20$) frittés par SPS.

Dans le cas de $MoSi_2$, la densité de fissures est très faible et diminue avec l'ajout d'une charge de carbure de silicium. Une décohésion est observée par endroits dans le cas $MoSi_2$ seul sur une épaisseur d'environ 3 à 4 μm . Les fissures observables ne sont pas traversantes : à l'interface joint/substrat, celles-ci ne se prolongent pas dans le carbure de silicium, signe d'une mauvaise adhésion de l'ensemble. Des pores sont observés pour chacun des systèmes, ce qui peut s'expliquer par la température de frittage relativement basse définie à 1600°C et située 400°C en dessous de la température de fusion de $MoSi_2$. Les paramètres de frittage n'ont pas été optimisés de manière à diminuer la porosité des céramiques.

Dans le cas de $TiSi_2$, la densité obtenue est a priori plus importante puisqu'aucun pore n'est observé. L'écart entre la température de frittage et la température de fusion du siliciure est ici de 200°C. Contrairement à $MoSi_2$, une densité de fissures non négligeable est observée mais celle-ci diminue avec l'ajout d'une charge de carbure de silicium. Des fissures traversantes sont observées quelle que soit la composition du joint, indiquant une bonne adhésion de l'ensemble.

Pour $ZrSi_2$ et $NbSi_2$, les mêmes observations sont réalisées. L'ajout d'une charge de carbure de silicium jusqu'à 20% en volume conduit à une diminution du nombre de fissures dans le joint ainsi qu'à une diminution de leur largeur. La présence d'une interface de morphologie différente du joint indique une possible réactivité du joint sur le substrat bien que les disiliciures soient non réactifs sur le carbure de silicium. La présence de cette zone interfaciale de réaction est expliquée par la suite.

2.3.2.2 Evolution après traitement thermique

L'évolution de la morphologie du joint après des traitements thermiques de 1h et 3h à 1600°C est présentée dans le cas de $MoSi_2$ et $MoSi_2+20\%(vol)SiC$ en figure 2.21. La décohésion observée dans le cas de $MoSi_2$ seul s'accroît avec les traitements thermiques : la largeur de la décohésion

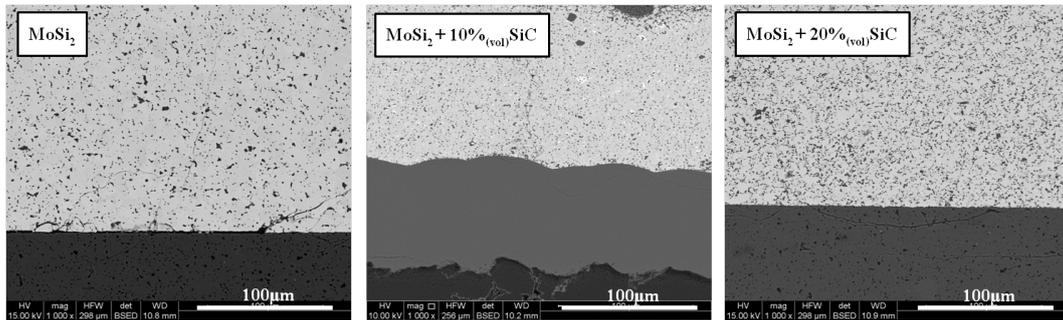


Figure 2.17: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de $\text{MoSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20$).

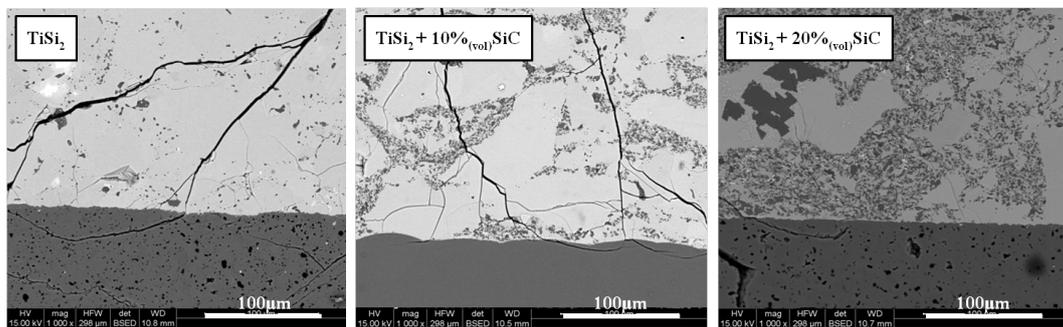


Figure 2.18: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de $\text{TiSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20$).

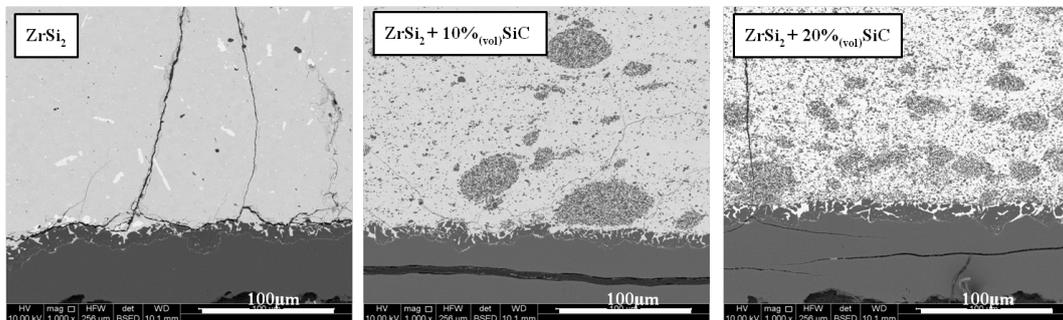


Figure 2.19: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de $\text{ZrSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20$).

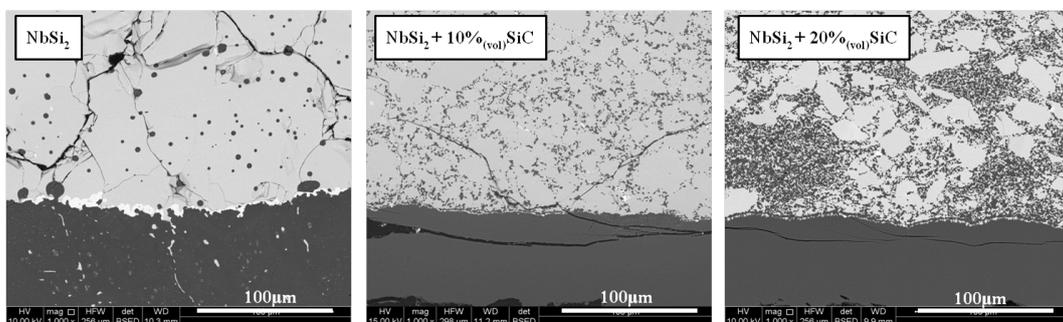


Figure 2.20: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de $\text{NbSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20$).

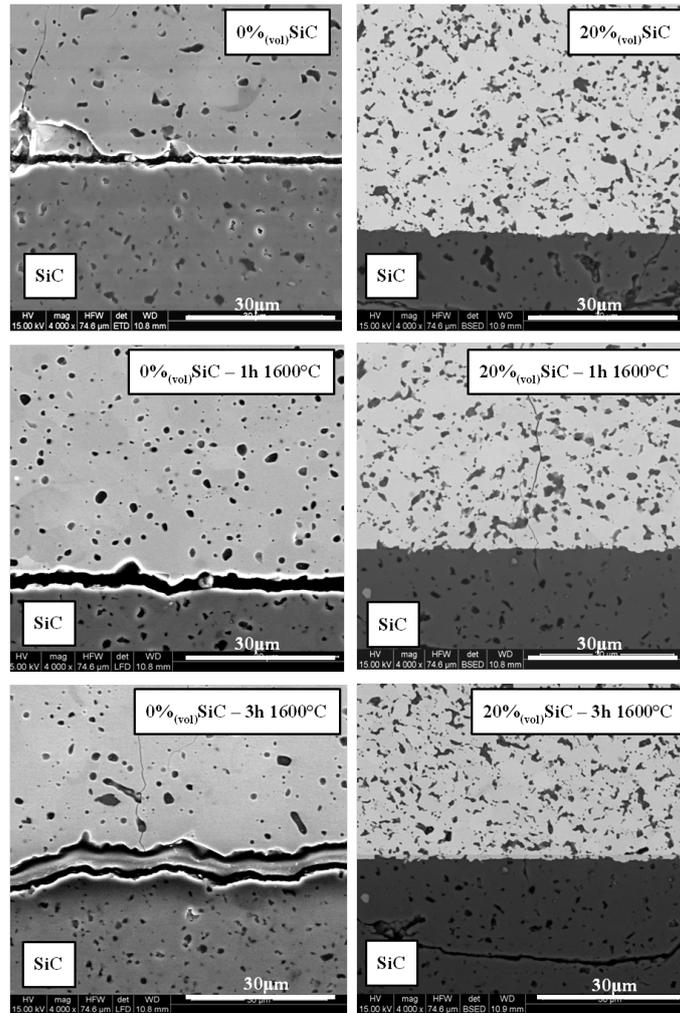


Figure 2.21: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de MoSi₂ et MoSi₂+20%_(vol)SiC. Evolution morphologique avec les traitements thermiques (brut de frittage, 1h et 3h à 1600°C).

passé de $3\mu\text{m}$ à $16\mu\text{m}$ après 3h à 1600°C . L'ajout de 20% en volume de SiC submicronique dans le disiliciure évite la décohésion même après 3h de traitement thermique à 1600°C .

2.3.2.3 Composition du joint

De manière à savoir si une zone réactive à l'interface joint/substrat aurait pu se former, une étude de la composition du joint a été menée avant et après élaboration du joint. L'analyse par DRX de la composition des poudres commerciales de type MSi_2 est présentée dans le tableau 2.4. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en figures 2.22 et 2.23. Ces analyses indiquent un taux en disiliciure supérieur à 90% en masse pour MoSi_2 , ZrSi_2 et NbSi_2 . TiSi_2 , dont le taux massique s'élève à 83,6% en masse, présente, outre la présence de silicium et de titane résiduel, la phase Ti_5Si_3 (4,6% en masse). Dans le cas MoSi_2 , un taux de silicium libre résiduel est noté alors que dans les cas NbSi_2 et ZrSi_2 , c'est du métal libre à hauteur respectivement de 4,7% et de 6,6% en masse qui est quantifié.

Tableau 2.4: Analyse DRX des poudres commerciales de type MSi_2 (M = niobium, zirconium, molybdène et titane). Evaluation des % massique par la méthode semi-quantitative du rapport d'intensité de référence RIR.

Matériaux	Fournisseur	Phases observées	% massique (RIR)
MoSi_2	Alfa Aesar	MoSi_2	98,2%
		Si	1,8%
ZrSi_2	Aldrich	ZrSi_2	93,4%
		Zr	6,6%
NbSi_2	Alfa Aesar	NbSi_2	95,3%
		Nb	4,7%
TiSi_2	Neyco	TiSi_2	83,6%
		Ti_5Si_3	4,6%
		Si	5,4%
		Ti	6,4%

La présence de métal dans les poudres NbSi_2 et ZrSi_2 explique la réactivité du joint sur le substrat au cours du frittage. A contrario, bien qu'également observée dans la poudre de TiSi_2 , l'existence de titane libre ne détériore pas l'interface inerte théoriquement attendue entre le joint et le substrat. On peut penser que la présence conjointe de Ti_5Si_3 , de Ti et de Si mène à une réactivité de ces phases entre elles n'affectant pas chimiquement le substrat SiC.

Les analyses par EDS de l'interface joint/substrat dans les cas NbSi_2 et ZrSi_2 présentant du métal résiduel sont présentées en figures 2.24 et 2.25. Elles révèlent la présence du carbure métallique NbC dans le cas de NbSi_2 et la présence conjointe de ZrSi et de SiC dans le cas ZrSi_2 . Les sections isothermes des systèmes ternaires Nb-Si-C et Zr-Si-C à 1727°C sont présentées en figure 2.26. Dans le cas du niobium, le système défini par l'analyse EDS est à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas le cas pour le zirconium. La phase ZrSi n'est en équilibre, ni avec ZrSi_2 ni avec le carbure de silicium. La présence des phases Zr_5Si_3 et ZrC est indispensable de point de vue de l'équilibre thermodynamique mais n'a pas été observée expérimentalement.

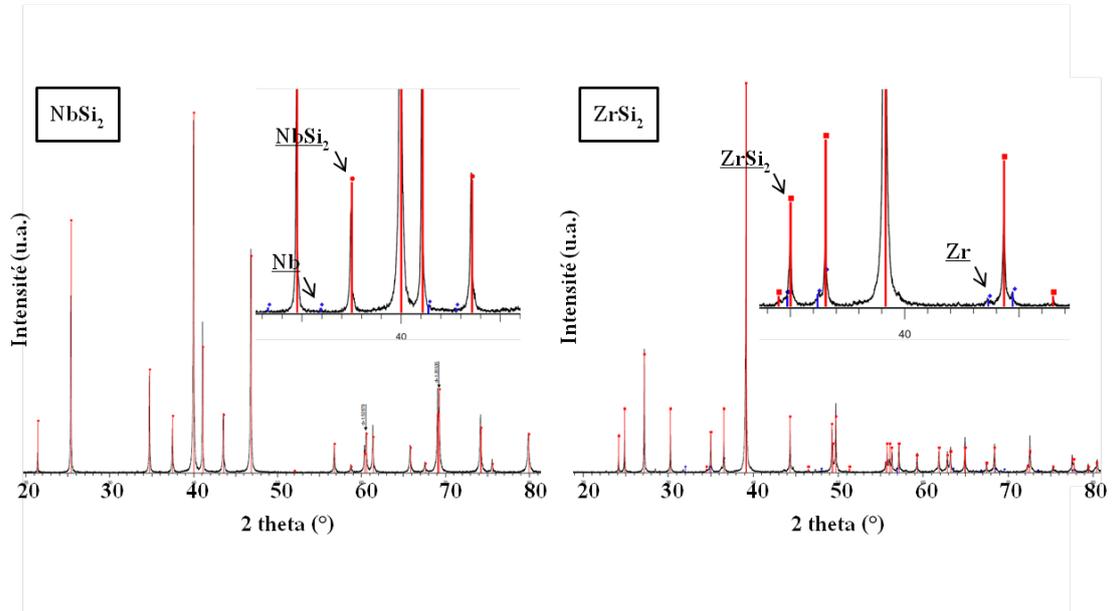


Figure 2.22: Diffractogrammes des poudres commerciales NbSi₂ et ZrSi₂.

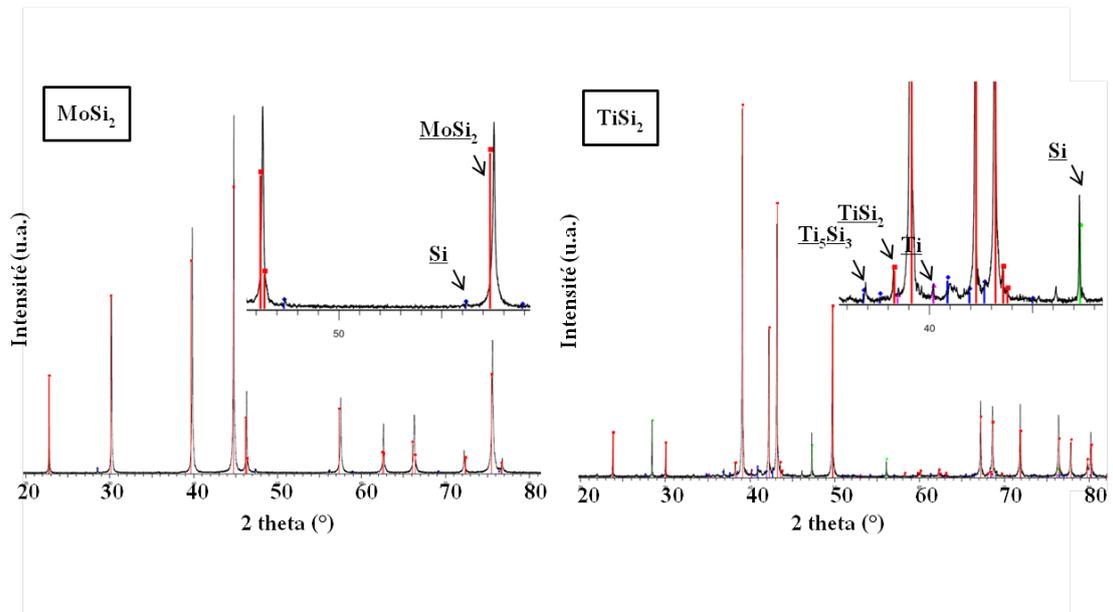


Figure 2.23: Diffractogrammes des poudres commerciales MoSi₂ et TiSi₂.

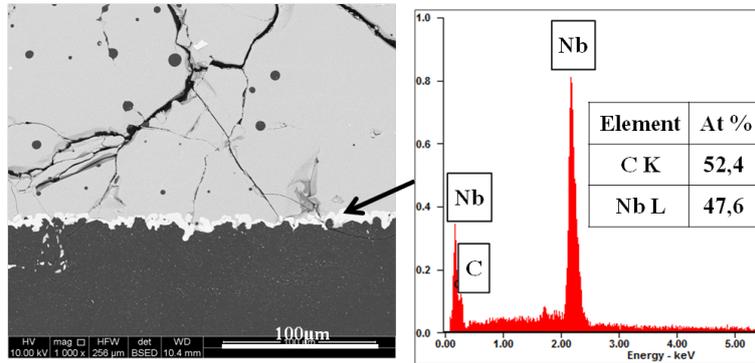


Figure 2.24: Analyse EDS de l'interface joint/substrat dans le cas de NbSi₂.

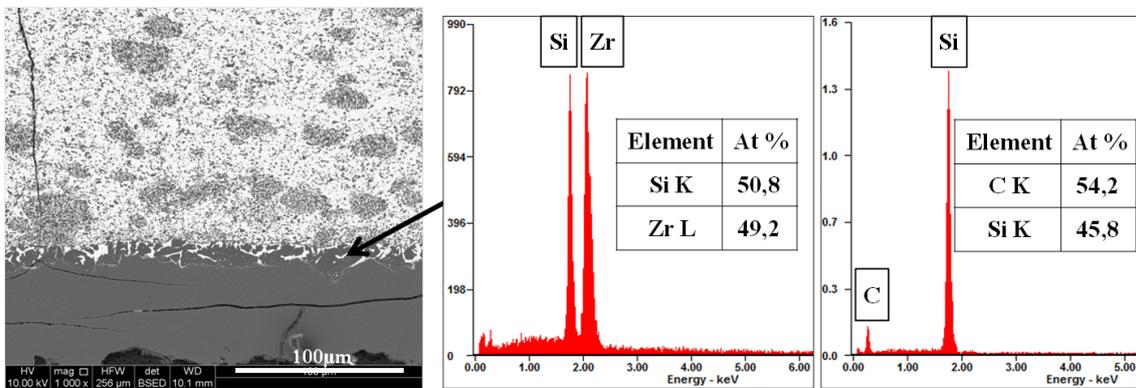


Figure 2.25: Analyse EDS de l'interface joint/substrat dans le cas de ZrSi₂.

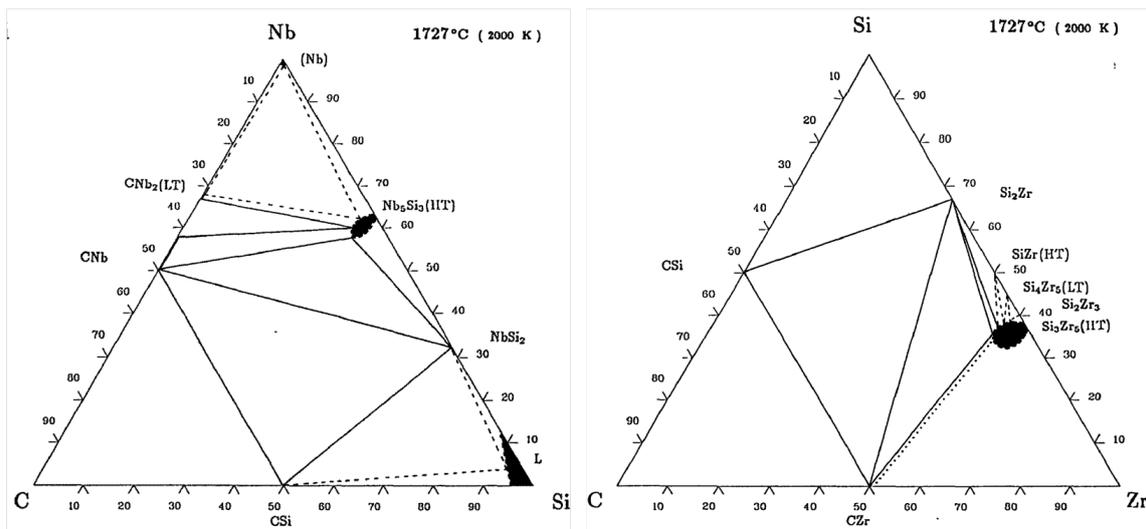


Figure 2.26: Sections isothermes des systèmes ternaires Nb-Si-C et Zr-Si-C à 1727°C (diagram (2010)).

2.3.2.4 Discussion

Cette étude concernant le frittage direct de disiliciures de type MSi_2 a été réalisée sur $MoSi_2$, $NbSi_2$, $ZrSi_2$ et $TiSi_2$, tous sélectionnés pour leurs propriétés thermomécaniques, leur température de fusion et leur stabilité chimique vis-à-vis du carbure de silicium. Les poudres commerciales se sont révélées posséder des phases indésirables et en particulier du métal. Ce métal, bien que présent en faible quantité dans la poudre de base (toujours $<7\%$ en massique d'après la méthode semi-quantitative RIR par DRX), a réagi avec le substrat en carbure de silicium formant une zone de réaction interfaciale là où aucune réactivité n'est normalement attendue. Si nécessaire, il est néanmoins facile de s'affranchir de ce problème avec l'utilisation de poudres présentant une plus grande pureté.

D'un autre côté, l'ajout d'une charge de carbure de silicium submicronique dans la composition du joint a montré son intérêt, à savoir, une diminution de la fissuration et une augmentation de l'adhésion du joint sur le substrat. Signe probable d'une diminution des contraintes d'origine thermomécanique dans le joint, ceci sera vérifié dans la suite de ce mémoire par des mesures du coefficient de dilatation thermique α et du module de Young E des différentes compositions.

Nous l'avons dit, aucune réactivité n'est attendue, en phase solide, entre le substrat SiC et le joint MSi_2 en raison d'une stabilité thermodynamique entre les deux composés. L'application d'une pression uniaxiale lors du frittage par SPS a favorisé un ancrage mécanique du joint sur le substrat autant que faire se peut. Cependant l'application d'une telle pression n'est pas envisageable pour l'assemblage de tubes composites en SiC_f/SiC et l'on peut se demander si la réalisation de pièces assemblées à l'aide de disiliciures métalliques est possible en phase solide par des procédés de frittage sans pression. Quelques essais de frittage en phase solide en four conventionnel ont été réalisés sur un substrat SiC et aucune adhésion n'a été obtenue dans chacun des cas.

Cette solution est intéressante puisque la stabilité thermodynamique de MSi_2 sur le carbure de silicium promet une stabilité chimique du joint dans le temps et l'ajout d'une charge de carbure de silicium submicronique dans la composition du joint diminue les contraintes d'origine thermomécanique de l'assemblage. De manière à promouvoir l'adhésion du joint sur le substrat, un court passage du joint en phase liquide est envisageable si la température de fusion à atteindre reste dans le cahier des charges (à savoir inférieure à $1800^\circ C$ de manière à ne pas dégrader les fibres du composites SiC_f/SiC).

2.3.3 Frittage par réaction de déplacement MC+Si

Cette technique, présentée dans l'étude bibliographique précédemment menée (cf. Chapitre 1, partie 1.2.2.2), permet de réaliser à des températures modérées (c'est-à-dire inférieures à la température de fusion du silicium de 1414°C) des matériaux composites MSi_2/SiC . Nous avons ici choisi de travailler sur le système à base de titane. En partant de poudres de carbure de titane TiC et de silicium, mélangées dans les proportions stoechiométriques selon la réaction (2.4), le frittage réactif sur un substrat SiC a été réalisé par SPS à 1200°C.



2.3.3.1 Résultats

La figure 2.27 présente les clichés MEB obtenus pour le mélange $\text{TiC}+\text{Si}$ après frittage par SPS et après frittage par SPS suivi de traitements thermiques de 1h et 3h à 1300°C. Les clichés montrent une mauvaise adhésion par endroit du joint sur le substrat SiC . La densité de fissures est faible, même après traitements thermiques. Le contraste chimique révèle une bonne répartition des différentes phases en volume, notamment après un traitement thermique de 3h à 1300°C.

La figure 2.28 présente les analyses EDS réalisées sur l'échantillon $\text{TiC}+\text{Si}$ après frittage par SPS. La cartographie présentée révèle la présence des phases Si et TiC indiquant qu'elles n'ont pas été entièrement consommées lors du frittage réactif. Deux autres composés sont relevés : TiSi_2 (profil en ligne en haut de la cartographie) et SiC (pointé présenté à gauche de la cartographie). Le tableau 2.5 présente l'analyse DRX des joints ainsi que le pourcentage massique semi-quantitatif obtenu pour chacun des composés relevés.

Tableau 2.5: Analyse DRX du système $\text{TiC}+\text{Si}$. Evaluation des % massique par la méthode semi-quantitative du rapport d'intensité de référence RIR.

Traitement	Phases observées	%massique (RIR)
Brut	TiC	17,3%
	Si	24,6%
	TiSi ₂	30,1%
	SiC	28,0%
1h - 1300°C	TiC	13,5%
	Si	15,5%
	TiSi ₂	36,7%
	SiC	34,3%
3h - 1300°C	TiC	7,6%
	Si	12,4%
	TiSi ₂	42,8%
	SiC	37,2%

La réaction entre le silicium et le carbure de titane est plus aboutie après traitement thermique de 3h à 1300°C puisque les phases formées représentent 80% en masse mais la réaction n'est toujours pas totale. Il est intéressant de noter qu'aucune phase indésirable n'est observée comme par exemple le siliciure Ti_5Si_3 .

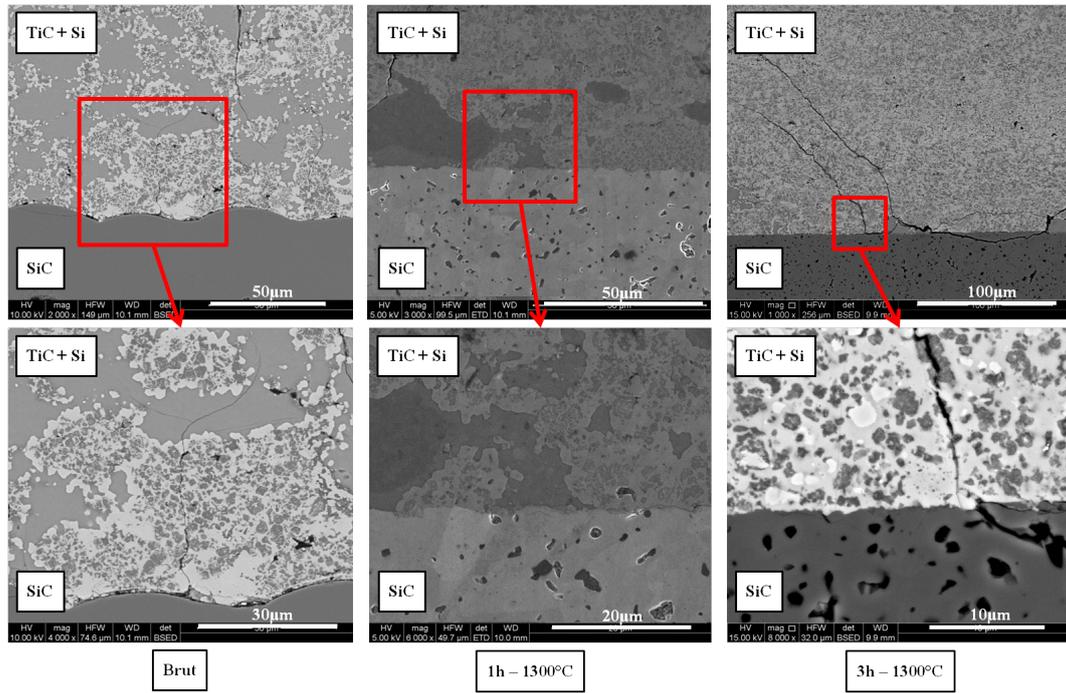


Figure 2.27: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés du système TiC+Si après frittage par SPS et après des traitements thermiques de 1h et 3h à 1300°C.

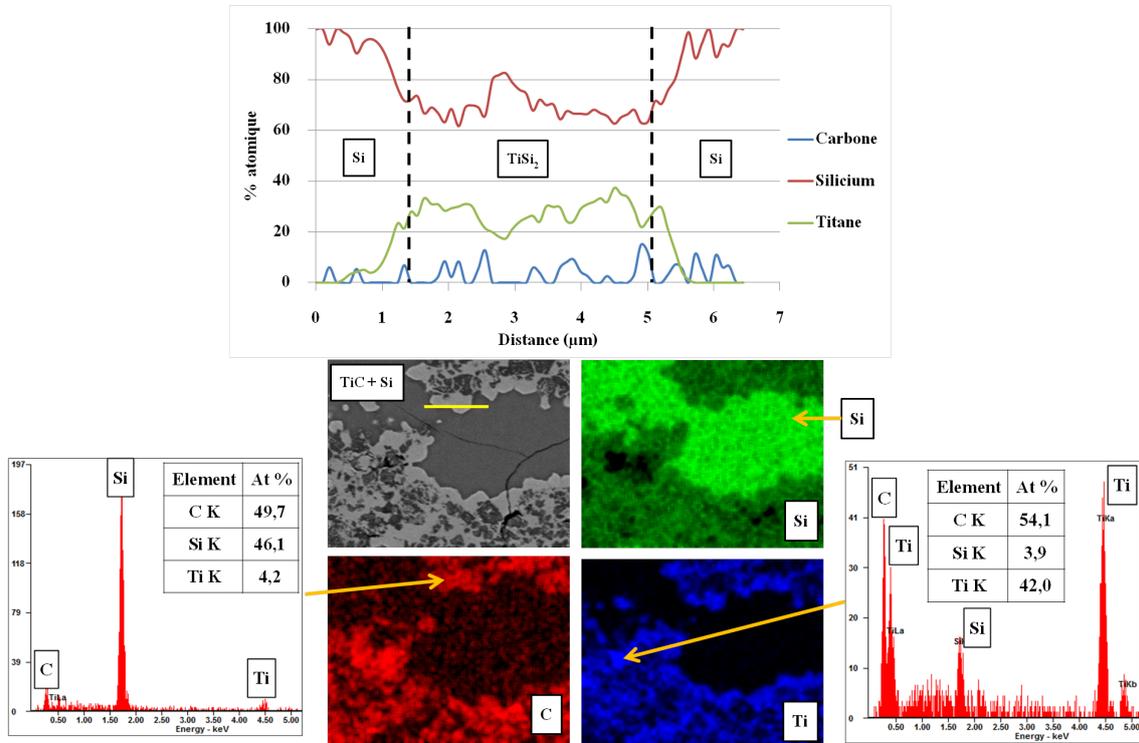


Figure 2.28: Analyse EDS des phases observées dans le cas du système TiC+Si.

2.3.3.2 Discussion

Ce système est intéressant car nous avons vérifié qu'il permettait l'obtention d'un joint homogène TiSi_2/SiC . De plus la morphologie du joint est bonne même après un traitement thermique de 3h à 1300°C . Il subsiste cependant du carbure de titane et du silicium libre indiquant que la réaction n'est pas totale. Cette solution permet donc de réaliser un joint composite à basse température mais pour des temps de réaction qui peuvent être élevés (dans le cas du titane).

En envisageant des revêtements PVD denses nano ou microséquencés, il est certainement possible de diminuer les temps de réaction. Par ailleurs de manière à améliorer l'adhésion sur le substrat, parfois mauvaise, il est envisageable d'élaborer le joint à une température supérieure à 1414°C pour passer le silicium en phase liquide, voire à une température supérieure à 1540°C pour que le produit de réaction TiSi_2 soit également en phase liquide et permette un ancrage chimique du joint. Le premier point sera évalué dans le Chapitre 3. Le second point a été étudié mais le passage en phase liquide du silicium dans le système TiC/Si n'a pas donné de résultats satisfaisant car la formation de SiC , favorisée cinétiquement, empêche la poursuite de la réaction.

Une autre manière de promouvoir l'adhésion du joint sur le substrat tout en restant à une température d'élaboration modérée est de réaliser l'assemblage en phase solide d'un siliciure réactif sur le carbure de silicium : M_5Si_3 .

2.3.4 Frittage de siliciures réactifs de type M_5Si_3 sur le SiC

L'intérêt d'un système réactif avec M_5Si_3 est de promouvoir l'adhésion du joint par réaction sur le substrat SiC. Nous avons cherché à caractériser les interactions chimiques entre le joint et le carbure de silicium à travers deux composés : Ti_5Si_3 et Nb_5Si_3 . Les raisons de ce choix sont multiples : les difficultés d'approvisionnement de certains matériaux (Mo_5Si_3 ou Zr_5Si_3) ou la mauvaise qualité d'autres (présence d'oxydes de tantale et de silice dans Ta_5Si_3) ont réduit le champ d'investigation aux deux siliciures énoncés précédemment.

2.3.4.1 Sections isothermes des systèmes Ti-Si-C et Nb-Si-C

Les figures 2.29 et 2.30 présentent les sections isothermes des systèmes ternaires Ti-Si-C à 1227°C et Nb-Si-C à 1727°C (diagram (2010)). Comme attendu, ces siliciures et le carbure de silicium ne sont pas en équilibre thermodynamique et la mise au contact de ces éléments doit conduire à des produits de réaction. Dans le cas du système Ti-Si-C, la mise en contact du siliciure Ti_5Si_3 avec du carbone conduit à une solubilisation de celui-ci jusqu'à 10% en atomique. Le chemin réactionnel prévisible est ensuite multiple puisqu'il existe des conodes avec le carbure de titane TiC_x (avec une stoechiométrie variant de 35 à 50% en atomique), avec le carbosiliciure de titane Ti_3SiC_2 , avec le disiliciure de titane $TiSi_2$ et avec les siliciures $TiSi$ et Ti_5Si_4 . Le carbure de silicium est lui-même en équilibre thermodynamique avec $TiSi_2$, Ti_3SiC_2 et TiC_x (x compris entre 45 et 50% en atomique).

Dans le cas du système Nb-Si-C, une solubilisation du carbone dans le siliciure Nb_5Si_3 est également observée. Un équilibre thermodynamique existe entre $Nb_5Si_3C_x$ et le carbure de niobium NbC ainsi qu'avec le disiliciure $NbSi_2$, eux-mêmes en équilibre avec le carbure de silicium.

2.3.4.2 Etude du système Ti_5Si_3 sur SiC

Morphologie du joint.

La figure 2.31 présente les clichés MEB de l'interface obtenue lors du frittage par SPS de Ti_5Si_3 sur le carbure de silicium à 1600°C ainsi que l'évolution chimique et morphologique après des traitements thermiques de 1h et de 3h à 1600°C.

De nombreuses fissures aux joints de grain sont observées dans le brut de frittage par SPS. Probablement liées à une mauvaise aptitude au frittage, le nombre de fissures ainsi que leur dimension diminuent de manière importante après traitements thermiques. La densification du joint se poursuit pendant les traitements thermiques. L'ensemble joint/substrat présente une bonne adhésion après élaboration. Une importante dégradation de la morphologie du joint près de l'interface joint/substrat est observable dès 1h de traitement thermique et ce phénomène s'accroît après 3h à 1600°C. Malgré la formation de pores de tailles très importantes qui ne permettent plus d'assurer l'étanchéité de l'assemblage, il subsiste une zone d'adhésion d'environ 50 μm entre le joint et le substrat après 3h de traitement thermique à 1600°C.

Le contraste chimique observé sur les clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés indique la formation de nouvelles phases à l'interface joint/substrat et donc d'une zone de réaction. Celle-ci est d'environ 20 μm pour le joint élaboré par SPS. Après traitements thermiques, nous considérons que l'interface correspond à la zone adhérente sur le substrat SiC ainsi que la zone fortement dégradée. Son épaisseur est respectivement d'environ 40 μm et 100 μm après 1h et après 3h de traitement à

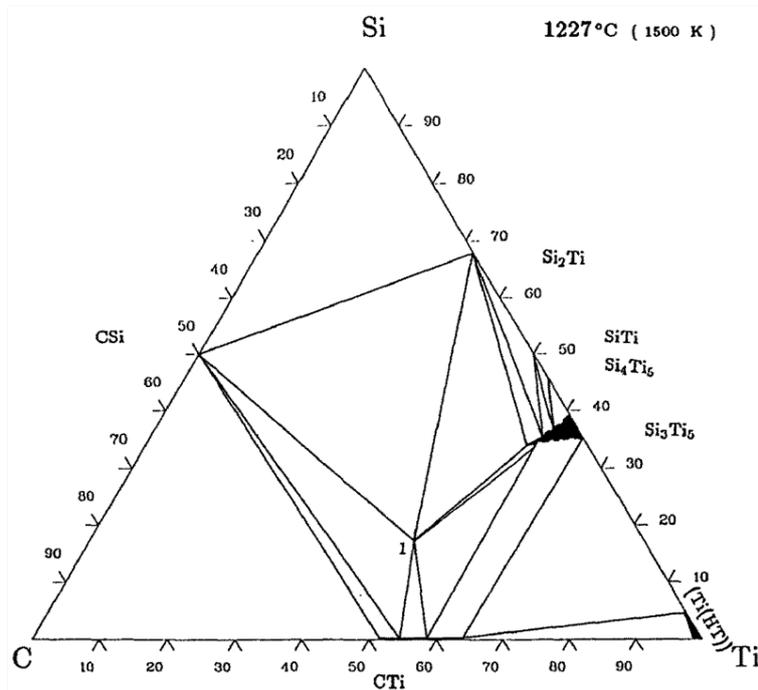


Figure 2.29: Section isotherme du système ternaire Ti-Si-C à 1227°C (diagrams (2010)).

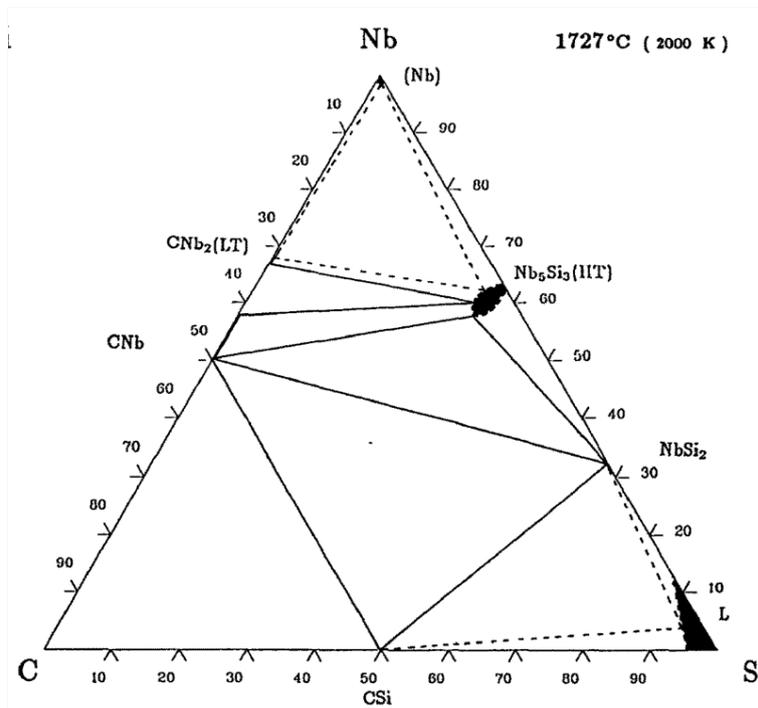


Figure 2.30: Section isotherme du système ternaire Nb-Si-C à 1727°C (diagrams (2010)).

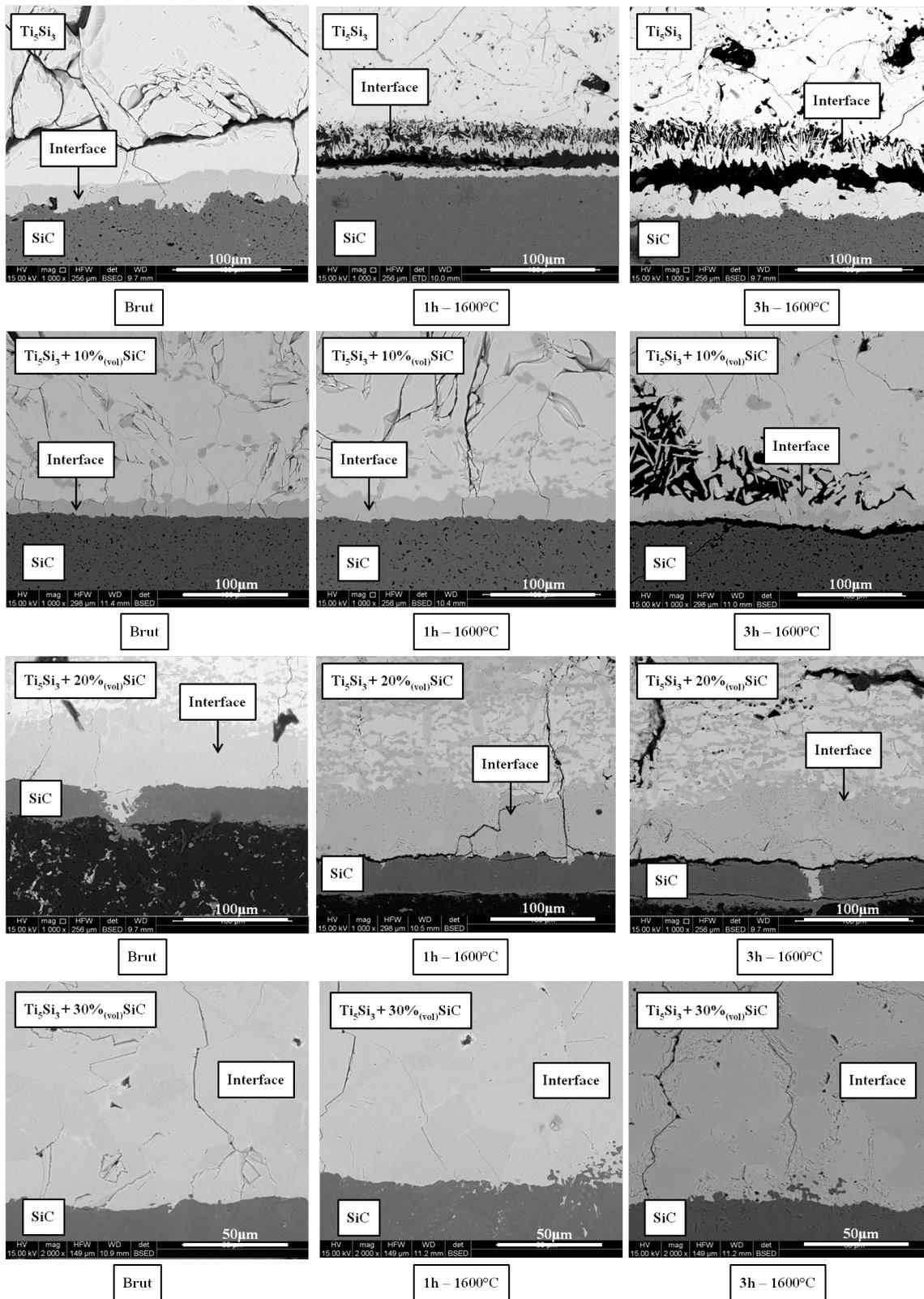


Figure 2.31: Clichés MEB de Ti_5Si_3 sur SiC après frittage SPS et après 1h et 3h à 1600°C.

1600°C ce qui correspond à une augmentation d'environ 500% de l'épaisseur interfaciale entre le brut de frittage et le brut suivi d'un traitement thermique de 3h à 1600°C.

La figure 2.31 présente les clichés MEB de l'interface obtenue lors du frittage par SPS de $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x = 10, 20, 30$) sur le carbure de silicium ainsi que l'évolution chimique et morphologique après des traitements thermiques de 1h et de 3h à 1600°C.

L'ajout d'une charge de carbure de silicium submicronique jusqu'à 30% en volume dans le joint améliore drastiquement la morphologie de l'assemblage après traitement thermique. Les densités de fissures et de pores (après traitement thermique) sont diminuées ainsi que l'évolution de l'épaisseur de la zone interfaciale puisque dans le cas le moins favorable ($\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 10\%_{(vol)}\text{SiC}$) la zone interfaciale croît seulement jusqu'à 300% avec les traitements thermiques. Avec 20% et 30% en volume, on observe une stabilité globale en température en terme d'évolution de l'épaisseur et de la morphologie de la zone interfaciale mais aussi de la fissuration et de l'adhésion du joint. La réalisation d'un joint composite $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{SiC}$ apparaît comme bénéfique sur le plan de la morphologie du joint en température.

Identification des phases.

Des analyses EDS ont été réalisées sur les échantillons Ti_5Si_3 et $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 20\%_{(vol)}\text{SiC}$ après frittage SPS et après un traitement thermique de 3h à 1600°C. Ces résultats sont présentés en figure 2.32. Dans le cas Ti_5Si_3 seul, la zone de réaction à l'interface avec le carbure de silicium est composée de carbure de titane sous stoechiométrique (TiC_x avec $x=0,4$). Le carbone diffuse au delà de cette zone interfaciale et se solubilise dans Ti_5Si_3 . La teneur en carbone n'a pas été évaluée par des méthodes quantitatives précises mais la présence d'une phase $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ est cohérente avec la section isotherme Ti-Si-C à 1727°C en figure 2.29. Après traitement thermique, la zone interfaciale fortement dégradée contient une phase unique de Ti_3SiC_2 et l'on retrouve toujours du carbone solubilisé dans Ti_5Si_3 au-delà de cette interface, dans le joint. La présence de cette phase MAX, fortement ductile au dessus de 1000°C, explique l'altération de la morphologie de l'assemblage après un passage prolongé à haute température.

Dans le cas d'un joint composite $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{SiC}$, la composition du carbure de titane sous stoechiométrique de la zone interfaciale après frittage par SPS serait légèrement plus riche en carbone. La quantification par EDS indique un taux de carbone de 0,45% en atomique contre 0,4% dans le cas précédent. Dans le joint, la phase $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ est toujours observée et la présence d'inclusions de $\text{TiC}_{0,45}$ est due à la réaction des particules de SiC submicroniques avec Ti_5Si_3 . Dans le joint, après un traitement thermique de 3h à 1600°C, les phases $\text{TiC}_{0,45}$ et $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ sont toujours observables et la phase MAX Ti_3SiC_2 , en faible proportion dans le joint, se forme en batonnets de 15 à 20 μm de long pour 5 μm de large. L'interface joint/substrat est quant à elle toujours composée d'une phase unique de $\text{TiC}_{0,45}$.

La figure 2.33 illustre les chemins de diffusions possibles dans les deux cas explicités précédemment. A la lecture du diagramme ternaire, dans le cas du Ti_5Si_3 seul, l'obtention d'un carbure de titane $\text{TiC}_{0,4}$ implique qu'il n'y a pas d'équilibre thermodynamique direct entre ce dernier et le carbure de silicium. La formation de ce carbure est dans un premier temps favorable cinétiquement puis la réalisation d'un traitement thermique à haute température permet de se déplacer vers l'équilibre thermodynamique avec la formation de la phase MAX. Le chemin de diffusion ex-

périmentalement observé correspond alors à la courbe rouge sur la figure 2.33. Cependant, afin de conserver la règle des moments et bien que non vérifiée par les analyses chimiques, la présence d'une phase de type TiSi_2 (même en faible quantité) est probable.

Dans le cas du joint composite $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{SiC}$, la teneur en carbone à l'interface est plus importante au départ et conduit à la formation d'un carbure de titane de type $\text{TiC}_{0,45}$. Ce dernier, en équilibre thermodynamique avec le carbure de silicium, sera a priori stable en température. Le chemin de diffusion expérimentalement observé dans ce cas là correspond à la courbe bleue en trait plein sur la figure 2.33. La formation de la phase Ti_3SiC_2 dans le volume du joint indique une hétérogénéité de répartition du carbone entre le volume du joint et la zone proche du substrat SiC. Ceci s'explique par le fait qu'au début de la réaction, à l'interface, l'approvisionnement en carbone se fait via le substrat et via les particules submicroniques alors que dans le joint l'apport se fait uniquement via les particules de SiC. Ainsi, par endroits, dans le volume du joint, un TiC_x moins riche en carbone conduit à la formation de la phase MAX après traitement thermique. Il en résulte un chemin de diffusion "parasite" en bleu pointillé sur la figure 2.33. Toutefois, en raison des faibles proportions de $\text{TiC}_{0,4}$ relevées, la formation de cette phase MAX n'a pas de conséquences sur l'évolution de la morphologie du joint en température.

Réactivité chimique.

La réactivité chimique de $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) sur le carbure de silicium a été évaluée afin, d'une part, de comparer les cinétiques des différentes solutions envisagées et, dans une plus large mesure, de prévoir l'évolution de la consommation du substrat par le joint dans le temps ou de déterminer des durées de vie.

Dans le but d'évaluer les constantes de croissance des zones interfaciales, l'équation suivante a été utilisée (Roger *et al.* (2009)) :

$$(x - x_0)^2 = 2k_p t \quad (2.5)$$

où x et k_p sont respectivement l'épaisseur et la constante de croissance parabolique de la zone interfaciale et t est le temps de traitement. x_0 correspond à l'épaisseur interfaciale à $t=0$. De manière générale, la constante de croissance parabolique pour chaque température et chaque substrat peut être déduite à partir de la pente des courbes correspondantes. Ce k_p s'apparente à un coefficient de diffusion global de la couche interfaciale. Il est en effet très complexe de remonter au coefficient de diffusion D réel des atomes en raison de la formation de nombreuses phases lors de la création et croissance de la zone interfaciale. Il est possible, d'une part, que certaines phases n'apparaissent qu'au cours du traitement thermique et, d'autre part, il existe une interdépendance des vitesses de croissance des couches entre elles.

L'étude de la croissance des zones interfaciales est présentée sur le tableau 2.6 où les valeurs des k_p sont reportées. Ce tableau indique que la réactivité du joint sur le substrat est plus importante dans le cas Ti_5Si_3 seul. L'ajout de SiC diminue la cinétique de croissance des couches interfaciales mais il n'y a pas de différences flagrantes dans les valeurs de la pente suivant que l'on incorpore 10, 20 ou 30% en volume de SiC dans Ti_5Si_3 . Le joint présente une meilleure stabilité dans le temps quand il est saturé en carbone.

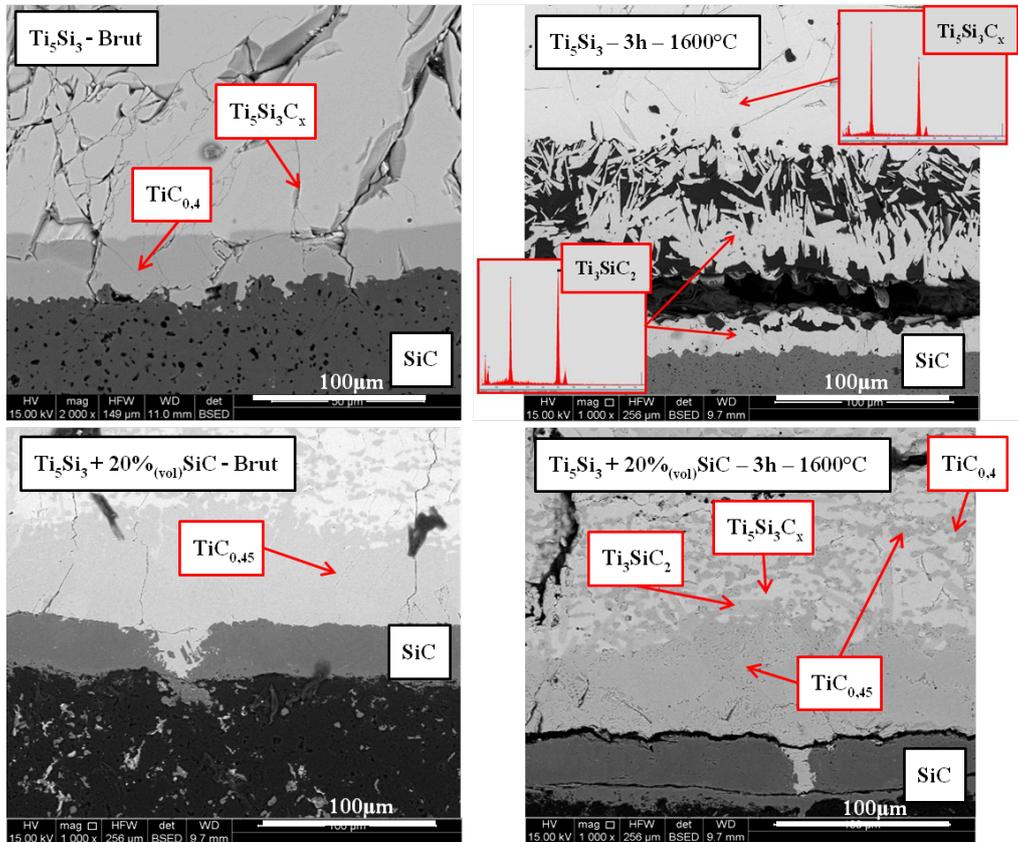


Figure 2.32: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de Ti_5Si_3 et $Ti_5Si_3 + 20\%_{(vol)}SiC$ après frittage SPS et après frittage SPS suivi de 3h à 1600°C.

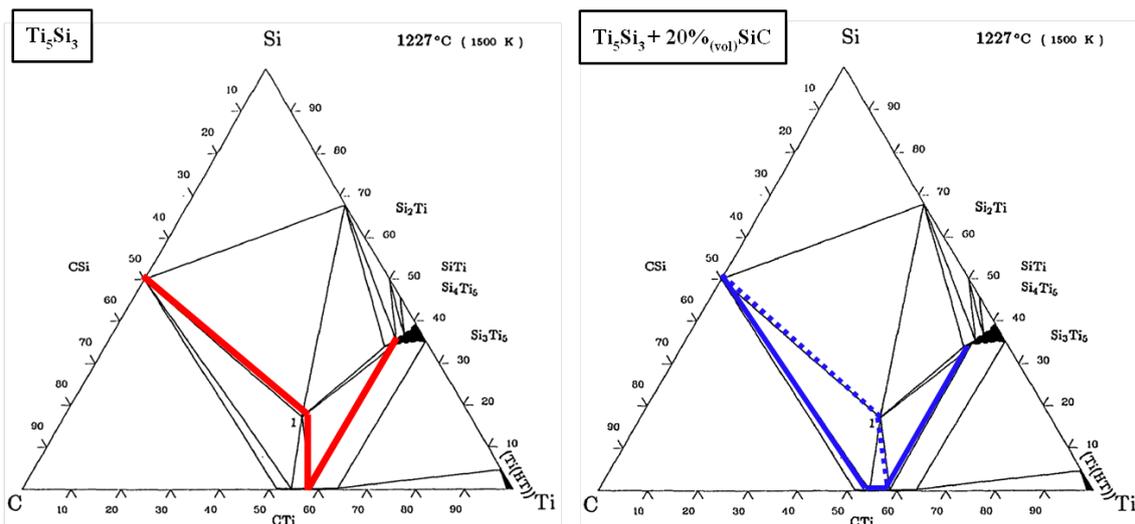


Figure 2.33: Chemins de diffusions proposé pour Ti_5Si_3 et $Ti_5Si_3 + 20\%_{(vol)}SiC$.

2.3.4.3 Etude du système Nb_5Si_3 sur SiC

Etude morphologique.

Les figures 2.34 et 2.35 présentent les clichés MEB de l'interface obtenue lors du frittage par SPS de $\text{Nb}_5\text{Si}_3+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) sur le carbure de silicium à 1600°C ainsi que l'évolution morphologique de l'assemblage après des traitements thermiques de 1h et de 3h à 1600°C .

Contrairement au cas précédent, l'influence du taux de SiC submicronique incorporé ainsi que celle des traitements thermiques sur la morphologie du joint sont faibles. En effet, on ne relève que peu de modifications de la densité de pores (points noirs sur les clichés) ou de fissures. La principale modification morphologique se situe au niveau de l'interface entre le joint et le substrat puisque son épaisseur croît au cours des traitements thermiques. Par ailleurs, le contraste chimique observé par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés indique la formation de nouvelles phases au niveau de la zone interfaciale (dans le cas Nb_5Si_3 seul) et/ou dans le joint (dans les cas $\text{Nb}_5\text{Si}_3+x\%_{(vol)}\text{SiC}$, $x=10, 20, 30$) conduisant outre la modification morphologique à une transformation chimique de l'assemblage.

Identification des phases.

Des analyses EDS ont été réalisées sur les échantillons Nb_5Si_3 et $\text{Nb}_5\text{Si}_3+30\%_{(vol)}\text{SiC}$ après frittage SPS ainsi qu'après frittage SPS suivi d'un traitement thermique de 3h à 1600°C . Ces résultats sont présentés en figure 2.36. Dans le cas Nb_5Si_3 seul, on observe la formation à l'interface du carbure NbC et de quelques inclusions du siliciure NbSi_2 . La solubilisation du carbone du substrat dans Nb_5Si_3 conduit à la formation de $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}_x$, x variant entre 3 et 9% en atomique. La réalisation d'un traitement thermique de 3h à 1600°C n'a aucune influence sur la composition chimique de cette interface mais augmente toutefois son épaisseur globale.

Dans le cas $\text{Nb}_5\text{Si}_3+30\%_{(vol)}\text{SiC}$, la phase NbSi_2 n'est observée qu'après le traitement thermique à 1600°C pendant 3h et celle-ci n'est plus localisée à l'interface mais se retrouve répartie de manière relativement homogène dans le volume du joint. Très longilignes, ces inclusions laissent penser qu'elles se situent aux joints de grains de Nb_5Si_3 , la réaction entre Nb_5Si_3 et les particules de SiC donnant lieu à la formation de ce disiliciure. On retrouve dès le départ le carbure métallique NbC à l'interface puis dans le volume du joint après traitement thermique et également la phase $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ en raison de la solubilisation du carbone du substrat et des particules de SiC submicroniques dans le siliciure.

Le chemin de diffusion observé expérimentalement est présenté sur la figure 2.36 sur la section isotherme Nb-Si-C à 1727°C . Une explication possible concernant la différence de réactivité entre les deux compositions provient de la saturation en carbone de joint. Le carbure de niobium est certainement l'espèce qui se forme le plus favorablement d'un point de vue cinétique. La formation du disiliciure NbSi_2 a lieu dans un second temps ou avec une cinétique plus faible. C'est ce que l'on observe dans le cas $\text{Nb}_5\text{Si}_3+30\%_{(vol)}\text{SiC}$ où la phase NbSi_2 n'est observée qu'après 3h de traitement thermique à 1600°C . Dans le cas Nb_5Si_3 seul, où la solubilisation du carbone dans l'ensemble du joint est beaucoup plus faible que pour le cas précédent, la formation de la phase NbSi_2 se fait de manière plus aisée dès le frittage SPS. On en conclut que la saturation en carbone du volume du joint (grâce à l'ajout d'une charge de SiC submicronique) est défavorable à la formation de NbSi_2 , l'espèce NbC se formant avec une cinétique plus rapide et la quantité de carbone disponible à sa formation étant plus importante que dans le cas Nb_5Si_3 seul.

Tableau 2.6: Tableau récapitulatif des valeurs de k_p obtenues pour chacune des compositions de Ti_5Si_3 + $x\%_{(vol)}SiC$ ($x=0, 10, 20, 30$) et de Nb_5Si_3 + $x\%_{(vol)}SiC$ ($x=0, 10, 20, 30$).

Composition du joint	Valeur k_p
Ti_5Si_3	1,07
Ti_5Si_3 + 10% $_{(vol)}SiC$	0,54
Ti_5Si_3 + 20% $_{(vol)}SiC$	0,38
Ti_5Si_3 + 30% $_{(vol)}SiC$	0,35
Nb_5Si_3	0,53
Nb_5Si_3 + 10% $_{(vol)}SiC$	0,21
Nb_5Si_3 + 20% $_{(vol)}SiC$	0,22
Nb_5Si_3 + 30% $_{(vol)}SiC$	0,21

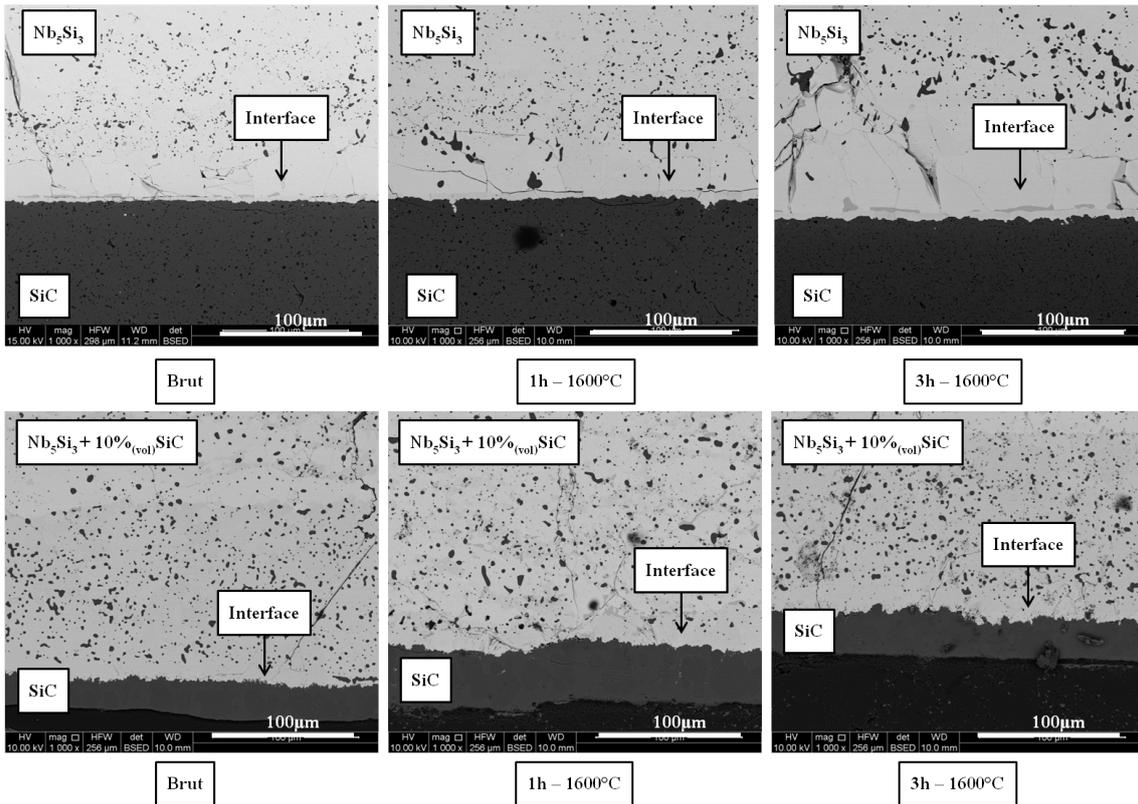


Figure 2.34: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de Nb_5Si_3 et $Nb_5Si_3 + 10\%_{(vol)}SiC$ après frittage SPS et après frittage SPS suivi de 1h et de 3h à 1600°C.

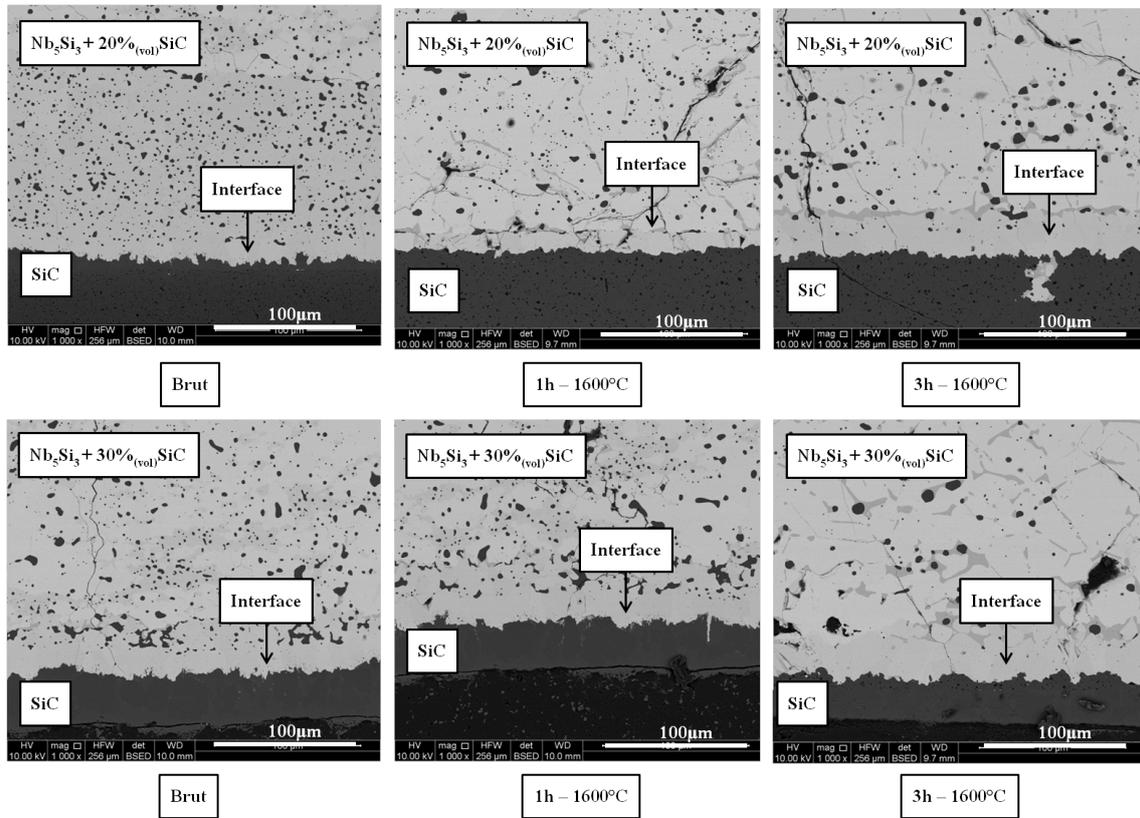


Figure 2.35: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de $Nb_5Si_3+20\%_{(vol)}SiC$ et $Nb_5Si_3+30\%_{(vol)}SiC$ après frittage SPS et après frittage SPS suivi de 1h et de 3h à 1600°C.

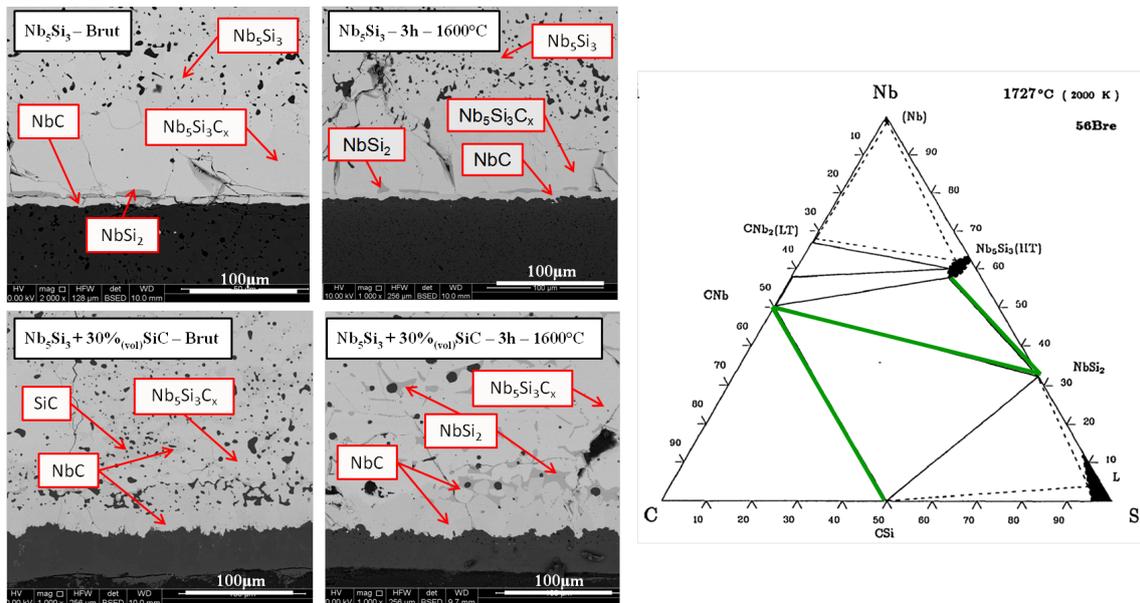


Figure 2.36: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de Nb_5Si_3 et $Nb_5Si_3+30\%_{(vol)}SiC$ après frittage SPS et après frittage SPS suivi de 3h à 1600°C et chemin de diffusion proposé pour ces systèmes.

Réactivité chimique.

La réactivité chimique de $\text{Nb}_5\text{Si}_3+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) sur le carbure de silicium a été évaluée en utilisant l'équation (2.5). L'étude de la croissance des zones interfaciales est présentée dans le tableau 2.6. Il présente l'évolution de l'épaisseur en fonction de la racine carrée du temps pour Nb_5Si_3 incluant différents taux de SiC submicronique. Les mêmes remarques que précédemment, pour le cas $\text{Ti}_5\text{Si}_3+x\%_{(vol)}\text{Si}$ ($x=0, 10, 20, 30$) sont faites, à savoir que la réactivité du joint sur le substrat est plus importante dans le cas Nb_5Si_3 seul. Là encore, l'ajout de SiC diminue la cinétique de croissance des couches interfaciales mais aucune différence de pente n'est observée avec l'augmentation du taux de SiC de 10 à 30% en volume dans la composition du joint. Le joint présente ainsi une meilleure stabilité dans le temps quand il est saturé en carbone.

2.3.4.4 Discussion

L'intérêt de cette solution comme matériau d'assemblage pour le carbure de silicium est la formation d'une zone de réaction entre le siliciure M_5Si_3 et le SiC permettant un ancrage chimique et une bonne cohésion de l'ensemble. Le système Ti_5Si_3 se révèle plus réactif que le système Nb_5Si_3 , en témoignent le tableau 2.6 présentant les réactivités chimiques. Dans les deux cas, l'ajout d'une charge de carbure de silicium dans la composition du joint stabilise sa réactivité sur le substrat dans le temps à haute température. Une faible influence de la teneur en SiC apparaît à la lecture des pentes des courbes obtenues.

La composition chimique du système Ti_5Si_3 se transforme avec des traitements thermiques comme suit :

- Interface $\rightarrow \text{TiC}_{0,4} + \text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ après frittage SPS
- Interface $\rightarrow \text{TiC}_{0,4} + \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ après frittage et après 1h à 1600°C
- Interface $\rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ après frittage et après 3h à 1600°C

La formation de la phase Ti_3SiC_2 est très dommageable à la tenue du joint en raison de sa ductilité à haute température et conduit à une importante dégradation de l'interface joint/substrat. L'ajout d'une charge de carbure de silicium jusqu'à 30% en volume dans la composition sature le joint en carbone et modifie la composition du carbure de titane sous stoechiométrique de $\text{TiC}_{0,4}$ à $\text{TiC}_{0,45}$ permettant un équilibre thermodynamique direct entre ce carbure et le carbure de silicium. La formation de Ti_3SiC_2 n'est plus favorable thermodynamiquement mais existe quand même par endroit au regard des clichés MEB réalisés. Cela peut s'expliquer par une certaine hétérogénéité dans la répartition du carbone : dans les zones moins riches en carbone on se retrouve dans le cas Ti_5Si_3 seul défini précédemment.

Dans les cas Nb_5Si_3 et $\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{SiC}$, les phases $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}_x$, NbC et NbSi_2 sont observées à l'interface (et aux joints de grains dans le cas $\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{SiC}$). Cependant, la phase NbSi_2 n'apparaît qu'après traitement thermique dans le cas composite $\text{Nb}_5\text{Si}_3+30\%_{(vol)}\text{SiC}$. La saturation en carbone de la composition du joint favorise, au détriment de NbSi_2 , l'apparition de NbC qui est, de plus, une espèce qui possède une cinétique de formation importante. Bien que la relative stabilité en terme de composition chimique et de cinétique du système Nb_5Si_3 soit un avantage sur le système très réactif Ti_5Si_3 , il est difficilement envisageable d'utiliser une composition qui ne soit pas complètement stable en température de fonctionnement du réacteur.

Outre les considérations concernant la réactivité chimique de ces siliciures, les systèmes $M_5Si_3 + x\%_{(vol)}SiC$ présentent de mauvaises adhésions après traitement thermique à $1600^\circ C$ ce qui ne permet pas d'assurer l'étanchéité du joint. Les clichés correspondant sont présentés en figure 2.37.

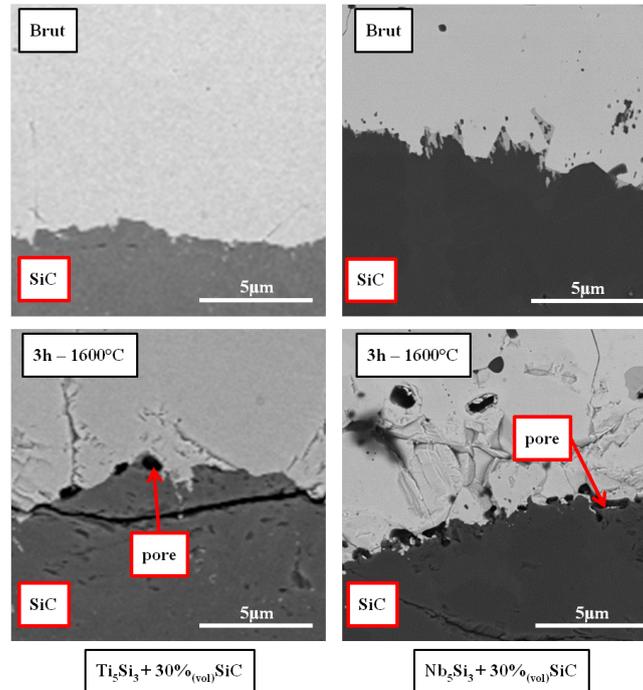


Figure 2.37: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des systèmes $Ti_5Si_3 + 30\%_{(vol)}SiC$ et $Nb_5Si_3 + 30\%_{(vol)}SiC$. Mise en évidence de la présence de pores dégradant l'adhésion du joint sur SiC.

Plus prometteurs pour notre application, les propriétés thermomécaniques des siliciures de type MSi_2 ainsi que l'influence de l'ajout d'une charge de SiC dans ces compositions ont été caractérisées. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

2.4 Caractérisations thermomécaniques des siliciures de type MSi_2

Les propriétés thermomécaniques des disiliciures de type MSi_2 ont été évaluées par la mesure des coefficients de dilatation thermique α sur trois matériaux : $TiSi_2$, $ZrSi_2$ et $MoSi_2$ et des modules de Young E sur $TiSi_2$. L'influence de l'ajout d'une charge de 10 à 30% en volume de carbure de silicium submicronique sur ces propriétés a été montrée.

2.4.1 Préalable expérimental

2.4.1.1 Préparation des échantillons

De manière à caractériser les propriétés thermomécaniques des matériaux, des pastilles ont été réalisées par la technique du frittage flash. D'un diamètre de 36mm et d'une épaisseur de 4mm, des barreaux de $30 \times 5 \times 2 \text{mm}^3$ en ont été découpés par électroérosion pour les mesures de module de Young par Grindosonic ainsi que des barreaux de $15 \times 4 \times 2 \text{mm}$ pour les mesures de coefficient de dilatation thermique par TMA. Au préalable, la densité des échantillons réalisés a été mesurée par pycnométrie hélium.

2.4.1.2 Mesure de densité par pycnométrie hélium

La densité vraie des matériaux réalisés par frittage flash a été mesurée par pycnométrie hélium, à l'aide de l'appareil Micromeritics AccuPyc 1340 (cuve de 1cm^3). La figure 2.38 présente les densités vraies relatives obtenues pour $TiSi_2$, $MoSi_2$ et $ZrSi_2$. Les densités relatives obtenues sont toutes supérieures à 95,5%.

Ces résultats montrent dans un premier temps que la densification est meilleure pour $TiSi_2$ ce qui indique que l'aptitude au frittage de $MoSi_2$ et $ZrSi_2$ est moins bonne que celle de $TiSi_2$. Par ailleurs, la densité vraie relative des échantillons diminue avec l'ajout d'une charge de carbure de silicium. Ceci s'explique par le fait que la température de frittage de SiC (supérieure à 2000°C) est nettement supérieure à celle des siliciures de type MSi_2 (comprise entre 1300 et 1600°C). Ainsi, le taux de porosité est plus important pour les matériaux contenant un taux volumique de SiC élevé puisque dans les agglomérats de SiC la densification est moins importante. Une meilleure homogénéisation du SiC submicronique dans la poudre de MSi_2 ainsi qu'une augmentation de la température de frittage peuvent améliorer cette perte de densité relative mais la température de frittage reste néanmoins limitée à la température de fusion des matériaux (on rappelle que $T_{frittage} \approx T_{fusion} - 200$ à 300°C).

2.4.2 Mesure du coefficient de dilatation thermique α par TMA

2.4.2.1 Principe de la mesure

Pour étudier la compatibilité thermomécanique des joints avec le substrat, les coefficients de dilatation thermique (CDT) α ont été déterminés à l'aide d'analyses thermomécaniques (TMA) (dilatometre Netzsch DIL402C, voir figure 2.39) réalisées à l'ICMCB (Bordeaux). Celle-ci permet de mesurer la déformation d'un échantillon sous une légère charge en fonction de la température. L'équation du coefficient de dilatation en fonction de la température est souvent complexe à exprimer. Ici, il est considéré constant en accord avec la forme linéaire de la courbe expérimentale

(courbe en trait plein sur la figure 2.40). La figure 2.40 présente deux courbes : la courbe en traits pointillés correspond au premier cycle de chauffage et peut contenir des artefacts de mesure dûs à l'appareillage ou à une relaxation de l'échantillon. La réalisation d'un deuxième cycle (courbe en trait plein) est alors systématique pour chaque échantillon. On observe que l'allure du deuxième cycle est plus linéaire que le premier cycle, permettant une détermination plus précise du CDT. L'évolution du coefficient de dilatation en fonction de la température est donnée par l'équation (2.6) :

$$\alpha = \frac{l_f - l_0}{l_0(T_f - T_0)} \quad (2.6)$$

où T_f et T_0 correspondent respectivement à la température finale et initiale de mesure et l_f et l_0 correspondent à l'épaisseur du matériau respectivement à T_f et à T_0 .

L'échantillon, dont l'épaisseur a été préalablement mesurée avec un palmer (précision : $1\mu m$), est placé dans la zone chaude du four au moyen d'une canne en alumine fixe. Il supporte une force de 50 N (grâce à un électroaimant) appliquée à l'aide d'une palpeur en alumine. Ce palpeur, relié au capteur de déplacement sert également à déterminer l'allongement de l'échantillon lors de l'expérience.

Un four en graphite permet de réaliser des mesures dans la gamme de température 200°C-1300°C. L'appareil est équipé d'un système de circulation d'eau pour refroidir les parois du four pendant l'analyse. La résistance chauffante en graphite est également protégée par un flux d'argon qui circule dans l'enveloppe externe du four.

Les expériences se déroulent de la façon suivante :

- Palier à température ambiante sous argon pendant 20 minutes, pour atteindre l'équilibre mécanique,
- Montée en température sous argon à 5°C/min jusqu'à 1000°C,
- Palier à 1000°C sous argon pendant 20 minutes,
- Descente en température sous argon à 5°C/min jusqu'à température ambiante.

Les résultats obtenus sont alors traités en appliquant une correction qui prend en compte la déformation de l'appareillage lors du cycle thermique.

2.4.2.2 Résultats

La figure 2.41 présente les coefficients de dilatation thermique obtenus pour $MSi_2 + x\%_{(vol)}SiC$ ($M=Ti, Zr$ et Mo et $x=0,10,20,30$). Les courbes en trait plein représentent les coefficients de dilatation thermique théoriques (Pierson). Pour les mélanges MSi_2/SiC , une simple règle des mélanges a permis de déterminer les CDT théoriques. Les courbes en tirets et en pointillés représentent deux séries de mesures, de manière à vérifier la reproductibilité des résultats.

Théoriquement, l'ajout d'une charge de carbure de silicium dans le disiliciure conduit à une diminution globale du coefficient de dilatation thermique. En effet, les siliciures possèdent tous un CDT de l'ordre de 8 à $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ contre $4,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour le SiC . Les deux séries de mesure, assez bien reproductibles, confirment cette diminution globale du CDT avec l'ajout d'une charge de SiC mais pour des valeurs qui sont globalement supérieures aux valeurs attendues théoriquement. En effet, les valeurs dans le cas $TiSi_2/SiC$ sont de 4 à 8% supérieures aux valeurs théoriques (et respectivement 10 à 14% supérieures pour $ZrSi_2$ et 12 à 15% supérieures pour $MoSi_2$). Cet

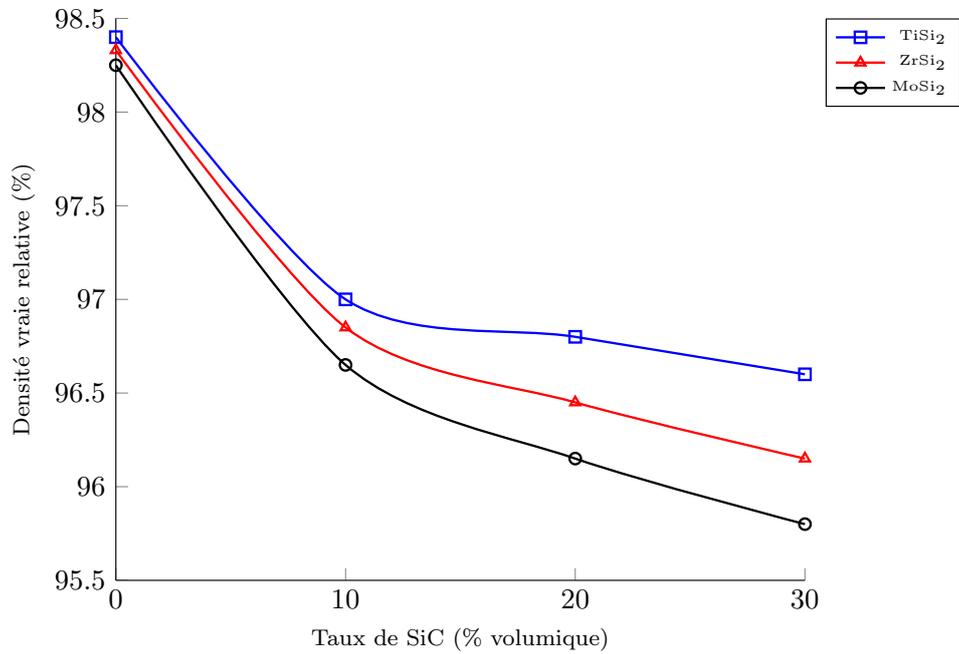


Figure 2.38: Evolution des densités relatives de TiSi₂, ZrSi₂ et MoSi₂ en fonction du taux volumique de SiC incorporé - Matériaux élaborés par frittage flash.

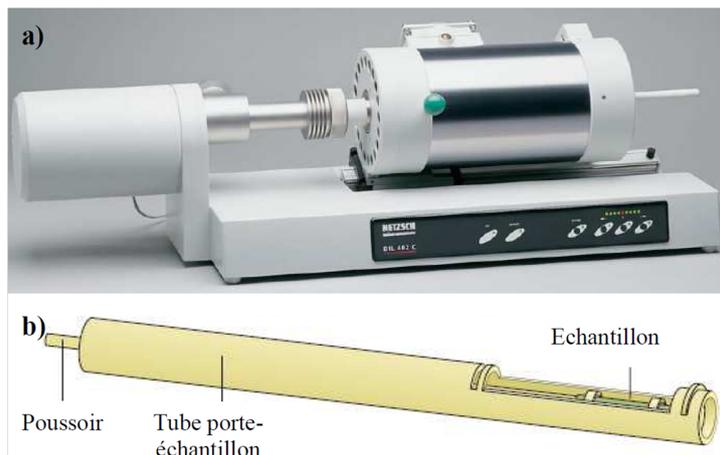


Figure 2.39: a) Photographie du dilatomètre Netzsch DIL402C - b) Schéma de principe du porte-échantillon.

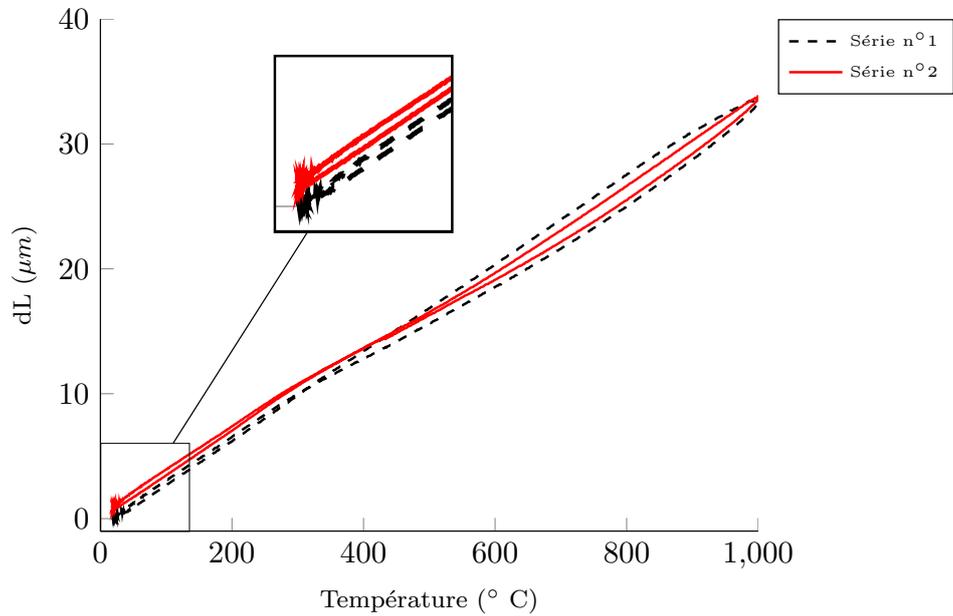


Figure 2.40: Evolution du déplacement du palpeur (dL) en fonction de la température pour TiSi₂ - Deux cycles thermiques réalisés à la suite.

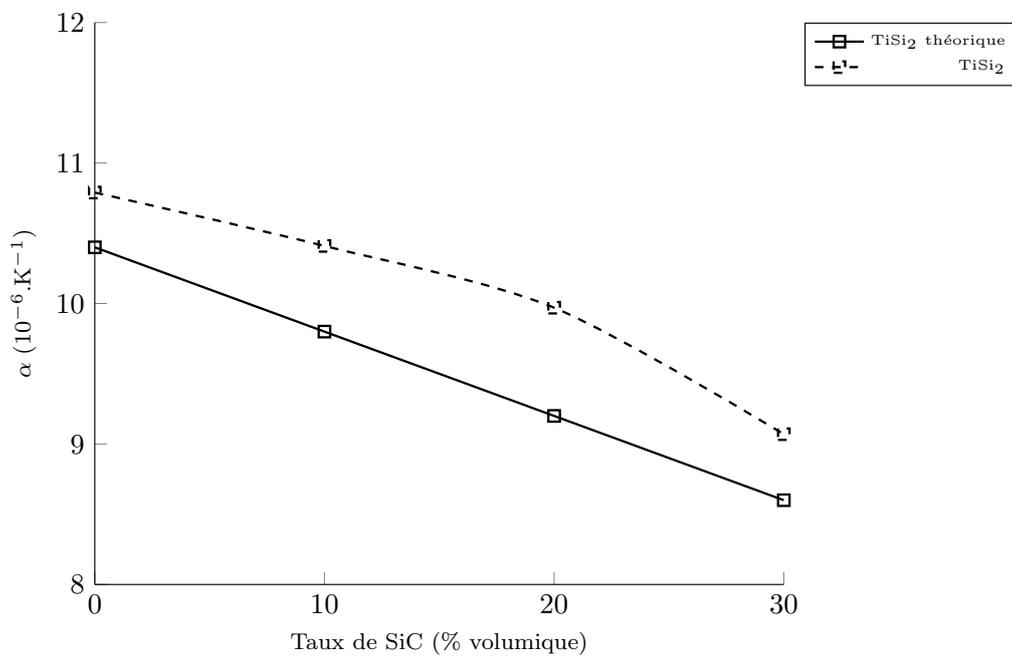


Figure 2.41: Evolution des coefficients de dilatation thermique α pour chacun des matériaux en fonction du taux volumique de SiC incorporé - Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales.

écart entre valeur théorique et valeurs expérimentales ne s'explique pas uniquement par le taux de porosité présent dans les matériaux puisqu'il n'excède pas 4,5% dans le pire des cas (figure 2.38).

En agrandissant le début des courbes représentant l'évolution de la déformation de l'échantillon en fonction du temps (figure 2.40), on observe que le premier cycle démarre, en toute logique, avec une déformation nulle de l'échantillon alors que le début du second cycle démarre avec un léger décalage, c'est-à-dire une déformation initiale. L'échantillon n'étant pas suffisamment contraint pour se déformer sous une action mécanique, cette déformation provient d'un allongement de l'échantillon au cours du premier cycle. Après observation des échantillons par microscopie optique, il s'est avéré que les échantillons présentaient suffisamment de fissures pour expliquer qu'après une sollicitation thermique importante les échantillons se soient légèrement déformés suite à une augmentation de la largeur des fissures.

Le comportement et la morphologie des fissures en température n'ont pas été étudiés en détail mais leur présence tendrait à expliquer la surestimation des valeurs des coefficients de dilatation thermique α obtenues pour chaque échantillon. En effet, l'augmentation de la largeur des fissures sous sollicitation thermique menerait à une augmentation légère de la taille de l'échantillon. La modification des dimensions de l'échantillon combinée à la présence de pores pourraient alors conduire à une légère modification de la pente de la courbe et donc à une estimation éronnée du CDT α .

2.4.3 Mesure du module de Young E par Grindosonic

2.4.3.1 Principe de la mesure

La technique de mesure du module de Young E par Grindosonic (LEMMENS Inc.) présente l'intérêt de donner une valeur globale de E pour l'échantillon contrairement à des techniques de mesures locales comme l'indentation Vickers. Le principe de l'essai consiste à faire vibrer une éprouvette en forme de poutre suivant un mode de vibration spécifique. Grâce aux relations entre la fréquence de résonance et les propriétés élastiques, il est possible de déterminer les constantes élastiques du matériau.

Dans la pratique, une éprouvette est suspendue par des fils positionnés au niveau des noeuds de vibration de manière à ne pas perturber la mesure. La mise en vibration de l'éprouvette est assurée par un projectile qui vient percuter l'échantillon dans un ventre de vibration. La mesure de la vibration se fait à l'aide d'un microphone. Ce dispositif est placé dans un four de manière à réaliser des essais en température et en atmosphère contrôlée. La figure 2.42 illustre ce propos. Ces expériences ont été réalisées au CEA Saclay-LTMEEx (Gif-sur-Yvette).

2.4.3.2 Résultats

La figure 2.43 présente l'évolution du module de Young pour $\text{TiSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$) en fonction de la température de T_{amb} à 1000°C . Le tableau 2.7 résume les principales valeurs obtenues à partir de ces courbes expérimentales ainsi que les valeurs théoriques attendues pour les modules de Young à température ambiante. Les valeurs des systèmes TiSi_2/SiC ont été calculées à partir de la règle des mélanges. Théoriquement, une augmentation du module de Young est attendue avec l'ajout de carbure de silicium submicronique dans la composition initiale. Les valeurs expérimentales sont cohérentes avec les valeurs théoriques jusqu'à 10% en volume de SiC au sein

de TiSi_2 . Au-delà, une diminution de la valeur de E est observée à mesure que l'on insère du SiC submicronique : un écart de 14% avec la valeur théorique est noté pour 30% en volume de SiC (respectivement un écart de 7% pour 20% en volume de SiC inséré). Une hypothèse permettant d'expliquer cette diminution, contraire à la théorie, de la valeur du module de Young avec l'ajout d'une charge de SiC, est explicitée dans le paragraphe suivant et concerne l'influence de la porosité sur la sous-estimation de E par Grindosonic.

Tableau 2.7: Récapitulatifs des valeurs de module de Young E théoriques et expérimentales obtenues pour $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$).

Matériau	Module de Young E (GPa)		
	Valeurs théo. à 25°C	Valeurs exp. à 25°C	Valeurs exp. à 1000°C
TiSi_2	260	259	214
$\text{TiSi}_2+10\%_{(vol)}\text{SiC}$	276	275	229
$\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$	292	273	228
$\text{TiSi}_2+30\%_{(vol)}\text{SiC}$	308	265	225

On note une décroissance de la valeur du module de Young en fonction de la température. Lors de la montée en température, le module de Young diminue progressivement jusqu'à 1000°C. Il s'agit là de la décroissance normale et réversible du module d'élasticité d'un matériau lors d'une élévation de température. Une légère diminution de cette décroissance est observée à partir de 250-300°C. Elle peut être liée à une transition allotropique dans TiSi_2 , référencée dans la bibliographie, qui modifie les paramètres de maille du matériau et donc ses propriétés thermomécaniques. On observe d'ailleurs la même modification de pente vers 300°C dans les courbes expérimentales pour la mesure du coefficient de dilatation thermique α (figure 2.40).

Les pentes correspondant à la diminution du module de Young E en fonction de la température sont différentes selon le taux de SiC incorporé dans TiSi_2 . En effet, une diminution de l'ordre de 17,5% entre l'ambiante et 1000°C est notée dans le cas TiSi_2 seul alors qu'elle est de 15% dans le cas $\text{TiSi}_2+30\%_{(vol)}\text{SiC}$. Même si cette différence est faible, elle montre que l'ajout d'une charge de SiC stabilise la valeur du module de Young avec la température, effet bénéfique pour l'application visée. En effet, le module de Young de SiC varie peu avec la température : une diminution de l'ordre de 3 à 4% est observée entre l'ambiante et 1000°C par Canel *et al.* (2005).

2.4.3.3 Etude bibliographique sur l'influence de la porosité sur les valeurs de E

De nombreuses études traitent de l'influence de la porosité sur la valeur du module de Young à une température donnée où une diminution très marquée est observée et suit une loi en puissance. Canel *et al.* (2005) ont étudié le comportement élastique de SiC frittés et ont corrélé ces études expérimentales à une loi en puissance semi-empirique proposée par Kovacic et qui rejoint la théorie de la percolation pour le module de Young.

Le modèle de Kovacic est valable sur une large gamme de porosité et s'écrit de la façon suivante (équation (2.7)) :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \left(\frac{\mathbf{P}_c - \mathbf{P}}{\mathbf{P}_c} \right)^f \quad (2.7)$$

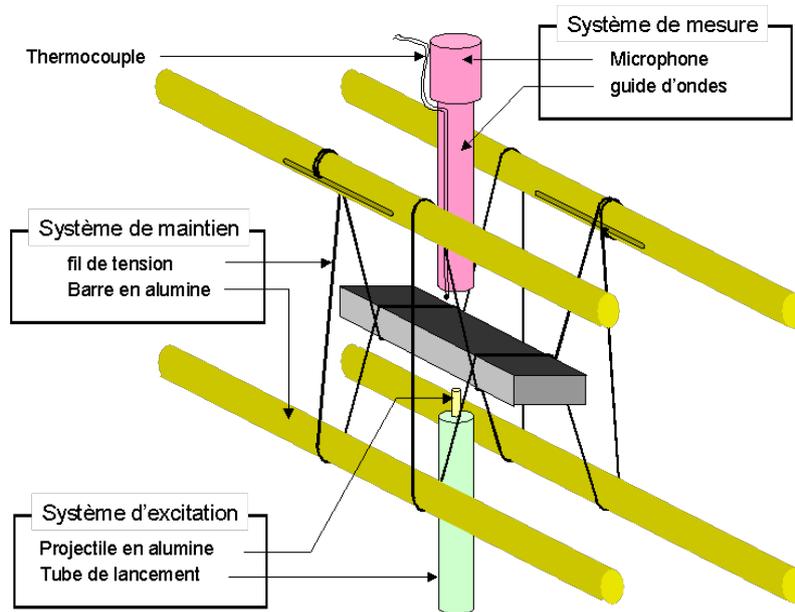


Figure 2.42: Schéma de principe de la mesure de module de Young par Grindosonic.

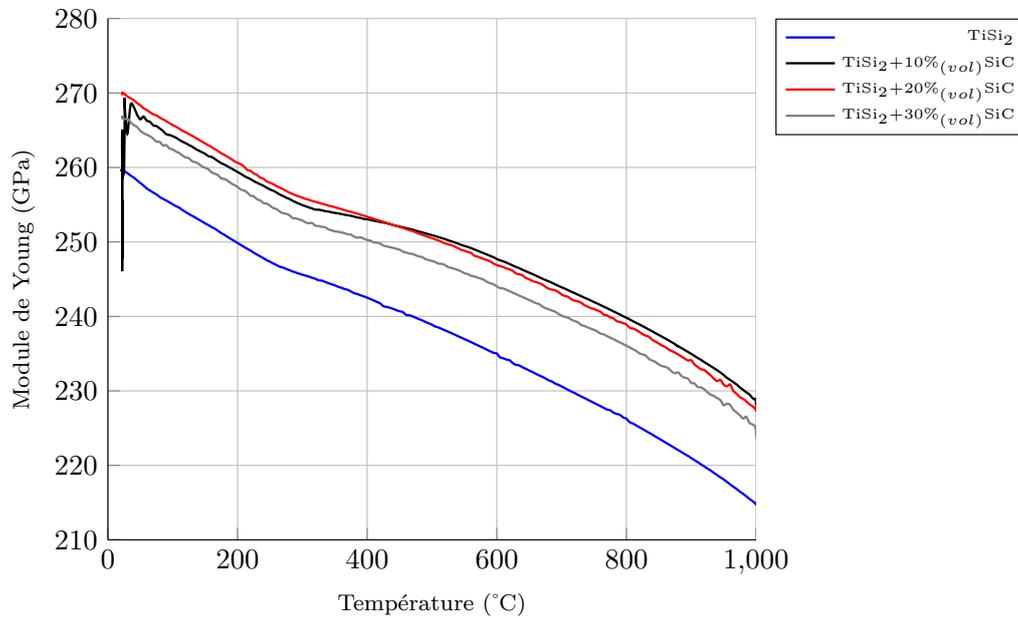


Figure 2.43: Evolution des modules de Young de $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$) en fonction de la température.

où E et P sont le module de Young et le taux de porosité, E_0 le module du matériau dense, P_c la porosité critique à partir de laquelle le matériau n'a pas de tenue mécanique, donc pas de module (seuil de percolation) et f l'exposant de la loi, qui pour un milieu continu infini en 3D doit être proche de 2,1 en théorie. Canel *et al.* (2005) ont pu déterminer expérimentalement le module du matériau dense pour SiC, le seuil de percolation ainsi que la valeur de l'exposant permettant de vérifier que l'évolution de E suivait le modèle de Kovacic (cf. figure 2.44).

D'autres modèles existent pour tenir compte de la porosité dans la détermination du module de Young d'un matériau. Lorrette *et al.* (2013) ont travaillé sur l'élaboration de SiC massif à partir de poudres nanométriques par frittage flash. Les mesures expérimentales du module de Young sur des échantillons poreux ont montré des valeurs inférieures aux valeurs attendues sur des matériaux denses. L'utilisation de l'approximation de Voigt (équation (2.8) et courbe Voigt SiC80 sur la figure 2.45), du modèle auto-cohérent à 3 phases (Dean et Lopez (1982)) (courbe SCS3 SiC80 sur la courbe 2.45) ou encore de la loi empirique proposée par Watchman (équation (2.9)) (Watchman et Lam (1959)) n'ont pas permis de reproduire exactement les valeurs des matériaux non poreux mais permettent néanmoins de corriger la sous-estimation du module E . Les auteurs considèrent que le taux de porosité ne permet pas d'expliquer les valeurs obtenues et que la présence de phases vitreuses aux joint de grains interfère probablement sur le résultat en modifiant la microstructure des pores et donc les valeurs des facteurs de forme.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{mat.} \mathbf{V}_{mat.} + \mathbf{E}_p \mathbf{V}_p \quad (2.8)$$

où $E_{mat.}$ et $V_{mat.}$ correspondent au module de Young du matériau dense et au volume occupé par le matériau et E_p et V_p au module de Young et au volume occupé par les pores ($E_p=0$).

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0(1 - f_1 \mathbf{V}_p + f_2 \mathbf{V}_p^2) \quad (2.9)$$

où E_0 correspond au module de Young du matériau dense, f_1 et f_2 sont des facteurs de forme définis pour chaque matériau et V_p correspond au volume occupé par les pores.

Ces études mettent en évidence une sous-estimation expérimentale de E pour des échantillons poreux, ce qui correspond à nos observations expérimentales sur $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$). Nous n'avons pas cherché, dans le cadre de cette étude, à déterminer les paramètres (facteurs de forme, seuil de percolation ou encore la forme des pores...) des différentes lois permettant de décrire la valeur de E en fonction du taux de pores pour ces siliciures. Néanmoins, la démarche présentée dans ce paragraphe a consisté à trouver des pistes de réflexion permettant d'expliquer l'allure des résultats expérimentaux.

2.4.4 Discussion

Pour l'élaboration de joints d'assemblage pour le carbure de silicium, la détermination et le contrôle des propriétés thermomécaniques est un point important. En effet, une diminution des contraintes et des discontinuités d'origine thermomécanique dans l'assemblage est recherchée. Cette étude, menée sur les disiliciures de type $\text{MSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$) a permis de montrer une diminution du coefficient de dilatation thermique du joint avec l'ajout d'une charge de carbure de silicium pour trois exemples : TiSi_2 , ZrSi_2 et MoSi_2 . Bien que les valeurs soient légèrement supérieures aux valeurs théoriques attendues, cet écart a été imputé à la présence de fissures dans les échantillons élaborés par frittage flash et venant perturber la mesure par TMA.

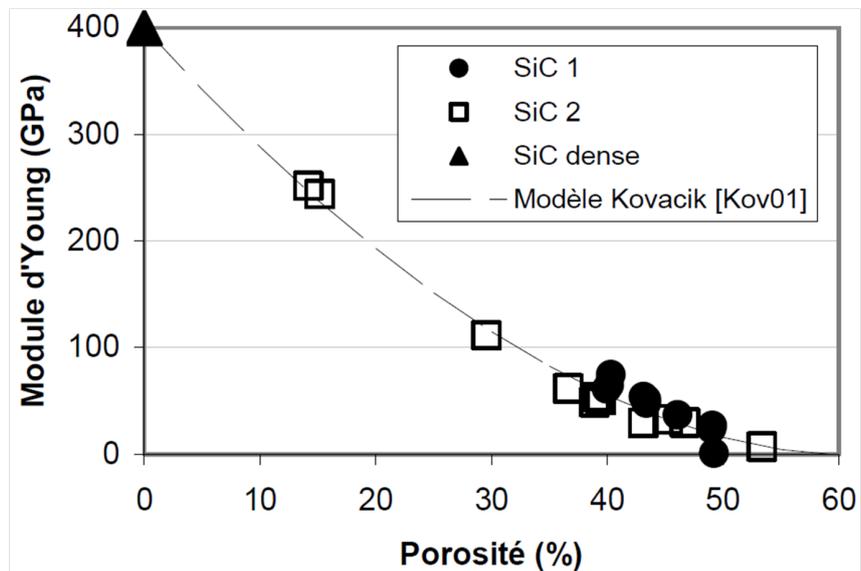


Figure 2.44: Calage du modèle de Kovacic sur les données issues de SiC1, SiC2 et SiC dense à température ambiante. Les paramètres sont $E_0=400\text{GPa}$, $P_c=60\%$ et $f=1,7$. (Canel *et al.* (2005)).

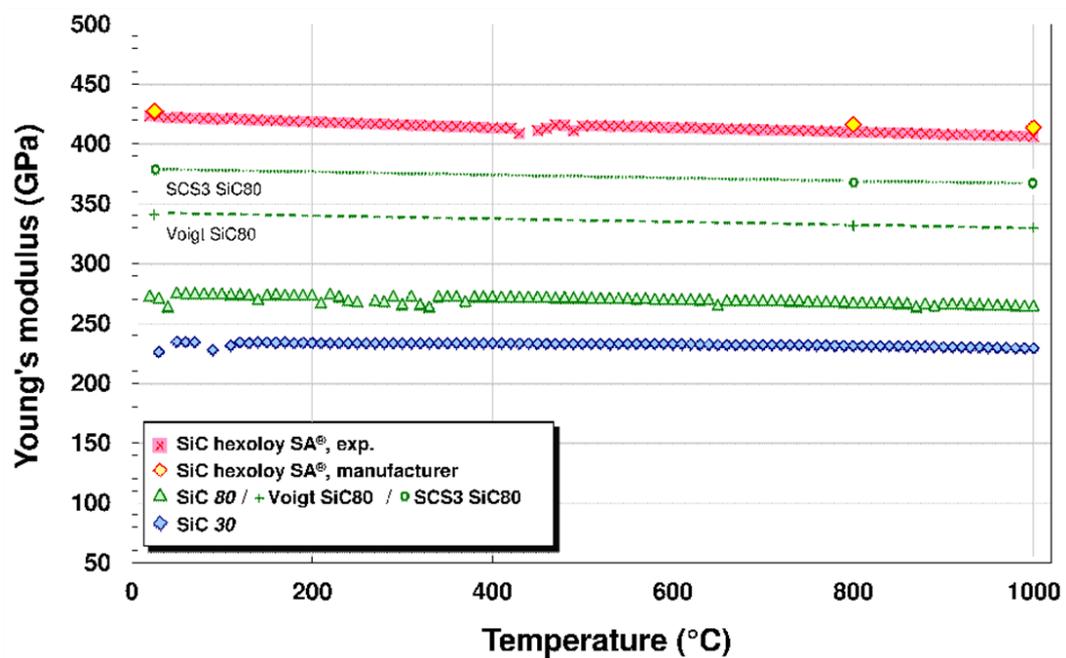


Figure 2.45: Evolution du module de Young de SiC denses (SiC hexoloy SA, exp et manufacturer) et de SiC poreux (SiC80 et SiC30) et corrections du module de Young de SiC80 en tenant compte de la porosité par l'approximation de Voigt (Voigt SiC80) et le modèle auto-cohérent à 3 phases (SCS3 SiC80) (Lorrette *et al.* (2013)).

Des mesures du module d'élasticité ont été menées sur $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$) par Grindosonic et ont montré une rigidification du joint avec l'ajout d'une charge de carbure de silicium. Les courbes expérimentales ont également mis en évidence une meilleure stabilité du module de Young avec la température puisqu'une diminution de la pente est notée quand le taux de SiC dans la composition du joint augmente. Une sous-estimation importante des valeurs de E avec l'ajout de SiC pourrait être corrélée à la porosité dans les matériaux élaborés pour l'expérience. Une étude bibliographique a montré l'existence de modèles semi-empiriques permettant de corriger la valeur de E en incluant le taux de porosité mais n'a pas été appliqué à nos matériaux dans le cadre de cette étude.

2.5 Synthèse du chapitre

Ce chapitre a consisté à sélectionner, dans un premier temps, une gamme de matériaux répondant au cahier des charges imposé pour cette étude. A travers l'évaluation de critères chimiques, thermomécaniques et de tenue en température, la recherche a été axée sur les matériaux de type M-Si-C (M étant un métal réfractaire). L'ajout d'une charge de carbure de silicium submicronique dans la composition du joint est envisagée afin de diminuer les discontinuités d'origine thermomécanique et d'améliorer la tenue mécanique et la morphologie de celui-ci.

Dans un deuxième temps, la réalisation d'assemblages en **phase solide** par frittage flash a permis d'étudier les interfaces entre le carbure de silicium et des **systèmes réactifs** de type $\text{M}_5\text{Si}_3+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$) (M=Ti et Nb) et des **systèmes non réactifs** de type $\text{MSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$). Afin de diminuer les températures d'élaboration de ces joints réfractaires, la possibilité de réaliser des **synthèses in-situ à partir de poudres élémentaires ou réaction de déplacement** (M(=Ti,Nb,Mo), Si, C, MC(M=Ti) et SiC) a été évaluée sur les systèmes non réactifs de type MSi_2 . Un autre avantage de ce type de réaction est de permettre un ancrage chimique du joint sur le substrat et une meilleure adhésion de l'ensemble grâce à la réactivité du métal sur le carbure de silicium.

Le frittage réactif a montré de bons résultats en terme de densification et de réactivité chimique pour le titane mais une difficulté à obtenir MoSi_2 et NbSi_2 à des températures et des temps de frittage modérés. Par ailleurs, l'ajout de SiC et ou de mélanges Si/C afin de réaliser un joint composite MSi_2/SiC diminue considérablement l'aptitude au frittage des systèmes réactifs. Une hypothèse consiste à suggérer que les particules de carbone se placent à la surface des poudres de silicium et de métal pour former des carbures qui ralentissent la diffusion des atomes par la suite en raison de leur caractère fortement covalent. La réaction de déplacement TiC/Si, potentiellement très intéressante en phase solide (avec l'application d'une pression) n'a pas donné de résultats satisfaisant en phase liquide, ce qui permettait de s'affranchir de la pression lors de l'assemblage. En effet, la formation de SiC est très favorable cinétiquement et vient alors stopper la réaction et la formation de TiSi_2 . Malgré tout, la **réalisation de dépôts denses multi-séquencés par PVD** est une perspective potentielle à ce type de systèmes. Une brève étude de la réactivité d'un feuillard de niobium sur un lit de silicium par frittage flash a montré la formation d'une couche dense et exempte de pores de NbSi_2 . Par analogie, la possibilité d'obtenir, via une élaboration sans pression, un joint composite TiSi_2/SiC à partir de couches denses TiC/Si déposées par PVD sera présentée dans le chapitre suivant.

Le frittage direct de siliciures non réactifs de type MSi_2 a montré l'importance de l'ajout d'une charge de carbure de silicium submicronique dans l'amélioration de la morphologie du joint (observations par microscopie électronique de l'adhérence et de la fissuration) et pour la tenue en température. Cette solution est intéressante pour l'application visée dans la mesure où elle assure une stabilité chimique du joint dans le temps et par ailleurs, l'ajout de SiC dans la composition du joint diminue les contraintes d'origine thermomécanique de l'assemblage. Cependant, il s'avère **impossible de réaliser des assemblages en phase solide sans l'application d'une pression** favorisant l'ancrage mécanique du joint sur le substrat. De manière à promouvoir l'adhésion du joint sur le substrat, un **court passage en phase liquide est envisageable** si la température de fusion à atteindre reste dans le cahier des charges. Ce brasage a été réalisé par la suite et une étude détaillée sera présentée dans le chapitre 4 de ce mémoire.

En phase solide et sans l'application d'une pression lors de l'assemblage, une manière de promouvoir l'adhésion consiste à se placer dans un système réactif tel que M_5Si_3 ($M=Ti$ et Nb) sur SiC. Le système Ti_5Si_3 s'est révélé plus réactif que le système Nb_5Si_3 . Par ailleurs, l'observation d'une importante dégradation de la morphologie du joint, imputable à la formation de la phase ductile Ti_3SiC_2 , est très dommageable pour l'application visée. L'ajout d'une charge de carbure de silicium à hauteur de 30% en volume a modifié la composition finale du joint ainsi que sa morphologie, nettement améliorée. Dans ce cas, un enrichissement en carbone du joint pourrait expliquer que la formation de Ti_3SiC_2 est nettement moins favorable et la phase TiC_x , possédant de meilleures propriétés mécaniques et thermomécaniques, est majoritaire. Dans le cas $Nb_5Si_3+x\%_{(vol)}SiC$ ($x=10,20,30$), on note la formation des phases NbC, NbSi₂ et Nb₅Si₃C_x. De plus, dans les deux cas, **l'ajout d'une charge de carbure de silicium dans la composition du joint stabilise sa réactivité sur le substrat dans le temps à haute température** sans pour autant qu'une nette différence de cinétique ait été notée entre 10, 20 et 30%. Bien que les **réactivités soient amoindries, les morphologies améliorées et l'ensemble stabilisé dans le temps à haute température** par la présence d'une charge de carbure de silicium dans la composition du joint, il est difficilement envisageable d'utiliser une composition qui ne soit pas complètement stable en température dans un réacteur.

La solution finalement envisagée pour la suite de ce travail consiste à travailler sur un **système non réactif de type $MSi_2+x\%_{(vol)}SiC$ ($x=10,20,30$) brasé**, en phase liquide, de manière à réaliser l'assemblage sans l'application d'une pression. La détermination des propriétés thermomécaniques a donc été menée dans un troisième temps. A travers les exemples de $TiSi_2$, $ZrSi_2$ et $MoSi_2+x\%_{(vol)}SiC$ ($x=0,10,20,30$) pour les mesures de CDT α et l'exemple de $TiSi_2+x\%_{(vol)}SiC$ ($x=0,10,20,30$) pour les mesures de module de Young E, il a été montré que, globalement, l'on diminuait les valeurs de α que l'on augmentait les valeurs de E avec l'ajout d'une charge de silicium submicronique jusqu'à 30% en volume. Néanmoins, une sous-estimation importante des valeurs de E avec l'ajout de SiC pourrait être corrélée à la porosité dans les matériaux élaborés pour l'expérience.

La suite de ce mémoire s'articule autour d'une étude de procédés concernant le chauffage et l'élaboration du joint d'assemblage (Chapitre 3) et autour de l'assemblage de SiC par brasage d'un siliciure de type MSi_2 . Dans la suite de ce travail, l'étude a été menée sur le siliciure $TiSi_2$ (Chapitre 4) pour des raisons expérimentales (notamment la température de fusion modérée de $TiSi_2$) et pourrait être étendue à d'autres systèmes tels que $NbSi_2$, $ZrSi_2$ et $MoSi_2$.

Chapitre 3

Procédés de chauffage et d'élaboration du joint

Ce chapitre s'attache à décrire les procédés de chauffage et d'élaboration du joint. La définition d'une technique de chauffage rapide et localisée permettant de répondre au cahier des charges a conduit à l'étude des potentialités de trois techniques éprouvées ou émergentes : le chauffage par laser CO₂, le chauffage par micro-ondes et le chauffage par induction haute fréquence. Par ailleurs, la technique d'élaboration du joint doit être adaptée, d'une part, aux exigences de la technique de chauffage (disposition de l'échantillon, encombrement...) et, d'autre part, aux exigences physico-chimiques (réactivité chimique, épaisseur et morphologie du joint...). Dans ce but, les joints ont été élaborés par trois techniques de dépôt : la pulvérisation cathodique, la projection thermique et l'enduction de poudres.

Sommaire

3.1	Procédés de chauffage compatibles avec l'application visée	138
3.1.1	Le chauffage par laser CO ₂	138
3.1.2	Le chauffage par micro-ondes	144
3.1.3	Le chauffage par induction haute fréquence	149
3.2	Elaboration du joint d'assemblage	151
3.2.1	Elaboration par pulvérisation cathodique	151
3.2.2	Elaboration par projection thermique	159
3.2.3	Enduction de poudres	161
3.3	Synthèse du chapitre	162

3.1 Procédés de chauffage compatibles avec l'application visée

Le premier aspect de cette étude concerne la recherche d'un matériau d'assemblage correspondant au cahier des charges et les travaux présentés dans le chapitre 2 a permis d'apporter une solution potentielle qui est la voie privilégiée dans la suite de ce mémoire : la réalisation d'un assemblage par brasage d'un siliciure de type $\text{MSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$). L'exemple a été pris pour TiSi_2 qui présente l'avantage d'être disponible aisément commercialement et de posséder une température de fusion modérée, adaptée aux techniques de chauffage disponibles pour la suite de ce travail. Le deuxième aspect de cette étude concerne la recherche d'un procédé d'assemblage permettant, notamment, un chauffage localisé et rapide au niveau du joint de manière à ne pas endommager le composite SiC_f/SiC .

3.1.1 Le chauffage par laser CO_2

Le laser est un procédé éprouvé pour l'assemblage de pièces de haute technicité puisqu'il est utilisé pour la soudure des gaines métalliques des réacteurs actuels. Les potentialités de ce procédé de chauffage, applicable aux céramiques et composites à matrice céramique, ont été étudiées à l'aide d'un laser CO_2 disponible au LTMEx (CEA Saclay). Le laser possède une longueur d'onde $\lambda = 10,7\mu\text{m}$ ($f=1000\text{Hz}$) et une puissance maximum de 5kW. Le but de ces essais est d'étudier le comportement thermique des substrats SiC (monolithiques et composites) sous le faisceau laser.

3.1.1.1 Préalable expérimental

Description du dispositif.

La figure 3.1 présente le schéma général du dispositif laser mis en place pour cette série d'expérience au LTMEx. Le faisceau laser est horizontal et ovale ($15 \times 4\text{mm}^2$ de diamètre) et chauffe l'échantillon disposé perpendiculairement à l'incidence du laser. Les expériences ont été réalisées sous vide moyen et sous débit d'argon (3, 10 et 30L/min) afin d'étudier l'influence de l'atmosphère sur la température du substrat. Les échantillons sont disposés sur un porte-échantillon en aluminium ajouré de manière à ne pas se trouver sur le trajet du faisceau laser. Ce porte-échantillon est lui-même disposé sur une structure en acier refroidie par eau (figures 3.1.c et 3.1.d). La température de ces pièces lors des expériences n'excède pas 200 à 300°C.

Comme l'indique la figure 3.2, deux configurations d'échantillons ont été testées. La première est composée d'une plaque seule, placée dans le champ d'incidence du faisceau laser. Un pyromètre en face avant (MODLINE gamme 800-2500°C) enregistre la température en surface du substrat, directement sous le faisceau, et un pyromètre en face arrière (MODLINE gamme 700-1700°C) enregistre la température du matériau par l'arrière, au niveau du champ d'incidence du faisceau laser. La seconde configuration consiste à placer deux plaques l'une contre l'autre et à réaliser le même chauffage de manière à simuler une expérience d'assemblage.

Influence de paramètres expérimentaux.

La puissance du laser a été modifiée par pas de 15W de 60W à 200W conduisant à une rampe moyenne de montée en température de 100°C/min (dans le cas d'une plaque seule). L'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudiée, notamment la fréquence du laser, la focalisation du faisceau, le diamètre du faisceau, l'atmosphère dans l'enceinte pendant le chauffage, le débit

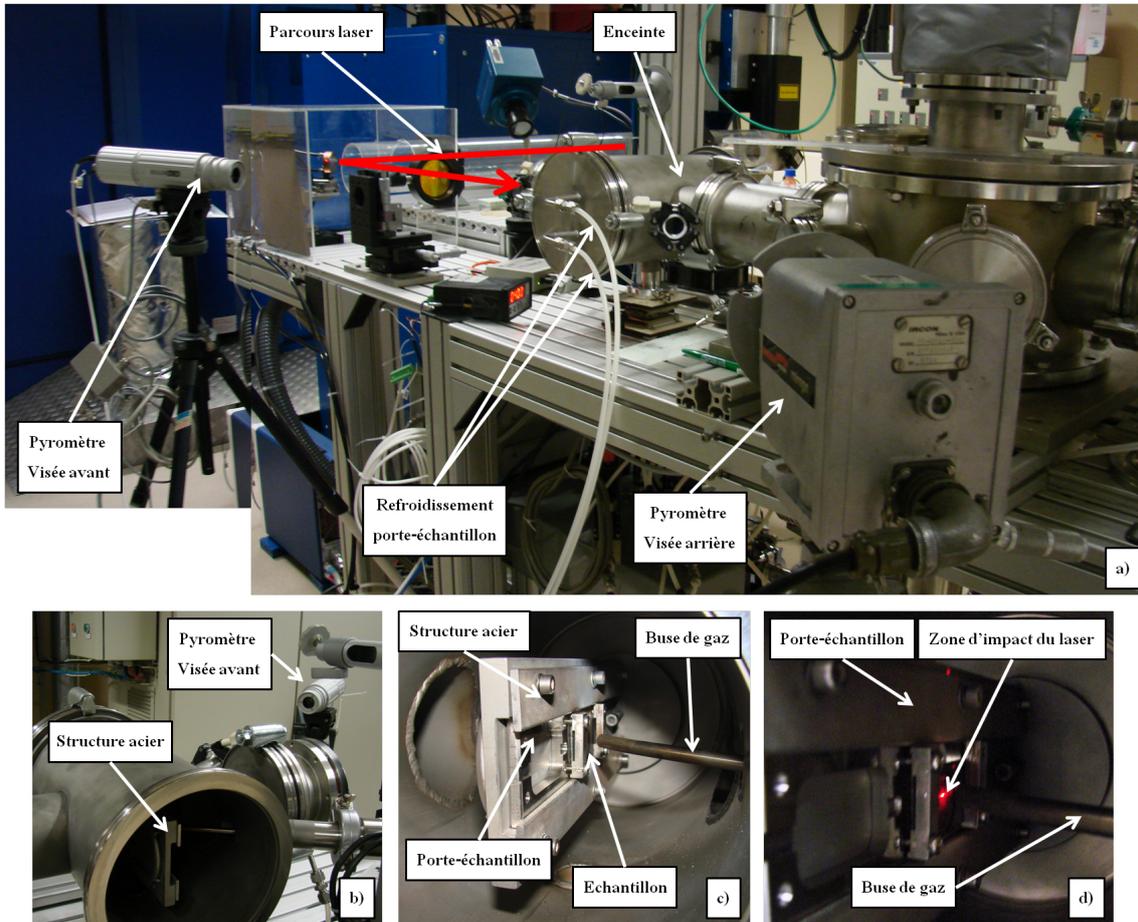


Figure 3.1: Schéma général du dispositif de chauffage par laser CO₂ mis en place au LTMEx (CEA Saclay).

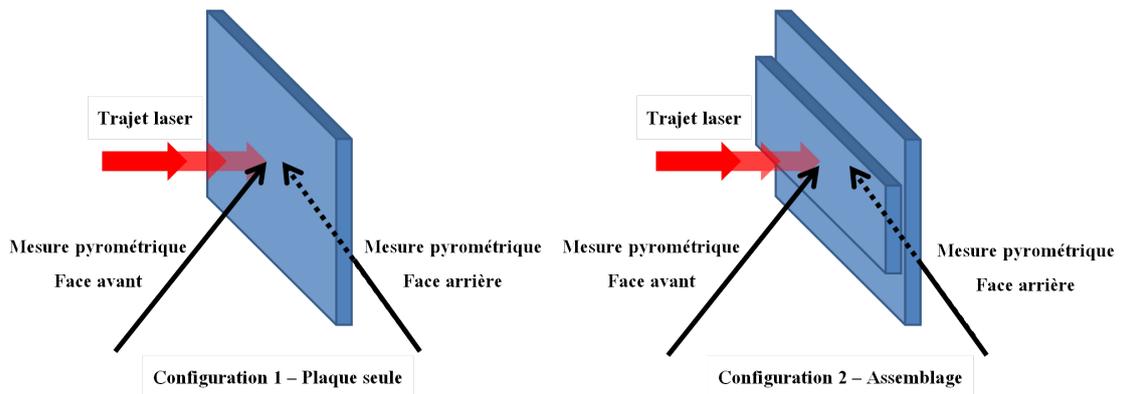


Figure 3.2: Schéma des deux configurations testées pour les substrats composites SiC_f/SiC.

d'argon ou encore la rugosité du composite sous le faisceau laser. L'enceinte contenant le porte-échantillon dispose d'une buse placée juste devant l'échantillon pouvant délivrer différents débits d'argon (voir figure 3.1.c). L'intérêt est de refroidir sur la face avant l'échantillon de manière à réduire l'écart de température entre face avant et face arrière.

Substrats en carbure de silicium testés.

Différents types de substrats monolithiques et de composite ont été étudiés : du SiC fritté Boostec[®] (épaisseur 2mm), du SiC CVD (épaisseur 1mm) et du composite SiC_f/SiC IRRDemo (épaisseur 1mm). Une constatation immédiate a été que le SiC monolithique ne résiste pas au gradient thermique créé entre la zone sous le faisceau laser et la zone à température quasi-ambiante ($\approx 200^{\circ}\text{C}$). Même pour des vitesses de chauffe très lente, l'expérience aboutit à la casse de la plaque de SiC monolithique. Les expériences présentées dans la suite ont donc toutes été réalisées sur composite.

3.1.1.2 Résultats

Evolution du profil thermique en fonction de la configuration d'échantillon.

La figure 3.3 présente les profils thermiques obtenus en fonction de la puissance du laser pour les deux configurations présentées précédemment. Pour la configuration 1 (plaque seule), l'évolution du profil thermique en fonction de la puissance imposée au laser est linéaire entre face avant et face arrière. Une différence moyenne de 200°C est observée à basse température (1000°C) comme à haute température (1800°C). Dans la configuration 2 (deux plaques l'une contre l'autre), l'évolution du profil thermique de chaque face est différente. En face avant, l'évolution de la température en fonction de la puissance est parabolique, ainsi plus la température est élevée, plus la cinétique de chauffe est lente. En face arrière, la température n'évolue quasiment pas et un écart de 1000°C est observé entre face avant et face arrière à 1800°C .

Influence de la rugosité du composite.

La plaque composite utilisée présente un côté rugueux et un côté lisse. Etant donné que la répartition de la chaleur n'est pas homogène sur des fibres tissées, l'influence de la rugosité du composite SiC_f/SiC sur le profil thermique a été étudiée. En mettant le côté rugueux du composite face au faisceau laser, une différence plus marquée de température entre face avant et face arrière à haute température est observée (figure 3.4) : un écart de 500°C à 1800°C contre un écart de 200°C à 1000°C . Dans le cas où le côté lisse du composite est placé face au faisceau, l'écart à basse température est le même (200°C à 1000°C) mais il n'est que de 400°C à 1800°C .

Influence du débit d'argon dans l'enceinte.

Etant donné que la configuration 2, représentative d'un assemblage, conduit à des différences importantes de température entre face avant et face arrière, il a été envisagé de refroidir l'avant de la plaque de SiC_f/SiC en diffusant un gaz à l'aide de la buse placée juste devant elle. La figure 3.5 présente les résultats obtenus pour les différents débits d'argon (3L, 10L et 30L/min). Malgré plusieurs tentatives, aucune diminution flagrante de l'écart de température entre la face avant et la face arrière du composite SiC_f/SiC n'est observée. Au contraire, la puissance nécessaire pour chauffer l'échantillon à une température donnée est plus importante quand le débit est grand, ce qui indique que le gaz refroidit l'enceinte et donc l'échantillon dans sa globalité.

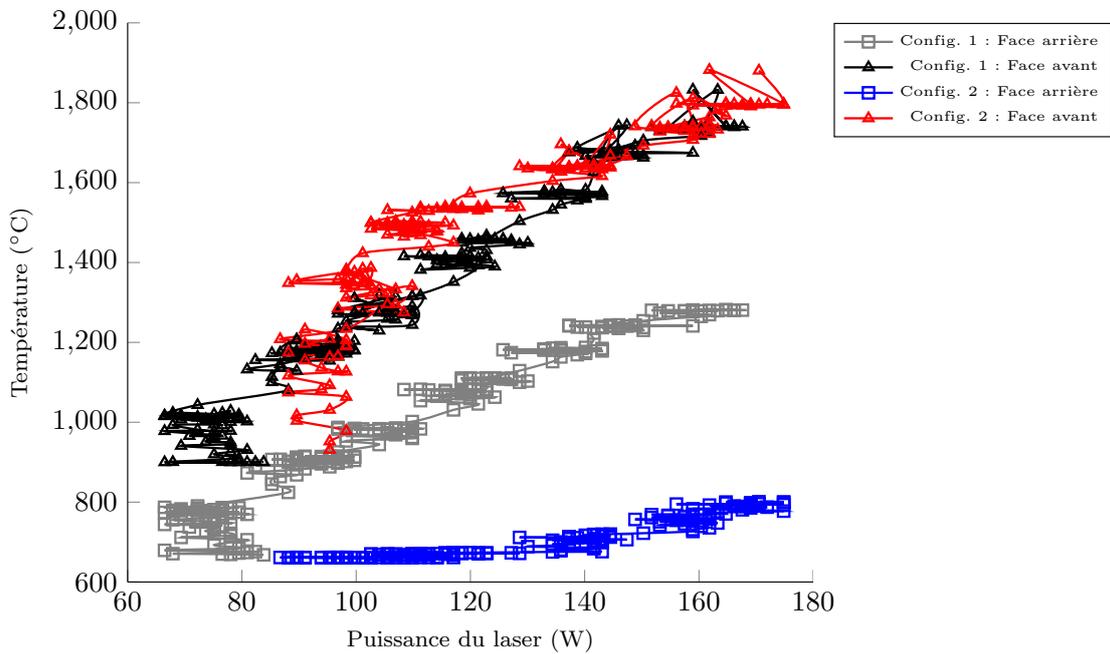


Figure 3.3: Evolution du profil thermique en fonction de la puissance du faisceau laser pour les deux configurations d'échantillon. Configuration plaque seule : courbes noire et grise - Configuration deux plaques : courbes bleue et rouge.

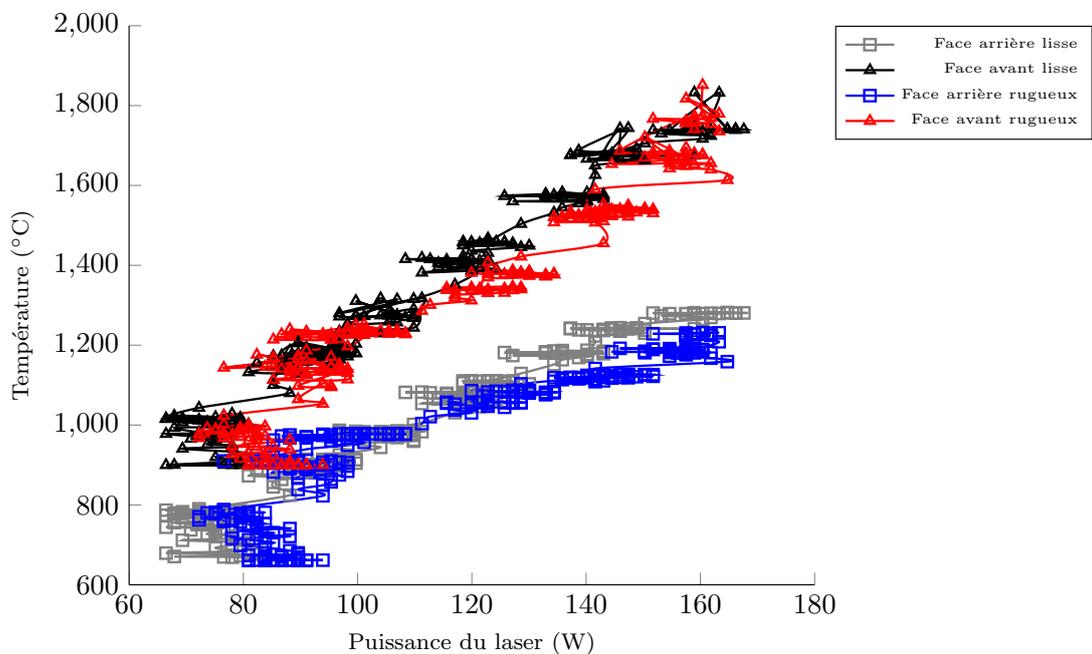


Figure 3.4: Influence de la rugosité du composite sur l'évolution du profil thermique en fonction de la puissance du faisceau laser.

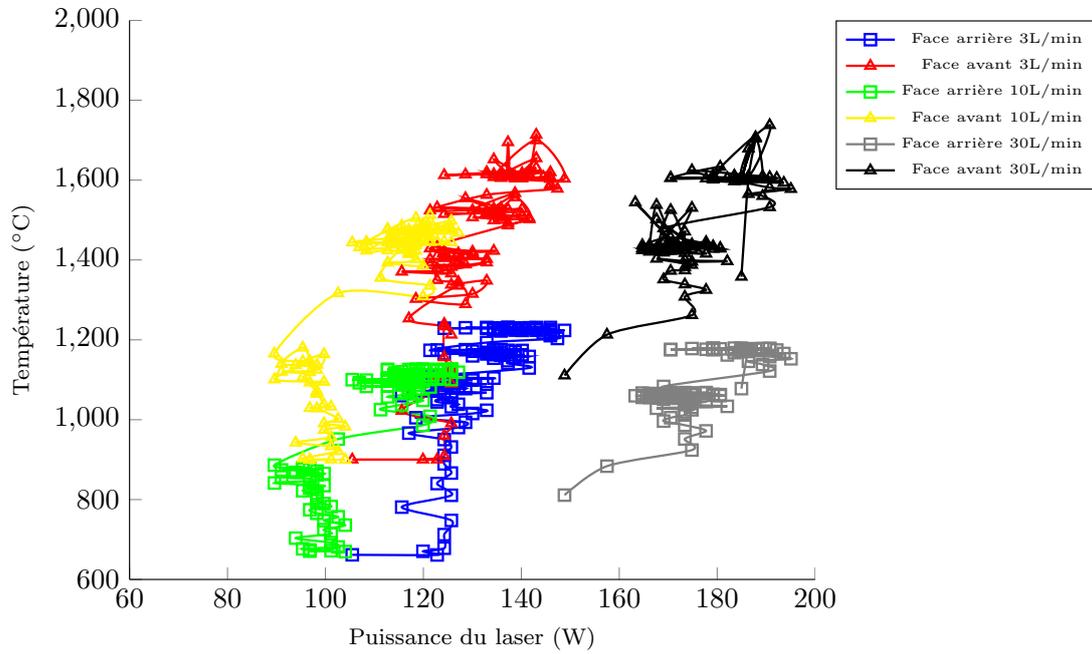


Figure 3.5: Influence du débit d'argon en sortie de buse dans l'enceinte sur l'évolution du profil thermique en fonction de la puissance du faisceau laser.

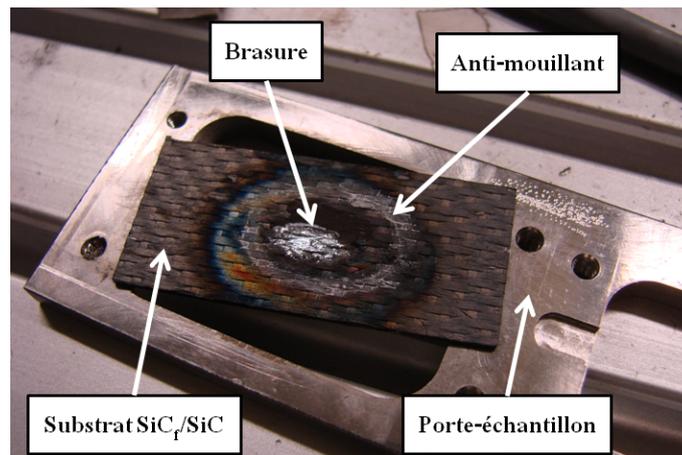


Figure 3.6: Cliché photographique de la brasure fondue en face arrière du substrat de SiC_f/SiC après chauffage par laser CO₂.

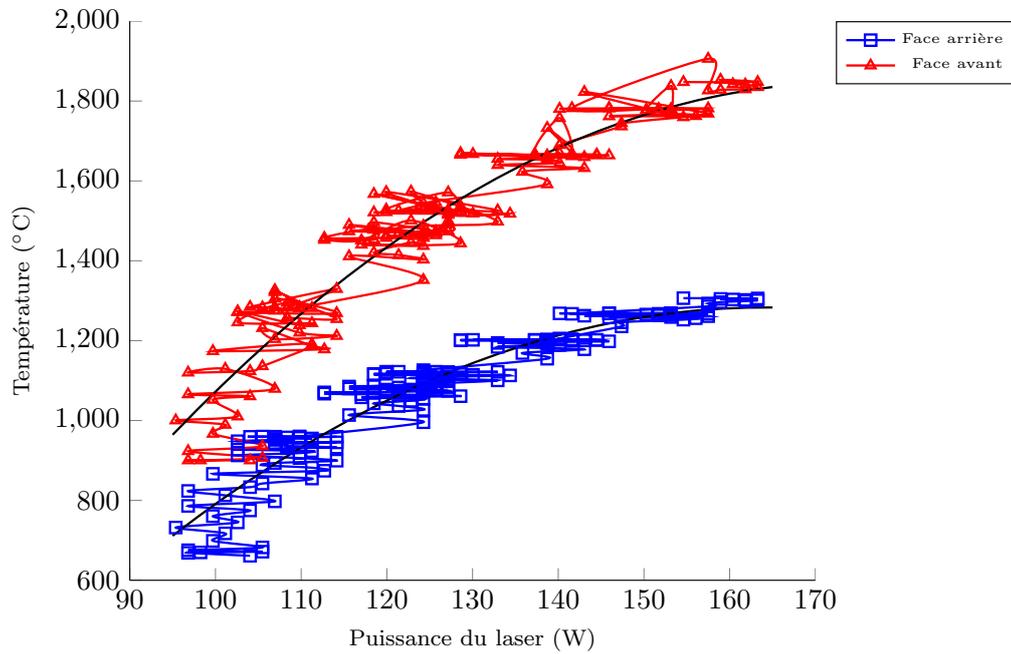


Figure 3.7: Evolution du profil thermique en fonction de la puissance du faisceau laser dans le cas d'une brasure BraSiC Z4[®] déposée en arrière du substrat composite SiC_f/SiC.

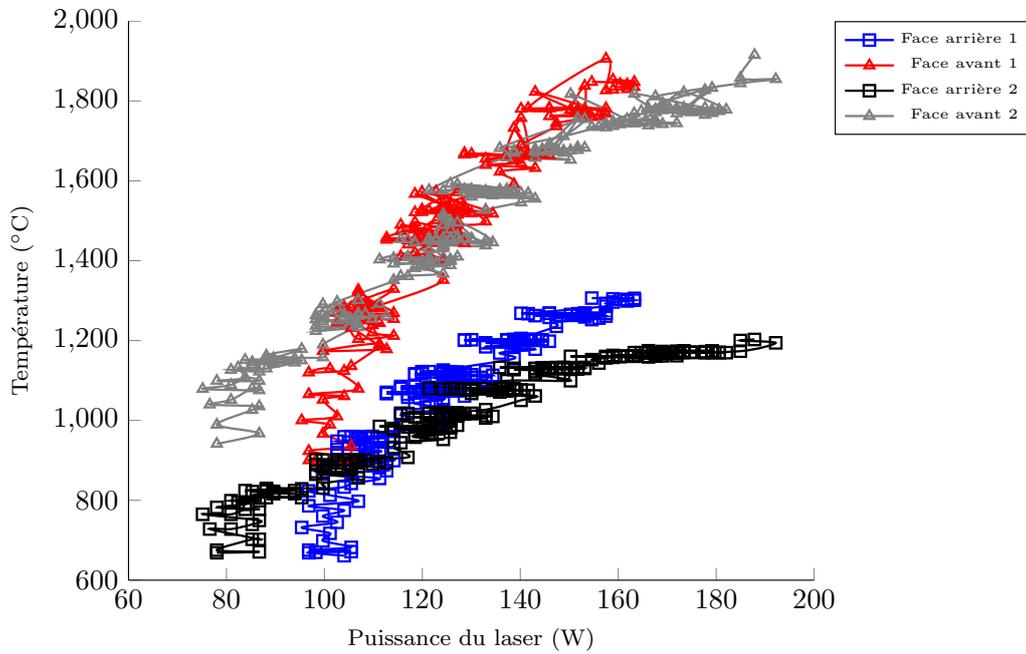


Figure 3.8: Evaluation des profils thermiques en fonction de la puissance du faisceau laser dans le cas de la réalisation de deux cycles thermiques consécutifs sur le même substrat composite SiC_f/SiC.

Essais de brasage à l'aide de la brasure commerciale BraSiC Z4®.

Des essais de brasage ont été réalisés à partir de la brasure commerciale BraSiC Z4®. La poudre ($T_f < 1400^\circ\text{C}$) (Puyo-Pain (2004)) a été mélangée à un liant organique de manière à rendre l'ensemble pâteux et facilement applicable sur une surface lisse et verticale. Le mélange est déposé sur le champ d'incidence du faisceau laser sur la face arrière de la plaque composite. La figure 3.6 indique que la brasure a bien fondu.

La figure 3.7 présente l'évolution du profil thermique en fonction de la puissance du faisceau laser dans le cas où la brasure est déposée en arrière de la plaque composite SiC_f/SiC. Contrairement au cas d'une plaque seule, où le profil thermique est linéaire (figure 3.3), un profil thermique parabolique est observé. A 1000°C, un écart de température de 300°C entre face avant et face arrière est noté. Cet écart monte à 600°C à 1800°C. Il est donc nécessaire de surchauffer la plaque composite SiC_f/SiC en face avant à 1800°C (limite de dégradation des fibres) pour fondre la brasure en face arrière vers 1200°C.

Plusieurs essais consécutifs ont été réalisés sur un substrat de composite SiC_f/SiC et sont présentés en figure 3.8. Ces résultats montrent une mauvaise reproductibilité dans le chauffage. En effet, alors que le profil thermique en face avant est relativement similaire d'un essai à l'autre, un écart de près de 200°C en face arrière peut empêcher la fusion de la brasure. Ces résultats montrent que le surchauffage de la face avant dégrade le composite SiC_f/SiC conduisant notamment à une modification de sa conductivité thermique. Il existe également une réelle difficulté à contrôler la puissance du laser. Par exemple, l'obtention d'une température de 800°C en face avant ne se fait pas à la même puissance du faisceau laser (variation de 20W sur la figure 3.8).

3.1.1.3 Conclusions

Cette étude, menée sur un composite SiC_f/SiC, a montré que la configuration 2 (figure 3.2), envisagée pour la réalisation d'assemblages n'est pas satisfaisante. Le positionnement de la brasure en face arrière du substrat induit une surchauffe importante de la face avant pour parvenir à la fusion. Dans ces conditions, pour des températures de fusion de l'ordre de 1600°C, une température de plus de 2000°C doit être atteinte en face avant, ce qui n'est pas acceptable pour la tenue des fibres SiC composant le composite. Une configuration où l'échantillon est disposé autrement dans l'enceinte doit être étudiée (le faisceau laser devant notamment frapper directement la brasure), mais le trajet horizontal du faisceau laser est une contrainte importante.

Le positionnement horizontal du faisceau est un obstacle à un assemblage simple puisque l'échantillon doit être placé verticalement, le contrôle de la puissance du laser difficile et la différence de température entre face avant et face arrière d'une ou des plaque(s) composite(s) trop importante. Cette technique de chauffage n'a pas été sélectionnée pour la suite de cette étude.

3.1.2 Le chauffage par micro-ondes

Le chauffage micro-ondes constitue une technologie émergente à laquelle de nombreux industriels s'intéressent depuis quelques années. Cependant, à l'heure actuelle, les montages micro-ondes restent des équipements de laboratoire qu'il convient d'adapter à des exigences industrielles (Savary (2011)). Dans le cadre de ce travail, ses potentialités comme technique de chauffage rapide et localisé pour l'assemblage de composites SiC_f/SiC ont été étudiées. L'intérêt de cette technique

de chauffage, comparée à la technique de chauffage par laser, est qu'il est envisageable de chauffer sélectivement la brasure, si l'on se place dans le cas d'un chauffage intrinsèque (cf. paragraphe 1.2.5.1). Si l'absorption aux micro-ondes est plus importante pour la composition de brasure que pour le SiC, il est alors possible de monter à des températures élevées pour réaliser l'assemblage tout en épargnant des chocs thermiques aux substrats de SiC.

3.1.2.1 Préalable expérimental

Le chauffage micro-ondes des matériaux nécessite un appareillage spécifique disponible au laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (CRISMAT, Caen). La figure 3.9 présente un schéma général du dispositif. Le laboratoire dispose d'un banc micro-ondes constitué d'un générateur magnétron (SAIREM GMP 20 KSM) fonctionnant à une fréquence de 2,45 GHz, et pouvant délivrer une puissance maximale de 2kW. Celui-ci est suivi d'un circulateur à ferrite (Philips D2C) qui empêche les ondes rétrodiffusées de l'endommager. L'onde se propage dans un guide d'ondes rectangulaire standard (modèle WR340 avec les dimensions : $a=86,36\text{mm}$ et $b=43,18\text{mm}$).

Les ondes générées traversent ensuite un adaptateur d'impédance constitué de trois vis disposées parallèlement au champ électrique, utilisé pour optimiser la puissance incidente sur l'échantillon, placé au milieu de la cavité. Cet applicateur monomode permet d'amplifier les champs électriques et magnétiques et donne naissance à une distribution de champs connue. L'échantillon peut ainsi être chauffé soit par l'action du champ électrique (mode TE103), soit par l'action du champ magnétique (TE102) (figure 3.10). Dans la suite, ce dernier mode sera utilisé afin de réduire la probabilité de création de plasmas à l'intérieur de l'enceinte, le champ électrique étant nul au niveau de l'échantillon.

Centré dans la cavité monomode, l'échantillon à chauffer est lui-même disposé dans un tube en quartz (perpendiculaire à la cavité) relié à une pompe primaire permettant de contrôler l'atmosphère de l'ensemble. La température de l'échantillon est suivie par visée pyrométrique (MODLINE 5, gamme de température 400-1800°C). Les échantillons sont constitués d'un substrat de SiC monolithique ainsi que d'une pastille de poudre de $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) compactée à froid à l'aide d'une pastilleuse ($d<60\%$). Des essais d'assemblage ont également été réalisés sur ces mêmes substrats avec des morceaux (épaisseur de l'ordre du millimètre) de $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) frittés par frittage flash ($d>95\%$).

3.1.2.2 Résultats

La figure 3.11 présente l'évolution de la température en fonction de la puissance fournie par le générateur pour différentes compositions de brasure. Il apparaît qu'à une puissance donnée, le carbure de silicium présente toujours une température en surface de l'échantillon supérieure au disiliciure de titane TiSi_2 . Celui-ci absorbe donc moins bien les micro-ondes que SiC dans cette gamme de température. L'ajout d'une charge de SiC (jusqu'à 30% en volume dans TiSi_2) augmente l'absorbance de la brasure aux micro-ondes mais reste néanmoins inférieure au SiC seule. L'idée d'un chauffage sélectif de la brasure est compromise avec l'utilisation des micro-ondes.

La figure 3.12 présente des clichés photographiques d'échantillons brasés réalisés par chauffage micro-ondes. Dans un premier temps, des pastilles ont été disposées sur un substrat de SiC afin de vérifier qu'il était possible de les braser (figures 3.12.a, 3.12.b et 3.12.c). Ensuite quelques

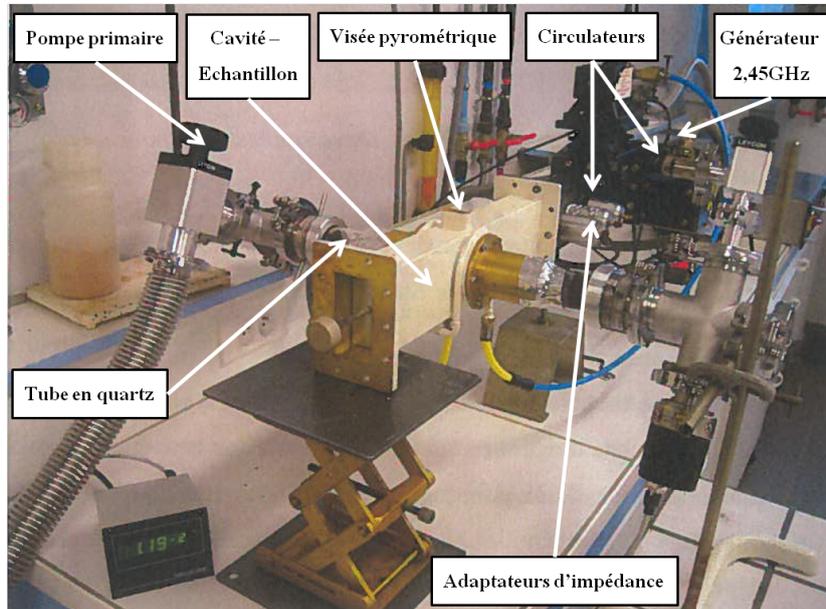


Figure 3.9: Schéma général du dispositif micro-ondes monomode en cavité rectangulaire disponible au CRISMAT (Caen) (Savary (2011)).

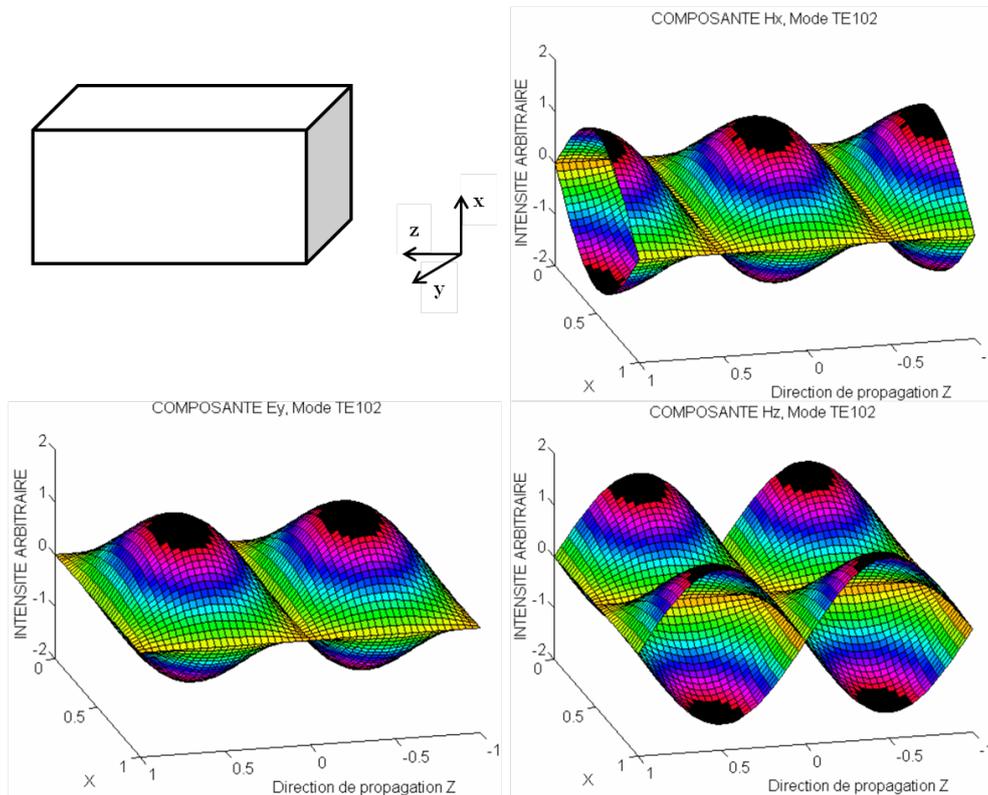


Figure 3.10: Répartition des champs électromagnétiques dans la cavité, en mode TE₁₀₂ (Grossin (2006)).

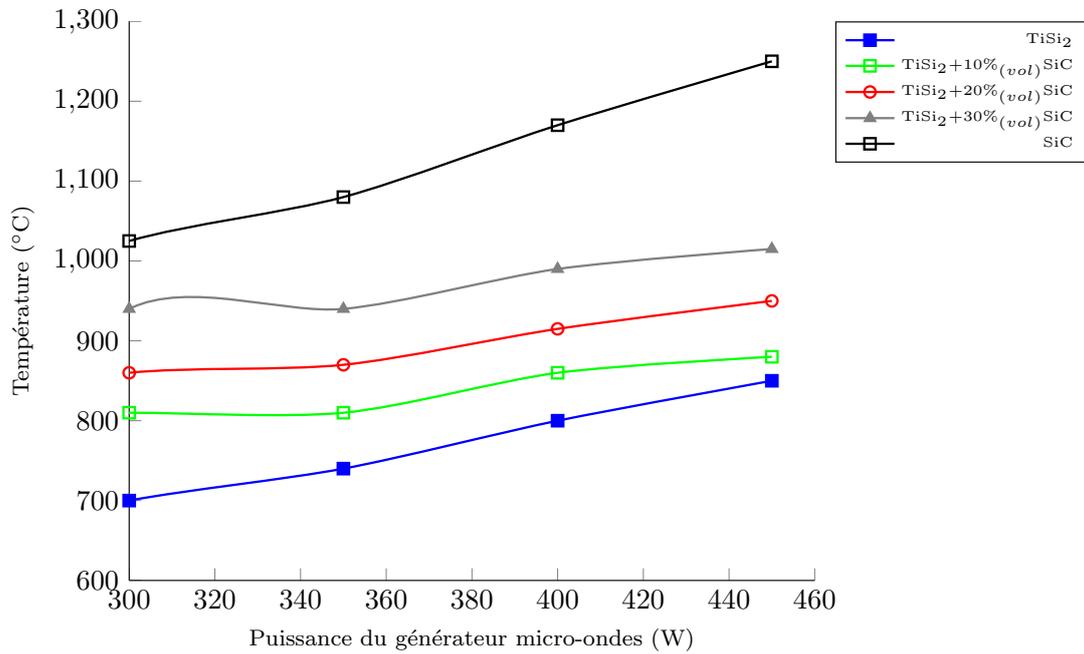


Figure 3.11: Evolution de la température en fonction de la puissance fournie par le générateur hyper fréquence micro-ondes. Evaluation de l'absorbance aux micro-ondes des compositions d'intérêt.

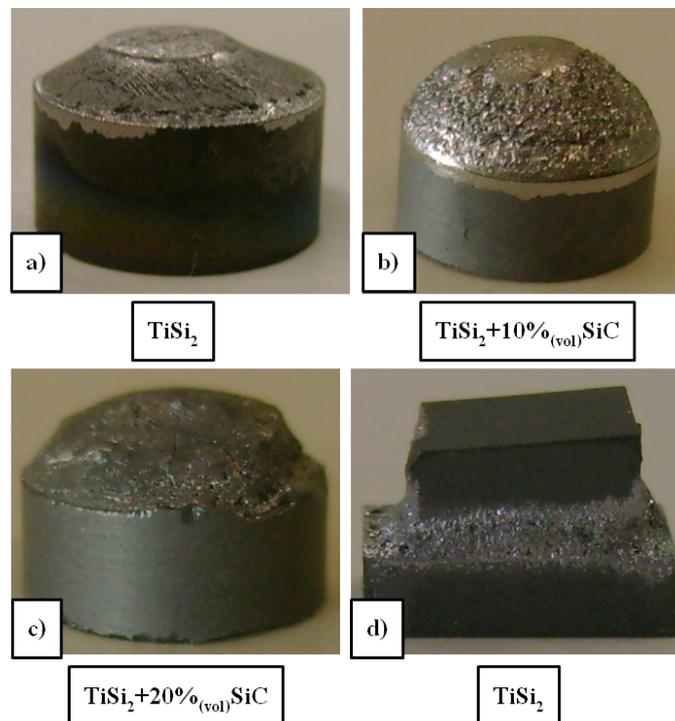


Figure 3.12: Clichés photographiques des échantillons réalisés dans le cadre de cette étude à partir de poudres compactées à froid (a à c) et réalisation d'un assemblage à partir de TiSi₂ fritté par frittage flash (d).

assemblages ont été réalisés (figure 3.12.d), sans toutefois contrôler l'alignement des faces des substrats et l'épaisseur du joint.

3.1.2.3 Difficultés rencontrées

Sous l'action du champ électromagnétique, la formation de plasmas au sein de la cavité a été constatée. Une grande partie de l'énergie incidente est alors dissipée dans ceux-ci et le chauffage de l'échantillon est moindre. En outre, en raison de leur nature fortement ionique, l'onde électromagnétique est réfléchi à proximité de ces plasmas. Il se forme alors un "pseudo câble coaxial" qui favorise les fuites micro-ondes au niveau des cheminées de la cavité (Malinge (2011)). Ce cas a notamment été rencontré pour des atmosphères de chauffage composées d'argon ou dans un vide partiel ($<10^3$ mbar). Pour cette raison, les traitements ont été réalisés, par la suite, sous argon réducteur (5% H_2) qui se révèle moins plasmagène.

Le chauffage par micro-ondes des semi-conducteurs, tels que le carbure de silicium ou le disiliciure de titane $TiSi_2$, est essentiellement dû à la formation de courants induits chauffant le matériau par effet Joule. Les pertes thermiques lors de la chauffe répondent à une loi de Stephan en T^4 . Au-delà d'une certaine température, les pertes radiatives étant prépondérantes, cette loi met en évidence que le matériau doit être suffisamment isolé thermiquement de manière à confiner l'énergie transmise par le champ électromagnétique. De plus, ce dispositif d'isolation sert de suscepteur de manière à augmenter le rendement thermique de l'ensemble, le chauffage direct n'est alors plus possible.

Alors que des feutres en carbone sont employés pour l'isolation thermique dans le cas de techniques de chauffage conventionnelles, leur utilisation n'est pas possible pour le chauffage par micro-ondes. En effet, le carbone étant un très bon conducteur électrique, il s'oppose à la pénétration du champ électromagnétique et perturbe sa distribution dans l'enceinte par, notamment, la création de plasmas. Divers auteurs (dont Xu *et al.* (2003)) ont développé des dispositifs d'isolation thermique, parfois complexes, adaptés au chauffage par micro-ondes. La figure 3.13.a en est un exemple pour le frittage à très haute température de céramiques comme AlN ou AlB_2 .

Mise en place dans le cadre de la thèse d'Antoine Malinge (Malinge (2011)), la configuration utilisée est présentée en figure 3.13.b. L'échantillon est disposé à l'intérieur d'un suscepteur en SiC , lui-même placé dans un creuset en nitrure de bore (BN). Entre les deux contenants, l'isolation est réalisée grâce à l'introduction de poudre de nitrure de bore qui permet un chauffage efficace jusqu'à des températures supérieures à $1700^\circ C$. Cependant, des réactions chimiques sont observées au niveau de la jointure entre le suscepteur en SiC et la poudre de nitrure de bore à haute température, ce qui indique une réelle difficulté à contrôler l'atmosphère de l'enceinte (introduction d'oxygène sans doute liée à la présence de la poudre de BN).

3.1.2.4 Conclusions

Le chauffage par micro-ondes n'a pas pu être mené systématiquement à bien en raison de complexités techniques liées au dispositif lui-même (réglage manuel de la longueur de la cavité résonnante monomode, atmosphère, apparition de plasmas...) ou à l'isolation thermique de l'échantillon. Bien que la technique de chauffage par micro-ondes ne permettent pas un chauffage sélectif de la brasure dans le cas de $TiSi_2$, elle reste une technique économique et permettant de réaliser

un chauffage rapide et localisé, et ce malgré l'utilisation d'un suscepteur. Dans le cadre de cette étude, une reproductibilité systématique des résultats n'a pas été obtenue mais une mise au point technique complémentaire devrait permettre de lever ces difficultés.

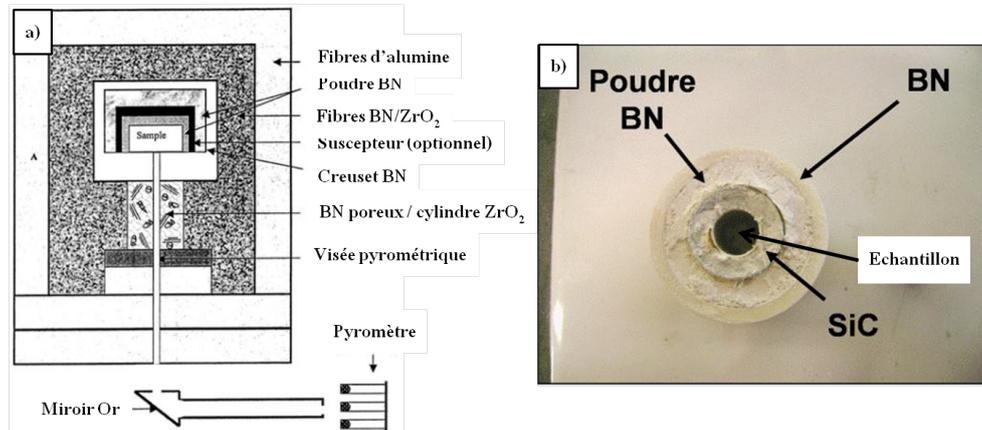


Figure 3.13: a) Exemple d'isolation thermique pour le chauffage micro-ondes à haute température (Xu *et al.* (2003)). b) Configuration utilisée dans le cadre de cette étude.

3.1.3 Le chauffage par induction haute fréquence

3.1.3.1 Principe de la technique

Le chauffage par induction est une application directe de deux lois physiques, la loi de Lenz et l'effet Joule. Tout matériau conducteur de l'électricité plongé dans un champ magnétique variable (créée par une bobine inductrice ou inducteur) est le siège de courants électriques induits ou courant de Foucault. Ces courants dissipent de la chaleur par effet Joule dans le matériau où ils ont pris naissance. Afin de transmettre la plus grande partie de l'énergie à la pièce à chauffer, plusieurs paramètres sont à prendre en considération : la disposition respective des inducteurs et des pièces (couplage, longueurs respectives), la fréquence d'alimentation et l'effet de peau qui caractérisent la répartition des courants induits dans la pièce.

Ce procédé correspond aux deux critères principaux définis par le cahier des charges, à savoir, d'une part, une rapidité de chauffage liée à la possibilité d'obtenir des densités de puissance très élevées et à une quasi-absence d'inertie thermique (démarrage rapide) et, d'autre part, une localisation précise de l'effet thermique grâce à la conception d'inducteur et à l'utilisation de fréquences de fonctionnement adaptables à la pièce à chauffer. Le rendement de chauffage étant pratiquement indépendant de la température, la possibilité de chauffer les pièces à des températures très élevées sans pertes thermiques en fait un procédé relativement économique.

3.1.3.2 Description de l'appareil

L'étude du chauffage par induction haute fréquence est une technique maîtrisée faisant l'objet de nombreuses applications, notamment au LCTS où on le retrouve dans un dispositif d'étude de

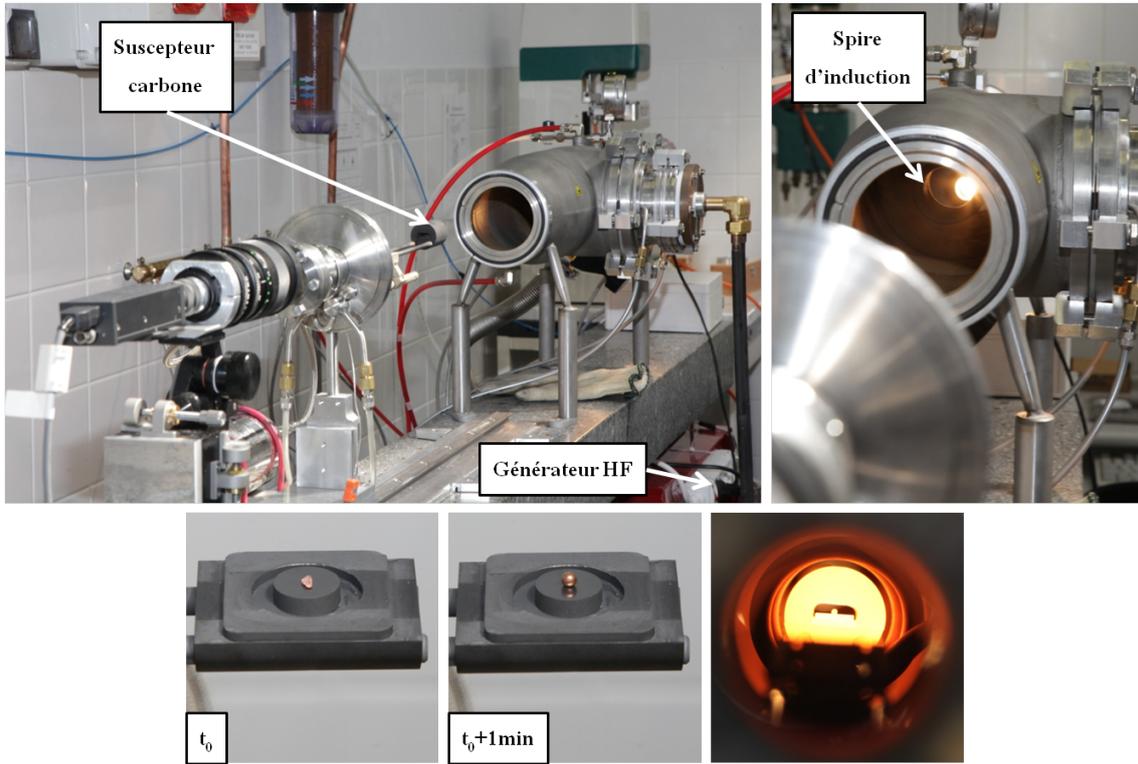


Figure 3.14: Clichés photographiques du montage du four inductif haute fréquence adapté à des études de mouillage.

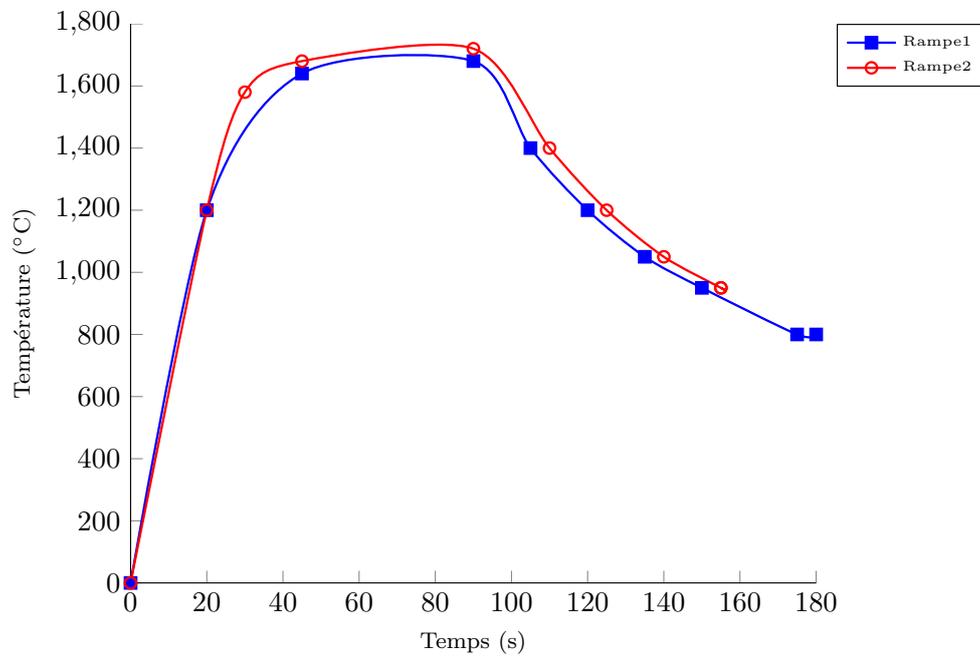


Figure 3.15: Profil thermique du suscepteur en carbone chauffé par induction haute fréquence à 1700°C. Evaluation de la reproductibilité du chauffage (Vermaut (2011)).

mouillage à haute température. Cet équipement fera l'objet d'une présentation plus poussée dans le chapitre 4 (4.1.1.1). Néanmoins, la figure 3.14 présente des photographies du four utilisé.

L'équipement de chauffage par induction haute fréquence comprend :

- une spire d'induction de chauffage,
- un suscepteur en carbone conducteur électriquement,
- une source de puissance haute fréquence associant un convertisseur de fréquence (générateur ou onduleur) à un coffret d'adaptation d'impédance et de compensation par batterie de condensateurs,
- un système de refroidissement par eau de la source de puissance, du coffret d'adaptation et de l'inducteur,
- un ensemble de contrôle-commande de l'installation.

La figure 3.15 présente les profils thermiques obtenus en fonction du temps pour une puissance de 7,2kW. Outre une très grande rapidité de chauffage, une bonne reproductibilité des profils est obtenue. Ces résultats, combinés à une étude préliminaire concernant la faisabilité de cette technique de chauffage (Vermaut (2011)), ont conduit à la sélection de ce procédé pour la suite de nos travaux.

3.2 Elaboration du joint d'assemblage

3.2.1 Elaboration par pulvérisation cathodique

3.2.1.1 Préalable expérimental

Les techniques d'élaboration de films par voie physique sont très nombreuses. Dans le cadre de cette étude, divers types de films (carbures, siliciures, silicium, carbone...) ont été préparés par pulvérisation cathodique au Centre de Ressources Couches Minces et Interface à l'ICMCB. Les dispositifs d'élaboration sont au nombre de deux : L560 Leybold et MP700 Plassys. Ces appareils permettent l'élaboration de multicouches et, dans le cas de l'appareil MP700 Plassys, de co-dépôts puisqu'elle possède deux cibles.

La figure 3.16 présente un schéma du dispositif utilisé pour la fabrication de ces dépôts (Billard et Perry (2003)). La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide dans un gaz maintenu à pression réduite (10^{-1} à 10^2 Pa). L'installation est similaire à une installation d'évaporation avec une enceinte de dépôt, un groupe de pompage à deux étages (primaire+secondaire) et une armoire d'alimentation électrique délivrant une tension haute fréquence. Le matériau à déposer est appelé matériau cible et est introduit dans l'enceinte à vide sous forme d'une plaque de plusieurs millimètres d'épaisseur. Cette cible est placée sur une électrode placée à une tension négative. L'anode (souvent à une tension nulle), servant de porte échantillon est placée à une distance de quelques centimètres (8cm dans notre cas).

Pour la détermination des conditions opératoires et des vitesses de dépôts, des expériences préliminaires ont été réalisées sur des wafers de silicium. Par la suite, les films ont été réalisés sur du SiC CVD ($R_a=3,95\mu m$ et $R_q=5\mu m$) pour les dépôts exploratoires puis sur des substrats plans de β -SiC de $25\times 4\times 2\text{mm}^3$ et de $50\times 4\times 2\text{mm}^3$ pour la réalisation de dépôts épais. La procédure de préparation des substrats est la suivante :

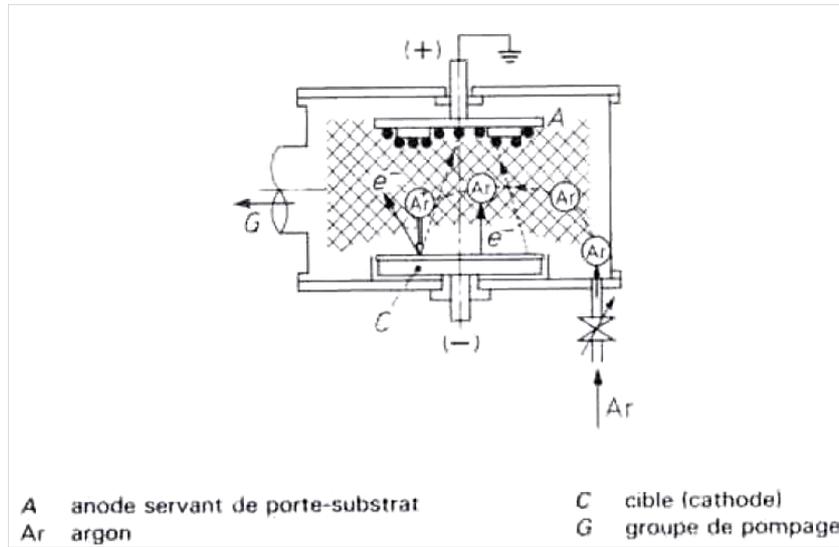


Figure 3.16: Schéma de principe d'un dispositif de pulvérisation cathodique (Billard et Perry (2003)).

Tableau 3.1: Paramètres de dépôt des joints d'assemblage par pulvérisation cathodique à 400°C (Plassys MP700) et à 25°C (Leybold L560).

Type de dépôt	Pression totale (Pa)	Puissance (W)	Tension de la cible (V)	Vitesse de dépôt (nm/min)
Plassys MP700				
TiC	0,5	125	-230	7,65
SiC	0,5	100	-190	15,7
SiC	0,5	100	-206	2,56 (co-dépôt)
TiSi ₂	0,5	100	-214	12
TiSi ₂	0,5	100	-222	4,34 (co-dépôt)
MoSi ₂	0,5	100	-188	21,95
Si	0,5	100	-170	10,9
Leybold L560				
TiSi ₂	0,5	130	-545	17
TiSi ₂	0,5	155	-526	19,36
TiSi ₂	1	155	-515	16,6

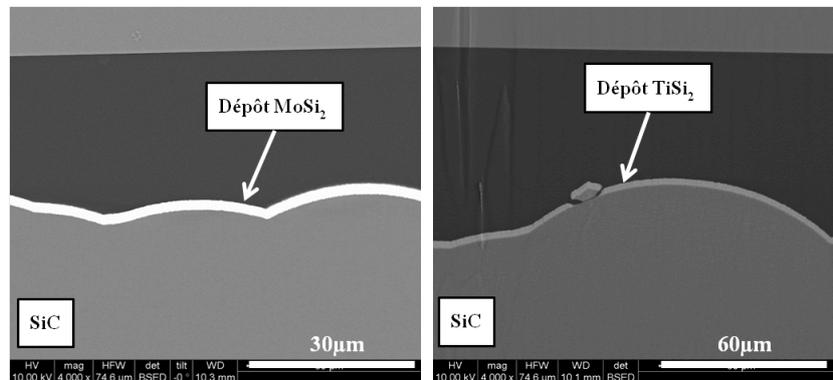


Figure 3.17: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un dépôt de MoSi₂ et d'un dépôt de TiSi₂.

- Nettoyage dans un bain d'éthanol, puis dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 10min,
- Finition par entraînement à la vapeur d'isopropanol.

Les joints élaborés sont déposés par pulvérisation cathodique de cibles de la marque Neyco à travers un plasma non réactif constitué d'argon. Le tableau 3.1 présente l'ensemble des paramètres opératoires de cette étude. Les dépôts réalisés et présentés par la suite sont les suivants :

- élaboration de dépôts de disiliciures seuls : TiSi_2 et MoSi_2 ($e_{tot}=3\mu\text{m}$),
- élaboration de dépôts composites $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($e_{tot}=1,5\mu\text{m}$) : nano-dépôts (60nm de TiSi_2 et 15nm de SiC) et co-dépôts,
- élaboration de dépôts TiC/Si ($e_{tot}=3\mu\text{m}$) pour évaluer la faisabilité d'une réaction de déplacement en phase solide en vue d'obtenir TiSi_2+SiC : nano-dépôts (50nm de Si et 50nm de TiC) et micro-dépôts (1 μm de Si, 1 μm de TiC, 1 μm de Si),
- élaboration de dépôts épais ($e_{tot}>10\mu\text{m}$) de TiSi_2 et de $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ par co-dépôt.

3.2.1.2 Résultats

Morphologie des dépôts. La figure 3.17 présente les dépôts obtenus par pulvérisation de cibles de MoSi_2 et de TiSi_2 sur une épaisseur de 3 μm . Les dépôts sont adhérents sur toute la surface du substrat, malgré la rugosité du substrat et l'absence de chauffage de celui-ci lors de l'élaboration.

L'adhésion des dépôts sur le substrat est à relier aux contraintes résiduelles d'origine intrinsèque et thermomécanique et aussi à la morphologie des dépôts. Le modèle de Thornton décrit trois types de croissance de couche en fonction de la température de synthèse, pour différents dépôts de métaux et d'oxydes par PVD, suivant le rapport entre la température du substrat pendant le dépôt (T) et sa température de fusion (T_m) (figure 3.18) (Montes De Oca-Valero (2002)) :

- zone 1 ($T/T_m < 0,3$) : la croissance se fait en colonnes coniques, avec une surface en forme de dôme, séparées par des zones de vide intercolonnaires. Ce faible nombre de colonnes est provoqué par un nombre limité de germes et une faible diffusion à la surface,
- zone 2 ($0,3 < T/T_m < 0,5$) : les grains colonnaires sont bien définis et séparés par des joints de grains intercrystallins denses. La taille des colonnes est fixée sur toute l'épaisseur du dépôt tandis que la surface est beaucoup moins rugueuse que pour la zone 1,
- zone 3 ($T/T_m > 0,5$) : les grains ne sont plus colonnaires mais équiaxes, caractéristiques d'une recristallisation à haute température.

Les dépôts présentant une structure colonnaire sont plus aptes à supporter les contraintes que les colonnes coniques et posséderont donc une excellente adhérence et une rugosité de surface plus faible.

Par ailleurs, les contraintes thermomécaniques, en tension dans le cas où le coefficient de dilatation thermique du dépôt est supérieur à celui du substrat, sont négligeables pour des températures de dépôt inférieures à 300°C. Les contraintes intrinsèques des revêtements PVD, liées à des défauts structuraux, sont généralement des efforts en compression qui peuvent atteindre plusieurs GPa et limitent ainsi l'élaboration de couches très épaisses puisqu'un décollement est observé pour des contraintes trop importantes (Montes De Oca-Valero (2002)).

Le niveau des contraintes résiduelles est généralement plus bas lorsque la température de dépôt est élevée (Yoshizawa *et al.* (1984)), favorisant ainsi l'adhésion du dépôt sur le substrat. En effet,

pour les procédés de dépôt comme la pulvérisation cathodique, la basse température ne favorise ni la diffusion des espèces ni la relaxation de l'énergie transmise par les atomes (Hanabusa (1999)). C'est pourquoi, en chauffant le substrat autour de 400°C, il est possible d'améliorer l'adhésion des dépôts. C'est un effet vérifié expérimentalement sur les figures 3.19 et 3.21 dans le cas de nano-dépôts de Si(50nm)-TiC(50nm)-Si(50nm) ($e_{tot}=3\mu m$) et de micro-dépôts Si(1 μm)-TiC(1 μm)-Si(1 μm), puisque des décollements importants sont observables dans le cas où le substrat n'est pas chauffé pendant l'élaboration.

Dans le cas de dépôts Si-TiC-Si (figures 3.19 et 3.21), il est nécessaire de chauffer le substrat pour obtenir un dépôt de 3 μm d'épaisseur adhérent alors que cela n'est pas nécessaire dans le cas des disiliciures TiSi₂ et MoSi₂ pour la même épaisseur de dépôt (figure 3.17). Outre la possibilité d'une meilleure adhérence intrinsèque, il est probable que ces dépôts soient plus adhérents en raison de la réactivité sur le substrat de SiC du titane et du molybdène dissociés en partie du silicium lors de la pulvérisation.

Composition chimique des dépôts. Des analyses de la composition chimique des dépôts ont été réalisées par spectrométrie Auger (CECAMA) par décapage ionique progressif de la surface sur une profondeur d'environ 5 μm . Les profils en profondeur, réalisés respectivement dans le cas d'un nano-dépôt de Si(50nm)-TiC(50nm) ($e_{tot}=3\mu m$) et dans le cas d'un micro-dépôt Si(1 μm)-TiC(1 μm)-Si(1 μm), sont présentés en figures 3.20 et 3.22.

La spectrométrie Auger est une méthode de caractérisation semi-quantitative, des témoins purs des espèces à doser devant être quantifiés dans les mêmes conditions que l'échantillon à analyser pour diminuer l'incertitude des mesures. Des incertitudes supplémentaires sont imputables à la rugosité non négligeable des échantillons pouvant conduire à des effets d'ombrage. Pour finir, la rotation du substrat non plan pendant le décapage conduit à une zone décapée non homogène qui altère la qualité des mesures. C'est notamment pourquoi les épaisseurs décapées ne correspondent pas aux épaisseurs déposées.

Dans chacun des cas, on observe une zone de diffusion entre les couches de silicium et de carbure de titane, signe d'une réactivité entre les couches. À mesure que l'on se rapproche du substrat, la diffusion entre les couches est plus importante. Ceci est lié au fait que les vitesses de dépôts sont faibles. Le substrat étant de plus chauffé à 400°C, la diffusion est suffisamment activée pour que les couches aient le temps de réagir entre elles. Des traitements thermiques courts de 30min à 900°C ont été réalisés sur ces échantillons de manière à former les composés TiSi₂ et SiC. Néanmoins, leur présence n'a pas été montrée car le contrôle des paramètres opératoires (température, temps de traitement...), définis arbitrairement, s'avère délicat. Un nombre d'échantillons plus important devrait permettre de s'affranchir de ces difficultés.

Dans le cas des systèmes TiSi₂/SiC, les nano-dépôts (60nm de TiSi₂ et 15 nm de SiC sur 1 μm) et co-dépôts (20%_(vol) de SiC) réalisés sont présentés en figures 3.23 et 3.24. Alors que la présence de SiC n'est pas observable par microscopie électronique dans le cas d'un co-dépôt, l'alternance de couches est nette dans le cas d'un nano-dépôt. Les films élaborés sont par ailleurs bien adhérents bien que le substrat ne soit pas chauffé. Cela confirme que ce type de dépôts est plus adhérent que les dépôts Si/TiC. Le profil en profondeur réalisé par spectrométrie Auger indique la présence des différentes couches et l'absence de réactivité entre-elles.

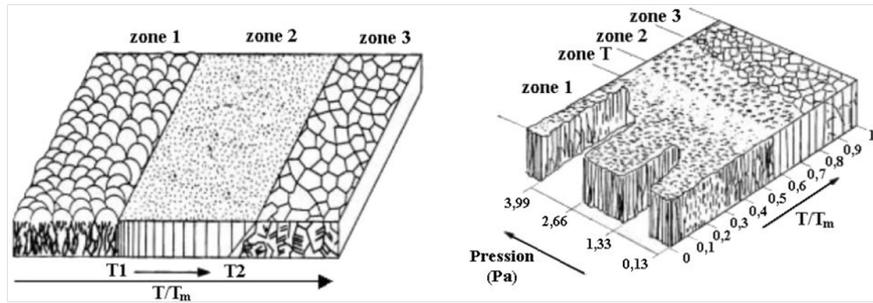


Figure 3.18: Morphologie des dépôts physiques en phase vapeur en fonction de la température du substrat et de la pression dans l'enceinte selon le modèle de Thornton (Montes De Oca-Valero (2002)).

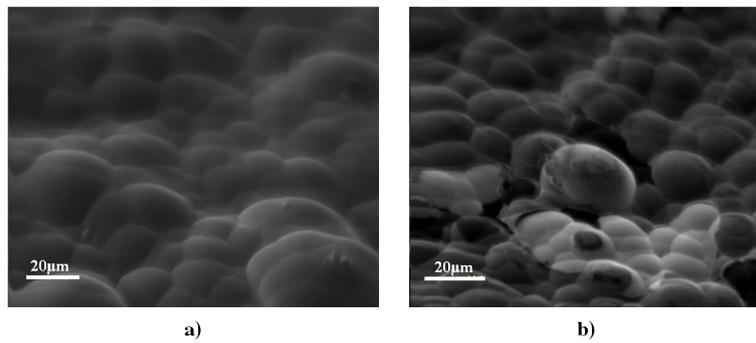


Figure 3.19: Clichés MEB de la surface de nano-dépôts de Si(50nm)-TiC(50nm)-Si(50nm) ($e_{tot}=3\mu m$) sur un substrat de SiC CVD ($R_a=3,95\mu m$ et $R_q=5\mu m$).

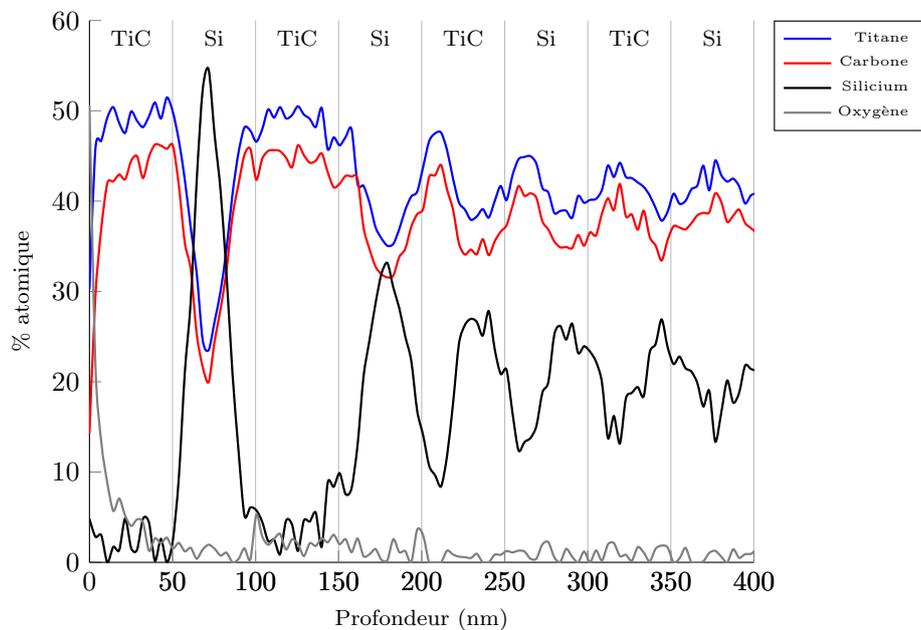


Figure 3.20: Profil en profondeur obtenu par spectrométrie Auger sur le nano-dépôt de Si(50nm)-TiC(50nm) ($e_{tot}=3\mu m$). Zoom sur la zone 0-400nm.

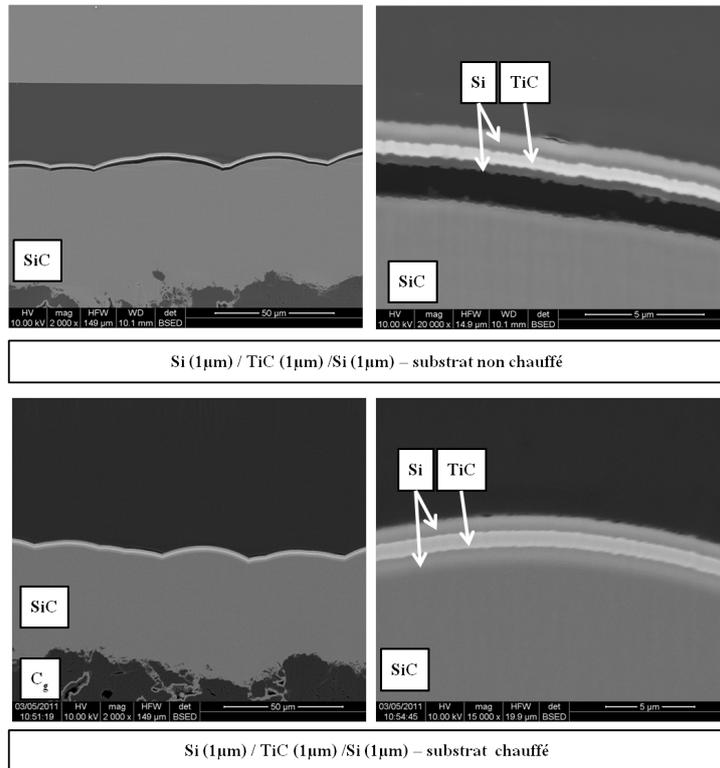


Figure 3.21: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de dépôts Si(1µm)-TiC(1µm)-Si(1µm). Influence du chauffage du substrat sur l'adhérence du dépôt.

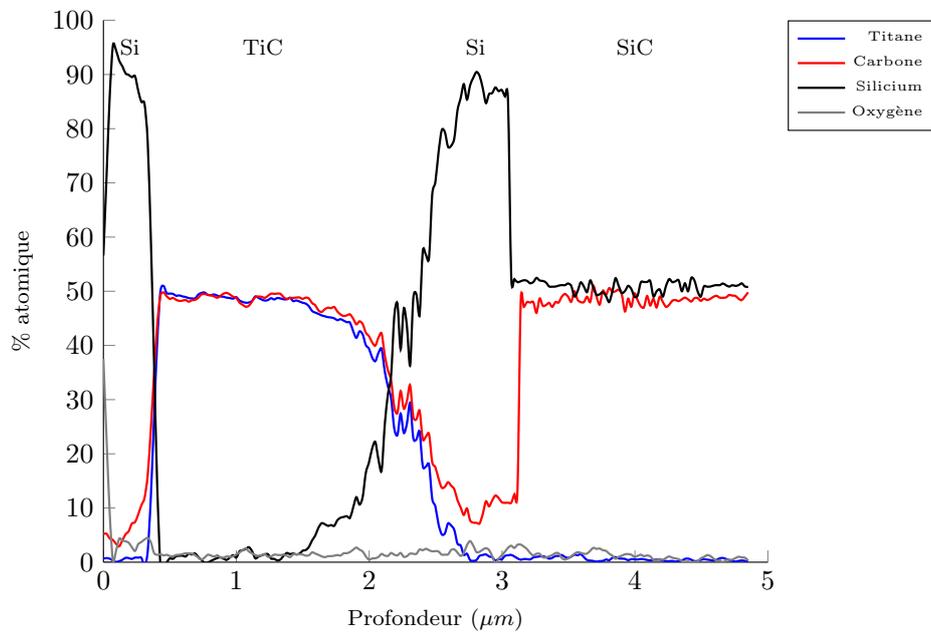


Figure 3.22: Profil en profondeur obtenu par spectrométrie Auger sur le dépôt Si(1µm)-TiC(1µm)-Si(1µm) chauffé à 400°C.

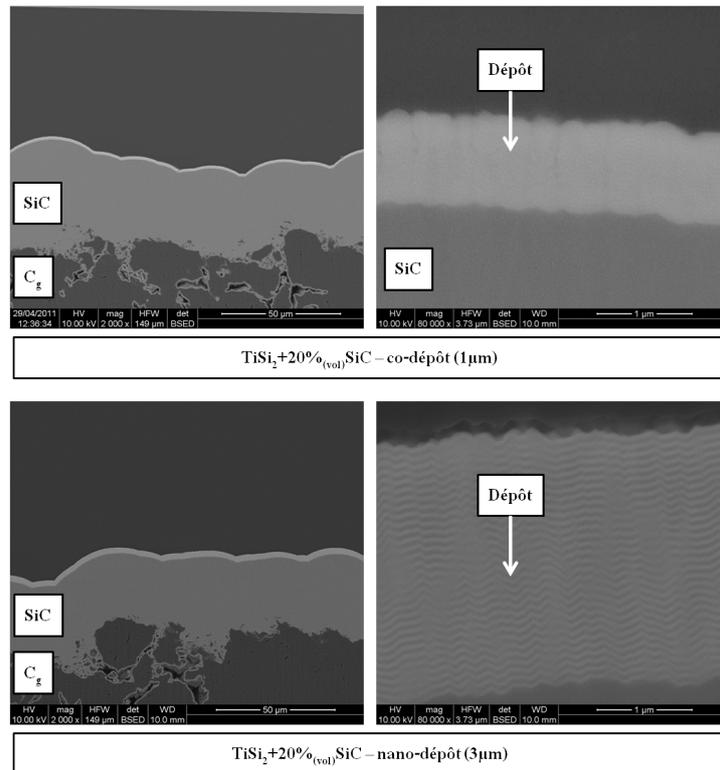


Figure 3.23: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de co-dépôts $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ et de nano-dépôts $\text{TiSi}_2(60\text{nm})\text{-SiC}(15\text{nm})$ ($e_{tot}=1\mu\text{m}$).

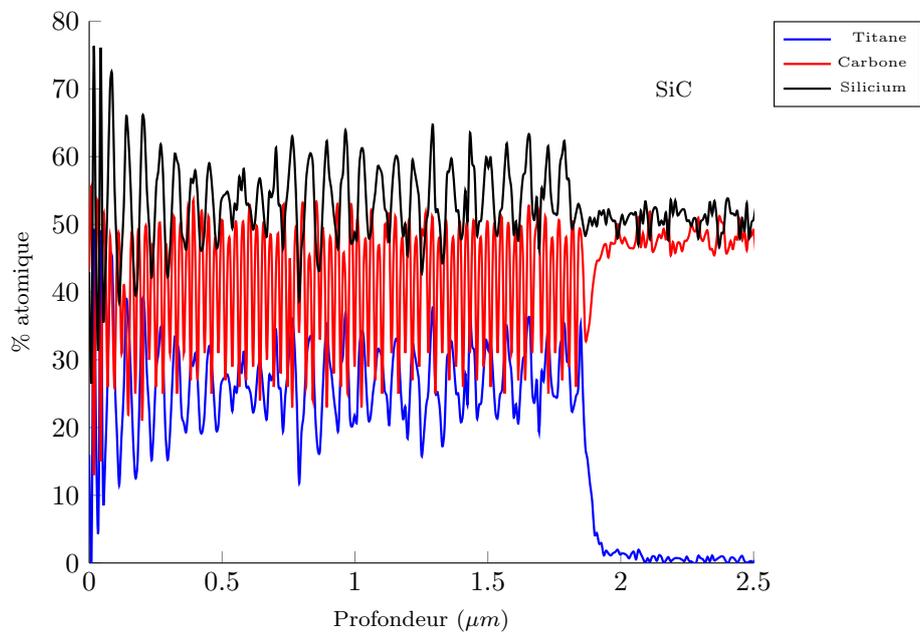


Figure 3.24: Profil en profondeur obtenu par spectrométrie Auger sur le nano-dépôt de $\text{TiSi}_2(60\text{nm})\text{-SiC}(15\text{nm})$.

Elaboration de dépôts épais. Ces essais exploratoires ont permis de valider la faisabilité de certains systèmes comme la possibilité d'obtenir des dépôts adhérents de disiliciures (TiSi_2 et MoSi_2), l'élaboration de couches réactives en vue de réactions de déplacement en phase solide (système TiC/Si) ou encore la possibilité d'élaborer des dépôts composites $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ par dépôts nanoséquencés ou par co-dépôts. Pour la réalisation de dépôts épais, pouvant permettre l'assemblage de deux pièces placées en vis-à-vis, le choix s'est porté sur deux compositions : TiSi_2 seul et $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ réalisé par co-dépôt.

Les paramètres de dépôt définis précédemment (pression dans l'enceinte et puissance de la cible) ont permis d'obtenir des dépôts d'une épaisseur d'environ $15\mu\text{m}$ avant décollement. Souhaitant maximiser cette épaisseur, nous avons modifié ces paramètres de manière à modifier la morphologie de celui-ci. Le modèle de Thornton (figure 3.18) indique que plus la pression partielle en argon sera grande, plus la compacité du dépôt sera faible, ce qui a pour conséquence d'induire moins de contraintes résiduelles dans celui-ci et de retarder le décollement. Etant donné que les dépôts sont destinés à être fondus par la suite, une bonne compacité du film n'est pas un facteur déterminant.

Ainsi, en augmentant la pression totale dans l'enceinte de 0,5 à 1Pa, et en augmentant la puissance de la cible de 130 à 155W, il a été possible de multiplier par deux les épaisseurs totales déposées (tableau 3.2). Afin de vérifier que cette augmentation d'épaisseur avant décollement est due à une diminution des contraintes résiduelles dans le dépôt, nous avons évalué ces contraintes par la méthode de la flèche (Debelle (2005)).

Tableau 3.2: Influence de l'évolution des paramètres de dépôt de TiSi_2 par pulvérisation cathodique à 25°C (Leybold L560) sur l'épaisseur des dépôts.

Pression totale (Pa)	Puissance (W)	Vitesse de dépôt (nm/min)	Epaisseur totale (μm)	Contraintes (GPa)
0,5	130	17	14,9	≈ 3
0,5	155	19,36	19,8	-
1	155	16,6	33,1	≈ 1

Mesure des contraintes résiduelles par la méthode de la flèche.

La méthode de la flèche est basée sur la mesure de la déformation de l'ensemble dépôt/substrat sous l'action des contraintes macroscopiques. La mesure de la déformation de l'échantillon est effectuée au profilomètre, la courbure étant mesurée à l'aide d'un palpeur mécanique. Pour que cette méthode soit applicable, le substrat doit être suffisamment mince pour que la flèche soit mesurable, mais suffisamment épais pour que l'approximation des petites déformations soit acceptable. La théorie des poutres permet de relier la flèche ou le rayon de courbure de la lame revêtue à la contrainte longitudinale dans le dépôt (Debelle (2005)). La formule de Stoney permet de déterminer la contrainte dans le dépôt à partir du rayon de courbure de la lame :

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \frac{e_s^2}{e_d} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (3.1)$$

où σ est la contrainte résiduelle longitudinale dans le dépôt (Pa), E_s , ν_s et e_s sont respectivement le module de Young (Pa), le coefficient de Poisson et l'épaisseur du substrat (m), e_d désigne

l'épaisseur du dépôt (m), et où r_0 et r sont les rayons de courbure de l'échantillon avant et après dépôt (m).

Les valeurs de contraintes en compression mesurées ont été reportées sur le tableau 3.2 et, bien que qualitatives, montrent une diminution des contraintes résiduelles avec la modification des paramètres de dépôt (augmentation de la puissance de la cible et de la pression totale dans l'enceinte).

3.2.1.3 Conclusions

Les premiers essais ont montré la faisabilité de l'ensemble de ces systèmes. La réalisation de dépôts réactifs nano et multiséquencés de type TiC/Si pour former par réaction de déplacement TiSi₂/SiC est faisable sous réserve de chauffer le substrat de manière à améliorer l'adhésion du dépôt. Bien que l'obtention des phases n'a pas pu être vérifiée expérimentalement en raison de difficultés techniques (pas assez d'échantillons élaborés, nécessité d'une étude sur les conditions du traitement thermique...), elle reste envisageable. La réalisation de dépôts composites multiséquencés ou en co-dépôts a été réalisée dans le cas de TiSi₂/SiC et a montré dans chaque cas une bonne adhésion sur le substrat. Néanmoins, des temps de dépôts bien plus importants sont à prévoir dans le cas de co-dépôts, le rendement étant moindre.

De manière à obtenir des dépôts épais en vue de la réalisation d'assemblage de substrats de SiC, il a été montré que la modification de paramètres expérimentaux comme la pression de l'enceinte combinée à la puissance de la cible permettait de multiplier par deux l'épaisseur déposée avant décollement. Ceci est lié à une modification de la morphologie du dépôt, moins dense, qui induit une diminution des contraintes résiduelles dans le dépôt.

3.2.2 Elaboration par projection thermique

Un autre procédé envisageable pour l'élaboration de joints céramiques est la projection thermique qui présente l'avantage d'être un procédé rapide et facile à mettre en oeuvre.

3.2.2.1 Principe de la technique

La projection thermique regroupe un ensemble de procédés dont le principe repose sur la projection de particules fondues ou semi fondues sur un substrat préalablement préparé (Fauchais *et al.* (2001)). Les particules sont chauffées et accélérées à l'aide d'une source chaude qui peut être de différents types : flamme, plasma ou arc. Dans le cadre de cette thèse, les dépôts ont été réalisés au Laboratoire de Projection Thermique (LPT) au CEA Le Ripault par projection plasma.

Dans ce cas, le plasma est formé entre deux électrodes (une cathode et une anode) où un gaz inerte (typiquement de l'argon, éventuellement mélangé avec de l'hydrogène ou de l'hélium) est ionisé (Fauchais (2004)). La température du jet de plasma généré, nettement supérieure à celles des autres procédés, permet de projeter une large variété de matériaux à la seule condition qu'il existe un écart d'au moins 300°C entre la température de fusion et celle d'évaporation ou de dissociation du matériau. Le matériau à projeter, sous forme de poudre, porté lui-même par un gaz neutre est directement introduit dans le jet plasma. Les particules, après avoir été fondues et accélérées dans le jet de plasma, s'écrasent sur le substrat (figure 3.25).

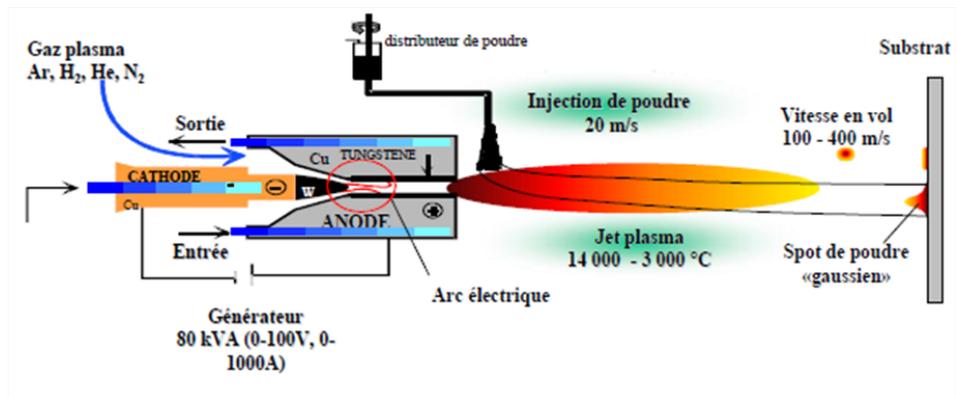


Figure 3.25: Schéma de principe de la projection plasma. (Fauchais *et al.* (2001)).

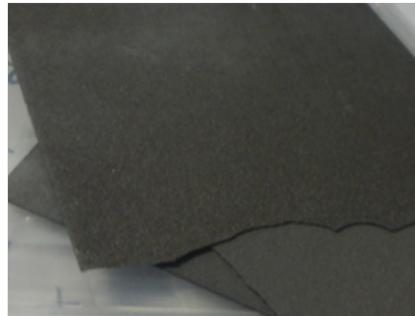


Figure 3.26: Cliché photographique d'un feuilard de $TiSi_2$ réalisé par projection plasma.

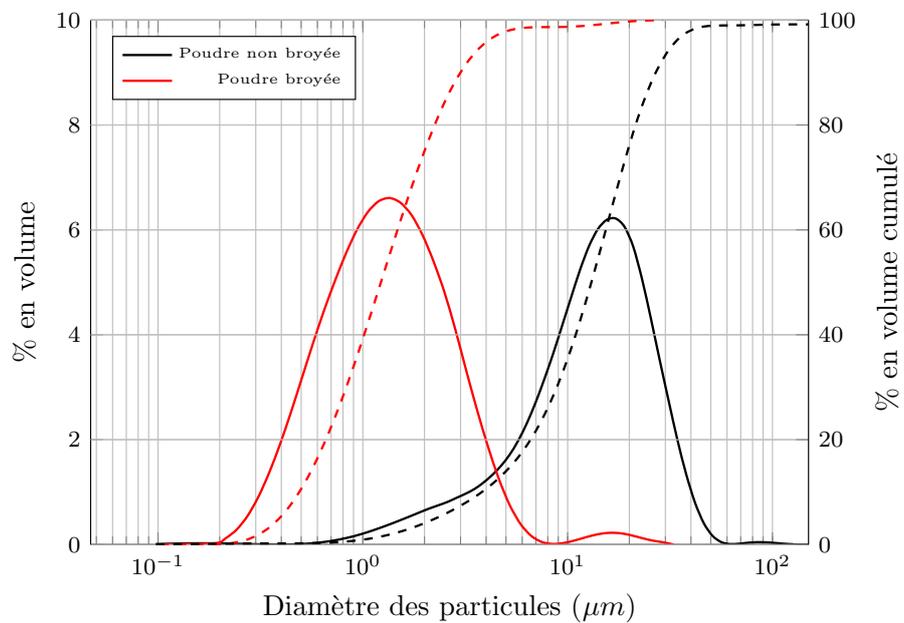


Figure 3.27: Analyse granulométrique de la poudre de $TiSi_2$ avant broyage et après broyage au broyeur planétaire.

3.2.2.2 Elaborations réalisées

Des feuillards de TiSi_2 d'une épaisseur de $160\mu\text{m}$ environ ont été réalisés par projection de poudres de la marque Neyco ($d_{50}=44\mu\text{m}$). Leur porosité a été évaluée à 30% en moyenne. La figure 3.26 présente un cliché photographique de l'un d'entre eux. Ces feuillards sont ensuite découpés aux dimensions et insérés entre les plaques de SiC ou de SiC_f/SiC . Il n'a pas été possible de réaliser dans le cadre de cette étude des feuillards composites de $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ car le carbure de silicium (se décomposant avant de fondre) est difficilement projetable.

3.2.3 Enduction de poudres

3.2.3.1 Intérêt de la technique

Une autre technique envisageable est l'enduction de poudres (siliciure et carbure de silicium) mises en suspension dans un liant. Une étude de la viscosité et du taux d'incorporation des poudres dans la suspension permet de contrôler l'épaisseur déposée.

L'intérêt d'une telle technique est double : elle est très facile à mettre en oeuvre puisqu'elle permet un dépôt à froid (par sérigraphie notamment) et elle peut s'adapter à des pièces courbes ou tubulaires (par immersion dans la suspension par exemple). Le dépôt usuellement réalisé par cette technique conduit à une porosité de l'ordre de 50% mais ce n'est pas un handicap pour l'application visée puisque le dépôt est ensuite fondu.

3.2.3.2 Broyage de la poudre de TiSi_2

Des essais préliminaires de broyage ont été effectués avec un vibro-broyeur à billes Retsch MM200. Ces premiers essais ont été effectués avec un bol de 5mL en carbure de tungstène. 3g de poudre commerciale y ont été introduits avec deux billes en carbure de tungstène de 7mm de diamètre, pour réaliser un broyage de 3h à une fréquence d'agitation de 30Hz. Les essais n'ont pas été concluants.

Des broyages plus poussés ont ensuite été effectués avec un broyeur planétaire à billes (Pulverisette 7, Fritsch), utilisé généralement pour la mécanosynthèse ou le broyage ultrafin de matériaux très divers. Les paramètres influant sur le résultat final d'un broyage planétaire sont multiples (Suryanarayana (2001)) : vitesse de rotation de la roue solaire, diamètre de la roue solaire, vitesse de rotation du bol, volume et matériau du bol, temps de broyage, diamètre, quantité et matériau des billes de broyage, nature et quantité de la matière à broyer et nature et quantité du solvant éventuellement ajouté.

Les travaux de Simon Le Ber (Le Ber (2011)) ont permis de définir les paramètres opératoires satisfaisants, présentés dans le tableau 3.3. Une analyse par granulométrie laser des poudres broyées indique une taille moyenne des grains se situant autour du micron (figure 3.27).

3.2.3.3 Paramètres opératoires et résultats

La poudre broyée est mélangée à un médium d'essence de terpinéol (teneur >83% en volume) et d'éthylcellulose (Cerampilot) selon les proportions suivantes : 2/3 de poudre pour 1/3 de médium. L'ajout d'un dispersant est également possible et permet d'éviter l'agglomération et l'homogénéisation de la poudre. Ces proportions, définies par un travail préliminaire, permettent de définir la

Tableau 3.3: Paramètres opératoires pour le broyage de TiSi_2 (Le Ber (2011)).

Vitesse rotation du bol	1100rpm
Bol	WC : contenance 45mL
Billes	WC : 3mm diamètre - 70g
Solvant	10mL
TiSi_2	10g
Temps de broyage	2h

viscosité adéquate du mélange pour que son dépôt sur le substrat soit aisé. Le mélange est ensuite déposé par enduction à l'aide d'un pinceau sur le substrat SiC. Plusieurs enductions successives ont été réalisées de manière à augmenter l'épaisseur déposée. Entre chaque cycle d'enduction, un séchage à l'étuve à 80°C d'une heure est réalisé.

Une analyse par ATG a permis de déterminer la température de décomposition du médium de sérigraphie (vers 300°C). Un cycle thermique d'une heure à 500°C est réalisé avant la fusion du dépôt de manière à éliminer le médium et à permettre un dégazage du dépôt. La figure 3.28 présente un cliché photographique d'un échantillon après enduction de poudres.

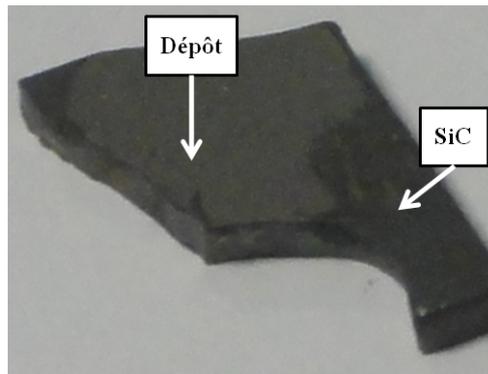


Figure 3.28: Cliché photographique d'un échantillon après enduction de poudres.

3.3 Synthèse du chapitre

Ce chapitre a présenté des procédés de chauffage rapides et localisés, de manière à ne pas endommager le composite SiC_f/SiC ainsi que des procédés d'élaboration du joint qui permettent de répondre aux exigences imposées par le cahier des charges avec le matériau proposé dans le chapitre 2, à savoir le brasage d'un disiliciure de type $\text{MSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$). L'exemple a été pris pour TiSi_2 qui présente l'avantage d'être disponible aisément commercialement et de posséder une température de fusion modérée, adaptée aux techniques de chauffage disponibles. Concernant le procédé de chauffage, l'étude des potentialités de trois techniques éprouvées ou émergentes a été réalisée : le chauffage par laser CO_2 , le chauffage par micro-ondes et le chauffage par induction haute fréquence.

Un dispositif de chauffage a été adapté sur un **laser CO₂ de puissance** (5kW) disponible au CEA Saclay et a permis de mettre en évidence le comportement thermique de substrats SiC (notamment le composite SiC_f/SiC) sous son faisceau. Il s'avère que le positionnement de deux plaques sous le faisceau laser, de manière à simuler un assemblage, conduit à une surchauffe importante de la face avant par rapport à la face arrière. Typiquement, afin de fondre une brasure de type BraSiC Z4[®] vers 1400°C en face arrière du composite, il faut chauffer la face avant à plus de 1800°C conduisant à une altération du composite. Ceci a été montré en réalisant plusieurs fois un même cycle de chauffage sur le même substrat : le comportement thermique du composite évolue après chaque cycle. Alors que l'influence de nombreux paramètres a été testée (notamment le débit d'argon dans l'enceinte de manière à diminuer la température en face avant ou la rugosité du composite), aucune amélioration n'a été montrée, conduisant à l'abandon de cette technique pour la suite.

L'intérêt du **chauffage par micro-ondes**, dont les essais ont été réalisés au CRISMAT (Caen), comparée à la technique de chauffage par laser, c'est qu'il est envisageable de chauffer sélectivement la brasure, si l'on se place dans le cas d'un chauffage intrinsèque (cf. paragraphe 1.2.5.1). Cependant, il a été montré que l'absorption aux micro-ondes du carbure de silicium était en toute circonstance supérieure à la brasure. L'idée d'un chauffage sélectif de la brasure est donc compromise avec l'utilisation des micro-ondes. Outre la formation de plasmas dans l'enceinte et les pertes thermiques à haute température rendant difficile la reproductibilité des résultats, la technique de chauffage par micro-ondes ne permet pas un chauffage sélectif et direct mais reste une technique économique. Technique éprouvée industriellement, le **chauffage par induction haute fréquence** permet une rapidité de chauffage (densités de puissance très élevées et quasi-absence d'inertie thermique) et une localisation précise de l'effet thermique grâce à la conception d'inducteurs adaptés. Ce procédé, très reproductible et disponible au laboratoire, a été utilisé dans la suite de ces travaux.

Concernant le procédé d'élaboration du joint, les potentialités de techniques de revêtements ont été examinées. La **pulvérisation cathodique** (ICMCB, Bordeaux) a permis l'élaboration de dépôts épais de TiSi₂ et TiSi₂+20%_(vol)SiC par co-dépôts via la modification de paramètres expérimentaux comme la puissance de la cible et la pression d'argon dans l'enceinte. L'obtention de dépôts de 30μm d'épaisseur est imputée à la diminution des contraintes résiduelles dans ceux-ci. Par ailleurs, des feuillards de TiSi₂ ont été réalisés par **projection thermique** (CEA, Le Ripault) et possèdent une épaisseur de 160μm environ et une porosité de l'ordre de 30%. Cependant, l'élaboration de feuillards composite TiSi₂+20%_(vol)SiC est délicate puisque les poudres de SiC sont difficilement projetables (le SiC se décompose et ne fond pas). Enfin, des tests d'**enduction de poudres** ont montré la faisabilité de dépôts d'épaisseur contrôlée et pour des compositions variées (TiSi₂ et TiSi₂+20%_(vol)SiC). L'intérêt d'une telle technique est double : elle est facile à mettre en œuvre car le dépôt est réalisé à froid (par sérigraphie notamment) et elle peut s'adapter à des pièces courbes ou tubulaires (par immersion dans la suspension par exemple). Le dépôt usuellement réalisé par cette technique conduit à une porosité de l'ordre de 50% mais ce n'est pas un handicap pour l'application visée puisque le dépôt est ensuite fondu.

Le chapitre suivant décrit l'ensemble des résultats obtenus pour l'assemblage du carbure de silicium par brasage d'un siliciure de type MSi₂+x%_(vol)SiC (x=0, 10, 20, 30) en prenant l'exemple de TiSi₂, notamment l'étude de la mouillabilité de cette composition sur SiC, la caractérisation de l'interface joint/substrat et la caractérisation mécanique de l'assemblage.

Chapitre 4

Assemblage du carbure de silicium par brasage d'un siliciure de type $\text{MSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) : exemple avec TiSi_2

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus pour l'assemblage du carbure de silicium par brasage d'un siliciure de type $\text{MSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$). L'exemple a été pris pour TiSi_2 qui présente l'avantage de posséder une température de fusion modérée, adaptée au four inductif haute fréquence disponible. Après une étude de mouillabilité de la composition de brasure sur SiC , une caractérisation de la chimie interfaciale ainsi que des contraintes résiduelles d'origine thermomécanique dans l'assemblage, une caractérisation mécanique des assemblages a été réalisée.

Sommaire

4.1 Etude du mouillage de $\text{TiSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) sur SiC	168
4.1.1 Préalable expérimental	168
4.1.2 Taux de mouillage, ligne triple et cinétique de mouillage	172
4.1.3 Discussion	180
4.2 Caractérisations de l'interface joint/substrat et du joint	182
4.2.1 Préalable expérimental	182
4.2.2 Analyse chimique et calcul thermodynamique	182
4.2.3 Contraintes résiduelles dans l'assemblage	193
4.3 Réalisation d'assemblages	201
4.4 Caractérisation mécanique de l'assemblage	205
4.4.1 Présentation de l'essai de flexion 4-points	205
4.4.2 Préalable expérimental et élaboration des éprouvettes	207
4.4.3 Présentation des résultats et discussion	211
4.4.4 Exploitation des résultats : estimation des propriétés à rupture de la liaison joint/substrat	218
4.4.5 Conclusion	219
4.5 Synthèse du chapitre	220

4.1 Etude du mouillage de $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) sur SiC

Nous avons souhaité estimer par une étude de mouillage réactif l'aptitude de TiSi_2 au brasage de pièces céramiques en carbure de silicium en terme de mouillabilité et de cinétique de mouillage. L'influence de l'ajout de SiC submicronique dans le joint a également été évaluée.

4.1.1 Préalable expérimental

4.1.1.1 Schéma du dispositif

Les figures 4.1 et 4.2 présentent le schéma du dispositif de four de mouillage utilisé pour l'étude du mouillage de TiSi_2 sur SiC à haute température. Le four est composé d'une enceinte à double paroi, fermée par deux hublots (vitres en silice), d'un porte-échantillon, d'un générateur haute fréquence (Five Celes HF MP3 de 12kW), d'un pyromètre dans la gamme 750-1800°C (MODLINE 5), d'une caméra XCD et d'une pompe à vide primaire. Pour une utilisation sous atmosphère contrôlée de gaz neutre, de l'argon purifié à l'aide d'un piège à oxygène en balayage est utilisé.

L'enceinte à double paroi permet de refroidir le four et de limiter l'inertie thermique au sein de celui-ci. Elle est équipée aux extrémités par les deux hublots qui permettent, d'une part, l'observation de l'échantillon lors du mouillage à l'aide d'un système d'enregistrement d'images par caméra et, d'autre part, de contrôler la température de l'enceinte grâce à la visée pyrométrique en communication avec le générateur haute fréquence de manière à réguler la puissance fournie.

La caméra permet d'observer l'évolution au cours du temps de l'angle de mouillage macroscopique de la fusion et des interactions mouillantes, réactivement mouillantes ou non mouillantes de l'échantillon sur le substrat. Les informations nécessaires à la caractérisation du système sont l'**étalement de l'alliage** sur le substrat (surface occupée/surface initiale), l'**angle de contact macroscopique liquide/substrat** et la **cinétique d'étalement** du liquide sur le substrat.

La caméra utilisée (SONY XCD-X710) est équipée d'un zoom 10-110mm et possède une définition de 1024x768 pixels ainsi qu'une fréquence d'acquisition de 150ms. Le logiciel de traitement d'images utilisé est ImageJ. L'utilisation d'un ajusteur de focale entre l'objectif et la caméra ainsi que d'un filtre d'absorption permettent de diminuer la perte en définition spatiale sur les images acquises. Ainsi celles-ci sont nettes et seul un jeu sur l'ouverture optique de l'objectif est nécessaire pour limiter la saturation de pixels sur les images.

Un suscepteur en carbone, dans lequel une cavité a été creusée pour y déposer un échantillon, est placé au centre de la bobine d'induction alimentée par le générateur haute fréquence. Ce dispositif permet d'atteindre une température de 1800°C au coeur de la bobine en quelques centaines de secondes. Le suscepteur est amené au centre de la bobine grâce à un rail coulissant solidaire d'un des hublots.

La mise au point technique du four (calibration du pyromètre, étalonnage de puissance du générateur, détermination des écarts de température entre consigne et valeur réelle...) a été réalisée dans le cadre de la thèse de Delphine Vermaut (2011) et ce travail préliminaire a permis de déterminer les paramètres expérimentaux décrits dans le tableau 4.1.

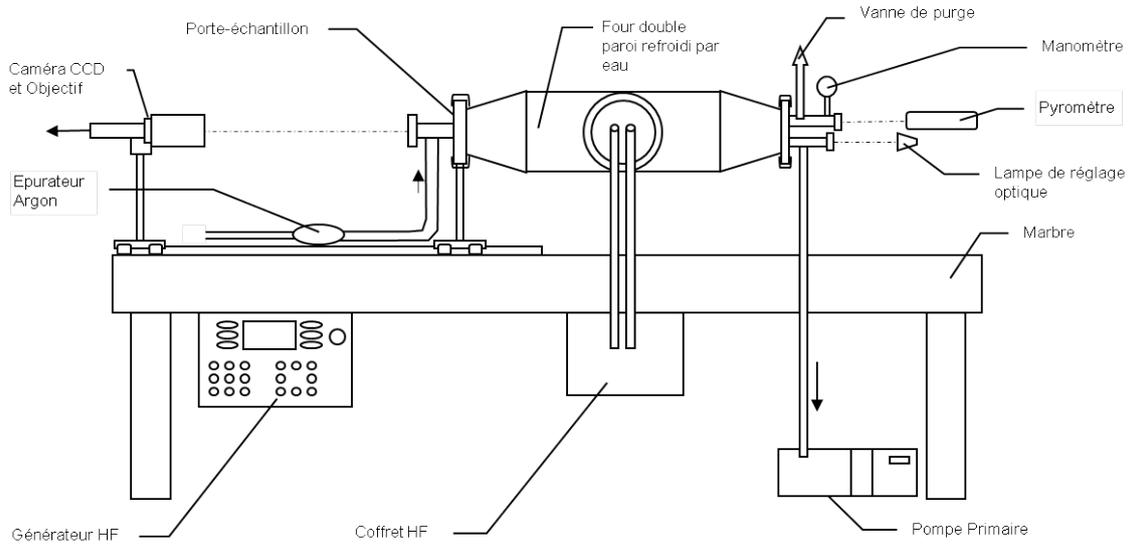


Figure 4.1: Schéma du dispositif de mouillage haute température par chauffage inductif HF.

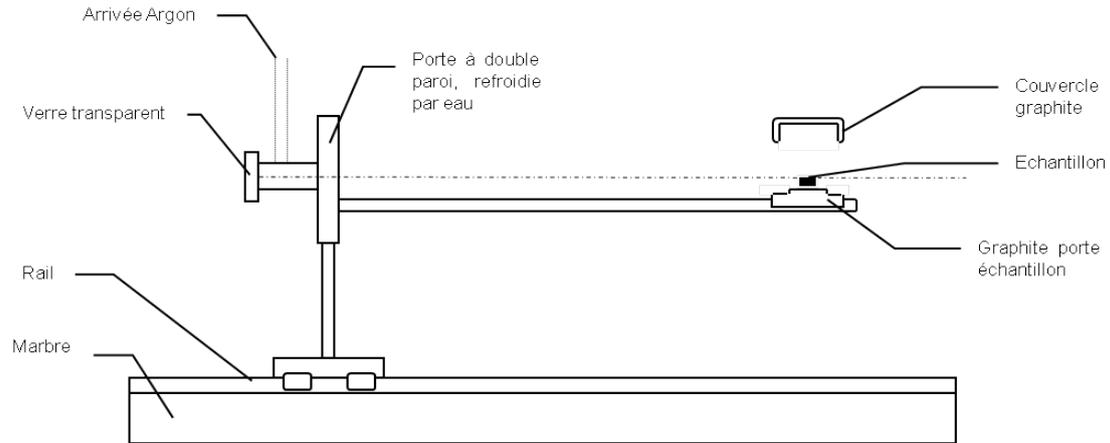


Figure 4.2: Schéma du dispositif de mouillage haute température par chauffage inductif HF : détails sur le porte-échantillon.

Tableau 4.1: Paramètres expérimentaux déterminés pour le four de mouillage par chauffage inductif HF (Vermaut (2011)).

Plage d'utilisation (°C)	% puissance HF	T_{max} (°C) mesurée	Réglage baque optique (∞)
750-1200	20	1300	8-110- $\frac{6}{2}$
1200-1400	30	1490	11-110- $\frac{6}{2}$
1400-1600	40	1680	16-110- $\frac{6}{2}$
1600-1700	50	1730	22-110- $\frac{6}{2}$
1700-1800	60	>1800	32-110- $\frac{6}{2}$

4.1.1.2 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est importante pour l'analyse des expériences de mouillage réactif. Dans un premier temps, il s'agit de s'assurer que l'alliage introduit, quand il sera sous forme liquide, ait une taille de goutte qui ne dépasse pas la longueur capillaire pour éviter que les effets de la pesanteur ne viennent perturber les mesures d'angle de mouillage. Il a également été montré (Dezellus (2000)) que la masse de l'alliage influence légèrement l'étalement de l'alliage mais pas la mesure des angles de contact. De fait, les échantillons préparés possèdent une masse définie qui assure, d'une part, la condition sur la longueur capillaire et, d'autre part, des résultats reproductibles pour nos expériences.

Les premiers essais menés par la méthode de la goutte posée (méthode présentée dans le paragraphe suivant) nous ont permis de constater qu'il est important de limiter la hauteur de l'échantillon afin que le laps de temps entre l'initiation de la fusion et la fusion complète de l'alliage soit le plus court possible. En effet, le chauffage se faisant par le suscepteur, la chaleur diffuse dans l'alliage à partir de sa base par le substrat, en contact direct avec ce suscepteur. La figure 4.3 illustre ce fait avec l'exemple de la fusion de TiAl dans le four de mouillage décrit précédemment (Vermaut (2011)). Le mouillage commence donc avant la fusion totale de l'alliage et celui-ci peut être bloqué dans sa progression par la partie non fondue de l'alliage. De manière à diminuer les incertitudes de mesure, il est donc important de veiller à avoir une fusion complète de l'alliage le plus rapidement possible.

Préparation des alliages. Les échantillons, provenant de matériaux massifs élaborés par la technique du frittage flash, sont découpés à la scie à l'aide d'une minitronçonneuse (Minitom - Struers) pour atteindre les dimensions et masses voulues. Les morceaux ainsi débités sont ensuite lavés à l'acide chlorhydrique à 37,5% massique par immersion pendant 1 minute, puis rincés à l'éthanol dans une cuve à ultra-sons et séchés avant leur positionnement sur le substrat dans le suscepteur.

Préparation des substrats. Deux types de substrat en carbure de silicium de rugosité différentes ont été utilisés : du carbure de silicium déposé par CVD sur une pastille de carbone graphite (CEA Saclay) d'un $R_a=3,95\mu\text{m}$ et $R_q=5\mu\text{m}$ et du composite SiC_f/SiC (plaque IRRDEMO) d'une rugosité $R_a\approx 59\mu\text{m}$. Ces substrats sont nettoyés à l'éthanol avant leur introduction dans le four de mouillage.

4.1.1.3 Méthode de la goutte posée

Le principe de la méthode de la goutte posée consiste à suivre l'étalement d'une goutte d'alliage fondu sur un substrat préalablement préparé. L'étalement de la goutte est suivi en prenant de profil une série de clichés photographiques de la goutte au cours du cycle thermique avec un grandissement suffisant pour déterminer les angles de contact. Sur chaque photographie, les paramètres définis sur la figure 4.4 sont mesurés, à savoir : les angles de contact à droite (θ_d) et à gauche (θ_g) du profil de la goutte, le rayon de base (r) de la goutte et sa hauteur (h).

Des quantités d'alliage de 50mg à 100mg environ sont utilisées suivant la composition, ce qui permet de négliger l'effet de la pesanteur sur la forme de la goutte et d'exprimer l'angle de contact mesuré et l'angle de contact théorique en fonction des dimensions θ_d , θ_g , h et r de la goutte par

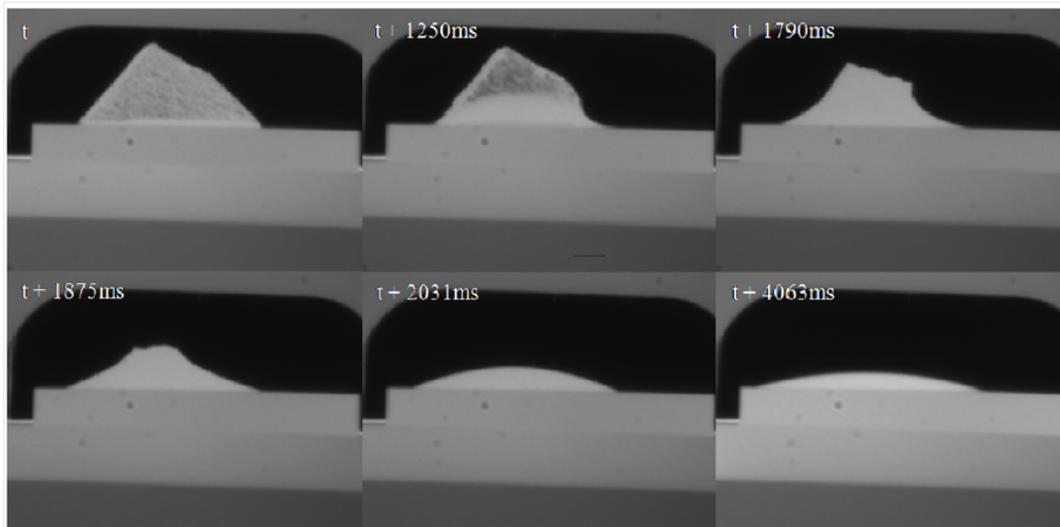


Figure 4.3: Exemple de fusion d'un morceau de TiAl de grande hauteur dans le four de mouillage par chauffage inductif HF (Vermaut (2011)).

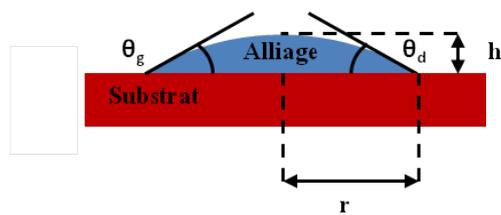


Figure 4.4: Schéma représentant les angles de mouillage θ_d et θ_g , le rayon de base de la goutte r et sa hauteur h .

les relations suivantes :

$$\theta_{\text{mesuré}} = \frac{\theta_{\text{d}} + \theta_{\text{g}}}{2} \quad (4.1)$$

$$\theta_{\text{calculé}} = 2\arctan\left(\frac{h}{r}\right) \quad (4.2)$$

La comparaison de cette valeur d'angle de contact calculée avec les angles de contact mesurés directement par la méthode des tangentes permet de vérifier que l'étalement s'effectue de manière symétrique. Pour minimiser les erreurs de mesure d'angle, il faut en premier lieu veiller à la qualité de la photographie : mise au point exacte et contraste maximum. Le balayage en argon lors de l'expérience de mouillage doit être le plus faible possible : les mouvements de convection de l'argon sous atmosphère contrôlée modifient le trajet optique et peuvent rendre difficile la mise au point de la photographie.

Après introduction de l'alliage dans le four posé sur le substrat, le vide est réalisé deux fois d'affilée durant 20 minutes de manière à éliminer la présence d'oxygène dans l'enceinte. Une fois le balayage en argon mis en place, le cycle thermique est programmé. L'expérience consiste à suivre, dès la fusion, l'étalement de la goutte avec une série de clichés photographiques. Après refroidissement, les paramètres de mouillage sont mesurés sur chaque photographie pour déterminer la cinétique de mouillage.

4.1.2 Taux de mouillage, ligne triple et cinétique de mouillage

Les résultats expérimentaux concernent la mouillabilité des alliages $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$) sur du carbure de silicium obtenus dans le four de mouillage par chauffage inductif HF présenté dans le paragraphe précédent. Les expériences sont réalisées sous une atmosphère d'argon purifié de manière à éviter, d'une part, l'évaporation du titane et donc l'évolution de la teneur en silicium dans la composition de la brasure qui en découlerait et, d'autre part, pour éviter l'oxydation des matériaux.

4.1.2.1 Le mouillage de TiSi_2 à 1680°C

Nous allons décrire en détail une expérience de mouillage en prenant comme exemple un alliage de TiSi_2 sur du carbure de silicium à 1680°C . Bien que la température de fusion de TiSi_2 soit de 1540°C , cette température a été définie de manière à parvenir à l'étalement des compositions riches en SiC (notamment $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ et $\text{TiSi}_2+30\%_{(vol)}\text{SiC}$). Les figures 4.5 et 4.6 présentent respectivement l'évolution en fonction du temps des angles de contact instantanés mesuré et calculé θ et l'évolution en fonction du temps du rayon de base de la goutte r et sa hauteur h . L'étalement se déroule entre 80° et l'angle final θ_F pour lequel les dimensions θ , r et h n'évoluent plus.

Sur la courbe d'évolution de l'angle de contact de la goutte en fonction du temps, on distingue trois régimes réactifs. Un premier régime réactif, qui correspond aux angles les plus élevés, est appelé par Landry régime transitoire (Dezellus (2000)). La vitesse d'étalement au cours de ce régime est importante et décroît fortement avec le temps. Cette vitesse décroissante tend à se stabiliser à une valeur quasiment constante (d'environ $600\mu\text{m/s}$), c'est donc une transition qui conduit du premier au deuxième régime réactif. Ce régime est qualifié de quasi-linéaire par Dezellus (Dezellus (2000))

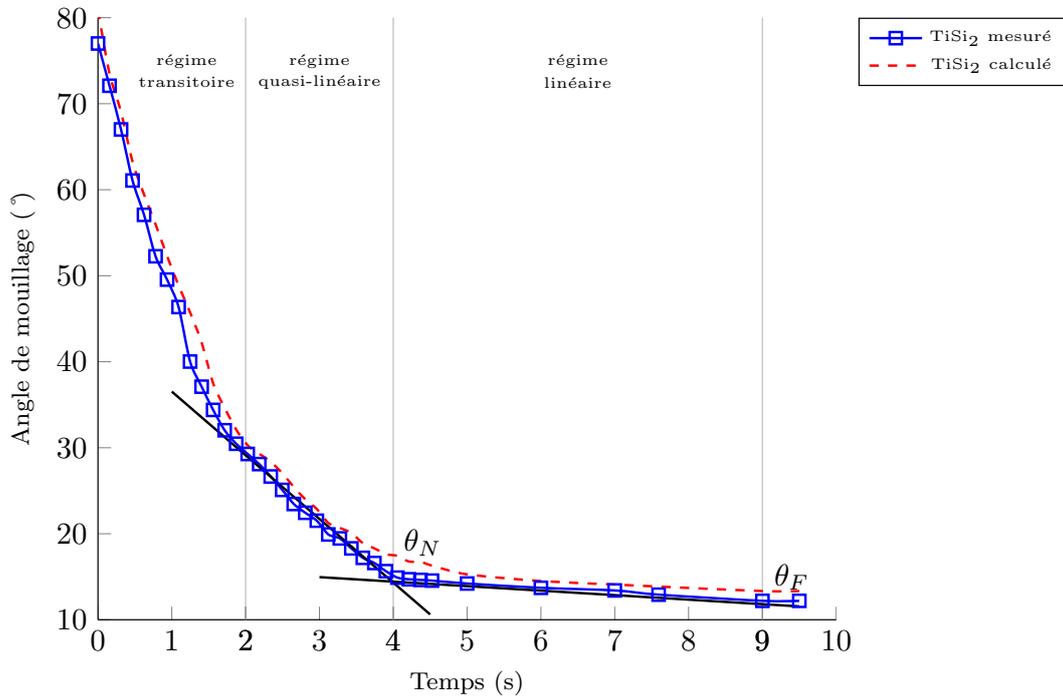


Figure 4.5: Angle de mouillage de TiSi_2 sur le carbure de silicium - Atmosphère d'Ar - 1680°C .

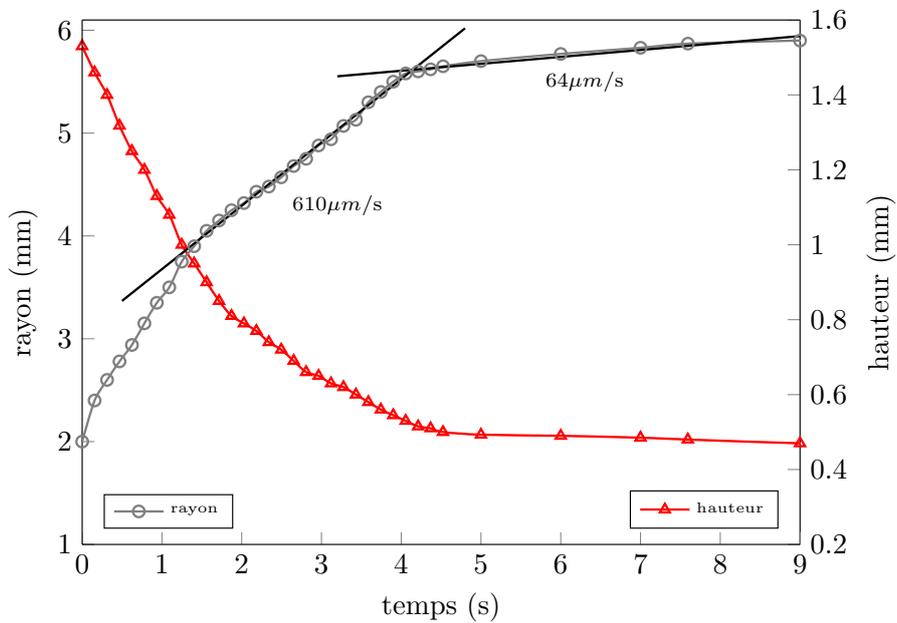


Figure 4.6: Evolution du rayon de la goutte r et de sa hauteur h pour TiSi_2 sur le carbure de silicium - Atmosphère d'Ar - 1680°C .

pour marquer le fait que lors de ce régime, bien que la variation de la vitesse soit faible, elle n'est pas nulle. Pour un angle de contact d'environ 15° , que nous noterons θ_N , on remarque une forte rupture de pente dans le régime quasi-linéaire. L'angle de base évolue toujours de façon linéaire avec le temps mais la vitesse est cette fois d'un ordre de grandeur inférieure à celle observée au cours du régime précédent. Cette transition donne naissance à un régime dit linéaire (Dezellus (2000)) pour marquer le fait que les variations de la vitesse d'étalement dans ce régime ne sont pas mesurables. C'est ce régime qui conduit la goutte jusqu'à sa position d'équilibre. Notons également que la courbe calculée à partir des valeurs r et h de la goutte est quasiment identique à la courbe expérimentale, ce qui indique que l'on se place bien dans un système où l'on peut négliger l'effet de la pesanteur.

4.1.2.2 Reproductibilité des résultats

La cinétique de mouillage obtenue est relativement reproductible. La figure 4.7 illustre les cinétique détalement de l'alliage TiSi_2 sur SiC à 1680°C en terme d'angle de contact instantané pour trois expériences réalisées avec une masse $m=83\pm 2\text{mg}$ et une expérience avec une masse $m=48\text{mg}$. Après la fusion complète de l'alliage, la vitesse de variation de θ avec le temps est similaire pour ces trois expériences. Pour une valeur donnée du temps t , toutes les valeurs de θ se trouvent dans l'intervalle $\Delta\theta = \pm 3^\circ$.

4.1.2.3 Influence de la rugosité

Le tableau 4.2 présente les résultats obtenus pour les deux substrats SiC : SiC CVD et le composite SiC_f/SiC . La figure 4.8 présente les angles de mouillage θ_F obtenus pour $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ sur SiC CVD (figure 4.8a) et sur composite (figure 4.8b).

L'augmentation de la rugosité d'un substrat s'accompagne d'une augmentation de l'aire réelle de la surface du solide rugueux par rapport à son aire géométrique (Gasse (1992)). Wenzel a proposé la relation suivante entre l'angle d'équilibre sur la surface rugueuse θ_W et l'angle de Young θ_Y (déjà définie dans le chapitre 1) :

$$\cos\theta_W = k.\cos\theta_Y \quad (4.3)$$

où k est le facteur de Wenzel désignant le rapport de l'aire réelle sur l'aire géométrique ($k>1$).

Cette relation prévoit une augmentation de l'angle de contact pour les systèmes intrinsèquement non mouillants et une diminutions pour les systèmes intrinsèquement mouillants. Lorsque les creux du relief sont parallèles à la ligne triple de la goutte, ceux-ci peuvent constituer des barrières énergétiques à l'étalement. Par contre, lorsque les creux du relief sont perpendiculaires à la ligne triple, ils se comportent comme des mini-capillaires et l'infiltration dans ces sillons est immédiate lorsque le système est mouillant. C'est d'ailleurs ce que l'on observe puisque l'étalement des gouttes est dissymétrique, selon l'orientation des creux par rapport à la ligne triple.

Néanmoins, aucune réelle modification de l'angle de contact n'est à observer avec l'augmentation de la rugosité du substrat. L'incertitude de la mesure est plus importante pour le composite suivant que l'on se situe dans un creux ou sur une bosse du relief du substrat. On en conclut que pour une augmentation modérée de la rugosité du substrat (facteur d'environ 10 entre le SiC CVD et le composite SiC_f/SiC), l'influence sur l'angle de contact du liquide est très limitée.

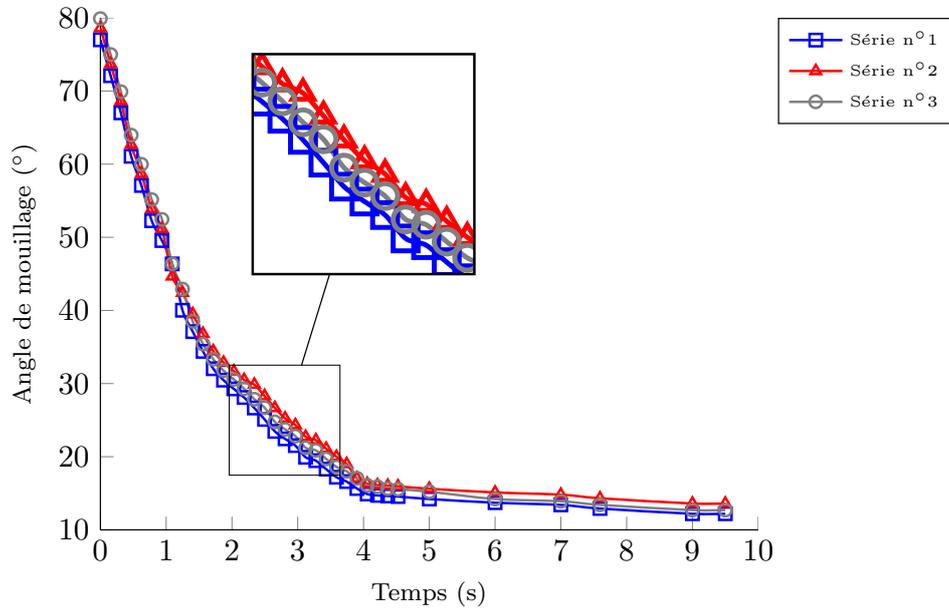


Figure 4.7: Etude de la reproductibilité des résultats pour TiSi_2 . Evolution de l'angle de mouillage en fonction du temps.

Tableau 4.2: Influence de la rugosité sur l'angle final de mouillage θ_F .

Substrat	Rugosité	Matériau	θ_F	t_f
SiC CVD	$R_a=3,95\mu m$	TiSi_2	$12,3\pm 0,5^\circ$	9153ms
		$\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$	$28,9\pm 0,5^\circ$	6024ms
SiC_f/SiC	$R_a\approx 50\mu m$	TiSi_2	$10,5\pm 1^\circ$ (à g.) - $11,8\pm 1^\circ$ (à d.)	9036ms
		$\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$	$26,6\pm 1^\circ$ (à g.) - $28,4\pm 1^\circ$ (à d.)	6156ms



Figure 4.8: Clichés des angles de mouillage obtenus pour $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ sur un substrat : (a) SiC CVD et (b) composite SiC_f/SiC .

4.1.2.4 Influence de la température

L'hypothèse d'une limitation par la réactivité chimique à la ligne triple (cf. Chapitre 1) implique l'existence d'un effet important de la température sur la cinétique d'étalement. Cette prévision a été vérifiée expérimentalement dans un domaine compris entre 1560°C et 1680°C (cf figures 4.9 et 4.10). Une fois les différents échantillons de l'alliage fondus, des différences significatives de vitesses d'étalement lors des étapes quasi-linéaires (v_1) et linéaires (v_2) sont observées ($v_1=610\mu\text{m/s}$ et $v_2=64\mu\text{m/s}$ à 1680°C, $v_1=400\mu\text{m/s}$ et $v_2=47\mu\text{m/s}$ à 1620°C et $v_1=330\mu\text{m/s}$ et $v_2=31\mu\text{m/s}$ à 1560°C).

L'énergie d'activation d'étalement de la goutte E_a est calculée selon la loi d'Arrhénus :

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{k} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.4)$$

La figure 4.11 présente la courbe $\ln(v)$ en fonction de la température permettant l'évaluation de l'énergie d'activation d'étalement de TiSi_2 dans les domaines quasi-linéaire et linéaire. Une énergie d'activation de l'ordre de 150 kJ/mol est déterminée dans le premier cas et d'environ 180 kJ/mol dans le second. Notons que les valeurs obtenues, compte tenu de la précision des mesures effectuées et du faible nombre de points expérimentaux, ne nous renseigne que sur l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation et ne constitue en aucun cas un calcul quantitatif.

4.1.2.5 Influence de la charge en carbure de silicium submicronique

La figure 4.12 présente l'évolution de l'angle de mouillage en fonction de la teneur en carbure de silicium submicronique dans TiSi_2 . Le tableau 4.3 présente les principales caractéristiques issues de ces graphes notamment θ_F et t_f .

Plus le taux de SiC est important et plus l'angle de mouillage final θ_F augmente passant de 12° environ pour TiSi_2 seul à 30° environ pour $\text{TiSi}_2+30\%_{(vol)}\text{SiC}$. Un faible écart de comportement (θ_F et t_f) est observé pour 20 et 30% en volume de SiC. La mouillabilité du joint d'assemblage diminue donc quand le taux de SiC augmente. Malgré tout, avec l'ajout de 30% en volume de SiC, correspondant à notre taux de SiC le plus élevé étudié dans le cadre de cette étude, la brasure reste un système fortement mouillant. A titre de comparaison, la brasure commerciale BraSiC[®] possède un angle final θ_F proche de 30° (Moret *et al.* (1998)).

A contrario, les temps finaux d'étalement diminuent avec l'augmentation de la charge de SiC dans la composition du joint. Nous avons constaté que l'angle de mouillage de TiSi_2 diminuait jusqu'à un angle θ_N , où l'on constatait une rupture de pente importante. L'angle de mouillage diminuait alors linéairement et très lentement jusqu'à l'angle final d'équilibre θ_F . En observant l'allure des courbes $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=10,20,30$), la présence de ce point θ_N est de moins en moins marquée jusqu'à 30% en volume de SiC. En effet, l'angle de mouillage diminue graduellement jusqu'à un angle θ_F de 29,7° environ et n'évolue quasiment plus après. Les temps finaux de mouillage diminuent avec une augmentation du taux de SiC, passant d'environ 9s à 4s (tableau 4.3). Le mécanisme de mouillage réactif semble donc se modifier avec l'incorporation de SiC dans la composition du joint. Cela signifie que le taux de SiC n'est pas un facteur limitant pour le temps

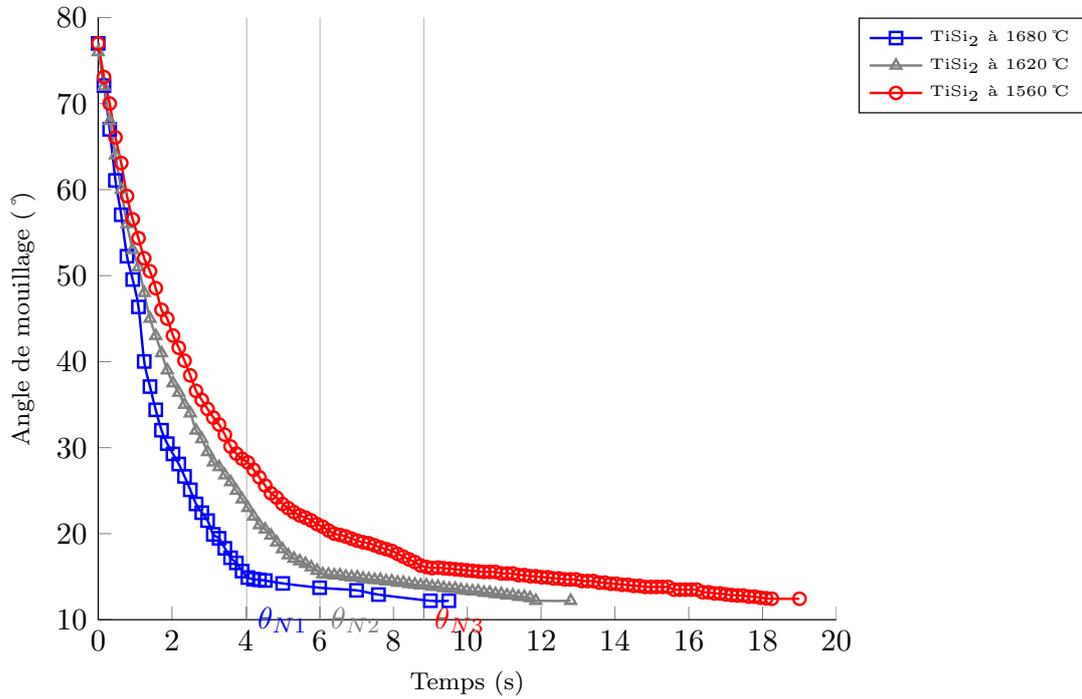


Figure 4.9: Influence de la température sur l'évolution de l'angle de mouillage en fonction du temps pour TiSi_2 .

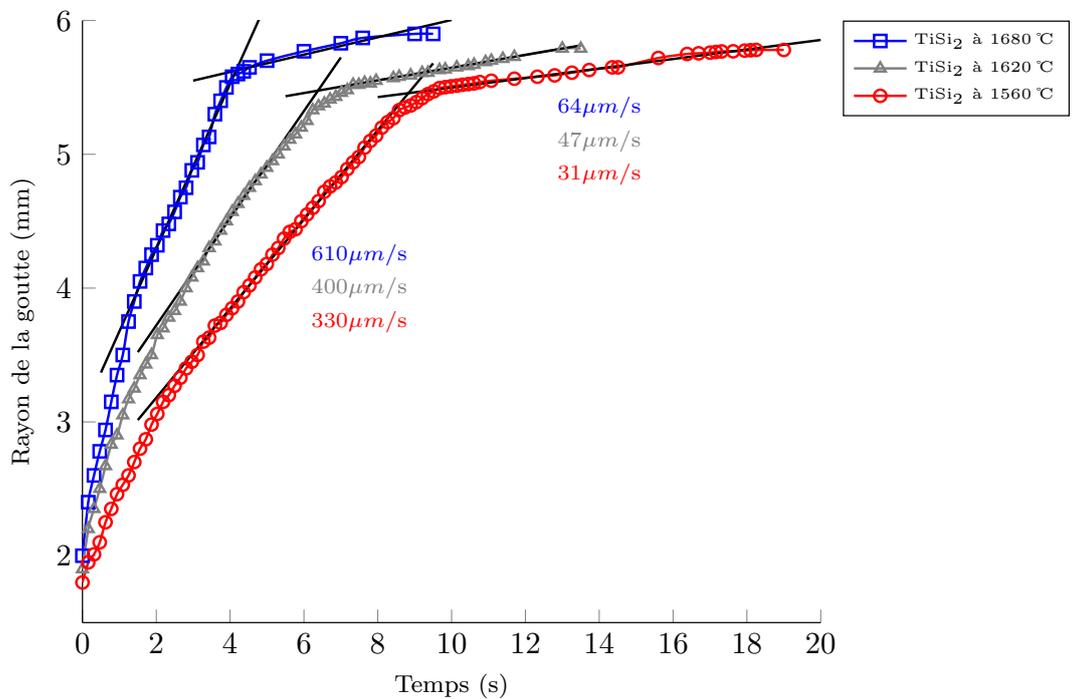


Figure 4.10: Influence de la température sur l'évolution du rayon de la goutte en fonction du temps pour TiSi_2 .

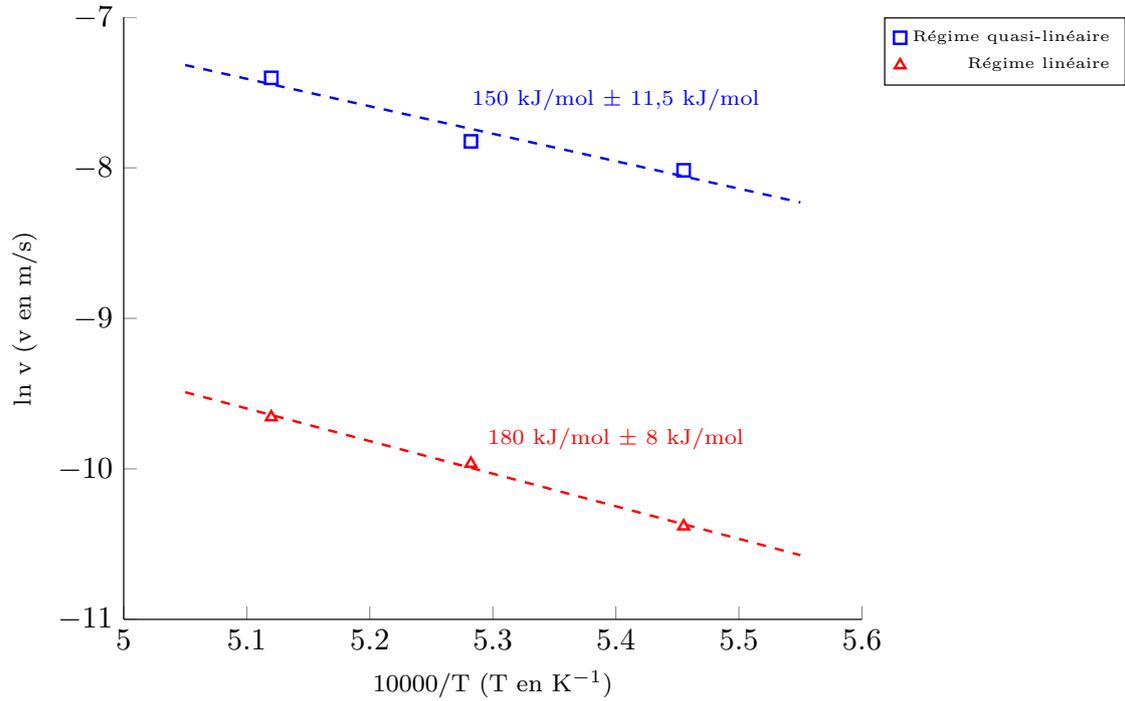


Figure 4.11: Présentation de l'évolution de $\ln(v)$ en fonction de $10000/T$ pour les régimes linéaire et quasi-linéaire pour TiSi_2 .

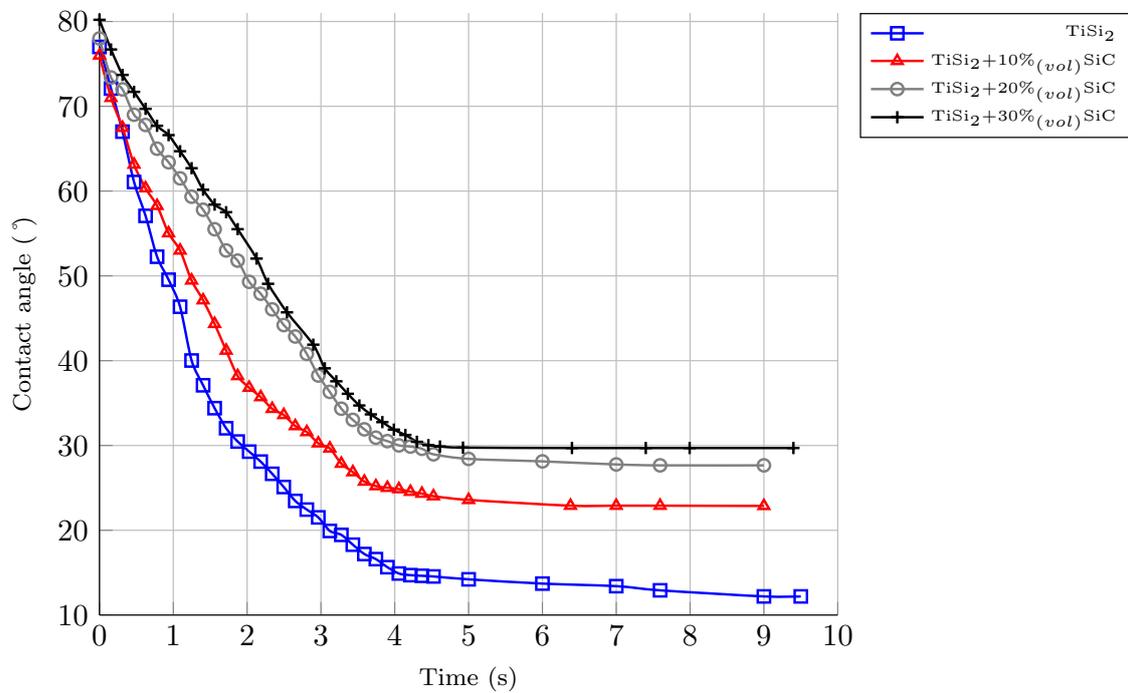


Figure 4.12: Influence de la teneur en carbure de silicium sur l'angle de mouillage en fonction du temps pour $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$).

de chauffage de la brasure lors de la phase d'assemblage.

4.1.2.6 Processus d'étalement gouverné par la réactivité à la ligne triple

Les vitesses d'étalement mesurées à partir des courbes $r(t)$ en fonction de la température (figure 4.10), qui vont de 330 à $610\mu\text{m/s}$, sont de 6 à 7 ordres de grandeurs inférieurs aux vitesses d'étalements observées pour les systèmes non-réactifs (Gasse (1992)). Ce comportement est typique pour les systèmes réactifs, où l'étalement est limité par la croissance latérale du produit de réaction à la ligne triple substrat/liquide/vapeur. Cette croissance latérale peut être limitée soit par la diffusion du soluté réactif du centre de la goutte vers la ligne triple (processus avec une énergie d'activation E_a de quelques dizaines de kJ/mol) ou alors par la réaction chimique à la ligne triple (E_a de quelques centaines de kJ/mol). Dans notre cas, les énergies d'activation déterminées sont de l'ordre de la centaine de kJ/mol.

Par ailleurs, dans le cas du mouillage réactif limité par la diffusion, la vitesse d'étalement n'est jamais constante en fonction du temps. Ceci n'est pas compatible avec les courbes d'étalement $r(t)$ obtenues (figure 4.10) qui indiquent l'existence d'un régime d'étalement linéaire dans une grande partie du processus. Il est donc possible de conclure que l'étalement est, pour notre étude, limité par la réaction chimique à la ligne triple.

4.1.2.7 Cinétique de mouillage

Le modèle du mouillage réactif contrôlé par la réactivité à la ligne triple (Dezellus (2000)) considère que :

- à chaque instant, l'angle de contact instantané reflète la chimie de l'interface à la ligne triple,
- la vitesse de réaction est déterminée par la cinétique de dissolution du substrat initial dans le liquide à la ligne triple, c'est-à-dire par l'étape de transfert atomique à l'interface liquide/substrat.

Ce modèle propose une description de l'évolution de l'angle de contact mesuré au cours du temps (équation (4.5)) compte tenu du système chimique gérant le processus local de mouillage (équation (4.6)) :

$$\cos\theta_F - \cos\theta_t = (\cos\theta_F - \cos\theta_0).e^{-k.t} \quad (4.5)$$

$$k = \frac{k_d V_{RP}^m}{f.e} RT \ln \frac{a_R}{a_R^I} \quad (4.6)$$

où θ_F est l'angle de contact final, θ_0 est l'angle de contact initial, θ_t l'angle de contact au temps t , k une constante décrivant l'évolution de l'angle de contact dépendant de k_d la constante cinétique du système, V_{RP}^m le volume molaire du produit de réaction, e l'épaisseur moyenne du produit de réaction formé à la ligne triple, f un facteur géométrique caractérisant la surface à la ligne triple (rugosité et déformations locales), a_R l'activité thermodynamique de l'élément réactif et a_R^I l'activité thermodynamique de l'élément réactif à l'équilibre triphasé (substrat/produit/liquide).

Les différents systèmes testés présentent des comportements interfaciaux différents car le mécanisme de dissolution des espèces sont différents en raison de l'ajout d'une charge de SiC. Cependant, afin de déterminer les cinétiques de mouillage de nos compositions, nous avons tracé l'évolution

du logarithme du rapport $(\cos\theta_F - \cos\theta_t)/(\cos\theta_F - \cos\theta_0)$ en fonction du temps jusqu'à 5s (figure 4.13).

Cette figure est en accord avec les courbes des angles de mouillage (ou rayon $r(t)$) en fonction du temps où l'on observe que la vitesse d'étalement chute brutalement pour un angle de contact particulier noté θ_N . Dezellus (2000) a montré que cette transition dans la cinétique d'étalement s'accompagne d'une transition de la microstructure de la couche réactionnelle interfaciale. Une explication consiste à considérer que pour $\theta > \theta_N$, un contact direct entre le liquide et le substrat initial reste possible ce qui induit une cinétique de dissolution rapide et un couplage fort entre la cinétique d'étalement et la réactivité à la ligne triple (figure 4.14.a). En revanche, pour $\theta < \theta_N$, le liquide n'est plus en contact direct avec le substrat ce qui conduit à la formation du produit de réaction par nucléation/croissance sur la surface libre du substrat, en avant de la ligne triple (figures 4.14.b et 4.14.c). En effet, dans notre cas, l'observation de la coupe d'une goutte de mouillage (figure 4.15) confirme la formation de TiC_x en amont de la ligne triple.

Ce graphe permet de confirmer que les étalements observés pour ces systèmes sont bien gouvernés par la formation d'un produit interfacial, une fois que les alliages ont atteint leur fusion totale. Le système TiSi_2 seul présente la cinétique la plus rapide et elle va en décroissant avec une augmentation du taux de SiC incorporé dans la composition de la brasure. Pour une composition enrichie en SiC, il existe donc un couplage moins intense entre mouillage et réactivité.

4.1.3 Discussion

Cette étude de mouillage, menée sur le système $\text{TiSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$), nous a permis de déterminer son aptitude au brasage pour l'assemblage du carbure de silicium. La mouillabilité de TiSi_2 s'avère très bonne avec un angle final θ_F de l'ordre de 12° . L'ajout d'une charge de carbure de silicium submicronique augmente cette valeur jusqu'à 30° environ pour 30% de SiC en volume, laissant néanmoins le système mouillant. A titre comparatif, la brasure commerciale BraSiC[®] possède un angle final θ_F proche de 30° (Moret *et al.* (1998)).

En modifiant la température lors des expériences de mouillage, nous avons pu déterminer un ordre de grandeur pour l'énergie d'activation d'étalement de TiSi_2 . Celui-ci, de l'ordre de la centaine de kJ/mol, correspond à un processus d'étalement gouverné par la réaction chimique à la ligne triple. Le modèle de mouillage réactif contrôlé à la ligne triple permet de décrire la cinétique d'évolution de l'angle de contact au cours du temps. Il apparaît que la cinétique d'étalement est plus importante pour le système TiSi_2 seul et diminue quand le taux de SiC incorporé augmente. Par ailleurs, la formation du produit de réaction en amont de la ligne triple combinée à la présence d'un angle de contact θ_N sur les courbes d'évolution de l'angle de mouillage en fonction du temps indiquent qu'il existe une variation de l'intensité du couplage entre mouillage et réactivité au cours du temps. La présence de cet angle θ_N , qui marque une rupture de pente dans la cinétique de mouillage, est de moins en moins prononcée avec l'ajout d'une charge de SiC dans la composition du liquide.

L'ajout d'une charge de SiC diminue la mouillabilité ainsi que la cinétique de mouillage mais dans des proportions qui pourraient rester raisonnables pour l'application visée. Par ailleurs, une diminution dans la rupture de pente au point θ_N quand le taux de SiC augmente pourraient être liée à une baisse de réactivité du liquide sur le substrat .

Tableau 4.3: Influence de la composition en SiC sur l'angle final de mouillage θ_F pour TiSi_2 .

Substrat	θ_F	t_f
TiSi_2	$12,3 \pm 0,5^\circ$	9153ms
$\text{TiSi}_2+10\%_{(vol)}\text{SiC}$	$22,9 \pm 0,5^\circ$	6738ms
$\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$	$27,7 \pm 1^\circ$	5024ms
$\text{TiSi}_2+30\%_{(vol)}\text{SiC}$	$29,7 \pm 1^\circ$	4327ms

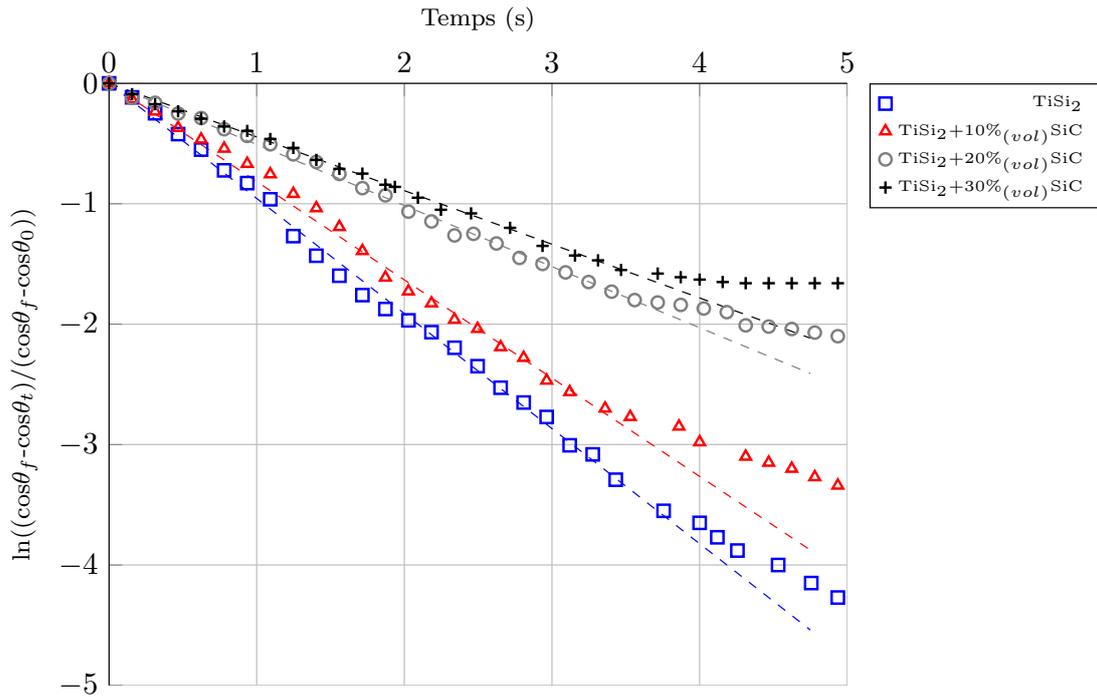


Figure 4.13: Evolution de $\ln((\cos\theta_F - \cos\theta_t)/(\cos\theta_F - \cos\theta_0))$ en fonction du temps. Mise en évidence des cinétiques de mouillage pour $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$).

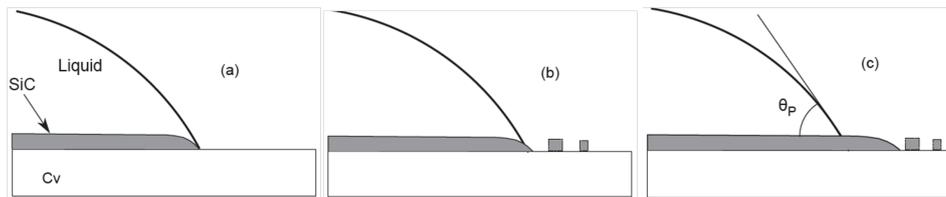


Figure 4.14: Evolution de la ligne triple en fonction du temps (Dezellus (2000)).

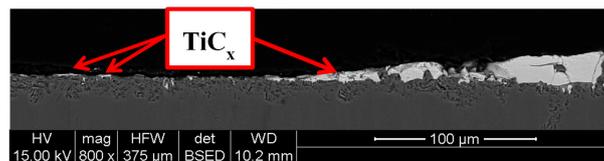


Figure 4.15: Visualisation de la ligne triple sur une goutte de TiSi_2 .

4.2 Caractérisations de l'interface joint/substrat et du joint

4.2.1 Préalable expérimental

Les échantillons issus des essais de mouillage ont été caractérisés par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage en vue de déterminer, d'une part, les angles macroscopiques de mouillage à froid et de les comparer à ceux relevés lors des essais à chaud et, d'autre part, de mesurer l'épaisseur et la nature de la couche de réaction formée.

Les échantillons sont enrobés dans la résine et tronçonnés par un disque diamanté d'épaisseur 0,5mm. L'enrobage préliminaire des échantillons est nécessaire pour éviter leur rupture lors de la découpe. Après la découpe, les échantillons sont polis jusqu'au micron.

Les expériences physico-chimiques de mouillage donnent aussi une information qualitative sur la force mécanique de la liaison brasure/céramique. En effet, lors du refroidissement, la goutte solidifiée est soumise à des contraintes générées par la différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et de la brasure. Sous l'effet de ces contraintes, la goutte solidifiée peut adhérer sur le substrat ou s'en détacher partiellement ou totalement. On distingue alors trois types de rupture : cohésive, interfaciale et mixte (figure 4.16). Dans notre cas, nous observons une rupture cohésive de la brasure $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ sur le substrat SiC, indiquant, d'une part, une bonne tenue mécanique de l'interface brasure/céramique et, d'autre part, que l'interface est plus forte que le substrat lui-même (figure 4.17).

4.2.2 Analyse chimique et calcul thermodynamique

4.2.2.1 Observations microscopiques et analyse EDS pour le cas TiSi_2

Dans un premier temps, des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que des microanalyses par dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées sur le système TiSi_2 seul fondu sur SiC à 1680°C. L'effet de la durée de maintien (1, 5, 7 et 10min) sur la morphologie de l'interface a été étudiée (figure 4.18).

Tableau 4.4: Résumé des observations microscopiques et des analyses EDS sur le système TiSi_2 .

TiSi_2			
		Identification EDS	Epaisseur
1 min	Zone 1	Phase Ti-Si-C	4,1 μm
	Zone 2	Ti_3SiC_2	4,1 μm
	Zone 3	TiC_x	12,4 μm
5 min	Zone 1	Phase Ti-Si-C	3,4 μm
	Zone 2	Ti_3SiC_2	11,7 μm
	Zone 3	TiC_x	11,7 μm
7 min	Zone 1	Phase Ti-Si-C	1,4 μm
	Zone 2	Ti_3SiC_2	30,3 μm
	Zone 3	TiC_x	6,8 μm
10 min	Zone 1	Phase Ti-Si-C	-
	Zone 2	Ti_3SiC_2	33,1 μm
	Zone 3	TiC_x	-

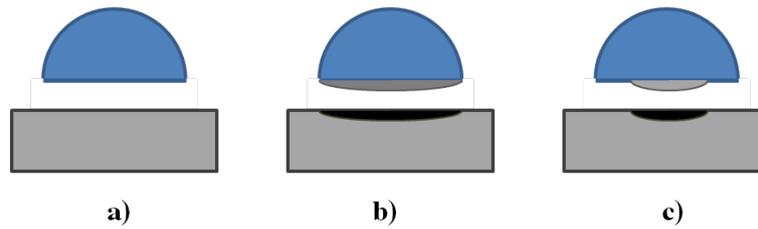


Figure 4.16: Types de rupture du système goutte solidifiée / substrat observables après refroidissement.
a) Rupture interfaciale - b) Rupture cohésive - c) Rupture mixte.

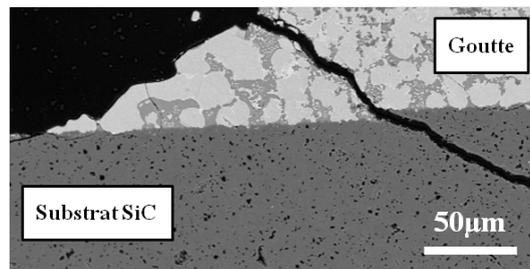


Figure 4.17: Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une goutte de $\text{TiSi}_2 + 20\%_{(vol)}\text{SiC}$ solidifiée sur SiC. Observation du mode de rupture.

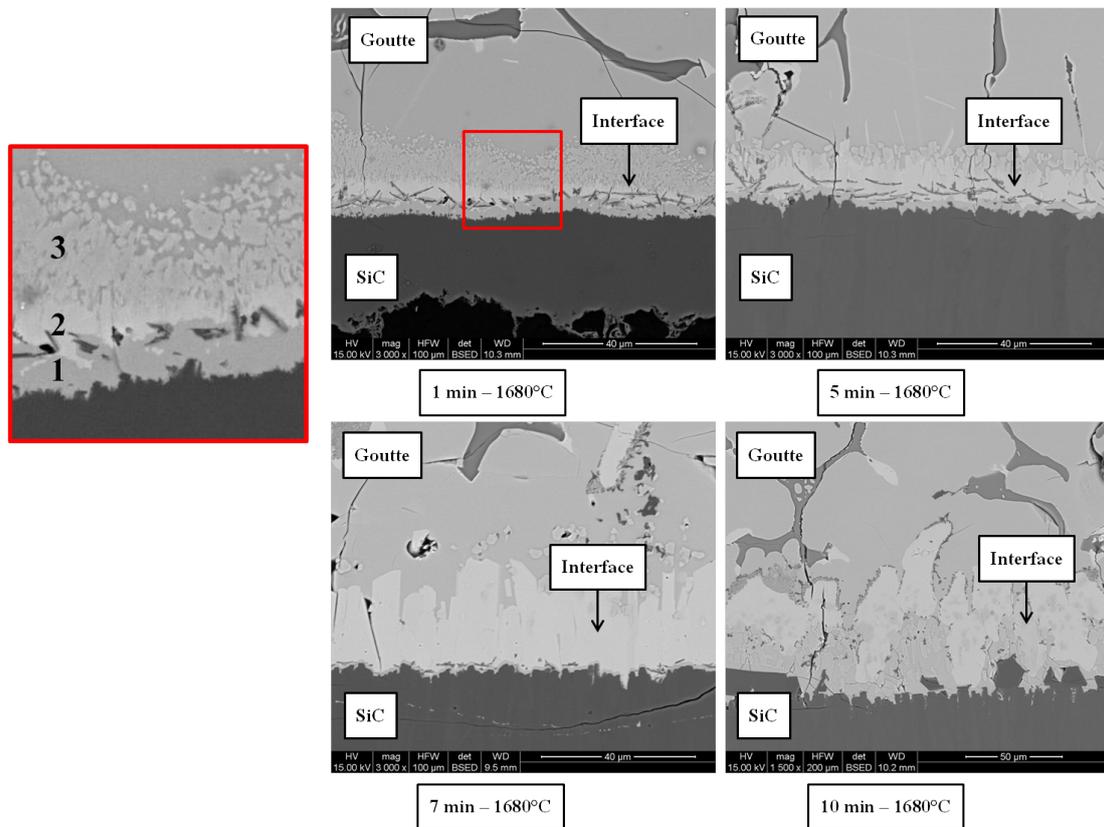
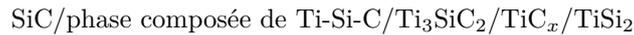


Figure 4.18: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une goutte de TiSi_2 après 1, 5, 7 et 10 min à 1680°C .

Le tableau 4.4 résume les principaux résultats obtenus pour ce système. La formation d'une phase de composition non définie nommée Ti-Si-C, ainsi que des composés Ti_3SiC_2 (couche dense) et TiC_x (sous forme d'agrégats de cristaux) est observée. Les lamelles grises sont identifiées à du carbure de silicium correspondant à un détachement du substrat, probablement, selon des plans interatomiques. On note une augmentation de l'épaisseur de la couche Ti_3SiC_2 au détriment des autres phases jusqu'à 7min de maintien à 1680°C. Au delà, la couche dense de Ti_3SiC_2 se désagrège fortement et la structure en forme de couches n'apparaît plus de manière claire. Très certainement liée à des mouvements de convection dans le liquide, cette modification de morphologie pourrait conduire à des "cycles de réactivité" du liquide sur le substrat SiC : le liquide en contact sur SiC réagit pour former une interface sous forme de couches, la convection casse ces couches et permet de recommencer le cycle.

L'épaisseur globale de la zone interfaciale passe d'environ $20\mu\text{m}$ à plus de $70\mu\text{m}$ entre 1 et 10min de temps de maintien à 1680°C indiquant une consommation importante du substrat. Par ailleurs, le départ d'un nouveau cycle de réactivité vers 10min de maintien, dû à la convection du liquide, conduit à penser que cette réactivité n'est pas diminuée par la formation de couches interfaciales. La séquence réactionnelle définie lors de cette étude est la suivante :



4.2.2.2 Analyse chimique WDS de l'interface SiC/TiSi₂ après fusion

Présentation de la technique WDS. La spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS) offre une résolution spectrale très supérieure à l'EDS et un bon rapport pic sur fond continu. Cela se traduit par une limite de détection plus faible en WDS, de l'ordre de 100ppm (0,01%_w) voire 10ppm pour les éléments moyens ou lourds ($Z > Z_{Na}$), alors qu'elle est de l'ordre de 1000ppm en EDS. Les microsondes de Castaing sont donc des outils dédiés à la microanalyse X quantitative. Elles acceptent des taux de comptage élevés, sans dégradation de la résolution spectrale, offrant ainsi une meilleure précision statistique lors des analyses ou des acquisitions de cartographies X. En contre partie, la spectrométrie EDS permet une acquisition rapide et simultanée de l'ensemble du spectre.

Présentation des résultats. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une microsonde à spectrométrie X (CAMECA SX100) en collaboration avec Michel Lahaye (CECAMA, Bordeaux) et sont présentées sur les figures 4.19 et 4.20 pour TiSi_2 seul. Un profil en ligne (figure 4.20) a été réalisé perpendiculairement au substrat (ligne rouge sur la figure 4.19), en allant de la goutte de TiSi_2 (à gauche) au substrat SiC (à droite) et en traversant l'interface. L'analyse confirme une épaisseur de réaction autour de $15\mu\text{m}$ à $20\mu\text{m}$. On distingue, de plus, clairement trois couches réactionnelles de composition différente entre le substrat SiC et la goutte de TiSi_2 . La première (en partant de la gauche) correspond à du carbure de titane sous-stœchiométrique TiC_x ($x \approx 0,40$) et la deuxième à Ti_3SiC_2 . La troisième, plus délicate à exploiter, correspond à une phase composée de titane, de carbone et de silicium selon les ratios $\text{Ti}_{29}\text{-Si}_{63}\text{-C}_8$, correspondant à du SiC en cours de dissolution dans le liquide binaire. Cette analyse confirme bien la séquence définie précédemment.

4.2.2.3 Analyse thermodynamique de l'interface SiC/TiSi₂ après fusion

De manière à comprendre la formation de cette interface, une étude thermodynamique sur la réactivité attendue dans ce type de système a été menée en collaboration avec Jérôme Roger

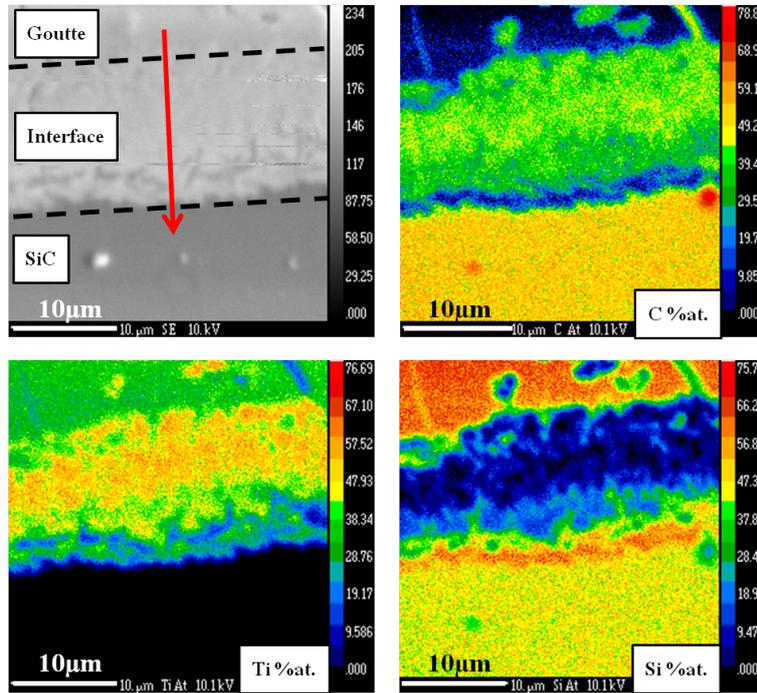


Figure 4.19: Cartographie réalisée par spectrométrie X du système TiSi_2 fondu sur SiC à 1680°C pendant 1min. Analyse quantitative sur le titane, le silicium et le carbone.

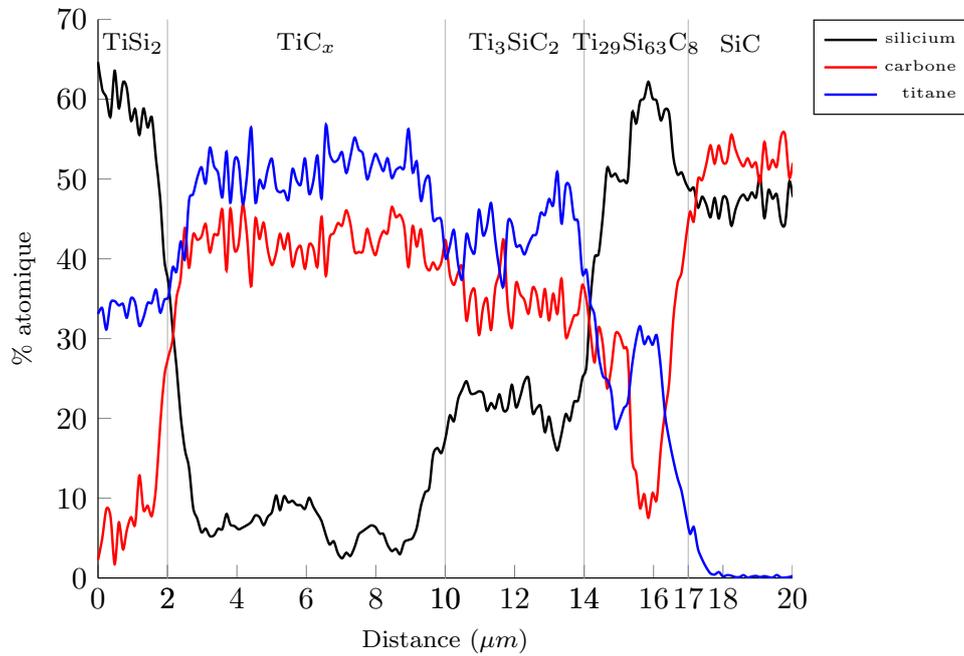


Figure 4.20: Profil en ligne (ligne rouge de la figure 4.19) sur le système TiSi_2 fondu sur SiC à 1680°C pendant 1min.

(LCTS). Tout d'abord, une analyse précise (par absorption atomique) de la poudre commerciale de TiSi_2 a été faite de manière à déterminer les proportions exactes de silicium, de titane et d'éventuelles pollutions. Les analyses, réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS (Solaize), ont révélé un taux de silicium de 63,34%_{at.}, un taux de titane de 31,61%_{at.} et des pollutions en carbone (1,21%_{at.}), en oxygène (3,54%_{at.}) et en fer (0,3%_{at.}). Il est également possible de retrouver, mais à des doses infimes, du Ni ou du Cr provenant de l'action des boulets de broyage.

La figure 4.21 présente la section isotherme du système Ti-Si-C à 1953K (1680°C) obtenue à l'aide du logiciel ThermoCalc. La figure 4.22 correspond à un agrandissement d'une zone centrée sur le liquide riche en silicium. Le positionnement sur ces diagrammes de la composition en silicium réalisée précédemment, nous indique que le liquide ($\text{Ti}_{33}\text{-Si}_{67}$) n'est pas en équilibre avec SiC (droite en pointillés bleus). Une réaction aura donc lieu avec, dans un premier temps, une dissolution de SiC dans le liquide jusqu'à saturation en carbone. Cette droite intercepte la ligne orange (7) et indique donc que la phase Ti_3SiC_2 doit précipiter au point n°1 de composition Ti :Si :C = 0,3294 :0,6667 :0,0039 (fraction molaire) puis évolue jusqu'au point n°2 de composition Ti :Si :C = 0,3073 :0,6864 :0,0063 (fraction molaire) à mesure que la composition s'enrichit en carbone.

Dans un second temps, nous avons représenté le diagramme d'activité (mappé en potentiel) de l'espèce qui domine la réactivité, à savoir le carbone : il est représenté sur la figure 4.23. Le carbone doit diffuser en suivant un gradient d'activité décroissant, ce diagramme nous permet donc de définir la séquence de couches réactionnelles suivante :

SiC/ Ti_3SiC_2 /liquide ternaire à gradient de composition en Si et C/liquide binaire $\text{Ti}_{33}\text{-Si}_{67}$

Dans cette séquence, la vérification de la règle des moments est assurée par la formation des phases Ti_3SiC_2 et par le liquide ternaire.

4.2.2.4 Confrontation des résultats expérimentaux et des prévisions thermodynamiques pour le cas TiSi_2

Les observations expérimentales ne sont pas en accord avec la séquence réactionnelle prévue par la thermodynamique. En effet, la présence d'une phase $\text{Ti}_{29}\text{-Si}_{63}\text{-C}_8$ est observée entre le substrat de SiC et la phase Ti_3SiC_2 . De plus, la phase TiC_x ($x \approx 0,40$) n'est pas définie dans la séquence réactionnelle thermodynamique. La phase $\text{Ti}_{29}\text{-Si}_{63}\text{-C}_8$, liquide à 1953K, provient d'une infiltration du liquide binaire primaire ($\text{Ti}_{33}\text{-Si}_{67}$) à travers la couche réactionnelle. Ce liquide permet de faciliter la dissolution de SiC et alimente la couche réactionnelle en Ti, Si et C. Concernant la formation de la phase TiC_x ($x \approx 0,40$), deux explications complémentaires peuvent être avancées.

D'un côté, il est possible que la formation de TiC_x ($x \approx 0,40$) soit favorisée par sa cinétique de formation très rapide (par un mécanisme de dissolution du carbone dans le liquide, de précipitation de TiC_x puis d'enrichissement du carbure en carbone), et cela sans respecter le diagramme d'activité. Cette phase précipite en premier et réagit ensuite avec le liquide infiltré pour former la phase Ti_3SiC_2 . La seconde possibilité est que le carbone dissous dans le liquide est rejeté lors du refroidissement. Il devrait alors conduire à un mélange SiC- Ti_3SiC_2 - TiSi_2 par eutexie ternaire autour de 1750K (1477°C) mais, là encore, TiC_x ($x \approx 0,40$) se formant plus rapidement, c'est cette phase qui est finalement observée.

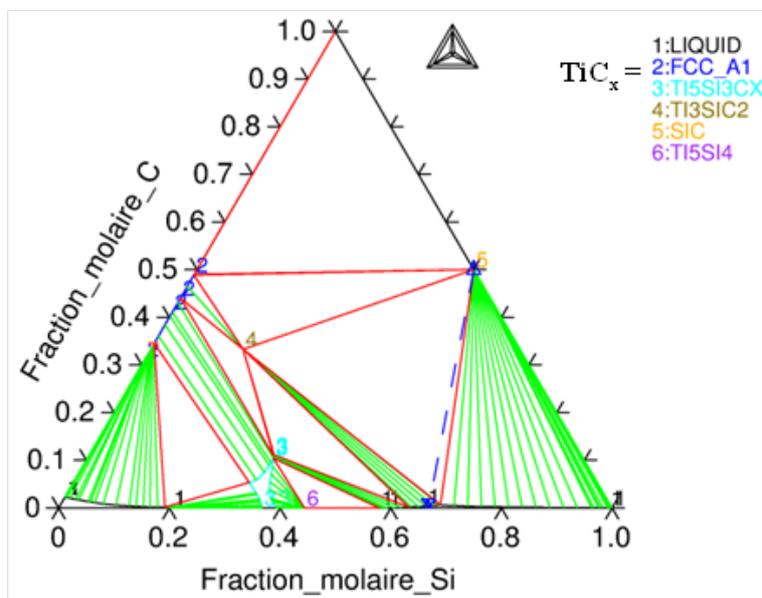


Figure 4.21: Section isotherme du système Ti-Si-C à 1953K (1680°C) et 1atm [ThermoCalc].

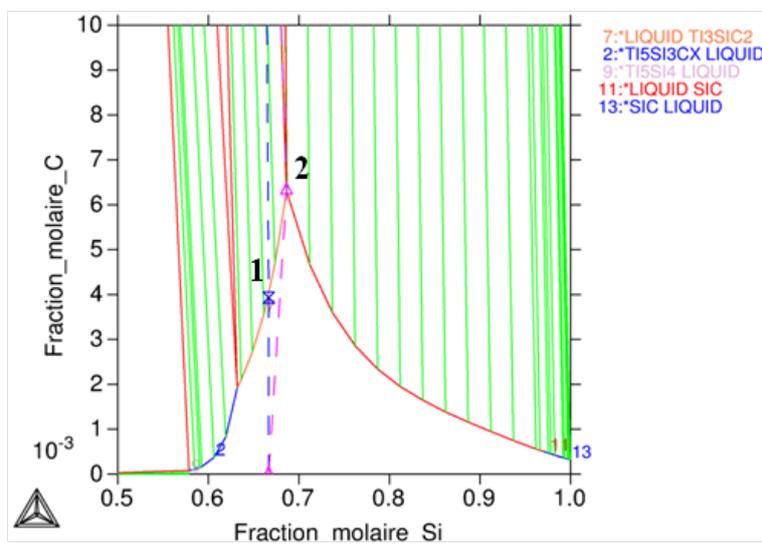


Figure 4.22: Agrandissement du diagramme ternaire Ti-Si-C centré sur le liquide ternaire à 1953 K (1680°C) et 1atm [ThermoCalc].

4.2.2.5 Influence de l'ajout d'une charge de SiC de 20% en volume

La figure 4.24 présente les clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés obtenus pour $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ fondu sur SiC à 1680°C. L'effet de la durée de maintien sur la morphologie de l'interface a été étudié pour 1, 5 et 10min.

Une différence importante dans la morphologie de l'interface avec le système TiSi_2 seul apparaît puisque l'on ne retrouve pas ici de couches de compositions différentes empilées les unes sur les autres. L'épaisseur de la zone interfaciale est plus difficile à établir mais on note néanmoins une consommation du substrat de plus en plus grande avec le temps de maintien. Elle passe d'environ $5\mu\text{m}$ après 1 min, à environ $10\mu\text{m}$ après 5 min puis à environ $25\mu\text{m}$ après 10 min à 1680°C. La cinétique de réactivité sur le substrat est plus de deux fois plus lente avec l'ajout d'une charge de SiC de 20% en volume. Néanmoins, on note une consommation importante du carbure de silicium submicronique dispersé dans la goutte quand le temps de maintien à 1680°C augmente.

Les figures 4.25 et 4.26 représentent les analyses effectuées par microsonde à spectrométrie X pour $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ fondu à 1680°C pendant 1 min. La zone la plus à droite correspond clairement au substrat SiC et la zone la plus à gauche au composé TiSi_2 . On retrouve la goutte de TiSi_2 au milieu du profil en ligne. On observe également un grain de SiC partiellement consommé par le liquide : on note donc l'apparition de la phase TiC_x ($x\approx 0,40$). L'interface entre TiSi_2 et une zone riche en silicium, vers $16\mu\text{m}$ sur le profil en ligne, correspond à l'interface liquide/substrat initiale. A cause d'une ségrégation des particules de SiC dans la goutte liquide, due à une différence de densité assez forte, le liquide attaque le substrat SiC plan et se sature en carbone (d'où un profil de concentration décroissant en carbone à mesure qu'il diffuse dans le liquide). De son côté, l'excès en silicium (jusqu'à 80% atomique) pourrait provenir d'un manque d'homogénéisation avec le liquide " TiSi_2 ".

D'un point de vue thermodynamique, le mécanisme est le même avec l'ajout d'une charge de SiC dans la composition du joint. Ainsi, le carbure de silicium est dissous dans le liquide jusqu'à la limite de solubilité du carbone, qui est relativement faible ($0,63\%_{mol}$), à l'issue de quoi Ti_3SiC_2 précipite. La saturation du liquide en carbone est plus rapide que dans le cas TiSi_2 seul, car l'apport en carbone est rapide et important. La quantité de Ti_3SiC_2 formée à l'équilibre doit être très faible, en application de la règle des moments par rapport à SiC mais ceci n'a cependant pas été montré expérimentalement. La phase TiC_x ($x\approx 0,40$), observée par analyse WDS, provient probablement, là encore, d'une précipitation favorisée par la cinétique et/ou par le rejet du carbone dissous lors du refroidissement.

Néanmoins, si l'équilibre thermodynamique est atteint très rapidement (lorsque le carbone s'est dissous à hauteur de $0,63\%_{mol}$), comment expliquer la consommation du substrat pour des temps de maintien, en phase liquide, plus long? Une hypothèse avancée concerne l'homogénéité de composition dans le liquide. Malgré un mélange en turbula de 8h, des agrégats de SiC et des hétérogénéités de concentration en SiC sont observables après fusion (figure 4.27). Une forte concentration en SiC au sommet de la goutte indique qu'il s'agit peut-être d'une question de densité : SiC, plus léger que le liquide, remonte vers le haut de la goutte. Ceci implique alors une réactivité exacerbée dans les zones où la concentration en SiC est moindre (zones A et B de la figure 4.27) ; on se retrouve avec le cas d'une goutte appauvrie en SiC.

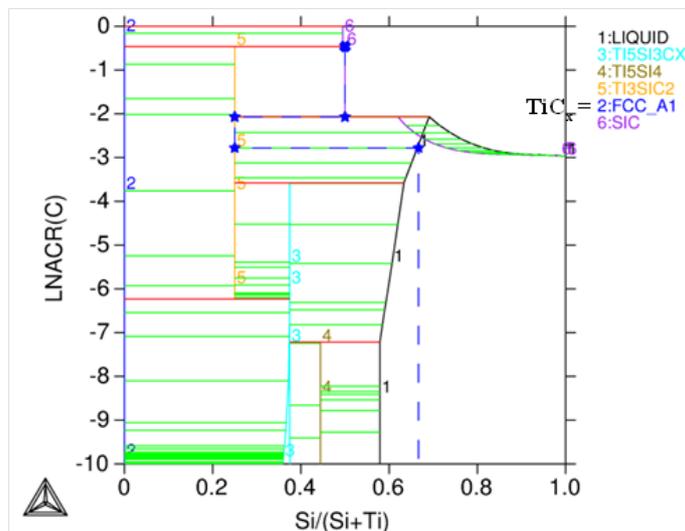


Figure 4.23: Diagramme d'activité du carbone en fonction du rapport $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ à 1953K (1680°C) et 1atm [ThermoCalc].

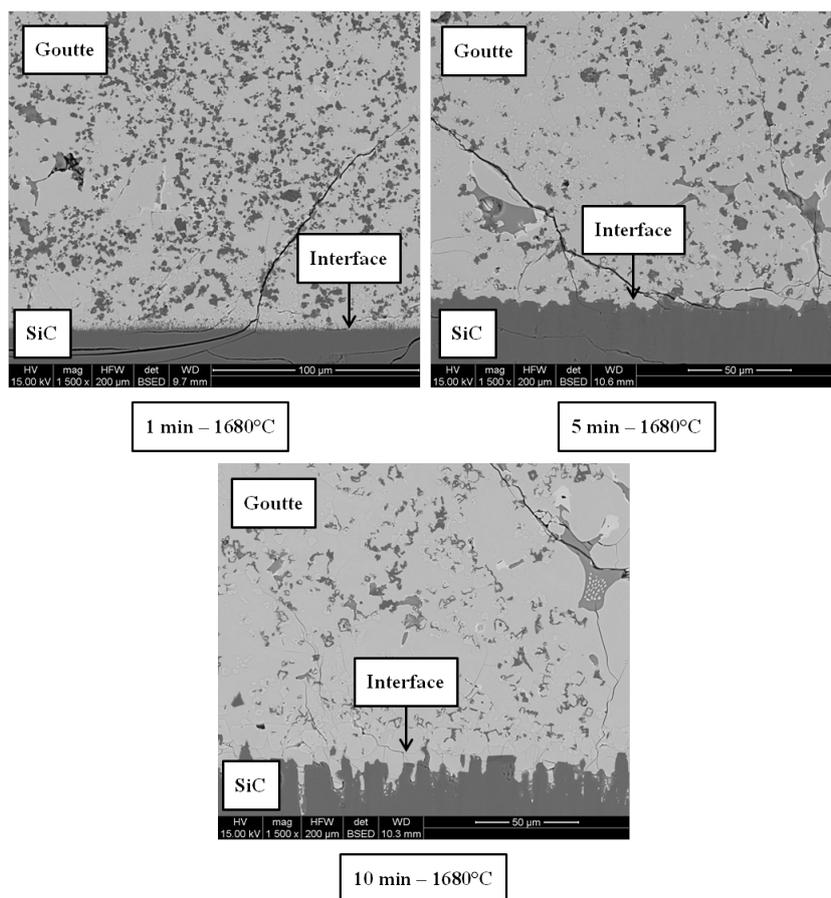


Figure 4.24: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une goutte de $\text{TiSi}_2 + 20\%_{(vol)}\text{SiC}$ après 1, 5 et 10min à 1680°C.

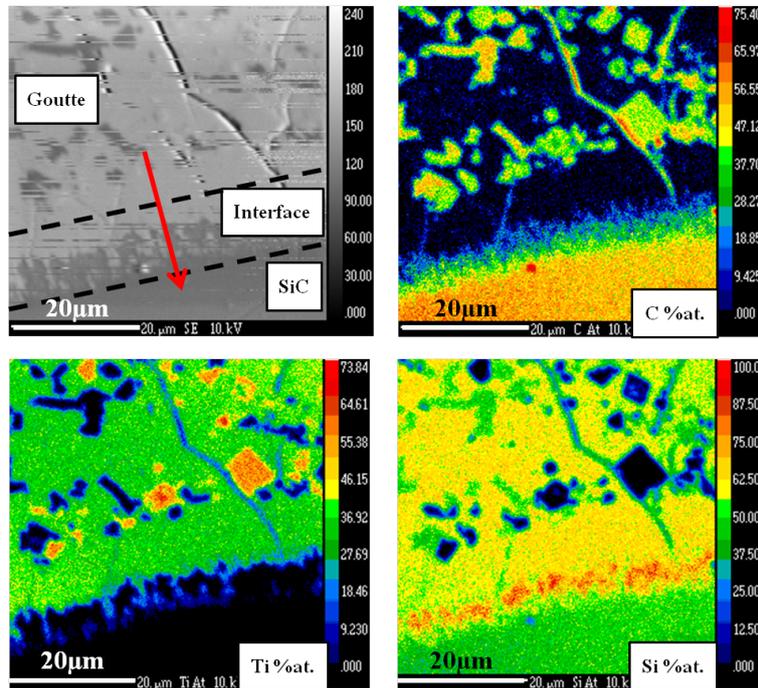


Figure 4.25: Cartographie réalisée par spectrométrie X du système $\text{TiSi}_2 + 20\%_{(vol)}\text{SiC}$ fondu sur SiC à 1680°C pendant 1min. Analyse quantitative sur le titane, le silicium et le carbone.

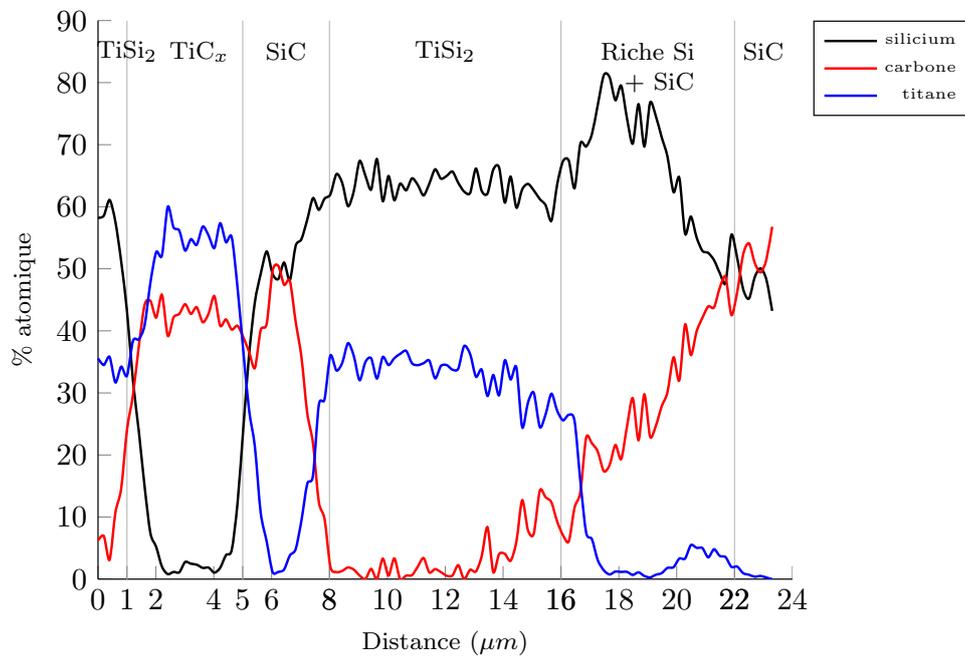


Figure 4.26: Profil en ligne (ligne rouge de la figure 4.25) sur le système $\text{TiSi}_2 + 20\%_{(vol)}\text{SiC}$ fondu sur SiC à 1680°C pendant 1min.

Notons que si le liquide est légèrement plus riche en silicium et atteint une teneur de $68,64\%_{at.}$, le liquide peut atteindre la composition la plus riche en carbone sans former Ti_3SiC_2 (ni cinétiquement TiC_x) car alors $\text{Ti}_{31,36}\text{-Si}_{68,64}$, SiC et le liquide ternaire le plus riche en carbone sont alignés (courbe en pointillés jaune qui relie SiC à $\text{Ti}_{31,36}\text{-Si}_{68,64}$ sur la figure 4.28). Il est alors possible de définir la composition atomique du liquide ternaire que l'on obtient à l'équilibre pour $T=1953\text{K}$: Ti :Si :C = 30,73 :68,64 :0,63. Au refroidissement, ce liquide se solidifie en donnant : TiSi_2 ($81,03\%_{mol.}$ soit $93,85\%_{ow}$), Si ($17,30\%_{mol.}$ soit $5,41\%_{ow}$) et SiC ($1,67\%_{mol.}$ soit $0,74\%_{ow}$). Les phases Ti_3SiC_2 et $\text{TiC}_{0,40}$ ne doivent pas apparaître.

4.2.2.6 Discussion

Cette étude nous a permis de caractériser l'interface joint/substrat en terme de réactivité chimique du liquide (de composition initiale $\text{Ti}_{33}\text{-Si}_{67}$) sur SiC à 1680°C . Des durées de maintien comprises entre 1 et 10 min ont permis d'évaluer l'évolution de l'épaisseur et de la composition chimique de la zone interfaciale. L'influence de l'ajout d'une charge de SiC dans la composition du joint a également été montrée.

Les analyses chimiques réalisées par microsonde à spectrométrie X ont montré la séquence réactionnelle suivante :



Outre la formation des phases $\text{TiC}_x (x \approx 0,40)$ et Ti_3SiC_2 (fragilisante à haute température : voir Chapitre 2), on observe une consommation importante du substrat. Des mouvements de convection au sein du liquide apparaissent pour des temps de maintien supérieurs à 7 min. Il en résulte une destruction de l'interface sous forme de couches et une mise à nu du substrat. Ainsi, pour 10 min à 1680°C , le liquide se retrouve de nouveau au contact de SiC et un nouveau cycle de réactivité commence. La réactivité chimique, et donc la consommation du substrat, ne sont donc pas diminuées par la formation de couches interfaciales.

Une confrontation des résultats expérimentaux avec les prévisions thermodynamiques a permis de déterminer un scénario de formation de cette zone interfaciale par un mécanisme de dissolution/précipitation. Alors que la thermodynamique prévoit la formation de la phase Ti_3SiC_2 avec la séquence réactionnelle suivante :



on note l'absence de la phase $\text{TiC}_x (x \approx 0,40)$, pourtant fortement représentée dans les analyses chimiques réalisées. Le mécanisme proposé (figure 4.27) suppose que la précipitation du carbure de titane ne respecte pas le diagramme d'activité du carbone et est uniquement favorisée par sa cinétique de formation suite à la dissolution du carbone dans le liquide (4.27.a et 4.27.b). L'infiltration du liquide binaire primaire à travers cette première couche réactionnelle conduit à la formation de la phase Ti_3SiC_2 en arrière, côté SiC (4.27.c). Par la suite, cette couche nouvellement formée croît au détriment de $\text{TiC}_x (x \approx 0,40)$ (4.27.d). Notons qu'il est également envisageable que la présence de la phase $\text{TiC}_x (x \approx 0,40)$ soit également dûe à un relargage de carbone par le liquide lors du refroidissement.

L'ajout d'une charge de SiC, ici fixée à 20% en volume, conduit à une diminution importante de la consommation du substrat au cours du temps. On observe néanmoins une consommation

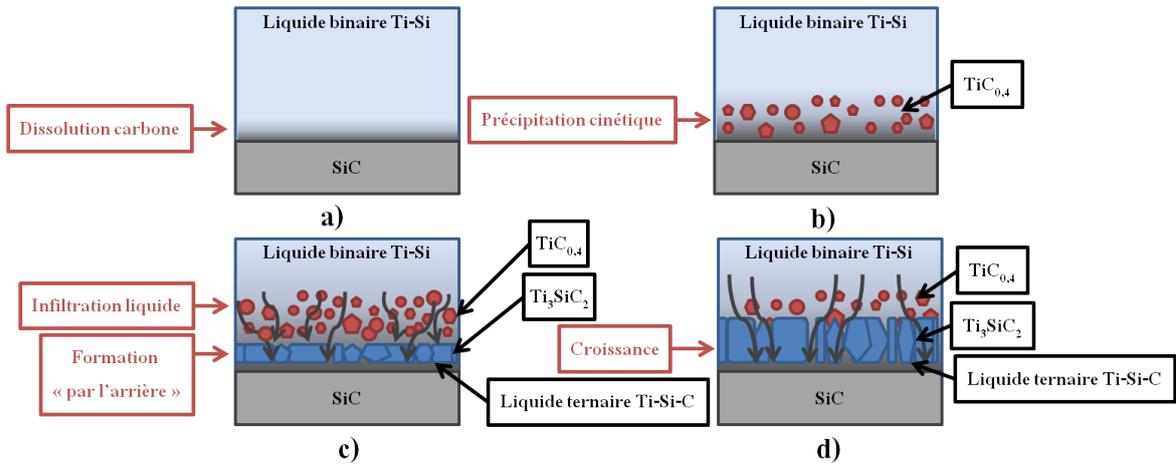


Figure 4.27: Schéma de principe du scénario de formation de la couche interfaciale.

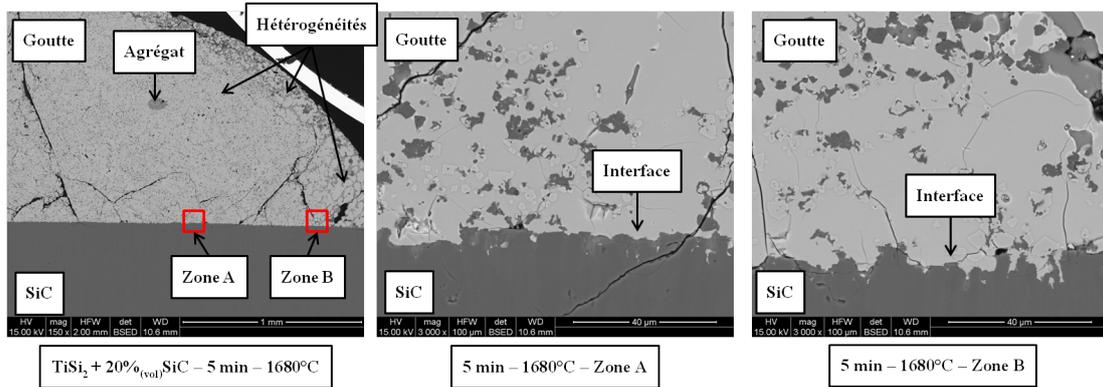


Figure 4.28: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une goutte de $TiSi_2+30\%_{(vol)}SiC$. Zooms sur les zones A (riche en SiC) et B (appauvrie en SiC).

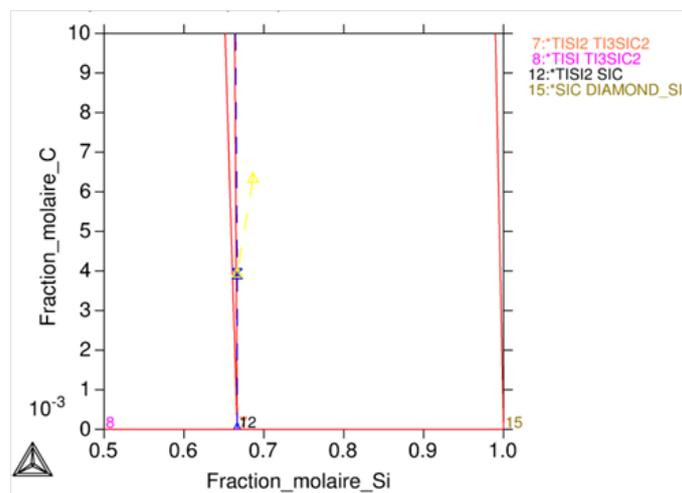


Figure 4.29: Composition du système dans le cas où le liquide est plus riche en silicium [ThermoCalc].

des particules réparties dans le volume de la goutte. Là où l'on observait une zone interfaciale marquée sous forme de couches dans le cas TiSi_2 seul, la détermination de l'épaisseur ainsi que de la composition de l'interface dans le cas $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ est plus délicate. Thermodynamiquement, le mécanisme réactionnel est le même mais la saturation en carbone du liquide (autour de $0,63\%_{mol}$) est plus rapide car l'apport est plus important. La quantité de Ti_3SiC_2 formée est sensée être très faible. Ce n'est cependant pas ce qui est observé expérimentalement puisque l'on note uniquement la présence de TiC_x ($x \approx 0,40$) dispersé dans le volume de la goutte, phase dont la précipitation est cinétiquement favorisée. On conclut alors en une baisse de la réactivité sur le substrat SiC quand une charge de SiC est insérée dans la composition du joint. Via un effet de volume, la formation de TiC_x ($x \approx 0,40$) par réactivité du liquide sur les particules submicroniques de SiC est favorisée.

Malgré l'établissement de l'équilibre thermodynamique rapidement, il existe une consommation du substrat au cours du temps. L'observation d'une goutte dans sa globalité a mis en évidence la présence d'agrégats de SiC et d'hétérogénéités de concentration en SiC (figure 4.28). La saturation en carbone peut donc, à certains endroits, être atteinte moins rapidement et augmentant ainsi la consommation du substrat SiC. Les observations expérimentales sont en accord avec cette hypothèse.

Nous avons finalement déterminé une composition pour le liquide ternaire conduisant, au refroidissement, à l'absence de la phase Ti_3SiC_2 . En augmentant la teneur en silicium à $68,64\%_{at.}$, ce liquide se solidifie en donnant TiSi_2 ($81,03\%_{mol.}$ soit $93,85\%_{w}$), Si ($17,30\%_{mol.}$ soit $5,41\%_{w}$) et SiC ($1,67\%_{mol.}$ soit $0,74\%_{w}$) (figure 4.29).

4.2.3 Contraintes résiduelles dans l'assemblage

Nous avons montré, dans les parties précédentes, que la solution $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ possédait une bonne aptitude au mouillage ainsi qu'une réactivité contrôlée sur SiC. Nous cherchons maintenant à déterminer les contraintes résiduelles présentes dans un assemblage d'épaisseur contrôlée et de composition définie. Nous avons évalué les contraintes résiduelles d'origine thermomécanique à travers $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) puis les contraintes résiduelles globales à l'aide de mesures par indentation Vickers. Une comparaison avec d'autres compositions de brasage envisageables pour l'application visée ($\text{ZrSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) et $\text{MoSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$)) a été menée.

4.2.3.1 Estimation des contraintes d'origine thermomécanique

Les contraintes d'origine thermomécanique ont été estimées par deux méthodes : la première se base sur l'expression des contraintes biaxiales d'origine thermomécanique pour des systèmes constitués de deux couches uniquement, la seconde sur l'utilisation du logiciel de calcul par éléments finis COMSOL Multiphysics[®] qui permet de prendre en compte le système complet (substrat 1/joint/substrat 2).

Les calculs de contraintes thermomécaniques ne se basent pas uniquement sur le choix des épaisseurs des différents matériaux, mais aussi sur leurs propriétés. A température ambiante, la bibliographie ne s'accorde pas sur une valeur unique pour les propriétés thermomécaniques des matériaux mis en oeuvre. Les résultats ne seront donc que qualitatifs, car ils utilisent, dans notre cas,

des propriétés thermomécaniques (α , E) indépendantes de la température et des valeurs données pour des matériaux massifs.

Estimation des contraintes thermomécaniques rapportées à des contraintes biaxiales. Nous effectuons une approche de type élastique, développée par Timoshenko (Timoshenko et Goodier (1961)), pour estimer les contraintes qui apparaissent lors du refroidissement. Il considère un bilame infiniment long de largeur "a" constitué d'une partie intermétallique (indice 1) et d'une partie céramique (indice 2), soumis à une variation de température ΔT (figure 4.30). ΔT est ici l'écart de température entre le solidus de l'alliage de brasage et la température ambiante ($\Delta T < 0$). Lorsque la température décroît, l'écart de coefficient de dilatation thermique induit des contraintes dans les deux matériaux. Nous ne prenons pas en compte ici les effets de flexion puisque nous considérons un assemblage symétrique SiC/joint/SiC.

Le coefficient de dilatation thermique α de l'intermétallique étant plus élevé que celui de la céramique, la céramique est soumise au refroidissement à des efforts de compression et le joint à des efforts de tension. Un bilan des forces agissant sur un élément de volume AA'BB' se réduit à une force de tension P_1 et à une force de compression P_2 . La condition d'équilibre de l'interface où l'allongement dans la céramique est le même que l'intermétallique donne :

$$\epsilon_1(\alpha) + \epsilon_1(\mathbf{P}_1) = \epsilon_2(\alpha) + \epsilon_2(\mathbf{P}_2) \quad (4.7)$$

$$|\mathbf{P}_1| = |\mathbf{P}_2| = \mathbf{P} \quad (4.8)$$

où $\epsilon_i(\alpha)$ est une déformation thermique et $\epsilon_i(P_i)$ une déformation induite par la charge P_i .

$$\epsilon_i(\alpha) = \alpha_i \cdot \Delta T \quad (4.9)$$

$$\epsilon_i(\mathbf{P}) = \frac{1}{E_i} \cdot \frac{\mathbf{P}}{e_i \cdot \mathbf{a}} \quad (4.10)$$

où E_i est le module de Young, e_i l'épaisseur des matériaux et "a" la largeur de la section considérée.

La combinaison des équations (4.7), (4.8), (4.9) et (4.10) permet d'exprimer la charge P selon la formule suivante :

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{a} \cdot \Delta T \cdot (\alpha_2 - \alpha_1)}{\frac{1}{E_1 \cdot e_1} + \frac{1}{E_2 \cdot e_2}} \quad (4.11)$$

et les contraintes normales σ_1 dans l'intermétallique et σ_2 dans la céramique par :

$$\sigma_1 = \frac{\mathbf{P}}{e_1 \cdot \mathbf{a}} \quad (4.12)$$

$$\sigma_2 = -\frac{\mathbf{P}}{e_2 \cdot \mathbf{a}} \quad (4.13)$$

L'ensemble des caractéristiques mécaniques relatives aux silicures $\text{TiSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10,$

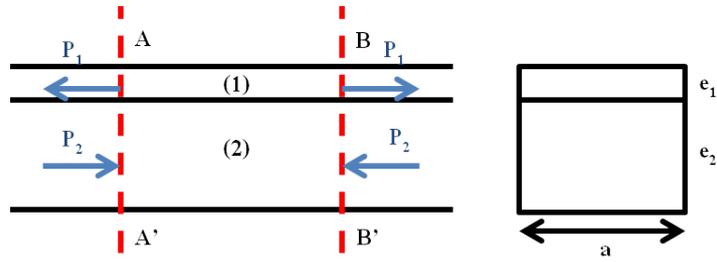


Figure 4.30: Schéma de principe d'un bilame infiniment long de largeur a soumis à un écart de température ΔT .

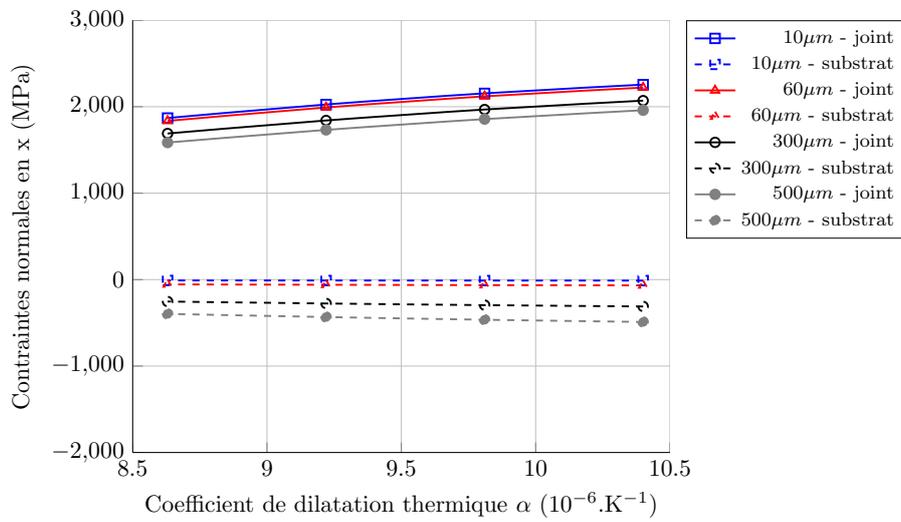


Figure 4.31: Calcul des contraintes élastiques dans un bilame SiC/joint en fonction du coefficient de dilatation thermique de la brasure $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) à 1500°C .

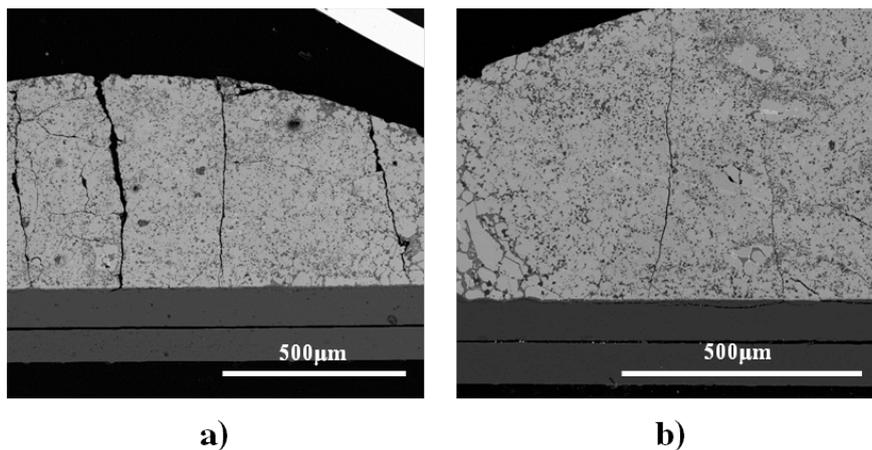


Figure 4.32: Observation de la fissuration dans une goutte de $\text{TiSi}_2+10\%_{(vol)}\text{SiC}$ (a) et dans une goutte de $\text{TiSi}_2+30\%_{(vol)}\text{SiC}$ (b).

20, 30) sont issues du tableau 2.1 du Chapitre 2. Les contraintes calculées dans le joint et dans le substrat pour les équations (4.12) et (4.13) sont reportées sur la figure 4.31. Pour cela, nous avons pris la section considérée suivante : $a = 1\text{cm}$, $e_1 = 10, 60, 300$ et $500\mu\text{m}$ et $e_2 = 2\text{mm}$.

Ce calcul simple montre que les contraintes qui se développent dans la brasure et dans le substrat SiC lors du refroidissement sont directement liées au coefficient de dilatation de celle-ci. Ces contraintes sont des contraintes de tension dans le joint (>0) et de compression dans le substrat SiC (<0). Si les valeurs de compression obtenues dans le SiC sont très faibles et bien inférieures à la contrainte à rupture du carbure de silicium, les valeurs obtenues pour $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) sont toutes supérieures à la contrainte à rupture des siliciures en général (de l'ordre de la centaine de MPa (Gasse (1992))). Ceci permet donc d'expliquer la fissuration de la brasure observée après refroidissement. L'apparition de fissures permet de relâcher les contraintes élastiques accumulées au cours du refroidissement. Il est donc prévisible que plus la contrainte sera élevée, plus la densité de fissures sera élevée au sein du joint. Nous avons effectivement observé que la densité de fissures était plus importante avec, par exemple, $\text{TiSi}_2+10\%_{(vol)}\text{SiC}$ plutôt qu'avec $\text{TiSi}_2+30\%_{(vol)}\text{SiC}$ (figure 4.32).

Par ailleurs, une augmentation de l'épaisseur du joint, pour une valeur de coefficient de dilatation thermique α donnée, conduit à une diminution des contraintes en tension dans le joint et à une augmentation des contraintes en compression dans le substrat. Ainsi, plus l'épaisseur de la couche est importante, plus le substrat subit la déformation de celle-ci sous l'effet de la température.

Contraintes thermomécaniques estimées à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®. De manière à déterminer les contraintes résiduelles présentes dans un assemblage, et non plus dans un bilame, nous avons réalisé des calculs à l'aide de COMSOL Multiphysics®. Il s'agit d'un logiciel basé sur la méthode des éléments finis permettant de simuler des systèmes faisant intervenir un ou plusieurs phénomènes physiques tels que la mécanique des structures, le transfert de chaleur, etc... Grâce à ce programme, il est possible d'évaluer les contraintes thermomécaniques d'un système donné qu'il soit mono ou multiphasé, bicouche ou multicouches. Ce logiciel est basé sur la théorie des milieux continus, autrement dit les éléments de calculs ne considèrent que les propriétés "macroscopiques" des matériaux sans décomposer celles des grains et des joints de grains. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Jean-François Silvain et Cyril Faure (ICMCB, Bordeaux).

Le maillage utilisé pour les systèmes considérés est présenté en figure 4.33. Le maillage est plus fin sur les zones pressenties comme fortement contraintes. Les hypothèses prises en compte sont les suivantes (Faure (2010)) :

- le substrat et le joint sont continus et sans rugosité,
- les interfaces sont continues, aucun glissement et aucune décohésion ne sont possibles,
- aucune relaxation des contraintes par fissuration des couches ou des interfaces n'est possible.

Etant donné la forte différence d'échelle entre l'épaisseur du joint (entre 10 et $500\mu\text{m}$) et les dimensions des substrats modélisés ($4\times 2\times 50\text{mm}^3$), nous nous sommes limités à des "échantillons 2D" de $2\times 25\text{mm}^2$ pour chaque substrat. Le bord gauche correspond à un bord réel d'un échantillon, le bord droit correspond en réalité au milieu d'un échantillon de $4\times 2\times 50\text{mm}^3$. Ces calculs prennent en compte les substrats et le joint entier. Ils permettent donc de modéliser la répartition des contraintes

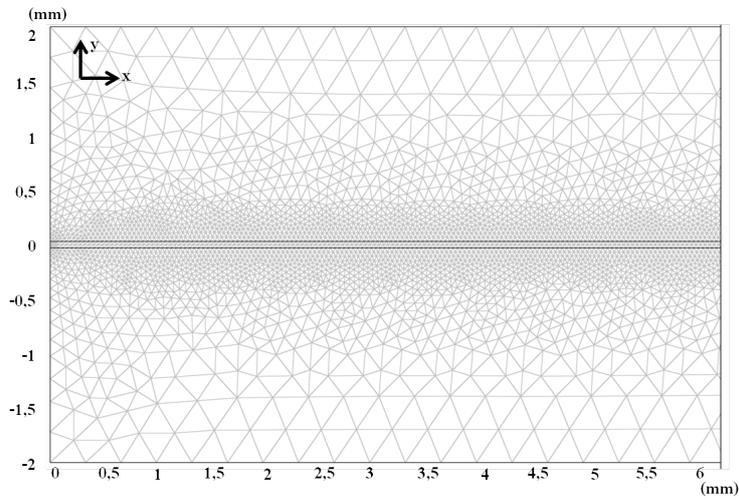


Figure 4.33: Maillage réalisé pour l'assemblage SiC/joint/SiC.

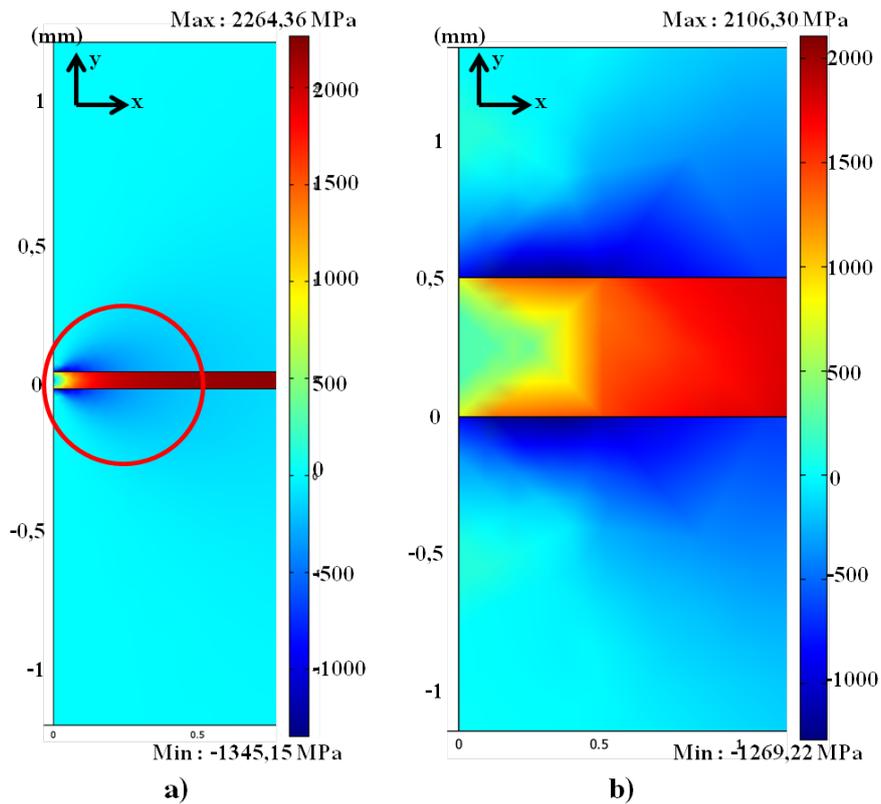


Figure 4.34: Répartition des contraintes thermomécaniques à 1500°C dans l'assemblage pour le système $\text{TiSi}_2 + 20\%_{(vol)}\text{SiC}$ - $60\mu\text{m}$ (a) et $500\mu\text{m}$ (b) à 1500°C . Les valeurs positives sont des contraintes en tension et les valeurs négatives des contraintes en compression.

dans chaque domaine considéré (figure 4.34) en fonction de la composition et de l'épaisseur de joint. Les valeurs positives sont des contraintes en tension et les valeurs négatives des contraintes en compression.

De manière générale, le joint est soumis à de fortes contraintes en tension sur l'ensemble de sa longueur sauf aux extrémités. De la même manière, les substrats sont soumis à des contraintes de compression. Cependant, l'épaisseur du joint a une forte influence sur la répartition de ces contraintes dans l'assemblage. En effet, pour une épaisseur de $60\mu\text{m}$ (figure 4.34.a), la sollicitation mécanique des substrats se fait à chaque extrémité sur une zone représentée par le cercle rouge, le reste de la surface n'étant pas contraint. Pour une épaisseur plus importante de $500\mu\text{m}$ (figure 4.34.b), l'ensemble des substrats est sous contrainte thermomécanique de compression.

Les figures 4.35, 4.36 et 4.37 présentent les estimations des contraintes thermomécaniques obtenues à 1500°C dans des assemblages réalisés à l'aide d'un joint de $\text{MSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$ et $M=\text{Ti, Zr, Mo}$). Les résultats sont en accord avec le calcul simplifié réalisé sur un bilame pour une composition de $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$). En effet, on note une augmentation des contraintes de tension dans le joint avec l'augmentation du coefficient de dilatation et, dans chacun des cas, une diminution de ces contraintes quand l'épaisseur du joint augmente. Les valeurs relevées pour le cas $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$), quoique qualitatives, sont toutes supérieures aux valeurs obtenues par la méthode du bilame.

Alors que MoSi_2 possède le coefficient de dilatation thermique α le plus faible devant ZrSi_2 puis TiSi_2 , les contraintes résiduelles d'origine thermomécanique les plus faibles ne sont pas obtenues pour ce matériau. $\text{ZrSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) présente globalement les plus faibles contraintes en tension et en compression devant $\text{MoSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$). Ceci indique que la diminution du coefficient de dilatation thermique α du joint n'est pas le seul point à maîtriser. Le module de Young de MoSi_2 est égal à 400GPa alors que celui de ZrSi_2 à 260GPa : plus le joint sera rigide plus cela aura un effet néfaste sur les contraintes résiduelles d'origine thermomécanique de l'assemblage. On déduit de ces résultats que :

- A module de Young donné, plus le coefficient de dilatation sera faible, plus les contraintes résiduelles d'origine thermomécaniques en tension (dans le joint) et en compression (dans le substrat) seront faibles. Ceci est vérifié pour les cas $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) et $\text{ZrSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) où $E_{\text{TiSi}_2}=E_{\text{ZrSi}_2}$.
- A coefficient de dilatation thermique α donné ($\alpha_{\text{ZrSi}_2+20\%\text{SiC}} \approx \alpha_{\text{MoSi}_2+10\%\text{SiC}}$), plus le module de Young E sera faible, plus les contraintes résiduelles seront faibles.

Il faut donc une composition de joint qui ait le couple (α, E) le plus faible pour avoir le minimum de contraintes résiduelles d'origine thermomécanique. Sur l'ensemble des compositions étudiées dans le cadre de cette étude, $\text{ZrSi}_2+30\%_{(vol)}\text{SiC}$ correspond le mieux à ces critères.

4.2.3.2 Discussion

Cette étude a montré que les contraintes résiduelles d'origine thermomécanique en tension (dans le joint) σ_j^{res} et en compression (dans le substrat) σ_s^{res} sont directement liées au coefficient de dilatation thermique α de la brasure. L'épaisseur du joint a également une influence puisque les contraintes en tension vont diminuer et les contraintes en compression vont augmenter quand

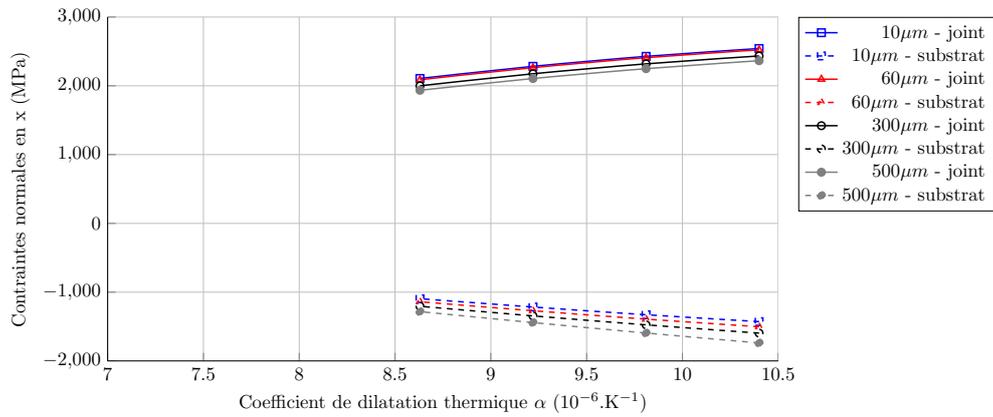


Figure 4.35: Estimation des contraintes thermomécaniques à 1500°C dans l'assemblage pour le système $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) en fonction de α et pour différentes épaisseurs de joint.

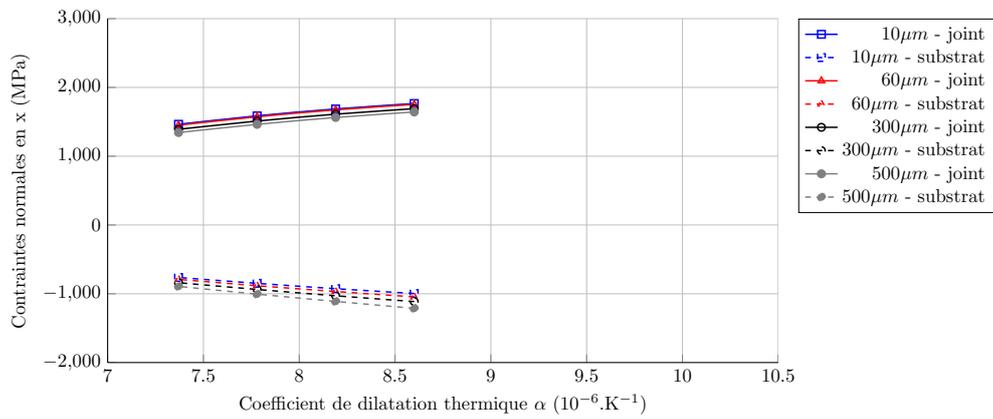


Figure 4.36: Estimation des contraintes thermomécaniques à 1500°C dans l'assemblage pour le système $\text{ZrSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) en fonction de α et pour différentes épaisseurs de joint.

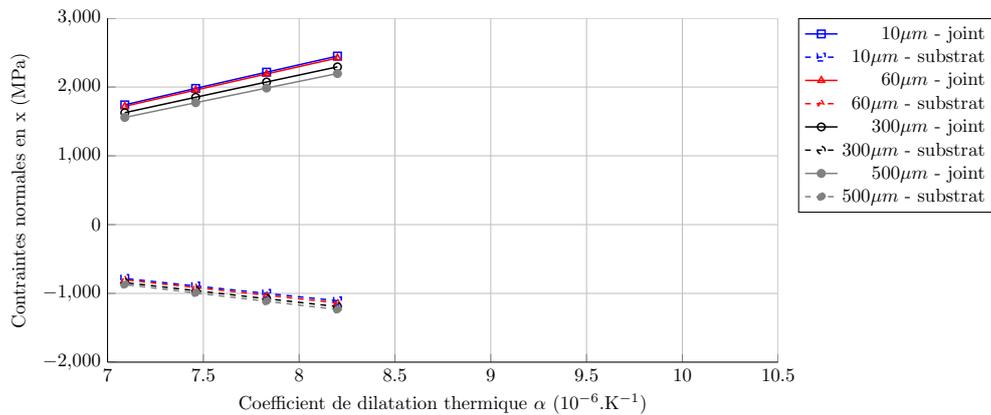


Figure 4.37: Estimation des contraintes thermomécaniques à 1500°C dans l'assemblage pour le système $\text{MoSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) en fonction de α et pour différentes épaisseurs de joint.

l'épaisseur est plus importante. Ceci est probablement dû au fait que plus l'épaisseur de la couche est importante, plus le substrat subit la déformation de celle-ci sous l'effet de la température.

Les valeurs obtenues par la méthode du bilame et par les calculs réalisés par COMSOL Multiphysics[®] sont de l'ordre du GPa et sont supérieures à la contrainte à rupture des siliciures en général, ce qui conduit à une relaxation du joint lors du refroidissement avec l'apparition de fissures. Des études morphologiques indiquent qu'une diminution du coefficient de dilatation thermique α par l'ajout d'une charge de SiC submicronique, et ainsi une diminution des $\sigma_j^{res.}$, sont bénéfiques pour la densité de fissures.

L'étude comparative des $\sigma_j^{res.}$ et $\sigma_s^{res.}$ obtenues pour les systèmes $\text{MSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$ et $M=\text{Ti, Zr, Mo}$) à 1500°C a montré que ce n'est pas le coefficient de dilatation thermique α le plus faible qui conduit aux valeurs de contraintes les plus faibles, mais le couple (α, E). Ainsi, $\text{ZrSi}_2+30\%_{(vol)}\text{SiC}$ est la composition qui minimise les contraintes résiduelles d'origine thermomécanique, quelles que soient les épaisseurs de joint envisagées.

4.3 Réalisation d'assemblages

Les assemblages ont tous été obtenus en réalisant un traitement thermique à 1680°C pendant une minute par chauffage inductif haute fréquence.

Joint élaborés par projection thermique.

La figure 4.38 présente les résultats obtenus pour l'assemblage de substrats de SiC monolithique avec deux feuillets de TiSi_2 mis l'un sur l'autre. L'épaisseur initiale des feuillets est d'environ 160 μm pour une porosité d'environ 30%. Après fusion, l'épaisseur totale du joint est d'environ 250 μm . Morphologiquement, le joint est fortement fissuré et présente peu de pores. Les analyses EDS indiquent la formation d'une zone de réaction entre le substrat de SiC et le joint composée de Ti_3SiC_2 et de TiC_x sur une épaisseur d'environ 15 μm . Du silicium libre ainsi qu'une phase de type $\text{TiSi}_2\text{-Fe}$ sont observées en faible proportion. La présence de ce fer provient d'une pollution de TiSi_2 lors de la projection thermique induite par les plaques en acier sur lesquelles la poudre est projetée. Le silicium libre correspond au silicium présent dans la poudre commerciale.

La figure 4.39 présente l'assemblage de composites SiC_f/SiC réalisé à partir d'un feuillet de TiSi_2 de 160 μm d'épaisseur. L'épaisseur finale est d'environ 110 μm . Une densité de pores plus importante est notée dans le joint. Celle-ci est due à une infiltration du liquide dans les pores du composite en raison de sa très bonne mouillabilité sur SiC.

Revêtements élaborés par enduction de poudres.

Les travaux préliminaires sur l'enduction de poudres nous ont permis d'élaborer des revêtements de TiSi_2 de différentes épaisseurs sur un substrat de SiC. Ils sont présentés en figure 4.40. La maîtrise des épaisseurs déposées ayant été la priorité de cette étude, la réalisation d'un assemblage n'a pas été réalisée mais peut être aisément envisagée pour la suite. La fissuration qui se développe dans les revêtements est directement liée à l'épaisseur déposée.

Joint élaborés par pulvérisation cathodique.

Les joints élaborés par pulvérisation cathodique sont présentés en figure 4.41 et 4.42. Dans un premier temps, des assemblages $\text{SiC-TiSi}_2\text{-SiC}$ et $\text{SiC-TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC-SiC}$ ont été réalisés pour des épaisseurs de joint d'environ 30 μm , correspondant à des dépôts denses d'environ 15 μm sur chaque face de substrat. Les joints obtenus (figure 4.41) sont fortement poreux par endroits indiquant un départ de matière important lors du traitement thermique lié à un très bon mouillage de TiSi_2 sur SiC. La modification des paramètres expérimentaux (cf. Chapitre 3) a permis de doubler l'épaisseur de joint déposée par pulvérisation cathodique. Avec une épaisseur de joint d'environ 60 μm (30 μm déposés sur chaque face), la densité de pores diminue considérablement (figure 4.42). Par ailleurs, la fissuration est très faible comparativement à d'autres assemblages, notamment pour les joints issus de la projection thermique.

Les analyses EDS révèlent la formation des composés Ti_3SiC_2 et TiC_x à l'interface SiC-TiSi_2 sur une épaisseur d'environ 3 μm et la transformation du SiC dispersé dans le joint en TiC_x dans le cas $\text{SiC-TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$. Un fort taux de silicium libre est relevé notamment dans le cas d'un joint composé de TiSi_2 seul. Une hypothèse concernant sa présence pourrait être liée à la décomposition du TiSi_2 lors du dépôt par pulvérisation cathodique.

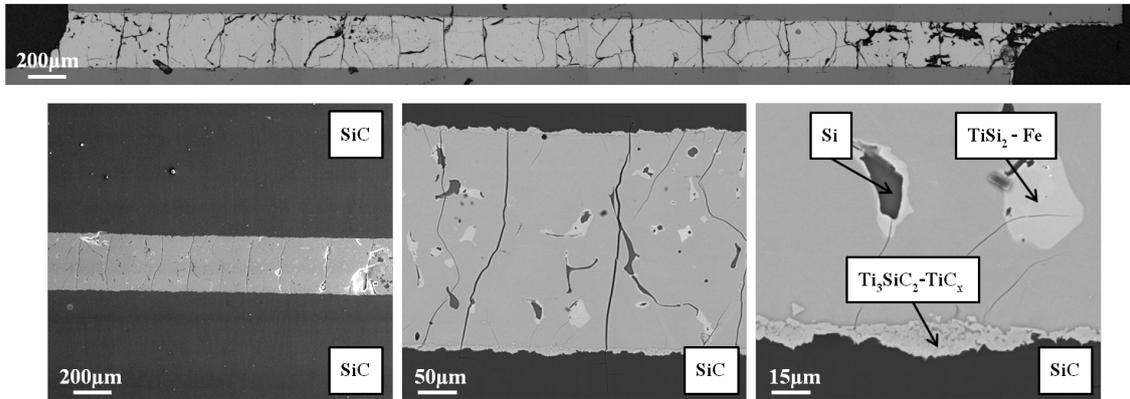


Figure 4.38: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un assemblage $\text{SiC-TiSi}_2\text{-SiC}$ avec un joint élaboré par projection thermique (2 feuilards de $160\mu\text{m}$ d'épaisseur) puis traitement thermique à 1680°C - 1 min - Four inductif HF.

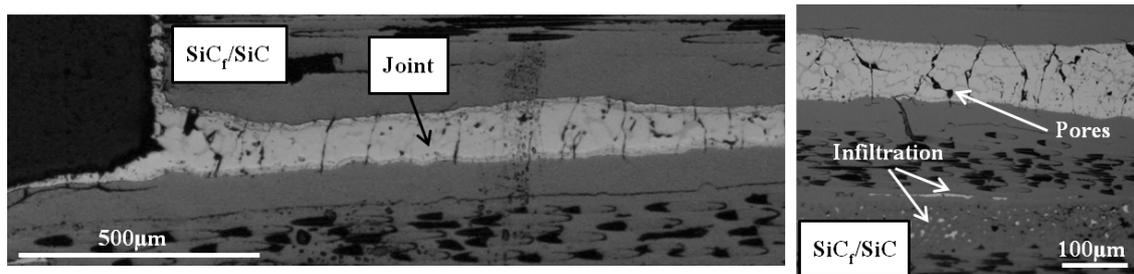


Figure 4.39: Clichés en microscopie optique d'un assemblage $\text{SiC}_f/\text{SiC-TiSi}_2\text{-SiC}_f/\text{SiC}$ avec un joint élaboré par projection thermique (1 feuilard de $160\mu\text{m}$ d'épaisseur) puis traitement thermique à 1680°C - 1 min - Four inductif HF.

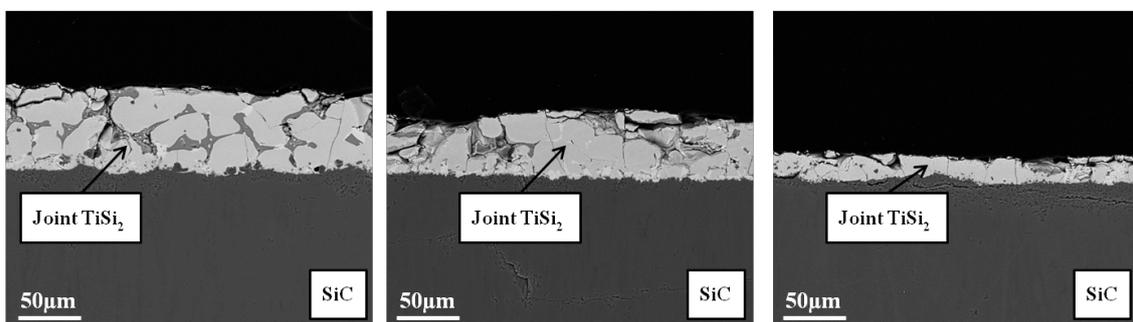


Figure 4.40: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de revêtements SiC-TiSi_2 élaboré par induction de poudres puis traitement thermique à 1680°C - 1 min - Four inductif HF (épaisseurs de $70\mu\text{m}$, $45\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$).

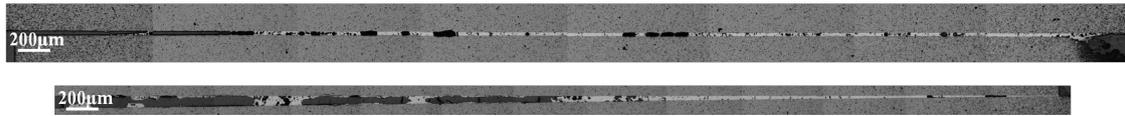


Figure 4.41: Clichés en microscopie optique d'assemblages SiC-TiSi₂-SiC (en haut) et SiC-TiSi₂+20%_(vol)SiC-SiC (en bas) avec un joint élaboré par pulvérisation cathodique (15µm de dépôt sur chaque face) puis traitement thermique à 1680°C - 1 min - Four inductif HF.

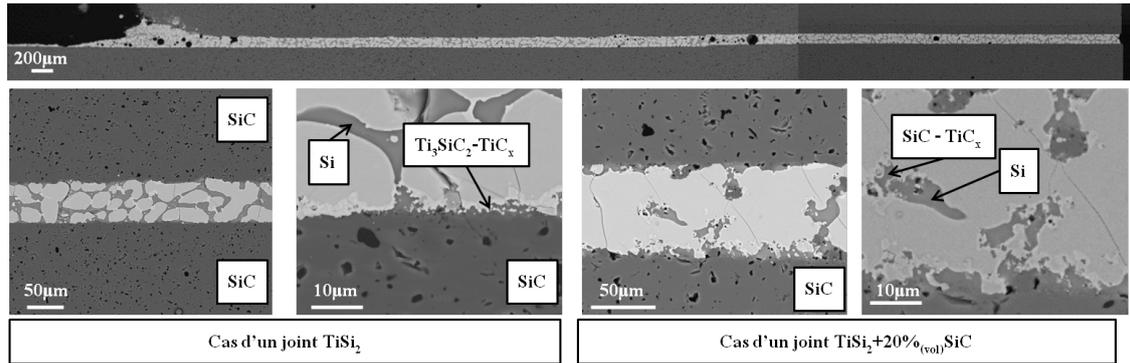


Figure 4.42: En haut : clichés en microscopie optique d'assemblages SiC-TiSi₂-SiC avec un joint élaboré par pulvérisation cathodique (30µm de dépôt sur chaque face) puis traitement thermique à 1680°C - 1 min - Four inductif HF. En bas : détails pour les assemblages SiC-TiSi₂-SiC et SiC-TiSi₂+20%_(vol)SiC-SiC.

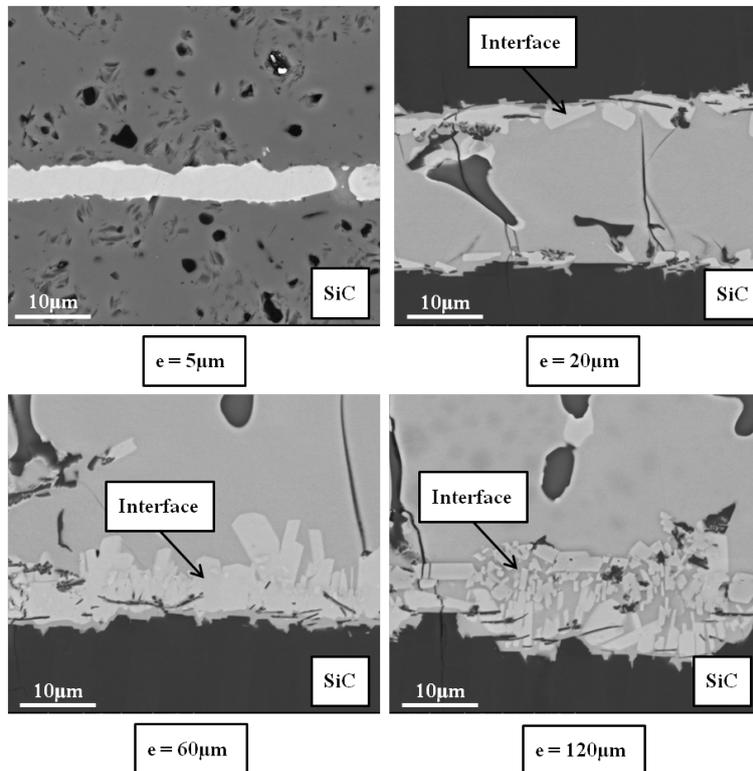


Figure 4.43: Mise en évidence de l'influence de l'épaisseur sur la réactivité chimique du joint sur le substrat SiC (épaisseurs de 5µm, 20µm, 60µm et 120µm).

Influence de l'épaisseur sur la morphologie du joint.

L'étude de ces différents assemblages met en évidence l'influence des épaisseurs sur la morphologie et la réactivité chimique du joint. D'une part, nous avons montré que la fissuration diminuait avec l'épaisseur des joints. En effet, la fissuration est plus importante dans le cas de joints élaborés par projection thermique (pour des épaisseurs supérieures à $100\mu\text{m}$) que dans le cas de joints élaborés par pulvérisation cathodique (épaisseurs de l'ordre de 30 à $60\mu\text{m}$). Dans la partie précédente, nous avons indiqué que les contraintes résiduelles d'origine thermomécanique, responsables d'une relaxation par fissuration lors du refroidissement, diminuaient quand l'épaisseur de joint augmentait. La présence de défauts (défauts structuraux, incorporation d'impuretés...), créant des amorces de rupture dans le matériau, est d'autant plus importante que le volume du matériau est grand.

D'autre part, nous avons relevé que plus l'épaisseur de joint diminuait, plus la réactivité chimique de celui-ci sur le substrat de SiC était faible. La figure 4.43 présente les interfaces SiC-TiSi₂ observées pour différentes épaisseurs de joint (5, 20, 60 et $120\mu\text{m}$). Il apparaît clairement que l'épaisseur de la zone de réaction est d'autant plus grande que l'épaisseur de joint est importante. Une explication probable concerne la saturation en carbone du liquide. Dans la partie précédente, nous avons montré que la solubilité du carbone dans le liquide était très faible. Plus le volume de liquide est faible proportionnellement au substrat (que l'on suppose d'épaisseur infinie au regard des épaisseurs de joint), plus la saturation en carbone sera obtenue rapidement. La quantité de Ti₃SiC₂ et de TiC_x formée est alors sensée être très faible. C'est pourquoi, pour une épaisseur de joint de $20\mu\text{m}$, aucune interface entre le joint et le substrat n'est observable par microscopie électronique à balayage.

4.4 Caractérisation mécanique de l'assemblage

Afin de comprendre et étudier les modes de rupture, mais également afin de déterminer les propriétés mécaniques de nos compositions de joint, un test de caractérisation mécanique a été mis en place. Cette configuration d'échantillon a été préférée aux essais classiques (Nguyen (2011)...) car, d'une part, la fabrication des éprouvettes a semblé plus facile à réaliser pour minimiser les effets de défauts d'alignement dont sont sensibles les matériaux céramiques et, d'autre part, car il s'agit d'un essai dit "de compréhension" qui conduit à une courbe de comportement. Cette géométrie d'éprouvette a d'ailleurs été étudiée pour la caractérisation d'assemblages collés dans le cadre d'une thèse et a montré des résultats concluants (Bertolini (2008)).

4.4.1 Présentation de l'essai de flexion 4-points

Le principe de l'essai de flexion 4-points envisagé dans le cadre de notre étude est présenté sur la figure 4.44. Les distances entre appuis internes et externes sont respectivement de 20 et 40 millimètres. Les diamètres des rouleaux d'appui sont de 5 millimètres. Les éprouvettes ont respectivement des dimensions de $2 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$ et $2 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$. L'épaisseur de joint envisagée se situe autour de $300 \mu\text{m}$.

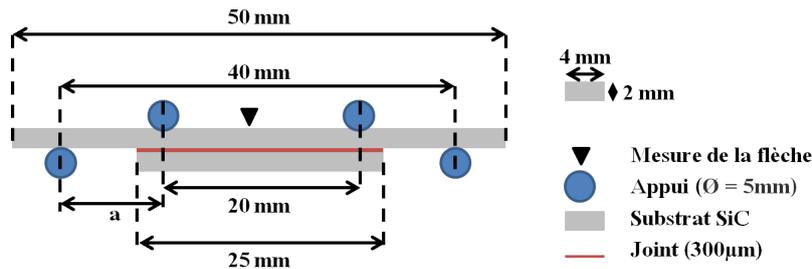


Figure 4.44: Schéma de principe de l'essai mécanique de flexion 4-points - dimensions caractéristiques.

Un calcul de concentrations de contraintes sur cette géométrie d'éprouvettes (en supposant un comportement élastique linéaire du substrat et du joint) a été réalisé sur le logiciel Abaqus et permet de visualiser les zones les plus contraintes lors de l'essai mécanique. Au niveau des appuis en extrémité du barreau, un déplacement rectiligne vertical de 0,1 millimètres a été appliqué alors que sur les deux appuis intérieurs, le déplacement rectiligne vertical est bloqué. Ces résultats sont présentés en figure 4.45 et 4.46. Les valeurs obtenues ne sont pas quantitatives mais permettent d'avoir un ordre de grandeur sur les concentrations de contraintes subies par l'éprouvette en flexion et voir où se situe les sites privilégiés de rupture. On observe que le maximum de contraintes se situe au niveau de la singularité entre la petite plaque ($L=25\text{mm}$) et la grande ($L=50\text{mm}$), à l'endroit où le joint débouche. La probabilité de rupture à cet endroit est donc importante. On notera pour la suite qu'une rupture selon l'axe y (figure 4.45) correspondra à une rupture selon le mode n°1 et une rupture selon l'axe x (figure 4.46) correspondra à une rupture selon le mode n°2. C'est ce mode de rupture qui est souhaité.

Tous les essais ont été menés sous air et à température ambiante à l'aide d'une machine d'essai électromécanique Instron 4505 (figure 4.47) avec un capteur de force dont la gamme de cellule est de 1kN. La mesure de flèche est réalisée par un capteur de déplacement LVDT ($\pm 1\text{mm}$) et le

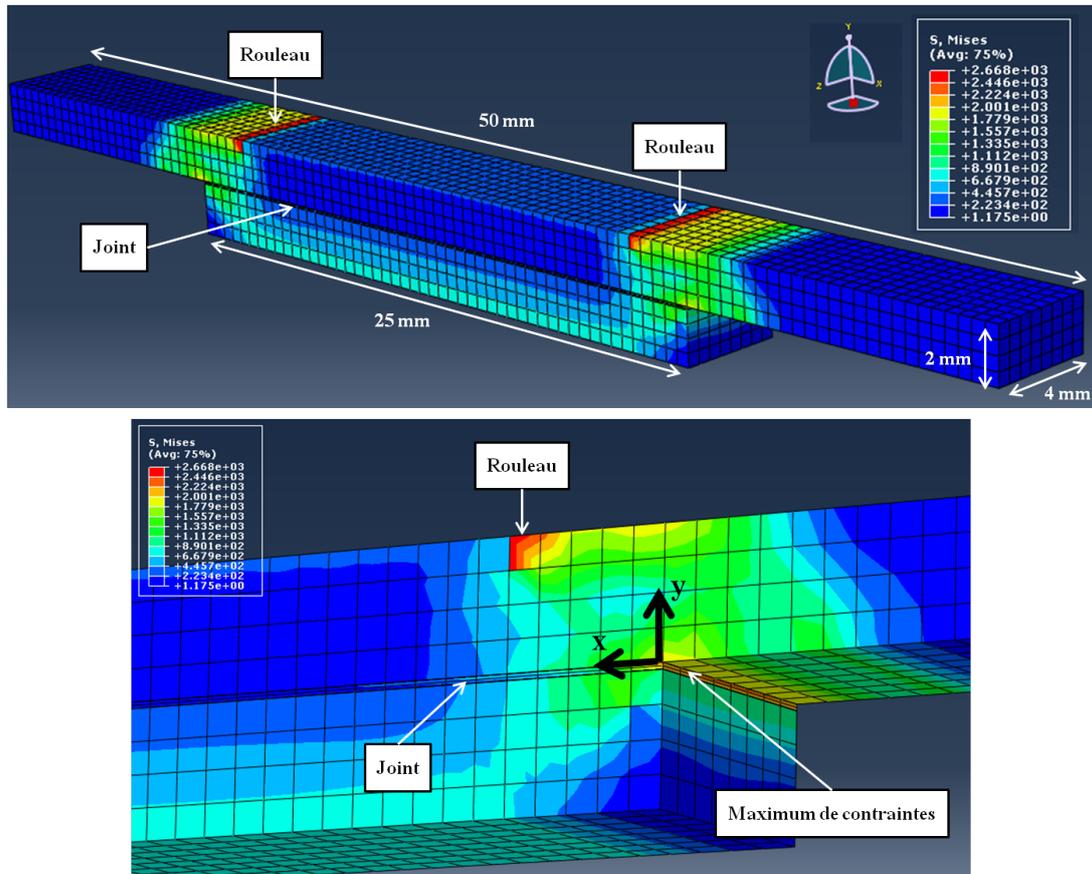


Figure 4.45: Simulation des concentrations de contraintes à l'aide du logiciel Abaqus pour la géométrie d'éprouvettes d'essai de flexion 4-points.

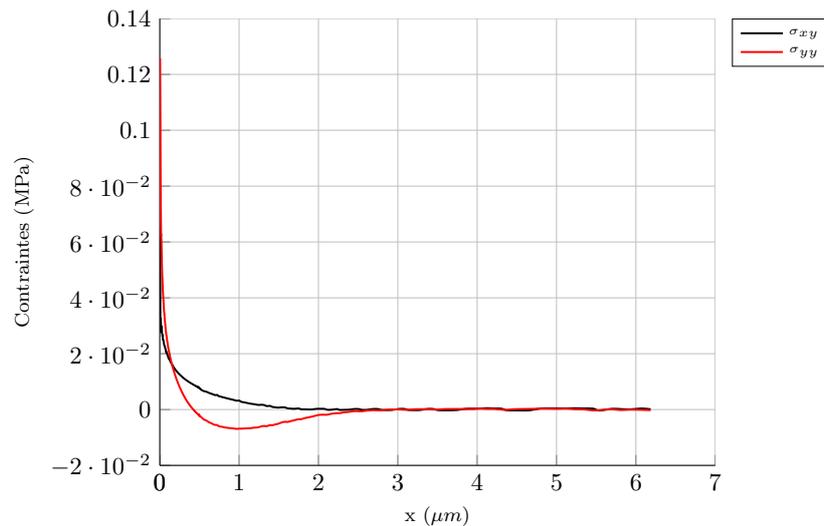


Figure 4.46: Estimation des contraintes σ_{xy} et σ_{yy} au point de singularité entre petit et grand substrat de SiC.

déplacement de la traverse qui sollicite le montage en compression par un extensomètre Instron de longueur de jauge 25 mm (+/- 5mm) sur le montage. La vitesse de déplacement de la traverse a été fixée à 0,05 mm/min. Un dispositif d'enregistrement de l'endommagement par émission acoustique a été placé sur les mors hydrauliques.

4.4.2 Préalable expérimental et élaboration des éprouvettes

4.4.2.1 Mise au point d'un porte-échantillon

Dans un premier temps, de manière à valider ce montage et les dimensions d'éprouvette envisagées, des essais de validation à 25°C à partir de colles structurales ont été réalisés. Pour élaborer les assemblages, un porte-échantillon en aluminium a été conçu par CAO puis usiné. Il est illustré en figure 4.48.

L'élaboration d'assemblage à chaud a nécessité la réalisation d'un porte-échantillon en carbone graphite de manière à supporter des températures supérieures à 1600°C. Plusieurs prototypes ont été réalisés en tenant compte, d'une part, des contraintes de dilatation thermique de l'ensemble des pièces à haute température et, d'autre part, des critères de géométrie du four, de taille des éprouvettes ou de mouillabilité du joint (par exemple la réalisation d'un réservoir de rétention de la brasure de manière à ne pas dégrader le porte-échantillon). Le porte-échantillon finalement utilisé est présenté en figure 4.49 et possède l'avantage de s'adapter au four inductif haute fréquence décrit dans les parties 3.1.3 et 4.1.1.1.

4.4.2.2 Caractéristiques des éprouvettes

Les éprouvettes, testées à froid et en température, sont constituées de barreaux de SiC Hexoloy SA (St-Gobain) usinés aux dimensions définies précédemment ($2 \times 4 \times 25 \text{mm}^3$ et $2 \times 4 \times 50 \text{mm}^3$). Les joints sont constitués de feuillards de TiSi_2 élaborés par projection thermique ($160 \mu\text{m}$, $d=70\%$) et présenté dans le chapitre 3 ainsi que de feuillards de $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ élaborés par frittage flash ($d>95\%$). Des lamelles ont été découpées à partir de pastilles frittées puis amincies par polissage manuel jusqu'à des épaisseurs de $500 \mu\text{m}$.

La figure 4.50 présente les courbes flèche-déplacement pour un substrat de SiC seul ainsi que pour les essais préliminaires sur les assemblages réalisés à température ambiante avec des colles structurales : la colle structurale 3M (courbe en pointillés) et la colle commerciale Loctite (courbe en tirets). Une plus grande rigidité est observée dans le cas des assemblages collés. Des analyses post-mortem réalisées sur ces éprouvettes ont montré une rupture au niveau du point de singularité entre le petit barreau et le grand barreau de SiC. La figure 4.51 présente les clichés obtenus par microscopie optique. Bien qu'une amorce ait été réalisée aux extrémités du joints avec l'insertion de feuillards de papyex, il a été difficile de conclure quant à la localisation de la fissure et à sa propagation dans le joint. L'essai a néanmoins été validé à ce stade. Des assemblages à chaud avec le TiSi_2 ont néanmoins été réalisés par la suite.

4.4.2.3 Elaboration des éprouvettes

Trois fours ont été utilisés pour la préparation des assemblages. Dans un premier temps, un four résistif (modèle GERO, 2200) a été utilisé, il présente le cycle thermique suivant : rampe de montée de 25°C/min, palier de 5 à 15min à une température de 1680°C à 1800°C, rampe de

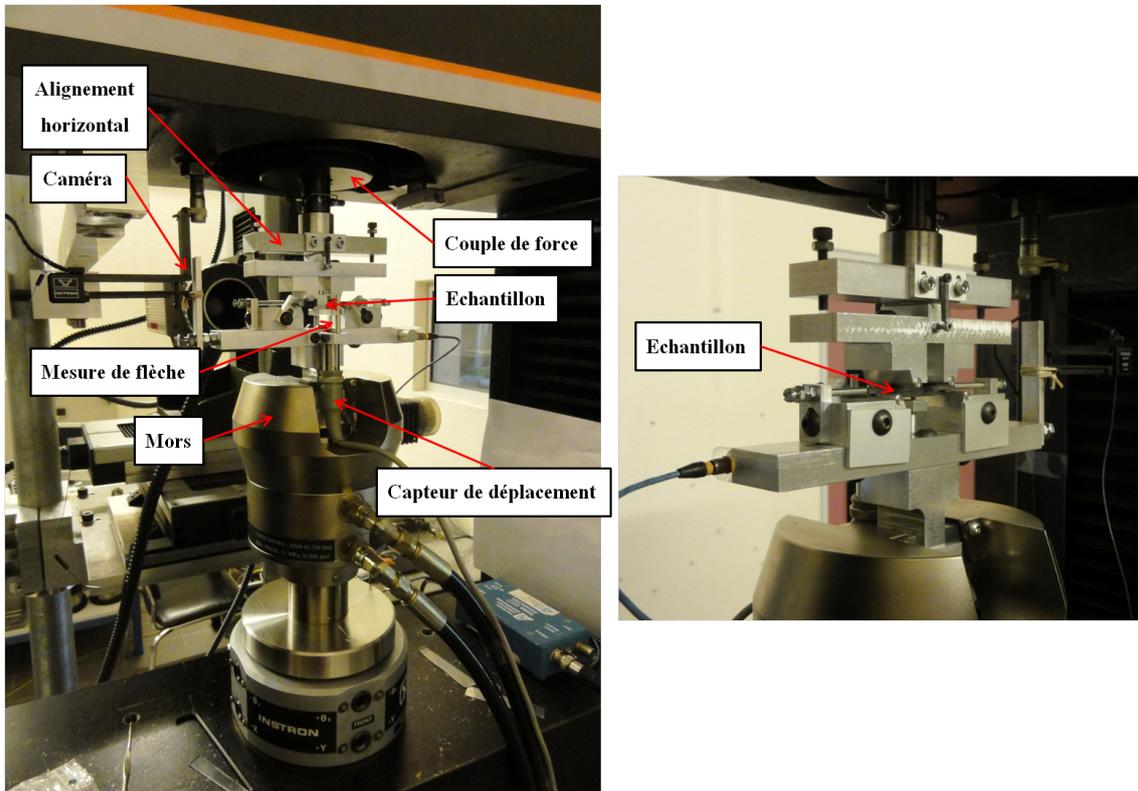


Figure 4.47: Machine d'essai et dispositif expérimental utilisé pour les essais de flexion 4-points (Instron 4505).

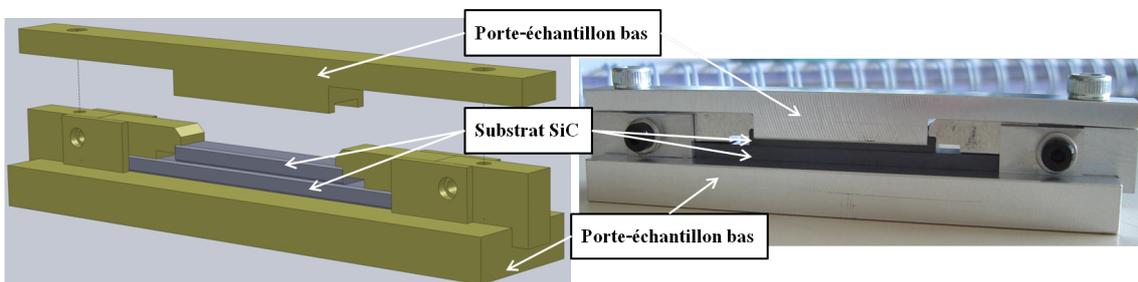


Figure 4.48: Dimensionnement du montage et photographie du porte-échantillon en aluminium réalisé pour les essais préliminaires sur éprouvettes collées à température ambiante.

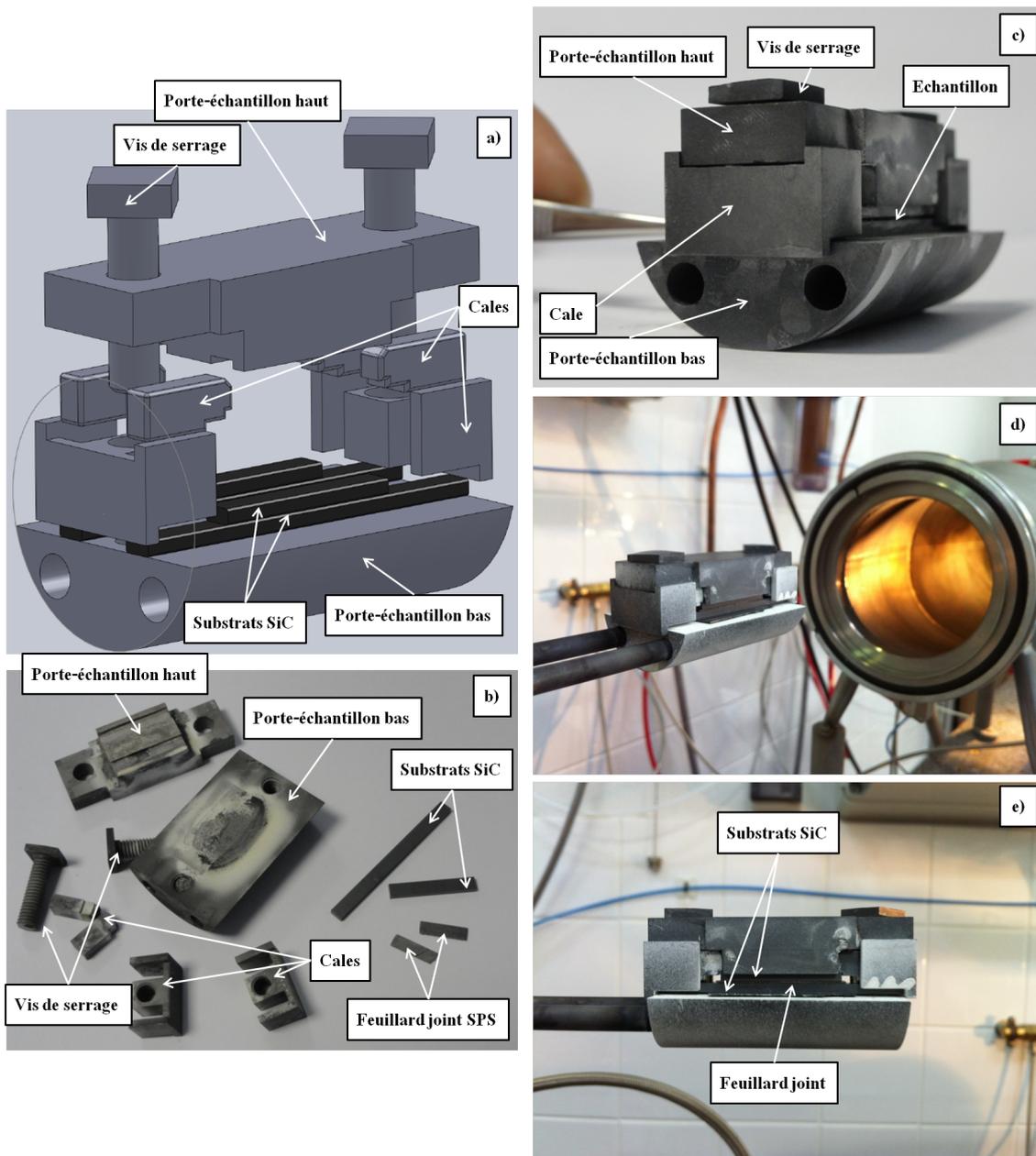


Figure 4.49: Dessin technique CAO (a) et photographies après essais à chaud (b et c) du porte-échantillon en carbone graphite réalisé pour les assemblages par brasage à haute température. Photographies (d et e) du porte-échantillon disposé dans le four inductif haute-fréquence pour brasage.

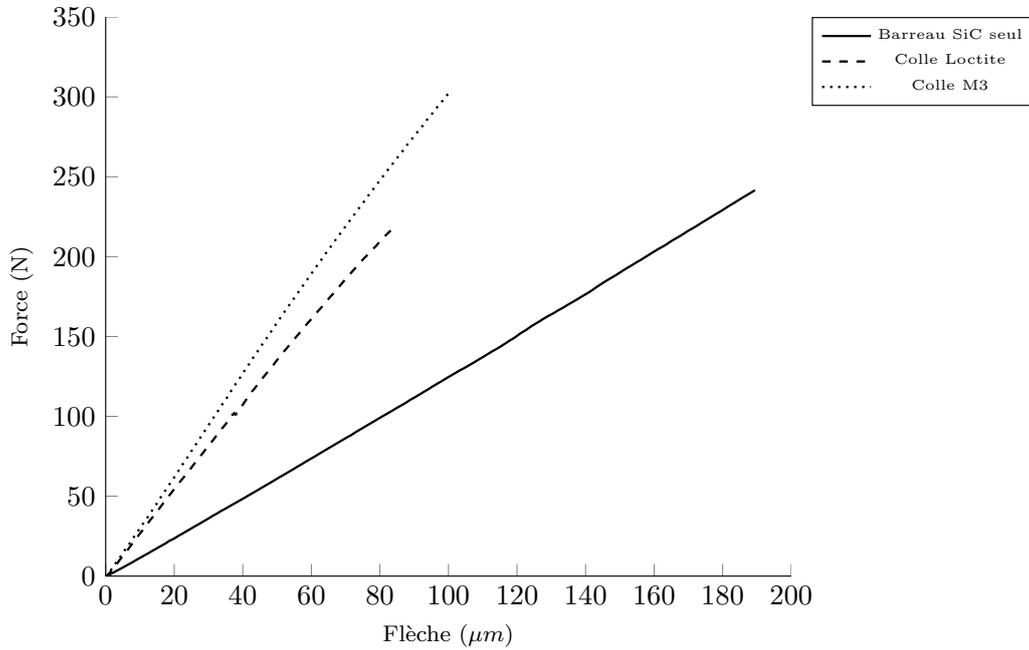


Figure 4.50: Courbes expérimentales force-déplacement obtenues lors des essais de flexion 4-points sur un substrat de SiC seul (courbe en traits pleins) et sur éprouvettes collées (M3 en pointillés et Loctite en tirets).

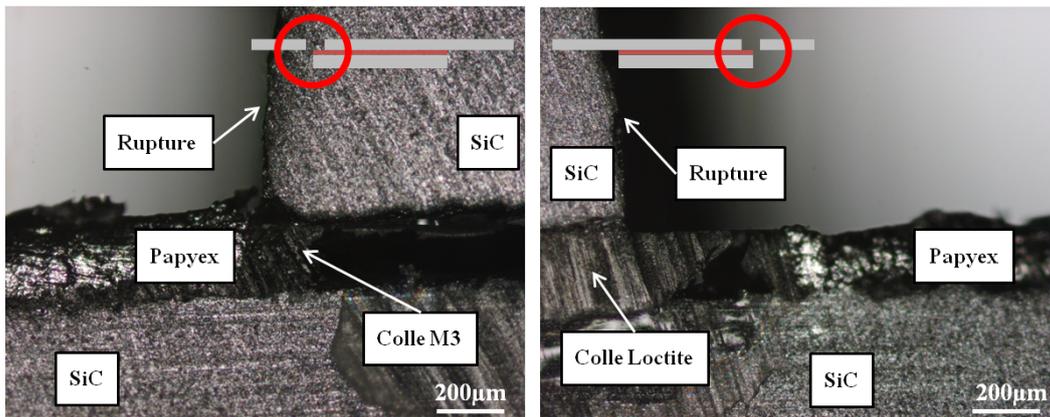


Figure 4.51: Clichés post-mortem par microscopie optique des éprouvettes collées à la colle structurale : M3 et Loctite.

descente d'environ $40^\circ\text{C}/\text{min}$ (inertie du four). Le cycle thermique n'ayant pas été optimisé pour ce four, le four inductif haute fréquence précédemment utilisé pour les expériences de mouillage a été préféré. Ce type de dispositif de chauffage permet d'atteindre une température de 1680°C en moins d'une minute. Le refroidissement appliqué est directement lié à l'inertie thermique du four (la rampe de température est présentée dans la partie 3.1.3). Le troisième type de four utilisé est un four tubulaire (LCTS). Il a été utilisé, dans le cadre d'un stage, pour la réalisation d'éprouvettes composées de joints SiC obtenus par voie liquide à partir d'un polymère précéramique (AH-PCS). Ces éprouvettes ont été élaborées à 1000°C pendant 1h.

4.4.3 Présentation des résultats et discussion

Les éprouvettes ont été sollicitées jusqu'à la rupture à déplacement imposé. L'ensemble des résultats obtenus est présenté sur la figure 4.52. Le tableau 4.5 regroupe les caractéristiques de chaque éprouvette testée.

4.4.3.1 Estimation de la raideur d'un barreau de SiC

La courbe noire, reportée sur les figures 4.50 et 4.52, correspond à la courbe force-déplacement d'un substrat de SiC seul. Un calcul simple basé sur la théorie de la résistance des matériaux permet de vérifier que l'on remonte bien au module de Young de l'éprouvette. Le calcul est détaillé ci-après :

$$E = \frac{1}{f} \cdot \frac{P}{b} \cdot \left(\frac{3aL^2 - 4a^3}{4h^3} \right) \quad (4.14)$$

où E correspond au module de Young du matériau, L est la distance entre les appuis extérieurs, "a" est la distance entre l'appui intérieur et l'appui extérieur (figure 4.44), b est la largeur du substrat, h est l'épaisseur du substrat, P est la force appliquée et f est la flèche mesurée au centre. L'essai de flexion sur substrat de SiC permet d'estimer le rapport P/f et conduit à une valeur de E se situant autour de 435GPa , ce qui correspond aux données fournies par le fournisseur des barreaux de SiC. La rigidité des éprouvettes collées et brasées est plus importante que celle obtenue pour un substrat seul compte tenu de la présence du second substrat.

4.4.3.2 Présentation des résultats des éprouvettes brasées

Il est possible, de prime abord, de distinguer trois familles de matériaux en fonction des pentes obtenues sur le graphe force-déplacement (figure 4.52). La première famille présente une pente similaire à celle du barreau de SiC seul, sauf sur les premiers instants de l'essai (éprouvettes n°4 à 8). La deuxième famille, correspondant à la courbe 9, présente un comportement intermédiaire et la troisième famille possède une rigidité plus importante que le barreau de SiC seul (éprouvettes n°10 à 12).

Présentations des résultats expérimentaux de la famille de courbe n°1.

L'éprouvette n°8 présente trois comportements distincts (figure 4.53) : une première pente pour une flèche inférieure à $5\mu\text{m}$ pendant laquelle aucune émission acoustique n'est observée, puis un changement de pente correspondant à une augmentation importante de l'émission acoustique pour une flèche comprise entre 5 et $20\mu\text{m}$ et enfin une nouvelle pente, similaire à la pente du barreau de SiC seul, à partir de $20\mu\text{m}$ de flèche. En observant l'éprouvette post-mortem (figure 4.54), un

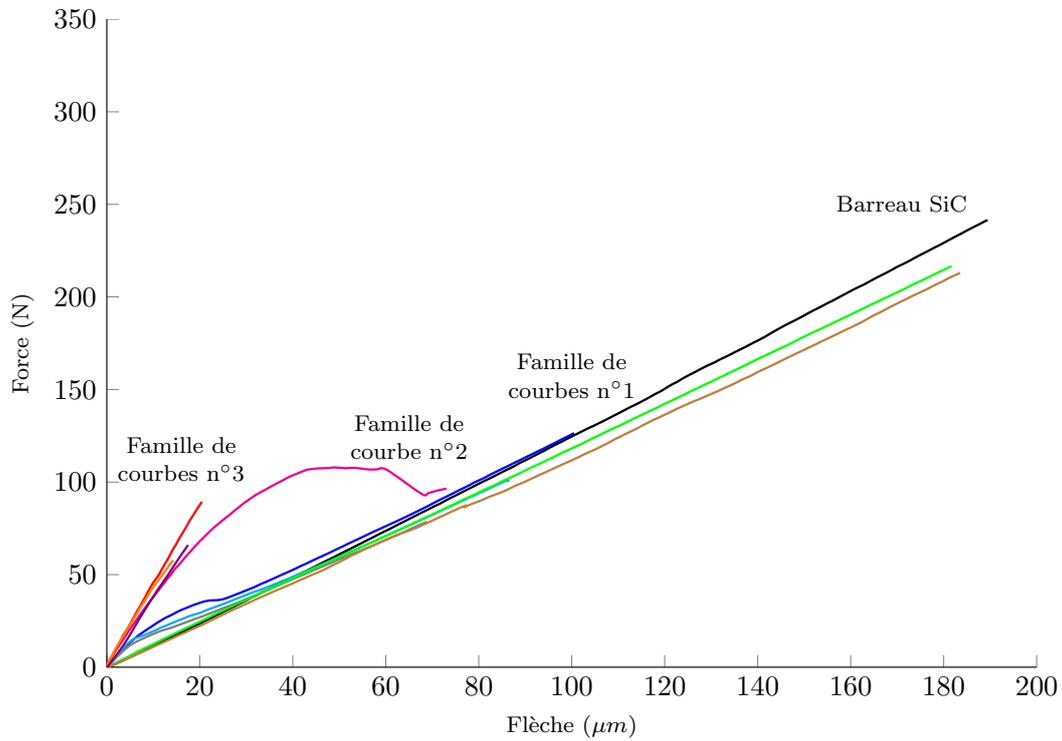


Figure 4.52: Présentation de l'ensemble des courbes expérimentales force-déplacement obtenues lors des essais de flexion 4-points. Courbe noire : Barreau de SiC seul, Courbes pointillés noirs et tirets noirs : Essais préliminaires de collage avec des colles structurales. Courbes de couleurs : Assemblages par brasage.

Tableau 4.5: Récapitulatif des caractéristiques des éprouvettes testées par flexion 4-points.

n°	Courbe	Caractéristiques
1	Courbe noire	Barreau SiC seul
Eprouvettes collées		
2	Pointillés noirs	Assemblage à T_{amb} - Colle structurale 3M
3	Tirets noirs	Assemblage à T_{amb} - Colle Loctite
Familles de courbes n°1		
4	Courbe marron	Ass. à 1000°C (F.T.) - Joint SiC (pol. précéramique (AH-PCS), $e \approx 20\mu m$, $d = -$)
5	Courbe verte	Ass. à 1000°C (F.T.) - Joint SiC (pol. précéramique (AH-PCS), $e \approx 20\mu m$, $d = -$)
6	Courbe grise	Ass. à 1680°C (F.R.), 5min - 3 feuilards TiSi_2 (proj. thermique, $e=160\mu m$, $d=70\%$)
7	Courbe turquoise	Ass. à 1800°C (F.R.), 15min - 2 feuilards TiSi_2 (proj. thermique, $e=160\mu m$, $d=70\%$)
8	Courbe bleue	Ass. à 1680°C (F.I.) - 1 feuilard TiSi_2 (proj. thermique, $e=160\mu m$, $d=70\%$)
Familles de courbe n°2		
9	Courbe magenta	Ass. à 1680°C (F.I.) - $\text{TiSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ (fritté par SPS, $e=500\mu m$, $d>95\%$)
Familles de courbes n°3		
10	Courbe violette	Ass. à 1680°C (F.I.) - 2 feuilards TiSi_2 (proj. thermique, $e=160\mu m$, $d=70\%$)
11	Courbe orange	Ass. à 1680°C (F.I.) - 2 feuilards TiSi_2 (proj. thermique, $e=160\mu m$, $d=70\%$)
12	Courbe rouge	Ass. à 1680°C (F.I.) - 4 feuilards TiSi_2 (proj. thermique, $e=160\mu m$, $d=70\%$)

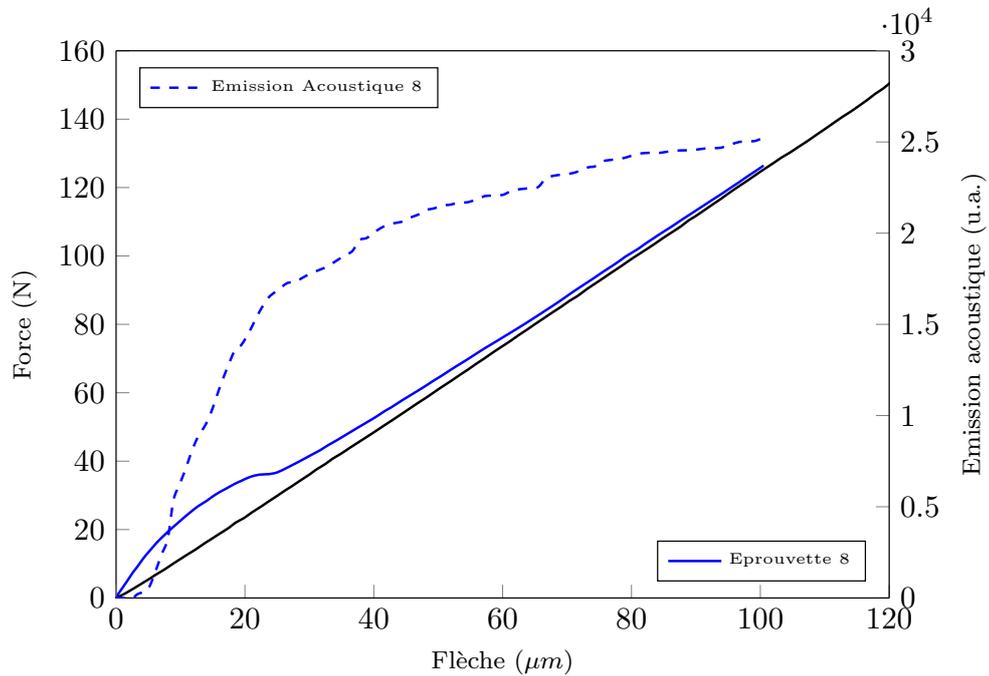


Figure 4.53: Courbes expérimentales force-déplacement et suivi de l'endommagement par émission acoustique lors de l'essai de flexion 4-points pour les éprouvettes de la famille de courbe n°1.

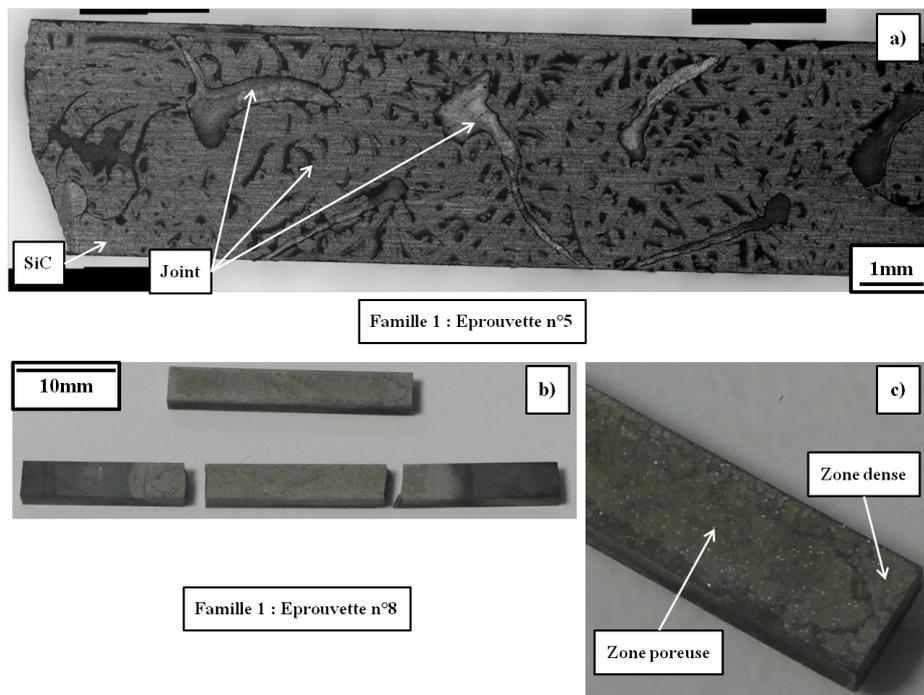


Figure 4.54: Clichés post-mortem par microscopie optique de l'éprouvette n°8 de la famille de courbe n°1.

décollement des deux substrats ainsi qu'une double rupture du grand substrat sont constatés. Par ailleurs, une hétérogénéité dans la répartition de la brasure indique la présence importante de pores (figure 4.54.c) et donc une mauvaise densité du joint. Notons que toutes les éprouvettes de cette famille de courbes expérimentales se sont cassées de la même manière, à savoir un décollement des substrats et une double rupture du grand substrat de SiC.

Présentations des résultats expérimentaux de la famille de courbe n°2.

L'éprouvette n°9 ne montre aucune émission acoustique pour une flèche inférieure à $5\mu\text{m}$ (figure 4.55). La pente est similaire à celles de la famille de courbe n°3. Entre 20 et $70\mu\text{m}$, on note une augmentation de l'émission acoustique ainsi qu'une modification progressive de l'allure de la pente. Au-delà de $70\mu\text{m}$, la courbe expérimentale retrouve la pente d'un substrat de SiC seul. Le cliché post-mortem (figure 4.56.a) montre un décollement qui s'est propagé à l'interface entre le joint et le substrat. Ce cliché montre également que la densité de joint est plus importante mais est inégale sur l'ensemble des substrats (figure 4.56.d). Le cliché 4.56.b montre la présence d'une importante fissure dans le substrat SiC provenant du joint. Cette fissure aboutit à une rupture du substrat selon le mode n°2 comme l'indique la figure 4.56.c.

Présentations des résultats expérimentaux de la famille de courbe n°3.

Les éprouvettes n°10, n°11 et n°12 ne présentent pas de rupture de pente durant l'essai de flexion (figure 4.57), la pente observée est supérieure à celle du barreau de SiC seul (éprouvette n°1). L'émission acoustique est faible pour une flèche inférieure à $10\mu\text{m}$ puis augmente fortement par la suite. Le cliché post-mortem (figure 4.58) indique que l'assemblage a tenu. La rupture apparaît dans le substrat de SiC (grand substrat) et n'a pas été initiée ni ne s'est propagée dans le joint : la rupture se situe donc en avant du joint. Notons que celui-ci présente par ailleurs une épaisseur d'environ $30\mu\text{m}$.

Une corrélation entre la pente de la courbe expérimentale et le type de rupture est mise en évidence. Une analyse de tomographie par rayons X de l'échantillon n°11 (famille de courbe n°3), réalisée sur un tomographe NanoTom à l'ICMCB (Pessac), est présentée en figure 4.59. Malgré la présence de quelques pores, la densité du joint est bonne (figure 4.59.d). En comparaison de ce résultat, les éprouvettes de la famille de courbe n°1 montrent une densité de joint faible et l'éprouvette de la famille de courbe n°2 présente une densité intermédiaire. Ceci est lié, d'une part, aux épaisseurs initiales des matériaux insérés (entre 1 et 4 feuillets de TiSi_2) ainsi qu'à la densité initiale du feuillet inséré et, d'autre part, aux conditions opératoires, notamment une mauvaise maîtrise des cycles thermiques (éprouvette n°8 : fusion partielle de la brasure) ou du procédé d'élaboration du joint (éprouvette n°5 : retrait important lors de la formation de SiC à partir de l'AH-PCS).

4.4.3.3 Scénarios de rupture

L'étude de l'allure des courbes expérimentales combinée à celle des clichés post-mortem permet de définir un scénario de rupture. Pour un joint peu dense, aux premiers instants, la pente correspond à celle de l'assemblage. Dès l'apparition de l'émission acoustique, correspondant à la rupture progressive du joint, la pente diminue et tend à se rapprocher de celle d'un substrat de SiC seul. Quand le joint a complètement cédé, le petit substrat de SiC s'est désolidarisée du grand et l'on se retrouve dans la configuration d'un substrat de SiC seul. C'est pourquoi la pente correspondant à l'échantillon suit la pente de l'éprouvette n°1 pour des flèches importantes. L'émission acoustique

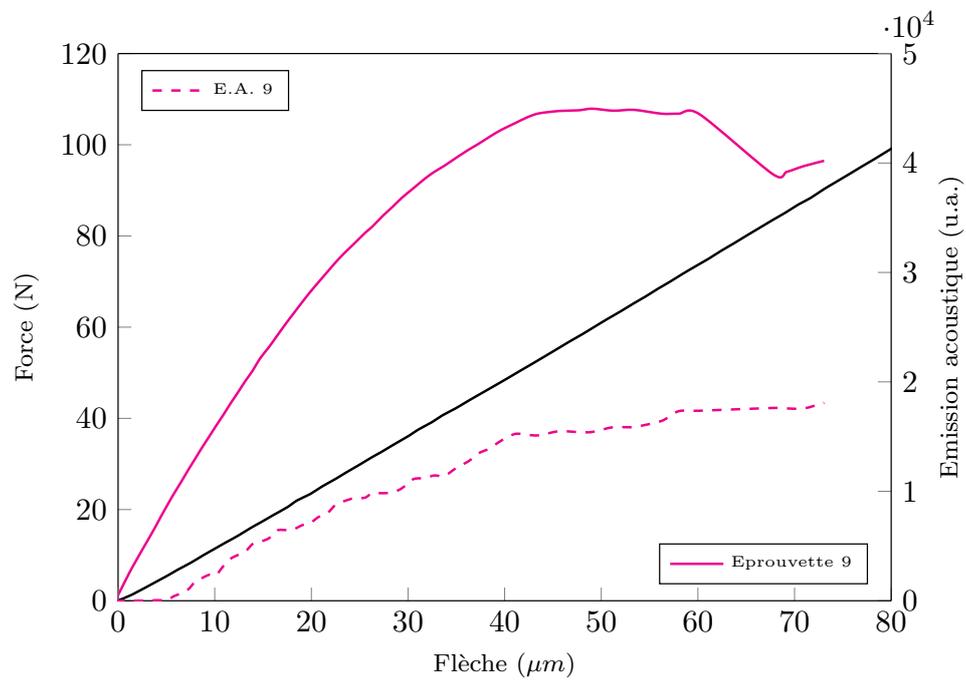


Figure 4.55: Courbes expérimentales force-déplacement et suivi de l'endommagement par émission acoustique lors de l'essai de flexion 4-points pour l'éprouvette de la famille de courbe n°2.

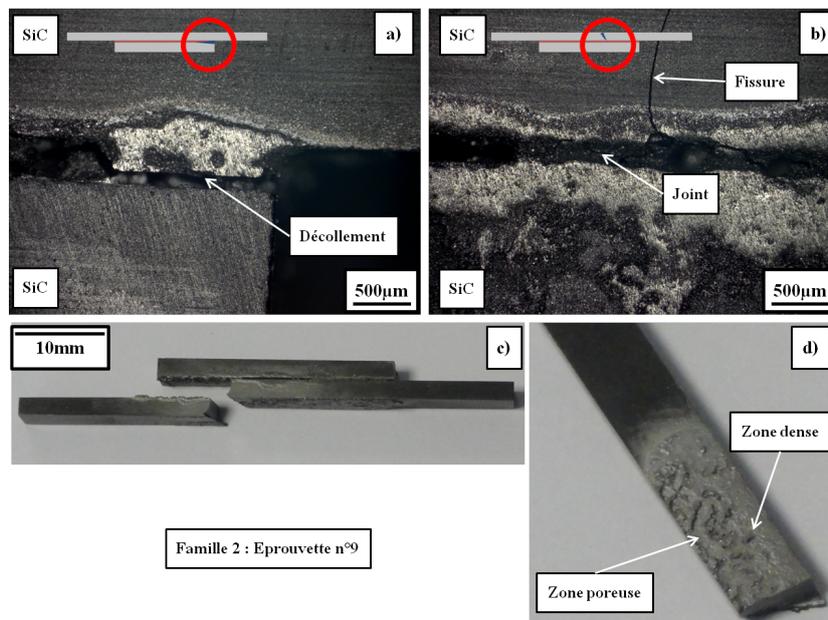


Figure 4.56: Clichés post-mortem par microscopie optique de l'éprouvette n°9 de la famille de courbe n°2.

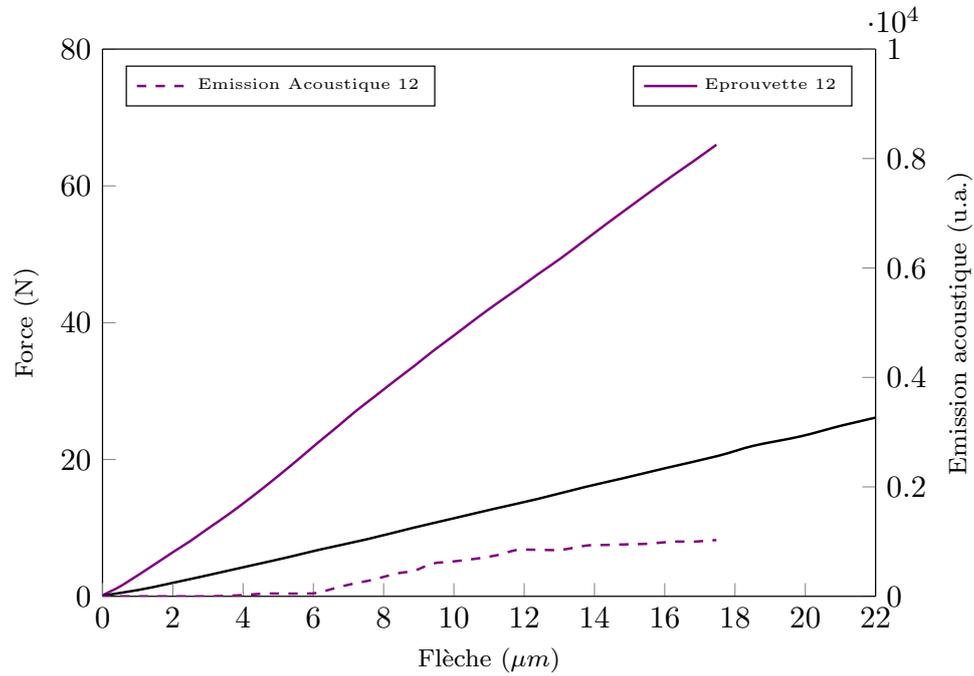


Figure 4.57: Courbes expérimentales force-déplacement et suivi de l'endommagement par émission acoustique lors de l'essai de flexion 4-points pour les éprouvettes de la famille de courbe n°3.

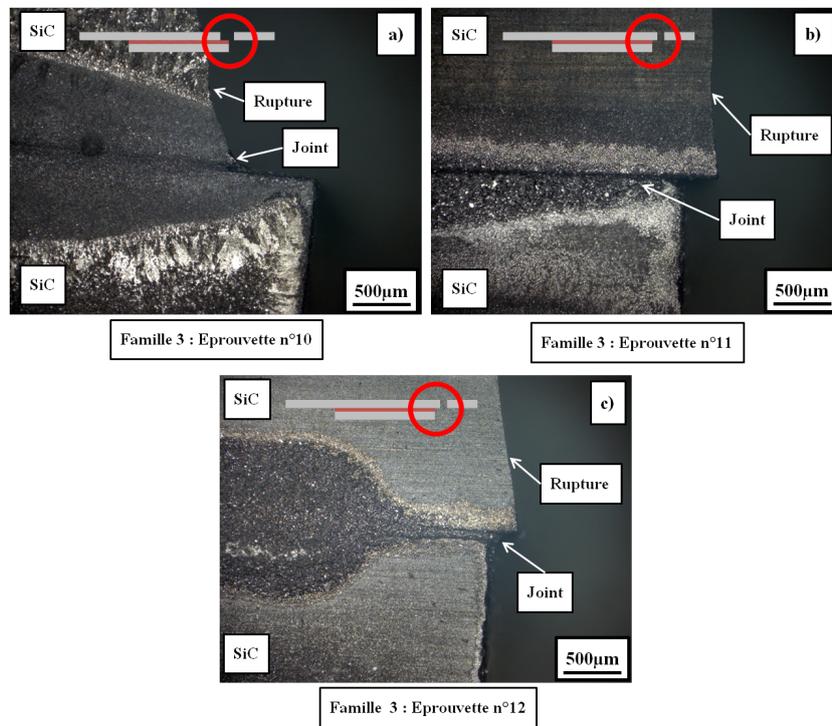


Figure 4.58: Clichés post-mortem par microscopie optique des éprouvettes n°10, n°11 et n°12 de la famille de courbe n°3.

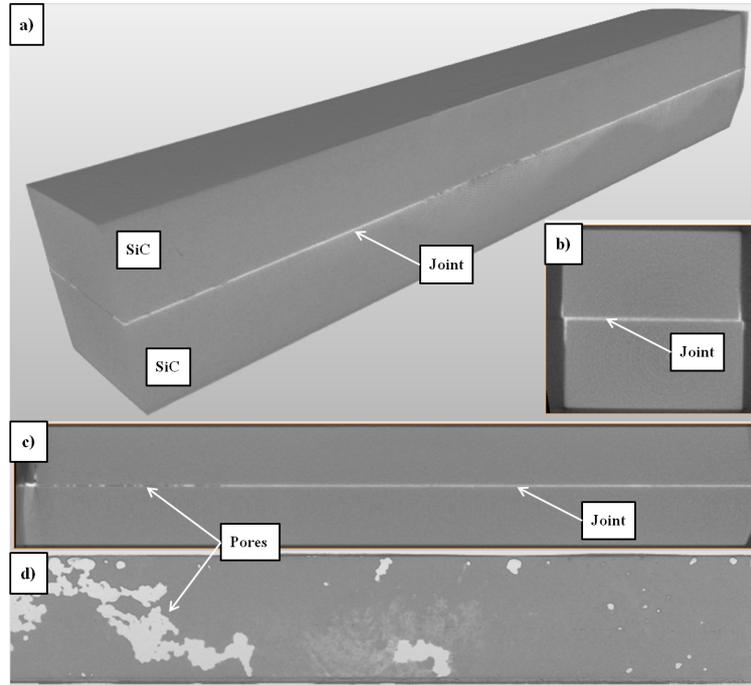


Figure 4.59: Clichés tomographiques de l'éprouvette n°11 (famille de courbe n°3). Vue générale (a), vue transverse sur la largeur (b), vue transverse sur la longueur (c), vue de dessus du joint seul (d).

augmente alors moins rapidement, ce qui indique que la décohésion se produit désormais dans le grand substrat de SiC.

Dans le cas d'un joint dense, la force à rupture est globalement plus faible que dans le cas d'un substrat de SiC seul mais la rigidité de l'ensemble est plus importante. Alors qu'aucun changement de pente n'est observé, l'émission acoustique apparaît pour une flèche supérieure à environ $5\mu\text{m}$ et augmente fortement jusqu'à rupture. Celle-ci se produit au point de singularité légèrement en avant du joint, dans le grand substrat de SiC, et ne se propage pas dans le joint. Etant donné que la rupture se produit selon le mode n°1, il n'est pas possible de déterminer, dans ces conditions, une contrainte à rupture de l'assemblage.

Reste le cas particulier de l'éprouvette n°9 (famille de courbe n°2). Il s'agit de la seule qui présente une ouverture à l'interface joint/substrat après l'essai de flexion. La rupture de l'éprouvette a lieu en ouverture selon le mode n°2. L'allure de la courbe indique un endommagement progressif de l'éprouvette lors de la sollicitation mécanique jusqu'à un décollement des substrats puis une rupture du grand substrat de SiC. En fin d'endommagement, on retrouve la pente d'un substrat de SiC seul. Cet essai est concluant sur le mode de rupture obtenu mais correspond à un joint non entièrement dense.

4.4.4 Exploitation des résultats : estimation des propriétés à rupture de la liaison joint/substrat

Il existe un lieu de concentration de contraintes à l'interface joint/substrat (figure 4.46). Ceci est confirmé par les calculs "éléments finis" qui montrent que la contrainte normale d'ouverture σ_{yy} et que la contrainte de cisaillement σ_{xy} présentent des valeurs élevées et très localisées au niveau de cette interface (figure 4.46).

Il est donc raisonnable de supposer que cette concentration de contraintes amorce une fissure interfaciale qui provoque les ruptures observées expérimentalement. Par contre, si le joint est suffisamment résistant, la rupture de l'assemblage peut s'amorcer directement dans le substrat de SiC. L'estimation des propriétés à rupture de la liaison joint/substrat est basée sur l'emploi d'un critère d'amorçage de fissure. La fissure interfaciale de longueur l est créée lorsque :

- la contrainte d'ouverture σ_{yy} est supérieure à la résistance σ_i^c de l'interface joint/substrat avec, pour $x \leq l$:

$$\sigma_{yy}(\mathbf{x}) \geq \sigma_i^c \quad (4.15)$$

- l'énergie dépensée par unité de surface pour la création de fissures est supérieure à l'énergie de rupture G_i^c de l'interface joint/substrat avec :

$$W_0 - W(l) \geq G_0^c \cdot l \cdot b \quad (4.16)$$

où W_0 est l'énergie élastique initiale et $W(l)$ l'énergie élastique après fissuration.

L'approche est détaillée en annexe A. Elle nécessite des calculs éléments finis utilisant un maillage très fin au niveau de la zone d'amorçage. Elle permet d'estimer le chargement à l'amorçage d^c en fonction des caractéristiques de rupture (σ_i^c , G_i^c). Les calculs ont été réalisés en supposant que les modules de Young et coefficients de Poisson du substrat et du joint sont respectivement (420GPa et 0,2) et (150GPa et 0,2). L'épaisseur du joint a été fixée à $300\mu m$. Les résultats montrent que l'influence de la résistance interfaciale peut être négligée si σ_i^c est suffisamment faible selon la condition :

$$(\sigma_i^c)^2 \leq 3,6 \cdot 10^{13} \cdot G_i^c \quad (4.17)$$

Dans ce cas, l'énergie de rupture est reliée au déplacement critique d^c par :

$$G_i^c = 6 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{d^c}{h}\right)^2 \quad (4.18)$$

Les relations (4.17) et (4.18) ont été utilisées pour obtenir le tableau 4.6 qui fournit les estimations de l'énergie de rupture G_i^c pour chaque éprouvette. Lorsque la rupture a eu lieu dans le substrat, on suppose que l'énergie de rupture obtenue est une valeur minimale.

Tableau 4.6: Estimation de l'énergie de rupture G_i^c des éprouvettes testées par flexion 4-points.

Eprouvette n°	d^c (mm)	G_i^c (J/m ²)	$\leq \sigma_i^c$ (MPa)
4	0,007	7,4	16
5	0,005	4	11
6	0,003	3,7	11
9	0,01	13	23
10	0,02	>60	46
11	0,015	>34	34
12	0,017	>40	39

4.4.5 Conclusion

Ces essais préliminaires ne conduisent pas à des propriétés mécaniques quantifiables (force à rupture, énergie de rupture) car cela nécessite des essais plus nombreux et reproductibles qui n'ont pas été réalisés dans le cadre de ce travail. L'obtention d'une rupture selon le mode n°2 (figure 4.45) pour une éprouvette dont le joint est non dense, indique la nécessité, par exemple, d'amorcer la fissuration dans le joint par l'utilisation d'un feillard de papyex ou par la réalisation d'un trait de scie aux extrémités de joint. Par ailleurs, l'utilisation de substrats composites SiC_f/SiC , présentant une ténacité supérieure au SiC monolithique, devrait permettre l'obtention de propriétés à rupture quantifiables.

Pour conclure sur la pertinence de l'utilisation de $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) comme élément de brasage, notamment par comparaison avec le BraSiC[®], il serait intéressant de tester une éprouvette assemblée avec le BraSiC[®] et de comparer les énergies de rupture afin d'avoir dans le cahier des charges un critère de sélection basé sur une valeur de G_i^c . Par ailleurs, la réalisation d'essais normés (notamment les normes ASTM ou ISO) devrait permettre d'obtenir des données comparables, ce qui n'est pas le cas avec cet essai.

4.5 Synthèse du chapitre

Ce chapitre a exposé l'ensemble des résultats correspondant à l'étude d'assemblages du carbure de silicium par brasage d'un siliciure de type $\text{MSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$). L'exemple a été pris pour TiSi_2 qui présente l'avantage de posséder une température de fusion modérée, adaptée au four inductif haute fréquence disponible.

Dans un premier temps, une **étude de mouillage** sur ce système a été réalisée de manière à estimer son aptitude au brasage de pièces céramiques en carbure de silicium. La mouillabilité de TiSi_2 s'avère très bonne avec un angle final θ_F de l'ordre de 12° . Il a été vérifié que le mouillage de $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) s'inscrivait dans le modèle de mouillage réactif contrôlé à la ligne triple permettant de décrire la cinétique évolution de l'angle de contact au cours du temps (Dezellus (2000)). L'ajout d'une charge de SiC diminue la mouillabilité (30° environ pour 30% de SiC en volume) ainsi que la cinétique de mouillage mais dans des proportions qui restent raisonnables pour l'application visée. Par ailleurs, une diminution dans la rupture de pente au point θ_N quand le taux de SiC augmente indique une baisse de réactivité du liquide sur le substrat.

Dans un second temps, une **caractérisation de la réactivité chimique à l'interface joint/substrat** a été menée. Des durées de maintien à 1680°C de 1 à 10min ont permis d'évaluer l'évolution de l'épaisseur et de la composition chimique de la zone interfaciale. La confrontation des résultats expérimentaux avec les prévisions thermodynamiques a conduit à déterminer un scénario de formation de cette zone interfaciale par un mécanisme de dissolution/précipitation. La saturation en carbone du liquide est le facteur limitant la formation de nouvelles espèces. C'est pourquoi, l'ajout d'une charge de SiC, ici fixée à 20% en volume, conduit à une diminution importante de la consommation du substrat au cours du temps, la saturation en carbone du liquide étant plus rapide. On observe néanmoins une consommation des particules réparties dans le volume de la goutte, sans doute liée à une mauvaise répartition des particules de SiC dans la goutte de liquide. Via un effet de volume, la formation d'un produit de réaction (TiC_x ($x\approx 0,40$)) par réactivité du liquide sur les particules submicroniques de SiC est favorisée.

Une **estimation des contraintes résiduelles d'origine thermomécaniques dans l'assemblage** a été réalisée à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics[®] pour trois types de brasures : $\text{MSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$ et $M=\text{Ti, Zr, Mo}$). Cette étude a révélé que l'épaisseur du joint a une influence puisque les contraintes en tension (dans le joint) diminuent et les contraintes en compression (dans le substrat de SiC) augmentent quand l'épaisseur du joint est plus importante. Les valeurs obtenues sont de l'ordre du GPa et conduisent à une relaxation du joint lors du refroidissement avec l'apparition de fissures. L'étude comparative des $\sigma_j^{res.}$ et $\sigma_s^{res.}$ obtenues pour les différents systèmes à 1500°C a montré que ce n'est pas le coefficient de dilatation thermique α le plus faible qui conduit aux valeurs de contraintes les plus faibles, mais le couple (α, E). Ainsi, $\text{ZrSi}_2+30\%_{(vol)}\text{SiC}$ est la composition qui minimise les contraintes résiduelles d'origine thermomécanique, quelles que soient les épaisseurs de joint envisagées.

Préalablement à la présentation des caractérisations mécaniques, les assemblages réalisés à partir de joints élaborés par pulvérisation cathodique, par projection thermique ou encore par induction de poudres ont été présentés. L'optimisation des paramètres opératoires présentée dans le chapitre 3 a conduit à des joints denses d'environ $60\mu\text{m}$ dans le cas de la pulvérisation cathodique.

L'enduction de poudres permet un contrôle aisé de l'épaisseur de joint désirée et les joints provenant de feuillards obtenus par projection thermique, quoique denses, sont fortement fissurés en raison de leur épaisseur importante. Cette étude a montré **l'influence de l'épaisseur sur la morphologie et la réactivité chimique du joint**. En effet, la présence de défauts (incorporation d'impuretés, défauts structuraux...) créant des amorces de rupture, est d'autant plus importante que le volume du matériau est grand. Par ailleurs, la saturation en carbone du liquide est d'autant plus rapide que le volume du matériau est petit, ce qui tend à diminuer l'épaisseur de la zone interfaciale. Cependant, plus le joint est fin, plus la présence de pores est importante : un compromis est donc à trouver entre densité de joint et réactivité interfaciale d'une part et fissuration du joint d'autre part. Malgré des améliorations techniques, ces assemblages, réalisés en configuration sandwich, conduisent à des densités de joint non optimales. C'est pourquoi, il est préconisé, à la suite de ce travail, de privilégier la configuration par brasage capillaire pour l'obtention de joints denses et d'épaisseur contrôlée.

Le choix de **l'essai de flexion 4-points pour la caractérisation mécanique des assemblage** a été motivé par de nombreux avantages : il utilise des éprouvettes faciles à mettre en œuvre, l'alignement des substrats est peu influent, l'essai se fait sans autres sollicitations que celle souhaitée et il s'agit d'un essai de compréhension. Le calcul de concentrations de contraintes sur une éprouvette brasée a conduit à la sélection d'une géométrie d'éprouvette pour l'essai de flexion 4-points. Les résultats obtenus conduisent à l'établissement de trois types de courbes distinctes, directement corrélées à la densité du joint. Les joints les plus denses aboutissent à une rupture de l'éprouvette en avant du joint, les éprouvettes possédant les joints les moins denses se décollent durant l'essai et la rupture correspond à celle d'un substrat de SiC seul. Enfin, pour des densités de joint intermédiaires, il a été montré que la rupture avait lieu dans le joint. Des calculs par éléments finis ont permis d'estimer les propriétés à rupture de la liaison joint/substrat, notamment par l'obtention de seuils d'énergie de rupture G_c^i . Ces essais préliminaires ne conduisent pas à des propriétés quantifiables car cela nécessite des essais plus nombreux et reproductibles qui n'ont pas été réalisés dans le cadre de ce travail. Pour des joints denses, la rupture se produisant dans le substrat de SiC et ne conduisant pas une ouverture du joint, la réalisation d'une amorce aux extrémités du joint et l'utilisation de substrats composites (plus tenaces que le SiC monolithique) devraient permettre l'obtention de propriétés à rupture quantifiables.

Conclusion générale et perspectives

Cette étude s'inscrit dans le cadre des travaux développés sur les matériaux de gainage des combustibles nucléaires des futurs réacteurs rapides à caloporteur gaz ou sodium (réacteurs de 4^{ème} génération). Grâce à leur aptitude à la déformation, les composites à matrice céramique (CMC) du type SiC_f/SiC s'avèrent de meilleurs candidats que les céramiques monolithiques pour le gainage du combustible. Cependant, un des verrous technologiques concernant leur utilisation réside dans leur assemblage pour sceller ces gaines. Alors que la transposition des techniques de soudage des gaines actuelles en Zircaloy sur les futures gaines pressenties en SiC_f/SiC n'est pas envisageable, la technique de jointure doit être compatible avec la géométrie des pièces envisagées ainsi qu'avec des contraintes relatives à un environnement nucléaire (assemblage en cellule blindée, contraintes sur la chimie du joint...).

Le but de ce travail de thèse était de proposer une composition de joint ainsi qu'un procédé d'élaboration et un procédé de chauffage compatibles avec le cahier des charges définis par le CEA. Pour cela, il a été nécessaire de sélectionner un matériau adéquat ; de caractériser ses propriétés thermomécaniques et sa compatibilité chimique sur le substrat de SiC ; de déterminer un procédé de chauffage rapide et localisé adapté ; de sélectionner une technique d'élaboration compatible avec le matériau choisi et enfin de caractériser mécaniquement les assemblages obtenus. Un état de l'art sur l'assemblage du carbure de silicium a permis de référencer les procédés d'assemblage en phase solide par frittage, en phase liquide par brasage ainsi que d'autres procédés d'élaboration plus spécifiques. Un passage en revue de techniques de chauffage rapides et localisées comme les micro-ondes ou le laser a montré qu'elles pouvaient être adaptées au cahier des charges de cette étude.

Le premier aspect de ce travail a consisté à balayer un ensemble de solutions comme matériau d'assemblage par frittage en phase solide. A travers l'évaluation de critères chimiques, thermomécaniques et de tenue en température, la recherche a été axée sur les matériaux de type M-Si-C (M étant un métal réfractaire). L'ajout d'une charge de carbure de silicium submicronique dans la composition du joint a été envisagée afin de diminuer les discontinuités d'origine thermomécanique et d'améliorer la tenue mécanique, la fissuration et l'adhérence de celui-ci.

Dans le cas de la synthèse in-situ de $\text{MSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ à partir de poudres élémentaires, il a été montré que l'ajout de SiC et ou de mélanges Si/C afin de réaliser un joint composite MSi_2/SiC diminue considérablement l'aptitude au frittage des systèmes réactifs. Ceci a été attribué à la

présence du carbone en surface des poudres de silicium et de métal pour former des carbures ralentissant la diffusion des atomes par la suite. La réaction de déplacement TiC/Si permettant d'obtenir un joint composite $\text{TiSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$, potentiellement très intéressante en phase solide mais avec l'application d'une pression n'a pas donné de résultats satisfaisants en phase liquide, ce qui permettait de s'affranchir de l'application d'une pression lors de l'assemblage. Ceci a été imputé à la formation rapide du composé SiC qui limite la réactivité chimique par la suite. L'élaboration de couches séquencées denses de carbure de titane et de silicium par pulvérisation cathodique a montré qu'il était possible de former le joint composite en phase solide mais les paramètres opératoires, notamment la durée de traitement thermique pour y parvenir, nécessiteraient d'être optimisés pour parvenir à un résultat concret.

Dans le cas de systèmes réactifs sur SiC tels que M_5Si_3 (M=Ti et Nb), il a été montré qu'il était difficile de parvenir à contrôler et stabiliser la réactivité du joint sur le SiC. Le frittage direct de siliciures non réactifs de type MSi_2 a montré l'importance de l'ajout d'une charge de carbure de silicium submicronique dans l'amélioration de la fissuration du joint et pour la tenue en température. Cependant, pour améliorer l'adhésion du joint, un court passage en phase liquide a été envisagé pour la suite tant que la température de fusion à atteindre reste dans le cahier des charges. Il a donc été décidé de choisir TiSi_2 pour la suite des travaux.

La détermination des propriétés thermomécaniques (coefficient de dilatation thermique α et module de Young E) sur le système $\text{MSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ a montré que, globalement, l'on diminuait les valeurs de α que l'on augmentait les valeurs de E avec l'ajout d'une charge de silicium submicronique jusqu'à 30% en volume. Une sous-estimation des valeurs de E avec l'ajout de SiC a été corrélée à la porosité dans les matériaux élaborés pour l'expérience. Une estimation des contraintes résiduelles d'origine thermomécanique dans un assemblage constitué d'un joint de $\text{MSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$ et M=Ti, Zr, Mo) a révélé l'influence de l'épaisseur du joint sur l'augmentation des valeurs des contraintes. Les valeurs obtenues sont de l'ordre du GPa et conduisent à une relaxation du joint lors du refroidissement avec l'apparition de fissures. La fissuration sera d'autant plus faible que les valeurs du couple (α, E) seront faibles.

L'étude du mouillage $\text{TiSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0, 10, 20, 30$) a été réalisée de manière à estimer son aptitude au brasage de pièces céramiques en carbure de silicium. La mouillabilité du système s'est avérée très bonne avec un angle final θ_F compris entre 12° et 30° selon la composition en SiC. Par ailleurs, l'ajout d'une charge de SiC conduit à une baisse de réactivité du liquide sur le substrat. Concernant la caractérisation de la réactivité chimique à l'interface joint/substrat, la confrontation des résultats expérimentaux avec les prévisions thermodynamiques a conduit à déterminer un scénario de formation de cette zone interfaciale par un mécanisme de dissolution/précipitation. L'ajout d'une charge de SiC en volume dans le joint diminue la réactivité du liquide sur le substrat de SiC car la saturation en carbone du liquide s'effectue plus rapidement. Il a d'ailleurs également été montré que l'épaisseur de joint avait une influence sur la réactivité chimique du joint mais également sur sa morphologie. En effet, la présence de défauts structuraux créant des amorces de rupture, est d'autant plus importante et la saturation du liquide en carbone est d'autant plus lente que le volume du matériau est grand.

Les assemblages ont été réalisés à l'aide d'un four inductif haute fréquence qui a montré les meilleures potentialités (rapidité, reproductibilité...) pour l'application. En effet, le dispositif utilisé

pour le chauffage par laser CO₂ conduit à une dégradation de la surface du composite SiC_f/SiC car il nécessite la surchauffe d'une face par rapport à l'autre (dans la configuration étudiée ici) et le chauffage par micro-ondes, outre des obstacles techniques limitant la reproductibilité des résultats, ne permet pas un chauffage sélectif de la brasure. Les techniques d'élaboration envisagées (pulvérisation cathodique, projection thermique et enduction de poudres) ont permis l'élaboration de dépôts épais de TiSi₂ et dans certains cas de TiSi₂+20%_(vol)SiC. Dans le cas de la pulvérisation cathodique, l'obtention de dépôts de 30 μm d'épaisseur, imputée à la diminution des contraintes résiduelles dans ceux-ci, a été réalisé en modifiant les paramètres de dépôts. L'élaboration d'un joint par projection thermique rend délicat l'obtention de joints composites TiSi₂+20%_(vol)SiC puisque les poudres de SiC sont difficilement projetables (le SiC se décompose et ne fond pas). C'est pourquoi l'enduction de poudres, technique facile à mettre en œuvre, rapide et économique, semble être la voie privilégiée pour l'élaboration des joints en première approche. Néanmoins, un procédé d'assemblage par capillarité semble plus approprié afin d'obtenir des joints denses et d'épaisseur contrôlée.

Finalement, l'assemblage de carbure de silicium avec un joint de TiSi₂+x%_(vol)SiC (x=0, 10, 20, 30) a été caractérisé mécaniquement par un essai de flexion 4-points. Les résultats obtenus ont conduit à l'établissement de trois types de courbes distinctes, directement corrélées à la densité et à l'épaisseur initiales du joint. Les joints denses n'ont pas conduit à une rupture d'éprouvette dans le joint, ce qui a été le cas pour une densité de joint plus faible. Des calculs par éléments finis ont permis d'estimer les propriétés à rupture de la liaison joint/substrat, notamment par l'obtention de seuils d'énergie de rupture G_cⁱ. Ces essais préliminaires n'ont pas conduit à des propriétés à rupture quantifiables. Outre la nécessité de multiplier des essais reproductibles, la réalisation d'une amorce aux extrémités du joint et l'utilisation de substrats de composites, plus tenaces que le SiC monolithique, semblent nécessaire à l'obtention de propriétés à rupture quantifiables.

Consciente que la température de fusion du siliciure étudié plus particulièrement (T_f=1540°C) se situe à la limite inférieure du cahier des charges du CEA, l'exemple a été pris pour TiSi₂ qui présentait l'avantage de posséder une température de fusion modérée, adaptée au four inductif haute fréquence disponible. Néanmoins, l'ensemble de cette étude d'un système MSi₂+x%_(vol)SiC (x=0, 10, 20, 30) pourra aisément se transposer à des disiliciures plus réfractaires tels que ZrSi₂ ou MoSi₂.

Les voies d'étude que je propose pour la suite seraient :

1. – Brasage sandwich : Travailler sur le procédé d'enduction pour réaliser les compositions souhaitées MSi₂+x%_(vol)SiC (x=0, 10, 20, 30) avec une épaisseur et une densité de joint contrôlée.
 - Brasage capillaire : Mise au point d'un procédé d'assemblage.
2. Etudier la mouillabilité de compositions plus réfractaires.
3. Travailler sur l'étalement du joint sur le substrat de composite SiC_f/SiC, notamment en mettant en évidence les effets de surface (rugosité importante, composition, porosité).
4. Maîtriser le processus d'assemblage de deux pièces pour une meilleure connaissance des paramètres influents.
5. Comparer, sur la base de critères mécaniques (par exemple G_cⁱ), ces assemblages avec d'autres assemblages (composés par exemple de BraSiC[®]).

Annexe A - Critère d'amorçage à l'interface joint/substrat SiC

La contrainte interfaciale est donnée par :

$$\sigma_{yy} = k_{yy}(x) \cdot E_i \cdot \left(\frac{d}{h}\right) \quad (19)$$

où d est le déplacement imposé et

$$\frac{1}{E_i} = \frac{1}{2} \left(\frac{1 - \nu}{\dots} \right) \quad (20)$$

Le taux de restitution incrémental d'énergie est :

$$G(l) = A(l) \cdot E_i \cdot h \cdot \left(\frac{d}{h}\right)^2 \quad (21)$$

Les coefficients adimensionnés k_{yy} et A sont estimés par éléments finis et permettent de constater que la fonction $A(a)$ possède un maximum pour $a=a^\infty$. Le critère d'amorçage s'écrit (pour $x \geq l$) :

$$\begin{cases} \sigma_{yy}(x) \geq \sigma_i^c \\ G(l) \geq G_i^c \end{cases}$$

Dans ce cas, le critère d'amorçage se réduit à (?) :

$$G_i^c = A(a^\infty) \cdot E_i \cdot h \cdot \left(\frac{d^c}{h}\right)^2 \quad (22)$$

où d^c est le chargement à l'amorçage.

Cette dernière relation n'est valable que si :

$$E_i \cdot \frac{G_i^c}{(\sigma_i^c)^2} \geq h \cdot \frac{A(a^\infty)}{k_{yy}(a^\infty)^2} \quad (23)$$

ou encore

$$(\sigma_0^c)^2 \leq E_i \cdot G_i^c \cdot \frac{k_{yy}(a^\infty)^2}{h \cdot A(a^\infty)} \quad (24)$$

Bibliographie

- D. AGRAWAL : Latest global developments in microwave materials processing. *Materials research innovations*, 14:3–8, 2010.
- D. AGRAWAL, J. CHENG et R. ROY : Microwave sintering, brazing and melting of metallic materials. *Advanced Processing metals and materials*, 0:183–192, 2006.
- S. ARAVINDAN et R. KRISHNAMURTHY : Joining of ceramic composites by microwave heating. *Materials letters*, 38:245–249, 1999.
- A. BENYAGOUB : Phase transformations in oxides induced by swift heavy ions. *Nuclear Instrument Methods of Physical Res., Section B*, 245:225–230, 2006.
- A.J. BERTAUD et J.C. BADOT : High temperature microwave heating in refractory materials. *Journal of Microwave power*, 11:315–320, 1976.
- BERTOLINI : *Contribution à l'analyse expérimentale et théorique des ruptures de structures composites en post-flambement par décollement de raidisseurs*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- S. BERTRAND, P. FORIO, R. PAILLER et J. LAMON : Hi-nicalon/sicminicomposites with (pyro-carbone/sic)n nanoscale multilayered interphases. *Journal of the American Ceramic Society*, 82:2465–2473, 1999.
- R. BES : *Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté, matrice inerte d'intérêt des RNR-G*. Thèse de doctorat, Université de Lyon Claude Bernard, 2010.
- K. BHANUMURTHY et R. SCHMID-FETZER : *Materials Science and Engineering A*, A220:35–40, 1996.
- K. BHANUMURTHY et R. SCHMID-FETZER : Interface reactions between silicon carbide and metals (ni, cr, pd, zr). *Composites Part A : Applied science and manufacturing*, 32:569–574, 2001.
- A. BILLARD et F. PERRY : *Pulvérisation cathodique magnétron*. Techniques de l'ingénieur édition, 2003.
- J. K. BOADI, T. YAMO et T. ISEKI : Brazing of pressureless sintered sic using agcuti alloy. *Journal of Materials Science*, 22:2431–2434, 1987.
- J. CANEL, G. LOUPIAS et D. GOUNASSEGARANE : Mesure des propriétés élastiques à chaud de carbure de silicium poreux par la méthode des fréquences de résonance. *In 17ème Congrès Français de Mécanique*, Troyes, 2005.

- E.M. CARRILLO-HEIAN, C. UNUVAR, J.C. GIBELING, G.H. PAULINO et Z.A. MUNIR : Simultaneous synthesis and densification of niobium silicide/niobium composites. *Scripta Materialia*, 45:405–412, 2001.
- V. CASALEGNO, M. SALVO, S. MURDACA et M. FERRARIS : One step brazing process for cfc monoblock joints and mechanical testing. *Journal of Nuclear Materials*, 393:300–305, 2009.
- . CEA : Synthèse, conception et fabrication - combustible céramique rnr-g. *In NT 12-008*, 2012.
- G. CHAUMAT, J.M. SCHMITTBIEL et F. MORET : *Brazing non oxide ceramics with titanium interlayers*. Conférence isata édition, 1992.
- C. CHEN, P. LIU et C. LU : Synthesis and characterisation of nano-sized zno powders by direct precipitation method. *Chemical Engineering Journal*, 144:509–513, 1996.
- K.Y. CHIU, F.T. CHENG et H.C. MAN : A preliminary study of cladding steel with niti by microwave-assisted brazing. *Materials Science and Engineering*, 407:273–281, 2005.
- S.K. CHOI, L. FROYEN et Brabers M.J. : *Interfacial reaction between SiC and transition metals*. W. kraft édition, 1989.
- . CLEFS DU CEA : *Clefs CEA, "Systèmes nucléaires du futur Génération IV"*. Clef n°55, issn 0298-6248 édition.
- P. COLOMBO, B. RICCARDI, A. DONATO et G. SCARINCI : Joining of sic/sic ceramic matrix composites for fusion reactof blanket applications. *Journal of Nuclear Materials*, 278:127–135, 2000.
- B.J. DALLGLEISH, A.P. TOMSIA, Y. HAN et A.M. GLAESER : Partial transient liquid phase bonding of si-based ceramics. *In Fourth Euro Ceramics*, pages 93–100. B.S. Tranchina, 1995.
- E.A. DEAN et J.A. LOPEZ : *Journal of the American Ceramic Society*, 66:366–370, 1982.
- A. DEBELLE : *Contraintes, microstructure et sollicitations sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2005.
- D. DELEEUEW : Effects of joining pressure and deformation on the strength and microstructure of diffusion-bonded silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 75:725–727, 1992.
- O. DEZELLUS : *Contribution à l'étude des mécanismes de mouillage réactif*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2000.
- SGTE DIAGRAMS : Sgte diagrams. 2010.
- H. DONG, S. LI et W. MA : Joining of sic ceramic-based materials with ternary carbide ti3sic2. *Materials Science and Engineering B*, 176:60–64, 2011.
- B. DREVET, K. LANDRY, P. VIKNER et N. EUSTATHOPOULOS : *Scripta Materialia*, 35:1265, 1996.
- L. ESPOSITO et A. BELLOSI : *Journal of Materials Science*, 40:2493–2498, 2005.
- B. ETCHEVERRY : *Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites NiP-Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite*. Thèse de doctorat, Université de Lyon Claude Bernard, 2006.

- N. EUSTATHOPOULOS, M. NICHOLAS et B. DREVET : Wettability at high temperatures. *Pergamon Materials series*, 3:175–317, 1999.
- P. FAUCHAIS : Understanding plasma spraying. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 37:86–108, 2004.
- P. FAUCHAIS, A. VARDELLE et B. DUSSOUBS : Quo vadis thermal spraying? *Journal of Thermal Spray technology*, 10:44–66, 2001.
- C. FAURE : *Nouveaux revêtements multicouches diamantés nanograins sur cermets WC-Co. Etude des phénomènes microstructuraux intervenant aux interfaces lors de l'élaboration*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2010.
- J.C. FENG, M. NAKA et J.C. SCHUSTER : Phase formation and diffusion path of sic/ta/sic joint. *Journal of Materials Science Letters*, 16:1116–1117, 1997.
- M. FERRARIS, M. SALVO, C. ISOLA, M. APPENDINO MONTORSI et A. KOHYAMA : Glass-ceramic joining and coating of sic/sic for fusion applications. *Journal of Nuclear Materials*, 258-263:1546–1550, 1998.
- A. GASSE : *Rôle des interfaces dans le brasage non réactif du SiC par les siliciures de Co et de Cu*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 1992.
- F. GOESMANN et R. SCHMID-FETZER : *Materials Science and Engineering B*, B46:357–362, 1997.
- B. GOTTSSELIG, E. GYARMATI, A. NAOUMIDIS et H. NICKEL : Joining of ceramics demonstrated by the example of sic/ti. *Journal of the European Ceramic Society*, 6:153–160, 1990.
- D. GROSSIN : *Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières*. Thèse de doctorat, Université de Caen, 2006.
- E. GYAMARTI, A. NAOUMIDIS et H. NICKEL : Joining of sisc and sic ceramics. In *Proceedings of the second International Symposium*, pages 449–457, Lübeck, Allemagne, 1986. Ceramics Materials Components for Engines.
- T. HANABUSA : X-ray measurement of stresses in deposited thin film with fiber texture. *Material Science Res. International*, 5:63–73, 1999.
- D. HANDTRACK, F. DESPANG, C. SAUER, B. KIEBACK, N. REINFRIED et Y. GRIN : Fabrication of ultra-fine grained and dispersion-strengthened titanium materials by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A*, 437:423–429, 2006.
- C.H. HENAGER JR., J.L. BRIMHALL et L.N. BRUSH : Tailoring structure and properties of composites synthesized in situ using displacement reactions. *Materials Science and Engineering A*, 195:65–74, 1995.
- C.H. HENAGER JR., Y. SHIN, Y. BLUM, L.A. GIANNUZZI, B.W. KEMPSHALL et S.M. SCHWARZ : Coatings and joining for sic and sic-composites for nuclear energy systems. *Journal of Nuclear Materials*, 367-370:1139–1143, 2007.
- V. HERB, G. COUÉGNAT et E. MARTIN : Damage assessment of thin sic/sic composite plates subjected to quasi-static indentation loading. *Composites - Part A : Applied Science and Manufacturing*, 41:1677–1685, 2010.

- A. HESSE et H.W. HENNICKE : *Thin ceramic interlayer for high strength and high temperature stable SiC-joints*. Third-euro ceramic conference édition, 1993.
- N. HIRATA, Y. Matsunaga, T. ARIMA et S. SAMESHIMA : Joining of high damage tolerant sic fabric to high strength sic. *Materials Science and Engineering B*, 161:175–181, 2009.
- H. HOLLECK : Material selection for hard coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 6, 1986.
- Q. HU, P. LUO et Y. YAN : Influence of spark plasma sintering temperature on sintering behavior and microstructures of dense bulk mosi₂. *Journal of Alloy and Compounds*, 459:163–168, 2008.
- T. ISEKI, M. IMAI et H. SUZUKI : Jonction par frittage-réaction de sic contenant du si libre. *Yogyo Kyokaishi*, 6:259–263, 1983.
- T. ISEKI et T. YANO : Brazing of sic ceramics with active metal. *Materials Science Forum*, 34/36:421–425, 1988.
- N. IWAMOTO, N. UMESAKI et K. ONISHI : Silicon carbide joining with ni-based alloys. *New Materials and Process for the Future*, pages 1424–1429, 1989.
- Y.S. JANG, M. JANK et V. MAIER : Sic ceramic micropatterns from polycarbosilanes. *Journal of the European Ceramic Society*, 30:2773–2779, 2010.
- M. JANNEY : Microwave sintering of alumina at 28ghz. *Ceramic Powder Science II.*, 1:918–924, 1988.
- H.C. JUNG, Y.H. PARK, J.S. PARK, T. HINOKI et A. KOHYAMA : Rd of joining technology for sic components with channel. *Journal of Nuclear Materials*, 386-388:847–851, 2009.
- Y. KATOH, A. KOHYAMA, T. NOZAWA et M. SATO : Sic/sic composites through transient eutectic-phase route for fusion applications. *Journal of Nuclear Materials*, 329-333:587–591, 2004.
- Y. KATOH, L.L. SNEAD, C.H. HENAGER JR., A. HASEGAWA, A. KOHYAMA, B. RICCARDI et H. HEGEMAN : Current status and critical issues for development of sic composites for fusion applications. *Journal of Nuclear Materials*, 367-370:659–671, 2007.
- J. KNORR, W. LIPPMANN, A.M. REINECKE, R. WOLF, A. KERBER et A. WOLTER : Sic encapsulation of (v)htr components and waste by laser beam joining of ceramics. *Nuclear Engineering and Design*, 238:3129–3135, 2008.
- I.Y. KO, J.H. PARK, J.K. YOON, K.S. NAM et I.J. SHON : Zrsi₂-sic composite obtained from mechanically activated zrc+3si powders by pulsed current activated combustion synthesis. *Ceramics International*, 36:817–820, 2010.
- A. KOLTSOV : *Physico-chimie du brasage de AlN : Mouillage et réactivité*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2005.
- F. LAN, K.Z. LI, Q. FU et X. LIN : Vitreous joining of sic-coated carbon/carbon composites. *Material Letters*, 62:2347–2350, 2008.
- K. LANDRY et N. EUSTATHOPOULOS : *Acta Materialia*, 44:3923, 1996.

- S. LE BER : *Matrices nanostructurées élaborées par voie liquide : Application aux composites à matrice céramique*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux n°4323, 2011.
- H.L. LEE, S.W. NAM et B.S. HAHN : Joining of silicon carbide using mgo-al₂o₃-sio₂ filler. *Journal of Materials Science*, 33:5007–5014, 1998.
- C.A. LEWINSOHN, M. SINGH, T. SHIBAYAMA, T. HINOKI, M. ANDO, Y. KATOH et A. KOHYAMA : Joining of silicon carbide composites for fusion energy applications. *Journal of Nuclear Materials*, 283-287:1258–1261, 2000.
- J. LI, D. JIANG et S. TAN : Microstructure and mechanical properties of in situ produced sic/tisi₂ nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, 20:227–233, 2000.
- J. LI, L. LIU, Y. WU, W. ZHANG et W. HU : A high temperature tiâsi eutectic braze for joining sic. *Materials Letters*, 62:3135–3138, 2008.
- W. LIPPMANN, J. KNORR, A.M. REINECKE, R. WOLF, M. NIEHER, H. EXNER et R. SCHREIBER : Laser joining of silicon carbide - a new technology for ultra-high temperature resistant joints. *Nuclear Engineering and Design*, 231:151–161, 2004.
- Y. LIU, Z.R. HUANG et X.J. LIU : Joining of sintered silicon carbide using ternary ag-cu-ti active brazing alloy. *Ceramics International*, 35:3479–3484, 2009.
- C. LORRETTE, A. RÉAU et L. BRIOTTET : *Journal of the European Ceramic Society*, 33:147–156, 2013.
- E. LUGSCHEIDER et W. TILLMAN : Development of new active filler metals for joining silicon carbide and silicon nitride. pages 1–16, Stratford-Upon-Avon, 1991. 6th International Conference - High Technology Joining.
- O. MAILLIART, F. HODAJ, V. CHAUMAT et N. EUSTATHOPOULOS : *Materials Science and Engineering*, A 495:174–180, 2008.
- A. MALINGE : *Etude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2011.
- J.C. MARGIOTTA, D. ZHANG et D.C. NAGLE : Microstructural evolution during silicon carbide formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy. *International Journal of Refractory Metals Hard Materials*, 28:191–197, 2010.
- J.R. MC DERMID et R.A.L. DREW : Thermodynamic brazing alloy design for joining sic. *Journal of the American Ceramic Society*, 74:1855–1860, 1991.
- G. MCHALE et M.I. NEWTON : Frenkel's method and the dynamic wetting of heterogenous planar surfaces. *Colloids and Surface A*, 206:193–201, 2002.
- R.L. MEHAN et D.W. MCKEE : Interaction of metals and alloys with silicon based ceramics. *Journal of Materials Science*, 11:1009–1018, 1976.
- A. MONTES DE OCA-VALERO : *Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1 n°2582, 2002.

- T.J. MOORE : Feasibility study of the welding of silicon carbide. *Journal of the American Society*, 68:151–153, 1985.
- F. MORET, P. SIRE et A. GASSE : Brazing of sic and sic based materials using the brasic process. *International Conference on Joining and Advanced Materials*, 0:1–6, 1998.
- A. MORTENSEN, B. DREVET et N. EUSTATHOPOULOS : *Scripta Materialia*, 36:645, 1997.
- M.R. MUCALO, N.B. MILESTONE, I.C. VICKRIDGE et M.V. SWAIN : Preparation of ceramic coatings from pre-ceramic precursors (part 1 and 2). *Journal of Materials Science*, 29:4487–4499, 5934–5946, 1994.
- M. NAKA, J. FENG et J.C. SCHUSTER : Phase stability of sic against ti at high temperature. *Vacuum*, 83:223–225, 2009.
- R. NASLAIN : Design, preparation and properties of non oxide cmcs for application in engines and nuclear reactors : an overview. *Composites Science and Technology*, 64:155–170, 2004.
- R. NASLAIN : Sic-matrix composites : non-brittle ceramics for thermostructural application. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2, 2:75–84, 2005.
- R. NASLAIN, R. PAILLER et J. LAMON : Single- and multi-layered interphases in sic/sic composites exposed to severe conditions : an overview. In *8th IEA International Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Applications*, Daytona Beach, Florida, USA, January, 2009.
- L.M. NGUYEN : *Caractérisation mécanique de jonctions brasées SiC/BraSiC/SiC*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie de Paris, 2011.
- T. NOZAWA, T. HINOKI, A. HASEGAWA, A. KOHYAMA, Y. KATOH, L.L. SNEAD, C.H. HENAGER JR. et J.B.J. HEGEMAN : Recent advances and issues in development of silicon carbide composites for fusion applications. *Journal of Nuclear Materials*, 386-388:622–627, 2009.
- R. PAILLER, J. LAMON, A. GUETTE, C. SAUDER et I. MARTIN-LITAS : Les fibres céramiques non oxydes. relations entre nanostructure ou composition et propriétés. *Annual Chemical Science Materials*, 30:565–578, 2005.
- J. PAN, M.K. SURAPPA, R.A. SARAVANAN, B.W. LIU et D.M. YANG : Fabrication and characterization of sic/mosi2 composites. *Materials Science and Engineering A*, 244:191–198, 1998.
- M. PANNEERSELVAM, A. AGRAWAL et K.J. RAO : Microwave sintering of mosi2-sic composites. *Materials Science and Engineering A*, 356:267–273, 2003.
- H.K. PARK, I.J. SHON, J.K. YOON et K.T. HONG : Consolidation of nanostructured nbsi2-sic composite synthesized by high-frequency induction heated combustion. *Journal of Alloy and Compounds*, 426:322–326, 2006.
- M. PATEL, J. SUBRAMANYUAM et V.V. BHANU PRASAD : Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline mosi2-sic composite. *Scripta Materialia*, 58:211–214, 2008.
- H.O. PIERSON : *Handbook of refractory carbides, silicides and nitrides*. Elsevier édition.
- M. PUYO-PAIN : *Comportement mécanique d'assemblages de composites 2D SiC/SiC brasés par un joint à base-silicium : mesures de champs par corrélation d'images numériques en conditions extrêmes*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2004.

- B.H. RABIN : A review of silicon carbide/metal interactions with relevance to silicon carbide joining. *In Report N° DE 91012768/XAB*, pages 1–16. EGG Idaho, 1991.
- B.H. RABIN et G.A. MOORE : Joining of sic-based ceramics by reaction bonding methods. *Journal of materials synthesis and processing*, 1:3, 1993.
- R. RADHAKRISHNAN, C.H. HENAGER JR., J.L. BRIMHALL et S.B. BHADURI : Synthesis of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ and TiSi_2/SiC composites using displacement reactions in the ti-si-c system. *Scripta Materialia*, 34:1809–1814, 1995.
- B. RICCARDI, C.A. NANNETTI, E.P. WOLTERS DORF et T. PETRISOR : Brazing of sic and sic/sic composites performed with 84si-16ti eutectic alloy : microstructure and strength. *Journal of Material Science*, 37:5029–2039, 2002a.
- B. RICCARDI, C.A. NANNETTI, E.P. WOLTERS DORF et T. PETRISOR : High temperature brazing for sic and sic/sic ceramic matrix composites. *In Advanced SiC/SiC Ceramic Composites*, 2002b.
- J. ROGER, F. AUDUBERT et Y. LE PETITCORPS : Thermal reaction of sic films with mo, re and mo-re alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 475:635–642, 2009.
- R. ROTTENBACHER et G. WILLMANN : Diffusionschweissen von siliziumcarbid. *Z. Werkstofftech*, 12:227–229, 1981.
- M. SALVO, P. LEMOINE, M. FERRARIS et M. MONTORSI : Joining of carbon-carbon composites for thermonuclear fusion applications. *Journal of American Ceramic Society*, 8:206–212, 1997.
- E. SAVARY : *Apport du chauffage par micro-ondes à l'élaboration de matériaux fonctionnels*. Thèse de doctorat, Université de Caen, 2011.
- H. SHIMIZU, M. YOSHINAKA, K. HIROTA et O. YAMAGUCHI : Fabrication and mechanical properties of monolithic MoSi_2 by spark plasma sintering. *Material Research Bulletin*, 37:1557–1563, 2002.
- K. SHIMODA et J.S. PARK : Densification mechanism and microstructural evolution of sic matrix in nite process. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 27:19–27, 2006.
- R. SHUTTLEWORTH et G.L.J. BAILEY : *Discussion of the Faraday Society*, 3:16, 1948.
- M. SINGH : Joining of sintered silicon carbide ceramics for high-temperature applications. *Journal of Materials Science Letters*, 17:459–461, 1998.
- M. SINGH, R. ASTHANA et T.P. SHPARGEL : Brazing of ceramic-matrix composites to ti and hastelloy using ni-base metallic glass interlayers. *Materials Science and Engineering A*, 498:19–30, 2008.
- M. SINGH et E. LARA-CURZIO : Design, fabrication and testing of ceramic joints for high temperature sic/sic composites. *In NASA/CR-2000-209809*, pages 1–14. NASA, 2000.
- E. STORES et D. DOREGO : Microwave applications in materials joining. *Journal of materials processing technology*, 48:619–625, 1995.
- S.J. SON, K.H. PARK, Y. KATO et A. KOHYAMA : Interfacial reactions and mechanical properties of w-sic in-situ joints for plasma facing components. *Journal of nuclear materials*, 83:223–225, 2009.

- M.S. SRINATH, A.K. SHARMA et P. KUMAR : Investigation on microstructural and mechanical properties of microwave processed dissimilar joints. *Journal of Manufacturing processing*, 125: 1526–1532, 2011.
- N.S. STOLOFF et M. BROGLIO : Microstructure and mechanical properties of reactive hot pressed mosi₂. *Scripta Materialia*, 37:329–334, 1997.
- C. SURYANARAYANA : Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46:1–184, 2001.
- S. SUYAMA et Y. ITOH : Development of joining process technology for reaction-sintered silicon carbide. In *Global roadmap for ceramics*, pages 1–7, Verona, Italie, 2008. IIC2.
- S. TIMOSHENKO et J.N. GOODIER : *Theory of Elasticity*. Mc graw-hill édition, 1961.
- C. Van der EIJK, Z.K. SALLOM et O.M. AKSELSEN : Microwave brazing of niti shape memory alloy with ag-ti and agcu-ti alloys. *Scripta Materialia*, 58:779–781, 2008.
- D. VERMAUT : *Maitrise de l'enduction grande vitesse d'un filament de carbure de silicium par un alliage de titane liquide*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux n°4311, 2011.
- Jr. WACHTMAN, J.B. et Jr. LAM, D.G. : *Journal of the American Ceramic Society*, 42:254–260, 1959.
- Y.X. WANG, S.H. TAN et D.L. JIANG : The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten si. *Ceramic International*, 30:435–439, 2004.
- J.A. WARREN, W.J. BOETTINGER et A.R. ROOSEN : *Acta Materialia*, 46:3247, 1998.
- R. WISE et I. FROMENT : Microwave welding of thermoplastics. *Journal of Materials Science*, 36:5935–5954, 2001.
- H. XIA, J. WANG, H. JIN, Z. SHI et G. QIAO : Fabrication and properties of reaction-formed sic by infiltrating molten si into mesocarbon microbeads-based carbon preform. *Materials Science and Engineering A*, 528:283–287, 2010.
- J. XIONG, J. LI, F. ZHANG et W. HUANG : Joining of 3d c/sic composites to niobium alloy. *Scripta Materialia*, 55:151–154, 2006.
- G.-F. XU, T. OLORUNYOEMI, Y. CARMEL, I.K. LLOYD et O.C. WILSON JR. : *Journal of American Ceramic Society*, 86:2082–2086, 2003.
- H. YAJIMA, J. SEISHI, H. HAYASHI, I. JOZABURO, K. OMORI et H. MAMORU : Silicon carbide fiber made by thermal decomposition of organosilicon polymer. *Journal of Japan Society of powder and powder metallurgy*, 23:7–10, 1976.
- I. YOSHIZAWA, M. FUKUTOMI et K. KAMADA : Residual stress in coated low-z films of tic and tin. *Journal of Nuclear Materials*, 122:1320–1324, 1984.
- X. YUAN, S. CHEN, X. ZHANG et T. JIN : Joining sic ceramics with silicon resin yr3184. *Ceramics International*, 35:3241–3245, 2009.

- M. ZABIEGO, C. SAUDER, C. LORRETTE et P. GUEDENEY : Tube multicouche amélioré en matériau composite à matrice céramique, gaine de combustible nucléaire en résultant et procédé de fabrication associés, 01/08/2011.
- J. ZHANG, L. WANG, L. SHI, W. JIANG et L. CHEN : Rapid fabrication of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-SiC}$ nanocomposite using the spark plasma sintering-reactive synthesis method. *Scripta Materialia*, 56:241–244, 2007.
- Z. ZHONG, T. HINOKI, H.C. JUNG, Y.H. PARK et A. KOHYAMA : Microstructure and mechanical properties of diffusion bonded SiC/steel joint using W/Ni interlayer. *Materials and design*, 31:1070–1076, 2010.

Liste des figures

1.1	Scenarii d'évolution de la demande énergétique pour les années à venir (CLEFS DU CEA).	23
1.2	Présentation des différentes générations de réacteurs (CLEFS DU CEA).	23
1.3	Schéma de principe de la fertilisation de l'uranium 238 et de la fission du plutonium 239 (CLEFS DU CEA).	24
1.4	Schéma de fonctionnement des réacteurs à neutrons rapides RNR-G et RNR-Na (CLEFS DU CEA).	26
1.5	Concept de géométrie pour le combustible : a) Vue d'ensemble de la gaine, b) Vue en coupe et c) Description du concept de gaine "sandwich" (Zabiego <i>et al.</i> (01/08/2011)).	28
1.6	Composite à Matrice Céramique (CMC) : a) Echelle macroscopique (Herb <i>et al.</i> (2010)), b) Echelle mésoscopique (Bertrand <i>et al.</i> (1999)), c) Echelle microscopique et illustration d'une déviation de fissure (Naslain <i>et al.</i> (January, 2009)).	30
1.7	Comportement en traction des CMC en fonction de la force de liaison fibre/matrice. a) Liaison forte, b) Liaison faible, c) Liaison intermédiaire (Naslain (2004) et Naslain (2005)).	30
1.8	a) Tubes en Zircaloy équipant les réacteurs actuels (CLEFS DU CEA) b) Tubes en composites $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ envisagés pour les réacteurs de 4 ^{ème} génération (CLEFS DU CEA) c) Soudage laser d'un métal (Image internet).	30
1.9	Etudes de la réactivité a) du titane (Gottselig <i>et al.</i> (1990)) b) du tantale (Feng <i>et al.</i> (1997)) c) du zirconium et d) du chrome sur le carbure de silicium (Bhanumurthy et Schmid-Fetzer (2001)).	34
1.10	Etude des chemins de diffusion dans le cas du tungstène (Clichés MEB et Analyse EDS). a) Son <i>et al.</i> (2009) et b) Zhong <i>et al.</i> (2010).	35
1.11	Etudes de la réactivité a) du molybdène et b) du rhénium sur le carbure de silicium Roger <i>et al.</i> (2009).	35
1.12	Clichés MEB de l'élaboration d'un composite MoSi_2/SiC à partir de molybdène et de silicium. a) Frittage à 1100°C (10min) b) Frittage à 1200°C (10min) c) Frittage à 1400°C (10min) d) Frittage à 1600°C (10min) (Hu <i>et al.</i> (2008)).	39
1.13	Clichés MEB de l'élaboration de TiSi_2 par mécanosynthèse et traitements thermiques (Handtrack <i>et al.</i> (2006)).	39
1.14	Elaboration d'un composite MoSi_2/SiC par réaction de déplacement à partir de Mo_2C et Si (b). Comparaison avec le frittage direct de MoSi_2 (a). (Pan <i>et al.</i> (1998)).	41
1.15	Elaboration d'un composite TiSi_2/SiC par réaction de déplacement à partir de TiC et Si (b). Comparaison avec du frittage direct (a). (Li <i>et al.</i> (2000)).	41
1.16	Elaboration d'un composite NbSi_2/SiC (Park <i>et al.</i> (2006)) (a) poudres de base et (b) et matériau fritté d'un composite ZrSi_2/SiC (Bhanumurthy et Schmid-Fetzer (2001)) (c) par réaction de déplacement.	41

1.17	Assemblage par "direct bonding" de SiC avec un feillard de Ti_3SiC_2 . Présentation des caractéristiques mécaniques (Dong <i>et al.</i> (2011)).	42
1.18	(a) et (b) Clichés MEB d'une interface entre un substrat C/SiC et une brasure de type Cu-Ti (Xiong <i>et al.</i> (2006)) et (c) Analyse EDS d'un assemblage SiC à l'aide d'une brasure de type AgCu-Ti (Liu <i>et al.</i> (2009)).	46
1.19	Clichés MEB des interfaces SiC avec la brasure MBF-30 (Singh <i>et al.</i> (2008)).	46
1.20	Clichés MEB de la brasure de composition eutectique Si-22% _(wt) Ti. Application au brasage de composites SiC_f/SiC (Riccardi <i>et al.</i> (2002a)).	48
1.21	Clichés MEB de la brasure de composition eutectique Si-44% _(at) Cr. Application au brasage de composites SiC_f/SiC (Riccardi <i>et al.</i> (2002b)).	48
1.22	Clichés MEB de la brasure de composition eutectique $CoSi_2$. Application au brasage du carbure de silicium (Gasse (1992)).	48
1.23	Clichés MEB de la brasure de composition eutectique $PrSi_2-Si$. Application au brasage du carbure de silicium (Koltsov (2005)).	50
1.24	Clichés MEB de la brasure commerciale $BraSiC^{\text{®}}$. (a) et (b) Application au brasage de composites SiC_f/SiC et de carbure de silicium. (c) Cliché MET de l'interface brasure/substrat. (Moret <i>et al.</i> (1998))	50
1.25	Clichés MEB de joints élaborés à partir de joints oxydes. a) Lee <i>et al.</i> (1998) et b) Ferraris <i>et al.</i> (1998).	50
1.26	Cliché photographique d'un miroir de télescope Herschel brasé à l'aide de la brasure $BraSiC^{\text{®}}$. (Source internet, site EADS Astrium)	52
1.27	Présentation d'un assemblage réalisé par le procédé NITE (Katoh <i>et al.</i> (2007)).	52
1.28	Clichés MEB de matériaux en carbure de silicium obtenus par le procédé ARCJoinT (Margiotta <i>et al.</i> (2010)).	56
1.29	Procédé de siliciuration de poudres de (SiC+C) en vue de l'obtention de carbure de silicium dense (Rabin et Moore (1993)).	56
1.30	Carbure de silicium obtenu par le procédé RMI. Présentation des assemblages et des contraintes à rupture déterminées (flexion 4-points) (Lewinsohn <i>et al.</i> (2000)).	56
1.31	Clichés MEB de joints en SiC obtenus à partir de polymères pré-céramiques. a) Colombo <i>et al.</i> (2000), b) Yuan <i>et al.</i> (2009) et c) Henager Jr. <i>et al.</i> (2007).	56
1.32	Représentation schématique des profils de température fréquemment rencontrés en chauffage par micro-ondes et en chauffage conventionnel (Savary (2011)).	59
1.33	Schéma représentant les différents modes de chauffage (Savary (2011)).	59
1.34	Schéma de principe de l'expérience réalisée par Van der Eijk <i>et al.</i> (2008) (a) et présentation du joint (b). Présentation de l'assemblage d'alliages NiTi (Chiu <i>et al.</i> (2005)) (c). Clichés photographiques des assemblages obtenus par Aravindan et Krishnamurthy (1999) (d).	61
1.35	Clichés des expériences réalisées par Lippmann <i>et al.</i> (2004) (a) et (b). Clichés des expériences réalisées par Knorr <i>et al.</i> (2008) (c) et (d).	61
1.36	Evolution de la résistance en cisaillement en fonction de l'épaisseur du joint pour un joint SiC obtenu à partir d'un polymère pré-céramique (composition SR350) (Colombo <i>et al.</i> (2000)).	64
1.37	Schéma des éprouvettes dans le cas de sollicitations mécaniques en traction.	64
1.38	Schéma des éprouvettes dans le cas de sollicitations mécaniques en flexion 4-points bout à bout.	64
1.39	Schéma des éprouvettes dans le cas de sollicitations mécaniques en cisaillement.	65
1.40	Représentation des différents types de rupture dans un assemblage entre joint et substrat.	66

1.41	a) Mouillage parfait b) Mouillage partiel : système non mouillant ($\theta > 90^\circ$) et c) Mouillage partiel : système mouillant ($\theta < 90^\circ$).	68
1.42	Tensions de surface du système et définition de l'angle de mouillage.	68
1.43	Représentation schématique de l'effet de la rugosité sur l'angle de contact apparent dans le modèle de Shuttleworth et Bailey (1948).	68
1.44	Représentation schématique de l'effet de l'hétérogénéité de composition du substrat (McHale et Newton (2002)).	68
1.45	Mouillage réactif : a) mouillage dissolutif et b) formation d'une troisième phase tridimensionnelle P par réaction chimique entre le solide et le liquide.	71
1.46	Cinétique de mouillage d'un alliage Cu-Si sur le carbone vitreux obtenue par Landry et Eustathopoulos (1996).	71
1.47	Etalement contrôlé par la diffusion de l'élément réactif X du centre de la goutte vers la ligne triple (Mailliart <i>et al.</i> (2008)).	71
1.48	Configuration du liquide sur la surface solide, dans le cas d'un angle $\theta > 90^\circ$ (interface composite) et dans le cas $\theta < 90^\circ$ (interface intime) (Mailliart <i>et al.</i> (2008)).	72
1.49	Représentation schématique de la fissuration lors du refroidissement avec l'exemple de TiSi_2 sur du SiC.	75
1.50	Schéma de la géométrie aiguille dans le cas d'un réacteur RNR-G et données de fonctionnement.	77
2.1	Classement des matériaux en fonction de la nature de leurs liaisons chimiques.	83
2.2	Réactivité classique attendue dans un système ternaire de type M-Si-C (M=métal) (diagrams (2010)).	83
2.3	Microstructure des substrats et schéma des échantillons réalisés pour chacun d'eux.	90
2.4	Schéma de principe présentant les différentes parties du SPS.	91
2.5	(a) : Photographie de l'installation de frittage flash utilisée (CIRIMAT, Toulouse), (b) : Outillage nécessaire pour le frittage d'échantillons (exemple avec une poudre de ZrC).	91
2.6	Découpe des échantillons pour caractérisations microstructurales et morphologiques.	92
2.7	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des systèmes Ti + Si, Nb + Si et Mo + Si après frittage SPS à 1200°C	94
2.8	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés du système Mo + Si après frittage SPS et après traitements thermiques de 1h et 3h à 1300°C	94
2.9	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des systèmes Ti+Si, Ti+Si+C et Ti+Si+SiC après frittage SPS à 1200°C	97
2.10	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des systèmes Nb+Si, Nb+Si+C et Nb+Si+SiC après frittage SPS à 1200°C	97
2.11	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des systèmes Mo+Si, Mo+Si+C et Mo+Si+SiC après frittage SPS à 1200°C	97
2.12	Cartographies EDS dans le cas du système Mo+Si+C après frittage SPS à 1200°C	98
2.13	Cartographies EDS dans le cas du système Nb+Si+SiC après frittage SPS à 1200°C	98
2.14	Résumé des phases identifiées par analyse des rayons X (méthode RIR) dans chacun des cas étudiés.	99
2.15	Schéma explicatif du comportement du carbone lors du frittage dans les systèmes M+Si+C.	99
2.16	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés du système Si-Nb-Si fritté à 1200°C par SPS.	101
2.17	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de $\text{MoSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20$).	103
2.18	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de $\text{TiSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20$).	103
2.19	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de $\text{ZrSi}_2 + x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20$).	103

2.20	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de $\text{NbSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20$).	103
2.21	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de MoSi_2 et $\text{MoSi}_2+20\%_{(vol)}\text{SiC}$. Evolution morphologique avec les traitements thermiques (brut de frittage, 1h et 3h à 1600°C).	104
2.22	Diffractionogrammes des poudres commerciales NbSi_2 et ZrSi_2	106
2.23	Diffractionogrammes des poudres commerciales MoSi_2 et TiSi_2	106
2.24	Analyse EDS de l'interface joint/substrat dans le cas de NbSi_2	107
2.25	Analyse EDS de l'interface joint/substrat dans le cas de ZrSi_2	107
2.26	Sections isothermes des systèmes ternaires Nb-Si-C et Zr-Si-C à 1727°C (diagrams (2010)).	107
2.27	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés du système $\text{TiC}+\text{Si}$ après frittage par SPS et après des traitements thermiques de 1h et 3h à 1300°C	110
2.28	Analyse EDS des phases observées dans le cas du système $\text{TiC}+\text{Si}$	110
2.29	Section isotherme du système ternaire Ti-Si-C à 1227°C (diagrams (2010)).	113
2.30	Section isotherme du système ternaire Nb-Si-C à 1727°C (diagrams (2010)).	113
2.31	Clichés MEB de Ti_5Si_3 sur SiC après frittage SPS et après 1h et 3h à 1600°C	114
2.32	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de Ti_5Si_3 et $\text{Ti}_5\text{Si}_3+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ après frittage SPS et après frittage SPS suivi de 3h à 1600°C	117
2.33	Chemins de diffusions proposé pour Ti_5Si_3 et $\text{Ti}_5\text{Si}_3+20\%_{(vol)}\text{SiC}$	117
2.34	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de Nb_5Si_3 et $\text{Nb}_5\text{Si}_3+10\%_{(vol)}\text{SiC}$ après frittage SPS et après frittage SPS suivi de 1h et de 3h à 1600°C	119
2.35	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de $\text{Nb}_5\text{Si}_3+20\%_{(vol)}\text{SiC}$ et $\text{Nb}_5\text{Si}_3+30\%_{(vol)}\text{SiC}$ après frittage SPS et après frittage SPS suivi de 1h et de 3h à 1600°C	120
2.36	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de Nb_5Si_3 et $\text{Nb}_5\text{Si}_3+30\%_{(vol)}\text{SiC}$ après frittage SPS et après frittage SPS suivi de 3h à 1600°C et chemin de diffusion proposé pour ces systèmes.	120
2.37	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des systèmes $\text{Ti}_5\text{Si}_3+30\%_{(vol)}\text{SiC}$ et $\text{Nb}_5\text{Si}_3+30\%_{(vol)}\text{SiC}$. Mise en évidence de la présence de pores dégradant l'adhésion du joint sur SiC.	122
2.38	Evolution des densités relatives de TiSi_2 , ZrSi_2 et MoSi_2 en fonction du taux volumique de SiC incorporé - Matériaux élaborés par frittage flash.	125
2.39	a) Photographie du dilatomètre Netzsch DIL402C - b) Schéma de principe du porte-échantillon.	125
2.40	Evolution du déplacement du palpeur (dL) en fonction de la température pour TiSi_2 - Deux cycles thermiques réalisés à la suite.	126
2.41	Evolution des coefficients de dilatation thermique α pour chacun des matériaux en fonction du taux volumique de SiC incorporé - Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales.	126
2.42	Schéma de principe de la mesure de module de Young par Grindosonic.	129
2.43	Evolution des modules de Young de $\text{TiSi}_2+x\%_{(vol)}\text{SiC}$ ($x=0,10,20,30$) en fonction de la température.	129
2.44	Calage du modèle de Kovacic sur les données issues de SiC1, SiC2 et SiC dense à température ambiante. Les paramètres sont $E_0=400\text{GPa}$, $P_c=60\%$ et $f=1,7$. (Canel <i>et al.</i> (2005)).	131
2.45	Evolution du module de Young de SiC denses (SiC hexoloy SA, exp et manufacturer) et de SiC poreux (SiC80 et SiC30) et corrections du module de Young de SiC80 en tenant compte de la porosité par l'approximation de Voigt (Voigt SiC80) et le modèle auto-cohérent à 3 phases (SCS3 SiC80) (Lorrette <i>et al.</i> (2013)).	131

3.1	Schéma général du dispositif de chauffage par laser CO ₂ mis en place au LTME _x (CEA Saclay).	139
3.2	Schéma des deux configurations testées pour les substrats composites SiC _f /SiC.	139
3.3	Evolution du profil thermique en fonction de la puissance du faisceau laser pour les deux configurations d'échantillon. Configuration plaque seule : courbes noire et grise - Configuration deux plaques : courbes bleue et rouge.	141
3.4	Influence de la rugosité du composite sur l'évolution du profil thermique en fonction de la puissance du faisceau laser.	141
3.5	Influence du débit d'argon en sortie de buse dans l'enceinte sur l'évolution du profil thermique en fonction de la puissance du faisceau laser.	142
3.6	Cliché photographique de la brasure fondue en face arrière du substrat de SiC _f /SiC après chauffage par laser CO ₂ .	142
3.7	Evolution du profil thermique en fonction de la puissance du faisceau laser dans le cas d'une brasure BraSiC Z4 [®] déposée en arrière du substrat composite SiC _f /SiC.	143
3.8	Evaluation des profils thermiques en fonction de la puissance du faisceau laser dans le cas de la réalisation de deux cycles thermiques consécutifs sur le même substrat composite SiC _f /SiC.	143
3.9	Schéma général du dispositif micro-ondes monomode en cavité rectangulaire disponible au CRISMAT (Caen) (Savary (2011)).	146
3.10	Répartition des champs électromagnétiques dans la cavité, en mode TE ₁₀₂ (Grossin (2006)).	146
3.11	Evolution de la température en fonction de la puissance fournie par le générateur hyper fréquence micro-ondes. Evaluation de l'absorbance aux micro-ondes des compositions d'intérêt.	147
3.12	Clichés photographiques des échantillons réalisés dans le cadre de cette étude à partir de poudres compactées à froid (a à c) et réalisation d'un assemblage à partir de TiSi ₂ fritté par frittage flash (d).	147
3.13	a) Exemple d'isolation thermique pour le chauffage micro-ondes à haute température (Xu <i>et al.</i> (2003)). b) Configuration utilisée dans le cadre de cette étude.	149
3.14	Clichés photographiques du montage du four inductif haute fréquence adapté à des études de mouillage.	150
3.15	Profil thermique du suscepteur en carbone chauffé par induction haute fréquence à 1700°C. Evaluation de la reproductibilité du chauffage (Vermaut (2011)).	150
3.16	Schéma de principe d'un dispositif de pulvérisation cathodique (Billard et Perry (2003)).	152
3.17	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un dépôt de MoSi ₂ et d'un dépôt de TiSi ₂ .	152
3.18	Morphologie des dépôts physiques en phase vapeur en fonction de la température du substrat et la pression dans l'enceinte selon le modèle de Thornton (Montes De Oca-Valero (2002)).	155
3.19	Clichés MEB de la surface de nano-dépôts de Si(50nm)-TiC(50nm)-Si(50nm) ($e_{tot}=3\mu m$) sur un substrat de SiC CVD ($R_a=3,95\mu m$ et $R_q=5\mu m$).	155
3.20	Profil en profondeur obtenu par spectrométrie Auger sur le nano-dépôt de Si(50nm)-TiC(50nm) ($e_{tot}=3\mu m$). Zoom sur la zone 0-400nm.	155
3.21	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de dépôts Si(1 μm)-TiC(1 μm)-Si(1 μm). Influence du chauffage du substrat sur l'adhérence du dépôt.	156
3.22	Profil en profondeur obtenu par spectrométrie Auger sur le dépôt Si(1 μm)-TiC(1 μm)-Si(1 μm) chauffé à 400°C.	156
3.23	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de co-dépôts TiSi ₂ +20% _(vol) SiC et de nano-dépôts TiSi ₂ (60nm)-SiC(15nm) ($e_{tot}=1\mu m$).	157

3.24	Profil en profondeur obtenu par spectrométrie Auger sur le nano-dépôt de TiSi ₂ (60nm)-SiC(15nm).	157
3.25	Schéma de principe de la projection plasma. (Fauchais <i>et al.</i> (2001)).	160
3.26	Cliché photographique d'un feillard de TiSi ₂ réalisé par projection plasma.	160
3.27	Analyse granulométrique de la poudre de TiSi ₂ avant broyage et après broyage au broyeur planétaire.	160
3.28	Cliché photographique d'un échantillon après enduction de poudres.	162
4.1	Schéma du dispositif de mouillage haute température par chauffage inductif HF.	169
4.2	Schéma du dispositif de mouillage haute température par chauffage inductif HF : détails sur le porte-échantillon.	169
4.3	Exemple de fusion d'un morceau de TiAl de grande hauteur dans le four de mouillage par chauffage inductif HF (Vermaut (2011)).	171
4.4	Schéma représentant les angles de mouillage θ_d et θ_g , le rayon de base de la goutte r et sa hauteur h.	171
4.5	Angle de mouillage de TiSi ₂ sur le carbure de silicium - Atmosphère d'Ar - 1680°C.	173
4.6	Evolution du rayon de la goutte r et de sa hauteur h pour TiSi ₂ sur le carbure de silicium - Atmosphère d'Ar - 1680°C.	173
4.7	Etude de la reproductibilité des résultats pour TiSi ₂ . Evolution de l'angle de mouillage en fonction du temps.	175
4.8	Clichés des angles de mouillage obtenus pour TiSi ₂ +20% _(vol) SiC sur un substrat : (a) SiC CVD et (b) composite SiC _f /SiC.	175
4.9	Influence de la température sur l'évolution de l'angle de mouillage en fonction du temps pour TiSi ₂	177
4.10	Influence de la température sur l'évolution du rayon de la goutte en fonction du temps pour TiSi ₂	177
4.11	Présentation de l'évolution de ln(v) en fonction de 10000/T pour les régimes linéaire et quasi-linéaire pour TiSi ₂	178
4.12	Influence de la teneur en carbure de silicium sur l'angle de mouillage en fonction du temps pour TiSi ₂ +x% _(vol) SiC (x=0, 10, 20, 30).	178
4.13	Evolution de $\ln((\cos\theta_F - \cos\theta_t)/(\cos\theta_F - \cos\theta_0))$ en fonction du temps. Mise en évidence des cinétiques de mouillage pour TiSi ₂ +x% _(vol) SiC (x=0,10,20,30).	181
4.14	Evolution de la ligne triple en fonction du temps (Dezellus (2000)).	181
4.15	Visualisation de la ligne triple sur une goutte de TiSi ₂	181
4.16	Types de rupture du système goutte solidifiée / substrat observables après refroidissement. a) Rupture interfaciale - b) Rupture cohésive - c) Rupture mixte.	183
4.17	Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une goutte de TiSi ₂ +20% _(vol) SiC solidifiée sur SiC. Observation du mode de rupture.	183
4.18	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une goutte de TiSi ₂ après 1, 5, 7 et 10min à 1680°C.	183
4.19	Cartographie réalisée par spectrométrie X du système TiSi ₂ fondu sur SiC à 1680°C pendant 1min. Analyse quantitative sur le titane, le silicium et le carbone.	185
4.20	Profil en ligne (ligne rouge de la figure 4.19) sur le système TiSi ₂ fondu sur SiC à 1680°C pendant 1min.	185
4.21	Section isotherme du système Ti-Si-C à 1953K (1680°C) et 1atm [ThermoCalc].	187
4.22	Agrandissement du diagramme ternaire Ti-Si-C centré sur le liquide ternaire à 1953 K (1680°C) et 1atm [ThermoCalc].	187

4.23	Diagramme d'activité du carbone en fonction du rapport Si/(Si+Ti) à 1953K (1680°C) et 1atm [ThermoCalc].	189
4.24	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une goutte de TiSi ₂ +20% _(vol) SiC après 1, 5 et 10min à 1680°C.	189
4.25	Cartographie réalisée par spectrométrie X du système TiSi ₂ +20% _(vol) SiC fondu sur SiC à 1680°C pendant 1min. Analyse quantitative sur le titane, le silicium et le carbone.	190
4.26	Profil en ligne (ligne rouge de la figure 4.25) sur le système TiSi ₂ +20% _(vol) SiC fondu sur SiC à 1680°C pendant 1min.	190
4.27	Schéma de principe du scénario de formation de la couche interfaciale.	192
4.28	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une goutte de TiSi ₂ +30% _(vol) SiC. Zooms sur les zones A (riche en SiC) et B (appauvrie en SiC).	192
4.29	Composition du système dans le cas où le liquide est plus riche en silicium [ThermoCalc].	192
4.30	Schéma de principe d'un bilame infiniment long de largeur a soumis à un écart de température ΔT.	195
4.31	Calcul des contraintes élastiques dans un bilame SiC/joint en fonction du coefficient de dilatation thermique de la brasure TiSi ₂ +x% _(vol) SiC (x=0, 10, 20, 30) à 1500°C.	195
4.32	Observation de la fissuration dans une goutte de TiSi ₂ +10% _(vol) SiC (a) et dans une goutte de TiSi ₂ +30% _(vol) SiC (b).	195
4.33	Maillage réalisé pour l'assemblage SiC/joint/SiC.	197
4.34	Répartition des contraintes thermomécaniques à 1500°C dans l'assemblage pour le système TiSi ₂ +20% _(vol) SiC - 60μm (a) et 500μm (b) à 1500°C. Les valeurs positives sont des contraintes en tension et les valeurs négatives des contraintes en compression.	197
4.35	Estimation des contraintes thermomécaniques à 1500°C dans l'assemblage pour le système TiSi ₂ +x% _(vol) SiC (x=0, 10, 20, 30) en fonction de α et pour différentes épaisseurs de joint. 199	199
4.36	Estimation des contraintes thermomécaniques à 1500°C dans l'assemblage pour le système ZrSi ₂ +x% _(vol) SiC (x=0, 10, 20, 30) en fonction de α et pour différentes épaisseurs de joint. 199	199
4.37	Estimation des contraintes thermomécaniques à 1500°C dans l'assemblage pour le système MoSi ₂ +x% _(vol) SiC (x=0, 10, 20, 30) en fonction de α et pour différentes épaisseurs de joint. 199	199
4.38	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un assemblage SiC-TiSi ₂ -SiC avec un joint élaboré par projection thermique (2 feuilards de 160μm d'épaisseur) puis traitement thermique à 1680°C - 1 min - Four inductif HF.	202
4.39	Clichés en microscopie optique d'un assemblage SiC _f /SiC-TiSi ₂ -SiC _f /SiC avec un joint élaboré par projection thermique (1 feuilard de 160μm d'épaisseur) puis traitement thermique à 1680°C - 1 min - Four inductif HF.	202
4.40	Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de revêtements SiC-TiSi ₂ élaboré par enduction de poudres puis traitement thermique à 1680°C - 1 min - Four inductif HF (épaisseurs de 70μm, 45μm et 20μm).	202
4.41	Clichés en microscopie optique d'assemblages SiC-TiSi ₂ -SiC (en haut) et SiC-TiSi ₂ +20% _(vol) SiC-SiC (en bas) avec un joint élaboré par pulvérisation cathodique (15μm de dépôt sur chaque face) puis traitement thermique à 1680°C - 1 min - Four inductif HF. 203	203
4.42	En haut : clichés en microscopie optique d'assemblages SiC-TiSi ₂ -SiC avec un joint élaboré par pulvérisation cathodique (30μm de dépôt sur chaque face) puis traitement thermique à 1680°C - 1 min - Four inductif HF. En bas : détails pour les assemblages SiC-TiSi ₂ -SiC et SiC-TiSi ₂ +20% _(vol) SiC-SiC.	203
4.43	Mise en évidence de l'influence de l'épaisseur sur la réactivité chimique du joint sur le substrat SiC (épaisseurs de 5μm, 20μm, 60μm et 120μm).	203
4.44	Schéma de principe de l'essai mécanique de flexion 4-points - dimensions caractéristiques. 205	205

4.45	Simulation des concentrations de contraintes à l'aide du logiciel Abaqus pour la géométrie d'éprouvettes d'essai de flexion 4-points.	206
4.46	Estimation des contraintes σ_{xy} et σ_{yy} au point de singularité entre petit et grand substrat de SiC.	206
4.47	Machine d'essai et dispositif expérimental utilisé pour les essais de flexion 4-points (Instron 4505).	208
4.48	Dimensionnement du montage et photographie du porte-échantillon en aluminium réalisé pour les essais préliminaires sur éprouvettes collées à température ambiante.	208
4.49	Dessin technique CAO (a) et photographies après essais à chaud (b et c) du porte-échantillon en carbone graphite réalisé pour les assemblages par brasage à haute température. Photographies (d et e) du porte-échantillon disposé dans le four inductif haute-fréquence pour brasage.	209
4.50	Courbes expérimentales force-déplacement obtenues lors des essais de flexion 4-points sur un substrat de SiC seul (courbe en traits pleins) et sur éprouvettes collées (M3 en pointillés et Loctite en tirets).	210
4.51	Clichés post-mortem par microscopie optique des éprouvettes collées à la colle structurale : M3 et Loctite.	210
4.52	Présentation de l'ensemble des courbes expérimentales force-déplacement obtenues lors des essais de flexion 4-points. Courbe noire : Barreau de SiC seul, Courbes pointillés noirs et tirets noirs : Essais préliminaires de collage avec des colles structurales. Courbes de couleurs : Assemblages par brasage.	212
4.53	Courbes expérimentales force-déplacement et suivi de l'endommagement par émission acoustique lors de l'essai de flexion 4-points pour les éprouvettes de la famille de courbe n°1.	213
4.54	Clichés post-mortem par microscopie optique de l'éprouvette n°8 de la famille de courbe n°1.	213
4.55	Courbes expérimentales force-déplacement et suivi de l'endommagement par émission acoustique lors de l'essai de flexion 4-points pour l'éprouvette de la famille de courbe n°2.	215
4.56	Clichés post-mortem par microscopie optique de l'éprouvette n°9 de la famille de courbe n°2.	215
4.57	Courbes expérimentales force-déplacement et suivi de l'endommagement par émission acoustique lors de l'essai de flexion 4-points pour les éprouvettes de la famille de courbe n°3.	216
4.58	Clichés post-mortem par microscopie optique des éprouvettes n°10, n°11 et n°12 de la famille de courbe n°3.	216
4.59	Clichés tomographiques de l'éprouvette n°11 (famille de courbe n°3). Vue générale (a), vue transverse sur la largeur (b), vue transverse sur la longueur (c), vue de dessus du joint seul (d).	217

Liste des tableaux

1.1	Propriétés des six céramiques potentielles comme matrice de confinement du combustible (Pierson).	28
1.2	Récapitulatif des données relevées dans la bibliographie dans le cas du soudage-diffusion réactif entre un métal et le carbure de silicium.	36
1.3	Récapitulatif des propriétés relevées dans la bibliographie dans le cas de la synthèse à partir d'éléments simples, dans le cas de réactions de déplacement et dans le cas d'assemblages par "direct bonding".	43
1.4	Récapitulatif des propriétés relevées dans la bibliographie dans le cas des assemblages en phase liquide.	53
1.5	Valeurs de la profondeur de pénétration d'un champ électrique alternatif de fréquence 2,45GHz à température ambiante pur différents matériaux (Savary (2011)).	59
2.1	Propriétés thermomécaniques de quelques matériaux réfractaires (Pierson).	84
2.2	Données fournisseurs concernant la granulométrie et les impuretés des poudres utilisées.	90
2.3	Analyse DRX des systèmes M + Si (M = titane, niobium, molybdène). Evaluation des % massique par la méthode semi-quantitative du rapport d'intensité de référence RIR.	94
2.4	Analyse DRX des poudres commerciales de type MSi ₂ (M = niobium, zirconium, molybdène et titane). Evaluation des % massique par la méthode semi-quantitative du rapport d'intensité de référence RIR.	105
2.5	Analyse DRX du système TiC+Si. Evaluation des % massique par la méthode semi-quantitative du rapport d'intensité de référence RIR.	109
2.6	Tableau récapitulatif des valeurs de k_p obtenues pour chacune des compositions de Ti ₅ Si ₃ + x%(vol)SiC (x=0, 10, 20, 30) et de Nb ₅ Si ₃ + x%(vol)SiC (x=0, 10, 20, 30).	119
2.7	Récapitulatifs des valeurs de module de Young E théoriques et expérimentales obtenues pour TiSi ₂ +x%(vol)SiC (x=0,10,20,30).	128
3.1	Paramètres de dépôt des joints d'assemblage par pulvérisation cathodique à 400°C (Plassys MP700) et à 25°C (Leybold L560).	152
3.2	Influence de l'évolution des paramètres de dépôt de TiSi ₂ par pulvérisation cathodique à 25°C (Leybold L560) sur l'épaisseur des dépôts.	158
3.3	Paramètres opératoires pour le broyage de TiSi ₂ (Le Ber (2011)).	162
4.1	Paramètres expérimentaux déterminés pour le four de mouillage par chauffage inductif HF (Vermaut (2011)).	169
4.2	Influence de la rugosité sur l'angle final de mouillage θ_F	175
4.3	Influence de la composition en SiC sur l'angle final de mouillage θ_F pour TiSi ₂	181

Liste des tableaux

4.4	Résumé des observations microscopiques et des analyses EDS sur le système TiSi_2 .	182
4.5	Récapitulatif des caractéristiques des éprouvettes testées par flexion 4-points.	212
4.6	Estimation de l'énergie de rupture G_i^c des éprouvettes testées par flexion 4-points.	219

Thèse préparée au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux
UMR 5801 - Domaine Universitaire - 3 allée de la Boétie - 33600 Pessac

Résumé. Les composites à matrice céramique (CMC) SiC_f/SiC sont des matériaux envisagés pour le gainage du combustible dans les futurs réacteurs à neutrons rapides. Une des problématiques de mise en œuvre concerne leur assemblage et notamment la fermeture de ces objets. A l'heure actuelle, aucune composition de joint d'assemblage suffisamment réfractaire n'est mentionnée dans la littérature. Les objectifs de cette étude sont : (1) la recherche d'un matériau d'assemblage et du procédé associé répondant aux contraintes de mise en œuvre et de fonctionnement, (2) la validation d'un procédé "nucléarisable" de chauffage localisé et rapide afin de ne pas dégrader le composite lors de l'assemblage et (3) la définition de tests mécaniques pour caractériser ces assemblages.

Après une étude bibliographique approfondie des systèmes d'assemblage potentiels et la sélection d'une composition à travers des travaux expérimentaux exploratoires par frittage flash, la solution proposée est de réaliser un brasage à partir d'une composition mixte de disiliciure métallique (MSi_2) et de carbure de silicium (SiC). Le choix du brasage a nécessité une étude de mouillabilité et de cinétique d'étalement de la brasure en prenant en compte les aspects réactifs de celle-ci sur le carbure de silicium. Différents procédés de chauffage localisé de la brasure tels que le laser CO_2 , les micro-ondes ou le chauffage inductif haute fréquence ont été testés. La faisabilité de différents procédés d'élaboration du joint a été montrée, notamment par dépôt physique en phase vapeur (PVD), par projection plasma et par enduction de suspensions de poudres. Un essai de flexion 4-points a également été défini afin d'évaluer la résistance mécanique des assemblages.

Mots clefs. CMC, SiC , siliciures métalliques, propriétés thermomécaniques, brasage, mouillage, réactivité chimique, chauffage localisé, PVD, projection plasma, flexion 4-points.

Abstract. The present work is part of the Fourth Generation Fast Reactors program. One of the key issues is the joining of the SiC_f/SiC ceramic matrix composites (CMC) to seal the combustible cladding. At the present time, no chemical composition as a joint is refractive enough to face the expected operating temperatures. The aims of this study are the following : (1) the identification of a joining composition and its associated elaboration process answering the specifications, (2) the validation of a local and fast heating process and (3) the definition of mechanical tests to characterise these joinings.

We describe the methodology and the results for joining SiC and SiC_f/SiC substrates at solid and liquid state using metallic silicides. Joint integrity and joint strength can be improved by adding small SiC particles to the silicides powders. Chemical reactivity, wettability tests and thermo-mechanical properties analysis have been carried out on the joints. Cross sections of the assembly were prepared to study the joint/substrate chemical bonding, the cracking and the crack deflection in the vicinity of the interface. Also, one of the challenge consists in using a local heating at a high temperature (around 1800°C) for a short time to avoid the degradation of the composite structure. The assemblies have been then performed in an inductive furnace but in order to prepare the joining technology, trials of local heating have also been investigated with a CO_2 laser beam and a microwave generator. Finally, descriptions of the 4-points bending mechanical test used and the associated results are presented.

Keywords. CMC, SiC , metallic silicides, thermomechanical properties, brazing, wetting, chemical reactivity, local heating, PVD, plasma spray, 4-points bending test.