

N° d'ordre : 16-2004

PROJET DE SOUTENANCE DE

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science - Technologie - Santé

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Chimie, Chimie Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

par

Robert KLEIN

**Propriétés de composites céramiques
particulaires électroconducteurs,
élaborés par compression isostatique à chaud**

Soutenu le 23 septembre 2004

Président

M. J-C. LABBE SPCTS – UMR CNRS 6638 – Université de Limoges

Rapporteurs

M. G. FANTOZZI GEMPPM – INSA Villeurbanne

M. L. MAZEROLLES CECM – CNRS – UPR A 28010 Vitry Sur Seine

Examineurs

M. T. CHARTIER SPCTS – UMR CNRS 6638 – ENSCI Limoges

M. J. DESMAISON SPCTS – UMR CNRS 6638 – ENSIL Limoges

Mme. M. DESMAISON SPCTS – UMR CNRS 6638 – Université de Limoges

M. D. TETARD SPCTS – UMR CNRS 6638 – Université de Limoges

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (CNRS, UMR 6638, Université de Limoges).

Je tiens, tout d'abord, à remercier vivement Madame M. DESMAISON-BRUT, Maître de Conférences, pour avoir su diriger ce travail avec intérêt et efficacité. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour sa gentillesse, sa disponibilité et son soutien constant.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur J. DESMAISON pour avoir assuré une codirection efficace et constructive.

Que Messieurs G. FANTOZZI, Professeur à GEMPPM-INSA de Villeurbanne et L. MAZEROLLES, Chargé de Recherches, HDR au CECM-CNRS-UPR A 28010 à Vitry-sur-Seine, soient remerciés d'avoir accepté de juger ce travail et l'avoir amélioré par leurs critiques pertinentes.

Je tiens aussi à remercier Messieurs T. CHARTIER, Directeur de Recherches, SPCTS-UMR CNRS 6638-ENSCI de Limoges, J-C. LABBE Professeur au SPCTS-UMR CNRS 6638 à Limoges pour leur participation au jury de thèse, leur aide et leurs conseils avisés. Je tiens tout particulièrement à adresser ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J-C. LABBE pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements vont à

Monsieur D. TETARD, Ingénieur de Recherche SPCTS-UMR CNRS 6638 de Limoges, pour son aide permanente lors des nombreux essais de frittage isostatique à chaud,

également à Messieurs A. FELDHOFF et L. MAZEROLLES pour les analyses MET aussi que Madame M-F. TRICHET pour les analyses MEB effectuées au CECM-CNRS-UPR A 28010 à Vitry-sur-Seine.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à

Monsieur le Professeur J.L. BESSON, Monsieur M. HUGER, Monsieur E. LABORDE, Monsieur P. CARLES, Monsieur J.P. LAVAL pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances scientifiques et de leur aide,

également à Monsieur le Professeur K.G. NICKEL de l'Université de Tübingen (Allemagne) pour avoir initié ce projet européen et m'avoir recommandé pour effectuer cette thèse.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements Messieurs J. ROUFFIGNAC du service reprographie, N. LORY de l'atelier et Mesdames B. TALABOT, N. TCHEFRANOFF et V. BARUCHE, du secrétariat et G. PEYRAT de l'Ecole Doctorale pour leur aide pendant mes trois années de thèse et S. MENECHIER pour ses conseils avisés au cours de la rédaction.

Je salue amicalement tous ceux que j'ai côtoyé durant ces années qui m'ont apporté leur sympathie et ont su créer une ambiance chaleureuse au laboratoire ou dans le cadre du projet européen : Davide, Valentina, Dile, Giovanna, Javier, Asif, Sandrine, Thibaut, Pascal, Christelle, Alain, Hervé, Seb, Ricardo, Carmen, Elise, Stéphane, Julie, Christophe, Carine, Jérôme, Cédric, Tania, Amin, Manu, Claire, Brigitte, Aurélien, Nuno, Cyril, Ramuntxo, ...

Une pensée à mes parents Sylvia et Folkmar et à ma sœur Lulu qui m'ont soutenu tout le temps.

Enfin, je remercie la Communauté Européenne car ce travail a été financé dans le cadre du réseau européen

« Corrosion of ceramic matrix composites » #HPRN-CT-2000-00044.

Table des Matières

Introduction	1
Chapitre 1 Bibliographie	
1. <i>Le nitrure de silicium Si_3N_4</i>	3
1.1 Structure	3
1.2 Méthodes d'élaboration des poudres de nitrure de silicium	4
1.3 Densification du nitrure de silicium	4
1.4 Propriétés mécaniques des céramiques à base de nitrure de silicium	6
1.4.1 La résistance à la rupture	6
1.4.2 La ténacité	7
1.4.3 La dureté	7
1.4.4 Quelques propriétés du nitrure Si_3N_4	8
1.5 Résistance à l'oxydation des céramiques à base de nitrure de silicium	8
2. <i>Le nitrure de titane TiN</i>	9
2.1 Structure et propriétés	10
2.2 Méthodes d'élaboration de poudre de nitrure de titane	10
2.3 Densification des poudres de nitrure de titane	10
2.4 Propriétés mécaniques des céramiques TiN	11
2.5 Quelques propriétés du nitrure TiN	11
2.6 Résistance à l'oxydation des céramiques TiN	11
3. <i>Le diborure de titane TiB_2</i>	12
3.1 Structure	12
3.2 Méthodes d'élaboration de poudres de TiB_2	13
3.3 Densification de TiB_2	13
3.4 Propriétés mécaniques de TiB_2	14
3.5 Résistance à l'oxydation des céramiques TiB_2	14
4. <i>Le diborure de hafnium HfB_2</i>	15
4.1 Structure	15
4.2 Méthodes d'élaboration de la poudre	15
4.3 Densification du diborure de hafnium	15
4.4 Propriétés de HfB_2	16
4.5 Résistance à l'oxydation des céramiques HfB_2	16
5. <i>Composites céramiques à base de Si_3N_4</i>	17
5.1 Propriétés mécaniques des composites céramiques	18
6. <i>Le composite Si_3N_4-TiN</i>	19
6.1 Frittage du composite Si_3N_4-TiN	19
6.2 Propriétés mécaniques du composite Si_3N_4-TiN	20
7. <i>Le composite $Si_3N_4-TiB_2$</i>	22
7.1 Densification des poudres	22
7.2 Propriétés mécaniques du composite $Si_3N_4-TiB_2$	24

8.	<i>Le composite Si₃N₄-HfB₂</i>	25
8.1	Quelques propriétés des céramiques composites	25
	Références bibliographiques	26

Chapitre 2 Elaboration des matériaux

1.	<i>Analyse des Poudres</i>	36
1.1	Propriétés des poudres	36
1.2	Analyse par diffraction des rayons X : densité et paramètres de maille	38
1.3	Elaboration des céramiques monolithiques	40
1.4	Elaboration des céramiques composites	41
1.5	Microstructure	44
	Références bibliographiques	49

Chapitre 3 Propriétés mécaniques et élastiques des matériaux élaborés

1.	<i>La dureté</i>	50
2.	<i>La ténacité</i>	54
3.	<i>La résistance à la rupture</i>	56
4.	<i>Modules d'élasticité</i>	61
	Références bibliographiques	63

Chapitre 4 Assemblages céramique / métal

	Introduction	65
1.	<i>Technique Expérimentale</i>	66
2.	<i>Système céramique composite/Ag, Cu et alliage Ag-28%Cu</i>	67
2.1	Etude bibliographique	67
2.2	Résultats	68
3.	<i>Systèmes céramique / brasure Argent – Cuivre – Titane</i>	73
3.1	Etude bibliographique	73
4.	<i>Résultats</i>	74
4.1	Interaction céramiques monolithiques/ métal (Ag-Cu-Ti)	74
	-Système TiN/Ag-Cu-Ti	75
	-Système TiB ₂ /Ag-Cu-Ti	77
	-Système HfB ₂ /Ag-Cu-Ti	79
	-Système Si ₃ N ₄ /Ag-Cu-Ti	81
4.2	Interaction céramiques composites / brasure argent – cuivre – titane	83
	-Système Si ₃ N ₄ -TiN/ Ag-Cu-Ti	85
	-Système Si ₃ N ₄ -TiB ₂ /Ag-Cu-Ti	87
	-Système Si ₃ N ₄ -HfB ₂ /Ag-Cu-Ti	88
4.3	Essai d'assemblage	89
	Références bibliographiques	92

Chapitre 5 Résistance à l'oxydation

Introduction	94
1. <i>Résistance à l'oxydation du composite Si_3N_4-TiN</i>	95
1.1 La littérature	95
1.2 Résultats	96
1.3 Discussion	102
2. <i>Résistance à l'oxydation du composite $Si_3N_4-TiB_2$</i>	103
2.1 La littérature	103
2.2 Résultats	105
2.3 Discussion	111
2.4. Modification du comportement à l'oxydation par un revêtement d'alumine	112
3. <i>Résistance à l'oxydation du composite $Si_3N_4-HfB_2$</i>	113
3.1 La littérature	113
3.2 Résultats et discussion	114
Références bibliographiques	121
Conclusion générale	124
Annexes	

Introduction

Ce travail, entrepris dans le cadre d'un contrat européen " Corrosion of Ceramic Matrix Composites – Mechanisms, Kinetics, Life Time Prediction and the Development of an Intelligent Material - HPRN-CT-2000-00044 ", concerne l'élaboration par compression isostatique à chaud (CIC ou HIP) de céramiques composites électroconductrices à matrice de nitrure de silicium.

Les céramiques monolithiques de type nitrure de silicium Si_3N_4 présentent une résistance mécanique élevée, une bonne tenue à l'usure et une grande résistance à la corrosion et à l'oxydation. C'est pourquoi, ce sont d'excellents candidats pour des applications structurales à haute température. En revanche, leur très grande résistance électrique n'autorise l'usinage par électroérosion (EDM) qu'en ajoutant une deuxième phase électroconductrice. Cette méthode permet la production industrielle à moindre coût de pièces de formes complexes. La non réactivité des poudres de base et des ajouts pendant le frittage est essentielle pour l'obtention d'un matériau homogène.

Différentes nuances de composites à matrice céramique en nitrure de silicium Si_3N_4 contenant du nitrure de titane (TiN), du diborure de titane (TiB_2) ou de hafnium (HfB_2) ont été élaborées par compression isostatique à chaud.

La seconde phase doit être bien dispersée et en quantité suffisante de façon à obtenir des matériaux électroérodables.

Le but de l'étude consiste à analyser les propriétés des composites céramiques Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 - TiB_2 et Si_3N_4 - HfB_2 dans l'espoir de conserver ou même d'améliorer les caractéristiques du matériau monolithique Si_3N_4 .

Dans le **premier chapitre**, une recherche dans la littérature a permis de prendre connaissance des travaux antérieurs dans le domaine des céramiques, en particulier des composites à matrice Si_3N_4 ainsi que des caractéristiques essentielles des matériaux monolithiques denses.

Le **second chapitre** de ce travail est consacré à l'élaboration, par compression isostatique à chaud, de trois céramiques composites et deux céramiques monolithiques

(Si_3N_4 , HfB_2) comme matériaux de références. Leurs propriétés mécaniques et élastiques seront étudiées et comparées.

Le **troisième chapitre** concerne l'étude du contact céramique-métal liquide que l'on peut considérer comme une étude de corrosion. Par ailleurs, les informations ainsi obtenues sont nécessaires à la réalisation d'assemblages céramique-métal qui est souvent inévitable dans les applications structurales.

Des systèmes réactifs ou non-réactifs peuvent être obtenus. Le système réactif permet la fabrication de matériaux multicouches aux propriétés améliorées qui réunissent celles des céramiques et celles des métaux. Un système non-réactif peut être utilisé comme creuset pour métaux ou alliages fondus.

Enfin dans le **dernier chapitre**, la résistance à l'oxydation des trois céramiques composites à matrice de nitrure Si_3N_4 sera analysée.

Chapitre 1

Bibliographie

1. Le nitrure de silicium Si_3N_4

Les excellentes propriétés du nitrure de silicium Si_3N_4 , ainsi que son potentiel d'utilisation, n'ont été découverts que dans les années 60. La substitution du métal par un matériau céramique pour des applications à haute température a pris un regain d'intérêt grâce notamment aux céramiques à base de nitrure Si_3N_4 et à leur bon comportement lors de sollicitation thermomécaniques (résistances à l'ambiante et en température élevées). Par comparaison aux oxydes tels que l'alumine ou la zircone, les céramiques à fortes liaisons covalentes à base de silicium s'oxydent mais la formation d'une couche protectrice de silice permet d'envisager une utilisation sous atmosphère oxydante jusqu'à des températures élevées de l'ordre de 1250-1300°C .

De plus, leur haut point de fusion, leur faible densité et leur grande dureté rendent ces matériaux dignes d'intérêt.

Les techniques d'élaboration des céramiques à base de nitrure de silicium ont progressé durant les vingt dernières années. La mise au point de céramiques denses fût difficile, particulièrement la détermination des paramètres de frittage et le choix des ajouts. Les nouvelles techniques de frittage sous charge, puis de compression isostatique à chaud, ainsi que la diminution de la taille de grains des poudres commerciales ont été des paramètres importants pour l'essor de leur utilisation.

1.1 Structure

Il existe deux phases de nitrure de silicium. Une phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (groupe d'espace P31c) et une phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (groupe d'espace P6₃). Les deux phases cristallisent avec la même structure de type phénacite (Be_2SiO_4) [1]. Comme plusieurs silicates, le motif de base est un tétraèdre formé de quatre atomes d'azote et d'un atome de silicium au centre (SiN_4). Trois tétraèdres partagent un atome d'azote formant des chaînes le long de l'axe c. La différence entre la phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ et la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ se situe dans la disposition des tétraèdres le long de l'axe c (Figure 1).

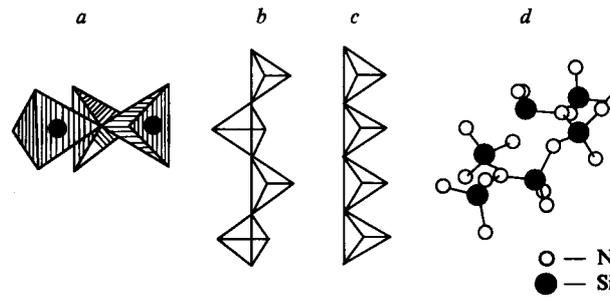


Figure 1: Structure du nitrure de silicium. (a) trois tétraèdres SiN_4 ; (b) chaîne le long de l'axe c de tétraèdres de forme $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; (c) forme $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; (d) cellule élémentaire $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [2].

Cette disposition des tétraèdres change la cellule élémentaire passant de $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ (pour la phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) à Si_6N_8 (pour la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) et, par conséquent, le groupe d'espace. Quelques valeurs des paramètres de maille sont reportées dans le tableau 1.

Phase Si_3N_4	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)			Distance Si-N (nm)	Nombre de motifs dans la cellule unité	Densité théorique (DRX)
		a	c	c/a			
α	P31c	0,78183	0,55914	0,715	0,1715-0,1759	4	3,148
β	P6 ₃	0,7595	0,29023	0,382	0,1704-0,1767	2	3,211

Tableau 1: Paramètres de maille [2].

1.2 Méthodes d'élaboration des poudres de nitrure de silicium

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration de la poudre de nitrure de silicium. Aujourd'hui, les quatre plus usitées sont la synthèse directe à partir des éléments Si et N₂ (nitruration), la synthèse en phase vapeur (CVD) à partir de SiCl_4 et NH_3 qui réagissent pour donner Si_3N_4 et HCl, la réduction carbothermique de SiO_2 avec carbone et azote conduisant à la formation de Si_3N_4 et CO et la précipitation du diimide où SiCl_4 liquide est transformé en diimide de silicium en présence de NH_3 , avant d'être calciné [3].

1.3 Densification du nitrure de silicium

Si l'on veut obtenir une céramique dense à partir de poudres, le frittage en phase liquide est préférable [4]. Les liaisons covalentes Si-N sont responsables de la température de fusion élevée et d'une autodiffusion lente pendant le frittage. Pour une

consolidation sans ajout, une température de $0,85 T_f$ (T_f température de fusion) est nécessaire [1]. Le point de fusion de Si_3N_4 n'est pas connu avec précision à cause d'un début de décomposition aux environs de 1700°C [5]. Sous une pression d'azote de 50 MPa, Si_3N_4 reste stable jusqu'à 2200°C [1]. Un faible changement d'atmosphère pendant le frittage fait évoluer la température de décomposition [5].

Le frittage naturel de Si_3N_4 pur conduit à une importante porosité résiduelle à cause du caractère covalent des liaisons Si-N. Sur le plan économique, la méthode est intéressante mais une haute température et une grande quantité d'ajouts ($>7\%$ en poids) sont nécessaires [3, 6, 7]. Les ajouts (Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , $\text{CeO}_2\dots$) forment une phase liquide avec la silice SiO_2 et l'oxynitride $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ toujours présents en surface des grains de Si_3N_4 [8, 9].

La contribution de la pression pendant le frittage conduit à une bonne densification en utilisant simultanément, dans la majorité des cas, les ajouts d'oxydes d'yttrium Y_2O_3 et d'aluminium Al_2O_3 . Ces ajouts forment une phase liquide aux environs de 1900°C (Figure 2) [10].

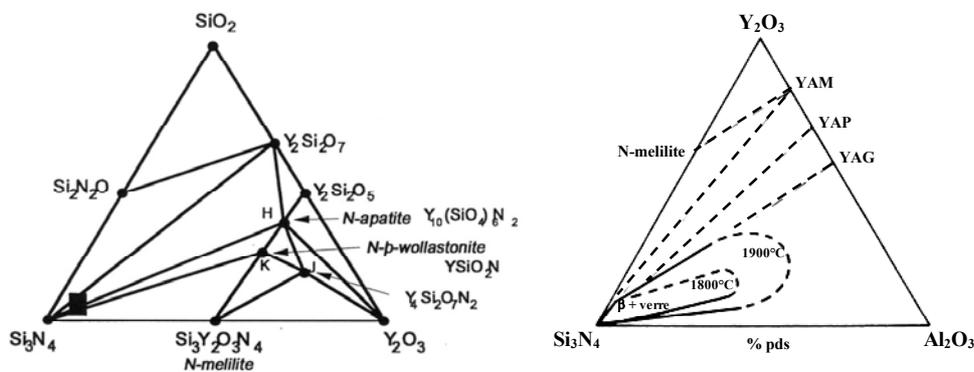


Figure 2 : Diagrammes de phases du système Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 [11] et Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3 [10].

La méthode la plus fréquente est celle du passage uniaxial à chaud (HPSN) sous atmosphère d'azote. Cette technique permet de fritter des formes simples comme des disques ou des cylindres. Les voies d'usinage classiques sont très coûteuses et difficiles avec des disques ou des scies diamantées.

La compression isostatique à chaud (CIC ou HIP) est une technique qui permet l'élaboration de formes complexes à partir de moules. Par ailleurs, la quantité d'ajouts peut être réduite grâce à la forte pression appliquée (100 à 300 MPa). Plusieurs études de

densification du nitrure de silicium existent [12-17]. La mise en forme avec enrobage d'un précompact nécessite une étude préalable des retraits si les formes sont complexes. Le frittage réactionnel (RBSN) et le frittage naturel sous azote, utilisés comme préfrittage, permettent de consolider des formes complexes et d'effectuer une post-densification sans enrobage (Post-HIP) [18]. L'argon, hélium ou azote sont utilisés comme vecteur de pression [19].

Concernant la microstructure et par conséquent les propriétés mécaniques [19, 20] la nature de la poudre de départ (taille des grains et nature des impuretés) et la quantité d'ajouts sont des paramètres importants de même que la pression appliquée. La transformation de phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [1, 5, 18, 20] est favorisée par une augmentation de la quantité de phase liquide et une température d'au moins 1750°C. Après 4 heures, à une température de 1750°C, la transformation est complète et la présence d'aiguilles de phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ est dominante dans la microstructure avec 6% en poids d'oxyde Y_2O_3 et 3% en poids d'alumine Al_2O_3 [21].

En container, sous vide, une température de frittage de 1750°C est suffisamment élevée pour densifier Si_3N_4 à 100% sous une pression de 200 MPa [5, 19]. Hoffmann et al. ont fritté Si_3N_4 en présence de Y_2O_3 (de 2 à 7% en poids) par HIP. Un minimum de 2% en poids semble une quantité suffisante pour obtenir une densité de 98,5%. Themelin et al. ont consolidé une céramique frittée naturellement (Post-HIP) et ont, par ailleurs, obtenu un matériau dense en utilisant une poudre fine de Si_3N_4 de taille de grain submicronique (0,2-0,3 μm) et en réduisant la quantité d'ajouts à 0,75% en poids (mélange Y_2O_3 et Al_2O_3) [15].

1.4 Propriétés mécaniques des céramiques à base de nitrure de silicium

1.4.1 La résistance à la rupture

Une quantité d'ajouts Y_2O_3 d'environ 4% en poids induit une augmentation de la résistance à la rupture grâce à la croissance d'aiguilles de phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, formation favorisée par la phase liquide (ajouts), dans un phénomène de dissolution-reprécipitation [19]. En conséquence, la transformation complète de la phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ en $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ est

importante mais trop de phase liquide favorise une croissance générale des grains [19] et induit une diminution des propriétés.

Un temps de frittage le plus court possible est essentiel pour éviter la croissance des grains et augmenter la résistance à la rupture [19]. Quelques valeurs des propriétés mécaniques sont rapportées Tableau 2. L'oxydation sous air a une influence négligeable sur la valeur du module de rupture jusqu'à 900°C. L'oxydation entre 1100 et 1200°C, qui permet la formation de SiO₂, peut transitoirement améliorer l'état de surface. La résistance à la rupture chute au-delà de 1200°C, en relation avec la diminution de viscosité de la phase intergranulaire [5].

Une densification élevée est importante pour une bonne résistance [20]. Les céramiques à base de nitrure Si₃N₄ qui sont frittées naturellement, présentent souvent une plus faible résistance à la rupture liée à la présence de pores par comparaison aux céramiques frittées par les techniques HP ou HIP [20].

1.4.2 La ténacité

La transformation en phase β-Si₃N₄ à grains aciculaires améliore la ténacité jusqu'à 50% par comparaison à la valeur d'un matériau à grains plus ou moins sphériques [20, 22]. L'influence de la température est négligeable jusqu'à environ 1200°C. Au-delà, une amélioration est provisoirement observée grâce à la phase intergranulaire qui devient visqueuse et réduit la tension. Une céramique Si₃N₄ frittée sous charge (dr :100%), sans ajout, ne montre aucune amélioration de la ténacité lorsque la température croît [23]. Comme la résistance à la rupture, la ténacité diminue quand la porosité augmente [7, 24].

1.4.3 La dureté

Les paramètres microstructuraux, comme la taille de grain, la porosité, la quantité et la nature de la phase aux joints de grains et la transformation α-Si₃N₄ - β-Si₃N₄ font évoluer la valeur de la dureté. La phase α-Si₃N₄ est plus dure que la phase β-Si₃N₄ [5].

1.4.4 Quelques propriétés du nitrure Si₃N₄

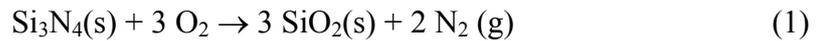
Propriétés	Valeurs extrapolées	SSN *	HPSN	HIPSN
Masse volumique	3,18 g/cm ³ β-Si ₃ N ₄ (DRX)	~100% [25, 26]	~100% [25, 27]	~100% [8, 25, 28]
σ _R (MPa) température ambiante	375,4 [24] 413,8 [24]	770 [7] 650 [7] 950 [20] 740 [29] 650-700 [25]	1300 [20] 1000 [30] 700 [29] 450-720 [25] 722-1137 [31]	680 [19] 800 [18] 650-850 [14] 1000 [5] 600 [25] 600-900 [18]
σ _R (MPa) température élevée	-	550 ^(1000°C) [29] 350 ^(1200°C) [29] 330; 150 ^(1250°C) [7, 29]	650-1000 ^(1000°C) [29-31] 640-800 ^(1200°C) [29-31] 500-771 ^(1400°C) [29-31]	1000 ^(900°C) [5] 800 ^(1000°C) [5] 600 ^(1200°C) [5] 592 ^(1350°C) [32] 200-542 ^(1400°C) [5, 14, 18]
K _{ic} (MPa m ^{0,5}) température ambiante	4,44 [24] 3,5 [33]	8,9 [7] 7,3 [7] 6,0 [34, 35] 7,8-8,2 [25]	3,8* [23] 6,0 [22] 5-7,2 [25]	3,2 sans ajouts [36] 9,4 [5] 8,5 [25]
Dureté (GPa)	-	16 [37]	12-30.8 [31, 38]	14-21.5 [5, 36, 39]
E Module (GPa) d'Young	321,46 344,83 [24]	-	312-325 [31]	280 [39]
Coeff. dilatation thermique α ₁ (10 ⁶ K ⁻¹)	-	3,2 [5]	3,0 [5]	-

Tableau 2 : Propriétés de nitrures Si₃N₄ frittés avec et sans ajouts (*frittage naturel).

1.5 Résistance à l'oxydation des céramiques à base de nitrure de silicium

La résistance à l'oxydation des céramiques Si₃N₄ (SSN, HPSN, HIPSN, RBSN) dépend de la porosité, de la nature et de la quantité de phase inter-granulaire.

Lors de l'oxydation, il y a formation d'une couche dense de silice SiO₂ à la surface, mais une couche intermédiaire poreuse entre le cœur et la couche dense est souvent observée (Equation 1) [12, 40, 41].



Dans cette couche, l'oxynitride de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) peut être présent et la porosité liée au dégagement d'azote (Equation 2) [12].



L'allure des cinétiques dépend du taux de porosité résiduelle de la céramique. Porz et al. [42] ont observé des courbes asymptotiques pour un matériau à porosité ouverte. Dans le cas où les pores présentent un diamètre inférieur à 30 nm, la formation de SiO_2 bloque l'accès de l'oxygène et une bonne résistance à l'oxydation est observée au bout d'un temps très court [42].

Dans les années quatre vingt, l'oxydation de nitrures HPSN (ajout MgO) a été étudiée de façon approfondie [40, 43, 44]. Dans les matériaux actuels plus résistants à l'oxydation, l'ajout Y_2O_3 , le plus souvent utilisé, forme en présence de silice, des silicates d'yttrium Y_2SiO_5 , $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Y}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [45]. Echeberria et al. [46] ont étudié la résistance à l'oxydation de nitrures densifiés avec des ajouts différents (Y_2O_3 , Al_2O_3), (Y_2O_3 , MgO) et (CeO_2 , Al_2O_3). La prise de masse lors de l'oxydation des nitrures SNHIP avec les trois types d'ajouts (10% en poids) suit une loi parabolique jusqu'à 1400°C [46].

Concernant les nitrures obtenus par HIP, la couche d'oxyde qui se compose en général de cristobalite bloque la diffusion centripète de l'oxygène [13]. Les courbes isothermes sont paraboliques après un temps initial court et cela jusqu'au 1500°C. Une réduction de la quantité d'ajouts améliore la résistance à l'oxydation. La diffusion centrifuge des espèces de la phase intergranulaire s'accélère avec la température [15, 16].

2. Le nitrure de titane TiN

Les céramiques à base de nitrure TiN présentent une très bonne résistance mécanique et à la corrosion. En revanche, leur résistance à l'oxydation est faible par rapport à celles à base de Si_3N_4 .

Le nitrure de titane est couramment utilisé comme dépôt pour sa grande dureté et sa très bonne tenue à l'usure. Ces revêtements réalisés par PVD, PECVD et CVD permettent d'augmenter la durée de vie des outils de coupe. Le nitrure de titane est aussi employé pour améliorer la résistance à la rupture et la dureté de matériaux massifs. Il peut être associé à des matériaux tels Si_3N_4 , TiB_2 , Al_2O_3 ou AlN pour en augmenter les caractéristiques mécaniques. Il est également utilisé pour sa couleur or en joaillerie.

2.1 Structure et propriétés

Quelques propriétés d'un nitrure TiN stœchiométrique sont données dans le Tableau 3.

	Température de fusion	Couleur	Paramètres de maille (nm)	Résistivité électrique	Structure cristalline	Densité
TiN	2950±50°C	Or - bronze	0,4235	72 $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 50 $10^{-6} \Omega \text{ cm}$	Cubique face centrée F m3m	5,43 5,39

Tableau 3 : Paramètres de maille et quelques propriétés du nitrure TiN [47].

Le nitrure de titane TiN_x existe dans un large domaine de stœchiométrie ($0,41 \leq x \leq 1$). Le paramètre de maille augmente avec la stœchiométrie, ainsi que la densité théorique.

2.2 Méthodes d'élaboration de poudre de nitrure de titane

Il existe plusieurs méthodes pour élaborer la poudre de nitrure de titane. Citons les trois les plus utilisées : la nitruration directe du titane métallique par l'azote N_2 à une température d'environ 1400°C ou dans une atmosphère d'ammoniac (NH_3), la réduction de TiO_2 par un mélange de carbone et d'azote qui forme TiN et CO , ou la réaction entre TiO_2 et l'ammoniac (NH_3) à 1300°C.

2.3 Densification des poudres de nitrure de titane

Le nitrure de titane reste un composé difficile à densifier notamment à cause de sa température de fusion élevée. Le frittage naturel doit être réalisé à une température supérieure à 2000°C pour obtenir une bonne densification. La température de frittage peut-être diminuée soit en utilisant des ajouts, soit en travaillant sous pression (HP, HIP),

soit en utilisant des poudres ultra-fines. Gogotsi et al. [48] ont effectué le frittage d'une poudre fine de TiN ($46 \text{ m}^2/\text{g}$) à pression atmosphérique et sans ajout. La microstructure résultante présente une densité relative de 92%. Un matériau totalement dense a été obtenu par CIC [5].

2.4 Propriétés mécaniques des céramiques TiN

Les propriétés mécaniques du nitrure de titane dépendent fortement du procédé d'élaboration (techniques de densification, température et pression de frittage). Les valeurs qui sont rapportées dans les publications varient selon la microstructure et la taille de grains [49, 50]. La ténacité et la résistance à la rupture peuvent être améliorées en ajoutant du nickel Ni mais la dureté diminue [49].

2.5 Quelques propriétés du nitrure TiN

Le tableau 4 présente quelques propriétés de nitrures TiN frittés sous pression (HP, HIP).

	HIP TiN sans ajout	HP TiN + Ni (0,9 %vol)
σ (MPa) temp. ambiante	383±41	471±72
K_{ic} (MPa $\text{m}^{0,5}$)	2,78±0,08	6,79±0,74
Dureté H_V (GPa)	18,5±0,5	9,5±0,4
E- Module d'Young (GPa)	436	404
Coeff. dilat. Thermique α (10^6 K^{-1})	8,92	8,79

Tableau 4 : Quelques propriétés de TiN fritté par HP [49] ou HIP [5].

2.6 Résistance à l'oxydation des céramiques TiN

Le nitrure TiN obtenu par frittage naturel, sans ajout commence à s'oxyder à partir de 500°C [48]. Une couche de rutile se forme à la surface, le mécanisme est contrôlé par la diffusion centripète de l'oxygène (Equation 3).



A plus haute température ($>700\text{-}800^\circ\text{C}$), l'oxyde est constitué de multiples couches d'épaisseur constante et l'oxydation est contrôlée par la diffusion centrifuge de titane et par la diffusion centripète de l'oxygène [48, 51]. Les courbes cinétiques observées sont paraboliques [48]. La stœchiométrie de TiN peut faire évoluer l'allure des

cinétique d'oxydation. Desmaison et al. ont obtenu des cinétiques pseudo-linéaires entre 850 et 1005°C. L'oxydation est indépendante de la pression d'oxygène avec une énergie d'activation d'environ 180 kJ/mole [51, 52].

Dans le cas d'un nitrure totalement densifié par HIP, l'oxydation débute à 750°C et s'accélère à 900°C. La couche compacte d'oxyde qui résulte du frittage progressif de la sous-couche poreuse joue le rôle de barrière de diffusion.

3. Le diborure de titane TiB_2

Le diborure de titane TiB_2 est un matériau intéressant sur le plan industriel de par sa dureté, sa densité faible, sa forte conductivité électrique, sa température de fusion élevée et sa grande résistance à la corrosion. Il est chimiquement assez stable à haute température en présence de Si_3N_4 , TiN ou AlN de même qu'au contact de certains métaux liquides comme l'aluminium, l'argent ou le cuivre [53, 54].

L'utilisation d'une poudre fine et d'une forte pression pour le frittage permet l'obtention de céramiques denses TiB_2 aux bonnes propriétés mécaniques [49, 55]. Des ajouts tels le nickel, le cobalt, le mélange chrome/graphite ou même le nitrure de silicium favorisent la densification et améliorent certaines propriétés mécaniques [49, 55, 56].

3.1 Structure

Il existe plusieurs borures de titane TiB , TiB_2 , Ti_3B_4 , Ti_2B_5 . TiB_2 est le borure de point de fusion le plus haut (Tableau 5).

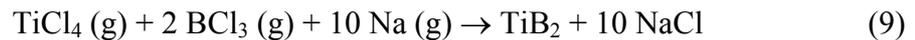
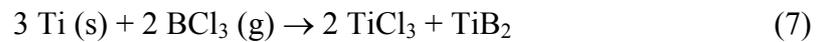
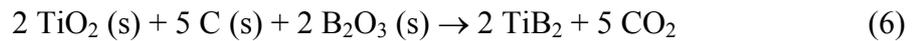
	Point de fusion	Couleur	Résistivité	Structure	Densité
TiB_2	3225°C [57]	Gris souris	$\sim 10^{-5} \Omega m$ cm [57]	hexagonal	4,52 [58]

Tableau 5: Quelques propriétés de TiB_2 .

Les valeurs des paramètres de maille sont $a = 3,0334 \text{ \AA}$; $c = 3,22953 \text{ \AA}$ [58].

3.2 Méthodes d'élaboration de poudres de TiB₂

Différentes synthèses de TiB₂ en phase solide-solide (Equation 4, 5 et 6), solide-gaz (Equation 7), gaz-gaz (8, 9) ou solide-liquide sont possibles.



Le mélange des poudres de titane et de bore permet la synthèse d'un diborure TiB₂ stœchiométrique de haute pureté (Equation 4) [59]. Pour élaborer la poudre de TiB₂ en grande quantité, la réduction carbothermique de TiO₂ est utilisée mais, dans ce cas, la stœchiométrie de TiB₂ est difficile à maîtriser.

3.3 Densification de TiB₂

TiB₂ peut être densifié à 100%, sans ajout, par pressage HP ou HIP [51, 60]. Tout dépend de la pureté des poudres et des conditions d'élaboration. Le frittage réaction sous charge de poudres de titane et de bore (Equation 4) par HIP a été réalisé par Takano et al. [59] avec une densité de 95% et une taille de grain de 5 µm. Il est difficile de consommer tout le titane et une certaine quantité de titane résiduel est présente.

Une poudre de diborure TiB₂ a été frittée naturellement à l'aide d'ajouts tels Cr, Fe, Ni et C [55, 57]. Baumgartner et al. [61] ont utilisé une poudre submicronique de TiB₂ élaborée par plasma d'arc (Equation 5) et obtiennent par frittage naturel, sans ajout, une densité supérieure à 99%.

3.4 Propriétés mécaniques de TiB₂

Les propriétés mécaniques des céramiques monolithiques TiB₂ dépendent fortement du procédé d'élaboration. Le tableau 6 présente quelques propriétés d'un diborure TiB₂ polycristallin fritté sous pression [55, 57, 62-64].

	TiB₂
σ (MPa) temp. ambiante	439-484 [57], 473±19 [62]
K_{ic} (MPa m ^{0,5})	6,25-6,39 [57], 5,4±0,8 [62]
Dureté H _V (GPa)	24 [55], 24,4 [62]
E- Module d'Young (GPa)	542,2-544,6 [63] ; 478 [64] ; 554 [62]
Coeff. dilat. thermique α (10 ⁶ K ⁻¹)	8,2 [55], 7,45 [62]

Tableau 6 : Quelques propriétés mécaniques de TiB₂.

L'ajout de B₄C et Fe améliore le frittage et les propriétés mécaniques grâce à un eutectique à 1340°C. Un compact cru de composition TiB₂-B₄C(50% pds)-Fe(0,5% pds) fritté sous charge (50 MPa) à 1800°C présente une résistance à la rupture et une dureté élevée (620 MPa et 26,6 GPa) [65].

3.5 Résistance à l'oxydation des céramiques TiB₂

L'oxydation de céramiques monolithiques TiB₂ denses a déjà été étudiée. A partir de 400°C, TiB₂ commence à s'oxyder en formant une couche de rutile (TiO₂) à la surface et du sesquioxyde de bore B₂O₃ (Equation 10) [51, 62].



De 400 à 900°C, B₂O₃ est liquide [62]. Entre 400 et 900°C, les cinétiques d'oxydation sont contrôlées par la diffusion de l'oxygène à travers une couche continue et vitreuse de B₂O₃ de plus en plus importante. De 900 à 1100°C, une partie du sesquioxyde de bore formé s'évapore. La loi cinétique de type parabolique est régie par l'oxydation de TiB₂ et la volatilisation de B₂O₃ et correspond à la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxydes. Au delà de 1100°C, l'évaporation de B₂O₃ est importante [62].

4 Le diborure de hafnium HfB₂

4.1 Structure

La structure cristalline du diborure HfB₂, similaire à celle de ZrB₂, est de type hexagonal compact avec pour paramètres de maille : $a = 3.14 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 3.47 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c/a = 1.105$. Quelques caractéristiques de HfB₂ sont rapportées dans le Tableau 7 .

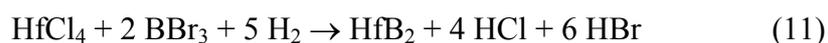
	Point de fusion	Couleur	Résistivité	Structure	Densité
HfB ₂	3260-3380°C	Gris-noir	$0,1 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$	Hexagonale	11,2

Tableau 7: Propriétés du diborure HfB₂ [66, 67].

4.2 Méthodes d'élaboration de la poudre

La poudre peut être obtenue par frittage réactionnel à 2000°C en utilisant un mélange pulvérulent de hafnium et de bore [68].

Une deuxième méthode d'élaboration est basée sur la synthèse réactive à haute température (1900 - 2700°C) (Equation 11) entre les phases gazeuses HfCl₄ et BBr₃ (ou BCl₃) [68].



4.3 Densification du diborure de hafnium

La poudre de diborure de hafnium est difficile à densifier même à pression et à température élevées à cause du haut point de fusion et de la nature des liaisons covalentes entre les atomes de hafnium et de bore. Metcalfe et al. [69] ont densifié une poudre fine de HfB₂ par pressage uniaxial à chaud (HP) sous vide. Une densité de 98% a été atteinte.

4.4 Propriétés de HfB₂

Le tableau 8 présente quelques propriétés mécaniques.

	HfB ₂ sans ajout
Dureté H _v (GPa)	29
E- Module d'Young (GPa)	435-504
Coeff. dilat. thermique α (10 ⁶ K ⁻¹)	5,03-7,0

Tableau 8: Quelques propriétés mécaniques de HfB₂ [70, 71].

4.5 Résistance à l'oxydation des céramiques HfB₂

Lebugle et al. [72] ont comparé le comportement à l'oxydation de poudres de diborures de zirconium, de hafnium et de titane. L'oxydation débute à 500°C dans le cas de ZrB₂ et HfB₂, TiB₂ s'oxyde rapidement dès 400°C.

La poudre de diborure de hafnium apparaît donc comme la plus résistante à l'oxydation.

Metcalfé et al. [69] ont étudié le comportement à haute température (1500°C), sous air sec du matériau HfB₂ consolidé par HP sous vide à 98%. La prise de masse est négligeable après une heure d'oxydation et les oxydes formés sont HfO₂ et B₂O₃ (Equation 12) . La phase B₂O₃ liquide nappe HfO₂ [69].



La température d'ébullition de B₂O₃ augmente avec la quantité de HfO₂ présente. 20 % en mole de B₂O₃ peuvent être piégés dans la couche d'oxyde à 1500°C [69]. La porosité résiduelle du matériau peut même être éliminée par ce verre.

Les propriétés mécaniques les plus performantes des matériaux monolithiques sont récapitulées dans le tableau 9.

	Si₃N₄ CIC	TiN CIC	TiB₂ CIC	HfB₂ HP
σ (MPa) temp. ambiante	600-900	383±41	439-484	-
K _{ic} (MPa m ^{0,5})	8,5-9,4	2,78±0,08	5,4-6,3	-
Dureté H _v (GPa)	24-21,5	18,5±0,5	24 - 24,4	28,4
E- Module d'Young (GPa)	280	436	478-554	504
Coeff. dilat. thermique α (10 ⁶ K ⁻¹)	3-3,2	8,92	7,45-8,2	5,03-7,0

Tableau 9: Propriétés mécaniques des composites monolithiques [5, 18, 25, 36, 39, 55, 57, 62-64, 71].

5 Composites céramiques à base de nitrure Si₃N₄

Depuis 25 ans, la fabrication par frittage naturel ou frittage sous charge des céramiques monolithiques à base de nitrure de silicium s'est développée et est maintenant bien maîtrisée. En revanche, l'usinage par des disques diamantés est difficile et coûteux. La très grande résistance électrique de ces matériaux n'autorise l'électroérosion (EDM) qu'en ajoutant une deuxième phase électroconductrice pour rendre ce type d'usinage possible [73-76]. Cette méthode permet la production industrielle de pièces moins chères et de formes plus complexes.

Cependant, la présence de cette deuxième phase fait évoluer les propriétés et soulève des problèmes de stabilité thermodynamique avec le nitrure de silicium ou les ajouts. Dans la littérature, plusieurs phases électroconductrices comme les nitrures, les borures ou les carbures des éléments de transition ont été testées. Pour obtenir un matériau électroconducteur, une quantité minimum de deuxième phase est nécessaire pour atteindre le seuil de percolation. Cette deuxième phase peut être également utile pour améliorer la ténacité, qui est faible en comparaison de celle des métaux. C'est pourquoi les métaux sont encore préférés dans les applications où leur endurance sous une charge critique permet d'assurer un fonctionnement en continu. Plusieurs possibilités ont été étudiées dans la littérature (Figure 3). Le composite Si₃N₄-TiN est un matériau déjà

commercialisé. En revanche, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ et surtout $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ ont été moins étudiés, mais ils présentent des propriétés prometteuses.

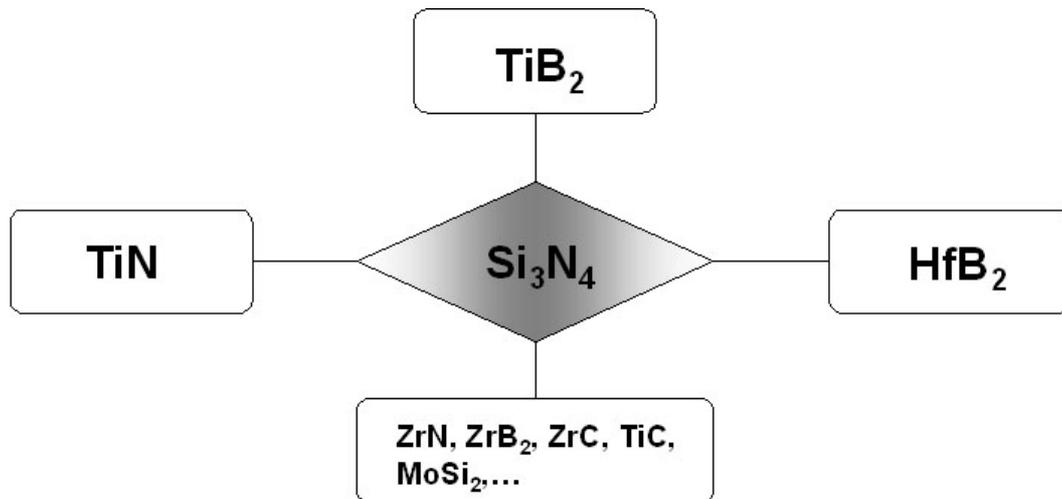


Figure 3 : Quelques possibilités d'incorporation de deuxième phase électroconductrice dans une matrice de nitrure de silicium [73, 77, 78].

5.1 Propriétés mécaniques des composites céramiques

Pour utiliser le nitrure de silicium dans les applications industrielles comme matrice en liaison avec d'autres céramiques ou métaux, une réflexion est nécessaire. En premier lieu, l'influence de la deuxième phase s'exprime dans le comportement de la résistance à la rupture [76, 77, 79, 80]. De plus, les nitrures et borures des éléments de transitions ont des modules élastiques plus élevés. L'ajout d'une seconde phase va donc faire évoluer les modules d'élasticité du composite.

Par ailleurs, si la dilatation thermique de la matrice (α_m) est inférieure à celle de la deuxième phase (α_{dp}), la phase dispersée est en tension et la matrice en compression. Le chemin suivi par une fissure dans le matériau est modifié. Cette modification peut être une déflexion, une déviation, une multifissuration ou un blocage de la fissure. Dans tous les cas, la diminution d'énergie freine l'avancement de la fissure ce qui, par conséquent, augmente la ténacité. Le volume de phase secondaire est important puisque à partir d'une certaine quantité, la valeur de ténacité rediminue. Un volume compris entre 20 et 40% de deuxième phase est avantageux si $\alpha_m < \alpha_{dp}$ [76, 77, 79, 81, 82].

La taille des grains est un autre paramètre important pour améliorer la ténacité. Avec une certaine augmentation de la taille de grains, la fissure perd plus d'énergie

pendant son avancement si l'ouverture de la fissure est de taille inférieure à celle des grains [77, 79, 83, 84].

6 Le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$

Les deux phases en présence, nitrure de silicium et nitrure de titane sont thermodynamiquement stables à haute température ($\leq 1800^\circ\text{C}$) sous atmosphère d'azote [85]. Par ailleurs, la forte conductivité électrique de TiN le prédestinait pour le rôle de deuxième phase dans une matrice en nitrure de silicium. Une quantité d'environ 30% en volume de TiN dans la matrice Si_3N_4 permet l'usinage par électroérosion car la résistivité du matériau est d'environ $1,4 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. C'est pourquoi plusieurs études ont déjà été réalisées sur ce système [86-89].

6.1 Frittage du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$

L'influence de la technique et des paramètres de densification, du volume de la phase dispersée TiN et de sa granulométrie, de la quantité et de la nature des ajouts sur la microstructure et les propriétés des composites a été analysée.

Des composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ont été obtenus par frittage naturel mais principalement par frittage sous charge. Le mélange des deux nitrures peut être consolidé sous azote à pression atmosphérique [90, 91]. Mais une grande quantité d'ajouts est nécessaire pour réduire la porosité résiduelle. Bellosi et al. [90] ont densifié sous charge le nitrure de silicium en présence de 3% à 8% en poids respectivement d'alumine Al_2O_3 et d'oxyde Y_2O_3 et 30 à 40 % en volume de nitrure TiN, à 1850°C sous atmosphère d'azote. Une densité variant entre 94 et 97,6% est observée.

Avec 38% en volume de TiN et 10% en poids de Y_2O_3 , Boskovic et al. [92] ont obtenu un composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ totalement dense à 1780°C , sous azote. Une importante quantité d'ajouts, en général des oxydes, provoque des réactions pendant le frittage, car ces oxydes forment des phases SiO_2 et TiO_2 . Une augmentation de la quantité de nitrure TiN et d'oxyde Y_2O_3 améliore la densification du composite car TiO_2 réduit la valeur de la viscosité de la phase liquide formée aux joints de grains (système $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) à

partir de 1550°C [92]. La phase TiO₂ n'est pas thermodynamiquement stable en présence de Si₃N₄ (Equations 13 et 14) [93, 94].



Un temps de frittage important et une température élevée (plus d'une heure et plus de 1750°C), conduisent systématiquement à la transformation de la phase TiO₂ en SiO₂.

De plus, ces paramètres de frittage entraînent une croissance des grains [92, 93]. Herrmann et al. [93] ont étudié la croissance des grains lors d'un frittage sous charge (HP) pendant deux heures. Avec une poudre très fine, dix minutes de frittage sous charge sous 30 MPa, à 1800°C, sont suffisantes pour obtenir un matériau dense [74]. Dans le cas d'une poudre micronique, en général, un volume de 30% environ de TiN est nécessaire pour atteindre le seuil de percolation [95-97]. Akimune et al. [83] ont remarqué qu'une quantité de 9,8% en volume de TiN était suffisante pour atteindre le seuil de percolation si le rapport $R_{\text{SN}}/R_{\text{TN}}$ de la taille des agglomérats de Si₃N₄ (R_{SN}) et de TiN (R_{TN}) est égal à 8. Pour contrôler la taille des agglomérats, un cycle spécial de mixage, séchage et tamisage a été nécessaire.

6.2 Propriétés mécaniques du composite Si₃N₄-TiN

L'addition de TiN dans une matrice de Si₃N₄ améliore la ténacité, la résistance au frottement et augmente la valeur du module d'Young E [77, 94].

Pour certaines auteurs, la dureté du composite diminue avec la teneur en TiN en relation avec la dureté plus importante de Si₃N₄ [77] mais la dureté dépend du type de frittage, de la microstructure, de la taille des grains, de la porosité et de la quantité d'ajouts [77]. Par consolidation à haute température, la différence de coefficient de dilatation thermique des deux phases (Si₃N₄ : $3,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; TiN : $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) provoque une compression dans la matrice pendant le refroidissement [77, 94]. Une fissure qui traverse le matériau est déviée autour des grains de TiN [77, 79, 83, 84, 96]. Un maximum de ténacité à 20% en volume de TiN est observé par certains auteurs [79] (Figure 5a). T. Nagaoka et al. [98] ont noté une augmentation de la ténacité pour les

tailles de grains comprises entre 0,5 et 14 μm avec un maximum de ténacité à 4 μm . En revanche, une augmentation de la taille des grains réduit la valeur de la résistance à la rupture [96]. Le diagramme de la Figure 5b montre la dépendance de la résistance à la rupture avec la teneur en TiN [77].

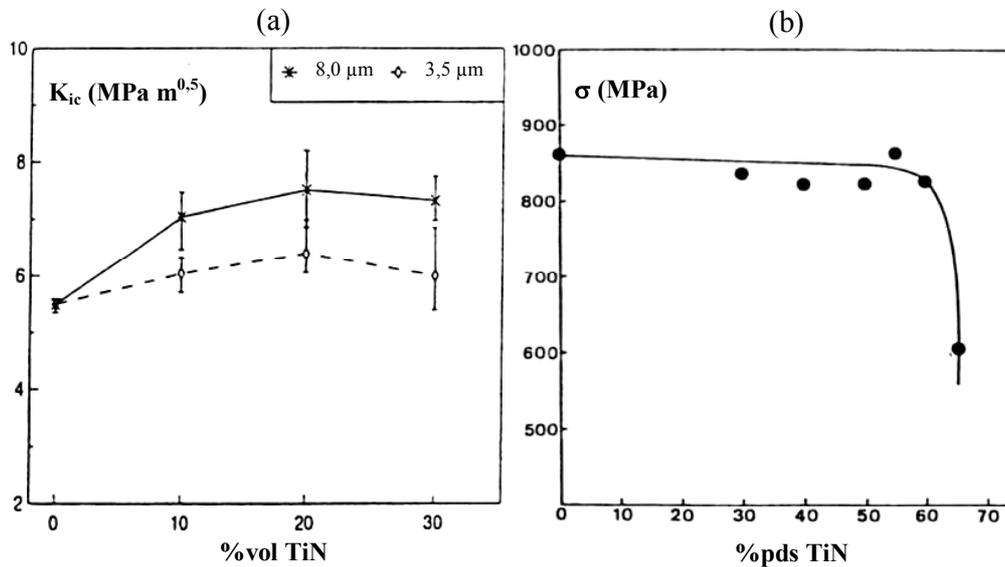


Figure 5 : (a) Ténacité d'un matériau HPSN à différentes teneurs en TiN (10, 20 et 30% en volume, TiN 8,0 μm et 3,5 μm) et deux tailles de particules [79], (b) résistances à la rupture des composites Si_3N_4 -TiN en fonction de la quantité de phase TiN [77].

Les céramiques monolithiques Si_3N_4 présentent une excellente résistance en température jusqu'à plus de 1000°C. L'influence de TiN dans la matrice Si_3N_4 n'est pas forcément néfaste. Gogotsi [77] a montré que la résistance d'un matériau composite (30%vol TiN) est stable jusque vers 800°C où un maximum peut être observé notamment grâce à l'élimination des défauts (microfissures) à la surface si l'oxyde est recouvrant. De plus, la ductilité de la phase intergranulaire freine la formation des fissures. A partir de 1000°C, la diminution de la viscosité de la phase intergranulaire et la réduction de la tension dans le matériau conduisent à une chute lente de la valeur de résistance à la rupture.

Le tableau 10 présente quelques propriétés du composite Si₃N₄-TiN.

	Données	Références
σ (MPa)	400-550, 613±134	[74, 79, 90, 96]
K_{ic} (MPa m ^{0,5})	5,5-7,5, 9,0±1,0	[74, 79, 90, 96]
E (GPa)	343	[90]
Hv (GPa)	19,2±0,4	[74, 90]
α (10 ⁶ K ⁻¹)	4,62, 4,68	[74, 99]
Res.Electr. (Ω cm)	9,4 * 10 ⁻²	[90]

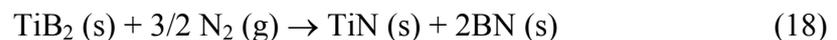
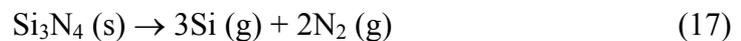
Table 10 : Propriétés du composite Si₃N₄-TiN HP (70/30 % en vol.).

7 Le composite Si₃N₄-TiB₂

Depuis les années quatre-vingt dix, différentes études ont été réalisées concernant le composite Si₃N₄-TiB₂ principalement densifié par frittage uniaxial à chaud [76, 100, 101]. La conductivité électrique élevée de TiB₂ est une alternative à l'utilisation de TiN en ce qui concerne l'usinage par électroérosion. Une grande dureté (15,8-17,4GPa [82]), un module élastique (365±35GPa [82]) et une dilatation thermique (4,6*10⁻⁶ K⁻¹ [82]) élevés sont les atouts majeurs du composite Si₃N₄-TiB₂.

7.1 Densification des poudres

La stabilité thermodynamique du mélange des poudres Si₃N₄ et TiB₂ à haute température est problématique, particulièrement en présence d'azote. Il est connu que Si₃N₄ peut se décomposer en silicium et azote favorisant ainsi la formation de TiN et BN [102] (Equations 17 et 18).



Les courbes d'équilibres thermodynamiques des équations 17 et 18 sont tracées en fonction de la température sous une pression d'azote de 10⁵ Pa. (Figure 6). Au-dessus du 1970°C, la réaction de TiB₂ avec l'azote est inévitable.

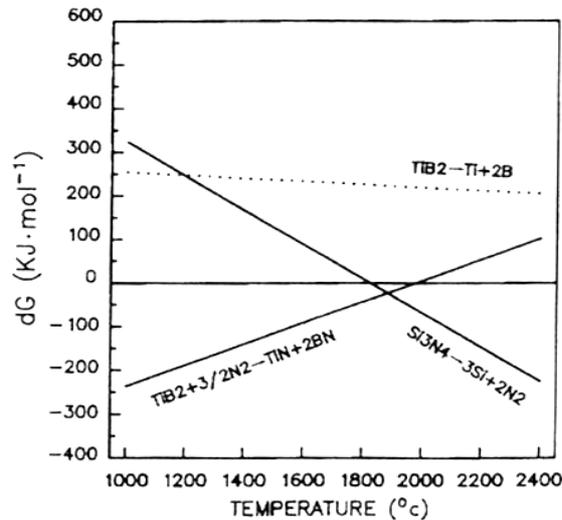


Figure 6 : Enthalpie libre en fonction de la température sous une pression d'azote de 10^5 Pa [102].

Wang et al. [85] ont montré qu'à 1800°C [2073 K], les deux phases Si_3N_4 et TiB_2 sont stables dans un très petit domaine (Figure 7 (a)). Ce domaine du triangle BCE disparaît à plus haute température (2000°C) (Figure 7 (b)).

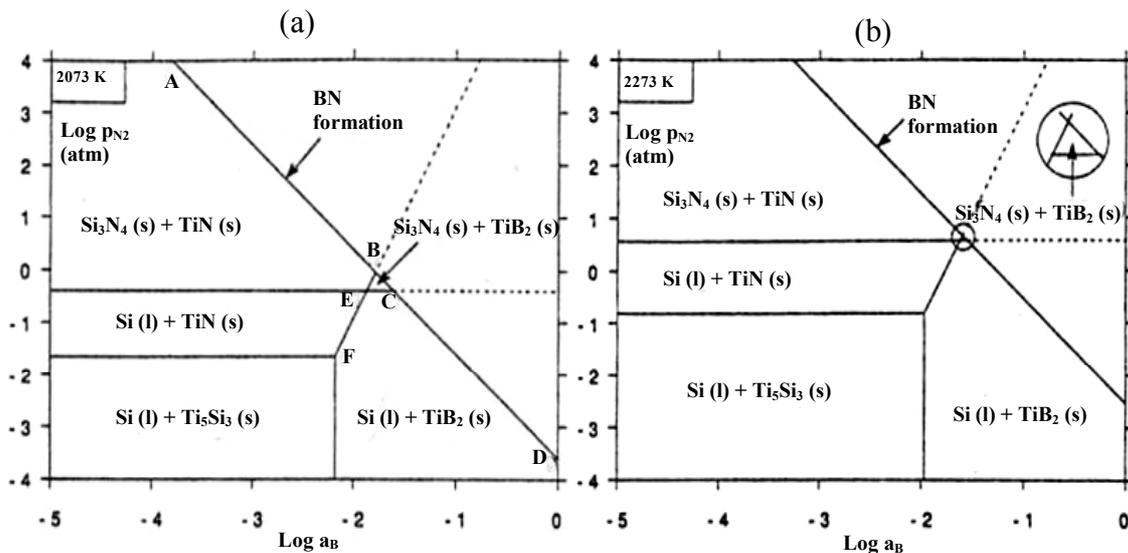


Figure 7 : (a) Diagrammes de phase des systèmes Si-Ti-B-N à 2073 K et (b) à 2273 K en fonction de la pression p_{N_2} et de l'activité du bore a_{B} [85].

Une nitruration de la surface des grains de TiB_2 réduit la transformation de phase $\text{TiB}_2 \rightarrow \text{TiN}$ pendant le frittage. Huang et al. [103] ont observé qu'une nitruration à 1400°C , de une à douze heures, sous une atmosphère dynamique d'azote, forme un dépôt de TiN sur TiB_2 qui réduit les réactions ultérieures en fonction de l'épaisseur du dépôt. La Figure 7 explique par ailleurs la stabilité de Si_3N_4 en présence de TiN à 2000°C , si la pression d'azote est assez élevée.

Le frittage naturel du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ sans ajout, entre 1750 et 1850°C, sous une atmosphère d'azote, conduit à des densités comprises entre 75 et 94% selon la quantité de TiB_2 (5-30% vol.) [102]. L'ajout d'oxydes Y_2O_3 et Al_2O_3 améliore la densification surtout si la quantité de TiB_2 est assez importante (>30% en vol.) pour atteindre le seuil du percolation. Pour obtenir une densité proche de 100%, un frittage sous charge avec ajouts est indispensable. C'est pourquoi dans la majorité des études réalisées par pressage uniaxial à chaud, une grande quantité d'ajouts Y_2O_3 et Al_2O_3 a été utilisée [80, 100, 104, 105].

La température de frittage est un paramètre important pour la transformation de la phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ en $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. A 1800°C, une transformation complète en phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ est observée pour les deux composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ et $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ [76]. L'ajout de TiB_2 (comme TiN) empêche la formation d'aiguilles de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ que les auteurs expliquent par des réactions d'interface entre TiB_2 et Si_3N_4 [76].

Le frittage sous charge (HP) dans un moule en graphite peut provoquer des réactions entre le graphite et les poudres de départ. Kim et al. [101] ont observé les phases TiCN , Si et SiO_2 en quantités d'autant plus importantes que la quantité de TiB_2 augmente. Ces réactions réduisent les propriétés mécaniques et conduisent à un produit poreux.

7.2 Propriétés mécaniques du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$

Compte tenu des valeurs différentes des coefficients de dilatation thermique et des modules d'Young, des micro-fissures peuvent apparaître dans le matériau [76, 80].

Shimakami et al. [80] ont observé que l'augmentation de la quantité de TiB_2 favorise la porosité et ont étudié l'effet de la porosité sur les propriétés. Cette porosité entre 2 et 6 % réduit la résistance à la rupture jusqu'à 50%.

Quelques propriétés mécaniques du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ présentées Tableau 11.

	Données	Références
σ (MPa)	550	[76]
K_{ic} ($\text{MPa m}^{0,5}$)	4,6-5	[82]
E (GPa)	365 ± 35	[82]
Hv (GPa)	15,8-17,4	[82]
α (10^6 K^{-1})	4,6	[106]
Res.Electr. ($\Omega \text{ cm}$)	$1,16 \cdot 10^{-4}$ - $3,35 \cdot 10^{-4}$	[82]

Table 11 : Propriétés du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ HP(60/40 % en vol.) [82].

8 Le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$

Il n'existe pas dans la littérature de travaux publiés concernant le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$, seules des études portent sur les composites suivants : AlN-HfB_2 , TiC-HfB_2 , $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2$, $\text{Mo}(\text{Si}_{0,6}, \text{Al}_{0,4})_2\text{-HfB}_2$, $\text{SiB}_6\text{-HfB}_2$, HfC-HfB_2 et SiC-HfB_2 [66, 69, 71, 107].

8.1 Quelques propriétés des céramiques composites

Les propriétés mécaniques des matériaux composites HP qui font l'objet de notre étude sont comparées dans le tableau 12.

	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$
σ (MPa) temp. ambiante	400-613	550	-
K_{ic} ($\text{MPa m}^{0,5}$)	5,5-9,0	4,6-5	-
E- Module d'Young (GPa)	343	365 ± 35	-
Dureté Hv (GPa)	$19,2 \pm 0,4$	15,8-17,4	-
Coeff. dilat. thermique α (10^6 K^{-1})	4,62-4,68	4,6	-
Res.Electr. ($\Omega \text{ cm}$)	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$1,16\text{-}3,35$ ($\cdot 10^{-4}$)	-

Tableau 12: Quelques valeurs de propriétés mécaniques de la littérature [74, 76, 79, 82, 90, 96].

Références bibliographiques

1. **R.A. Andrievskii**, *Silicon nitride: synthesis and properties*, Russian Chemical Reviews, 1995, 64(4), 291-308
2. **R.A. Andrievskii**, *II Spivak Nitrid Kremniya i Materialy na Ego Osnove (Silicon Nitride and Materials Based on It)*, Metallurgiya, 1984, Moscow
3. **G. Woetting and G. Ziegler**, *Powder Characteristics and Sintering Behaviour of Si_3N_4 -Powders*, Powder Metallurgy International, 1986, 18(1), 25-32
4. **C.C. Sorrell**, *Silicon nitride and related nitrogen ceramics: I. Phase equilibria and properties of reaction bonded and hot pressed M-Si-O-N systems*, Journal of the Australian Ceramic Society, 1982, 18(2), 22-34
5. **L. Themelin**, *Comportement mécanique et résistance à l'oxydation de nitrures de silicium et titane densifiés ou post-densifiés par compression isostatique à chaud*, 1989, Thèse de l'Université de Limoges, n° 89-36
6. **O. Penas, R. Zenati, J. Dubois, and G. Fantozzi**, *Processing, microstructure, mechanical properties of Si_3N_4 obtained by slip casting and pressureless sintering*, Ceramics International, 2001, 27, 591-596
7. **W. Braue, G. Woetting, and G. Ziegler**, *Influence of sintering conditions on mechanical properties at room and high temperature for selected Y-Al-Si-O-N materials*, Journal de Physique, 1986(2), 341-345
8. **H. Takata, C. Martin, and K. Ishizaki**, *Effects of particle size and additives on silicon nitride hip sintering*, J. Ceram. Soc. Jpn. Inter., 1988, 96, 874-881
9. **N. Hirotsuki, A. Okada, and M. Mitomo**, *Effect of oxide addition on the sintering and high-temperature strength of Si_3N_4 containing Y_2O_3* , Journal of Materials Science, 1990, 25, 1872-1876
10. **A.W.J.M. Rae, D.P. Thompson, and K.H. Jack**, *The Role of additives in the densification of nitrogen ceramics*, Ceramics For High Performance Applications, 2nd Army Materials Technology Conference, 1977, J.J. Burke, E.N. Lenoë, and R.-N. Katz 1039-1067

11. **F.F. Lange, S.C. Singhal, and R.C. Kuznicki**, *Phase relations and stability studies in the Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 pseudoternary system*, Journal of The American Ceramic Society, 1976, 60(5-6), 249-252
12. **J. Persson, P.-O. Faell, and M. Nygren**, *Parabolic-non-parabolic oxidation kinetics of Si_3N_4* , Journal of the European Ceramic Society, 1993, 12, 177-184
13. **M. Backhaus-Ricoult and Y.G. Gogotsi**, *Identification of oxidation mechanisms in silicon nitride ceramics by TEM*, Engineering Materials, 1996, 113, 81-90
14. **M.J. Hoffmann, A. Geyer, and R. Oberacker**, *Potential of the sinter-HIP-technique for the development of high-temperature resistant Si_3N_4 -ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19, 2359-2366
15. **L. Themelin, M. Desmaison-Brut, and M. Billy**, *Oxidation behaviour of a hot isostatically pressed silicon nitride material*, Journal de Physique 3, 1993, 3, 881-888
16. **L. Themelin, M. Desmaison-Brut, and M. Billy**, *Post-Densification behaviour of pressureless sintered silicon nitride materials: Relationship between properties and microstructure*, Ceramics International, 1992, 18, 119-130
17. **I. Iturriza, F. Castro, and M. Fuentes**, *Sinter and sinter-HIP of silicon nitride ceramics with yttria and alumina additions*, Journal of Materials Science, 1989, 24, 2047-2056
18. **J. Heinrich and M. Boehmer**, *Some high-temperature properties of hot-isostatically pressed silicon nitride*, Ceramic Forum International cfi/Ber. DKG, 1984, 61(8), 399-405
19. **E. Backer, J. Heinrich, and K.H. Schueller**, *Herstellung und heissisostatisches Pressen von Si_3N_4 -Proben aus einem Si_3N_4 -Ausgangspulver*, Keramische Zeitschrift, 1987, 39(9), 587-594
20. **K. Komeya**, *Development of Nitrogen Ceramics*, Ceramic Bulletin, 1983, 63(9), 1158-
21. **T. Honma and Y. Ukyo**, *Sintering process of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 as sintering additives*, Journal of Materials Science Letters, 1999, 18, 735-737

22. **F.F. Lange**, *Fracture Toughness of Si_3N_4 as a Function of the Initial α -Phase Content*, Journal of The American Ceramic Society-Discussions and Notes, 1979, 62(7-8), 428-430
23. **M. Shimada, M. Koizumi, A. Tanaka, and T. Yamada**, *Temperature dependence of K_{ic} for high-pressure hot-pressed Si_3N_4 without additives*, Communications of the American Ceramic Society, 1982, C-48
24. **K.K. Phani, S.K. Niyogi, and A.K. De**, *Porosity dependence of fracture mechanical properties of reaction sintered Si_3N_4* , Journal of Materials Science Letters, 1988, 7, 1253-1256
25. **G. Ziegler and G. Woetting**, *Post-treatment of pre-sintered silicon nitride by hot isostatic pressing*, Int. J. High Technology Ceramics, 1985, 1, 31-58
26. **R.J. Brook, S.P. Howlett, and S.X. Wu**, *The use of solid solution additives in sintering*, Sintering - Theory and Practice. Proceedings of the 5th International Round Table Conference on Sintering, 1981, Portoroz, Yugoslavia, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, D. Kolar, S. Pejovnik, and M.M. Ristic 135-144
27. **T. Yamada, M. Shimada, and M. Koizumi**, *Densification of Si_3N_4 by high pressure hot-pressing*, Ceramic Bulletin, 1981, 60(12), 1281-1288
28. **K. Tanaka, K. Ishizaki, and C. Martin**, *Sintering of Si_3N_4 -HIP map for liquid phase sintering*, International Conference on Hot Isostatic Pressing, 1987, Lulea, 57-64
29. **O.V.D. Biest, S. Valkiers, L. Garguet, P. Tambuyser, and I. Baele**, *Creep, Oxidation and Microstructure in Silicon Nitrides*, British Ceramic Proceedings, 1987(39), 33-44
30. **R.K. Govila**, *Fracture and intermediate temperature instability in yttria-doped hot-pressed silicon nitrides*, American Ceramic Society Bulletin, 1986, 65(9), 1287-1292
31. **A. Bellosi, F. Monteverde, C. Melandri, and S. Guicciardi**, *Sintering behavior, microstructure and properties of fine silicon nitride ceramics*, Ceramic Microstructure: Control at the Atomic Level, 1998, Plenum Press, New York, A.P. Tomsia and A. Glaeser 263-275

32. **J. Adlerborn, M. Burstroem, L. Hermansson, and H.T. Larker**, *Development of high temperature high strength silicon nitride by glass encapsulated hot isostatic pressing*, *Materials and Design*, 1987, 8(4), 229-232
33. **R.W. Rice, K.R. McKinney, C.C. Wu, S.W. Freiman, and W.J.M. Donough**, *Fracture energy of silicon nitride*, *Journal of Materials Science*, 1985, 20, 1392
34. **F.F. Lange, B.I. Davis, and M.G. Metcalf**, *Strengthening of polyphase Si_3N_4 materials through oxidation*, *Journal of Materials Science*, 1983, 18, 1497-1505
35. **H. Knoch, K.A. Schwetz, and A. Lipp**, *Microstructure development in silicon nitride*, *Progress in Nitrogen Ceramics*, 1983, Martinus Nijhoff Publishers, F.L. Riley 381
36. **K. Terao, Y. Miyamoto, and M. Koizumi**, *Characteristics of ZrO_2 -dispersed Si_3N_4 without additives fabricated by hot isostatic pressing*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, 71(3), C-167-C-169
37. **Y.G. Gogotsi and G. Grathwohl**, *Stress-enhanced oxidation of silicon nitride ceramics*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(12), 3093-3104
38. **S. Prochazka and W.A. Rocco**, *High-pressure hot pressing of silicon nitride powders*, *High Temperatures - High Pressures*, 1978, 10, 87-95
39. **O. Yeheskel, Y. Gefen, and M. Talianker**, *HIP of Si_3N_4 : Processing - Properties - Microstructure Relationships*, 1986, London
40. **W.C. Tripp and H.C. Graham**, *Oxidation of Si_3N_4 in the range 1300°C to 1500°C*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1976, 59(9-10), 399-403
41. **B.A. Galanov, S.M. Ivanov, E.V. Kartuzov, V.V. Kartuzov, K.G. Nickel, and Y.G. Gogotsi**, *Model of oxide scale growth on Si_3N_4 ceramics: nitrogen diffusion through oxide scale and pore formation*, *Computational Materials Science*, 2001, 21, 79-85
42. **F. Porz and F. Thuemmler**, *Oxidation mechanism of porous silicon nitride*, *Journal of Materials Science*, 1984, 19, 1283-1295
43. **S.C. Singhal**, *Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride*, *Journal of materials science*, 1976, 11, 500-509

44. **M. Desmaison-Brut and M. Billy**, *High temperature corrosion of hot pressed silicon nitride materials*. High temperature corrosion of technical ceramics, ed. R.J. Fordham, 1990, Elsevier Applied Science, 131-140
45. **G.N. Babini, A. Bellosi, and P. Vincenzini**, *A diffusion model for the oxidation of hot pressed Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 materials*, Journal of Materials Science, 1984, 19, 1029-1042
46. **J. Echeberria and F. Castro**, *Microstructure of the oxide layers produced during oxidation of silicon nitride*, I ECERS, 1989, Maastricht, G.d. With, R.A. Terpstra, and R. Metselaar 1-6
47. **E. Fenard**, *Céramiques composites du système Ti/B/N: Propriétés mécaniques et résistance à la corrosion*, 2001, Thèse de l'Université de Limoges, n° 58-2001
48. **Y.G. Gogotsi and M. Yoshimura**, *Oxidation of powdered and sintered TiN*, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 1994, 14A, 349-352
49. **A. Bellosi and F. Monteverde**, *Microstructure and properties of titanium nitride and titanium diboride-based composites*, Engineering Materials, 1999, 175-176, 139-148
50. **M. Desmaison-Brut, J.C. Glandus, J. Montintin, F. Valin, and M. Boncoeur**, *Elastic moduli - porosity relations in transition metal nitrides: TiN, ZrN, HfN and TaN*, Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics, 1991, 1713-1720
51. **A. Bellosi**, *Oxidation behaviour of nitrides and borides as monolithic and composite ceramics.*, Corrosion of Advanced Ceramics, 1994, Kluwer Academic Publishers, K.G. Nickel 131-142
52. **J. Desmaison, P. Lefort, and M. Billy**, *Oxidation of titanium nitride in oxygen: Behavior of $TiN_{0.83}$ and $TiN_{0.79}$ plates*, Oxidation of Metals, 1979, 13(3), 204-
53. **M.L. Muolo, A. Delsante, M. Bassoli, A. Passerone, and A. Bellosi**, *Wettability of TiB_2 ceramics by liquid Cu and Ag-Cu eutectic alloys*, Interfacial Science in Ceramic Joining, 1998, Kluwer Academic Publishers, A. Bellosi 87-94
54. **N. Eustathopoulos and L. Coudurier**, *Mouillabilité et adhésion thermodynamique dans le système Al- Al_2O_3 : Influence d'un recouvrement par TiB_2 ou TiN*, Annales de Chimie (Paris, France), 1985, 10, 1-6

55. **J.-i. Matsushita, T. Suzuki, and A. Sano**, *High temperature strength of TiB₂ ceramics*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 1993, 101(9), 1074-1077
56. **J.-H. Park, Y.-H. Koh, H.-E. Kim, and C.S. Hwang**, *Densification and mechanical properties of titanium diboride with silicon nitride as a sintering aid*, J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82(11), 3037-3042
57. **M. Concannon, E.S. Hodge, and C. Turmel**, *Containerless hot isostatic processing of titanium diboride ceramics*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1992, Pittsburg Pennsylvania USA, K. Ishizaki, E. Hodge, and M. Concannon 179-185
58. **N.B.o. Standards**, 1984, 25(21), 125
59. **Y. Takano, S. Ohmura, Y. Miyamoto, M. Koizumi, M. Miyake, and K. Motoyoshi**, *New application of HIPing to combustion sintering of TiB₂*, Proceeding of the third International Conference of Hot Isostatic Pressing, 1986, London
60. **J. Besson, M. Abouaf, D. Broussaud, M. Boncoeur, and F. Valin**, *Densification of titanium diboride*, Proceeding of the second International Conference on Hot Isostatic Pressing: Theory and Applications, 1989, Gaithersburg, MD, USA
61. **H.R. Baumgartner and R.A. Steiger**, *Sintering and properties of titanium diboride made from powder synthesized in a plasma-arc heater*, Journal of the American Ceramic Society, 1984, 67(3), 207-212
62. **A. Tampieri and A. Bellosi**, *Oxidation of monolithic TiB₂ and of Al₂O₃-TiB₂ composites*, Journal of Materials Science, 1993, 28, 649-653
63. **M.H. Manghnani, E.S. Fisher, F.-y. Li, and D.H. Grady**, *The elastic moduli of TiB₂*, Ceram. Trans., 1994, 38, 771-785
64. **A.A. Andrievski and B.U. Asanov**, *Temperature dependence of the young's modulus of the composite TiB₂-Fe*, Journal of Materials Science Letters, 1991, 10, 147-148
65. **S. Tuffé, J. Dubois, G. Fantozzi, and G. Barbier**, *Densification, Microstructure and Mechanical Properties of TiB₂-B₄C Based Composites*, Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials, 1996, 14, 305-310

66. **G.M. Mehrotra**, *Chemical compatibility and oxidation resistance of potential matrix and reinforcement materials in ceramic composites for ultra-high temperature applications*, 1991, Thesis, n° AD-A235 958
67. **X. Deschanel**, *Corrosion Resistance of HfB_{2-x} Compounds*, Key Engineering Materials, 1996, 113, 189-198
68. **P. Albert, A. Chretien, J. Flahaut, W. Freundlich, J.P. Langeron, and P. Lehr**, *Les composés du hafnium*", dans "Nouveau traité de chimie minérale, Paul Pascal, Ed. 1963, Editions Masson et Cie Paris, tome IX. p. 990-991
69. **A.G. Metcalfe, N.B. Elsner, D.T. Allen, E. Wuchina, M. Opeka, and E. Opila**, *Oxidation of Hafnium Diboride*, High Temperature Corrosion and Materials Chemistry, 2000, Journal of the Electrochemical Society, 489-501
70. **M.M. Opeka, I.G. Talmy, E.J. Wuchina, J.A. Zaykoski, and S.J. Causey**, *Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds*, Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19, 2405-2414
71. **T. Tabaru, K. Shobu, M. Sakamoto, H. Hirai, and S. Hanada**, *Oxidation behavior of Mo(Si_{0.6}Al_{0.4})₂/HfB₂ composites as aluminium reservoir materials for protective Al₂O₃ formation*, Scripta Materialia, 2003, 49, 767-772
72. **A. Lebugle and G. Montel**, *Etude comparée de l'oxydation des diborures de zirconium, d'hafnium et de titane*, Rev. int. Htes Temp. et Réfract., 1974, 2(3), 231-244
73. **J. Desmaison and M. Desmaison-Brut**, *High temperature oxidation kinetics of non-oxide monolithic and particulate composite ceramics*, Materials Science Forum, 2001, 5, 39-54
74. **A. Bellosi, A. Tampieri, and Y.-Z. Liu**, *Oxidation behaviour of electroconductive Si₃N₄-TiN composites*, Materials Science and Engineering, 1990, A127, 115-122
75. **Y. Yasutomi, K. Nakamura, M. Sobue, and Y. Kubo**, *Development and characterization of electro-conductive Si₃N₄ bonded TiN ceramics*, J. Ceram. Soc. Jpn., 1989, 97, 145-151
76. **J.-L. Huang, S.-Y. Chen, and M.-T. Lee**, *Microstructure, chemical aspects, and mechanical properties of TiB₂/Si₃N₄ and TiN/Si₃N₄ composites*, J. Mater. Res., 1994, 9(9), 2349-2354

77. **Y.G. Gogotsi**, *Review : particulate silicon nitride-based composites*, Journal of Materials Science, 1994, 29, 2541-2556
78. **D. Sciti, S. Guicciardi, and A. Bellosi**, *Properties of Si_3N_4 - $MoSi_2$ composites with a nanostructured matrix*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2002, 23(4), 673-679
79. **J.-L. Huang, M.-T. Lee, H.-H. Lu, and D.-F. Lii**, *Microstructure, fracture behavior and mechanical properties of TiN/Si_3N_4 composites*, Materials Chemistry and Physics, 1996, 45, 203-210
80. **S. Shimakami, M. Iwata, and H. Matsunaga**, *Effect of pores on the fracture toughness of TiB_2 / Si_3N_4 composites*, Ceram. Trans., 1996, 71, 575-584
81. **T. Ekstroem and P.-O. Olsson**, *β -sialon ceramics with TiN particle inclusions*, Journal of the European Ceramic Society, 1994, 13, 551-559
82. **A.H. Jones, R.S. Dohedoe, and M.H. Lewis**, *Mechanical properties and tribology of Si_3N_4 - TiB_2 ceramic composites produced by hot pressing and hot isostatic pressing*, Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21, 969-980
83. **Y. Akimune, F. Munakata, N. Hirosaki, and Y. Okamoto**, *Optimization of mechanical and electrical properties of TiN/Si_3N_4 material by agglomerates-microstructure-control (part 2)*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 1998, 106-77, 1-4
84. **D. Riekers, H. Wendrock, and K. Wetzig**, *Study of silicon nitride - titanium nitride composites by quantitative structure analysis with regard to a structure - property relationship*, Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, 1997, Kaiserslautern, Germany, 253-258
85. **L. Wang and H. Wada**, *Chemical compatibility between Si-based and Ti-based ceramics*, Journal of Materials Synthesis and Processing, 1993, 1(3), 181-193
86. **T. Graziani, D.J. Baxter, and A. Bellosi**, *The corrosion behaviour of a Si_3N_4/TiN particulate composite in a burner ring environment*, Key Engineering Materials, 1995, 108-110, 227-236
87. **C.M. Wang**, *Microstructure development of Si_3N_4 - TiN composites, prepared by in situ compositing*, Journal of Materials Science, 1995, 30, 3222-3230

88. **H. QiLiang, C. Juan, P. Wei, C. Jian, and L. Jie**, *In situ processing of TiN/Si₃N₄ composites by Ti-Si₃N₄ solid state reaction*, *Materials Letters*, 1997, 31, 221-225
89. **Y.G. Gogotsi, G. Grathwohl, and G.E. Khomenko**, *Structural evolution of silicon nitride - titanium nitride composites during high - temperature creep*, *Key Engineering Materials*, 1994, 89-91, 659-664
90. **A. Bellosi, S. Guicciardi, and A. Tampieri**, *Development and characterization of electroconductive Si₃N₄-TiN composites*, *Journal of the European Ceramic Society*, 1992, 9, 83-93
91. **F. Deschaux-Beaume, T. Cutard, N. Frety, and C. Levallant**, *Oxidation of Si₃N₄-TiN composites in air*, *Proceeding of the CIMTEC*, Ed. Vincenzini, 1998, Florence, Italie
92. **S. Boskovic, F. Sigulinski, and L. Zivkovic**, *Liquid-phase sintering and properties of Si₃N₄-TiN composites*, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 1999, 7(2), 119-126
93. **M. Herrmann, B. Balzer, C. Schubert, and W. Hermel**, *Densification, microstructure and properties of Si₃N₄-Ti(C,N) composites*, *Journal of the European Ceramic Society*, 1993, 12, 287-296
94. **Y.G. Gogotsi and G. Grathwohl**, *Creep of silicon nitride-titanium nitride composites*, *Journal of Materials Science*, 1993, 28, 4279-4287
95. **C. Martin, B. Cales, P. Vivier, and P. Mathieu**, *Electrical discharge machinable ceramic composites*, *Materials Science and Engineering*, 1989, A109, 351-356
96. **C.-C. Liu and J.-L. Huang**, *Micro-electrode discharge machining of TiN/Si₃N₄ composites*, *British Ceramic Transactions*, 2000, 99(4), 149-152
97. **L.M. Zivkovic, Z.S. Nikolic, and S.M. Boskovic**, *Electrical properties and percolation concentration in Si₃N₄-TiN based composites*, *7th Conference of the European Ceramic Society*, 2002, *Key Engineering Materials*, S. Trans Tech Publications 1489-1492
98. **T. Nagaoka, M. Yasuoka, K. Hirao, and S. Kanzaki**, *Effects of TiN particle size on mechanical properties of Si₃N₄/TiN particulate composites*, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1992, 100(4), 617-620

99. **J. Desmaison and M. Desmaison-Brut**, *High temperature oxidation kinetics of non-oxide monolithic and particulate composite ceramics*, Materials Science Forum, 2001, 5, 39-54
100. **A. Tampieri, E. Landi, and A. Bellosi**, *On the oxidation behaviour of monolithic TiB_2 and $Al_2O_3-TiB_2$ and $Si_3N_4-TiB_2$ composites*, Journal of Thermal Analysis, 1992, 38, 2657-2668
101. **H.J. Kim, S.W. Lee, T. Nakayama, and K. Niihara**, *Microstructure, mechanical and wear properties of hot-pressed $Si_3N_4-TiB_2$ composite*, The Korean Journal of Ceramics, 1999, 5(4), 324-330
102. **B.-Y. Shew and J.-L. Huang**, *Investigation of chemical reactions in TiB_2/Si_3N_4 composites*, Materials Science and Engineering, 1992, A159, 127-133
103. **J.-L. Huang and S.-Y. Chen**, *Investigation of silicon nitride composites toughened with prenitrided TiB_2* , Ceramics International, 1995, 21, 77-83
104. **A.H. Jones, C. Trueman, R.S. Dohedoe, J. Huddleston, and M.H. Lewis**, *Production and EDM of $Si_3N_4-TiB_2$ ceramic composites*, British Ceramic Transactions, 2001, 100(2), 49-54
105. **A. Tampieri, A. Bellosi, and V. Biasini**, *Oxidation resistance of $Si_3N_4-TiB_2$ composites*, Materials Science Monographs, 1991, 68, 409-420
106. **V. Medri**, *Production and characterization of electroconductive ceramic composites for structural applications*. 2001, DEA, Université de Limoges.
107. **N. Richet, P. Lespade, and P. Goursat**, *HfB_2-SiC coating for oxidation protection of carbon fibers based composites*, Advances in Science and Technology, Proceeding of the 10th International Ceramic Congress, 2003, Faenza, Italy, 265-274

Chapitre II

Elaboration des matériaux

1. Analyse des Poudres

1.1 Propriétés des poudres

Toutes les poudres utilisées dans cette étude pour élaborer les matériaux étudiés sont des poudres commerciales (Tableau 1).

	Référence	Fournisseurs
Si ₃ N ₄	SN10	UBE (Japon)
TiN	Grade C	Starck (Allemagne)
TiB ₂	Grade F	Starck (Allemagne)
HfB ₂	325 mesh	Cerac (Etats-Unis)

Tableau 1 : Origine des poudres utilisées.

La composition chimique des poudres est donnée par le fournisseur. La surface spécifique est mesurée grâce à un appareil ASAP 2000 (Micromeritics). Le calcul est basé sur l'isotherme d'adsorption du modèle de S. Brunauer, P. Emmet et J. Teller d'une couche monomoléculaire d'un gaz inerte, à la température de l'azote liquide. L'analyse de la répartition de la taille de grains des poudres est effectuée à l'aide d'un granulomètre laser 715 Cilas. Les données sont rapportées dans le tableau 2.

	Si ₃ N ₄	TiN	TiB ₂	HfB ₂
$\alpha/(\alpha+\beta)$	0,95	-	-	-
s.s.a (m ² g ⁻¹)	11,5	3,8	3,52	0,9207
d moyen (μm)	0,16	0,8-1,2	0,9-2	1,52
O (%mass)	1,09	1,5	1,5	-
Cl (%mass)	0,01	-	-	-
Fe (%mass)	0,01	0,1	620 ppm	-
Ca (%mass)	0,005	-	-	<0,01
Al (%mass)	0,005	-	-	0,01
C (%mass)	-	0,2	1100 ppm	-
Zr (%mass)	-	-	-	<0,5

Tableau 2 : Caractéristiques des poudres (données fournisseurs).

La taille de grains des poudres est comparée aux observations faites par microscopie électronique à balayage (Figure 1).

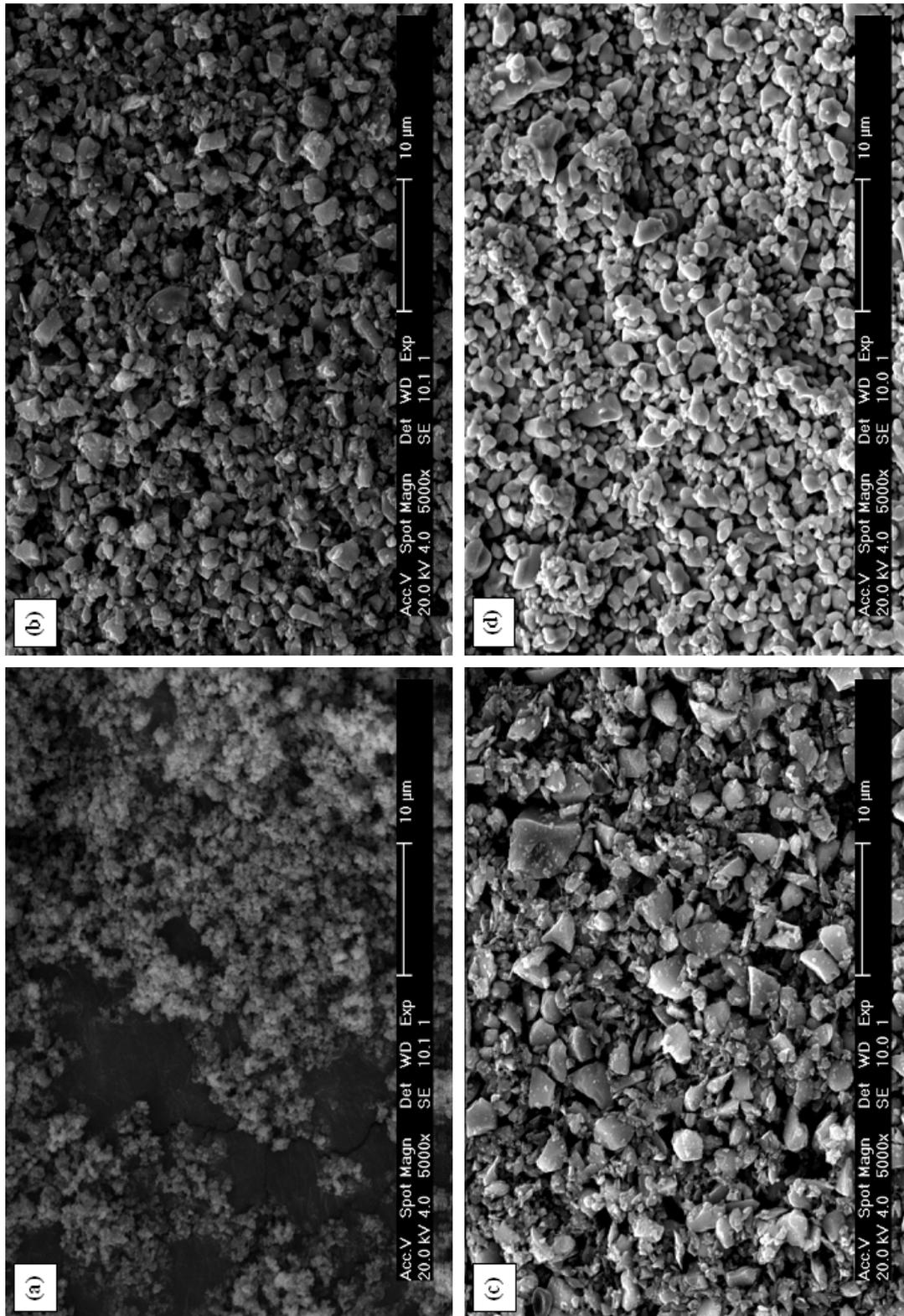


Figure 1 : Micrographies des poudres (a) : Si_3N_4 , (b) TiN , (c) TiB_2 , (d) HfB_2 .

La poudre de nitrure Si_3N_4 est une poudre fine et homogène, de granulométrie submicronique (taille de grains de $0,16\mu\text{m}$), alors que la taille moyenne de grains des phases dispersées est micronique.

1.2 Analyse par diffraction des rayons X : densité et paramètres de maille

Les paramètres de maille sont calculés à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (diffractomètre Siemens D5000). L'examen radiocristallographique est couplé à une recherche microinformatique à l'aide du logiciel Eva. La relation entre l'angle de diffraction (θ) et la distance des plans réticulaires (d_{hkl}) est donnée par la relation de Bragg (Equation 1).

$$d_{hkl} = \lambda / 2 * \sin \theta \quad (1)$$

Les longueurs d'ondes des rayons X sont $\text{Cu K}\alpha_1$: $1,5405 \text{ \AA}$ et $\text{K}\alpha_2$: $1,5443 \text{ \AA}$. Les paramètres de maille sont calculés à partir de l'équation 2 dans le cas du système cubique (TiN) et de l'équation 3 dans le cas du système hexagonal (Si_3N_4 , TiB_2 et HfB_2) avec l'aide des logiciels Topas P Profile et Celref 3.

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2 \quad (2)$$

$$1/d_{hkl}^2 = (4/3 (h^2 + hk + k^2) + a^2/c^2 * l^2) / a^2 \quad (3)$$

Les lettres h, k et l sont les indices de Miller, a et c les paramètres de maille.

Le nombre de motifs par maille Z est calculé à partir de l'équation 4.

$$Z = (d_{th} * V_0 * N_a * 10^{-24}) / M_0 \quad (4)$$

M_0 (g/mol) est la masse molaire, N_a ($6,022 * 10^{23}$) le nombre d'Avogadro et V_0 (\AA^3) le volume d'une maille élémentaire soit a^3 pour une maille cubique ou $a^2 c \sin 120^\circ$ pour une maille hexagonale compacte.

La connaissance du volume d'une maille élémentaire permet la détermination de la densité théorique (d_{th}) via l'équation 5 (Tableau 3).

$$d_{th} = Z M_0 / V_0 \quad (5)$$

Poudre analysée	Masse molaire (g/mol)	Z	a (Å)	c (Å)	Densité RX (d _{th})
α-Si ₃ N ₄	140,2668	4	7,7739±0,0048	5,638±0,003	3,16
TiN	61,9067	4	4,23912±0,0016	-	5,39
TiB ₂	69,52	1	3,0374±0,003	3,2332±0,001	4,46
HfB ₂	200,11	1	3,1367±0,0138	3,4721±0,012	11,22

Tableau 3 : Paramètres de maille et densités théoriques calculés par analyse de diffraction de rayons X.

Ces valeurs de densité seront utilisées pour calculer la densité relative des matériaux frittés.

Parmi les nitrures et borures étudiés, le nitrure de titane peut présenter une forte sous-stœchiométrie TiN_x qui peut être déterminée grâce à l'équation de Nagakura et al. [1]. Le paramètre de maille évolue en fonction du taux d'azote (Equation 6).

$$a_0 (\text{Å}) = 4,1925 + 0,0467x \quad \text{avec } 0,6 \leq x \leq 1 \quad (6)$$

La figure 2 présente les valeurs du paramètre de maille calculé dans le domaine $0,6 \leq x \leq 1$ et la valeur obtenue à partir des analyses radiocristallographiques ($4,23912 \pm 0,0016 \text{ Å}$).

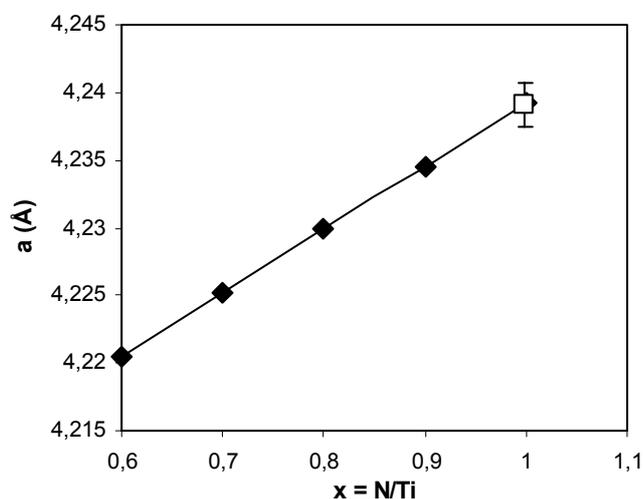


Figure 2 : Evolution du paramètre de maille de TiN_x en fonction de x : ♦ référence [1] et □ valeur expérimentale.

La valeur expérimentale correspond à la valeur stœchiométrique du nitrure de titane.

1.3 Elaboration des céramiques monolithiques

Les céramiques monolithiques Si_3N_4 et HfB_2 ont été élaborées par CIC en tant que matériaux de référence, le nitrure et le diborure de titane hipés et denses ayant déjà fait l'objet d'un travail de thèse [2]. L'élaboration par CIC des matériaux monolithiques est réalisée de manière identique à celle des composites. Les poudres sont homogénéisées dans un Turbula pendant 24 heures, dans l'éther de pétrole anhydre. Seul TiN a été densifié dans une gaine de titane avec une barrière de diffusion en papyex, toutes les autres poudres ont été densifiées dans un container en silice avec du nitrure de bore BN comme barrière de diffusion.

La figure 3 présente les containers en silice avant et après traitement par CIC.

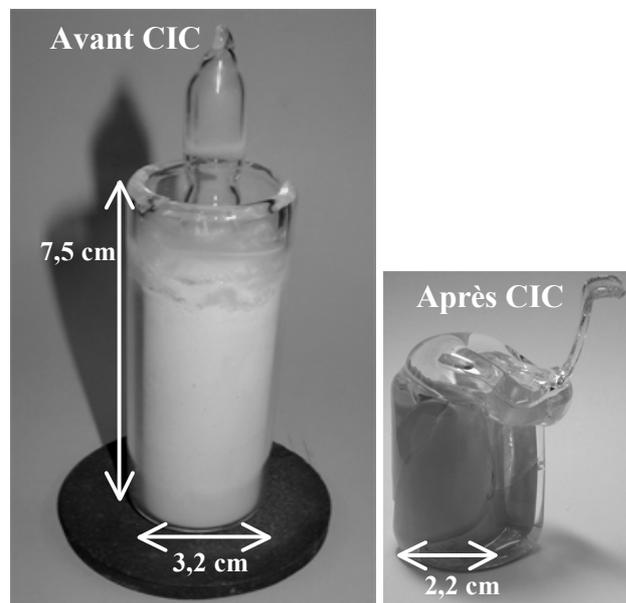


Figure 3 : Containers en silice avant et après traitement par CIC.

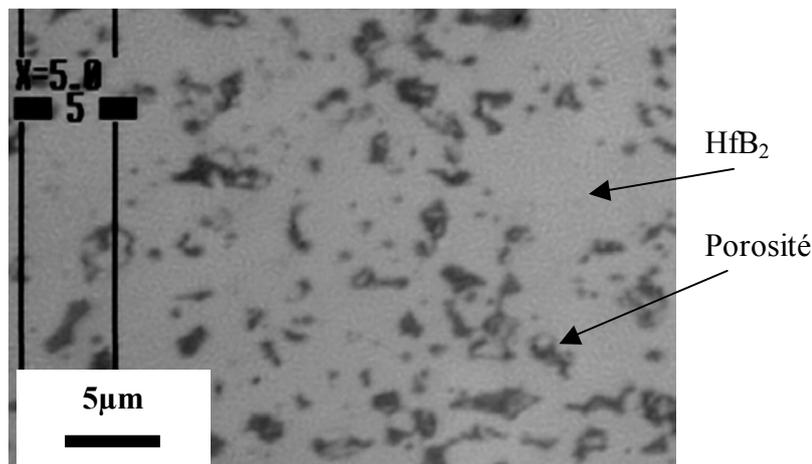
Le Tableau 4 présente les compositions, les paramètres de CIC et la densité finale des matériaux monolithiques.

Les différents essais de densification de la poudre de diborure HfB_2 monolithique n'ont pas permis d'atteindre, sur un tel volume, une porosité fermée même avec des ajouts Al_2O_3 et Y_2O_3 . De plus, il y a réaction entre HfB_2 et les oxydes conduisant à la formation de hafnone HfO_2 .

Matériau	ajouts	Cycle de CIC	d_{relative} (%)
Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃ 0,55%pds, Al ₂ O ₃ 0,25%pds	1730°C, 1h, 180 MPa	100
TiN [2]	aucun	1630°C, 1,5h, 180 MPa	99,3±0,1
TiB ₂ [2]	aucun	1900°C, 1,5h, 190 MPa	98,4±0,2
HfB ₂	Y ₂ O ₃ 0,5%pds, SiO ₂ 0,25%pds	1850°C, 1h, 180 MPa	91±1

Tableau 4 : Paramètres de CIC et densités des matériaux monolithiques.

Dans le but d'obtenir une phase liquide à plus basse température, de la silice SiO₂ (0,25%pds) est ajoutée à l'oxyde d'yttrium (0,5%pds), une phase eutectique existant à 1660°C. Le matériau HfB₂ présente une porosité d'environ 8%, la formation de hafnane est réduite. La microstructure du matériau HfB₂ élaboré par CIC est présentée Figure 4.

Figure 4 : Observation par microscopie optique de la microstructure du matériau HfB₂.

1.4 Elaboration des céramiques composites

La poudre de nitrure de silicium (UBE SN10) est mélangée au nitrure (TiN) ou au diborure (TiB₂ ou HfB₂) choisi, sous ultrasons dans de l'alcool anhydre, en présence d'ajouts Y₂O₃ et Al₂O₃. Le mélange de poudres est séché sous vide secondaire à 35°C pendant 12 heures. Le mélange sec est tamisé (largeur de maille : 32 µm) puis compressé isostatiquement à froid (200 MPa, pendant 2 minutes). Les compacts crus sont introduits dans un container en silice qui est ensuite dégazé sous vide secondaire pendant 10 heures, à une température variant de 400°C à 550°C selon les poudres. L'ampoule est scellée avant le traitement de telle façon que le vide soit maintenu dans l'ampoule.

Les paramètres des cycles de frittage et la quantité d'ajouts ont une grande influence sur la densification des matériaux. Pour chaque matériau, plusieurs essais furent nécessaires pour étudier l'influence des ajouts et mettre au point les paramètres du cycle de CIC [3] (Annexe 1). Les matériaux choisis, qui sont présentés dans les tableaux 5 et 6, seront utilisés pour les études des chapitres suivants en vertu de la meilleure adéquation entre densification et non réactivité des poudres entre elles.

Poudres	Composition (%mol)	Composition (%vol)	Composition (%pds)	d_{th}
Si ₃ N ₄	32	65	52,11	3,96
TiN	68	35	47,5	
Y ₂ O ₃	-	-	0,26	
Al ₂ O ₃	-	-	0,13	
Si ₃ N ₄	39	65	56,3	3,66
TiB ₂	61	35	42,95	
Y ₂ O ₃	-	-	0,5	
Al ₂ O ₃	-	-	0,25	
Si ₃ N ₄	52,4	73	40,55	5,34
HfB ₂	47,6	27	56,45	
Y ₂ O ₃	-	-	2,0	
Al ₂ O ₃	-	-	1,0	

Tableau 5 : Composition des matériaux et densités théoriques.

La quantité d'ajouts augmente systématiquement avec le point de fusion de la deuxième phase de façon à faciliter la densification pendant le frittage. Une quantité de phase dispersée de 35 %vol dans le cas de TiN et TiB₂ a été choisie en fonction des données de la littérature (et pour faciliter la comparaison avec les matériaux HP élaborés à Faenza). Elle permet d'atteindre facilement le seuil de percolation. Dans le cas de HfB₂, compte tenu de la difficulté de densification de cette phase, son volume a été réduit à 27 %vol dans la mesure où cette valeur est suffisante pour obtenir une conductivité électrique nécessaire à l'usinage par électroérosion.

Le tableau 6 présente les paramètres de densification des composites et les densités obtenues. Les densités des compacts crus après le traitement de compression isostatique à froid CIF (d_{CIF}) sont déterminées géométriquement.

Matériaux	d_{CIF} (%)	Cycle de CIC	$d_{observée}$	$d_{relative}$ (%)
Si ₃ N ₄ -TiN (65/35%vol)	52±2	1725°C, 1h, 180 MPa	3,95	99,8±0,2
Si ₃ N ₄ -TiB ₂ (65/35%vol)	51±2	1710°C, 1h, 180 MPa	3,59	98,1±0,5
Si ₃ N ₄ -HfB ₂ (73/27%vol)	52±2	1710°C, 1h, 180 MPa	5,257	98,5±0,6

Tableau 6 : Paramètres de CIC et densités des matériaux.

Les trois matériaux présentent une densité relative d'au moins 98% (méthode d'Archimède). Le composite Si₃N₄-TiN est totalement densifié.

Les matériaux sont analysés par diffraction des rayons-X (Annexe 3) et les phases indexées après densification par CIC sont données Tableau 7.

Matériaux	Phases indexées par analyse DRX
Si ₃ N ₄ -TiN (65/35%vol)	β- Si ₃ N ₄ , TiN
Si ₃ N ₄ -TiB ₂ (65/35%vol)	β- Si ₃ N ₄ , TiB ₂ , Si ₂ N ₂ O
Si ₃ N ₄ -HfB ₂ (73/27%vol)	β- Si ₃ N ₄ , HfB ₂ , Y ₂ Hf ₂ O ₇

Tableau 7 : Analyses radiocristallographiques des phases après densification par CIC.

Concernant les trois composites, la transformation de la phase α-Si₃N₄ en phase β-Si₃N₄ a eu lieu (moins de 3% en volume de phase α-Si₃N₄ résiduelle). Les ajouts ne sont pas détectés car en trop faible quantité. L'analyse de phase du composite Si₃N₄-TiN montre que seules les phases β-Si₃N₄ et TiN sont présentes.

Dans le cas du composite Si₃N₄-TiB₂, une nouvelle phase, Si₂N₂O, provenant d'une réaction entre Si₃N₄, les ajouts de frittage et les 1,5 % en poids d'oxygène contenus dans la poudre de TiB₂ a été détectée.

Concernant le composite Si₃N₄-HfB₂, la phase pyrochlore Y₂Hf₂O₇ est mise en évidence, provenant d'une réaction entre HfB₂ et l'oxyde d'yttrium.

Les matériaux sont conducteurs grâce à la phase dispersée (borure ou nitrure) qui forme un réseau homogène et continu dans la matrice de nitrure Si₃N₄. Une augmentation de la quantité d'oxygène [2] provenant soit des ajouts, soit des impuretés de la poudre aurait pu altérer la conductivité électrique.

1.5 Microstructure

Les images réalisées par microscopie électronique à balayage montrent les phases conductrices en clair (grains de TiN, TiB₂ ou HfB₂) bien dispersées et constituant un réseau continu. Par microscopie électronique à transmission, les mêmes grains apparaissent en sombre (Figures 5-12).

- **Si₃N₄-TiN**

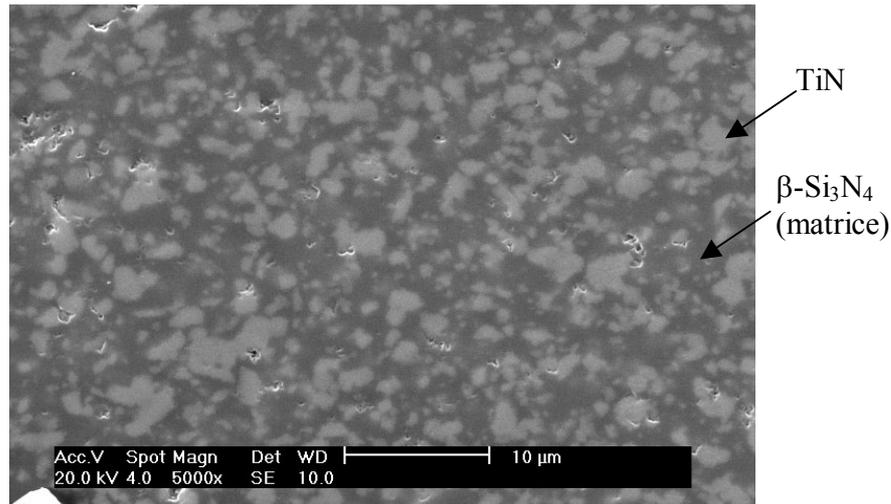


Figure 5 : Microstructure du composite Si₃N₄-TiN.

Le grossissement des grains de nitrure TiN est négligeable. Quelques agglomérats subsistent avec une taille bien inférieure à 10µm (Figure 5).

Les observations au microscope électronique à transmission (MET) confirment la non réactivité des deux poudres de départ (Figure 6 a). L'image à haute résolution présente la phase intergranulaire vitreuse entre deux grains de phase β-Si₃N₄ d'une épaisseur de ~ 2 nm, ce qui est cohérent avec la faible quantité d'ajouts (Figure 6 b).

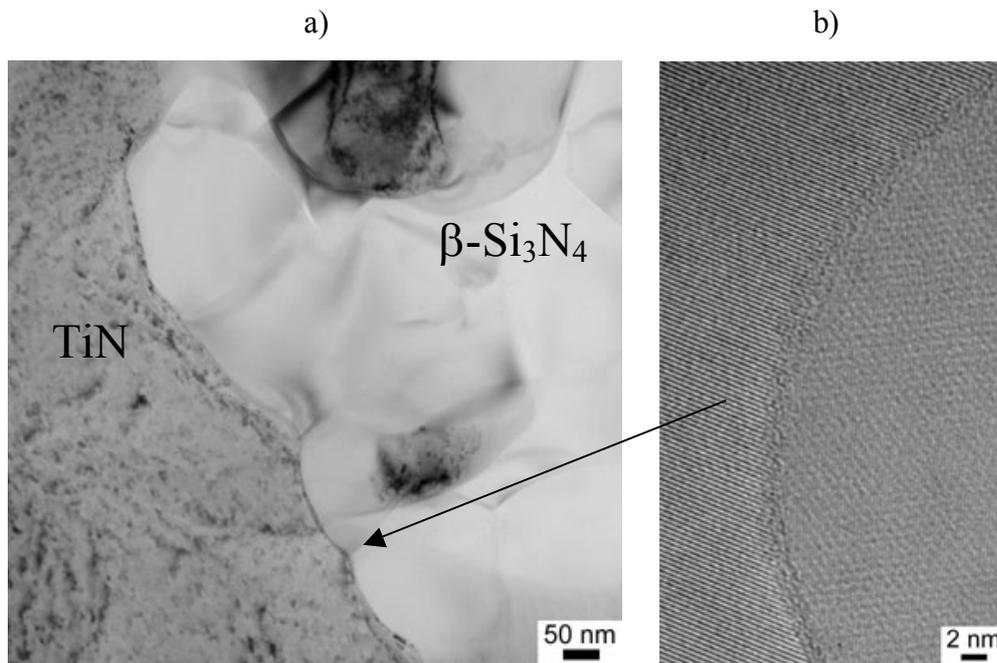


Figure 6 : Images réalisées par MET : composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$.

▪ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$

La microstructure du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ est à distribution mono-modale avec un grossissement négligeable des grains de TiB_2 (Figure 7). Quelques pores de taille sub-micronique apparaissent en noir.

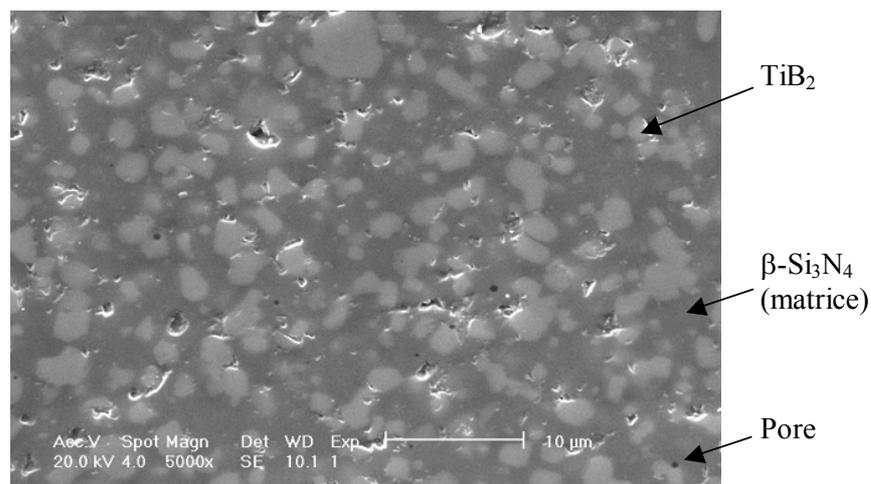


Figure 7 : Microstructure du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$.

Quelques vides au contour anguleux proviennent d'arrachements de grains survenus au cours du polissage. Par microscopie électronique à balayage, seules les deux phases TiB_2 et $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ sont visibles.

Par microscopie électronique à transmission, la microstructure (a) et les clichés obtenus par diffraction des électrons de grains de phase β - Si_3N_4 (b) et TiB_2 (c) sont présentés Figure 8.

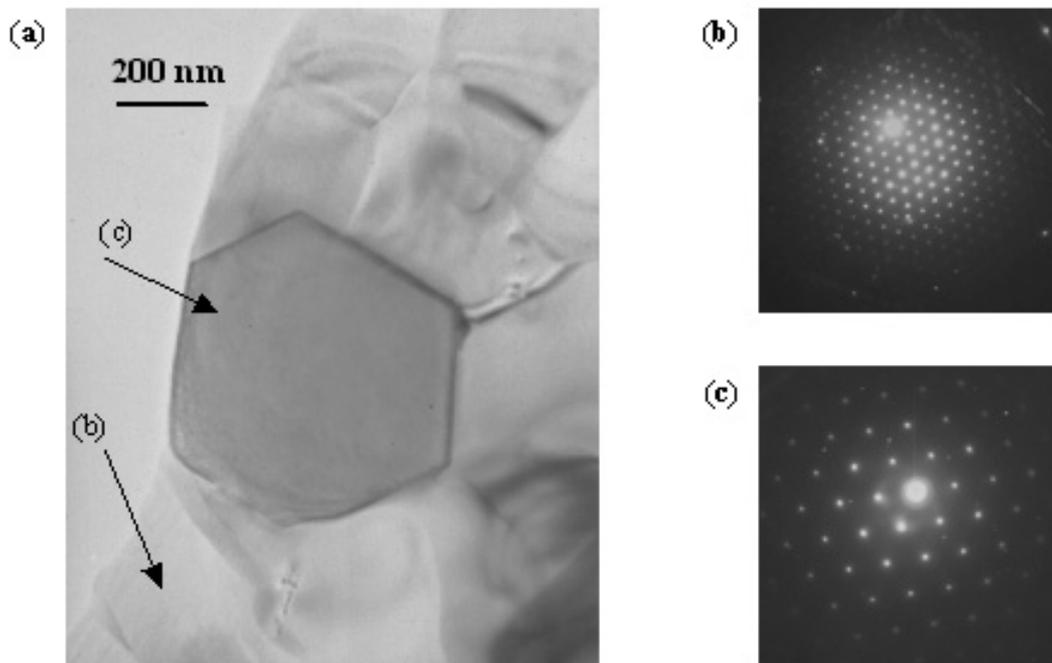


Figure 8 : Images réalisées par MET du composite Si_3N_4 - TiB_2 (a) et clichés de diffraction de deux cristaux proches (b et c).

Le cristal blanc (Figure 8b) est identifié comme étant β - Si_3N_4 (hexagonal P63/m, a : 7,604 Å et c : 2,907 Å) et le cristal gris (c) est identifié comme étant TiB_2 (hexagonal P6/mmm, a : 3,03 Å et c : 3,229 Å).

La zone interfaciale (joint de grains) entre un cristal de TiB_2 et la matrice est présentée Figure 9. La phase $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ formée au cours du frittage et détectée par analyse radiocristallographique n'a pu être observée mais la présence de TiN provenant de la réaction entre TiB_2 et Si_3N_4 a été localisée sur l'arête d'un grain de TiB_2 .

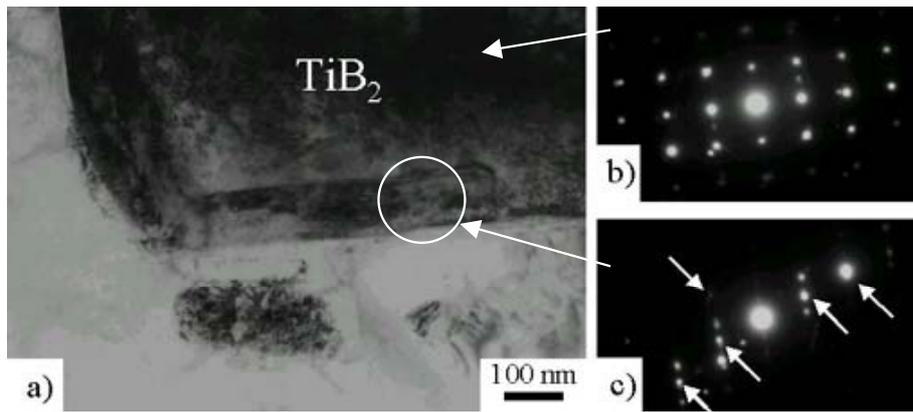


Figure 9 : Images réalisées par MET du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ (a), clichés de diffraction d'un cristal de TiB_2 (b) et d'un cristal de TiN (c).

La formation d'un mince film de nitrure TiN apparaît à la lisière d'un grain de TiB_2 , à l'interface avec Si_3N_4 . La phase nitrure TiN n'a pas été détectée par diffraction des rayons X car en trop faible quantité.

▪ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$

La microstructure du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ montre des grains de HfB_2 à distribution bi-modale avec deux tailles de grains, à moins de $1\ \mu\text{m}$ et plus de $3\ \mu\text{m}$ environ. Quelques pores sont visibles, surtout dans les grains ou les agglomérats de HfB_2 . La phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ne présente pas de grains aciculaires (Figure 10).

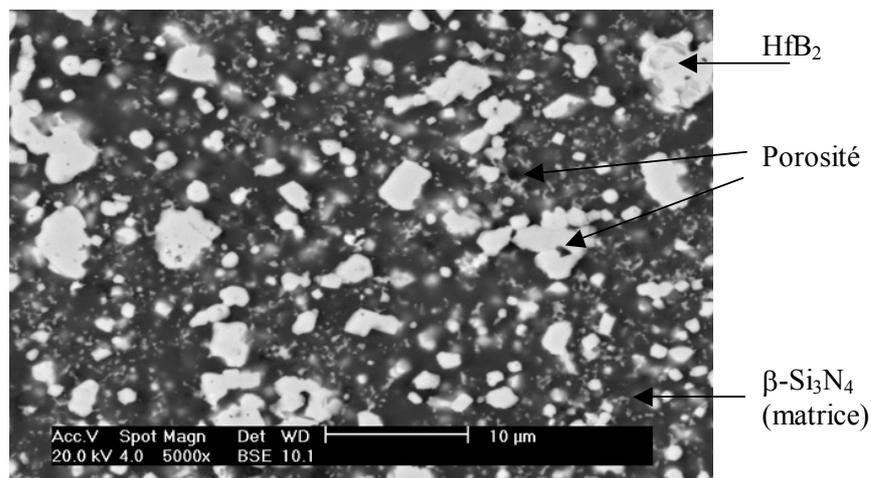


Figure 10 : Microstructure du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$.

Une nouvelle phase $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (Pyrochlore) qui se trouve entre les grains de la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ est observée par microscopie électronique à transmission (Figure 11 b, flèches).

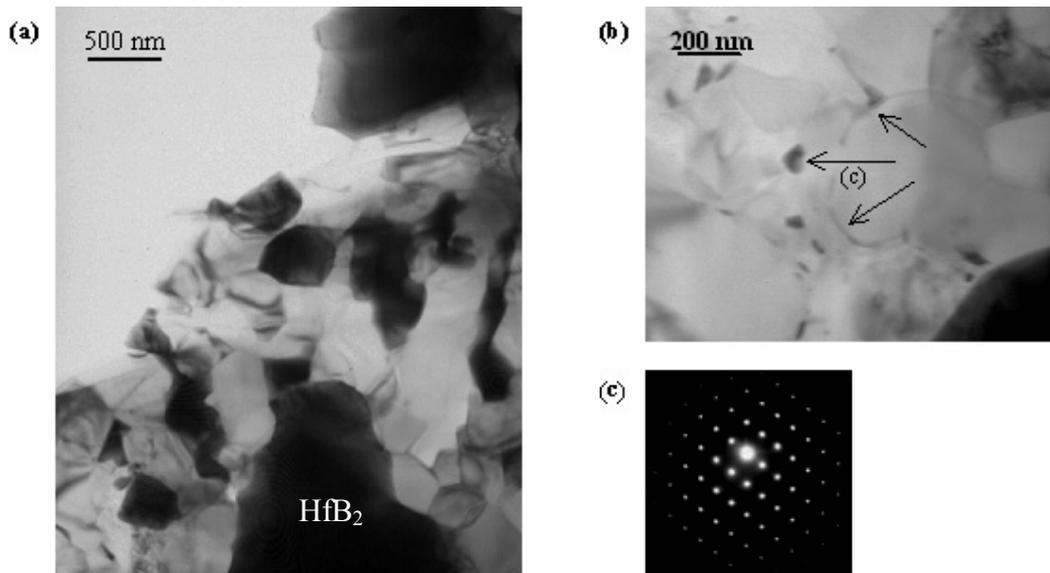


Figure 11 : Images réalisées par MET du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ (a et b) et cliché de diffraction de la nouvelle phase $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (c, flèches).

Par diffraction des électrons (Figure 11 c), la présence de la phase cubique pyrochlore $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (Fm-3, $a : 5,20100 \text{ \AA}$) a pu être confirmée. La microstructure est dense et les grains de HfB_2 (surface sombre dans le cas du MET) sont entourés de grains de phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (couleur claire). Les joints de grains sont peu visibles entre les deux phases majoritaires.

Des zones rassemblent une grande quantité de phase intergranulaire vitreuse sous forme de petits nodules sphériques (Figure 12).

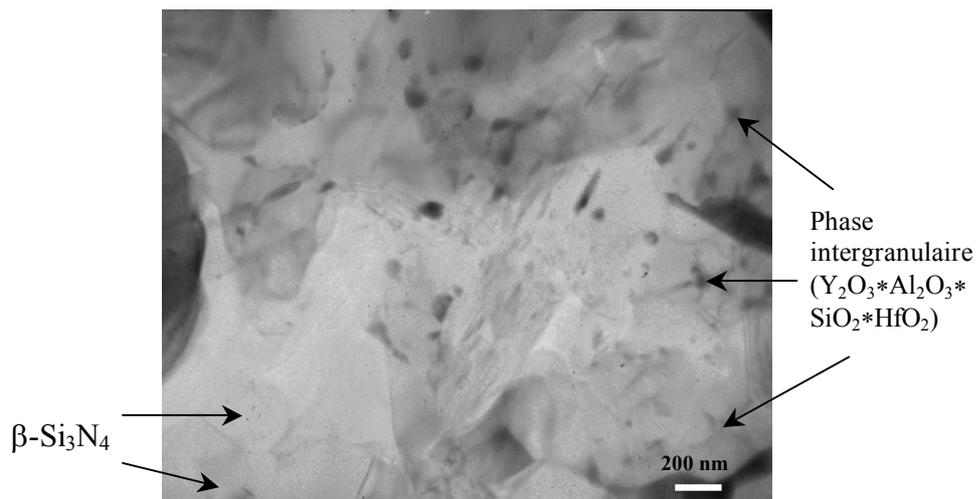


Figure 12 : Images réalisées par MET : composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$.

Dans les trois composites étudiés, les grains de la phase β -Si₃N₄ ne sont pas aciculaires contrairement au cas de la céramique monolithique Si₃N₄ densifiée par CIC [4]. Selon la littérature, la présence d'une deuxième phase empêcherait la formation d'aiguilles de β -Si₃N₄ mais la température de densification est un paramètre à ne pas négliger ainsi que la quantité d'ajouts de densification.

Références bibliographiques

1. **S. Nagakura, T. Kusunoki, F. Kakimoto, and Y. Hirotsu**, *Lattice parameter of the non-stoichiometric compound TiNx*, J. Appl. Cryst., 1975, 8, 65-66
2. **E. Fenard**, *Céramiques composites du système Ti/B/N: Propriétés mécaniques et résistance à la corrosion*, 2001, Thèse de l'Université de Limoges, n° 58-2001
3. **R. Klein, V. Medri, M. Desmaison-Brut, A. Bellosi, and J. Desmaison**, *Influence of additives content on the high temperature oxidation of silicon nitride based composites*, Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23, 603-611
4. **L. Themelin**, *Comportement mécanique et résistance à l'oxydation de nitrures de silicium et titane densifiés ou post-densifiés par compression isostatique à chaud*, 1989, Thèse de l'Université de Limoges, n° 89-36

Chapitre III

Propriétés mécaniques et élastiques des matériaux élaborés

Les céramiques non-oxydes covalentes de type Si_3N_4 , SiC ou SiAlON ont été développées pour des applications structurales en raison de leurs propriétés thermomécaniques et de leur résistance à l'oxydation à haute température. Quels seront les effets de l'addition d'une seconde phase sur certaines propriétés telles la résistance à la flexion, la ténacité ou la dureté ?

Quelques propriétés mécaniques et élastiques mesurées à température ambiante ainsi que la résistance à la rupture à haute température ont été analysées et comparées.

1. La dureté

L'importance de la dureté est mise en évidence dans un grand nombre d'équations qui conduisent à des valeurs de résistance (en compression, au frottement, à l'érosion), ou évidemment de résistance aux chocs en particulier dans le domaine balistique. La dureté est un paramètre essentiel à prendre en compte pour l'usinage.

Les tests de mesure de dureté sont dépendants d'un certain nombre de facteurs : l'état de surface, la microstructure, la stoechiométrie, la charge et aussi la configuration de l'indenteur. Les paramètres microstructuraux les plus critiques sont la taille des grains, la présence de joints de grains, leur nature et leur abondance, mais aussi la porosité qui est reliée directement à la densité. La technique de CIC qui permet d'obtenir une densification proche de 100% est idéale pour élaborer ces composites d'autant plus qu'elle limite ou élimine même l'utilisation d'ajouts de frittage.

Le tableau 1 présente la microdureté Vickers des composites élaborés sous une charge de 5N (500g). Le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ est le matériau le plus dur des trois en relation avec la grande dureté de TiB_2 (Hv: 24 GPa) [1] et la quantité de TiB_2 dans le composite (35 %vol). Le matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ présente une dureté inférieure, bien que la dureté du matériau HfB_2 monolithique soit supérieure à celle d'un matériau TiB_2 (Hv: 29 GPa) [2] pour deux raisons, une plus faible quantité de diborure de hafnium (27 vol%) et une plus grande quantité d'ajout (3% en poids), la présence de cette dernière induisant des réactions entre les poudres. Le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ atteint une dureté proche de celle du matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ de par sa haute densification, la non réactivité entre les poudres de départ et la très faible quantité d'ajouts.

Matériaux (composition%vol)	d_{rel} (%)	H_V^{5N} (GPa)	H_K^{5N} (GPa)
Si_3N_4 -TiN (65/35)	100	$16,9 \pm 0,8$	$16,9 \pm 0,9$
Si_3N_4 -TiB ₂ (65/35)	98	$19,7 \pm 0,6$	$18,8 \pm 1,7$
Si_3N_4 -HfB ₂ (73/27)	98	$17,4 \pm 1,2$	$18,4 \pm 0,9$

Tableau 1 : Valeurs de microdureté Vickers des composites sous une charge de 5N.

Les valeurs de dureté Vickers sont reportées Figure 1 en fonction de la porosité de quelques composites de l'annexe 1 .

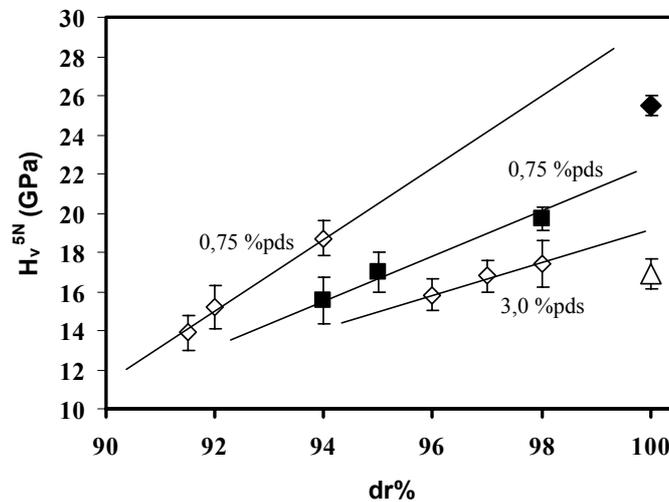


Figure 1 : Evolution de la microdureté Vickers en fonction de la densité. \triangle Si_3N_4 -TiN ; \blacksquare Si_3N_4 -TiB₂ ; \diamond Si_3N_4 -HfB₂ ; \blacklozenge Si_3N_4 [3].

Dans le cas du composite Si_3N_4 -TiN, une densité très proche de 100% est toujours observée. Pour les autres composites Si_3N_4 -TiB₂ et Si_3N_4 -HfB₂, une porosité comprise entre 8 et 2% a été obtenue en fonction de la température de densification et de la quantité d'ajouts.

Dans le cas du matériau Si_3N_4 -TiB₂, la porosité diminue avec la température de frittage dans un certain domaine. Si la température est supérieure à 1700°C, la décomposition de Si_3N_4 libère de l'azote ce qui crée de la porosité. Dans le cas du matériau Si_3N_4 -HfB₂, une quantité d'ajouts variant de 0,5 à 1,25 % en poids est trop faible pour obtenir une porosité fermée. En revanche, 3 % d'ajouts en poids permettent de réduire la porosité à 2%.

La comparaison des duretés de matériaux non identiques (mais à quantité d'ajouts et paramètres CIC très peu différents, Annexe 1) n'est pas absolument rigoureuse. Néanmoins, une extrapolation à 100% de densification des valeurs de microdureté selon une loi linéaire conduit à des valeurs probables de microdureté H_v^{5N} de 22,3 GPa dans le cas de $Si_3N_4-TiB_2$ et de 29,5 GPa dans le cas de $Si_3N_4-HfB_2$ densifié avec une faible quantité d'ajouts (0,75 %pds) (Figure 1). Une augmentation de la quantité d'ajouts à 3 %pds diminue la valeur de dureté extrapolée H_v^{5N} à 19,2 GPa dans le cas de $Si_3N_4-HfB_2$.

Si l'empreinte du diamant Vickers ou Knoop est trop petite, les valeurs de dureté ne sont pas représentatives comme le montre la figure 2 qui présente un schéma du problème observé dans les céramiques composites à phase dispersée.

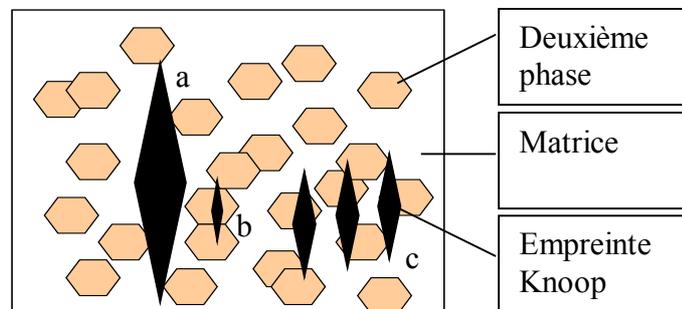


Figure 2 : Schéma des empreintes Knoop dans une céramique composite à deux phases dispersées.

Dans le cas des empreintes (a) et (b), seule la dureté de la matrice ou de la deuxième phase est mesurée. C'est pourquoi une charge de 5N a été utilisée (cas c) (Figure 3). La surface de l'empreinte dans le composite est assez grande pour que la matrice et la deuxième phase soient prises en compte.

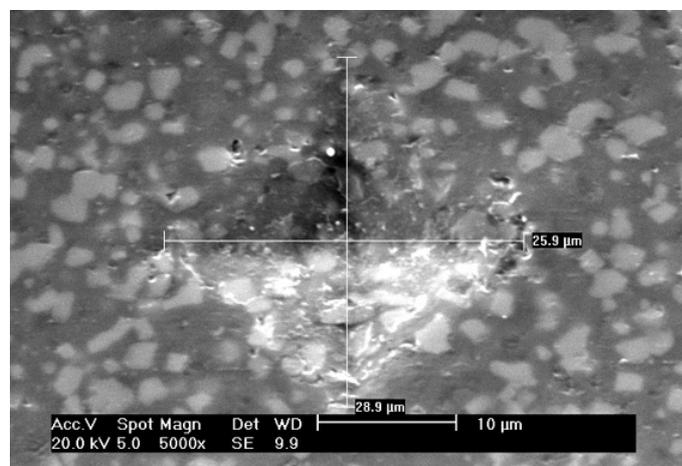


Figure 3 : Empreinte Vickers (5N) dans le matériau Si_3N_4-TiN .

En général, les valeurs de dureté des céramiques monolithiques et des céramiques composites augmentent avec la réduction de la charge appliquée en raison de l'évolution de la surface de l'empreinte. Les charges trop petites correspondent à une surface réduite de la pyramide du diamant Vickers ou Knoop. Cette relation entre la charge et la surface d'empreinte n'est pas prise en compte pour des charges trop faibles. Plusieurs essais ont été effectués avec des charges de 1 à 100 N pour obtenir l'évolution de la dureté en fonction de la charge (Figure 4). Les trois composites présentent une diminution de la dureté jusqu'à 5 N puis les valeurs de dureté restent stables. Les essais entre 1 et 5 N sont faits avec un diamant Knoop. L'essai à 100 N est réalisé avec un diamant Vickers. Malgré la différence en charge et en diamant, les duretés restent très similaires à partir d'une charge de 5N.

Les marges d'erreurs sont plus importantes dans le cas de charges faibles. La reproductibilité augmente avec la taille de l'empreinte. En conséquence les marges d'erreurs diminuent avec l'augmentation de la charge.

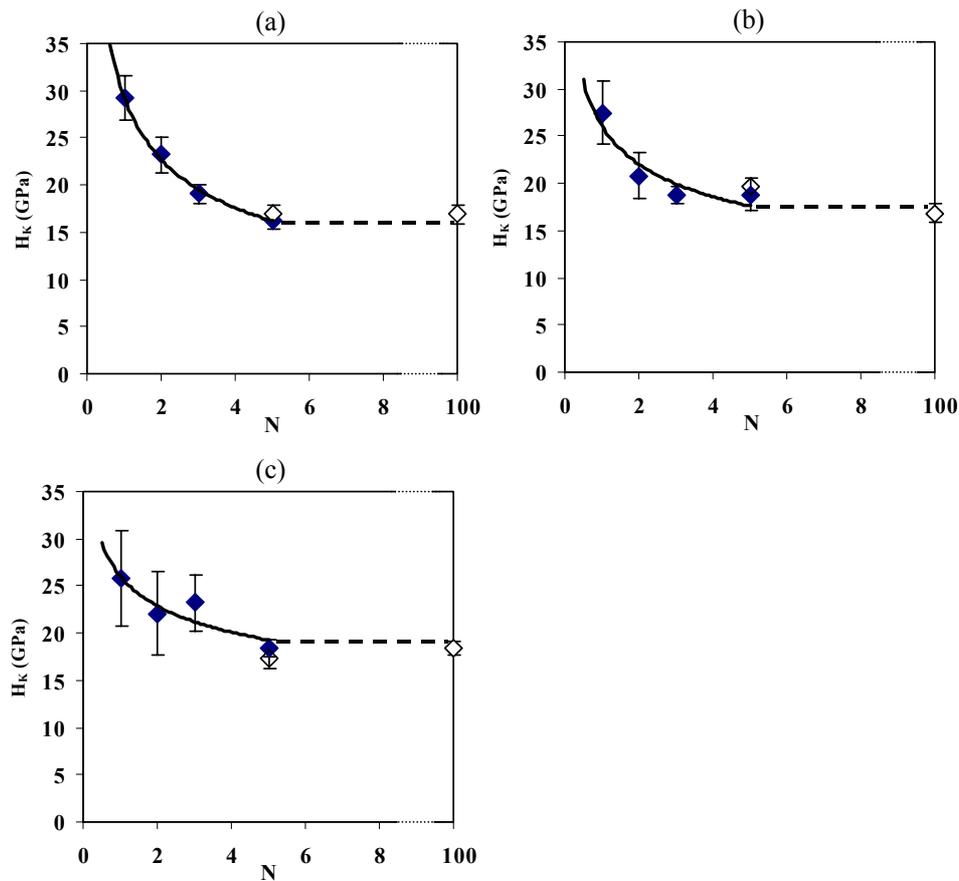


Figure 4 : Evolution de la dureté Knoop (◆) entre 1 et 5N et dureté Vickers (◇) à 5 et 100N : (a) Si_3N_4-TiN , (b) $Si_3N_4-TiB_2$, (c) $Si_3N_4-HfB_2$.

2. La ténacité

Deux techniques ont été utilisées pour l'évaluation de la ténacité : la méthode SENB « Single Edged Notch Beam » et la méthode DCM « Direct Crack Measurement » (Annexe 4). Les valeurs sont présentées Tableau 2.

Matériau (composition %vol)	d_{rel} (%)	K_{IC} SENB MPa \sqrt{m}	K_{IC} DCM MPa \sqrt{m}
Si ₃ N ₄ -TiN (65/35)	100	7,2 ± 0,2	6,4 ± 0,7
Si ₃ N ₄ -TiB ₂ (65/35)	98	9,8 ± 0,1	10,3 ± 1,1
Si ₃ N ₄ -HfB ₂ (73/27)	98	8,5 ± 1,7	6,9 ± 1,5

Tableau 2 : Valeurs de ténacité des composites obtenues par les méthodes SENB et DCM.

Les valeurs de ténacité obtenues par DCM (calculées à partir d'une empreinte Vickers) sont sensiblement plus faibles dans les valeurs minimales mais il est connu que l'indentation conduit à des valeurs un peu inférieures.

La figure 5 présente une image (a) de la surface d'une empreinte Vickers (Hv^{100N}) obtenue par microscopie optique et l'image en coupe (b) d'une empreinte Vickers observée au MEB.

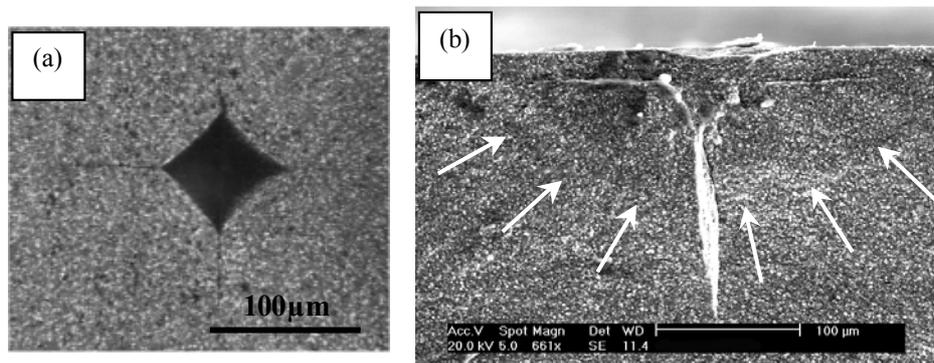


Figure 5 : Microscopie optique d'une empreinte Vickers (a) et image MEB en coupe du matériau Si₃N₄-TiN (b).

La rupture est le plus souvent de type classique « médian crack » (flèches, Figure 5b) dans les trois matériaux. Un profil de fracture de type Palmqvist a rarement été observé. L'équation d'Evans [4] (Equation 1) a été utilisée pour le calcul de la ténacité.

$$\text{Evans (median crack type)} : K_{IC} = 0,16 \text{ Hv } a^{0,5} (c/a)^{-1,5} \quad (1)$$

Les fissures sont majoritairement intergranulaires. La Figure 6 présente quelques fissures provoquées par l'indentation du diamant Vickers.

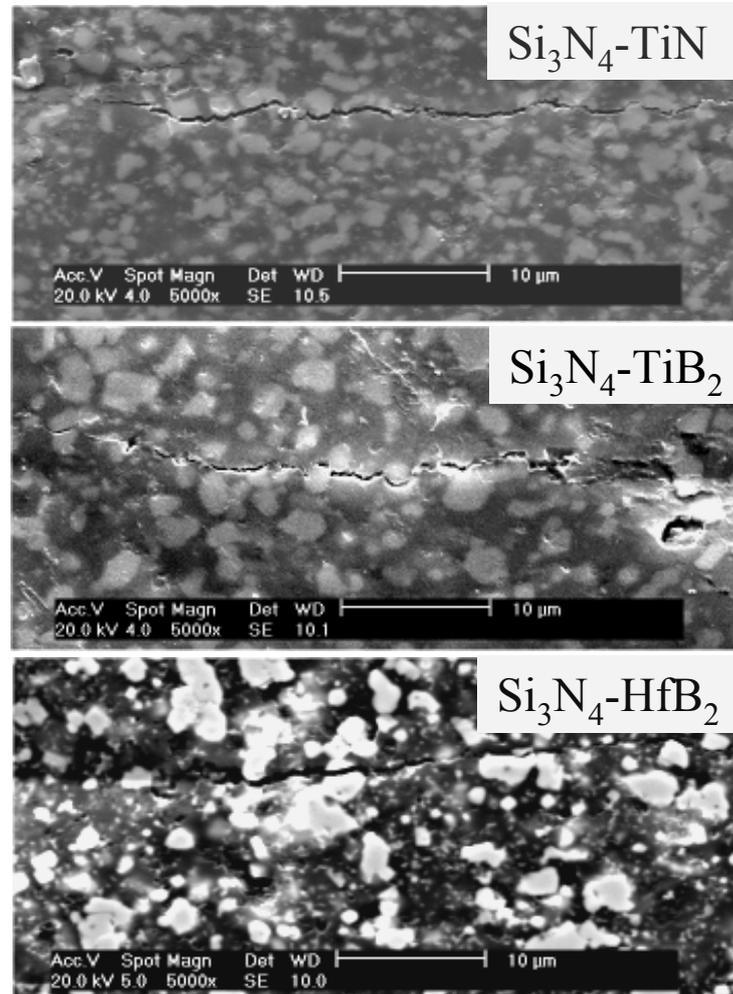


Figure 6 : Fissures obtenues par indentation Vickers (MEB).

Le contournement des grains de la deuxième phase provient de la différence de coefficient thermique entre la matrice et la deuxième phase (Tableau 3). Après frittage, il se crée un état de tension dans le renfort et de compression dans la matrice à cause de son plus faible coefficient de dilatation thermique. Dans les trois cas, la ténacité est améliorée en comparaison du matériau Si_3N_4 (K_{IC} : 6,0 MPa $\sqrt{\text{m}}$ [5]) mais un nitrure de silicium majoritairement constitué d'aiguilles de nitrure β peut présenter une ténacité de 10 MPa $\sqrt{\text{m}}$ [3].

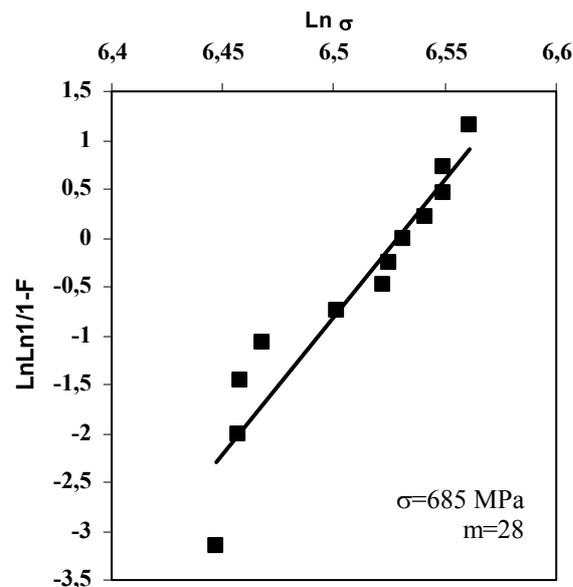
	Si ₃ N ₄	TiN	TiB ₂	HfB ₂
α	3,25*10 ⁻⁶ (1/K) [3]	8,0*10 ⁻⁶ (1/K) [6]	7,45*10 ⁻⁶ (1/K) [7]	7,0*10 ⁻⁶ (1/K) [2]

Tableau 3 : Coefficients de dilatation thermique des matériaux monolithiques.

Les valeurs de ténacité plus élevées dans le cas des matériaux Si₃N₄-TiB₂ et Si₃N₄-HfB₂ peuvent s'expliquer par une plus grande quantité d'ajouts formant une phase intergranulaire plus fragile d'où une rupture préférentiellement intergranulaire. La ténacité qui caractérise l'aptitude du matériau à s'opposer à la propagation brutale de la fissure sera d'autant plus faible que la rupture est de type intragranulaire.

3. La résistance à la rupture

La résistance à la rupture en flexion trois points a été mesurée à la température ambiante et à haute température. A température ambiante, le module de Weibull (m) a été calculé sur un minimum de dix barrettes de façon à déterminer la résistance à la rupture (σ). Les valeurs obtenues conduisent à une valeur très supérieure aux valeurs classiques de la littérature (Figures 7-9) mais une étude récente d'un nitrure Si₃N₄ RBSN, de moindre pureté a permis d'obtenir après post-densification à 1850°C, des valeurs m de 20 et σ de 521 MPa [8].

Figure 7 : Statistique de Weibull : matériau Si₃N₄-TiN.

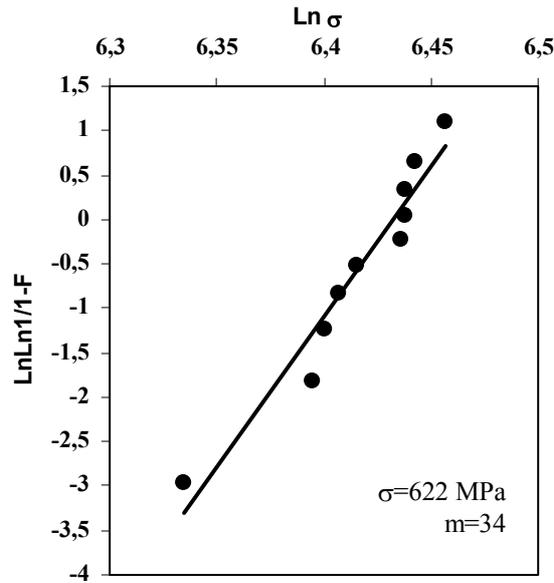


Figure 8 : Statistique de Weibull : matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$.

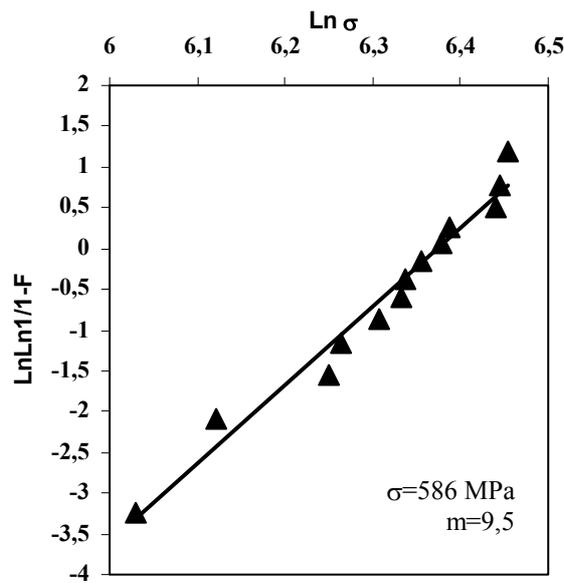


Figure 9 : Statistique de Weibull : matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$.

Les analyses statistiques de Weibull montrent que la distribution des défauts est plus resserrée dans le matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ que dans le matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$. La différence des valeurs de coefficients de dilatation thermique et des modules élastiques entre la matrice Si_3N_4 et la phase secondaire peut provoquer une microfissuration pendant la descente en température du cycle de frittage CIC qui influe sur les propriétés. La résistance à la rupture du matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ est plus élevée (valeur de $685 \pm 26 \text{ MPa}$) que celle du matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ ($622 \pm 21 \text{ MPa}$). Une plus grande quantité d'ajouts et une

porosité de 2% dans les matériaux borures abaissent la résistance et il est donc difficile de comparer les trois matériaux (présence d'agglomérats dans le matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$). Le tableau 4 récapitule le module de Weibull et la résistance des matériaux.

Matériau (composition vol%)	d_{rel} (%)	σ (MPa)	m
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ (65/35)	100	685 ± 26	28
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ (65/35)	98	622 ± 21	34
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ (73/27)	98	586 ± 65	9,5

Tableau 4 : Module de Weibull (m) et résistance à la flexion (σ) des matériaux.

Les figures 10-12 présentent les surfaces des fractures après rupture en flexion trois points.

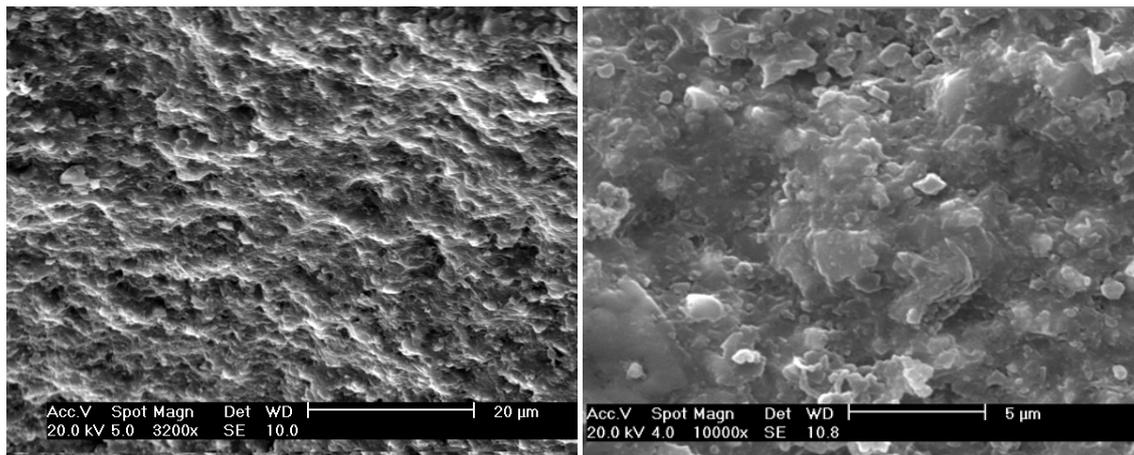


Figure 10 : Surfaces de fracture (flexion trois points, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$).

Les micrographies de la surface de rupture du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ confirment la haute densification du matériau et une microstructure homogène. La fracture préférentiellement intergranulaire s'accompagne d'un arrachement des grains de TiN. La valeur de la résistance à la rupture de 685 MPa est en accord avec les valeurs de la littérature qui se situent entre 600 et 850 MPa [9, 10].

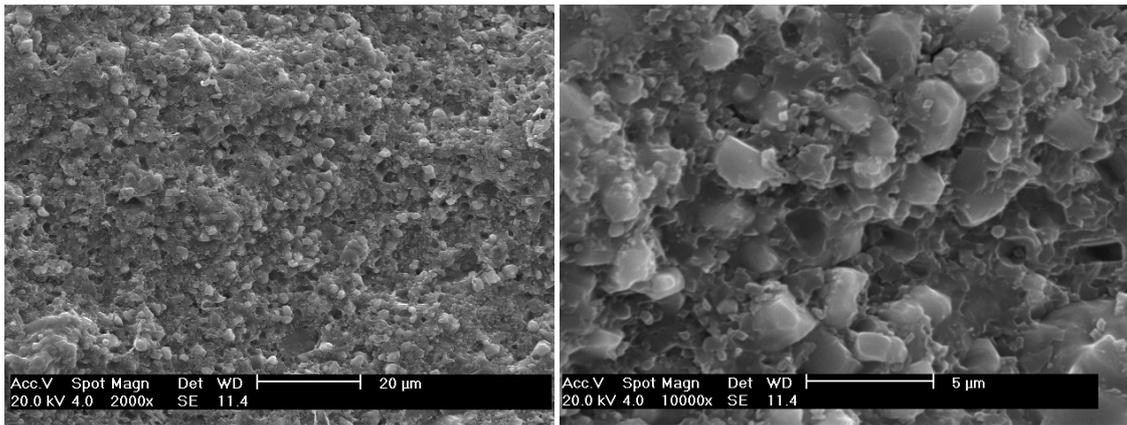


Figure 11 : Surface de rupture (flexion trois points, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$).

Le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ présente une microstructure homogène avec une distribution de taille de grains de TiB_2 sensiblement plus grande ($> 2\mu\text{m}$) et la présence de quelques aiguilles de nitrure Si_3N_4 , particulièrement lorsque la température de frittage dépassait 1725°C . La porosité résiduelle de 2% et la taille de grains de TiB_2 légèrement supérieure par comparaison à celle du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ expliquent la valeur sensiblement plus faible de la résistance. La rupture est majoritairement intergranulaire. Le frittage par CIC qui utilise de faibles quantités d'ajouts, permet d'améliorer la résistance à la rupture ($\sigma = 622 \text{ MPa}$) par rapport à la valeur de la littérature de 550 MPa [11].

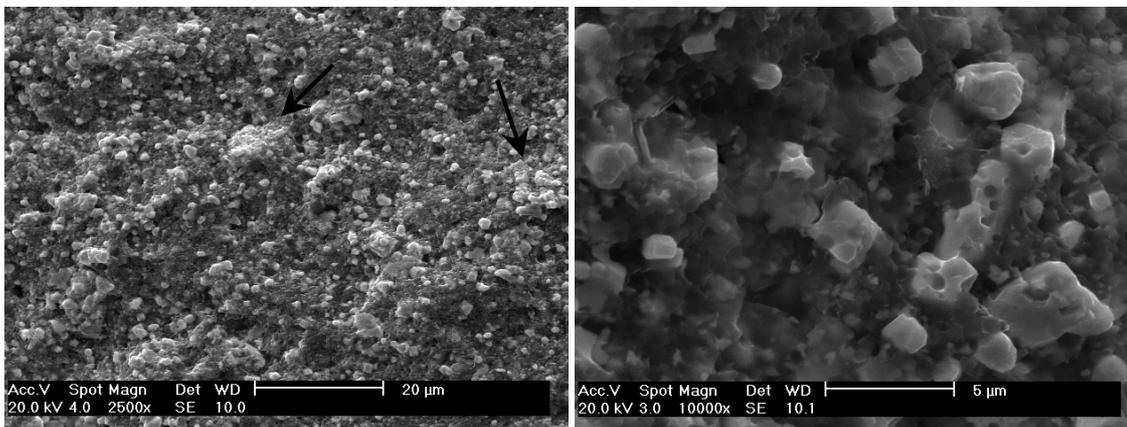


Figure 12 : Surface de rupture (flexion trois points, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$).

Les grains de diborure HfB_2 présentent des points de contact entre eux et quelques agglomérats résiduels qui jouent le rôle de défauts critiques, la valeur de la résistance à la rupture de 586 MPa est du même ordre de grandeur et la fracture très nettement intergranulaire.

En ce qui concerne le comportement de ces matériaux à chaud, les forces de liaison entre atomes diminuent avec l'augmentation de température. Dans le domaine des "basses températures" (<1000°C), l'évolution de la viscosité de la phase intergranulaire dans le système $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ est contrebalancée par une guérison des microfissures et défauts d'usinage aux arêtes principalement, malgré le chanfreinage de ces dernières. Dans certains cas, il est même observé une augmentation de la valeur de la résistance à la rupture. Cet effet s'annule entre 800 et 1000°C et une diminution de la résistance ne peut plus être évitée (Figure 13).

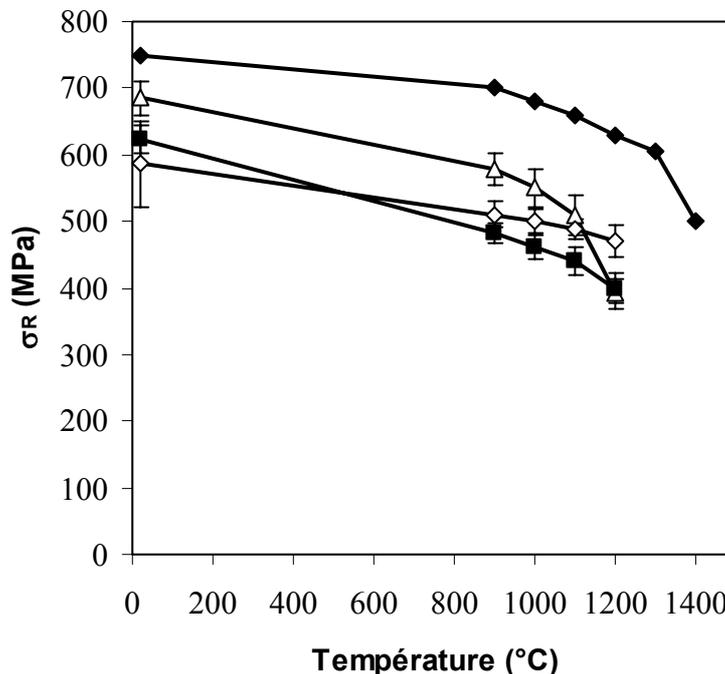


Figure 13 : Evolution de la résistance à la rupture en flexion trois points avec la température, Δ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$; \blacksquare $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$; \diamond $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$; \blacklozenge Si_3N_4 CIC [3].

Des trois composites, le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ qui a montré la plus faible ténacité présente la meilleure résistance jusqu'à 1100°C. Au-delà, la valeur chute rapidement contrairement à la résistance à la rupture des composites nitrure-borure. Comme nous le verrons dans le chapitre concernant l'oxydation de ces matériaux, dans le cas des borures, la formation par oxydation d'une phase visqueuse contenant B_2O_3 guérit plus efficacement les défauts tels la microporosité ou la microfissuration de surface dans le matériau. Mais, dans tous les cas, la résistance du matériau $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ monolithique densifié par CIC avec le même minimum d'ajouts, reste supérieure.

4. Modules d'élasticité

Les propriétés d'un matériau composite ne sont pas une simple combinaison linéaire des propriétés des matériaux monolithiques. Différentes théories conduisent à des relations qui permettent d'obtenir les constantes élastiques de matériaux biphasés à partir de celles des matériaux monolithiques denses (Annexe 4). L'application est limitée à quelques unes.

Deux cas théoriques idéaux définis par W. Voigt [12] (Equation 2) et A. Reuss [13] (Equation 3) permettent de déterminer les limites théoriques maximales et minimales du module de cisaillement G.

$$\text{Voigt : } G_{\text{composite}} = v_m G_m + v_r G_r \quad (2)$$

$$\text{Reuss : } 1/G_{\text{composite}} = (v_m/G_m) + (v_r/G_r) \quad (3)$$

G_m et G_r sont les modules de cisaillement de la matrice (m) et du renfort (r) et V_m et V_r les volumes respectifs des matériaux avec $V_r = 1 - V_m$.

Une seconde approche est proposée par Norris qui considère que la microstructure est périodique [14].

La différence entre les valeurs observées et calculées s'explique par la porosité du matériau. Si la porosité (P) et le coefficient de Poisson (ν) sont connus, le module d'Young E peut être calculé grâce à l'équation 4 [15, 16].

$$E = E_{100\%} * 3 (3 - 5 * P) * (1 - P) / 9 - P * (9,5 - 5,5 * \nu) \quad (4)$$

Ondracek et al. [15, 16] ont déterminé cette équation en utilisant un rapprochement sphérique des pores.

Les valeurs des modules d'élasticité : module d'Young E, module de cisaillement G (déterminé par échographie ultrasonore) et coefficient de Poisson ν , sont rapportées dans le Tableau 5.

	Si_3N_4 dr : 100%	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ dr : 100%	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ dr : 98%	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ dr : 98%
E (GPa)	320	371±8	357±11	331,05±1,5
E (GPa) calculé pour dr :100%	-	-	370	343
G (GPa)	132	145±5	148±4,5	133,4±0,2
ν	0,21	0,279	0,206	0,24

Tableau 5 : Modules d'élasticité et coefficients de Poisson des trois composites et du nitrure Si_3N_4 CIC monolithique.

Dans un composite, les valeurs des modules d'élasticité peuvent être déterminées par des modèles en utilisant les valeurs des deux phases de départ. Dans le cas des composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ et $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$, les valeurs expérimentales sont comparées aux valeurs calculées selon les modèles de Voigt, Reuss ou Norris (Figure 14). En ce qui concerne HfB_2 , le module G d'un matériau dense, sans ajout de frittage, n'a jamais été déterminé à notre connaissance. Le module d'Young E donné par la littérature a permis de calculer le module G [17] en prenant pour ν la valeur moyenne de 0,35 (Annexe 4.2).

Dans les trois cas, les valeurs expérimentales de G sont inférieures à celles du fuseau obtenu selon les relations de Voigt, Reuss ou Norris, relations qui ne prennent pas en compte la présence d'une phase intergranulaire. La divergence dans le cas des composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ et $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ est un peu plus importante à cause de la plus grande quantité d'ajouts et de la porosité résiduelle (2%).

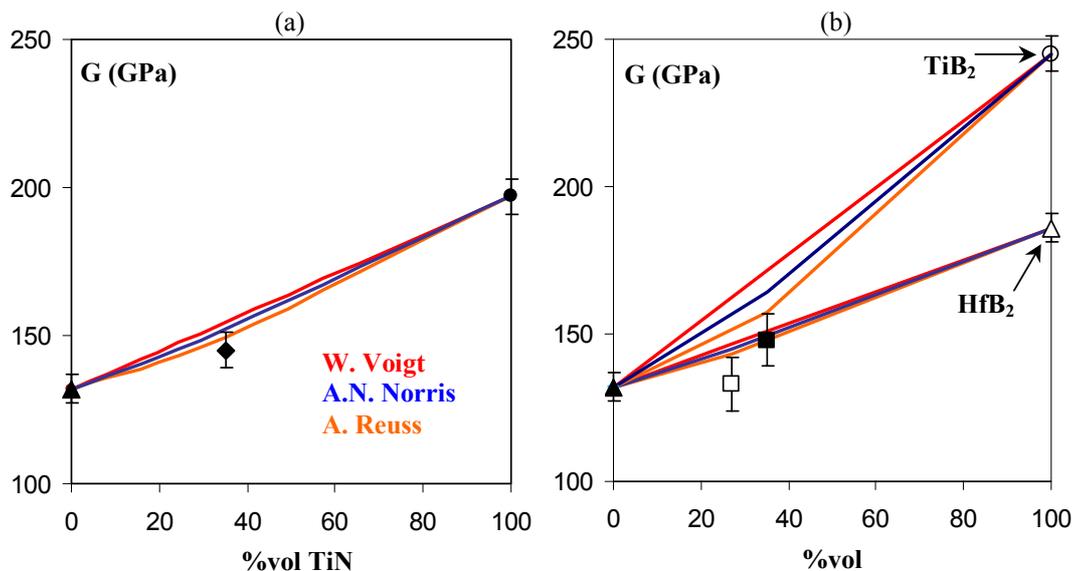


Figure 14 : Comparaison entre les valeurs expérimentales de G (a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ♦, (b) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ □ et $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ ■ et celles déterminées par les relations de Voigt, Reuss ou Norris.

Références bibliographiques

1. **J.-i. Matsushita, T. Suzuki, and A. Sano**, *High temperature strength of TiB₂ ceramics*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 1993, 101(9), 1074-1077
2. **T. Tabaru, K. Shobu, M. Sakamoto, H. Hirai, and S. Hanada**, *Oxidation behavior of Mo(Si_{0.6},Al_{0.4})₂/HfB₂ composites as aluminium reservoir materials for protective Al₂O₃ formation*, Scripta Materialia, 2003, 49, 767-772
3. **L. Themelin**, *Comportement mécanique et résistance à l'oxydation de nitrures de silicium et titane densifiés ou post-densifiés par compression isostatique à chaud*, 1989, Thèse de l'Université de Limoges, n° 89-36
4. **A.G. Evans**, *Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(2), 187-206
5. **F.F. Lange**, *Fracture Toughness of Si₃N₄ as a Function of the Initial α -Phase Content*, Journal of The American Ceramic Society-Discussions and Notes, 1979, 62(7-8), 428-430
6. **A. Bellosi and F. Monteverde**, *Microstructure and properties of titanium nitride and titanium diboride-based composites*, Engineering Materials, 1999, 175-176, 139-148
7. **A. Tampieri and A. Bellosi**, *Oxidation of monolithic TiB₂ and of Al₂O₃-TiB₂ composites*, Journal of Materials Science, 1993, 28, 649-653
8. **H. Kita, H. Hyuga, T. Hirai, T. Iizuka, and K. Ohsumi**, *Strength and Microstructure of Silicon Nitride Fabricated by Post-Sintering Process Using Low-Purity Silicon Powder as Raw Materials*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004, 112(4), 214-218
9. **C. Martin, B. Cales, P. Vivier, and P. Mathieu**, *Electrical discharge machinable ceramic composites*, Materials Science and Engineering, 1989, A109, 351-356
10. **Y.G. Gogotsi**, *Review : particulate silicon nitride-based composites*, Journal of Materials Science, 1994, 29, 2541-2556
11. **J.-L. Huang, S.-Y. Chen, and M.-T. Lee**, *Microstructure, chemical aspects, and mechanical properties of TiB₂/Si₃N₄ and TiN/Si₃N₄ composites*, J. Mater. Res., 1994, 9(9), 2349-2354
12. **W. Voigt**, Lehrbuch der Kristallphysik, Ed. Teubner. 1928, Allemagne

13. **A. Reuss**, *Calculation of the yield point of polycrystal on the basis of the plasticity conditions for single crystals*, *Z. Angew. Math. Mech.*, 1929, 9, 49-58
14. **A.N. Norris**, *A differential scheme for the effective moduli of composites*, *Mech. Mater.*, 1985, 4, 1-16
15. **A.R. Boccaccini, D. Eifler, and G. Ondracek**, *Determination of the Young's modulus of platelet reinforced composite materials*, *Materials Science and Engineering*, 1996, A207, 228-233
16. **G. Ondracek**, *The relation between the properties and the microstructure of multiphase materials Part III: Microstructure and Young's modulus of elasticity*, *Zeitschrift fuer Werkstofftechnik*, 1978, 9(3), 96-100
17. **M.M. Opeka, I.G. Talmy, E.J. Wuchina, J.A. Zaykoski, and S.J. Causey**, *Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds*, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19, 2405-2414

Chapitre IV

Assemblages céramique/métal

Introduction

Analyser les phénomènes de mouillabilité des métaux liquides sur les céramiques est essentiel pour les technologies d'assemblage céramique-métal ou même la fabrication de matériaux composites CMC. Le comportement des céramiques non-oxydes Si_3N_4 , TiN ou TiB_2 ... au contact du cuivre ou de l'argent a déjà été étudié et ces deux métaux sont non mouillants. En revanche, le métal titane peut être utilisé pour obtenir un système réactif. La céramique Si_3N_4 -TiN, matériau commercialisé, a des applications dans l'industrie électronique et peut donc se trouver au contact de métaux. Dans le cas de céramiques composites, l'influence de la phase dispersée électroconductrice dans la matrice Si_3N_4 peut faire évoluer la réactivité du système. La première étude va concerner le comportement du cuivre, de l'argent et d'un alliage Ag-28%Cu sur les trois composites élaborés par CIC, la seconde étude celui d'une brasure Ag-Cu-Ti sur les mêmes matériaux.

1. Technique Expérimentale

L'étude des interactions céramique/métal est réalisée grâce à la technique de la goutte sessile [1, 2], sous vide secondaire, dans un four à résistance de molybdène (Annexe 6.1).

Un disque de 20 mm de diamètre et 3 mm de hauteur est poli jusqu'à l'obtention d'une rugosité moyenne de surface (R_a) inférieure à 500 Å. Les plots métalliques proviennent de tiges de cuivre, d'argent ou d'alliage argent-cuivre. L'alliage argent-cuivre-titane est élaboré au laboratoire. Les principales propriétés sont données par le fournisseur (Tableau 1).

	Fournisseur	Pureté	Température de fusion
Cu	Goodfellow	99,99%	1084,7 °C [3]
Ag	Goodfellow	99,99%	961°C [3]
Ag-Cu	Castolin	Composition 72%pds / 28%pds 60%mol / 40%mol	780°C [3]
Ag-Cu-Ti	Laboratoire	Composition 72%pds / 28%pds 60%mol / 40%mol + 3%pds Ti	778°C

Tableau 1 : Propriétés des métaux Ag, Cu et alliages Ag-Cu, Ag-Cu-Ti.

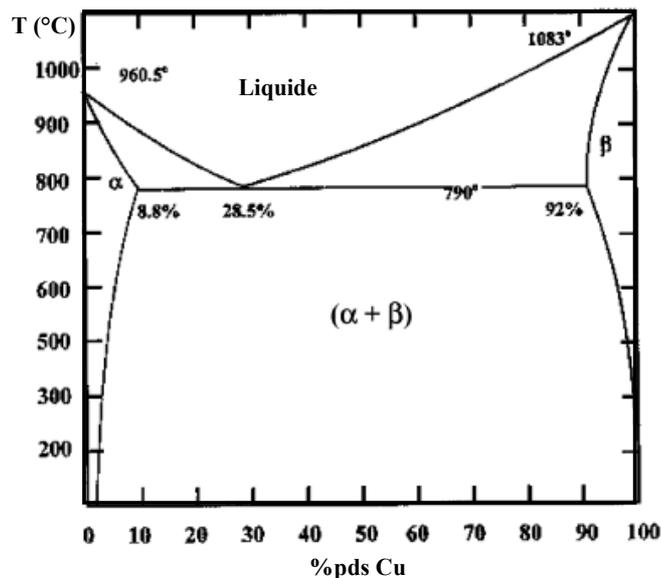


Figure 1 : Diagramme de phases du système Ag – Cu (%pds) [4].

La brasure Ag-Cu-Ti (69,83-27,16-3 %pds ; 56,91-37,57-5,5 %mol) est obtenue en utilisant des poudres commerciales de cuivre et d'argent (Goodfellow, Angleterre) et de titane (Sigma/Aldrich, Allemagne). Les poudres de métaux sont mélangées mécaniquement et mises dans un moule en graphite cylindrique (3mm de diamètre, 5mm de hauteur). Ce moule est placé dans un tube en silice et dégazé sous vide (10^{-4} Pa) à 800°C.

Le polissage de la surface des plots de brasure est suivi d'un nettoyage à l'acide nitrique (HNO_3) de quelques secondes pour éliminer la couche d'oxyde en surface puis rincés à l'eau distillée. Les tests de mouillabilité sont faits immédiatement après cette procédure de nettoyage pour éviter la formation d'une nouvelle couche d'oxyde. Le poids des plots d'Ag-28Cu-3%Ti est d'environ 450mg.

2. Système céramique composite/Ag, Cu et alliage Ag-28%Cu

2.1 Etude bibliographique

Si_3N_4 est thermodynamiquement stable en présence de cuivre ou d'argent ou d'une brasure argent-cuivre à la température de fusion de ces métaux (Tableau 2) [5-7].

Des températures supérieures ($\sim 1300^\circ\text{C}$) peuvent provoquer une décomposition de Si_3N_4 pour donner du silicium. Le silicium se dissout dans le cuivre et forme la phase Cu_5Si . Dans ce cas, l'angle de contact qui ne dépend plus du système Cu/ Si_3N_4 est d'environ 120° [7].

Des valeurs d'angles de contact Cu/ Si_3N_4 de 110 à 130° , mesurées par Bader et coll. [7], s'expliquent par une assez grande quantité d'ajouts (6 % en masse Y_2O_3 , 4 % en masse Al_2O_3). En revanche, Sangiorgi et al. [5] n'ont pas vu une influence significative de la quantité d'ajouts Y_2O_3 et Al_2O_3 sur l'angle de contact. De plus, ces auteurs ont étudié l'influence des ajouts Y_2O_3 , MgO , ZrO_2 et Al_2O_3 sur la mouillabilité par le cuivre d'un nitrure HPSN. La variation de l'angle de contact est négligeable si on change d'ajout (en moyenne 135°).

Par ailleurs, pour des nitrures frittés avec les mêmes ajouts mais en utilisant des techniques d'élaboration différentes, quelques valeurs d'angles de contact rapportées dans le Tableau 2 montrent une certaine dispersion.

Angle de contact avec	SSN (fritté avec Y_2O_3 et Al_2O_3)	HPSN (fritté avec Y_2O_3 et Al_2O_3)	HIPSN (fritté avec Y_2O_3 et Al_2O_3)
Cu	131°-144° [6]	136°±3° [5]	160° [7]
Ag	155° [6]		128° [7]

Tableau 2 : Angles de contact mesurés dans les cas du cuivre ou de l'argent sur différents nitrures de silicium.

En présence du nitrure TiN, le cuivre et l'argent sont non mouillants [8]. Les valeurs des angles de contact sont présentées dans le tableau 3.

	Angle de contact avec Cu	Angle de contact avec Ag
TiN	110 °	142 °
TiN _{0.8}	115 °	145 °
TiN _{0.6}	45 °	127 °

Tableau 3 : Angles de contact du cuivre et de l'argent sur des substrats TiN_x [8].

Dans le cas d'un nitrure sous-stoechiométrique TiN_{0.6}, Ti₂N ou Ti₄N_{3-x}, la valeur de l'angle de contact diminue jusqu'à 45°. Une interaction entre le titane existant librement dans le nitrure TiN_{0.6} et le cuivre peut apparaître [8].

2.2 Résultats

L'argent, le cuivre et l'alliage argent-cuivre ne mouillent pas les céramiques composites (Figure 2 - 4).

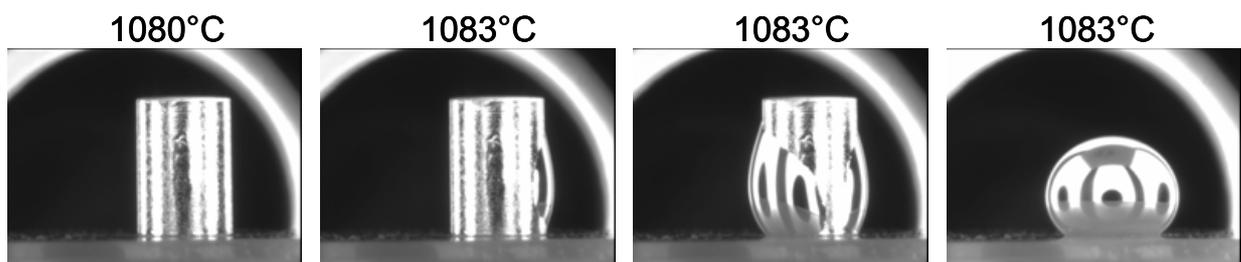


Figure 2 : Formation d'une goutte de cuivre sur le composite Si₃N₄-TiN.

La fusion du plot de brasure Ag-Cu sur un substrat Si₃N₄-TiB₂ est présentée sur la figure 3.

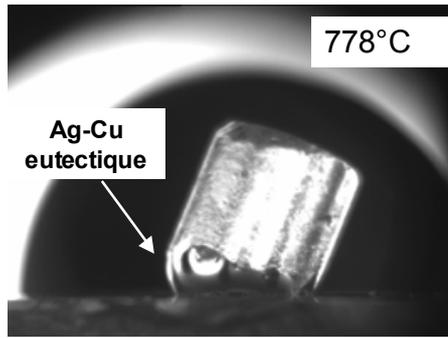


Figure 3 : Formation de la phase liquide dans le système Ag-28%Cu à 778°C sur le substrat $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$.

La microstructure d'une goutte de brasure argent-cuivre après une expérience de mouillabilité montre la séparation des deux phases solides cuivre et argent (Figure 4) à cause de la non-miscibilité de ces deux métaux à basse température (Figure 1) .

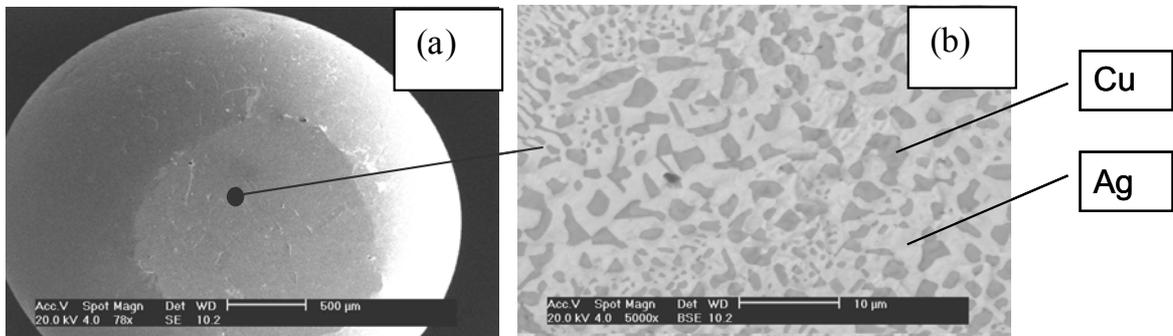


Figure 4 : Goutte de brasure argent-cuivre après une expérience de mouillabilité sur le substrat $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ (a) et image en configuration électrons retrodiffusés (BSE) de la surface de contact (b).

L'analyse EDS montre que la phase sombre est formée uniquement de cuivre tandis que la phase claire est constituée d'une solution solide de cuivre dans une matrice d'argent (Figure 5).

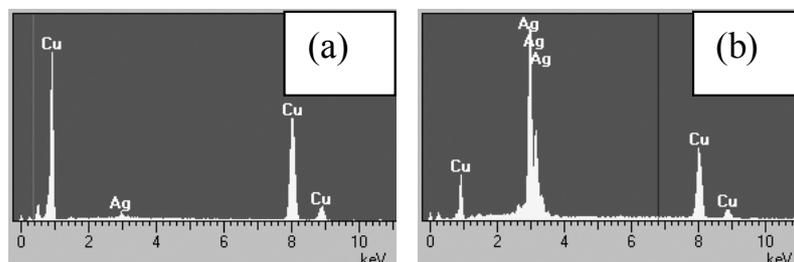


Figure 5 : Analyses EDS de la phase grise sombre (Cu) (a) et de la phase gris clair (Ag) (b) de la Figure 4b.

Les analyses EDS ne montrent aucun élément autre que le cuivre et l'argent. Les éléments silicium ou titane ne sont pas détectés à l'interface à cause de la non réactivité entre le substrat et l'alliage.

Les figures 6 et 7 présentent la mise en goutte des plots d'argent, de cuivre et de brasure Ag-Cu sur les trois céramiques composites étudiées.

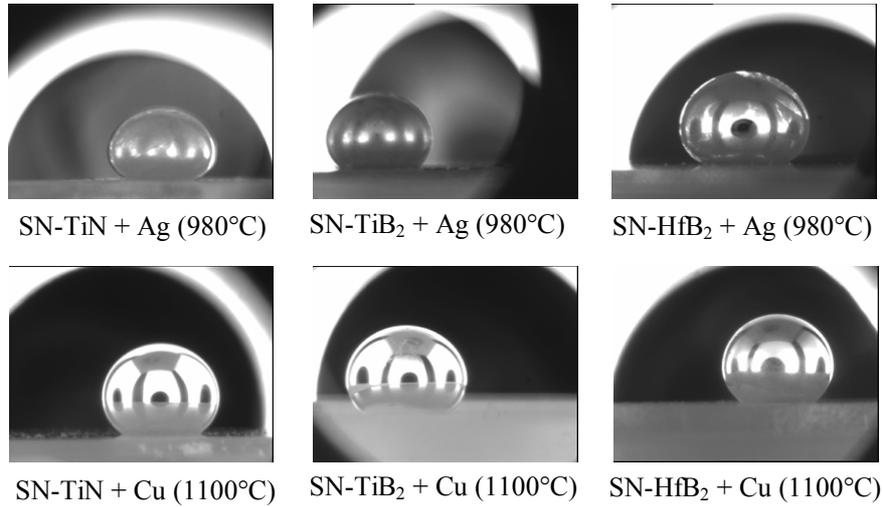


Figure 6 : Plots d'argent et de cuivre sur les céramiques composites.

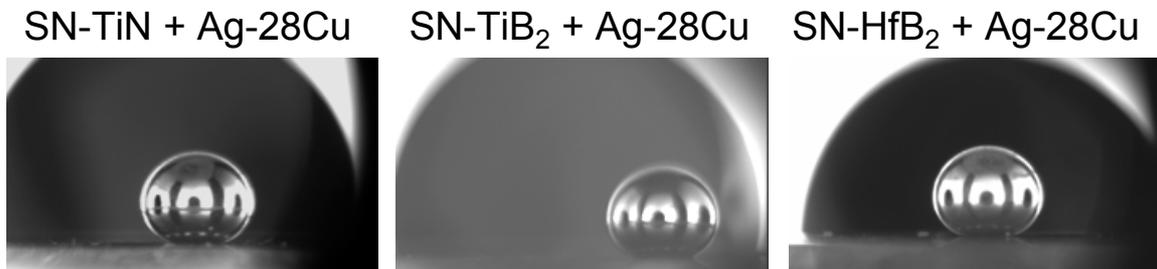


Figure 7 : Utilisation d'une brasure Ag-28%Cu sur les mêmes substrats à 800°C.

L'angle de contact est tracé en fonction de la température et du temps (Figures 8-10). Il n'est pas observé d'influence de la température ni du temps sur la valeur de l'angle de contact moyen qui reste non mouillant.

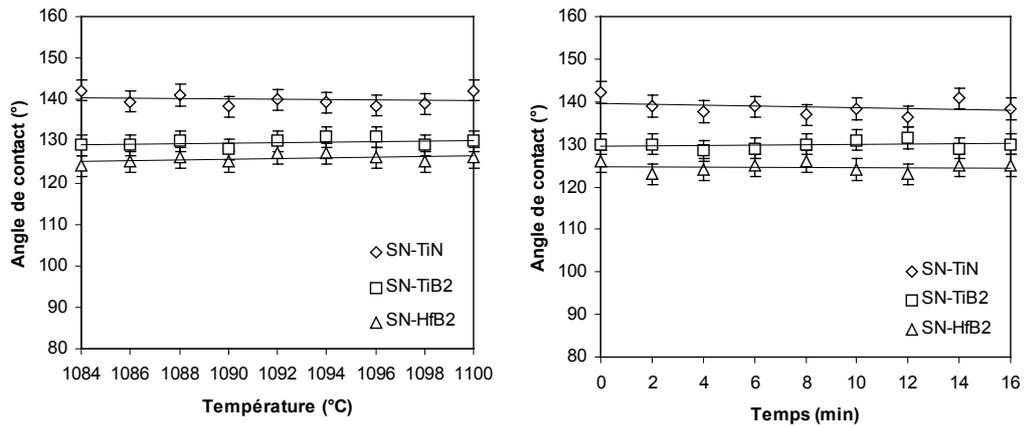


Figure 8 : Evolution de l'angle de contact du cuivre avec la température (1084-1100°C) et le temps à partir de 1100°C

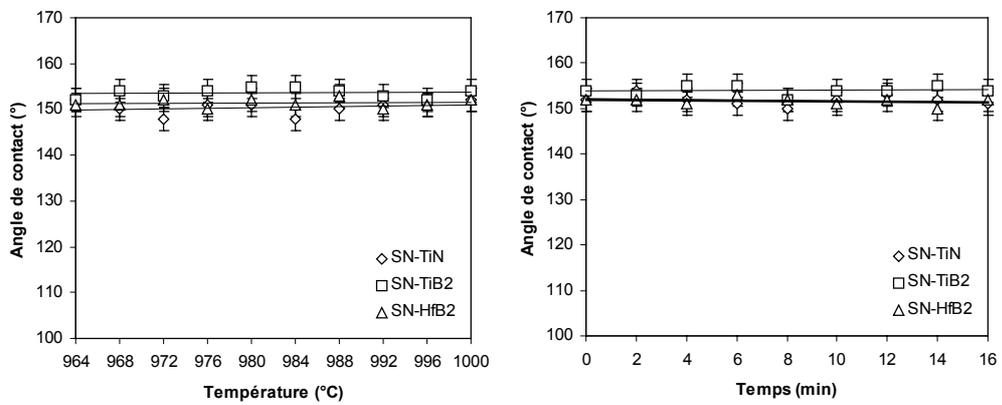


Figure 9 : Evolution de l'angle de contact de l'argent avec la température (984-1000°C) et le temps à partir de 1000°C.

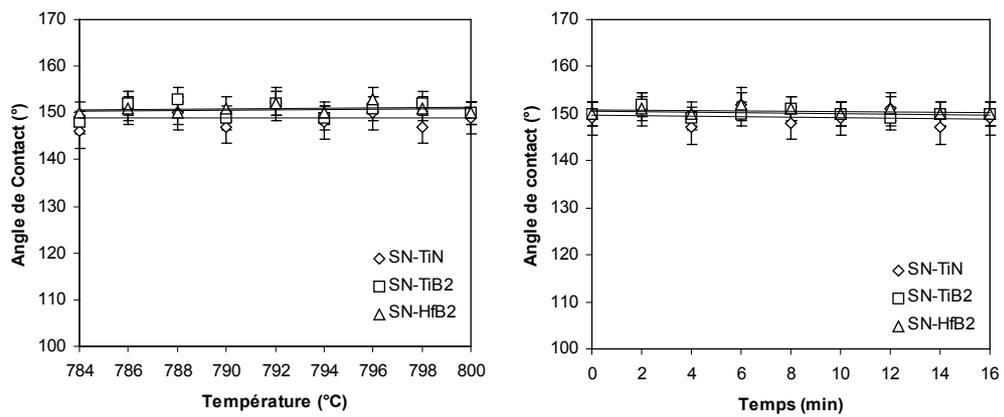


Figure 10 : Evolution de l'angle de contact avec la température (784-800°C) et le temps à partir de 800°C (alliage Ag-28%Cu).

Le tableau 4 présente les valeurs des angles de contact moyens.

	Température expérimentale	Si ₃ N ₄ – TiN	Si ₃ N ₄ – TiB ₂	Si ₃ N ₄ – HfB ₂
Ag-28%Cu	800 °C	149°±1,8°	150°±0,9°	150°±0,7°
Ag	1000 °C	151°±1,2°	154°±1,0°	152°±0,9°
Cu	1100 °C	139°±1,8°	130°±1,0°	125°±1,1°

Tableau 4 : Angles de contact mesurés.

Le profil de concentration des éléments à l'interface confirme la non réactivité du cuivre sur le substrat Si₃N₄-TiN. Aucune diffusion n'a eu lieu (Figure 11).

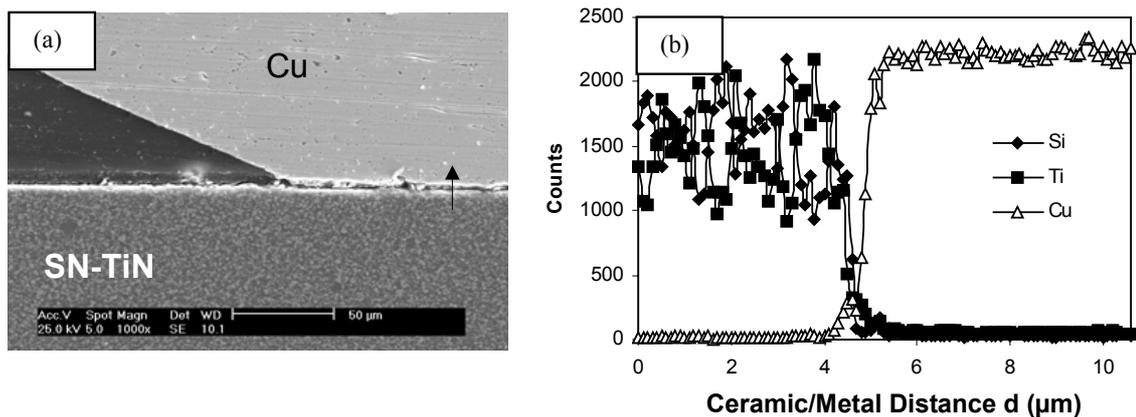


Figure 11 : Micrographie de l'interface Cu / Si₃N₄-TiN (a) et profil de concentration des éléments Si, Ti et Cu (flèche) à travers l'interface (b).

Le cuivre ne mouille pas TiN qui est, dans ce cas, stœchiométrique. L'angle de contact entre le cuivre et la céramique composite Si₃N₄-TiN est de $139 \pm 2^\circ$ à 1100°C, très proche de 135° , valeur observée pour le nitrure de silicium monolithique.

Les valeurs des angles de contact Ag/composites ou brasure Ag-28%Cu/composites sont proches (149 - 154°). Dans la littérature, cette valeur est de 155° dans le cas du système Ag/Si₃N₄ monolithique [5, 9].

Aucune réaction d'interface et aucun accrochage n'ont pu être mis en évidence dans le cas des contacts métal-composite.

La littérature donnant une piste possible pour l'utilisation d'une brasure Ag-Cu-Ti, la suite de l'étude concerne donc l'interaction céramiques composites/Ag-Cu-3%*pds*.Ti.

3 Systèmes céramique / brasure Argent – Cuivre – Titane

L'ajout d'un métal réactif dans la brasure Ag-Cu peut faire évoluer un système non-mouillant en un système mouillant. L'ajout de titane dans un alliage Ag-28%Cu a été choisi pour l'élaboration d'une brasure qui permette l'assemblage des céramiques base Si₃N₄.

La quantité de phase dispersée TiN, TiB₂ ou HfB₂ dans la matrice de Si₃N₄ étant au minimum de 27 vol%, les essais de mouillabilité ont été effectués sur les matériaux monolithiques pour connaître l'influence de cette phase dispersée.

3.1 Etude bibliographique

En présence de nitrure de silicium, l'ajout de titane dans une brasure argent-cuivre fait évoluer l'angle de contact [6, 10, 11]. En effet, lorsque le titane est dilué dans le système eutectique Ag-Cu, ce dernier devient rapidement saturé. Il est admis qu'il y a formation de deux phases liquides si la quantité de titane est supérieure à 2,5% en mole [12] (Annexe 6.1).

Plusieurs réactions peuvent avoir lieu entre Ti et Si₃N₄. Les calculs effectués à 950°C montrent que les réactions ci-dessous sont thermodynamiquement possibles (Equation 1,2) [6].



D'autres phases du système Ti-Si-N comme TiSi₂ ou TiSi présentent des valeurs positives d'enthalpie libre à 950°C. Deux diagrammes de phases dans le système Si-Ti sont présentés Figure 12.

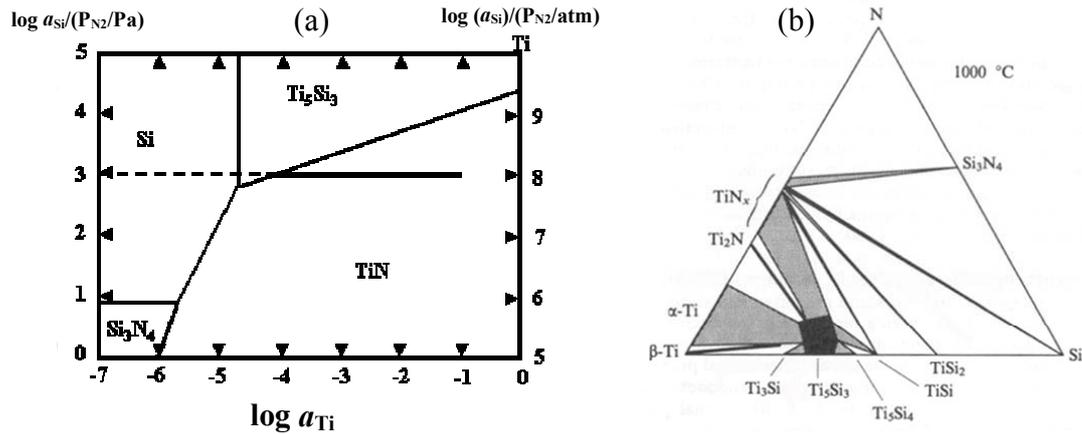


Figure 12 : Diagramme de phases du système Ti-Si-N à 1300 K (a) [10] et (b) diagramme de phases du système Ti-Si-N montrant la région d'existence de Ti_5Si_3 [13].

En ce qui concerne l'interaction TiN/métal, les angles de contact formés par différentes brasures Cu-Ti (concentration en titane de 0 à 20% en poids) sont présentés Tableau 5.

	Cu	Cu/Ti (5%pds.)	Cu/Ti (10%pds.)	Cu/Ti (20%pds.)
Angle de contact brasure- TiN	110 °	55 °	45 °	5 °

Tableau 5 : Angles de contact entre une brasure Cu-Ti et TiN à 1100°C [8].

Une diminution de l'énergie de liaison entre TiN_x et Cu-Ti (σ_{SL} dans l'équation de Young, Annexe 6) réduit l'angle de contact. Cette diminution de l'énergie apparaît si la sous-stœchiométrie de TiN_x augmente ($x < 0.7$) ou si la quantité de titane dans la brasure augmente [8].

Nomura et al. ont étudié le système réactif Si_3N_4 /brasure Ag-Cu-Ti (67,7 % en poids Ag - 27,4 % en poids Cu et 4,9 % en poids Ti) [8]. Les images obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) confirment la présence de TiN et Ti_5Si_3 à l'interface nitrure Si_3N_4 /brasure Ag-Cu-Ti.

4 Résultats

4.1 Interaction céramiques monolithiques/ métal (Ag-Cu-Ti)

A la température de fusion de la brasure Ag-Cu-Ti (~ 778 °C), une goutte non mouillante est formée sur tous les substrats monolithiques (Figure 13). Progressivement,

une diminution de l'angle de contact apparaît, avec un fort accrochage de la brasure sur la céramique et cela, dans tous les cas.

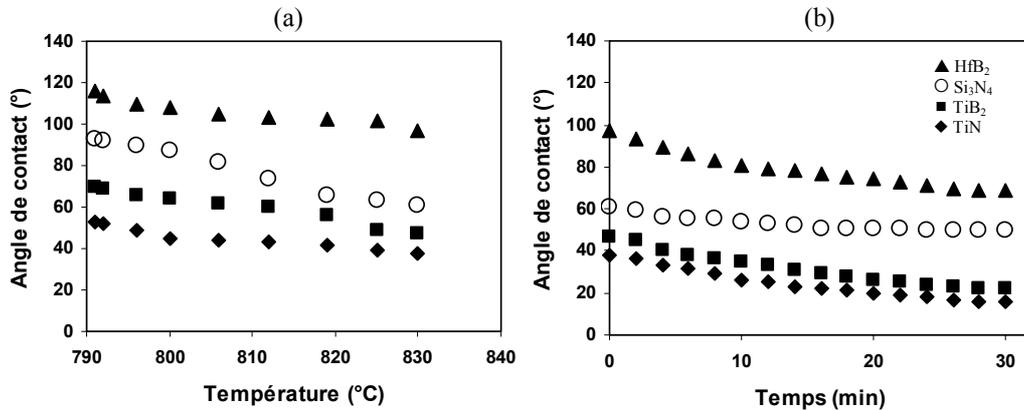


Figure 13 : Evolution de l'angle de contact en fonction de la température 4°C/min (a) et du temps à 830°C (b) entre la brasure (Ag-Cu-Ti) et les céramiques monolithiques (Si₃N₄, TiN, TiB₂, HfB₂).

Chaque système va être analysé séparément.

Système TiN/Ag-Cu-Ti

Le comportement évolutif du plot conduisant à la formation de la goutte (Ag-Cu-Ti) sur la céramique monolithique TiN est présenté Figure 14.

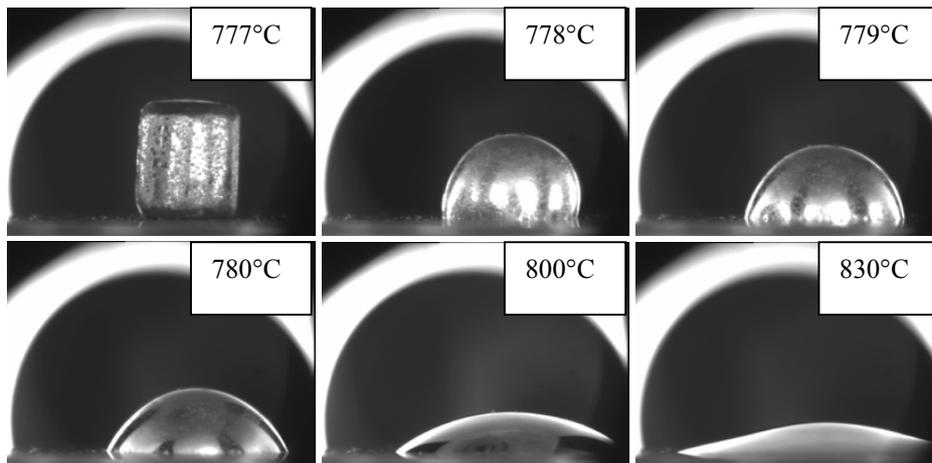


Figure 14 : Evolution du plot de brasure sur le substrat monolithique TiN.

L'argent ne mouille pas le nitrure TiN_x, même dans un large domaine de sous-stœchiométrie ($0.6 \leq x \leq 1$), l'angle de contact variant entre 125 et 145° [8]. Le cuivre devient mouillant pour une sous-stœchiométrie TiN_x inférieure à 0.72, en raison des réactions qui ont lieu entre Cu et TiN_x, conduisant à la formation d'une couche

intermédiaire [8]. La bonne solubilité du titane dans le cuivre jusqu'à 70% (Annexe 6.1, Figure 1b) permet sa diffusion si le nitrure est sous-stœchiométrique. Dans le cas de l'argent, la faible solubilité du titane dans l'argent (maximum 10%) (Annexe 6.1, Figure 1a) empêche sa diffusion.

L'activité du titane reste faible dans un nitrure TiN_x sous-stœchiométrique. Les calculs basés sur l'analyse radiocristallographique donnent un paramètre de maille de TiN de : $a_0 (\text{Å}) = 4.2402 \pm 0.0004$, correspondant à un matériau stœchiométrique.

Il y a deux explications concernant la bonne mouillabilité observée dans le système $TiN/Ag-Cu-Ti$. L'ajout de 3 %pds de titane dans l'alliage $Ag-28\%Cu$ réduit la force de tension (σ_{SL}) entre la goutte de brasure et le substrat TiN , ce qui conduit forcément à une réduction de l'angle de contact (θ) défini par l'équation de Young. Dans ce cas, aucune couche intermédiaire n'apparaît (assemblage non-réactif). Par ailleurs, la réaction entre Ti et TiN conduit à la formation de phases TiN_x sous-stœchiométriques et un mouillage réactif est obtenu. Xiao et al. [8] ont observé une couche intermédiaire riche en titane entre un alliage $Cu-20\%pdsTi$ et un nitrure TiN stœchiométrique correspondant aux phases TiN_x sous-stœchiométriques.

La Figure 15 présente l'interface entre la brasure $Ag-Cu-Ti$ et TiN . Une couche intermédiaire riche en titane est peu visible mais une diffusion à l'échelle atomique est néanmoins vraisemblable. Entre la céramique et la brasure, une zone enrichie en cuivre apparaît (flèches) qui semble effectivement contenir l'élément titane.

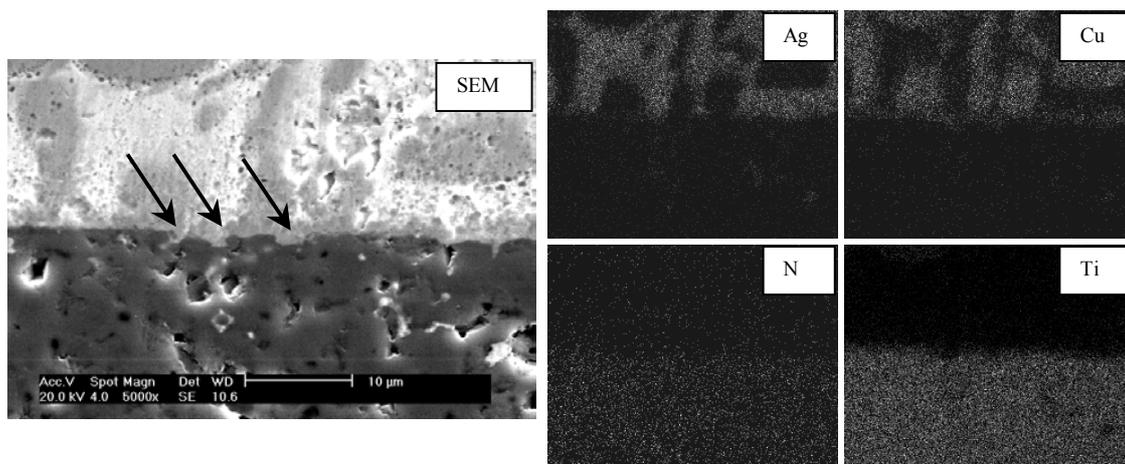


Figure 15 : Observation en coupe de l'interface $TiN/Ag-Cu-Ti$ et cartographies EDS des éléments Ag , Cu , N et Ti .

Une fente dans la céramique s'est formée lors de l'usinage effectué pour l'observation par MEB. La figure 16 montre le fort accrochage de la brasure avec le nitrure TiN prouve d'une interdiffusion au niveau de l'interface.

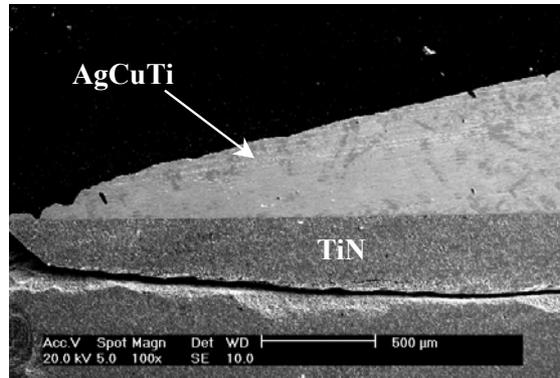


Figure 16 : Micrographie de l'interface TiN/Ag-Cu-Ti.

Système TiB₂/Ag-Cu-Ti

Les deux métaux argent et cuivre ne sont pas mouillants en présence du diborure TiB₂ monolithique, consolidé par HP, sans ajout de frittage [14].

En revanche, une bonne mouillabilité avec la brasure Ag-Cu-Ti est observée (Figure 17). L'évolution du plot se déroule de façon similaire à celle de TiN.

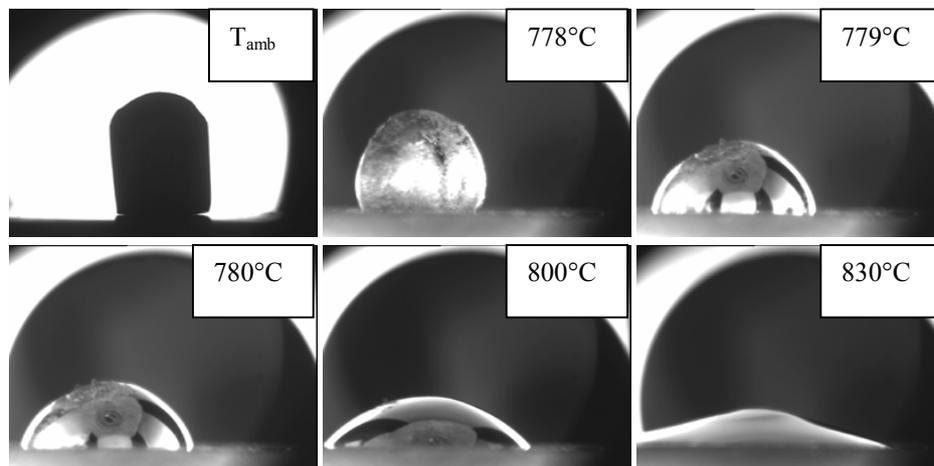


Figure 17 : Evolution du plot de brasure sur le substrat monolithique TiB₂.

Il se forme sur la goutte de brasure une phase cristallisée qui semble flotter à la surface, probablement Cu₄Ti ou Cu₄Ti₃, phases qui présentent une plus faible densité et qui sont thermodynamiquement stables à 778°C. Ces phases solides vont progressivement disparaître dans la goutte vers 800°C.

Le titane diffuse vers l'interface céramique/brasure réduisant la force de tension (σ_{SL}) entre la goutte et TiB_2 et conduisant à une réduction de l'angle de contact.

Dans le système Ti-B, des phases TiB_2 sous-stœchiométriques existent telles TiB ou Ti_3B_4 . Les calculs thermodynamiques montrent que l'existence de ces phases sous-stœchiométriques ne sont pas possibles aux températures de l'expérience (Equation 3) [15] :



Ti_3B_4 peut être formé par une réaction péritectique entre une phase liquide (composition : 0,419 B, 0,581 Ti) et TiB_2 (composition : 0,65 B, 0,35 Ti) mais à 2477 K [16]. Le bon accrochage a, dans ce cas aussi, créé une rupture dans la céramique (Figure 18).

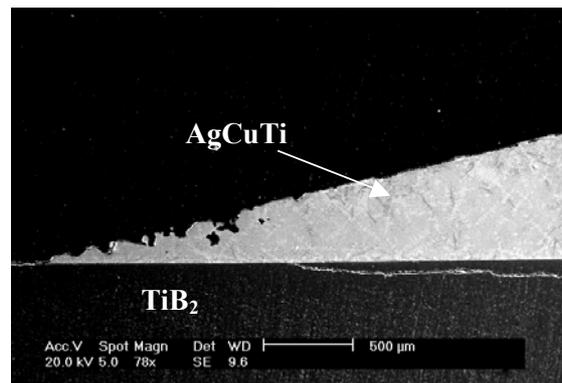


Figure 18 : Micrographie de l'interface TiB_2 /Ag-Cu-Ti .

L'interface entre la brasure et le diborure TiB_2 est nette (Figure 19). Après polissage de la brasure jusqu'à l'interface et analyse par diffraction de rayons X, il n'a pas pu être mis en évidence la présence d'une nouvelle phase. Le bon accrochage peut s'expliquer par une liaison physique. La densité relative du matériau monolithique TiB_2 est de $98,4 \pm 0,2\%$. Malgré un bon polissage ($R_a < 500 \text{ \AA}$), une pénétration de la brasure dans les pores est possible. L'analyse EDS confirme la non réactivité de ce système (Figure 19).

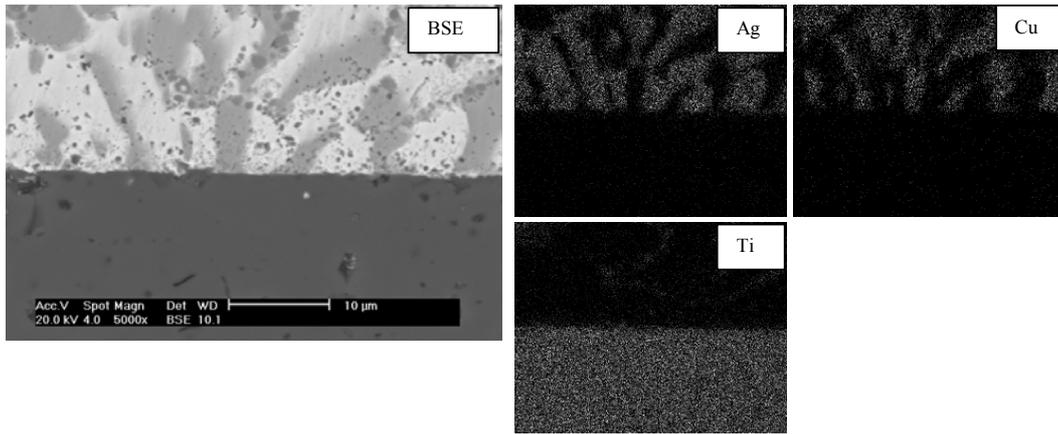


Figure 19 : Micrographie de l'interface $TiB_2/Ag-Cu-Ti$ et cartographie EDS des éléments Ag, Cu et Ti.

Système $HfB_2/Ag-Cu-Ti$

Dans ce cas, l'évolution avec la température de la goutte de brasure sur le substrat HfB_2 (dr : 91 ± 1) montre quelques différences en comparaison des cas précédents TiN ou TiB_2 (Figure 20).

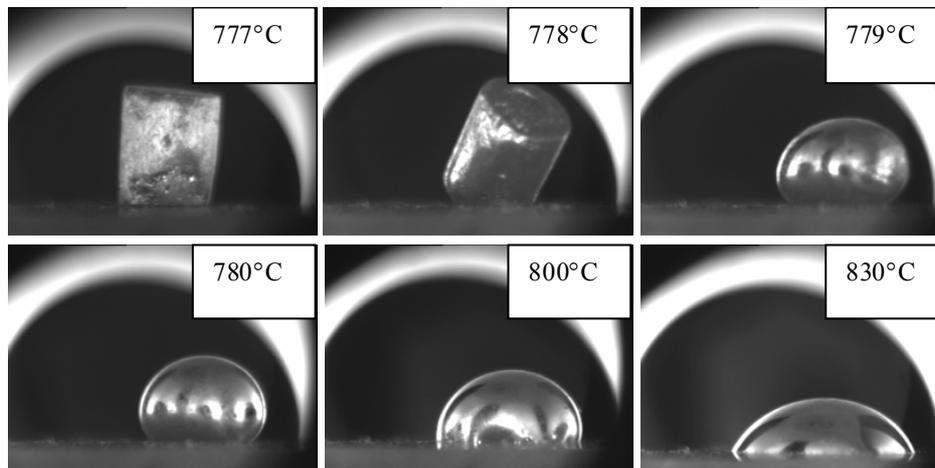


Figure 20 : Evolution du plot de brasure sur le substrat monolithique HfB_2 .

La goutte reste non mouillante jusqu'à $830^\circ C$ ($4^\circ C/min$), puis, après 4 minutes en palier, devient mouillante. L'angle de contact final à $830^\circ C$ (après 30 minutes) est de $68,5\pm 1^\circ$. Une image en coupe est présentée Figure 21.

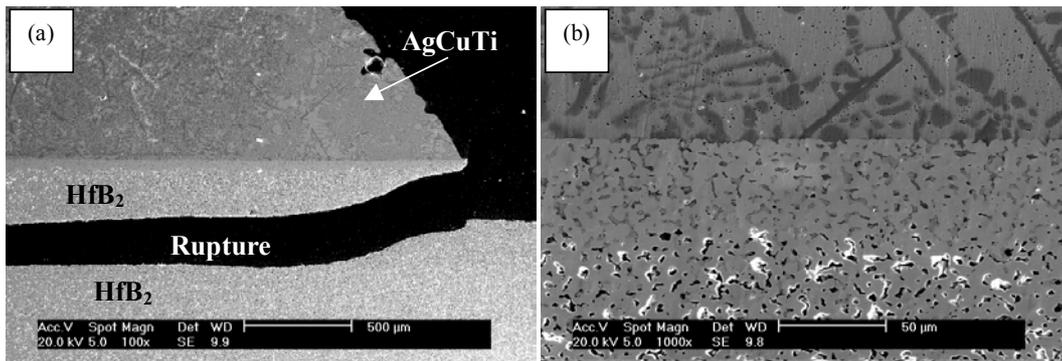


Figure 21 : Micrographie de l'interface HfB₂/Ag-Cu-Ti (a) et mise en évidence de la couche intermédiaire au niveau de l'interface (b).

Une couche d'environ 50 microns est visible dans la céramique, la brasure liquide comblant la porosité. Le bon accrochage entre la brasure et HfB₂ conduit à une rupture dans la céramique (Figure 21 a). Par MEB, l'observation de l'interface est accompagnée d'une cartographie EDS (Figure 22).

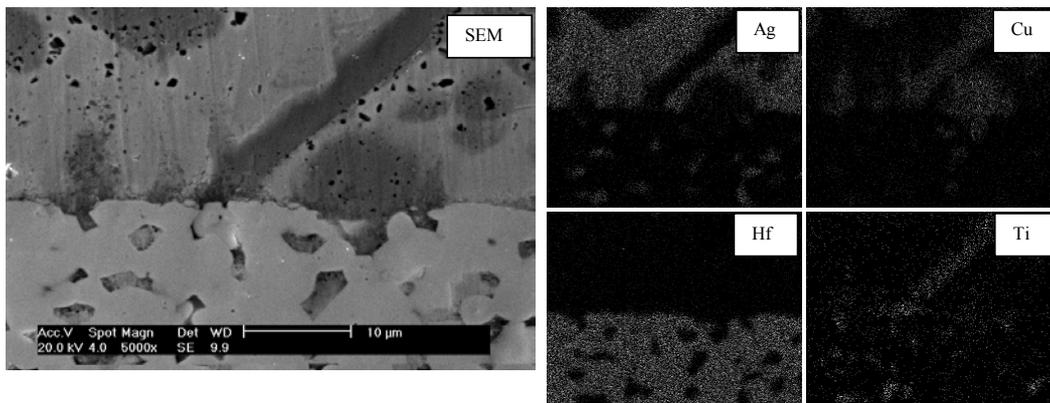


Figure 22 : Micrographie de l'interface HfB₂/Ag-Cu-Ti et cartographie EDS des éléments Ag, Cu, Hf et Ti.

Il n'y a pas de couche intermédiaire réactive entre la brasure et le diborure HfB₂ mais dans la porosité ouverte (~8%) la pénétration du liquide de brasage a eu lieu. Par diffraction des rayons X, une nouvelle phase HfTiO₄ est détectée (Annexe 5) provenant d'une réaction entre la hafnone et le titane. Rappelons que la hafnone s'est formée pendant le frittage par réaction entre HfB₂ et les ajouts SiO₂ et Y₂O₃.

Système $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}$

L'évolution du plot de brasure sur le nitrure Si_3N_4 est présentée Figure 23.

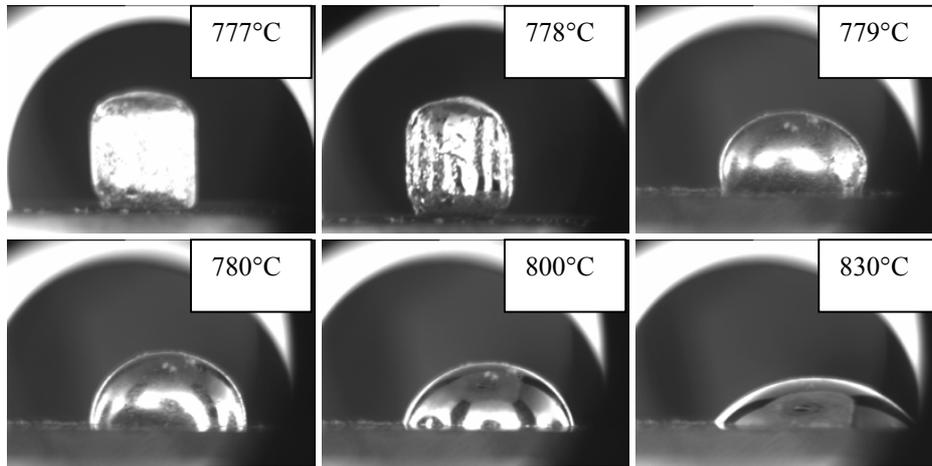


Figure 23 : Evolution du plot de brasure sur le substrat monolithique Si_3N_4 .

La Figure 13 où les valeurs des angles de contact sont tracées en fonction du temps et de la température présentent deux domaines. Pendant l'augmentation de température de 790°C à 830°C , qui a duré 10 minutes (échauffement du four : $4^\circ\text{C}/\text{min}$), une diminution de la valeur de l'angle de contact de 93° à 61° ($3,2^\circ/\text{min}$) a eu lieu. Le tableau 6 présente la vitesse d'évolution de l'angle de contact et définit deux domaines partagés en quatre étapes de 10 minutes.

	Domaine 1		Domaine 2	
	Premières 10 min ($790\text{-}830^\circ\text{C}$)	Premières 10 min (830°C)	10 à 20 min (830°C)	20 à 30 min (830°C)
Vitesse d'évolution de l'angle de contact	$3,2^\circ/\text{min}$	$0,7^\circ/\text{min}$	$0,3^\circ/\text{min}$	$0,1^\circ/\text{min}$

Tableau 6 : Vitesse d'évolution de l'angle de contact dans le système $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}$.

La forte diminution de l'angle de contact pendant les premières dix minutes est suivie d'un ralentissement correspondant au second domaine indiquant un comportement réactionnel différent à l'interface.

La micrographie en coupe du système $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}$ montre, après usinage, la fissuration systématique due à une bonne liaison entre la brasure et la céramique comme dans le cas des trois céramiques monolithiques (TiN , TiB_2 et HfB_2) (Figure 24).

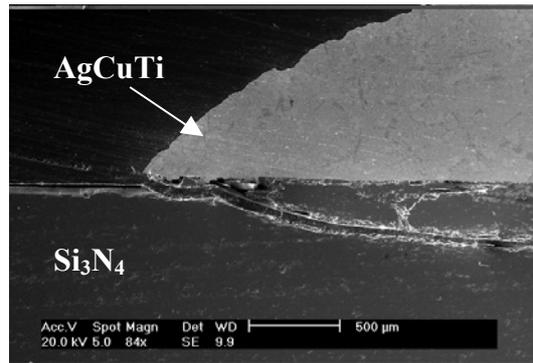


Figure 24 : Micrographie de l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}$.

Une micrographie de l'interface et un profil de concentration (EDS) des éléments Ag, Cu, Ti, Si et N sont présentés sur la figure 25.

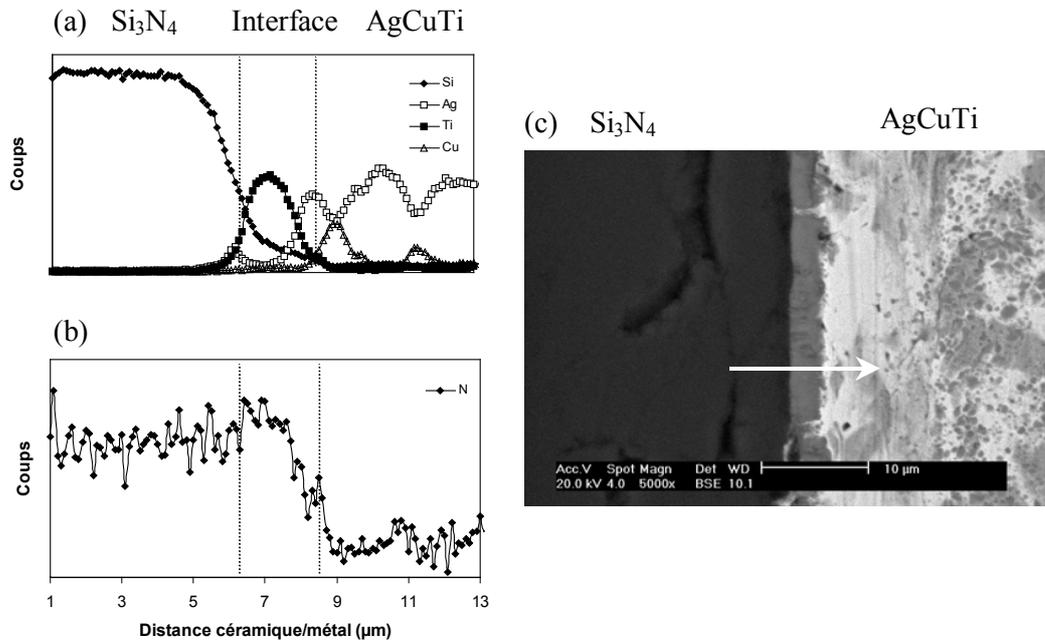


Figure 25 : Profil EDS des éléments Si, Ag, Ti et Cu (a) de l'élément N (b) et micrographie (c) de l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}$.

Entre la céramique Si_3N_4 et la brasure une couche intermédiaire riche en titane est observée (Fig. 25 a) où la concentration en silicium diminue régulièrement. Le profil de concentration de l'azote (Fig. 25 b) montre une forte concentration de cet élément dans la couche intermédiaire, avec une concentration plus importante vers la partie céramique Si_3N_4 . La couche d'interface (Fig. 25 c) a une épaisseur homogène de $3,3 \pm 0,6 \mu\text{m}$.

La double couche intermédiaire observée dans la littérature, composée du nitrure TiN et du siliciure Ti_5Si_3 , n'est pas visible dans ce cas par MEB. En revanche, l'évolution de la goutte qui peut être modélisée en deux étapes de vitesse différente (Tableau 6) peut s'expliquer pour la première étape par la formation de TiN (Réaction 4). Ti_5Si_3 (Réaction 5) se formerait postérieurement dans la couche de TiN qui ralentit la vitesse de pénétration du titane et explique la deuxième partie du régime.



L'analyse EDS dans la couche intermédiaire (Figure 26) montrant la forte quantité de silicium, de titane et d'azote confirme le mécanisme proposé.

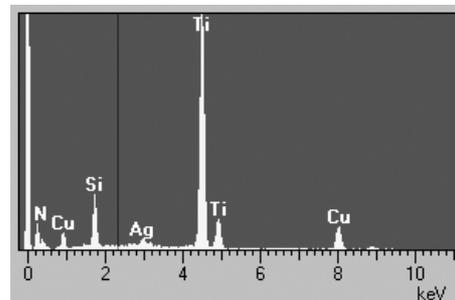


Figure 26 : Analyse EDS dans la couche intermédiaire du système $Si_3N_4/Ag-Cu-Ti$.

Le polissage de la goutte jusqu'à l'interface a permis d'effectuer des analyses de phases. La présence des phases TiN et Ti_5Si_3 est confirmée par diffraction de rayons X. Une analyse du paramètre de maille de TiN, donne les phases sous-stœchiométriques de TiN_x dont une qui peut être indexée comme Ti_2N . A cause des nombreuses possibilités de solutions solides, une indication précise de la stœchiométrie n'est ici pas possible par DRX.

4.2 Interaction céramiques composites / brasure argent – cuivre – titane

Dans le paragraphe précédent, le nitrure de silicium Si_3N_4 monolithique et les trois matériaux électroconducteurs (TiN, TiB_2 , HfB_2) sont étudiés par rapport à leur comportement au contact de la brasure Ag-Cu-Ti. Aucune réaction entre les trois matériaux électroconducteurs et la brasure n'est observée par MEB ou par DRX. En

revanche, le nitrure Si_3N_4 a réagi avec le titane et une couche intermédiaire s'est formée qui s'accompagne d'une liaison forte.

Dans ce paragraphe, le comportement de la brasure Ag-Cu-Ti liquide sur les trois céramiques composites Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -TiB₂ et Si_3N_4 -HfB₂ sera étudié.

La figure 27 présente l'évolution de l'angle de contact formé par la goutte en fonction de la température et du temps.

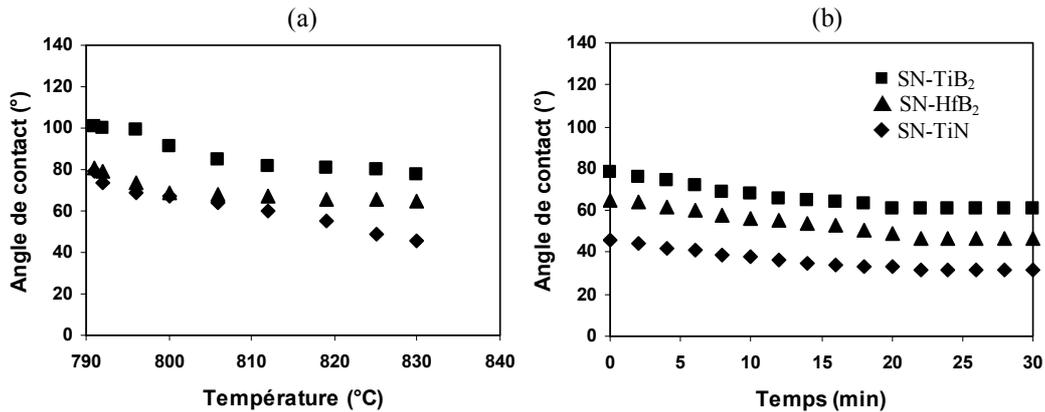


Figure 27 : Evolution de l'angle de contact en fonction de la température (a) et du temps à 830°C (b) entre la brasure Ag-Cu-Ti et les céramiques composites Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -TiB₂, Si_3N_4 -HfB₂.

Les valeurs de l'angle de contact du système composite Si_3N_4 -TiB₂/brasure sont supérieures à celles des matériaux Si_3N_4 -HfB₂ et Si_3N_4 -TiN. Le tableau 7 présente la vitesse d'évolution de l'angle de contact pendant la montée en température (4°C/min) et pendant les 30 minutes en isotherme à 830°C.

Vitesse d'évolution de l'angle de contact	Domaine 1	Domaine 2		
	Premières 10 min (790-830°C)	Premières 10 min (830°C)	10 à 20 min (830°C)	20 à 30 min (830°C)
Si_3N_4 -TiN	3,3°/min	0,8°/min	0,5°/min	0,1°/min
Si_3N_4 -TiB ₂	2,3°/min	1°/min	0,7°/min	0°/min
Si_3N_4 -HfB ₂	1,6°/min	0,9°/min	0,7°/min	0,2°/min

Tableau 7 : Vitesse d'angle de contact dans le système céramique composite/Ag-Cu-Ti.

Deux domaines peuvent être définis comme dans le cas du nitrure Si_3N_4 monolithique au contact de la brasure. En début d'expérience, pendant la montée en température (790-830°C, 4°C/min), la vitesse de diminution de l'angle de contact est rapide. On observe ensuite un ralentissement. La différence entre les domaines 1 et 2 est plus importante dans le cas de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ et plus faible dans le cas de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$, en relation avec le comportement de mouillabilité des trois phases dispersées TiN , TiB_2 et HfB_2 respectivement, ce qui confirme le rôle de la deuxième phase.

Les valeurs des angles de contact sont constantes après 30 minutes à 830°C (Tableau 8).

	TiN	TiB ₂	HfB ₂	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ -TiN	Si ₃ N ₄ -TiB ₂	Si ₃ N ₄ -HfB ₂
Angles de contact (°)	16±2	22±2	66,5±2	50±2	32±2	61±2	47±2

Tableau 8 : Angles de contact entre les matériaux et la brasure Ag-Cu-Ti à 830°C.

Système $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN/ Ag-Cu-Ti}$

L'ajout de TiN dans la matrice Si_3N_4 améliore la mouillabilité. Après 30 minutes à 830°C, l'angle de contact évolue de 50° ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{/Ag-Cu-Ti}$) à 32° ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN/Ag-Cu-Ti}$) ce qui équivaut à une réduction de l'angle de contact de 36% (Figure 28).

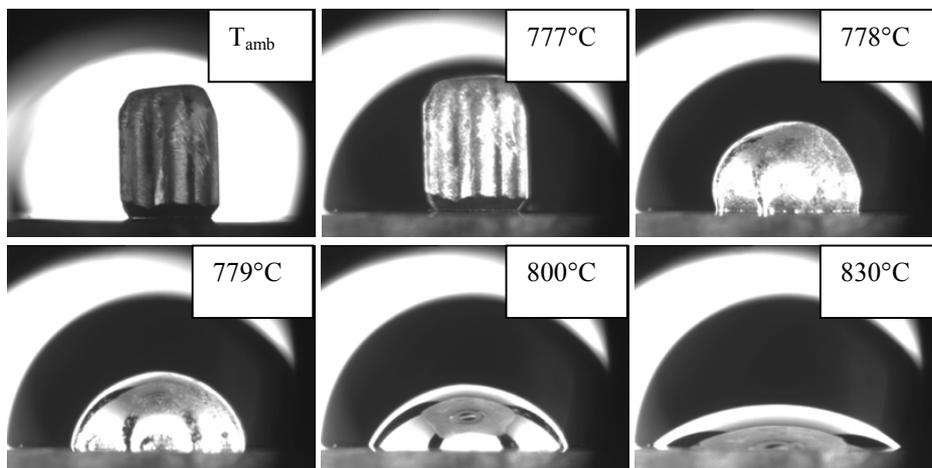


Figure 28 : Evolution du plot de brasure sur le substrat $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$.

Une image MEB en coupe de la goutte de brasure Ag-Cu-Ti sur le matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ est présentée Figure 29.

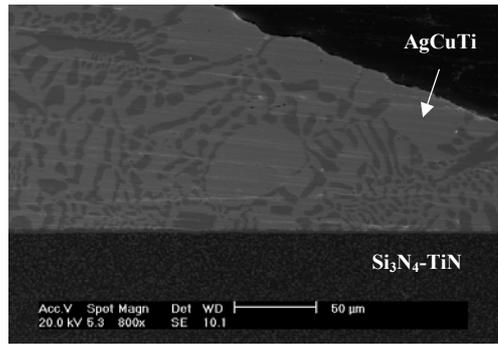


Figure 29 : Micrographie de l'interface : système $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN/Ag-Cu-Ti}$ après un traitement à 830°C .

L'analyse des phases par diffraction de rayons X dans la brasure confirme la présence des phases Ag, Cu et Cu_4Ti distribuées de façon homogène.

L'analyse EDS de l'interface brasure-céramique (Figure 30) montre la présence de l'argent dans la phase gris clair (Figure 30a). La phase gris foncé est riche en cuivre et en titane (Figure 30b) et correspond certainement à la phase Cu_4Ti . Les analyses montrent que le titane participe à la formation de la phase Cu_4Ti et qu'il est le constituant majoritaire de la couche intermédiaire d'environ $4\mu\text{m}$ d'épaisseur.

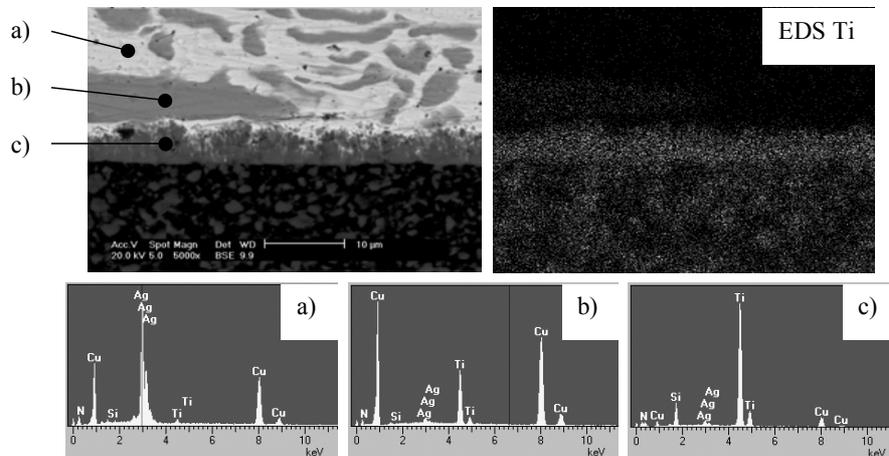


Figure 30 : Micrographie de l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN/Ag-Cu-Ti}$ et cartographie EDS des éléments N, Si, Ti, Ag et Cu (a, b, c).

Le profil de concentration des éléments Si, Ag, Ti, Cu et N à travers l'interface (Figure 31) montre que la couche d'interface est riche en titane, silicium et azote. La concentration en azote, plus importante du côté de la céramique, peut confirmer la formation de TiN provenant de la réaction (4) entre Si_3N_4 et Ti. La présence de TiN dans la couche intermédiaire et sa quantité (35 %vol) dans le composite explique la bonne mouillabilité du plot de brasure.

Par analyse DRX après polissage, les phases détectées sont les mêmes (TiN_x stœchiométrique et sous-stœchiométrique) et Ti_5Si_3 .

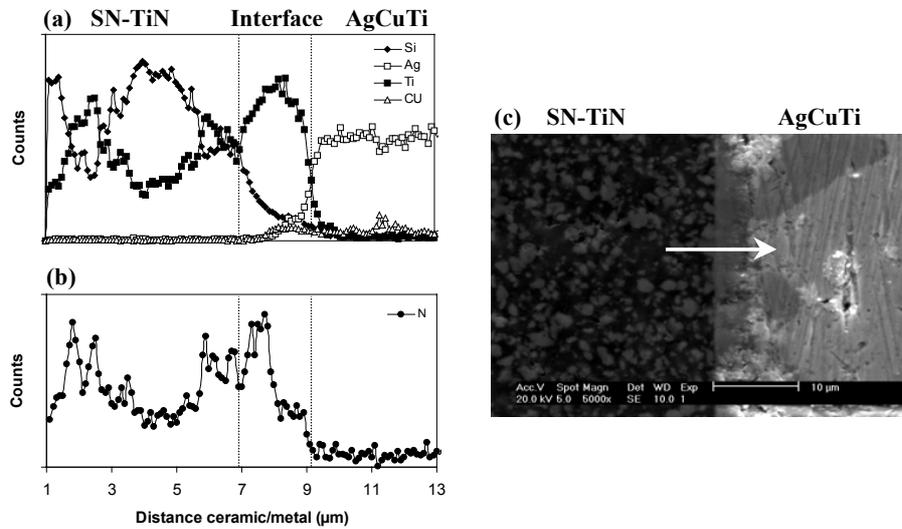


Figure 31 : Profil EDS des éléments Si, Ag, Ti et Cu (a) et d'élément N (b) et une micrographie de l'interface Si_3N_4 -TiN/Ag-Cu-Ti (c).

Système Si_3N_4 - TiB_2 /Ag-Cu-Ti

La figure 32 présente l'évolution de la goutte de brasure Ag-Cu-Ti sur le composite Si_3N_4 - TiB_2 .

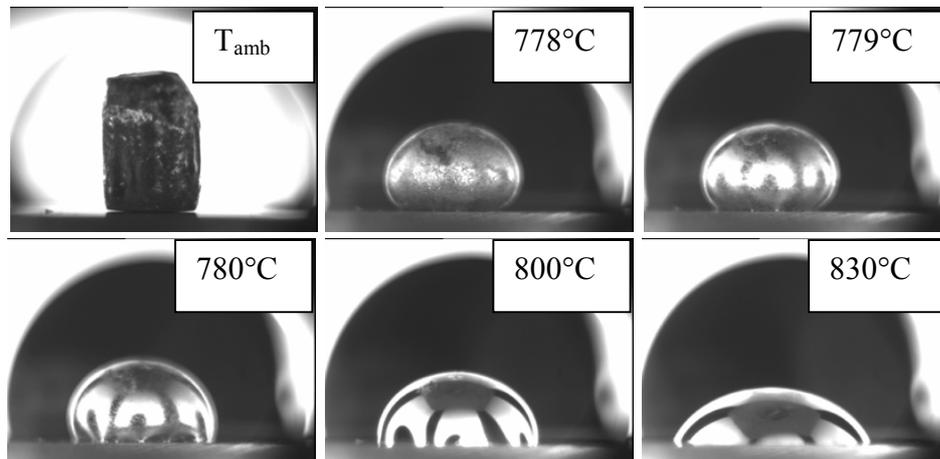


Figure 32 : Evolution du plot de brasure sur le substrat Si_3N_4 - TiB_2 .

L'angle de contact formé par la brasure sur le composite Si_3N_4 - TiB_2 est supérieur à celui formé sur le composite Si_3N_4 - HfB_2 . Ceci est en contradiction avec les valeurs des angles de contact mesurées dans le cas des matériaux monolithiques HfB_2 et TiB_2 . Cette anomalie s'explique par une quantité différente de phase dispersée (7 vol% en moins de HfB_2 dans le composite que de TiB_2). Une plus grande surface de nitrure Si_3N_4 au contact

de la brasure conduit à une plus grande réactivité. La figure 33 présente un profil EDS à l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2/\text{Ag-Cu-Ti}$.

Les phases indexées dans la zone interfaciale par DRX sont les mêmes : TiN stœchiométrique et sous-stœchiométrique et Ti_5Si_3 . Le diborure TiB_2 ne participe pas à la formation de la couche intermédiaire. L'angle de contact à l'équilibre dans le cas de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ de $61\pm 2^\circ$ est exceptionnellement élevé en comparaison de celui mesuré pour TiB_2 : $22\pm 2^\circ$ et pour Si_3N_4 : $50\pm 2^\circ$. A 780°C , la goutte de brasure Ag-Cu-Ti commence à adhérer au substrat de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$. A la même température, la goutte de la même brasure mouille déjà Si_3N_4 et TiB_2 . Une explication peut être la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, qui provient d'une réaction entre Si_3N_4 et les ajouts de frittage. La présence de l'oxynitride $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et la porosité résiduelle du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ (2%) freine le phénomène de mouillabilité.

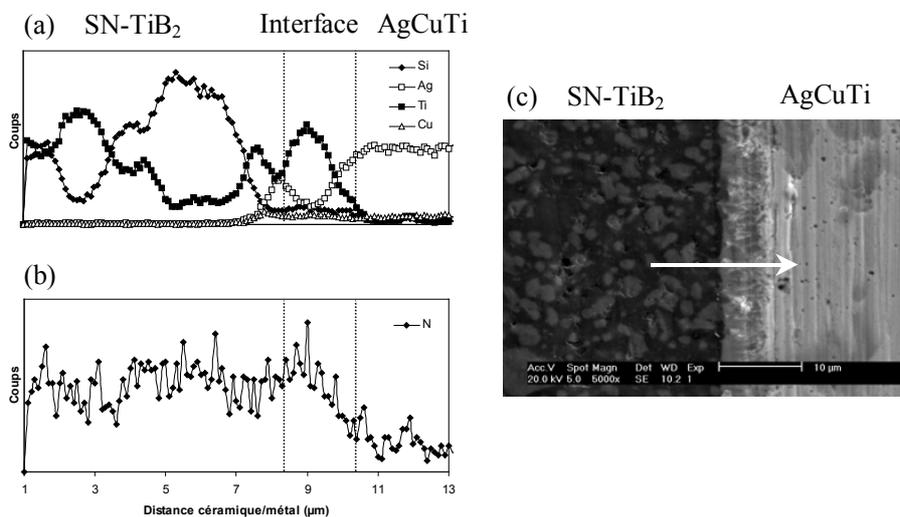


Figure 33 : Profil EDS des éléments Si, Ag, Ti et Cu (a) et N (b) et micrographie de l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2/\text{Ag-Cu-Ti}$ (c).

Système $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2/\text{Ag-Cu-Ti}$

L'évolution de la goutte de brasure Ag-Cu-Ti sur le matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ est présentée Figure 34. Les mêmes phases sont indexées par diffraction de rayons X à savoir TiN stœchiométrique et sous-stœchiométrique et Ti_5Si_3 . De plus, HfN est présent formé par réaction entre HfB_2 et l'azote, azote qui provient d'une réaction entre Ti et Si_3N_4 . Le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ montre une mouillabilité proche de celle du nitrure Si_3N_4 monolithique et une liaison forte avec la brasure.

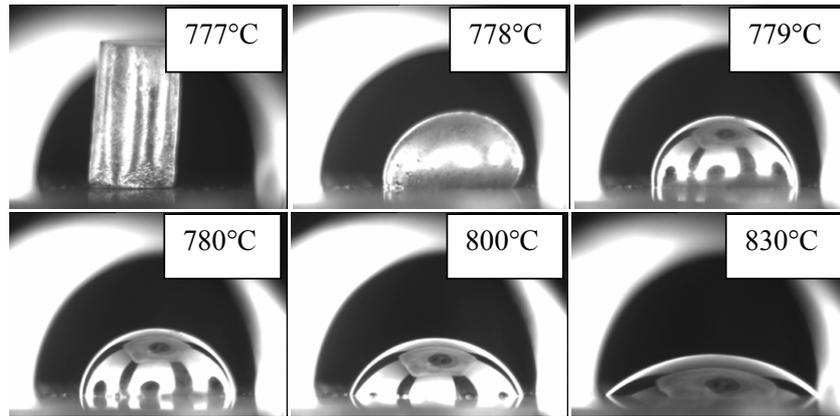


Figure 34 : Evolution du plot de brasure sur le substrat $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$.

Une micrographie de l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2/\text{Ag-Cu-Ti}$ et un profil EDS à l'interface montre un comportement très similaire à celui des autres composites précédemment étudiés (Figure 35).

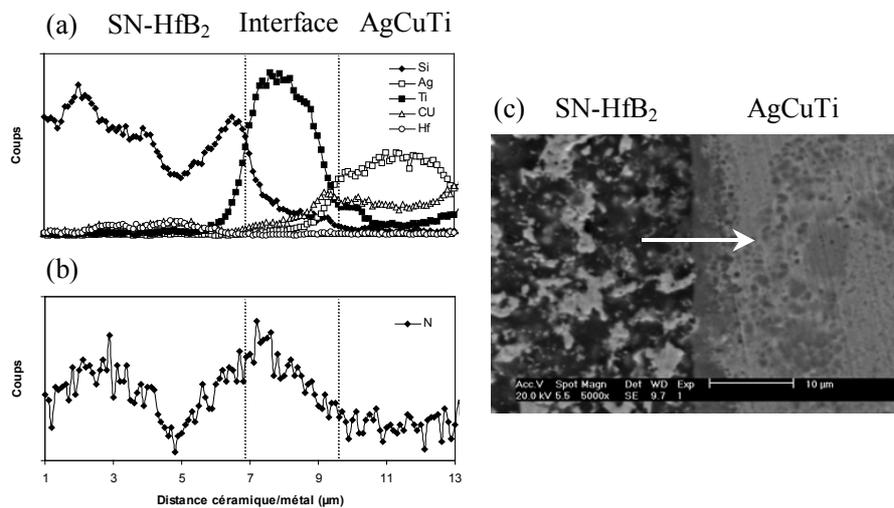


Figure 35 : Profil EDS des éléments Si, Ag, Ti, Cu et Hf (a) et d'élément N (b) et une micrographie de l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2/\text{Ag-Cu-Ti}$ (c).

4.3 Essai d'assemblage

Deux barrettes de composite ont été assemblées grâce à une feuille de brasure Ag-Cu-Ti (Annexe 6.2). Des essais en flexion trois points sur des barrettes entaillées ont été effectués afin de comparer la résistance à la rupture des échantillons de matériaux composites et des échantillons multicouches de type sandwich (Tableau 8).

La comparaison entre les valeurs du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ seul et de l'assemblage $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}/\text{brasure}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ révèle une augmentation de la ténacité pour l'assemblage.

La courbe à la rupture en flexion présente un maximum à 326 N (Figure 36), puis il se produit une chute brutale de la force qui conduit à une rupture totale de tout l'assemblage.

Echantillon (d'épaisseur 4mm)	Nombre d'essais	K1c (MPa.m ^{1/2})
Si ₃ N ₄ -TiN seul	4	4,62
Si ₃ N ₄ -TiN multicouche	4	6,11
Si ₃ N ₄ -TiB ₂ seul	1	8,53
Si ₃ N ₄ -TiB ₂ multicouche	2	9,05

Tableau 8 : Résultats des essais en flexion trois points.

Le matériau multicouches (Si₃N₄-TiN/AgCuTi/ Si₃N₄-TiN) a un meilleur comportement à la flexion trois points. Il apparaît que la feuille de brasure n'a pas stoppé la propagation de la fissure. L'épaisseur de la feuille n'est pas suffisante pour relaxer les contraintes.

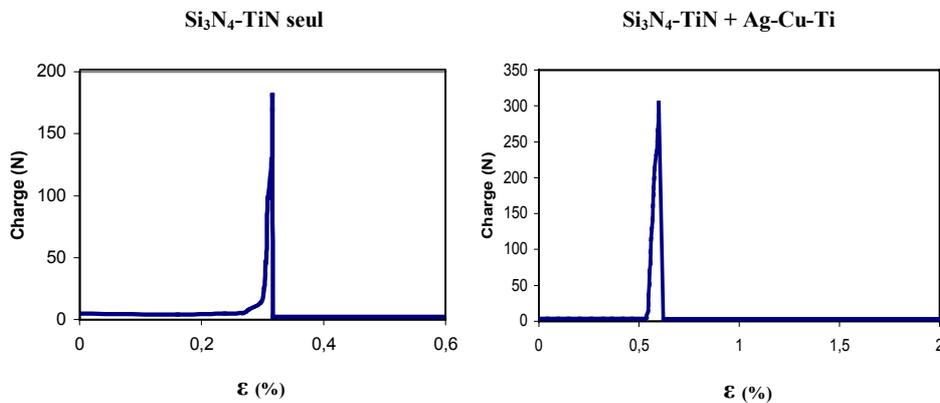


Figure 36 : Courbe force-flèche : Si₃N₄-TiN/ Ag-Cu-Ti(3% pds)/ Si₃N₄-TiN.

L'assemblage s'est comporté comme la céramique massive en se déformant élastiquement jusqu'à la rupture catastrophique par propagation de la fissure à travers les trois feuillets. L'épaisseur de la brasure serait un paramètre à étudier.

Pour le composite Si₃N₄-TiB₂, les premiers essais sont en accord avec le cas précédent (Figure 37).

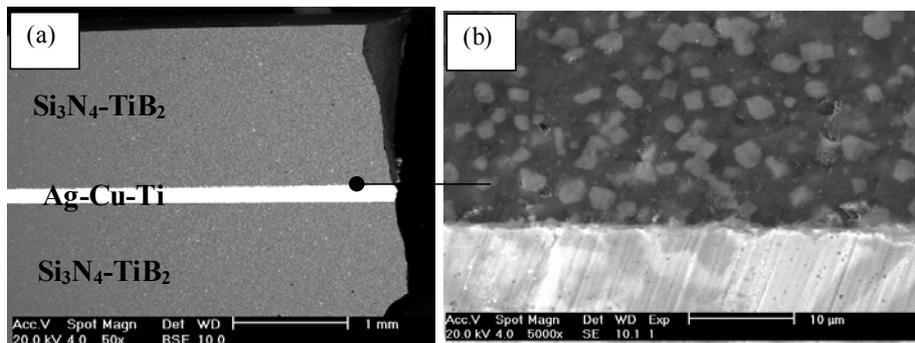


Figure 37 : Micrographies d'une barrette cassée en flexion 3 points de l'assemblage Si₃N₄-TiB₂/Ag-Cu-Ti (a) et la zone de contact (b).

Afin d'élargir le domaine d'application de cette brasure à l'assemblage céramique/métal, deux essais ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment (Annexe 6.2), en sélectionnant d'une part le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ et d'autre part un acier Hastelloy et le molybdène.

Tout d'abord, le métal utilisé a été un acier Hastelloy dans la mesure où son coefficient de dilatation ($\alpha_{\text{Haste}} = 11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est plus faible que celui d'un acier classique. Mais ce coefficient, encore trop différent du coefficient de dilatation de la céramique ($\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2} = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), est à l'origine de la rupture de la céramique lors du refroidissement (Figure 38). Le deuxième assemblage, réalisé avec une barrette de molybdène afin de réduire la différence de coefficient de dilatation ($\alpha_{\text{Mo}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), s'est traduit par un essai concluant sans fissurations (Figure 39).

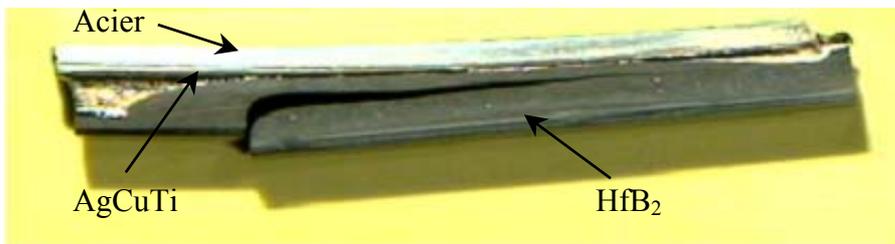


Figure 38 : Photo de l'assemblage Acier/Ag-Cu-Ti/ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$.



Figure 39 : Photo de l'assemblage Molybdène/Ag-Cu-Ti/ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$.

Grâce à la brasure Ag-Cu-Ti, les céramiques composites étudiées, peuvent être assemblées. Le travail devrait se poursuivre en jouant sur l'épaisseur de la brasure ou sur une évolution progressive des coefficients α .

Références bibliographiques

1. **J.C. Labbe and V. Paulyou**, *Interface in new Materials*, Elsevier Applied Science, 1991, London and New York, P. Grange and B. Delmon
2. **V. Leroux, J.C. Labbe, M.E.R. Shanahan, D. Tétard, and J.F. Goujaud**, *Contact angle and surface tension measurements on a metal drop by image processing and numerical calculation*, High Temp. Material Processes, 2000, 4, 351-364
3. **R.K. Shiue, S.K. Wu, and C.H. Chan**, *The interfacial reactions of infrared brazing Cu and Ti with two silver-based braze alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 2004, 372, 148-157
4. **R.H. Nada**, *Precipitation kinetics in Ag-2wt%Cu and Ag-2wt% Cu-0,5wt% in alloys during transformation*, Physica B: Condensed Matter, 2004, 349(I-4), 166-173
5. **R. Sangiorgi, M.L. Muolo, and A. Bellosi**, *Wettability of hot-pressed silicon nitride materials by liquid copper*, Materials Science and Engineering, 1988, A103, 277-283
6. **A. Abed, I.S. Jalham, and A. Hendry**, *Wetting and reaction between β -sialon, stainless steel and Cu-Ag brazing alloys containing Ti*, Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21, 283-290
7. **E. Bader, L. Zoltai, M. Hoerdler, P. Arato, R.F. Singer, and G. Kaptay**, *Wettability of silicon nitride based ceramics by liquide metals*, Transactions of JWRI, 2001, 30, 137-141
8. **P. Xiao and B. Derby**, *Wetting of titanium nitride and titanium carbide by liquid metals*, Acta Materialia, 1996, 44(1), 307-314
9. **L.L. Jungberg and R. Warren**, *Wetting of Silicon Nitride with Selected Metals and Alloys*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 1989, 10(11-12), 1655-1666
10. **M. Nomura, C. Iwamoto, and S.-I. Tanaka**, *Nanostructure of wetting triple line in a Ag-Cu-Ti/Si₃N₄ reactive system*, Acta Materialia, 1999, 47(2), 407-413
11. **A.P. Tomsia, J.A. Pask, and R.E. Loehman**, *Joining Nitride Ceramics*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 1989, 10(11-12), 1631-1654
12. **M. Paulasto, F.J.J.v. Loo, and J.K. Kivilahti**, *Thermodynamic and experimental study of Ti-Ag-Cu alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 1995, 220, 136-141
13. **R.A. Andrievskii**, *Silicon nitride: synthesis and properties*, Russian Chemical Reviews, 1995, 64(4), 291-308

14. **M.L. Muolo, A. Delsante, M. Bassoli, A. Passerone, and A. Bellosi**, *Wettability of TiB₂ ceramics by liquid Cu and Ag-Cu eutectic alloys*, Interfacial Science in Ceramic Joining, 1998, Kluwer Academic Publishers, A. Bellosi 87-94
15. **Z. Xinghong, X. Qiang, H. Jiecai, and V.L. Kvanin**, *Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites*, Materials Science and Engineering, 2003, A348, 41-46
16. **X. Ma, C. Li, Z. Du, and W. Zhang**, *Thermodynamic assessment of the Ti-B system*, Journal of Alloys and Compounds, 2004, 370, 149-158

Chapitre V

Résistance à l'oxydation

Introduction

Les céramiques monolithiques à base de silicium (SiC, Si₃N₄, SiAlONs) présentent une grande résistance à l'oxydation par les gaz chauds contrôlée par les propriétés de la couche d'oxyde formée à la surface. En ce qui concerne le nitrure Si₃N₄, la couche dense de silice SiO₂ protège efficacement la céramique jusqu'à 1500°C. L'incorporation d'une deuxième phase de matériaux qui résistent moins bien à l'oxydation tels les borures ou nitrures des métaux de transition entraîne en général une dégradation du caractère protecteur des couches d'oxydes, suite à des modifications de composition et de microstructure et au dégagement de produits de réaction volatils. La nature de la phase dispersée et la quantité d'ajouts de densification jouent donc un rôle-clé dans la résistance à l'oxydation.

Dans ce chapitre, la résistance à l'oxydation par l'oxygène des trois composites précédemment étudiés Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-TiB₂ et Si₃N₄-HfB₂ est analysée et leur comportement comparé.

1. Résistance à l'oxydation du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$

1.1 La littérature

L'oxydation du nitrure de silicium Si_3N_4 monolithique conduit, en fonction de la pression d'oxygène et de la température, à la formation d'oxydes $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO , SiO_2 (Figure 1).

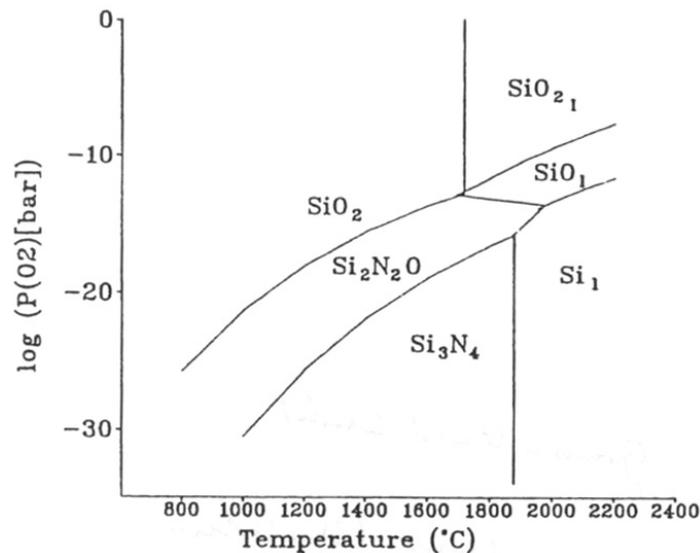
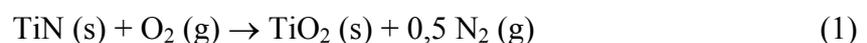
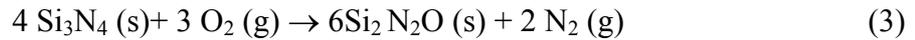
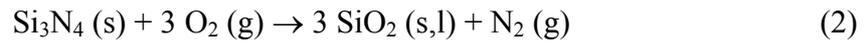


Figure 1 : Diagramme de phases du système Si – N – O sous différentes pressions d'oxygène et à différentes températures [1].

En ce qui concerne l'oxydation de composés contenant du silicium (SiC , Si_3N_4 ou MoSi_2) pouvant former SiO_2 , il est connu qu'une couche de silice continue contrôle le mécanisme de diffusion de l'oxygène. Cette couche est protectrice jusqu'aux environs de 1500°C si le matériau ne présente pas de porosité ouverte [2-5].

L'oxydation du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ a fait l'objet de plusieurs études. Les matériaux avaient, pour la plupart, été élaborés par frittage uniaxial à chaud en présence d'une quantité d'ajouts Y_2O_3 et Al_2O_3 variant de 7 à 11%. Les oxydes TiO_2 et SiO_2 sont les produits d'oxydation majoritaires, plus rarement $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (SiO_xN_y) qui provient d'une solution solide formée à partir de Si_3N_4 et SiO_2 (Equation 1-3) [2].





En présence d'ajouts Y_2O_3 et Al_2O_3 , la phase intergranulaire de type SiYAION (Y_2O_3 , Al_2O_3 et SiO_2) joue un rôle important dans le mécanisme de transport [4, 6].

L'oxydation de TiN débute à 500°C par la formation de l'oxyde TiO_2 (Equation 1). Jusqu'à 900°C, le comportement du composite Si_3N_4 -TiN peut s'expliquer par l'oxydation préférentielle des grains de TiN proches de la surface avec formation d'îlots de rutil TiO_2 . Si_3N_4 ne participe au phénomène d'oxydation qu'à partir de 1200°C et la couche d'oxyde formée à ces hautes températures est plus protectrice [5, 7-13].

Deschaux-Beaume et al. [14] ont étudié la résistance d'un composite Si_3N_4 -TiN (élaboré par frittage naturel sous azote) dans l'air, entre 1000 et 1200°C. A 1150°C, les auteurs ont proposé une modélisation en trois étapes. Dans la première étape, l'oxydation de TiN est contrôlée par la diffusion centrifuge du titane dans la couche continue de rutil TiO_2 en surface et la formation d'une sous-couche poreuse. Ces cavités (pores) conduisent à une réduction de la surface disponible pour la diffusion du titane et à une diminution de la vitesse d'oxydation. Le deuxième stade s'explique, pour des temps d'oxydation plus longs, par des cinétiques contrôlées par la diffusion centripète de l'oxygène à travers la couche de TiO_2 et la réaction du gaz O_2 avec les grains de nitrure TiN et Si_3N_4 .

Le troisième stade correspond à la formation d'une couche continue de silice sous la couche de rutil, l'oxydation restant contrôlée par la diffusion centripète de l'oxygène à travers cette couche.

Le modèle de diffusion proposé par Deschaux-Beaume et al. [14] est confirmé par plusieurs autres travaux [9, 10, 15-17]. Quelques différences concernant les courbes d'oxydation sont explicables par des variations de la quantité d'ajouts, de taille de grains ou de densité du matériau [10].

1.2 Résultats

Les échantillons utilisés dans tous les cas sont des cubes de 4 mm de côté dont les six faces sont bien polies afin d'éviter au maximum l'attaque préférentielle de défauts superficiels (Annexe 5.1). L'étude en montée de température permet de connaître le comportement à l'oxydation du composite. Plusieurs essais sont réalisés avec le même matériau dans les mêmes conditions (10 L/h O_2 ; 2°C/min), (Figure 2).

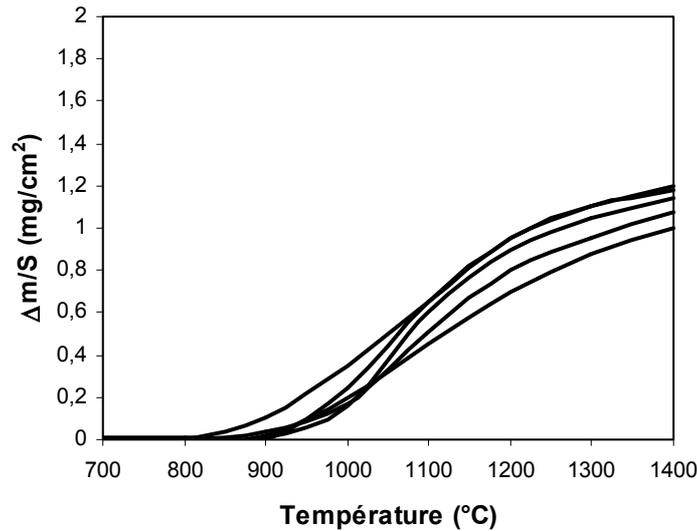


Figure 2 : Montée linéaire en température : cas du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ (test de reproductibilité), (débit d'oxygène : 10 L/h).

Les cinq essais de montée en température du matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ présentent une bonne reproductibilité. La faible divergence des valeurs provient en partie de la précision de la microbalance ($\pm 0,1\text{mg}$). Le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ commence à s'oxyder vers 700°C . La prise de masse, qui n'est détectable qu'à partir de 800°C , augmente rapidement jusqu'à 1100°C pour se ralentir ensuite.

Les courbes isothermes sont enregistrées entre 900 et 1400°C , pendant 24 heures, sous flux dynamique d'oxygène de 10 L/h (Figure 3).

Les cinétiques peuvent être classées en deux domaines. Jusqu'à 1100°C , les courbes ont une allure paralinéaire et les prises de masse augmentent avec la température. Une évolution de l'allure des courbes intervient à plus haute température ($>1100^\circ\text{C}$) puisqu'elles deviennent asymptotiques et conduisent à des prises de masse inférieures à celles mesurées à 1100°C et ceci d'autant plus que la température est élevée.

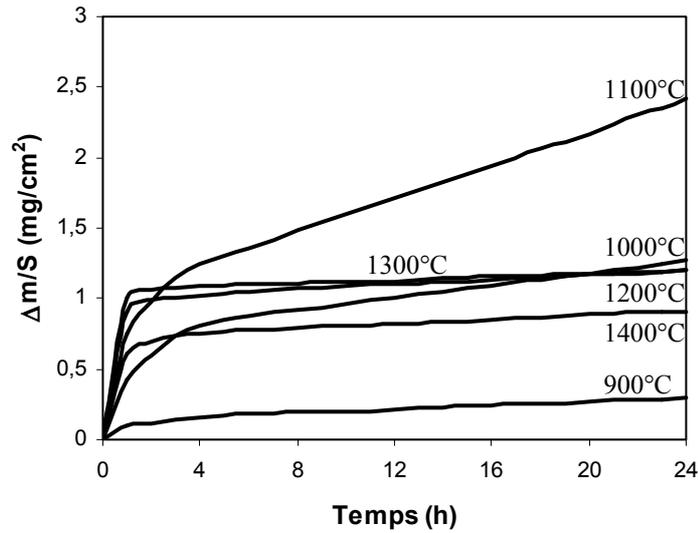


Figure 3 : Courbes isothermes d'oxydation du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ (débit d'oxygène : 10 L/h).

Le diagramme d'Arrhenius de la figure 4 est tracé entre 900 et 1100°C, en prenant en compte les valeurs des constantes cinétiques k_p calculées à partir de la loi cinétique de type parabolique (Equation 4)

$$(\Delta m/S)^2 = k_p t + b \quad (4)$$

avec k_p = constante parabolique ($\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$),

S = surface réactive (mg / cm^2),

b = constante,

pendant les cinq premières heures des courbes d'allure paralinéaire.

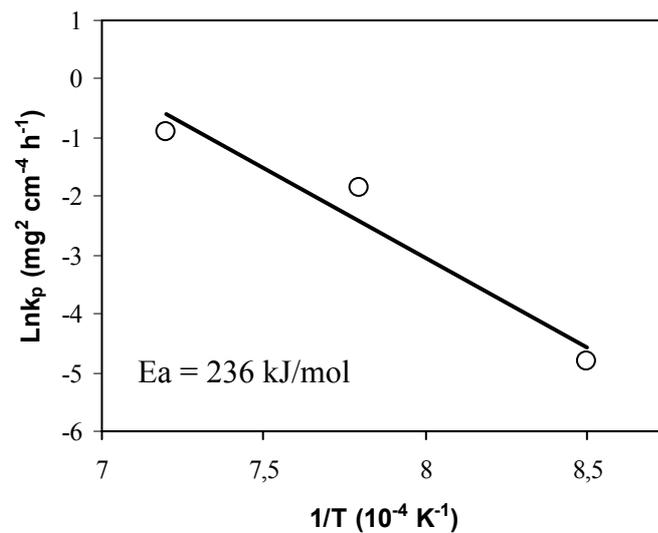


Figure 4 : Diagramme d'Arrhenius en régime parabolique ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 900-1100°C, cinq premières heures).

L' énergie d'activation apparente ainsi obtenue est $E_a = 236$ kJ/mol.

Les micrographies des surfaces oxydées des deux domaines de température (900-1100°C, 1100-1400°C) montrent la présence de rutile (TiO_2) détectée par analyse radiocristallographique (Annexes 3 et 5). La taille des cristaux de rutile croît avec la température et le temps d'oxydation (Figure 5). En général, à basse température (900 – 1100°C), les cristaux de rutile se forment à partir des grains de nitrure TiN (Figures 5a et 5b). A 1100°C (Figure 5c), la surface est complètement recouverte de cristaux de rutile au bout de 24 heures. En revanche, la matrice Si_3N_4 n'est pratiquement pas attaquée.

A haute température (>1100°C), un film liquide apparaît enrobant les cristaux de rutile. Par ailleurs, la cristobalite (SiO_2) est détectée à partir de 1200°C (Annexe 5.2).

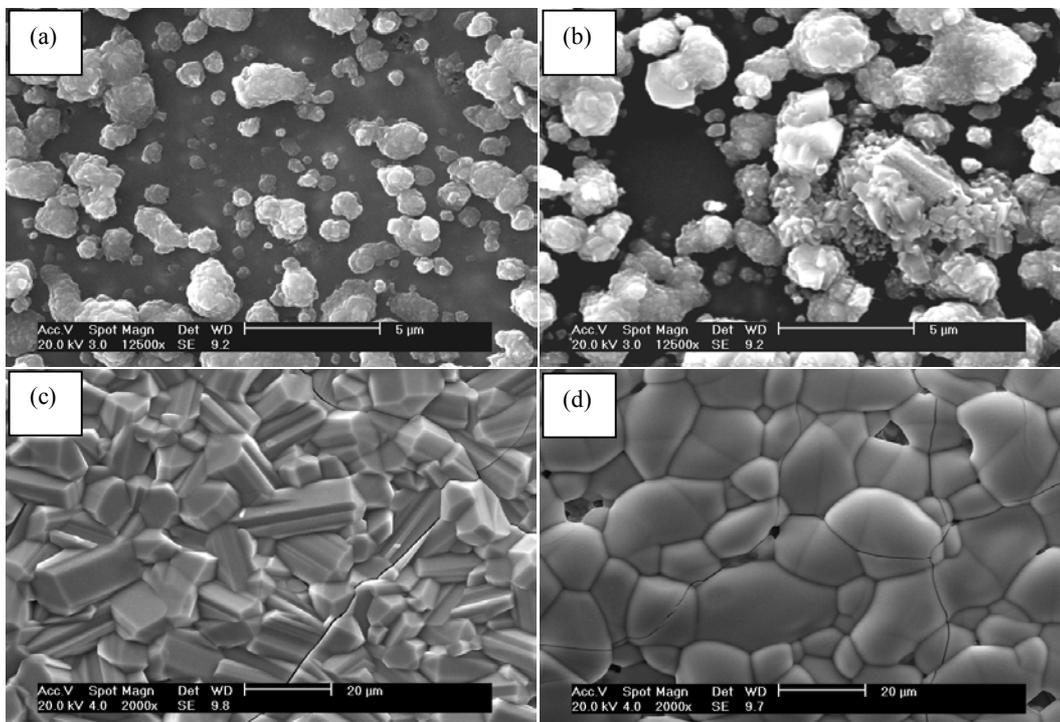


Figure 5 : Observation au microscope électronique à balayage de surfaces d'échantillons oxydés à 900°C pendant 5 minutes (a) et 30 minutes (b), à 1100°C pendant 24 heures (c) et à 1400°C pendant 24 heures (d).

Les micrographies obtenues au MEB d'échantillons en coupe, oxydés de 1000°C à 1400°C pendant 24 heures, sont présentées Figures 6 et 7. Une cartographie X des éléments montre, sur une section transverse, une sous-couche appauvrie en titane dans les deux domaines de température. Cette sous-couche est située entre la couche d'oxyde de surface (TiO_2) et le cœur. Une faible quantité d'oxygène est détectée dans la sous-couche à 1000°C, à cause d'une faible oxydation de la matrice Si_3N_4 . A 1200°C, une quantité

plus importante d'oxygène est observée dans la sous-couche (Figure 6 b) en raison d'une réaction entre le nitrure de silicium et l'oxygène.

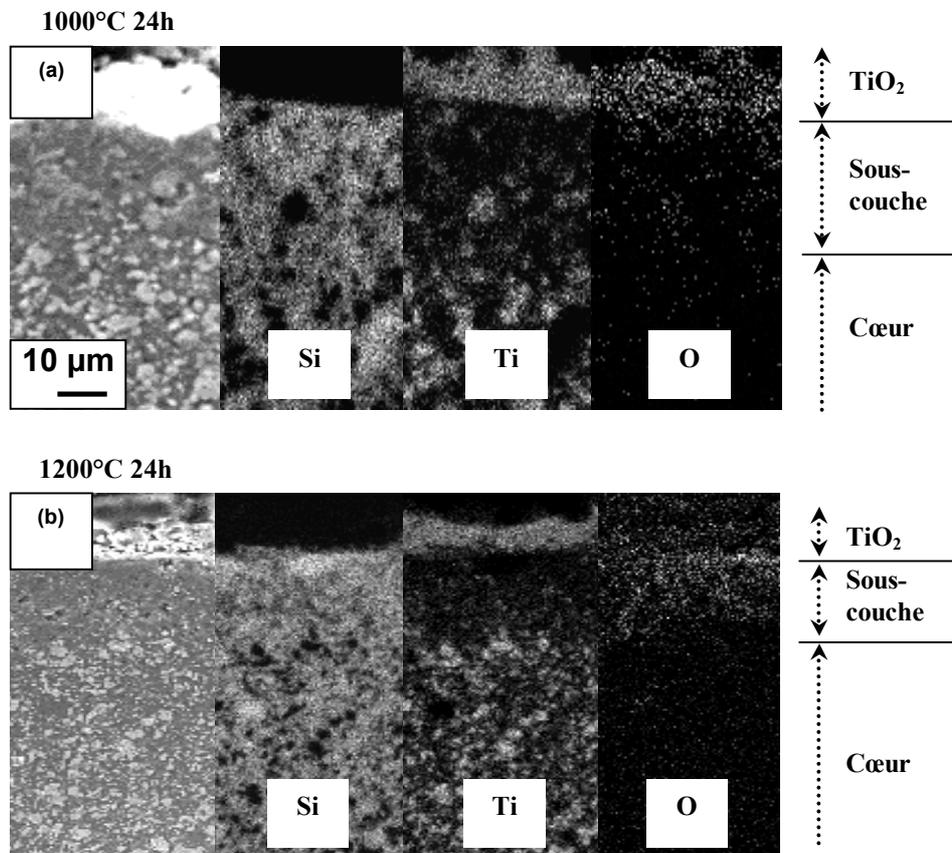


Figure 6 : Observation au microscope électronique à balayage de coupes transverses d'échantillons oxydés à 1000°C pendant 24 heures (a) et à 1200°C pendant 24 heures (b) et cartographies X des éléments Si, Ti et O.

Tous les échantillons présentent une interface mal définie entre le cœur et la sous-couche. La microstructure est complexe avec un gradient de concentration des éléments (Si, Ti, O) entre le cœur et la surface. L'épaisseur de la sous-couche est plus importante à 1100°C (Figure 7 a) qu'à 1400°C (Figure 7 b). Un diagramme d'épaisseur des couches en fonction de la température d'oxydation est présenté Figure 8. Jusqu'à 1100°C, l'épaisseur de la couche de rutile TiO₂ et celle de la sous-couche poreuse augmente avec la température. A partir de 1200°C, les deux couches sont plus fines et la différence d'épaisseur entre elles est faible.

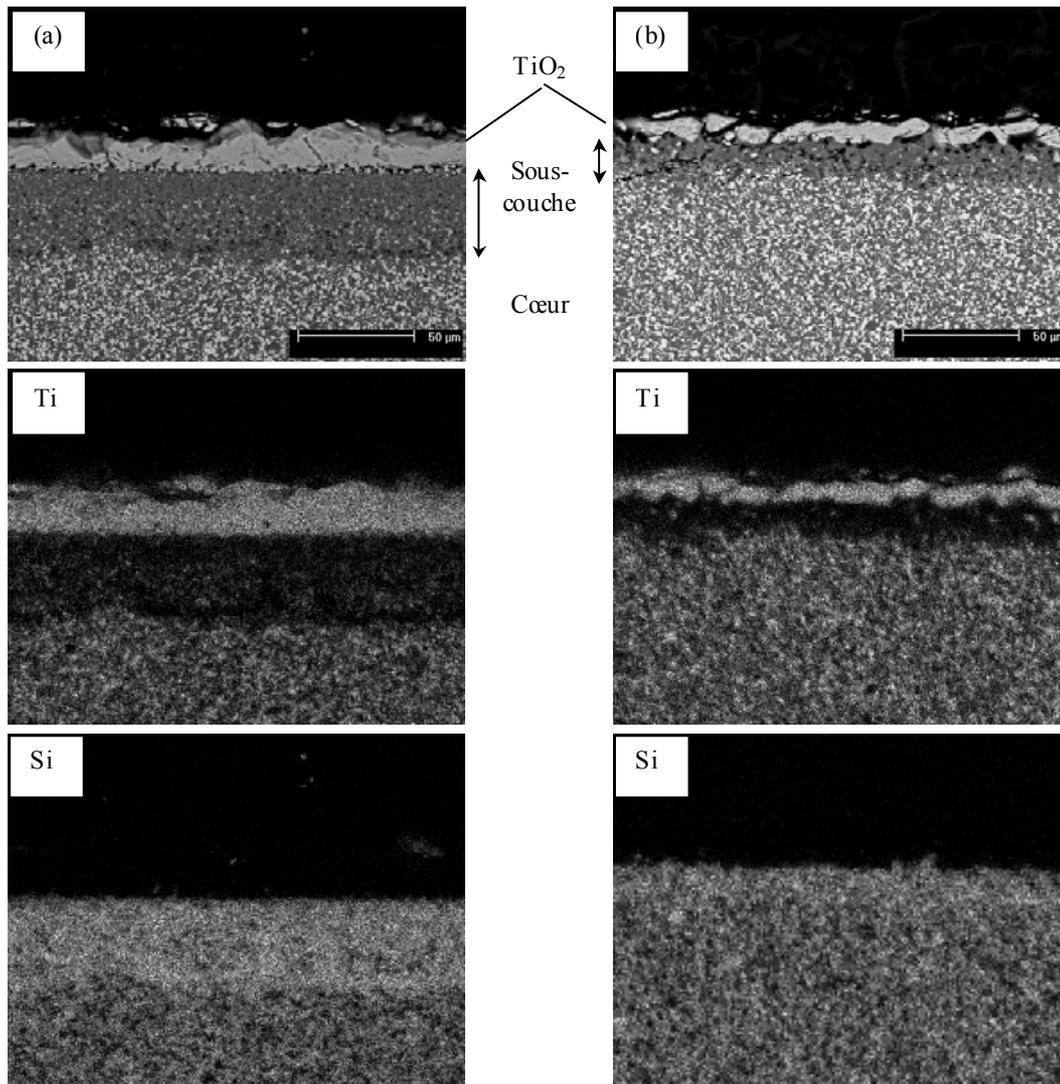


Figure 7 : Observation au microscope électronique à balayage d'échantillons en coupe oxydés pendant 24 heures à 1100°C (a) et à 1400°C (b) et cartographies X des éléments Ti et Si.

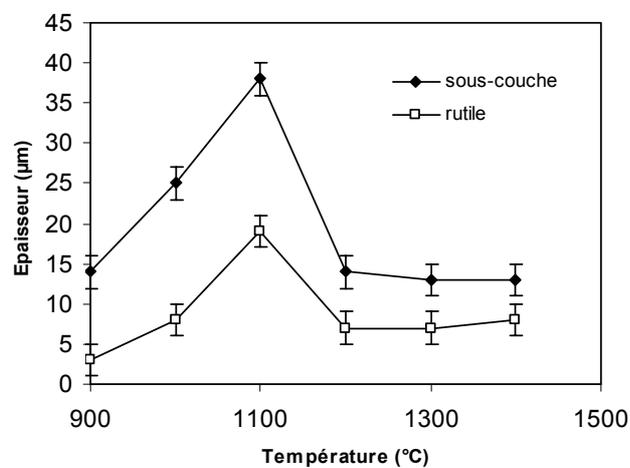


Figure 8 : Epaisseur de la couche de rutile et de la sous-couche en fonction de la température d'oxydation (O₂ : 10 L/h, 24 heures).

1.3 Discussion

Entre 900 et 1100°C, les cinétiques sont contrôlées par l'oxydation préférentielle de TiN conformément à la réaction (5) :



Jusqu'à 1100°C, l'oxydation du nitrure de silicium est très faible et difficile à détecter par diffraction des rayons X. La formation d'une sous-couche poreuse s'explique par la migration centrifuge du titane dès le début de l'oxydation. Les grains de TiN sont facilement oxydés et le mécanisme cinétique est surtout contrôlé, dans cette première période, par la diffusion centrifuge du titane à travers la couche de rutil TiO₂ formée. Cette première période d'oxydation, qui correspond au début parabolique des cinétiques, s'arrête quand la migration du titane est bloquée par la porosité de la sous-couche [9, 14]. L'oxydation de TiN alors contrôlée par la diffusion centripète de l'oxygène à travers la couche dense de rutil TiO₂ et le changement de mécanisme se traduit par l'évolution de l'allure des cinétiques.

A partir de 1200°C, une quantité plus importante d'oxygène est présente dans la sous-couche sous la couche de rutil et de la cristobalite (SiO₂) est détectée par analyse radiocristallographique. L'oxydation du nitrure de silicium devient donc de plus en plus importante (Réaction 6) :



Les grains de nitrure de silicium sont oxydés progressivement et la silice (SiO₂) remplit les pores de la sous-couche qui joue alors le rôle d'une barrière de diffusion pour l'oxygène beaucoup plus efficace que le revêtement extérieur de rutil. Cette évolution de microstructure conduit aux courbes asymptotiques de la figure 3 observées à haute température.

Par ailleurs, la diffusion centrifuge des cations Y³⁺ et Al³⁺ a été mise en évidence lorsque la quantité d'oxydes d'yttrium et d'aluminium était plus importante [18]. Dans le cas présent, les deux phases à base d'yttrium et d'aluminium sont en très faible quantité formant une phase intergranulaire fluide. Après diffusion vers l'interface, elles réagissent avec les produits d'oxydation pour former de nouvelles phases Y₂Si₂O₇ ou Y₂Ti₂O₇ qui jouent un rôle dans le transport des gaz (oxygène et azote). De plus, ces phases comblent la porosité sous-jacente. Ce phénomène est corrélé à la quantité de phase intergranulaire

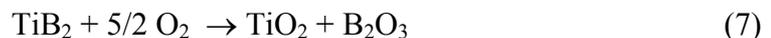
du matériau de départ et à la température qui induit un changement de viscosité ; il est minoritaire en dessous de 1100°C.

La littérature rapporte quelques études de résistance à l'oxydation de matériaux HP en présence d'une plus grande quantité d'ajouts. La résistance à l'oxydation de ces composites Si₃N₄-TiN est plus faible [10, 14, 19]. Une réduction de la quantité d'ajouts, comme dans le cas du matériau fritté par CIC, conduit à une phase intergranulaire moins fluide. La formation des phases Y₂Si₂O₇ ou Y₂Ti₂O₇ qui présente une bonne perméabilité aux gaz (oxygène et azote) est réduite. La sous-couche dense de silice SiO₂ forme une barrière plus efficace à la diffusion de l'oxygène.

2 Résistance à l'oxydation du composite Si₃N₄-TiB₂

2.1 La littérature

Dans la littérature, une seule étude concerne la résistance à l'oxydation d'un composite Si₃N₄-TiB₂ (20% en vol.) HP densifié en présence de 11% en poids d'un mélange d'oxydes Al₂O₃ et Y₂O₃. Les grains de diborure TiB₂ commencent à s'oxyder à partir de 350°C [93,95] en donnant deux oxydes TiO₂ et B₂O₃ (Equation 7).



La température de fusion de B₂O₃ est de 450°C et sa température d'ébullition est de 1860°C [20]. Au-dessous de 850°C, l'évaporation de B₂O₃ est négligeable [5]. La cristallisation de l'oxyde TiO₂ (rutile ou anatase) commence à 700°C [21]. Dès 800°C, le rutile réagit avec l'ajout Y₂O₃ pour former la phase Y₂Ti₂O₇ selon l'équation 8 [21, 22].



A partir de 950°C, l'évaporation de B₂O₃ devient de plus en plus importante [5]. La dissolution de TiO₂ dans B₂O₃ est faible, ce qui conduit à une faible augmentation de la valeur de la température de fusion du mélange B₂O₃-TiO₂ (Figure 9).

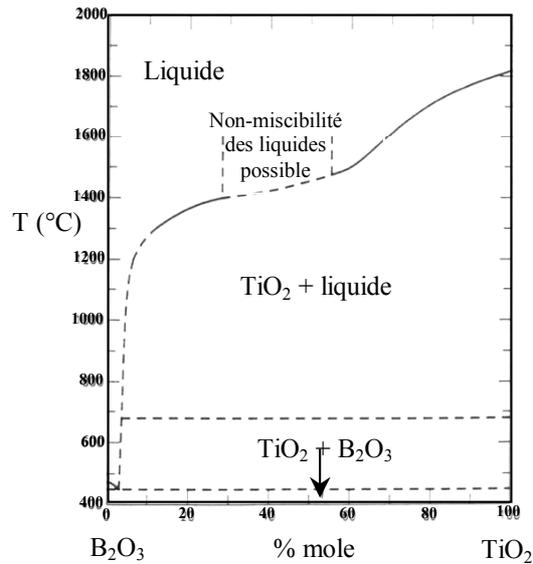


Figure 9 : Diagramme de phases du système B_2O_3 - TiO_2 [23].

Entre 1000 et 1200°C, les courbes d'oxydation sont d'allure parabolique, l'étape limitante pourrait être l'étape de diffusion centrifuge de l'azote ou de diffusion centripète de l'oxygène à travers une couche silicatée riche en TiO_2 , la matrice Si_3N_4 commençant à s'oxyder (Equations 9 et 10) [21, 22].



La littérature donne certaines informations concernant le verre borosilicaté B_2O_3/SiO_2 (Equation 11) [20, 24-26].



Les densités de plusieurs compositions sont présentées Tableau 1. La densité augmente avec la quantité de silice SiO_2 .

% SiO_2	0,00	9,99	24,45	52,17	61,45	100
Densité	1,8453	1,8682	1,9135	2,0031	2,0436	2,21

Tableau 1 : Densités du verre SiO_2 - B_2O_3 en fonction de la quantité de silice SiO_2 [26].

SiO_2 et B_2O_3 forment un mélange eutectique (solide-liquide) à 372°C (Figure 10), la cristobalite SiO_2 seule, est stable à haute température à la pression atmosphérique et fond à 1713°C .

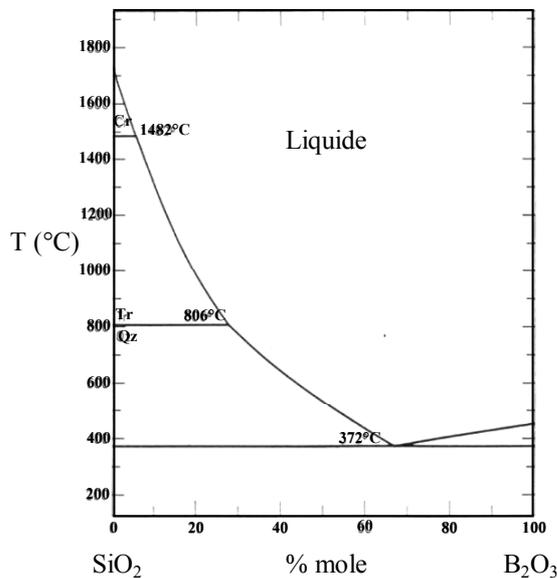


Figure 10 : Diagramme de phases du système $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [27].

A partir de 1200°C , l'oxydation du nitrure de silicium Si_3N_4 s'accélère [5, 8] les cinétiques d'allure linéaire indiquent la formation d'une couche d'oxyde non protecteur.

Pour une même température, plus la quantité de phase TiB_2 est grande, plus l'oxydation est importante. L'énergie d'activation apparente est de 125 kJ/mol jusqu'à 1100°C et de 630 kJ/mol au delà [21].

2.2 Résultats

Le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ a été oxydé en régime dynamique d'oxygène de 10 L/h , avec une vitesse de montée en température de 2°C/min . Plusieurs essais ont été réalisés (Figure 11). Les deux nuances de matériaux $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ (grade 1: $\text{dr}=94\%$, grade 2 : $\text{dr}=98\%$) commencent à s'oxyder pour la plus poreuse à partir de 600°C et pour la plus dense vers 800°C . Entre 900 et 1300°C , un plateau est observé. La prise de masse du matériau 1 augmente fortement à partir de 1300°C .

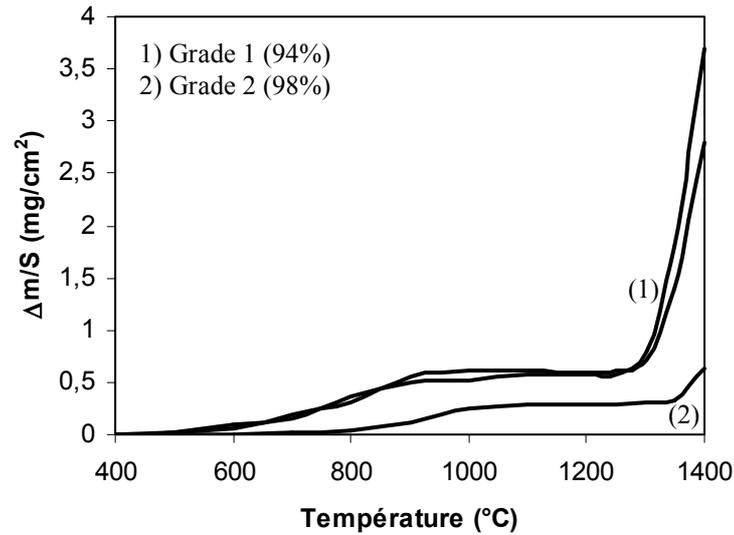


Figure 11 : Montée linéaire en température : oxydation du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$.

La microstructure de la surface oxydée en fonction de la température est présentée Figure 12.

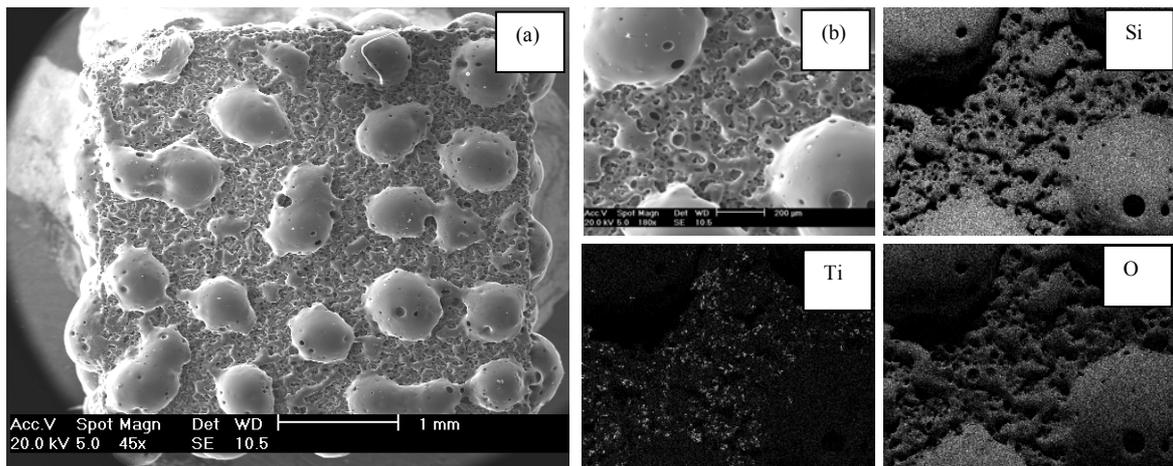


Figure 12 : (a) Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'un échantillon oxydé : montée en température 20-1400°C, (b) et cartographie X des éléments Si, Ti, O.

Les courbes présentent une forte ressemblance, la prise de masse variant selon la porosité de départ.

Les tests d'oxydation en régime isotherme ont été effectués sur la nuance la plus dense (Figures 13 et 14).

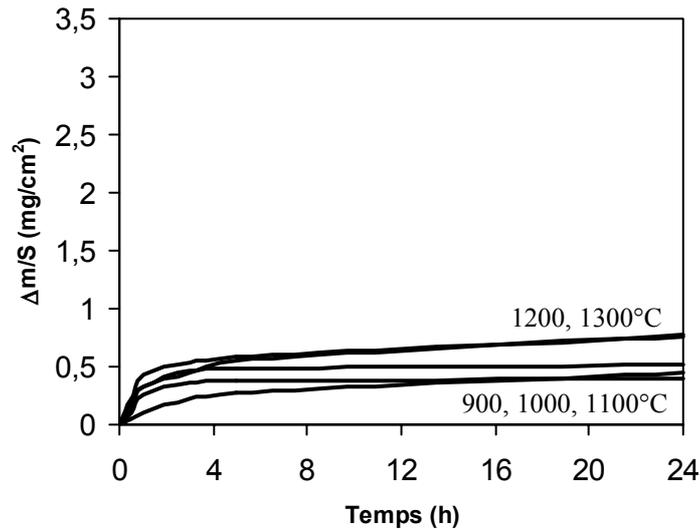


Figure 13 : Isothermes d'oxydation du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ entre 900 et 1300°C (débit d'oxygène : 10 L/h).

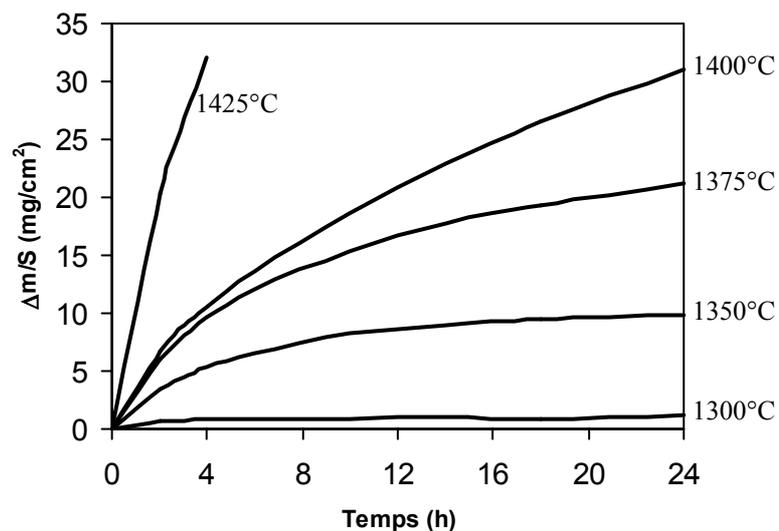


Figure 14 : Isothermes d'oxydation du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ entre 1300 et 1425°C (débit d'oxygène : 10 L/h).

Deux domaines de température peuvent être distingués. Entre 900 et 1300°C, un palier est atteint après quelques heures d'oxydation (Figure 13). Au-delà de 1300°C, une forte accélération de l'oxydation est observée et les courbes sont d'allure décélérée (Figure 14).

Une évolution de la microstructure de la surface oxydée en fonction de la température est présentée Figure 15.

A 900°C et 1000°C, seuls les grains de diborure de titane sont oxydés en surface (Figure 15 a, b). La croissance des cristaux de rutile TiO_2 est localisée sur les grains de diborure de titane, puis se développe latéralement. Cette croissance de rutile provoque

une augmentation en volume molaire de 1,64 [11]. Le rutile forme à la surface des îlots de cristaux sphériques ou en aiguilles. Une couche mince d'un verre (B_2O_3) nappe la surface enrobant les cristaux de rutile et se fissure au refroidissement.

A 1200°C et 1300°C , la couche d'oxyde consiste en un enchevêtrement d'aiguilles noyées dans une phase liquide. L'analyse par DRX révèle la formation des phases rutile et cristobalite, cette dernière en faible quantité (Annexe 5.2).

A 1350°C , le verre borosilicaté nappe progressivement les phases cristallines précédentes. En conséquence, les pics de rutile et de cristobalite voient leur hauteur diminuer (Annexe 5.2).

A 1400°C , des aiguilles et des plaquettes composées des éléments Y-Si-Ti-O apparaissent en surface (Figure 15 e, f et 16 b, c) sans doute les phases $Y_2Si_2O_7$, $Y_2Ti_2O_7$ et/ou Y_2TiO_5 .

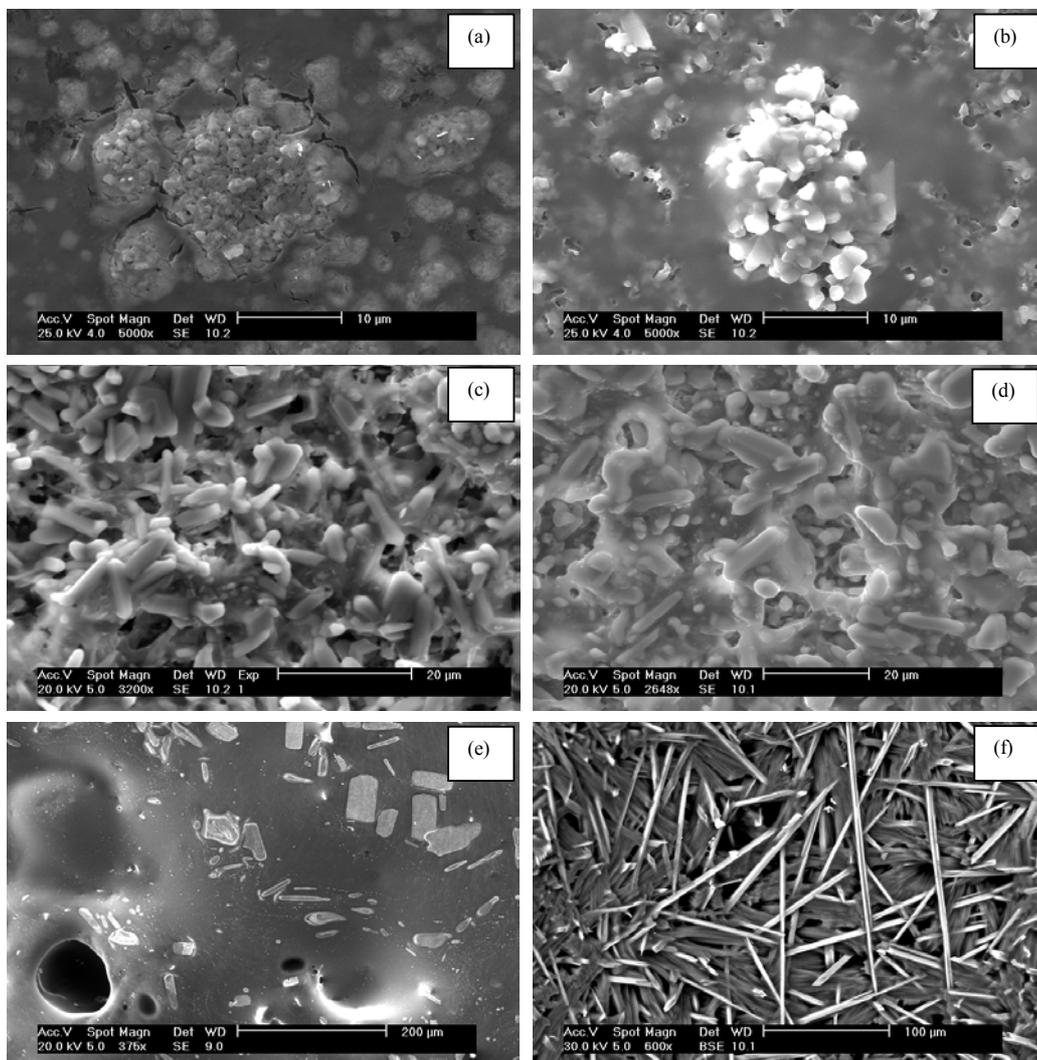


Figure 15 : Observation au microscope électronique à balayage de surfaces d'échantillons oxydés (a) : 900°C 5 min., (b) : 1000°C 24h, (c) 1200°C 24h, (d) 1300°C 24h, (e) 1400°C 24h, (f) 1425°C 24h.

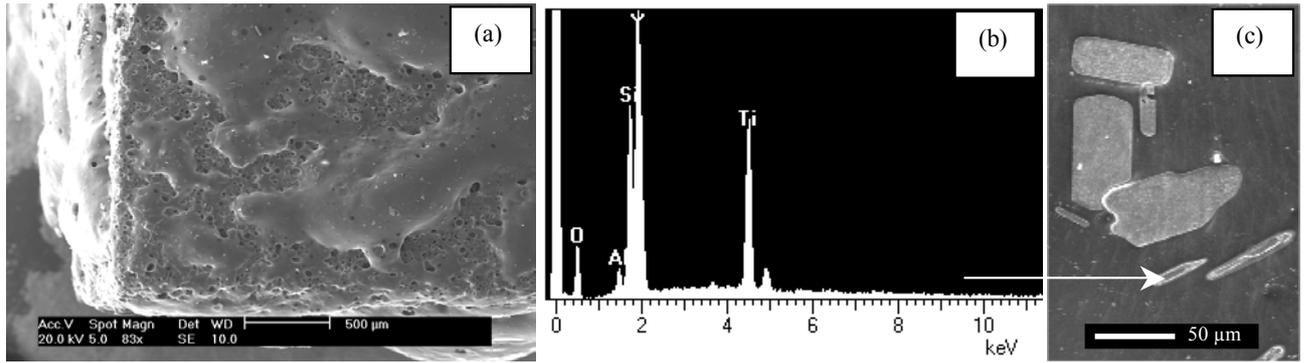


Figure 16 : Micrographie de la surface d'un échantillon oxydé à 1400°C 3h (a), cartographie X (b) sur une aiguille en surface d'un échantillon oxydé à 1400°C 24h (c).

Dans le premier domaine de température, la microstructure en coupe (Figure 17 a) confirme la présence d'agglomérats isolés de rutile dans une couche vitreuse. A 1300°C (Figure 17 b), cette couche vitreuse est un verre borosilicaté dont l'épaisseur augmente lentement en fonction de temps.

Aux températures élevées, le rutile se forme rapidement dans les premières heures, ensuite les grains de nitrure de silicium sont oxydés et une réaction intervient entre la silice et B_2O_3 formant un verre borosilicaté qui nappe progressivement le rutile. L'absence de rutile à la surface après 24 heures d'oxydation est confirmée Figure 16. Une certaine quantité d'aluminium est détectée par analyse EDS ainsi que des cristaux riches en yttrium dans la couche d'oxyde. La présence de pores observée entre le cœur et la couche d'oxyde (Figures 17 c et 18) est liée au dégagement de sexquioxyde de bore B_2O_3 et d'azote N_2 . Par analyse EDS, une quantité plus importante d'oxygène observée sur les parois des cavités est la preuve d'une plus grande quantité de B_2O_3 résiduel (Figure 17 c).

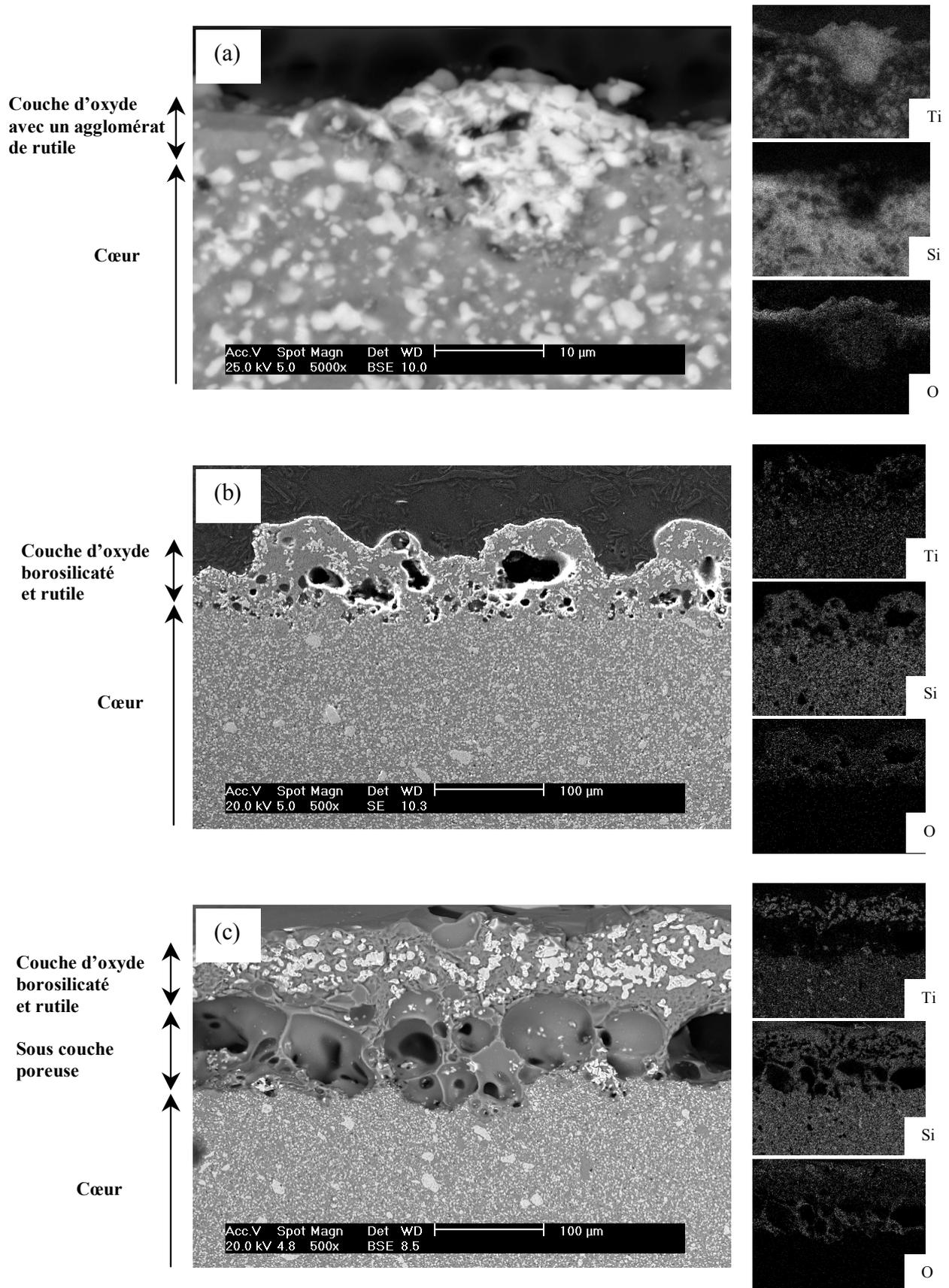


Figure 17 : Observation au microscope électronique à balayage d'une section transverse d'échantillons oxydés (a) : 1100°C 24h., (b) : 1300°C 24h, (c) 1400°C 5h, et cartographies X des éléments Ti, Si, O.

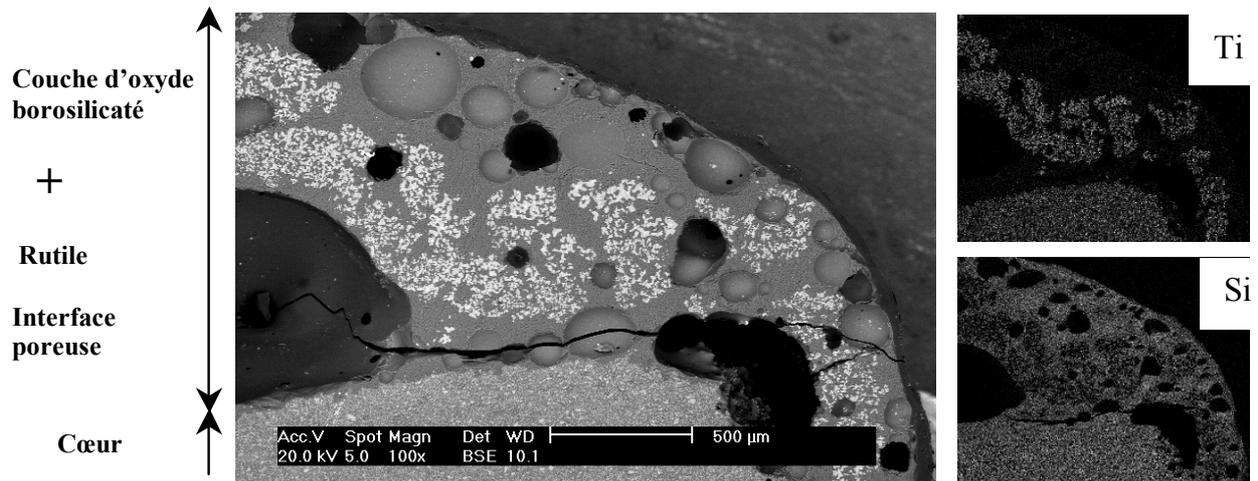
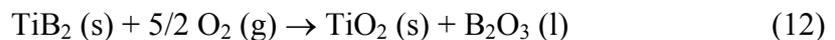


Figure 18 : Micrographie d'une section transverse d'un échantillon oxydé 24h à 1400°C, et cartographie X des éléments Ti, Si.

2.3 Discussion

La corrélation entre les observations morphologiques et les données cinétiques conduit à définir trois domaines :

Entre 600 et 900°C, une oxydation préférentielle des grains de diborure TiB_2 a lieu (Equation 12). Seuls le rutile et l'oxyde B_2O_3 liquide se forment.



Entre 1000 et 1300°C, le nitrure de silicium ne participe pas encore au processus d'oxydation. La stabilité du système peut être corrélée aux réactions entre SiO_2 , B_2O_3 et les ajouts (phase intergranulaire) grâce à la présence d'une couche mince de silice autour des grains de nitrure Si_3N_4 . Une phase borosilicatée vitreuse est formée nappant la surface et freinant la pénétration de l'oxygène et le départ de B_2O_3 . Environ 85 % en poids d'oxyde B_2O_3 s'évapore à 1300°C après 24 heures. Cette quantité est déterminée par comparaison entre la prise de masse mesurée expérimentalement et calculée à partir de la récession d'une plaquette oxydée. Avec le temps, la viscosité de la phase vitreuse augmente car elle s'enrichit en silice SiO_2 et en éléments yttrium et aluminium provenant de la phase intergranulaire. Ceci explique la forme asymptotique des cinétiques.

Au delà de 1300°C, la prise de masse est importante pendant les premières heures à cause de la faible protection de la couche d'oxyde. La formation de rutile sur des grains de TiB_2 ne protège pas efficacement la surface (Figure 15 a, b) et la phase vitreuse ne la mouille pas complètement après trois heures d'oxydation à 1400°C (Figure 16 a). La pénétration de l'oxygène et le dégagement des phases gazeuses (N_2 , B_2O_3) deviennent de

plus en plus difficiles à cause de l'épaisseur de la couche d'oxydes qui augmente progressivement. Après 24 h à 1350°C, 30 % en poids de B₂O₃ restent captifs dans la couche d'oxyde par rapport à 15 % à 1300°C. Les cinétiques d'oxydation étant d'allure globalement parabolique (Figure 13), l'énergie d'activation apparente calculée (744 kJ/mole) en portant $\ln k_p = f(1/T)$ est proche de celle d'un matériau Si₃N₄-TiB₂ fritté sous charge (635 kJ/mole) [22] (diagramme d'Arrhenius, Figure 19) présentant une résistance à l'oxydation inférieure. La prise de masse observée sur l'isotherme après 2 h d'oxydation à 1350°C est de 3 mg/cm² mais la courbe est linéaire [22].

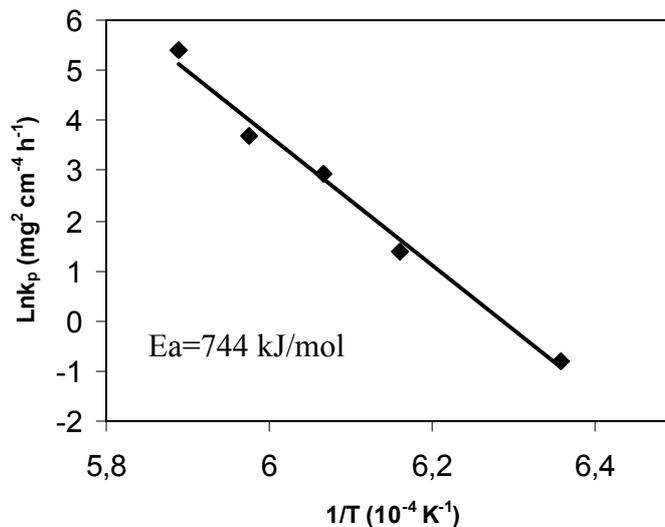


Figure 19 : Diagramme d'Arrhenius: composite Si₃N₄-TiB₂, influence de la température sur la constante de vitesse d'oxydation (domaine 1300-1425°C).

La différence de comportement s'explique par la quantité plus importante d'ajouts dans le matériau fritté sous charge ce qui est néfaste à la résistance à l'oxydation. Les ajouts réagissent avec les oxydes et conduisent à une diminution de la viscosité de la phase vitreuse. La diffusion des gaz réactifs (O₂, N₂) à travers la couche d'oxyde (TiO₂/SiO₂/Y₂Ti₂O₇) est alors facilitée.

2.4. Modification du comportement à l'oxydation par un revêtement d'alumine.

En revanche, les travaux antérieurs sur le comportement de composites à base d'aluminium (AlN-TiB₂, AlN-SiC-TiB₂...)[28, 29] ont montré que l'introduction d'alumine dans un verre borosilicaté augmente sa viscosité et peut accroître la rétention de bore au sein des produits d'oxydation par formation de borosilicates.

Nous avons donc essayé d'améliorer le comportement à l'oxydation du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ au-delà de 1300°C en modifiant la viscosité du revêtement d'oxyde via le dépôt d'une couche sacrificielle d' Al_2O_3 à la surface des échantillons (Annexe 7).

C'est pourquoi, un revêtement d'alumine (Al_2O_3) de $3\mu\text{m}$ d'épaisseur a été déposé par PECVD [30] sur un cube du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$. Ce dépôt d'épaisseur constante a modifié, après oxydation, la nature de la couche vitreuse ($\text{SiO}_2\text{*B}_2\text{O}_3$) et donc sa viscosité. Une meilleure résistance à l'oxydation à 1350°C et 1400°C a alors été observée (Figure 20).

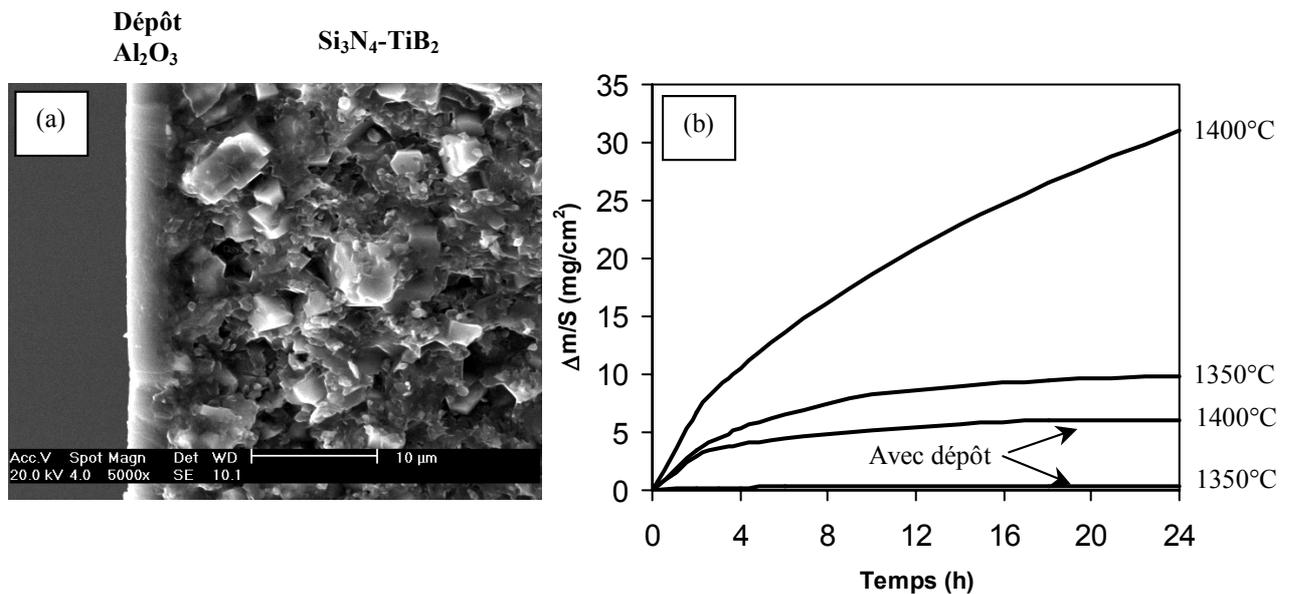


Figure 20 : (a) Section transverse du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ avec un revêtement d'alumine (Al_2O_3) et : (b) courbes isothermes d'oxydation du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ avec et sans dépôt d'alumine (débit d'oxygène : 10 L/h).

3 Résistance à l'oxydation du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$

3.1 La littérature

En ce qui concerne le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$, aucune étude n'a donné lieu à publication. Quant aux composites céramique-céramique contenant la phase HfB_2 , les résultats sont souvent contradictoires.

Le composite $\text{SiB}_6\text{-HfB}_2$ densifié par frittage uniaxial à chaud (densité : 78%) résiste dans l'oxygène jusqu'à 1200°C grâce à une couche d'oxydes SiO_2 , HfO_2 et B_2O_3 à la surface [24]. En revanche, le composite $\text{Mo}(\text{Si}_{0,6},\text{Al}_{0,4})_2\text{-HfB}_2$ (HfB_2 18% en vol.)

étudié par Tabaru et al. [31] est résistant à l'oxydation jusqu'à environ 1300°C mais la couche de hafnane HfO_2 est non protectrice à cause de l'évaporation complète de B_2O_3 .

Le composite HP $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2$ (50/50 % en mole) (densité : 96,5%) présente une très bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 1600°C, grâce à la formation d'une couche protectrice de silicate HfSiO_4 (point de fusion : 1750°C) à la surface [24].

3.2 Résultats et discussion

L'oxydation a été effectuée dans des conditions identiques à celles de l'oxydation des composites précédents.

Une montée linéaire en température sous flux dynamique d'oxygène pur a été effectuée (Figure 21) sur trois échantillons élaborés différemment et de porosité ouverte ou fermée (Annexe 1).

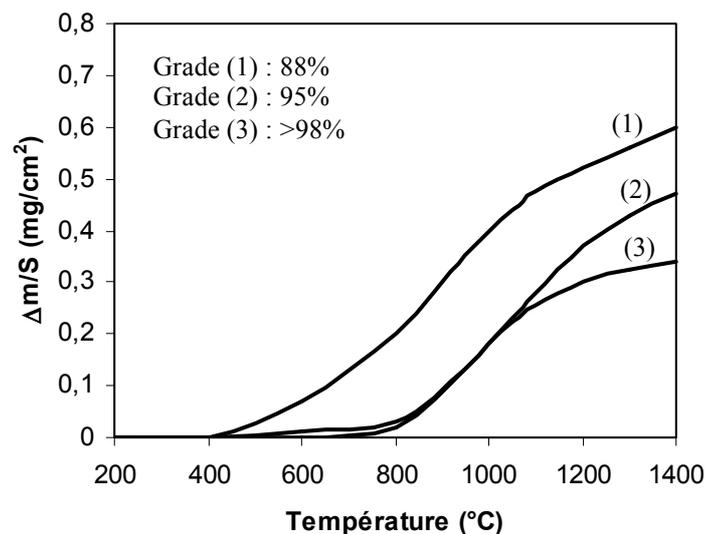


Figure 21 : Montée linéaire en température : oxydation de composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ (2°C/min ; débit d'oxygène : 10 L/h).

Les deux nuances de composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ à porosité fermée (Grades 2 et 3) commencent à s'oxyder au-dessus de 700°C mais, à partir de 1100°C, la vitesse d'oxydation diminue. Les prises de masses sont remarquablement faibles jusqu'à 1400°C.

En régime isotherme, les courbes cinétiques (Figure 22), obtenues dans le domaine de température 900-1400°C, sont d'allure paralinéaire.

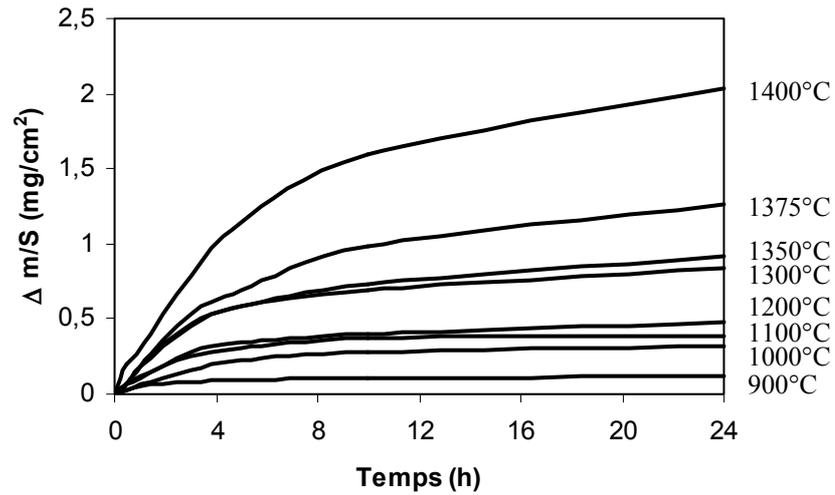


Figure 22 : Isothermes d'oxydation du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ (débit d'oxygène : 10 L/h).

Un diagramme d'Arrhenius a été tracé dans le domaine 900-1400°C (Figure 23) pour les cinq premières heures d'oxydation d'allure parabolique. L'énergie d'activation apparente ainsi calculée est de 86 kJ/mole.

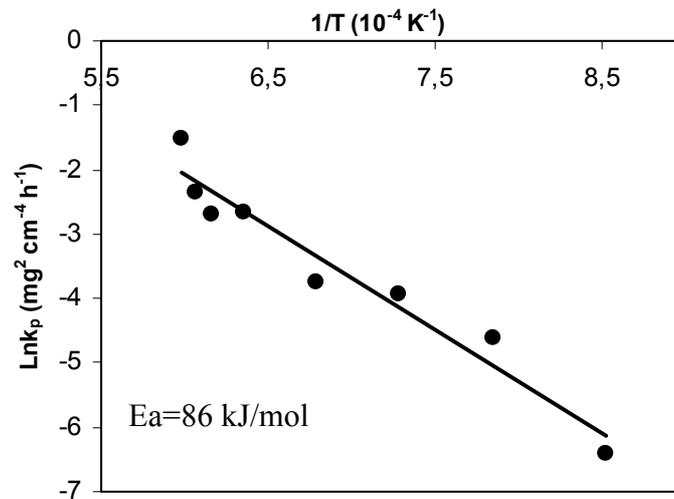


Figure 23 : Diagramme d'Arrhenius : composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ (900-1400°C, 5h).

Les micrographies de surfaces oxydées sont présentées Figure 24.

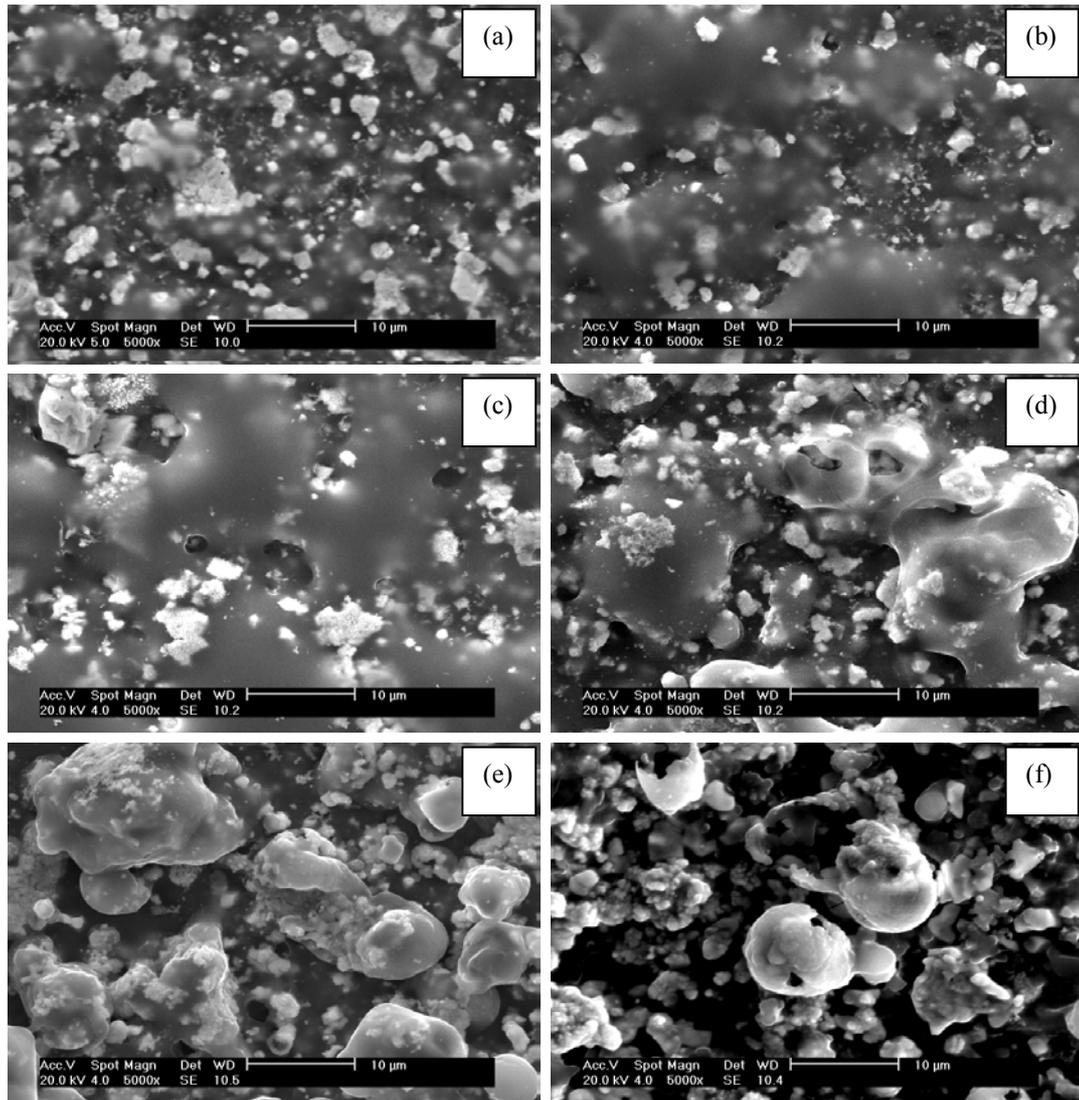
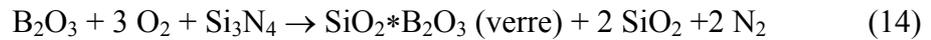


Figure 24 : Micrographies de surface d'échantillons oxydés pendant 24 h (a) : 900°C, (b) : 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C, (f) 1400°C.

Entre 900 et 1200°C, une phase vitreuse provenant de l'oxydation préférentielle des grains de diborure HfB_2 , nappe la surface (point de fusion de B_2O_3 : 450°C, point d'ébullition : 1860°C sous 10^5 Pa.) (Equation 13). Les cristaux d'oxyde HfO_2 sont noyés dans le verre. La présence de hafnane HfO_2 et sa dissolution dans l'oxyde B_2O_3 liquide diminuent la pression de vapeur. Une quantité importante de B_2O_3 liquide reste piégée dans la couche de surface. Les calculs basés sur la prise de masse après oxydation en fonction de la réduction d'épaisseur d'une plaquette, permettent de déterminer la consommation de phase B_2O_3 superficielle. Après 24h à 1200°C, 90 % en poids de B_2O_3 sont piégés dans la couche surface.



L'oxygène peut diffuser dans la couche d'oxyde et permet l'oxydation partielle du nitrure de silicium et la formation d'une couche borosilicatée (Equation 14).

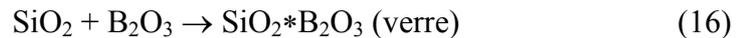


Aux températures supérieures à 1200°C, la matrice Si_3N_4 est oxydée directement en silice (Equation 15).



La phase cristalline SiO_2 cristobalite n'est pas détectée par DRX aux basses températures (900-1200°C) (Annexe 5.2). L'image MEB d'une section d'échantillon oxydé à 1000°C présente une couche fine d'environ 2µm. L'analyse EDS confirme la présence de silicium dans cette couche (Figure 23). La formation de hafnane HfO_2 est confirmée par DRX (Annexe 5.2).

Au-delà de 1200°C, la viscosité de la couche liquide augmente grâce à la formation de silice SiO_2 (Equation 16).



Une grande quantité de sexquioxyde B_2O_3 (95%pds) reste dans la couche d'oxyde à 1400°C après 24h d'oxydation.

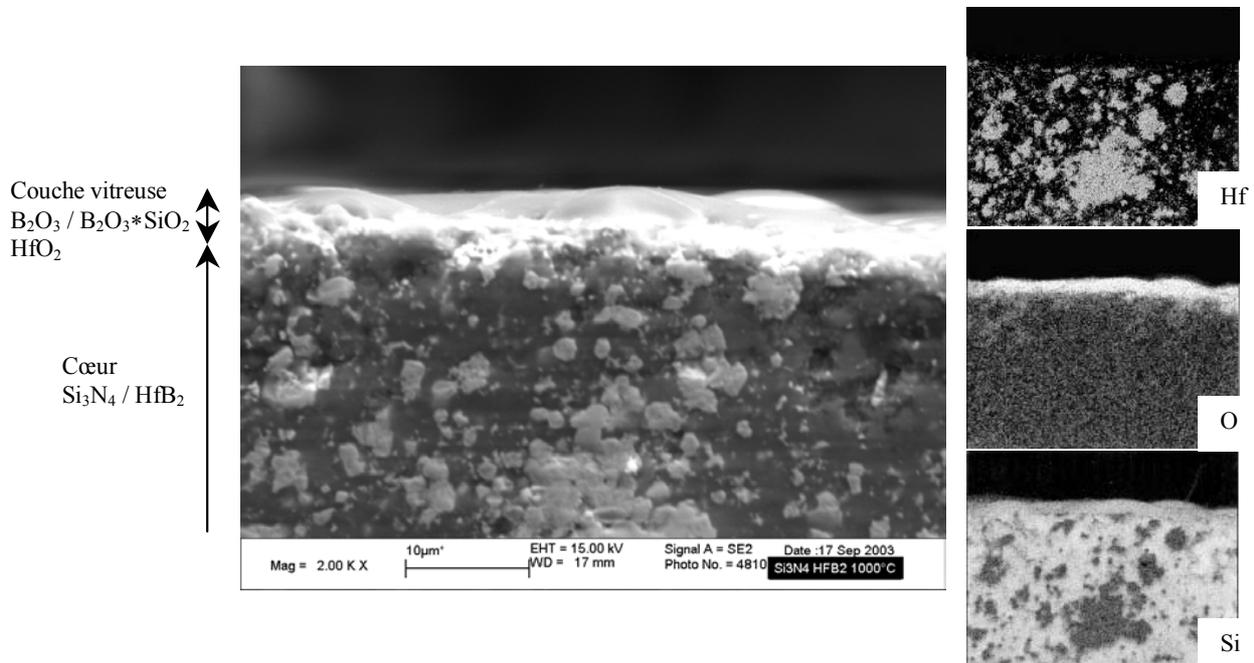


Figure 25 : Section transverse d'un échantillon oxydé à 1000°C, 24h, et cartographie X des éléments Hf, O, Si.

Au-delà de 1300°C, la phase HfSiO_4 apparaît (Equation 17). La formation de silicate de hafnium HfSiO_4 devient de plus en plus importante à haute température. La phase HfO_2 disparaît complètement de la surface à 1400°C.



Une image de la section d'un échantillon oxydé à 1400°C pendant 24h ainsi que la cartographie X sont présentées Figure 26. La cartographie X confirme la présence des éléments hafnium, oxygène et silicium comme éléments principaux et les analyses par DRX celle de HfSiO_4 (Annexe 5.2). La cristobalite (SiO_2) est présente partout sur la surface provenant de l'oxydation de la matrice Si_3N_4 . La phase HfO_2 réagit avec SiO_2 . La formation d'excroissances sphériques à la surface, constituées majoritairement de phase HfSiO_4 , explique la disparition de l'hafnone HfO_2 . Une porosité importante sous les sphères apparaît à cause d'un dégagement gazeux difficile. Ces résultats confirment la diffusion centrifuge de hafnium et la diffusion centripète de l'oxygène à travers la couche d'oxyde d'épaisseur plus ou moins constante.

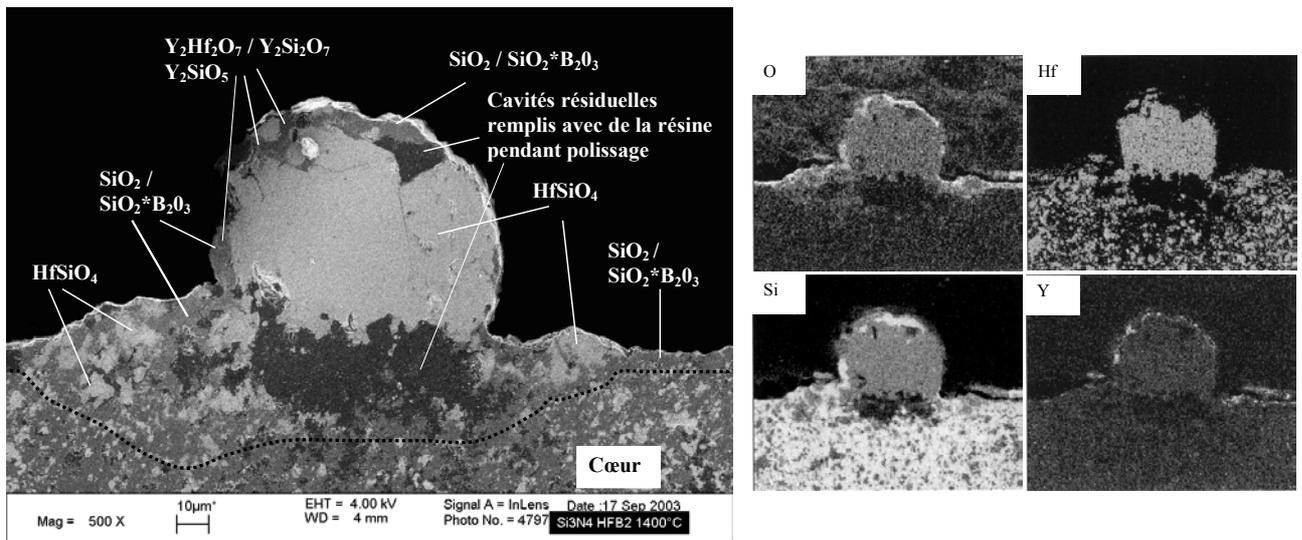


Figure 26 : Micrographie en coupe d'un échantillon oxydé à 1400°C, 24h, et analyse EDS des éléments Hf, O, Si, Y.

Des zones enrichies en yttrium sont observées à la surface. Les excroissances sphériques sont distribuées de façon uniforme. Une image en coupe de la couche d'oxyde située entre deux excroissances sphériques est présentée Figure 27. La cartographie X montre les pics du silicium et du hafnium dans le cœur constituant des phases $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ et HfB_2 (Figure 28 a, b). La phase $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ est enrobée dans la phase silicate HfSiO_4 (Figure 28 c, d).

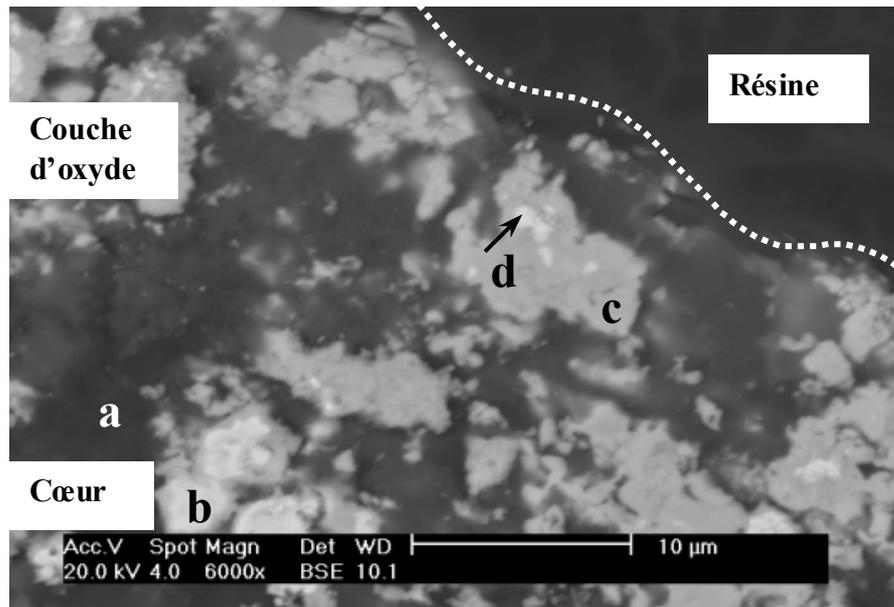


Figure 27 : Section transverse d'un échantillon oxydé à 1400°C 24h et analyse des éléments Hf, O, Si, Y.

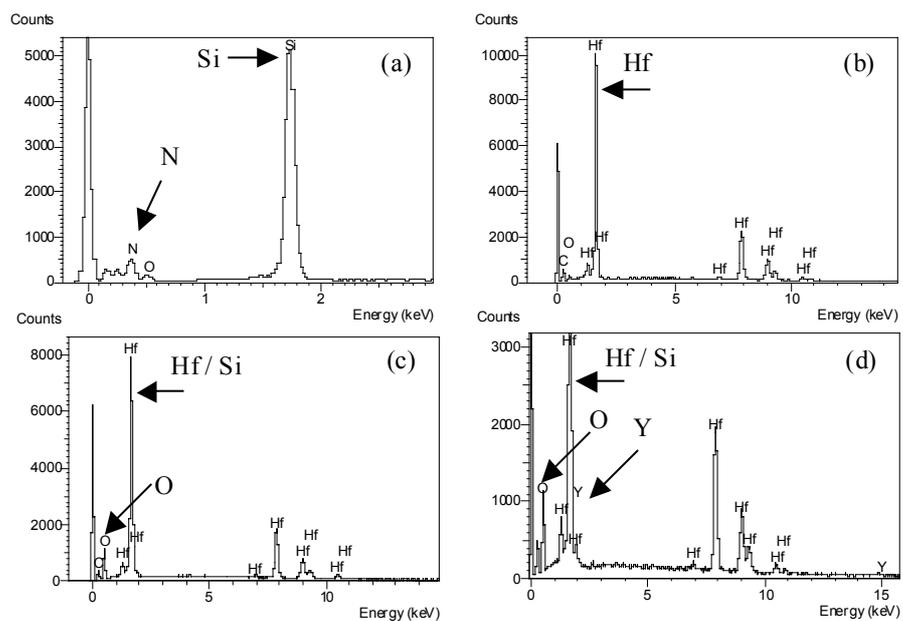


Figure 28 : Analyse locale des éléments Hf, O, Si, Y de l'échantillon oxydé à 1400°C 24h présenté Figure 27.

Pour conclure, deux régimes d'oxydation peuvent être définis et expliquer l'allure paralinéaire des cinétiques.

Jusqu'à 1200°C, les grains de HfB_2 proches de la surface s'oxydent préférentiellement pour former les phases HfO_2 et B_2O_3 . Les grains de nitrure Si_3N_4 à la

surface peuvent participer aux processus d'oxydation à cause de la présence de B_2O_3 liquide. La grande quantité de B_2O_3 forme un verre borosilicaté avec la silice entourant les grains de nitrure. La période initiale pseudo-parabolique correspond à cette attaque superficielle du composite avec formation d'un mince film protecteur.

Aux températures plus élevées ($>1200^\circ C$), le nitrure Si_3N_4 est oxydé directement et de la cristobalite apparaît en quantité de plus en plus importante. La hafnone HfO_2 participe à une deuxième réaction pour donner le silicate $HfSiO_4$. L'azote provenant de l'oxydation du nitrure Si_3N_4 est piégé dans des pores situés sous des nodules sphériques de $HfSiO_4$.

L'oxyde Y_2O_3 , constituant de la phase intergranulaire, forme par réaction avec la hafnone et la silice deux nouvelles phases $Y_2Hf_2O_7$ et $Y_2Si_2O_7$ qui migrent vers la surface. Une indexation de ces phases par DRX n'a malheureusement pas été possible à cause de leur faible quantité ($Y_2O_3 < 3\% vol$).

Dans cette deuxième période, l'allure pseudo-linéaire des courbes cinétiques provient du contrôle de la vitesse d'oxydation par le transport centripète de l'oxygène et centrifuge des cations à travers le film borosilicaté d'épaisseur quasi constant présent à la surface des échantillons dans les zones non recouvertes par les nodules.

Le matériau $Si_3N_4-HfB_2$ présente une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à $1400^\circ C$. Contrairement à $Si_3N_4-TiB_2$ qui perd sa résistance à l'oxydation à $1300^\circ C$, le composite $Si_3N_4-HfB_2$ est un matériau très prometteur pour des applications à haute température. Toutefois, le rôle du hafnium dans l'amélioration des propriétés protectrices du revêtement d'oxydes mériterait d'être approfondi.

En effet, tous les résultats obtenus dans le cas des composites nitrure-borure montrent l'importance des interactions entre B_2O_3 et les autres oxydes en termes de viscosité et de rétention du bore au sein de la couche oxyde.

Références bibliographiques

1. **P. Rocabois, C. Chatillon, and C. Bernard**, *Thermodynamics of the Si-O-N system*, Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(5), 1361-1365
2. **B.A. Galanov, S.M. Ivanov, E.V. Kartuzov, V.V. Kartuzov, K.G. Nickel, and Y.G. Gogotsi**, *Model of oxide scale growth on Si₃N₄ ceramics: nitrogen diffusion through oxide scale and pore formation*, Computational Materials Science, 2001, 21, 79-85
3. **M. Backhaus-Ricoult and Y.G. Gogotsi**, *Identification of oxidation mechanisms in silicon nitride ceramics by TEM*, Engineering Materials, 1996, 113, 81-90
4. **L. Themelin, M. Desmaison-Brut, and M. Billy**, *Oxidation behaviour of a hot isostatically pressed silicon nitride material*, Journal de Physique 3, 1993, 3, 881-888
5. **J. Desmaison and M. Desmaison-Brut**, *High temperature oxidation kinetics of non-oxide monolithic and particulate composite ceramics*, Materials Science Forum, 2001, 369-372, 39-54
6. **L. Themelin, M. Desmaison-Brut, and M. Billy**, *Post-Densification behaviour of pressureless sintered silicon nitride materials: Relationship between properties and microstructure*, Ceramics International, 1992, 18, 119-130
7. **Y.G. Gogotsi and M. Yoshimura**, *Oxidation of powdered and sintered TiN*, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 1994, 14A, 349-352
8. **Y.G. Gogotsi**, *Review : particulate silicon nitride-based composites*, Journal of Materials Science, 1994, 29, 2541-2556
9. **F. Deschaux-Beaume, T. Cutard, N. Frety, and C. Levaillant**, *Oxidation of Si₃N₄-TiN composites in air*, Proceeding du CIMTEC, Ed. Vincenzini, 1998, Florence, Italie
10. **A. Bellosi, A. Tampieri, and Y.-Z. Liu**, *Oxidation behaviour of electroconductive Si₃N₄-TiN composites*, Materials Science and Engineering, 1990, A127, 115-122
11. **A. Feldhoff, M. Backhaus-Ricoult, M.-F. Trichet, L. Mazerolles, M. Desmaison-Brut, and A. Bellosi**, *Microstructure des couches d'oxydation de composites Si₃N₄-TiN oxydés sous air sec ou humide*, Matériaux, 2002, Tours, 1-4
12. **A. Feldhoff, M.-F. Trichet, L. Mazerolles, and M. Backhaus-Ricoult**, *High-Temperature Oxidation of Si₃N₄-TiN Composites: Mechanisms and Kinetics*, 203rd Meeting of the Electrochemical Society, 2003, Paris, High Temperature Corrosion and Materials Chemistry IV, 377-386
13. **F. Deschaux-Beaume, T. Cutard, N. Frety, and C. Levaillant**, *Oxidation of a silicon nitride-titanium nitride composite: Microstructural investigations and*

- phenomenological modeling*, Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(7), 1860-1866
14. **F. Deschaux-Beaume, N. Fréty, T. Cutard, and C. Colin**, *A phenomenological model for high temperature oxidation of Si_3N_4 -TiN composites*, Materials Science Forum, 2001, 369-372, 403-410
 15. **A. Bellosi, S. Guicciardi, and A. Tampieri**, *Development and characterization of electroconductive Si_3N_4 -TiN composites*, Journal of the European Ceramic Society, 1992, 9, 83-93
 16. **Y.G. Gogotsi and G. Grathwohl**, *Creep of silicon nitride-titanium nitride composites*, Journal of Materials Science, 1993, 28, 4279-4287
 17. **Y. Yasutomi, K. Nakamura, M. Sobue, and Y. Kubo**, *Development and characterization of electro-conductive Si_3N_4 bonded TiN ceramics*, J. Ceram. Soc. Jpn., 1989, 97, 145-151
 18. **R. Klein, V. Medri, M. Desmaison-Brut, A. Bellosi, and J. Desmaison**, *Influence of additives content on the high temperature oxidation of silicon nitride based composites*, Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23, 603-611
 19. **A. Bellosi**, *Oxidation behaviour of nitrides and borides as monolithic and composite ceramics.*, Corrosion of Advanced Ceramics, 1994, Kluwer Academic Publishers, Ed. K.G. Nickel 131-142
 20. **A.G. Metcalfe, N.B. Elsner, D.T. Allen, E. Wuchina, M. Opeka, and E. Opila**, *Oxidation of Hafnium Diboride*, High Temperature Corrosion and Materials Chemistry, 2000, Journal of the Electrochemical Society, 489-501
 21. **A. Tampieri, E. Landi, and A. Bellosi**, *On the oxidation behaviour of monolithic TiB_2 and Al_2O_3 - TiB_2 and Si_3N_4 - TiB_2 composites*, Journal of Thermal Analysis, 1992, 38, 2657-2668
 22. **A. Tampieri, A. Bellosi, and V. Biasini**, *Oxidation resistance of Si_3N_4 - TiB_2 composites*, Materials Science Monographs, 1991, 68, 409-420
 23. **P. Doerner, L.J. Gauckler, H. Krieg, H.L. Lukas, G. Petzow, and J. Weiss**, CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 1979, 3(4), 241-257
 24. **G.M. Mehrotra**, *Chemical compatibility and oxidation resistance of potential matrix and reinforcement materials in ceramic composites for ultra-high temperature applications*, 1991, Thesis, n° AD-A235 958
 25. **K. Krnel, D. Sciti, and A. Bellosi**, *Influence of long term oxidation on microstructure, mechanical and electrical properties of pressureless sintered AlN-SiC-MoSi₂ ceramic composites*, Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(16), 3135-3146
 26. **Barin and Knacke**, *Thermochemical properties of inorganic substances*, 1993

27. **P. Doerner, L.J. Gauckler, H. Krieg, H.L. Lukas, G. Petzow, and J. Weiss**, *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 1979, 3(4), 241-257
28. **S. Cledat-Schneider**, *Elaboration et propriétés de composites particulaires AlN-TiB₂*, 1997, Université de Limoges, France, n° 29-1997
29. **J. Desmaison and M. Desmaison-Brut**, *High temperature oxidation kinetics of non-oxide monolithic and particulate composite ceramics*, *Materials Science Forum*, 2001, 5, 39-54
30. **H. Hidalgo, P. Tristant, A. Denoirjean, and J. Desmaison**, *Microwave plasma enhanced CVD of aluminium oxide films: Influence of the deposition parameters on the films characteristics*, *J. Phys. IV*, 2001, 11(Pr3), 723-730
31. **T. Tabaru, K. Shobu, M. Sakamoto, H. Hirai, and S. Hanada**, *Oxidation behavior of Mo(Si_{0.6},Al_{0.4})₂/HfB₂ composites as aluminium reservoir materials for protective Al₂O₃ formation*, *Scripta Materialia*, 2003, 49, 767-772

Conclusion générale

L'élaboration de trois composites céramiques électroconducteurs à matrice de nitrure de silicium et à phase dispersée de nitrure ou borure des éléments de transition a été effectuée par compression isostatique à chaud. Le composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ est connu pour sa bonne stabilité thermodynamique lors de la densification des poudres par pressage uniaxial à chaud. En revanche, l'étude de ce composite élaboré par compression isostatique à chaud en présence d'une quantité moindre d'ajouts pouvait permettre une amélioration des propriétés.

Dans le panel de phases conductrices possibles, l'utilisation du diborure TiB_2 comme deuxième phase donne une alternative au nitrure TiN . La densification du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ est plus délicate compte tenu des réactions possibles entre les poudres et/ou les ajouts de frittage.

A la recherche d'un matériau plus performant pour des applications à haute température, le diborure HfB_2 a été testé comme phase dispersée. Aucune étude sur le sujet n'existe dans la littérature mais ce diborure s'avère prometteur et fait partie des matériaux de nouvelle génération UHTCM (Ultra high temperature ceramic materials) en tant que seconde phase par exemple dans SiC .

La première partie de ce travail a concerné la densification par CIC de mélanges de poudres commerciales composés du nitrure Si_3N_4 , d'une deuxième phase (TiN , TiB_2 , HfB_2) et d'ajouts (Al_2O_3 et Y_2O_3). Afin de parvenir à une bonne densification (>98%), une température "relativement basse" (<1725°C) a été appliquée. En accord avec les analyses radiocristallographiques et les diagrammes de phases, aucune réaction n'a été observée entre les poudres Si_3N_4 , TiN et les ajouts lors de la densification.

Dans le cas d'une poudre de diborure TiB_2 , il s'est formé en très faible quantité une nouvelle phase d'oxynitrure $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par réaction entre Si_3N_4 et l'oxygène (impureté du diborure et/ou ajouts oxydes).

Dans le cas du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$, une réaction entre l'ajout d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 et le diborure de hafnium HfB_2 a donné du pyrochlore $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Grâce à la faible

quantité d'ajouts et à une température inférieure à 1725°C, ces réactions sont efficacement limitées.

Les matériaux sont tous électroconducteurs. La transformation de la phase α -Si₃N₄ en β -Si₃N₄ a eu lieu car, après frittage, il reste moins de 3% en volume de phase α -Si₃N₄.

Dans la deuxième partie de l'étude, quelques propriétés mécaniques et élastiques sont analysées et comparées à celles du matériau monolithique Si₃N₄ CIC¹.

	Si ₃ N ₄ -TiN (65-35 %vol)	Si ₃ N ₄ -TiB ₂ (65-35 %vol)	Si ₃ N ₄ -HfB ₂ (73-27 %vol)	Si ₃ N ₄
H _v ^{5N} (GPa)	16,9 ± 0,8	19,7 ± 0,6	17,38 ± 1,2	14
E (GPa)	371±8	357±11	331,05±1,5	320
G (GPa)	145±5	148±4,5	133,4±0,2	132
ν	0,279	0,206	0,24	0,21
σ (MPa)	685	622	586	1000
m	28	34	9,5	-
K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	7,2 ± 0,2	9,8 ± 0,1	8,5 ± 1,7	9,4

La microdureté du diborure TiB₂ étant très supérieure à celle de TiN, à quantité de seconde phase identique, il est évident que le composite Si₃N₄-TiB₂ présente la plus forte dureté. Si l'on compare le composite Si₃N₄-TiB₂ au composite Si₃N₄-HfB₂, la quantité de TiB₂ étant plus élevée et celle des ajouts de densification plus faible, c'est aussi le matériau Si₃N₄-TiB₂ qui sera le plus dur. Ce dernier possède aussi les modules d'élasticité E et G les plus grands .

La présence dans la matrice Si₃N₄ d'une deuxième phase (≥ 27%) à coefficient de dilatation thermique beaucoup plus grand et le fait que les grains de nitrure de silicium ne soient pas aciculaires influence fortement la résistance à la rupture par rapport à celle d'un nitrure Si₃N₄ monolithique.

Le matériau Si₃N₄-TiN présente la plus faible valeur de ténacité. La teneur en ajouts de densification (quantité d'ajouts : 0,39 %pds) jouerait un rôle sur la déformation

¹ L. Themelin, Thèse de l'Université de Limoges, 1989, n° 89-36

au voisinage immédiat de la fissure qui ne devrait pas présenter de plasticité. Ces résultats montrent l'influence positive de la teneur en ajouts (Al_2O_3 , Y_2O_3) sur la ténacité.

Grâce au choix judicieux de la quantité de phase borure ou nitrure, les composites présentent une conductivité électrique qui permet l'usinage par électroérosion (EDM).

La troisième partie est consacrée à l'interaction de céramiques composites à matrice en nitrure de silicium au contact de brasures liquides (Ag , Cu , $\text{Ag}_{72}\text{-Cu}_{28}$, Ag-Cu-Ti) dans le but d'effectuer divers assemblages céramique-céramique ou céramique-métal.

Un comportement non mouillant est observé dans tous les cas entre les matériaux et la brasure cuivre-argent. La formation d'une couche intermédiaire supposant une réaction métal-céramique n'est pas observée.

En revanche, l'addition de 3% en poids de titane dans l'alliage cuivre-argent induit des réactions entre le titane et les céramiques à matrice Si_3N_4 . Une couche intermédiaire se forme qui conduit à un bon accrochage de la brasure au substrat. Les phases formées par réactions sont principalement des nitrures de titane TiN_x stœchiométrique, sub-stœchiométrique et Ti_5Si_3 .

Le diborure TiB_2 ne semble pas participer aux réactions mais le diborure HfB_2 réagit avec l'azote qui provient de Si_3N_4 pour donner le nitrure HfN . Son influence sur l'angle de contact est négligeable.

Assembler des matériaux dissemblables grâce à une brasure de type Ag-Cu-Ti est une technique prometteuse.

Enfin, la dernière partie de ce travail est consacrée à la résistance à l'oxydation. L'influence de la deuxième phase et de la présence d'une plus ou moins grande quantité d'ajout a été mise en évidence.

Le nitrure Si_3N_4 qui constitue la phase majoritaire, forme à des températures supérieures à 1000°C , un verre silicaté en surface qui protège efficacement le matériau. La phase dispersée qui résiste moins bien à l'oxydation fait évoluer le comportement à l'oxydation indépendamment de la quantité d'ajouts.

Par comparaison à un matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ HP, le composite élaboré par HIP est plus résistant à haute température ($> 1100^\circ\text{C}$) car la quantité d'ajouts est fortement réduite

(<0,4 %pds). La viscosité de la phase intergranulaire joue un rôle essentiel dans la diffusion des espèces.

Par oxydation, il se forme à la surface du matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$, soit du sesquioxyde de bore soit un verre borosilicaté noyant les cristaux de rutile et protégeant le matériau jusqu'à 1300°C . A plus haute température, l'évaporation de B_2O_3 s'accélère et l'oxydation devient importante.

Concernant le matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$, une faible énergie d'activation apparente de 86 kJ/mol est calculée, ce qui explique la faible influence de la température sur la constante de vitesse. Une forte résistance à l'oxydation subsiste jusqu'à 1400°C . Ce matériau est le plus performant.

Si l'on compare le comportement de ces trois composites particuliers, il est possible de mettre en avant deux phénomènes importants dépendant du domaine de température :

- à basse température (< 1200°C), on observe dans les trois cas une attaque sélective de la phase électroconductrice plus réactive et dans le cas des matériaux à base de borure, une légère réaction du nitrure de silicium avec l'oxyde de bore liquide, avec formation d'un verre borosilicaté qui joue un rôle essentiel dans le contrôle des phénomènes de transport au sein de la couche oxydée,

- à haute température (> 1200°C), l'oxydation simultanée de la matrice Si_3N_4 entraîne la formation d'un revêtement d'oxyde polyphasé et vitreux dont les propriétés de transport dépendent en grande partie de sa viscosité. La présence de HfO_2 et d'alumine sont bénéfiques de ce point de vue et conduisent à une amélioration de la résistance à l'oxydation et à une réduction de l'évaporation de B_2O_3 . Le rôle de l'alumine a été étudié de façon spécifique dans le cas du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ en déposant à la périphérie des échantillons un film de cet oxyde par PECVD. Une amélioration très significative du comportement à l'oxydation a ainsi été observée à haute température ($1350\text{-}1400^\circ\text{C}$). Enfin, dans le cas du composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, la protection à haute température étant essentiellement assurée par une sous-couche de silice, le mode d'élaboration par CIC permettant de réduire la quantité d'ajouts de frittage, a conféré à cette sous-couche des propriétés de transport conduisant à une résistance à l'oxydation supérieure à celle des matériaux élaborés par frittage sous charge.

Annexes

Annexe 1

Conditions d'élaboration et résultats de densification CIC

TiN, TiB₂, HfB₂, Si₃N₄ et Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-TiB₂, Si₃N₄-HfB₂

1.1. : Les céramiques: TiN, TiB₂, HfB₂ et Si₃N₄

Poudres	Ajout (%pds)	Conditions expérimentales	Densité relative (%)
Si ₃ N ₄	0,26% Y ₂ O ₃ 0,13% Al ₂ O ₃	1725°C – 1h – 180MPa	81
Si ₃ N ₄	0,55% Y ₂ O ₃ 0,25% Al ₂ O ₃	1730°C – 1h – 180MPa	100
HfB ₂	1% Y ₂ O ₃ 0,5% Al ₂ O ₃	1855°C – 1h – 180MPa	80
HfB ₂	2% Y ₂ O ₃ 1% Al ₂ O ₃	1850°C – 1h – 180MPa	87
HfB ₂	0,5% Y ₂ O ₃ 0,25% SiO ₂	1850°C – 1h – 180MPa	91
TiB ₂	-	1900°C – 1,5h – 190MPa	98,4
TiN *	-	1600°C – 1,5h – 180MPa	99,3

* En container titane

1.2. : Les céramiques: Si_3N_3-TiN , $Si_3N_3-TiB_2$, $Si_3N_3-HfB_2$

Poudres (%vol)	Ajout (%pds)	Conditions expérimentales	Densité relative (%)
Si_3N_4-TiN 65 / 35	0,26% Y_2O_3 0,13% Al_2O_3	1725°C – 1h – 180MPa	100
$Si_3N_4-TiB_2$ 65 / 35	0,5% Y_2O_3 0,25% Al_2O_3	1725°C – 1h – 180MPa	94
$Si_3N_4-TiB_2$ 65 / 35	0,5% Y_2O_3 0,25% Al_2O_3	1710°C – 1h – 180MPa	98
$Si_3N_4-TiB_2$ 65 / 35	0,5% Y_2O_3 0,25% Al_2O_3	1705°C – 1h – 180MPa	97
$Si_3N_4-HfB_2$ 73 / 27	0,5% Y_2O_3 0,25% Al_2O_3	1710°C – 1h – 180MPa	91-94 Gradient
$Si_3N_4-HfB_2$ 73 / 27	1% Y_2O_3 0,5% Al_2O_3	1710°C – 1h – 180MPa	96-97 Gradient
$Si_3N_4-HfB_2$ 73 / 27	2% Y_2O_3 1% Al_2O_3	1710°C – 1h – 180MPa	98-99

Annexe 2

Techniques d'élaboration et de caractérisation des matériaux

2.1. : Caractérisation des matériaux

2.1.a. : Analyses radiocristallographiques

Les analyses des échantillons ont été effectuées à partir d'un diffractomètre SIEMENS D5000. Il est équipé d'un goniomètre vertical, d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière qui élimine la fluorescence. L'examen radiocristallographique couplé à une recherche microinformatique à l'aide du logiciel EVA aboutit à la détermination des phases présentes dans les poudres, les matériaux frittés, les produits d'oxydation ou les produits de mouillabilité. Ce logiciel intègre également un programme permettant le calcul et l'affinement des paramètres de maille.

2.1.b. : Microscopie électronique à balayage

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL.JSM 35 permet d'étudier la topographie de surface des matériaux solides. Cette étude topographique est couplée à la microanalyse X de type EDAX qui permet de déterminer la composition et la distribution élémentaire pour des éléments plus lourds que le bore, c'est à dire d'avoir une analyse qualitative et quantitative de la composition élémentaire du matériau observé.

Pour pouvoir être analysée, la surface de l'échantillon doit être conductrice, ce qui est obtenu en déposant une fine couche d'or par évaporation sous vide ou en effectuant un dépôt de carbone.

2.1.c. : Mesure de la surface spécifique

L'énergie totale d'un corps peut s'exprimer comme la somme d'une énergie interne proportionnelle au volume de ce corps et d'une énergie superficielle proportionnelle à la surface totale des particules. Cette surface, ramenée à 1 gramme de matière, est appelée surface spécifique. Elle est mesurée grâce à un appareil ASAP 2000 (MICROMERITICS) pour différentes pressions de manière à obtenir une valeur précise.

Le calcul est basé sur l'isotherme d'adsorption, donnée par Brunauer, Emmet et Teller (Equation 2), d'une couche monomoléculaire d'un gaz inerte, krypton, à la température de l'azote liquide.

$$S_{\text{BET}} = \frac{6.022 \times 10^{23}}{22414} V_m \times 16.27 \times 10^{-20} \quad (2)$$

avec : V_m : volume d'une monocouche

2. 2. : Elaboration des matériaux par compression isostatique à chaud

La compression isostatique à chaud (CIC) ou hot isostatic pressing (HIP) inventée et mise au point par H.A.SALLER et col. en 1955, est une technique qui reprend en les associant deux procédés anciens de la technologie des poudres, la compression isostatique à froid et le pressage à chaud.

Cette technique conduit à l'optimisation des qualités thermomécaniques en densifiant les matériaux à densité proche de la densité théorique, sans ajout de frittage et en limitant le grossissement des grains. Elle est particulièrement bien adaptée à la densification de céramiques à base de nitrure ou de borure.

De plus, elle permet dans de nombreux cas de réduire les coûts de matière et d'usinage. Elle est employée pour des raisons de sécurité sur les pièces utilisées en aéronautique et pour la régénération des pièces endommagées à la fatigue (aubes de turbines).

Principe.

La compression isostatique à chaud consiste à appliquer sur un matériau une pression par l'intermédiaire d'un fluide généralement gazeux, et ceci à haute température. C'est donc un procédé de mise en forme et de frittage des céramiques qui conduit à leur densification avec un retrait isotrope.

Lorsque le matériau présente une porosité ouverte ou se trouve sous forme de poudre, il est enfermé dans une gaine étanche, déformable à la température de frittage. Les conditions de température, de pression et de durée de traitement (cycle) dépendent à la fois du matériau et de sa gaine.

Description de la presse.

La presse utilisée au laboratoire est une presse ACB ALSTHOM ATLANTIQUE. Les principaux composants d'une telle installation sont : **une enceinte haute pression**

avec son système de fermeture à bouchon vissé, **le four**, avec son ensemble d'isolation thermique et son système de mesure de températures effectuée par thermocouple W/W Re, **le circuit de refroidissement** de l'enceinte et du bouchon, **un circuit d'alimentation en argon** haute et basse pression. Ce dernier circuit comprend deux compresseurs haute et basse pression, une pompe à vide, des composants de pilotage (vannes, capteurs de pression) et les systèmes de sécurité. L'installation est pilotée à partir d'une armoire de commande comprenant les appareils de régulation de température et de pression, un enregistreur multivoies et les afficheurs de température. Pour des questions de coût, de **l'argon de qualité U** ($H_2O < 5$ ppm et $O_2 < 5$ ppm) est utilisé. Cette presse permet de travailler à une température et une pression maximales de $1850^\circ C$ et 180 MPa.

Les différentes étapes de l'élaboration par CIC.

La gamme des opérations généralement suivie est donnée Figure 1.

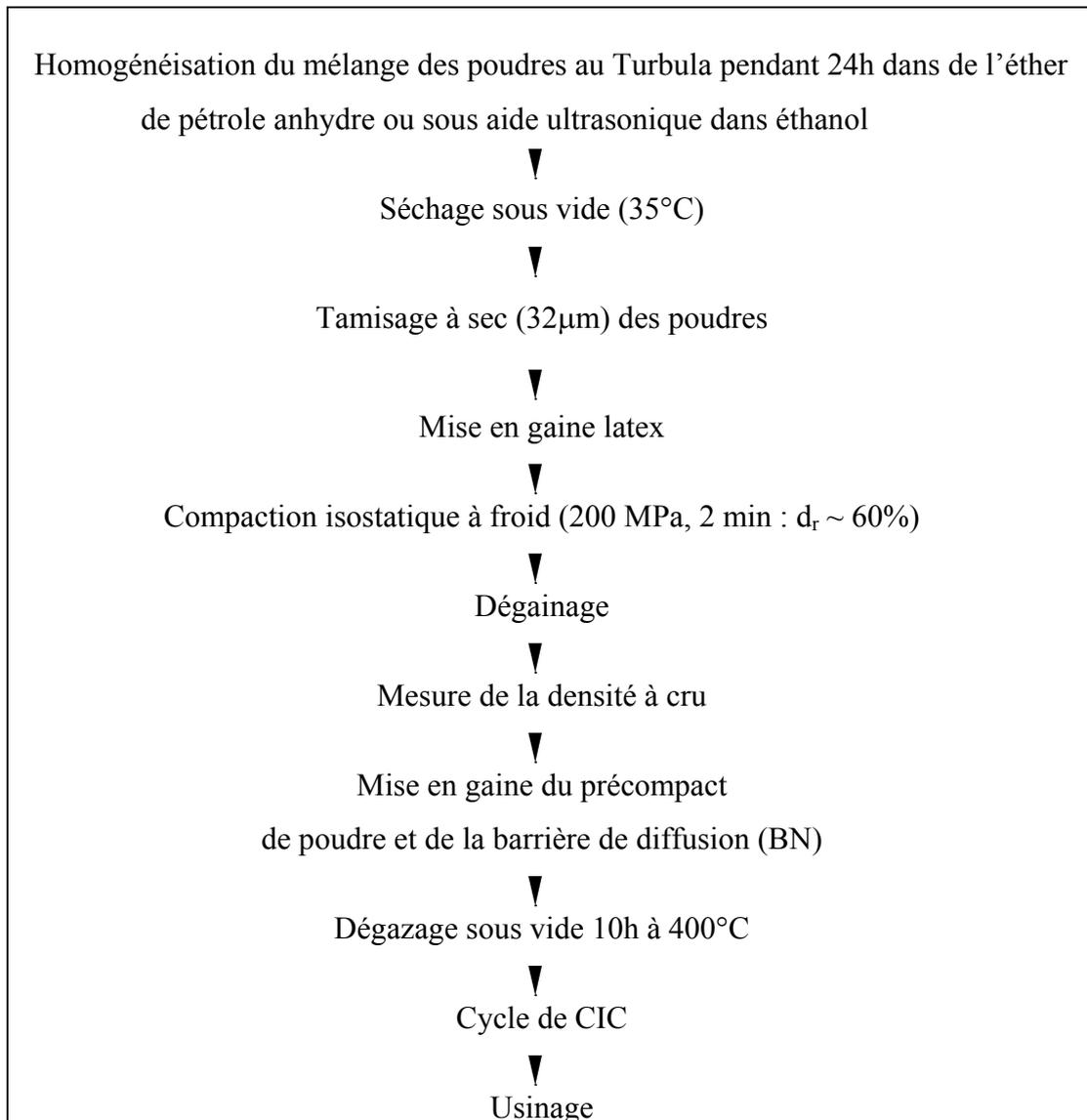


Figure 1 : Schéma des différentes étapes de l'élaboration par CIC.

Les conditions de température, de pression et le temps de palier sont adaptés au matériau à densifier et à sa gaine (Tableau 1, Figure 2).

Température de densification	Gaine	Barrière de diffusion
1705-1725 °C	silice pure	nitruure de bore pulvérulent

Tableau 1 : Choix de gaine et barrière de diffusion

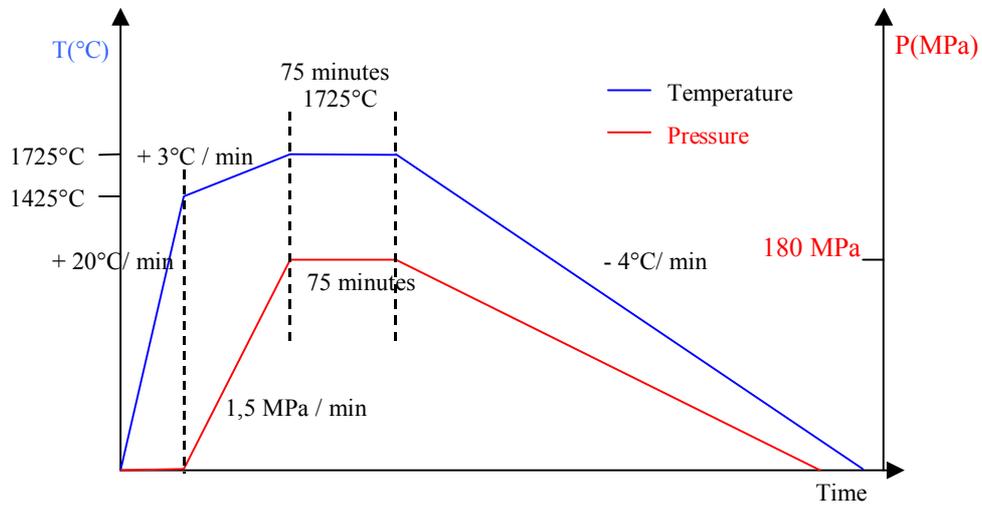
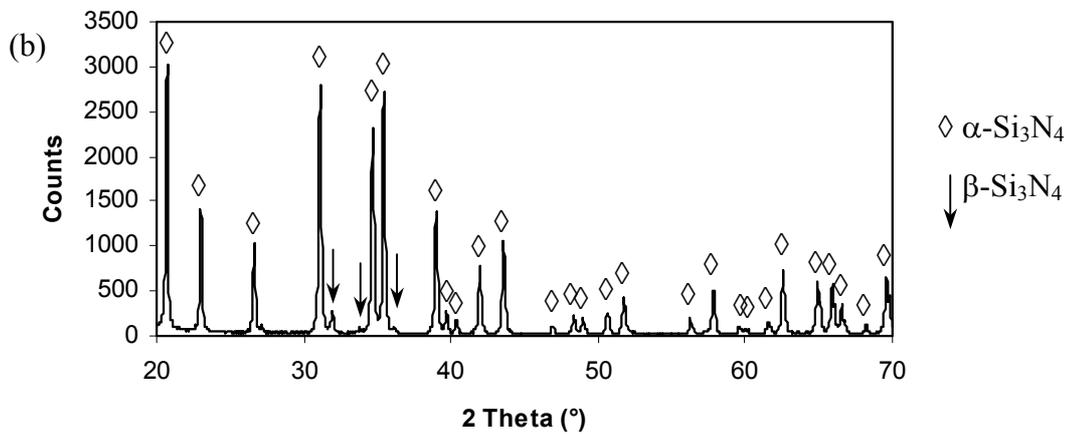
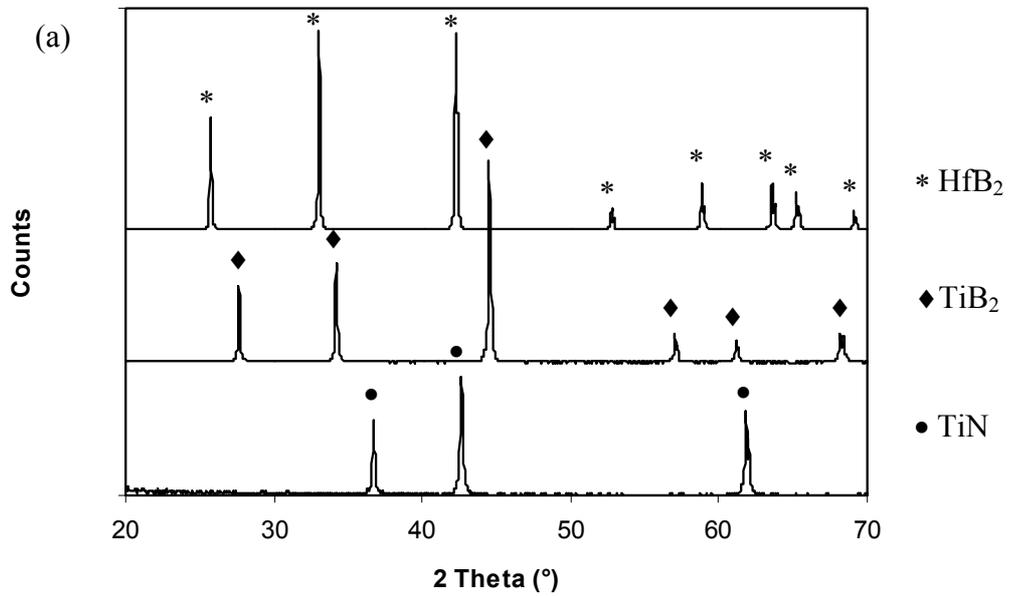


Figure 2 : Cycle de CIC (gaine en silice)

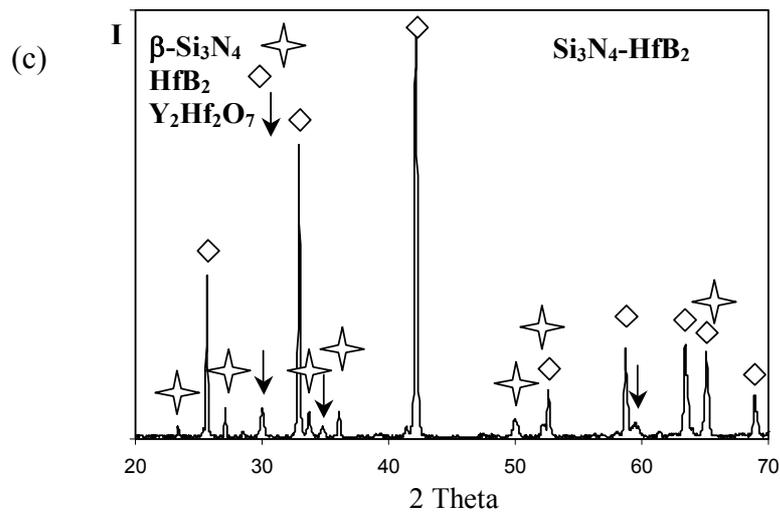
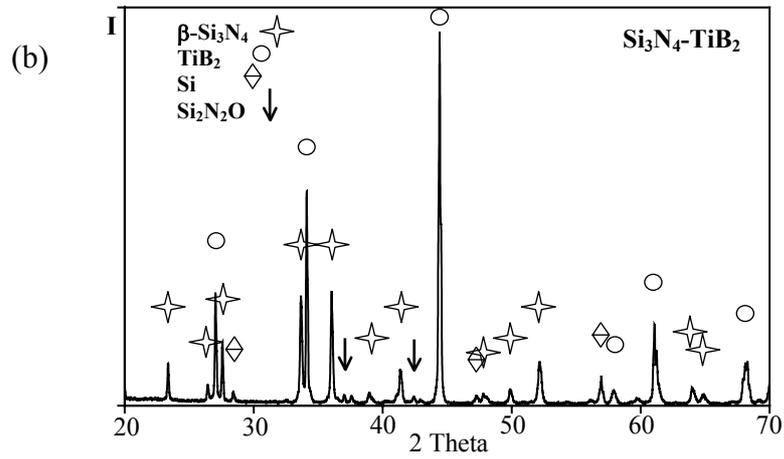
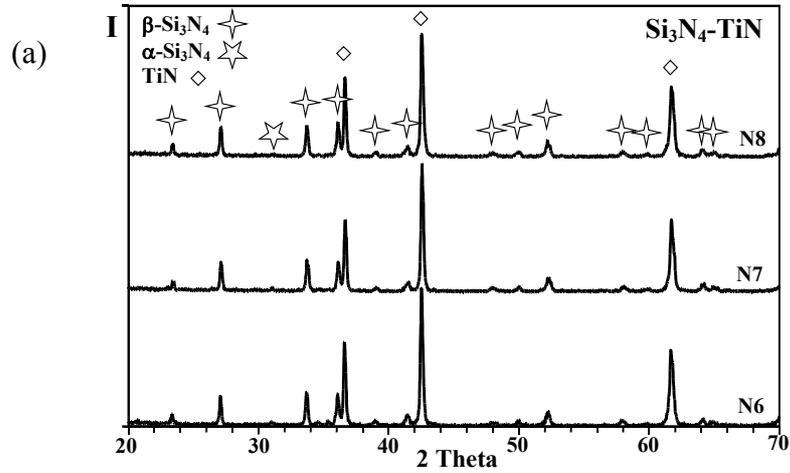
Annexe 3

Diagrammes de diffraction des rayons X

3.1. : Les poudres TiN, TiB₂ et HfB₂ (a), Si₃N₄ (b)



3.2. : Analyses DRX des matériaux densifiés $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ (a), $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ (b),
 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ (c)



Annexe 4

Caractérisations mécaniques et élastiques

4.1. : Microduretés Vickers et Knoop

L'essai de dureté consiste à appliquer une charge à la surface du matériau à étudier par l'intermédiaire d'un pénétrateur en diamant. Sous l'action de l'indenteur, des dislocations se déplacent dans les cristaux et chaque essai mesure la difficulté à les déplacer. La mesure de la diagonale de l'empreinte laissée par l'indenteur par rapport à la force appliquée à la surface totale de l'empreinte définit la dureté.

La microdureté Vickers ou Knoop se mesure à l'aide d'un pénétrateur dont la forme est une pyramide à base carrée ou losangique. Pour une variation de dureté donnée, la modification de la longueur de la grande diagonale de l'empreinte Knoop est plus importante que celle des diagonales mesurées par dureté Vickers.

Les microduretés Vickers (H_V) et Knoop (H_K), mesurées avec un microduromètre SHIMADZU sous des charges de 1N et 5N appliquées pendant 10 secondes, sont définies par les relations 1 et 2.

$$H_V = 1853,4 P/d^2 \quad (1)$$

$$H_K = 1422,9 P/d^2 \quad (2)$$

Avec : P : la charge appliquée en g

d : taille de la diagonale de l'empreinte en μm

H_V : microdureté Vickers

H_K : microdureté Knoop

4.2. : Modules élastiques

Si le matériau est isotrope et continu, le module d'Young E, le module de cisaillement G et le coefficient de poisson ν sont reliés par la relation suivante (3) :

$$G = E / (2 (1+\nu)) \quad (3)$$

La détermination expérimentale de ces modules est généralement réalisée par une méthode ultrasonore. On utilise un transducteur piézo-électrique qu'on applique sur l'échantillon en plaçant un gel entre le transducteur et l'échantillon : il permet d'avoir un contact homogène avec la surface de l'échantillon tout en ne modifiant pas la fréquence des ultrasons appliqués.

L'impulsion et les réflexions successives à l'intérieur de l'échantillon sont enregistrées à l'aide d'un oscilloscope.

La méthode consiste à mesurer la vitesse (V) de propagation des ondes dans le matériau (densité : ρ). Pour cela, on détermine l'intervalle de temps (t) entre deux réflexions successives (Figure 1), sachant que ce temps correspond à une distance parcourue par l'onde égale à deux fois l'épaisseur (e). Les mesures sont effectuées pour les modes transverse et longitudinal.

$$\text{On a ainsi : } V = \frac{2e}{t} \quad (4)$$

On utilise les relations 5 à 7.

$$\text{Module d'Young : } E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \quad (5)$$

$$\text{Module de cisaillement : } G = \rho V_T^2 \quad (6)$$

$$\text{Coefficient de Poisson : } \nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (7)$$

L'approche de Norris permet de déterminer le module de cisaillement qui possède une microstructure périodique d'une composite (m : matrice, r : renfort) (relation 8).

$$G = \frac{G_m G_r + G_m^* (v_m G_m + v_r G_r)}{G_m^* + v_r G_m + v_m G_r} \quad (8)$$

G_m^* est une constante de calcul (relation 9).

$$G_m^* = \frac{1}{6} G_m \left(\frac{9K_m + 8G_m}{K_m + 2G_m} \right) \quad (9)$$

K est le module de compressibilité qui s'exprime à partir de G et E par la relation 10.

$$K = \frac{GE}{9G - 3E} \quad (10)$$

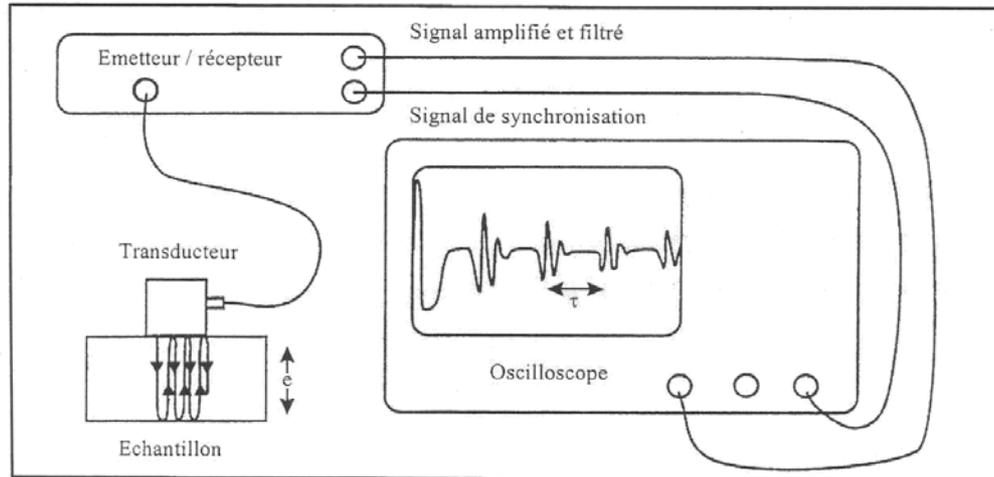


Figure 1 : Schéma du principe expérimental.

Le coefficient de poisson ν du matériau HfB_2 est déterminé par les relations Voigt et Reuss dans le système $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ (Tableau 1).

	Si_3N_4 expérimental	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$ expérimental	HfB_2 calculé
ν	0,21	0,24	0,32 (relation Voigt) 0,39 (relation Reuss)

Tableau 1 : Les coefficients de poisson ν observé et calculé dans le cas du matériau HfB_2 .

Le module de cisaillement du matériau HfB_2 ($G : 186 \pm 5$ GPa) est déterminé par la relation (3) (module d'Young : 504 GPa).

4.3. : Résistance à la rupture en flexion 3 points.

Les essais de résistance à la rupture sont effectués en flexion trois points à l'aide d'une machine de traction-compression de type WOLPERT dont la vitesse de descente du piston est égale à $0,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Les éprouvettes utilisées sont des barrettes de dimension $4 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$ et l'espace entre les deux appuis inférieurs est de 20 mm (Figure 2).

Les contraintes varient dans une section droite. Elles sont maximales en compression sur la face d'application de la charge, maximales en tension sur la face opposée. La rupture s'initie sur la face en tension.

La résistance à la rupture en flexion trois points se calcule à partir de la relation 11.

$$\sigma_F = \frac{3Fx}{bh^2} \quad (11)$$

Avec : σ_F : résistance à la rupture en MPa

b : largeur de l'échantillon en mm

h : hauteur de l'échantillon en mm

F : force appliquée en N

x : distance entre l'appui le plus proche et la section d'initiation de la fracture (mm) (équation 12)

$$x = r - \frac{L-20}{2} \quad (12)$$

Avec : r : distance entre l'extrémité de la barrette la plus proche et la section de la fracture (mm)

L : longueur de la barrette

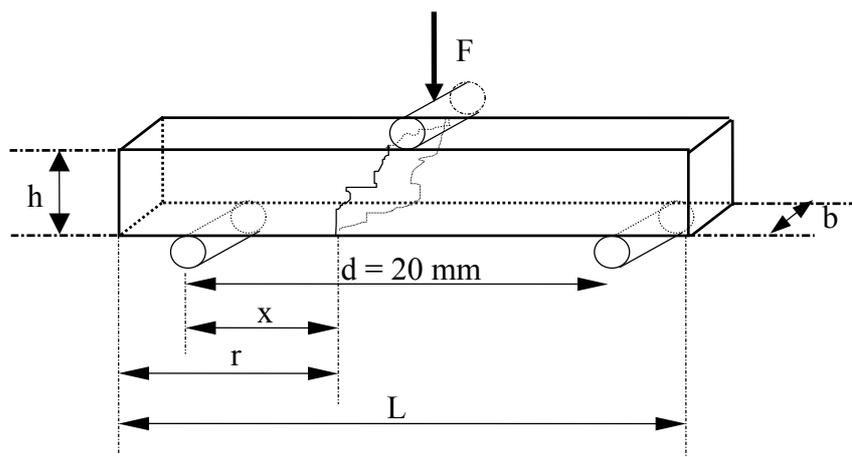


Figure 2 : Eprouvette de mesure de résistance à la rupture

4.4. : Ténacité.

La ténacité rend compte de l'aptitude du matériau à s'opposer à la propagation brutale d'une fissure.

A la rupture, la contrainte appliquée σ est égale à σ_r et le champ de contrainte en front de fissure étant constant, K_I atteint une valeur critique K_{IC} caractéristique du matériau (13).

$$K_{IC} = \sigma_r Y \sqrt{a_c} \quad (13)$$

Avec : a_c : taille du défaut critique en m

Y : facteur géométrique sans dimension

σ_r : contrainte à la rupture en MPa

Cette relation montre qu'une méthode qui consiste à créer un défaut de taille supérieure à celle des défauts présents dans le matériau est simple à envisager. Le calcul exact de K_{IC} nécessite de connaître précisément l'expression du facteur Y , la taille du défaut et la contrainte à la rupture.

On remplace σ_r par son expression en flexion trois points (équation 14).

$$\sigma_r = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (14)$$

$$\text{D'où : } K_{IC} = \frac{3FL}{2bh^2} Y \sqrt{a_c} \quad (15)$$

La valeur du coefficient Y dépend de la profondeur relative d'entaille $\frac{a}{h}$ (16).

$$Y = 1,93 - 3,07\left(\frac{a}{h}\right) + 14,53\left(\frac{a}{h}\right)^2 - 25,11\left(\frac{a}{h}\right)^3 + 25,80\left(\frac{a}{h}\right)^4 \quad (16)$$

$$\text{Avec } 0,2 < \frac{a}{h} < 0,3$$

Les barrettes utilisées en ténacité sont de même type que celles utilisées en flexion trois points et ont subi la même préparation.

Pour chaque barrette, une entaille en V de 1 mm de profondeur a été faite à l'aide d'une scie diamantée afin d'obtenir une valeur de $\frac{a}{h}$ d'environ 0.25 mm (Figures 3 et 4).

L'usinage est réalisé de sorte qu'il n'y ait pas création d'écaillés ou autres défauts.

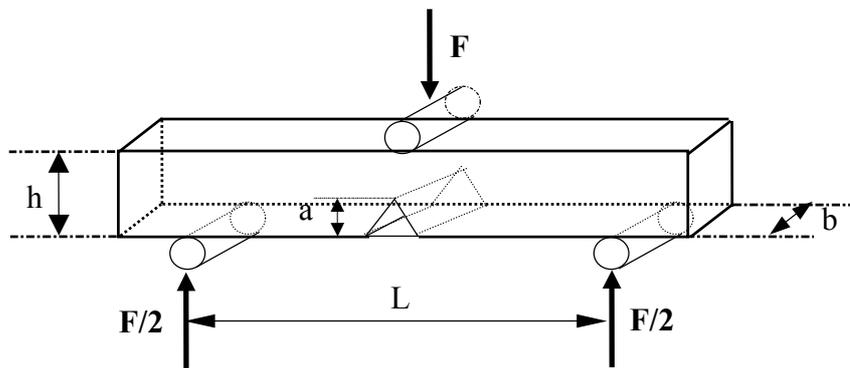


Figure 3 : Eprouvette de mesure de ténacité.

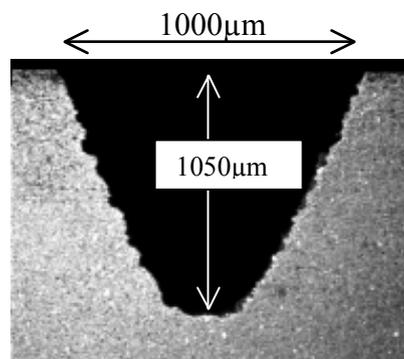


Figure 4 : L'entaille dans une barrette de matériau $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$ pour la détermination de la ténacité SENB.

Annexe 5

Réactivité vis à vis de l'oxygène pur

5.1. : L'analyse thermogravimétrique

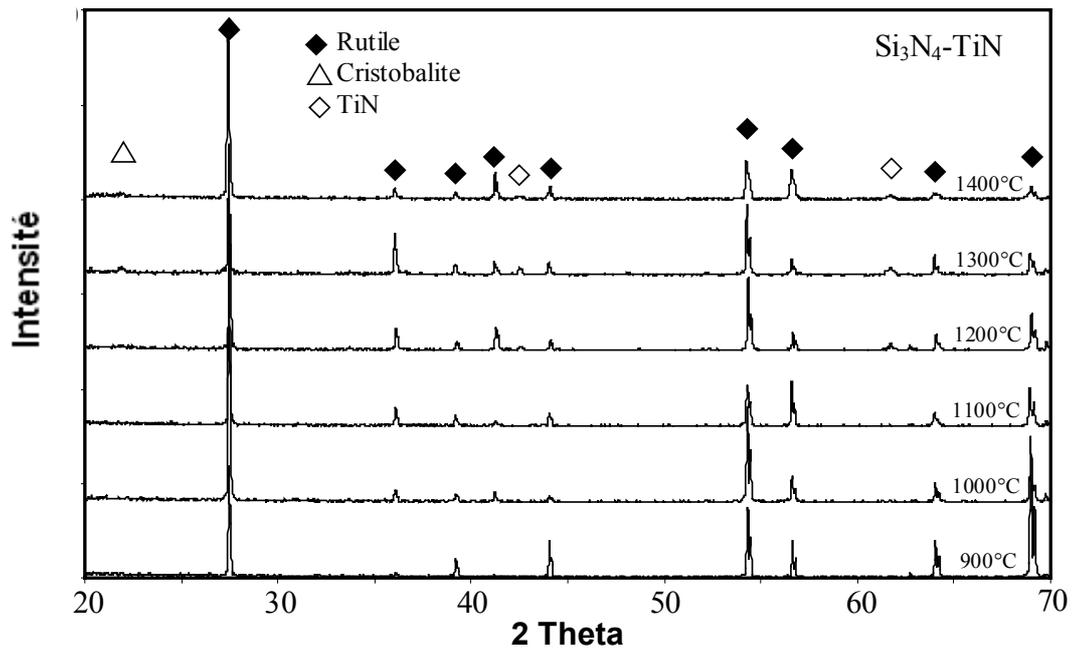
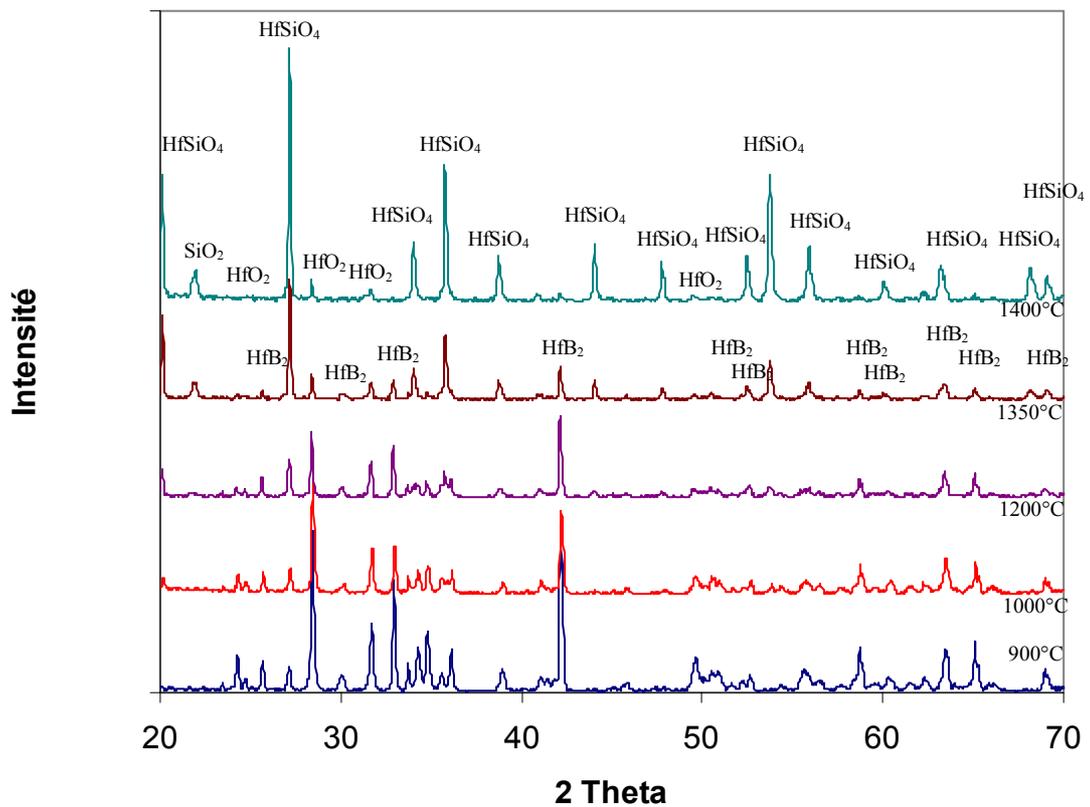
L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon lors de son oxydation. Ces variations de masse Δm sont exprimées par rapport à la surface totale de l'échantillon S . Les essais sont réalisés sur des cubes de 4 mm d'arête dont les six faces sont polies afin d'éviter au maximum l'attaque préférentielle des défauts superficiels. Pour les calculs concernant la quantité de B_2O_3 évaporé dans le cas de l'oxydation des composites $Si_3N_4-TiB_2$ et $Si_3N_4-HfB_2$, des plaquettes de $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ sont utilisées.

Le dispositif expérimental utilisé est une microbalance différentielle SETARAM dont la sensibilité maximale permet de détecter des variations de masse de 0.02 mg. Elle est équipée d'un four avec des éléments chauffants en chromite de lanthane, pouvant atteindre 1400°C .

Dans un premier temps, comme il est impossible de prévoir la résistance à l'oxydation d'un matériau, et en particulier son domaine de température d'utilisation, il convient d'étudier son comportement en montée linéaire de température. Après avoir réalisé un vide primaire, l'oxygène pur (5.0 AIR PRODUCTS) est introduit dans l'enceinte. Un flux dynamique de 10 l/h est maintenu pendant l'essai. La vitesse de montée en température est de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Lorsque la température maximale est atteinte, l'échantillon est retiré de la zone chaude du four à l'aide d'un dispositif magnétique. Un vide primaire est réalisé pour éliminer l'oxygène avant de commencer la descente en température sous flux d'argon de 5 l/h (L'AIR LIQUIDE).

Dans un deuxième temps, des essais isothermes ont été réalisés sous flux dynamique d'oxygène pur. L'échantillon est maintenu hors de la zone isotherme pendant toute la montée en température sous argon de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Lorsque la température de travail est atteinte et stabilisée, un vide primaire est réalisé avant l'introduction de l'oxygène. Après dix minutes sous flux dynamique d'oxygène à la température choisie, l'échantillon est alors introduit dans la zone chaude du four, ce qui détermine l'instant zéro de l'oxydation. Après 24 heures d'oxydation, l'échantillon est retiré de la zone isotherme. La descente en température est réalisée sous flux dynamique d'argon de la même façon que pour l'essai de montée linéaire en température.

5.2. : Analyse radiocristallographique des produits d'oxydation

Figure 1 : Surfaces oxydées : composite $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$.Figure 2 : Surfaces oxydées (900-1400°C) : composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfB}_2$

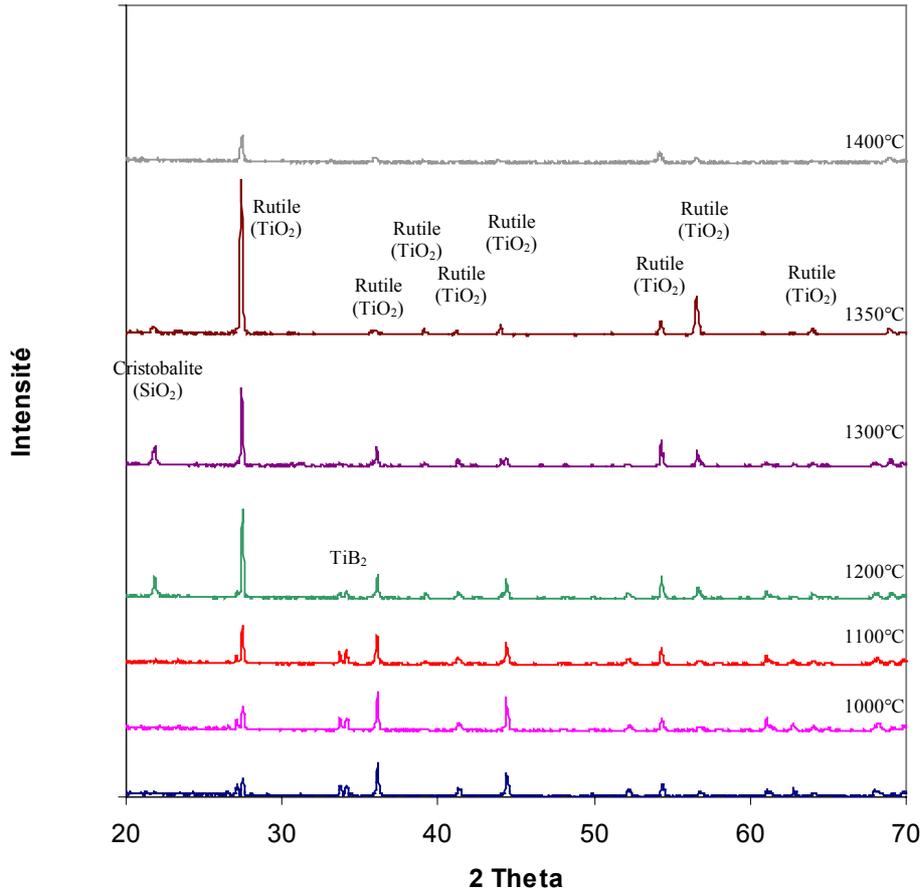


Figure 3 : Surfaces oxydées (900-1400°C) : composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$.

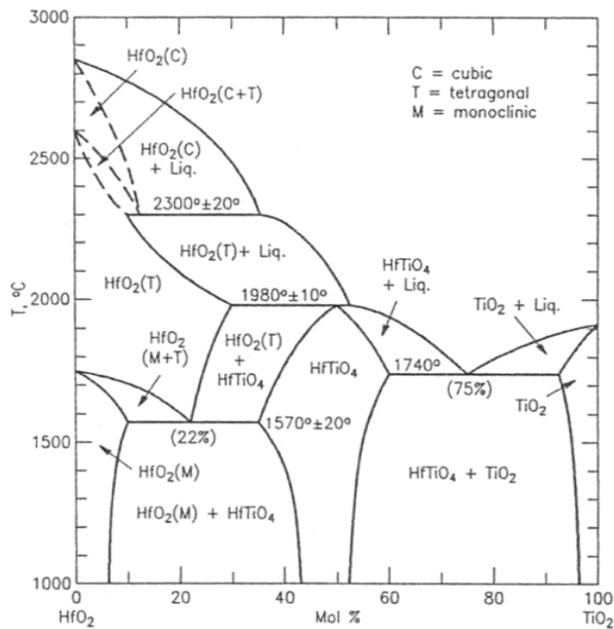


Figure 4 : Diagramme de phases¹ du système $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$.

¹ J. Coutures et al., High Temp.-High Pressures, 13(1) 97-103, 1981

Annexe 6

Interactions céramique-métal

6.1. : Etude de mouillabilité

La figure 1 présente les diagrammes binaire de phases dans les système Ag-Ti (a) et Cu-Ti (b).

Dans la littérature, les diagrammes binaires de phases dans le système Ag-Cu-Ti sont donnés (Figures 2 et 3). A la composition de la brasure (56,91/37,57/5,5 %mol), plusieurs phases solides existent dans le système cuivre – titane : Cu_4Ti , Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 et Cu_4Ti_3 . A 700°C , trois phases solides sont concernées par la composition utilisée : une phase riche en argent (Ag), une riche en cuivre (Cu) et Cu_4Ti (Figure 2).

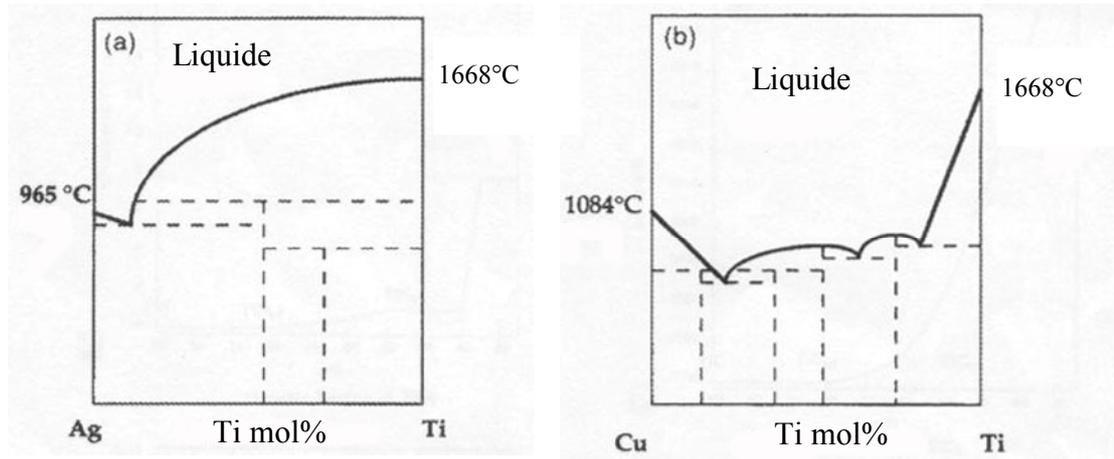


Figure 1 : Diagrammes de phases¹ dans les systèmes binaires Ag-Ti (a) et Cu-Ti (b).

¹ Xiao et al., Acta Materialia 44(1) 1996

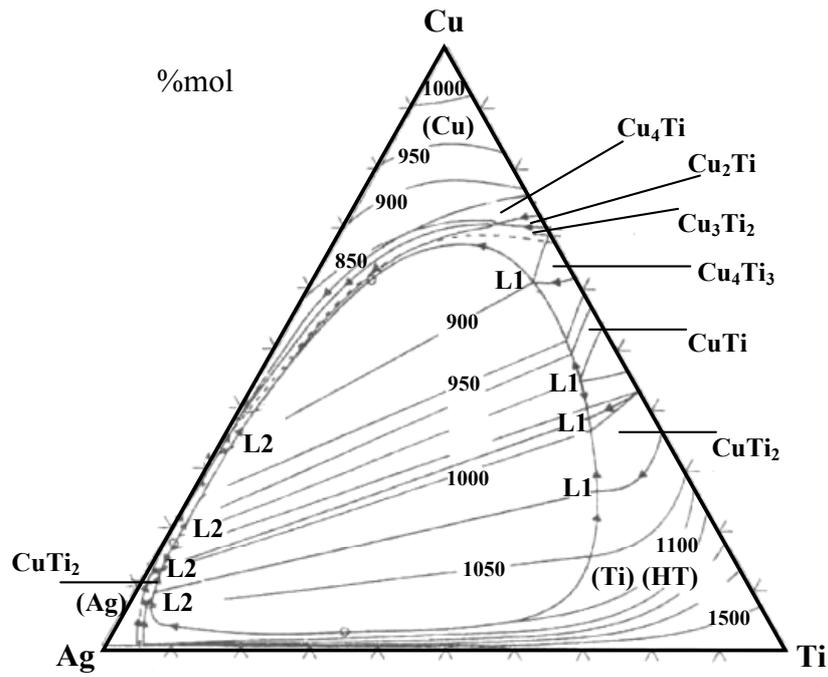


Figure 2 : Projection liquidus du diagramme ternaire² dans le système Ag-Cu-Ti.

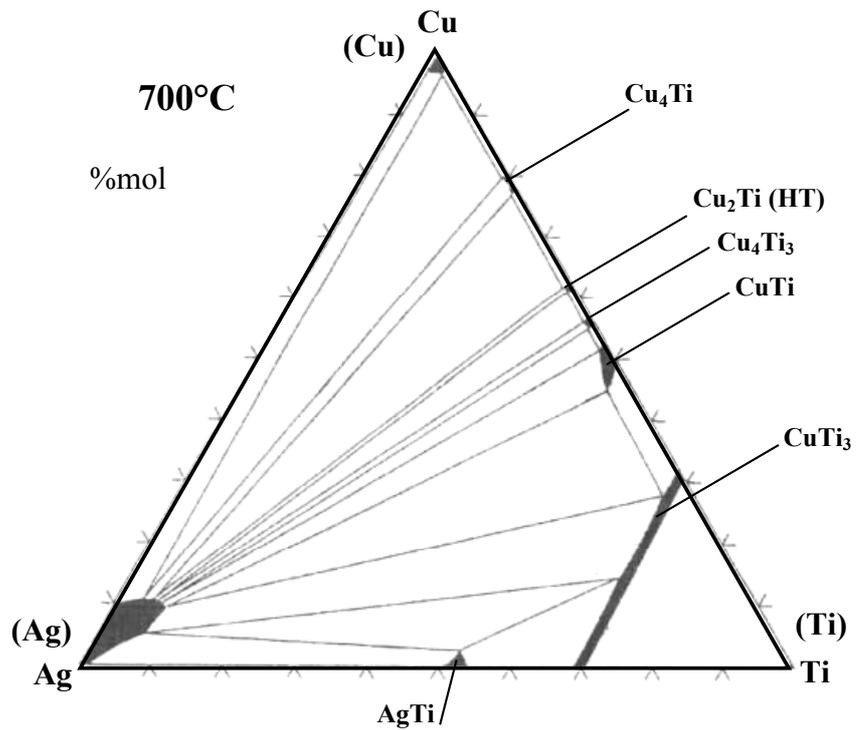


Figure 3 : Diagramme de phase ternaire² dans le système Ag-Cu-Ti à 700°C.

² Shiue et al., Journal of Alloys and Compounds, 372, 2004

Mesure du profil de surface.

La rugosité de la surface est mesurée grâce à un rugosimètre. Une pointe diamant se déplace sur la surface tandis qu'un système enregistre son déplacement vertical. Un profil de rugosité est ainsi obtenu. La rugosité moyenne Ra représente la moyenne arithmétique de l'écart, en valeur absolue, entre le profil et la ligne moyenne de la surface (Equation 1).

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L y(x) dx \quad (1)$$

avec : L : distance parcourue par le palpeur

$y(x)$: amplitude du profil

Ra est un paramètre d'amplitude qui ne donne d'indication ni sur la longueur d'onde des rugosités, ni sur leurs formes.

Mesure des paramètres de mouillage.

Quatre méthodes expérimentales différentes permettent la mesure de la tension superficielle des métaux liquides à haute température :

- méthode d'immersion/émersion
- méthode de la pression maximale de bulle
- goutte pendante
- méthode de la goutte sessile (ou goutte posée).

La méthode expérimentale choisie est la méthode de la goutte posée. Elle consiste à observer la forme d'une goutte reposant librement sur un support solide plan, lisse et horizontal (figure 4). La force de gravitation et les forces de tension superficielle donnent au liquide l'aspect d'une goutte car la force de tension de surface tend à rendre la goutte sphérique pour minimiser l'énergie de surface et la gravité tend à étaler le liquide. De plus, la faible quantité de liquide nécessaire, la forme simple du solide et l'absence d'intervention sur l'échantillon pendant l'expérience en font une technique relativement simple à mettre en oeuvre.

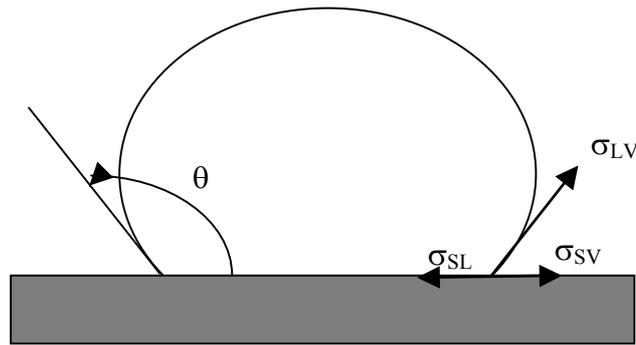


Figure 4 : Schéma d'une goutte posée sur un solide plan, lisse et horizontal.

$$\text{Equation de Young : } \cos \theta = (\sigma_{SV} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LV} \quad (2)$$

Enceinte de mouillabilité.

Le dispositif expérimental est principalement constitué d'un four à double paroi refroidi par circulation d'eau, positionné sur un marbre qui garantit sa stabilité. L'horizontalité de l'échantillon est ajustée à l'aide de vis micrométriques. L'élément chauffant est en molybdène. L'ensemble est percé de quatre fenêtres circulaires pour assurer l'introduction et l'aspiration de gaz et l'observation de la goutte.

L'enceinte est reliée à l'alimentation en gaz et à un groupe de pompage turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide secondaire de 10^{-2} Pa (10^{-4} mbar). Le contrôle de pression dans le four est assuré par une jauge dont la gamme de mesures est 10^{-3} - 10^{-7} mbar.

Système d'optique et d'acquisition.

Le système d'optique et d'acquisition est constitué de deux hublots disposés en vis à vis permettant d'observer l'intérieur du four, d'une source lumineuse et d'une caméra CCD (500 x 576 pixels) équipée d'un diaphragme asservi. La caméra vise en permanence l'échantillon à travers un des hublots. Pour les réglages à l'ambiante et les mesures à basses températures (inférieures à 1000°C), un système d'éclairage permet la visualisation de l'échantillon par effet de contre jour. A des températures supérieures à 1000°C , l'échantillon émet suffisamment de lumière par rayonnement pour être détecté. De plus, grâce à son éclat métallique, il reflète les éléments du four (résistor, hublots...) (Figure 5).

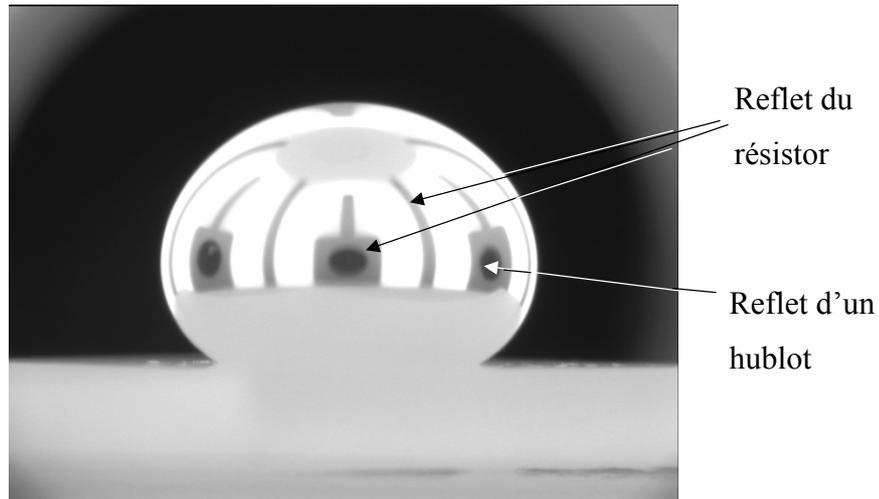


Figure 5 : Image d'une goutte photographiée à une température supérieure à 1000°C.

L'image est reproduite en temps réel sur un écran de contrôle, puis elle est traitée par un filtre de Sobel pour faire ressortir les contrastes. Une analyse mathématique permet le suivi et le calcul du contour, qui est alors stocké dans un fichier de données. Un algorithme de calcul permet ensuite de déterminer les angles de contact droit et gauche.

6. 2. :Assemblage céramique-métal

Les essais d'assemblage par thermocompression de deux plaques céramiques et d'une mince feuille de métal ou de brasure comme intermédiaire de liaison sont réalisés à l'aide d'un four à résistance de molybdène sous vide secondaire de 10^{-2} Pa (10^{-4} mbar). Les dimensions des deux échantillons à assembler sont $4 \times 2 \times 25$ mm³. L'insert métallique présente la même surface mais une épaisseur de 0,5 mm.

La température d'assemblage est inférieure à la température de formation d'une phase liquide à l'interface céramique-métal.

La présence d'une grande quantité de graphite (moule) permet d'admettre que l'atmosphère est réductrice et limite l'oxydation des échantillons et un feuillet en graphite est placé entre le moule et les matériaux à assembler.

Annexe 7

Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma d'alumine

Après découpe, les échantillons sont nettoyés sous ultrasons dans l'éthanol puis l'acétone. Les cubes sont ensuite disposés sur un sommet à l'aide d'un porte-substrat afin de recouvrir l'ensemble des six faces du cube de façon homogène en deux temps de dépôt après avoir retourné les cubes.



Figure 1: Disposition des cubes sur le porte-substrat

Le dispositif utilisé pour réaliser les dépôts d'alumine est un réacteur PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) micro-onde en mode indirect.

Débit d'oxygène	125 sccm
Débit de TMA	3 sccm
Pression	1 Pa
Puissance du générateur micro-ondes	1600 W
Polarisation	-100 V
Distance injecteur-substrat	40 mm
Température	800 °C
Temps de dépôt	10 min

Tableau 1 : Conditions expérimentales

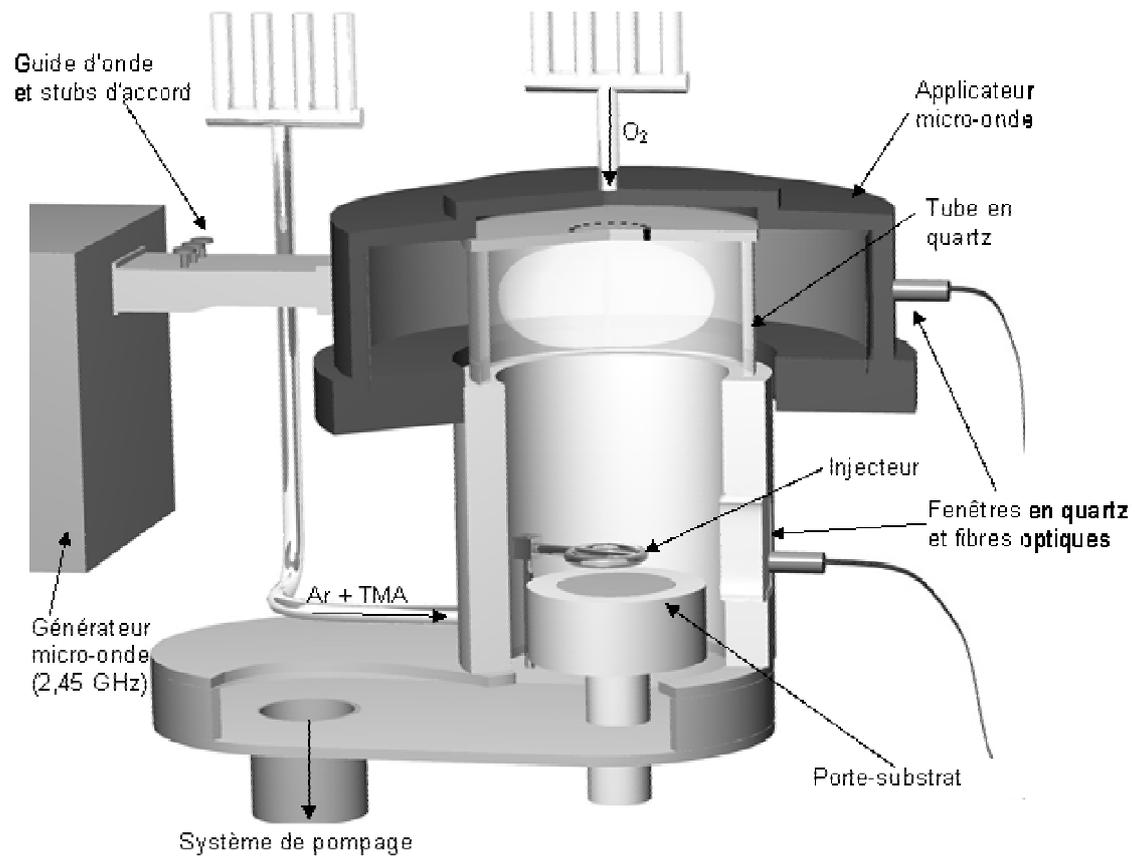


Figure 2: Schéma du réacteur PECVD

L'oxygène est introduit au sommet d'un tube en quartz. Le plasma généré à l'aide d'un générateur micro-onde à 2,45 GHz permet de décomposer l'oxygène en créant des espèces chimiquement actives (oxygène atomique ou excité, électrons, etc).

Le TMA (Trimethylaluminium, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), liquide à température ambiante, est entraîné à l'état gazeux par un bullage d'argon puis injecté dans le réacteur par un injecteur circulaire.

Le dépôt est alors réalisé au niveau du porte-substrat chauffant et polarisable en radiofréquence (13,56 MHz) par réactions homogènes ou hétérogènes entre les espèces excitées provenant du plasma et le TMA.

Dans ces conditions expérimentales, le film de 3 μm d'épaisseur est relativement dense ($\approx 90\%$ de densité théorique) mais présente une structure colonnaire. Le taux d'impuretés est faible (pas de carbone et moins de 5%at. d'hydrogène) et le film est conforme (peu d'influence de la direction d'arrivée des gaz et donc de l'inclinaison de l'échantillon).

MOTS CLES :

- **Composites céramiques électroconducteurs**
- **Compression isostatique à chaud (CIC ou HIP)**
- **Nitrure de silicium**
- **Nitrure de titane**
- **Diborure de titane**
- **Diborure de hafnium**
- **Propriétés mécaniques**
- **Corrosion par les gaz chauds**
- **Liaison céramique-métal**

RESUME :

L'élaboration de matériaux composites particulières à base de nitrure de silicium Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -TiB₂, Si_3N_4 -HfB₂, a été réalisée par compression isostatique à chaud (CIC ou HIP), avec de faibles quantités d'ajouts (Y_2O_3 , Al_2O_3), afin d'obtenir des matériaux denses. Grâce à la présence de la seconde phase qui leur confère une bonne conductivité électrique, les composites sont usinables par électroérosion (EDM).

Leur caractérisation est effectuée par analyses DRX, MEB et MET et leurs propriétés mécaniques (dureté, ténacité, résistance à la rupture à température ambiante et élevée) ainsi que leurs modules élastiques sont analysés.

L'étude de la résistance à l'oxydation de ces composites sous flux dynamique d'oxygène pur (900-1400°C) montre le meilleur comportement du matériau Si_3N_4 -HfB₂.

Un matériau multicouche a pu être élaboré après étude de la mouillabilité et de la réactivité d'une brasure Ag-Cu-Ti.

ABSTRACT :

The aim of this work was the elaboration and the characterization of electroconductive silicon nitride based ceramic composites Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -TiB₂ and Si_3N_4 -HfB₂, elaborated by Hot Isostatic Pressing (HIPing). A small amount of sintering aids (Y_2O_3 , Al_2O_3) led to good densification and their high electrical conductivity authorized electrodischarge machining (EDM).

The characterization of the materials was done by XRD, SEM and TEM analysis. Their mechanical properties (microhardness, fracture toughness, flexural strength at low and high temperatures) and the elastic moduli were analyzed.

The oxidation resistance, studied under dynamic conditions in pure oxygen, between 900 and 1400°C, showed the better behavior of the Si_3N_4 -HfB₂ material.

A multi-layered material was elaborated after the study of the wettability and reactivity with an Ag-Cu-Ti braze.