

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale : **Science, Technologie, Santé**

Faculté des Sciences et Techniques

Année : 2004

N°51-2004

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Mohamed AMARA

Le 30 Novembre 2004

**Céramiques Nanocomposites Si/C/N/O : SIMULATION
NUMERIQUE D'UN REACTEUR DE SYNTHESE DE
NANOPOUDRES PAR PYROLYSE LASER**

Thèse dirigée par : Mme Djamila HOURLIER-BAHLOUL et M. Mohammed EL GANAOUI

JURY :

Rapporteurs	Mme. Marie-Christine NEEL M. Rachid BENNACER	Professeur, Univ. d'Avignon. Maître de conférences (HDR) Univ. Cergy-Pontoise
Examineurs	M. Jean Claude LABBE M. I.Sinan AKMANDOR M. Mohamed. El GANAOUI Mme Djamila HOURLIER-BAHLOUL	Professeur, Univ. de Limoges Professeur, Univ. d'Ankara, Turquie Maître de conférences, Univ de Limoges Chargée de Recherche-CNRS (HDR) Univ de Limoges
Invité	M. Benoît DOUCEY	Ingénieur, Laboratoire National d'essais, Trappes

- 2004 -

A mes parents
A mes grands parents
A ma femme

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS UMR 6638 CNRS) de l'Université de Limoges en étroite collaboration avec le laboratoire des Poudres Laser et Grains Interstellaires (DSM – DRECAM – SPAM) du CEA Saclay. Ce travail a été dirigé par Madame Djamila BAHLOUL-HOURLIER et Monsieur Mohammed El Ganaoui.

Je tiens tous d'abord à remercier la région Limousin pour avoir financé ce travail pendant trois années.

Je remercie profondément Monsieur Mohammed El Ganaoui, Maître de conférence de l'université de Limoges pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de co-diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici toute ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame Djamila BAHLOUL-HOURLIER, Chargée de Recherches au CNRS, pour la confiance qu'elle m'a témoignée en m'accueillant au sein de son équipe. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour les moyens mis à ma disposition, pour son soutien, ces encouragements tout au long de ma thèse.

Que le défunt Monsieur le Professeur Jean-Louis BESSON trouve ma sincère reconnaissance pour tous les conseils et les remarques essentielles à l'élaboration et à l'étude du comportement mécanique des matériaux.

Que Monsieur le Professeur Paul GOURSAT reçoive également mon entière reconnaissance pour m'avoir consacré du temps et aiguiller mes idées dans le domaine des sciences des matériaux.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Madame Marie-Christine NEEL Professeur de université d'Avignon et Monsieur Rachid BENNACER, Maître de conférences (HDR) université Cergy-Pontoise pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'être rapporteurs de ce travail et de le juger et des remarques qui ont servi et élaborer ce manuscrit.

A Monsieur I. Sinan AKMANDOR Professeur de l'université d'Ankara (Turquie), j'exprime ma vive reconnaissance et mon profond respect pour avoir accepté d'examiner mon travail et de participer au jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Jean Claude LABBE Professeur de l'Université de Limoges, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant d'examiner et de présider le jury.

A Monsieur Benoît DOUCEY Ingénieur au Laboratoire National d'essais (Trappes) pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Pere ROCA i CABARROCAS Directeur de Recherche au CNRS pour ces conseils fructueux qui ont servi à élaborer ce manuscrit.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble de l'équipe du laboratoire Poudres Laser et Grains Interstellaires du CEA Saclay, Madame Nathalie HERLIN-BOIME, Romuald DEZ, pour les échanges fructueux concernant la synthèse des nanopoudres et la mise en disponibilité de poudres, qui ont servi comme matière première à l'élaboration de matériaux.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire SPCTS (Enseignants, Chercheurs, Techniciens, Secrétaires), qui m'ont soutenu et qui ont facilité mon intégration au sein du groupe, particulièrement : Etienne Laborde, Sylvie Foucaud et Daniel Tetard. Et tous ceux qui de près ou de loin, ont joué un rôle dans ce travail : Bernadette, Christelle, Jérôme, Vincent, David, Arnaud, Laf, Fidjou...

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma famille en Algérie, ma compagne, mes amis de Limoges et tant d'autres sans le soutien desquels je n'aurais pas soutenu ma thèse. A toutes et à tous je leur dis merci.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------------	---

1^{ERE} PARTIE : ELABORATION DES NANOCOMPOSITES A BASE DE NITRURE DE SILICIUM

CHAPITRE 1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE FRITTAGE DE MATERIAUX A BASE DE NITRURE DE SILICIUM.....	5
1.1. DENSIFICATION DE Si_3N_4	6
1.1.1. Structure cristalline	6
1.1.2. Le Frittage en phase liquide	7
1.1.3. Développement de la microstructure.....	11
1.1.4. Paramètres influant la densification et la microstructure.....	12
1.1.5. Traitements post-frittage.....	13
1.2. NANOCOMPOSITES Si_3N_4/SiC :	15
1.2.1. Elaboration et propriétés.....	15
1.2.2. Principaux travaux réalisés au SPCTS:.....	17
CHAPITRE 2 ELABORATION DES NANOCOMPOSITES Si_3N_4/SiC.....	21
2.1. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES	22
2.2. PROCÉDE DE MELANGE	23
2.2.1. Matières premières	23
2.2.2. Ajouts de frittage.....	29
2.2.3. Protocole de mélange.....	30
2.3. FRITTAGE DES NANOCOMPOSITES.....	31
2.3.1. Cycle de frittage.....	31
2.3.2. Caractérisation des matériaux frittés	33
2.3.3. Microstructure	35
2.4. RESUME.....	36
CHAPITRE 3 DEFORMATION A CHAUD DES NANOCOMPOSITE.....	39
3.1. PHENOMENOLOGIE DU FLUAGE	40
3.2. DEFORMATION A CHAUD DES CERAMIQUES A BASE DE NITRURE DE SILICIUM.....	43
3.2.1. Résultats des essais de fluage des composites Si_3N_4/SiC DE TYPE NANO/NANO.....	43
3.2.2. Résultats du fluage des composites V-SiCN et O-SiCN	46
3.2.3. Exposant de contrainte.....	48
3.3. INFLUENCE D'UN TRAITEMENT POST-FRITTAGE.....	49
3.3.1. Résultats expérimentaux	49
3.4. DISCUSSION	51
3.5. CONCLUSION :	53

2^{EME} PARTIE: ETUDE NUMERIQUE D'UN REACTEUR DE SYNTHESE DE NANOPOUDRES PAR PYROLYSE LASER

CHAPITRE 4 PROBLEMATIQUE.....	54
4.1. INTRODUCTION	55
4.2. LA SYNTHESE DES POUDRES PAR PYROLYSE LASER.....	60
4.2.1. Principe	60
4.2.2. Dispositif expérimental.....	61
4.3. GENERALITES SUR LA FORMATION DES POUDRES	64
4.3.1. Formations des poudres	64
4.3.2. Autres modèles.....	70
4.3.3. Poudres composites	71
4.3.4. Forme des poudres.....	72

4.4. CONCLUSION.....	73
CHAPITRE 5 CONSTRUCTION DU MODELE	74
5.1. INTERACTION LASER/GAZ.....	75
5.2. PRECURSEURS.....	77
5.2.1. Décomposition du silane.....	77
5.2.2. Différence entre flamme de combustion et de décomposition thermique.	79
5.2.3. Temps caractéristiques.....	79
5.3. CALCULS NUMERIQUES OU PLANS D'EXPERIENCES ?	80
5.4. L'APPROCHE PAR SIMULATION	82
5.5. EQUATIONS GENERALES.....	84
5.6. CONCLUSION.....	86
CHAPITRE 6 UTILISATION DU CODE DE CALCUL CFX-5.....	87
6.1. DESCRIPTION GENERALE.....	88
6.2. GEOMETRIE/MAILLAGE	88
6.3. DEFINITION DU PROBLEME PHYSIQUE	90
6.3.1. Conditions aux limites.....	91
6.4. APPROXIMATIONS NUMERIQUES.....	92
6.4.1. Schéma de discrétisation.....	93
6.5. RESOLUTION DES SYSTEMES LINEAIRES	94
6.6. CRITERES DE CONVERGENCE	96
6.7. ETUDE D'ERREURS	98
6.8. PRISE EN COMPTE DES REACTIONS CHIMIQUES.....	99
6.8.1. Fluides multi-constituants	100
6.9. VALIDATION DES METHODES NUMERIQUES	101
6.9.1. Schéma de résolution.....	101
6.9.2. Qualification du maillage.....	103
6.10. QUALIFICATION DU MODELE IMPLEMENTE	104
6.10.1. Propriété thermodynamique des gaz.....	106
6.10.2. Résultats de la qualification de l'approche numérique	106
CHAPITRE 7 PHENOMENES DE TRANSPORT	110
7.1. EFFET DE LA GRAVITE	111
7.2. TRANSFERTS THERMIQUES.....	115
7.2.1. Modèle local du bilan énergétique.....	115
7.2.2. Modèle de la chaleur dans le réacteur	118
7.3. ETUDE PARAMETRIQUE	118
7.3.1. Effet du laser.....	118
7.3.2. Effet de la pression dans l'enceinte	120
7.3.3. Effet des gaz d'entraînement.....	122
7.4. DISCUSSION	127
7.5. STABILITE DU PROCEDE.....	129
7.5.1. Instabilité de la réaction (oscillations type 1).....	130
7.5.2. Etude de la buse d'injection (oscillations type 2).....	132
CHAPITRE 8 CONCEPTION D'UN REACTEUR INDUSTRIEL EN ECOULEMENT TURBULENT	138
8.1. INTRODUCTION	139
8.2. REACTEUR EN REGIME TURBULENT	140
8.3. ECOULEMENT DANS LE REACTEUR	144
8.4. STRATEGIE POUR LA SYNTHESE, RETOUR AUX POUDRES.....	147
CONCLUSION GENERALE.....	151
BIBLIOGRAPHIE.....	154

ANNEXE I: ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOPOUDRES	166
ANNEXE II: METHODE DES VOLUMES FINIS BASEE SUR LES ELEMENTS FINIS.....	172
ANNEXE II: GLOSSAIRE.....	177

INTRODUCTION

L'évolution rapide du marché des céramiques de hautes performances stimule le développement de nouveaux procédés de synthèse susceptibles de produire des poudres ayant les propriétés suivantes : une morphologie équiaxe, une haute pureté chimique surtout au voisinage de la surface, une taille moyenne de particules inférieure à 100 nm, une distribution étroite à un seul pic, une faible agglomération, pour abaisser la température et éviter un agent facilitant le frittage des matériaux.

Les débouchés de ces poudres sont nombreux et variés : dans l'automobile, l'aéronautique, le spatial, le militaire (blindage, avion furtif,...), la chimie (support de catalyseur, mousses inorganiques, pigments...) et l'électronique.

L'intérêt de ces poudres, devant servir de matière première pour la fabrication des matériaux, a trois explications majeures :

Plus une particule est petite, plus sa surface est grande par rapport à son volume. De ce fait, toutes les interactions entre particule et son environnement sont exacerbées. C'est la raison pour laquelle les catalyseurs à base de nanopoudres sont plus efficaces.

Quand on passe du micro aux nanopoudres, les grains pourraient être plus réguliers, voire équiaxes et avec une faible dispersion de taille. Ces poudres sont ainsi intéressantes pour l'élaboration de matériaux.

La réduction de la taille modifie fortement les propriétés des particules et des matériaux, ouvrant la voie à des composés plus performants ou innovants.

C'est sans doute la découverte de la ductilité des céramiques à base de Si_3N_4 et la mise à profit de cette propriété pour l'élaboration de matériaux thermostrostructuraux par formage à chaud qui est la plus innovante. En effet, le phénomène de formage à chaud constitue un atout majeur, puisqu'il pourrait permettre de réduire le coût important de fabrication de certaines pièces de forme, lié à l'usinage délicat des matériaux durs à base de nitrure de silicium. La condition véritablement indispensable pour avoir un domaine ductile important pour les céramiques est une taille de grains inférieure au micromètre. La mobilité des grains au cours de la déformation est également facilitée par d'autres caractéristiques microstructurales, à savoir, la morphologie équiaxe des cristaux et la présence d'une

phase liquide intergranulaire provenant des ajouts de frittage qui sont indispensables à la densification des matériaux à base de nitrure de silicium.

La faisabilité d'un tel procédé, bien connu pour les métaux, a tout d'abord été démontrée en 1986 pour les céramiques oxydes [1], puis en 1990 pour les matériaux fortement covalents à base de nitrure de silicium, à savoir des nanocomposites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ [2]. Cette nouvelle classe de matériaux qui se caractérise par une microstructure fine a été répertoriée selon la taille et la localisation des cristaux de la seconde phase par rapport à ceux de la matrice. Ainsi, selon Sajgalik [3], il existe deux systèmes de nanocomposites.

Le système micro/nano, où les cristaux de la matrice présentent une taille micronique alors que la seconde phase est nanométrique. Niihara [4] distingue trois configurations différentes suivant la localisation de la phase secondaire par rapport à la matrice (figure 1):

le type intragranulaire pour lequel les particules nanométriques de seconde phase se situent dans les grains de la matrice ;

le type intergranulaire pour lequel les particules nanométriques de seconde phase sont aux joints de grains ;

le type intra-intergranulaire résultant de la combinaison des deux premières configurations.

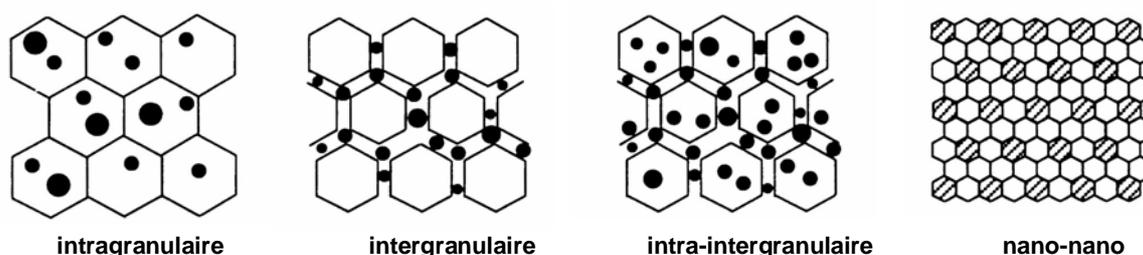


Figure 1 : différents systèmes de nanocomposites [4].

Le système nano/nano pour lequel les grains de taille nanométrique de la matrice et de la seconde phase sont répartis uniformément.

Différentes voies, associant l'optimisation de la localisation des particules à la réduction de la taille des grains ont été explorées pour favoriser la plasticité des céramiques à base de Si_3N_4 . Une des voie consiste à former la seconde phase SiC in situ à partir d'une poudre Si_3N_4 préalablement recouverte d'une couche de

carbone qui réagit avec la silice préexistante en surface des particules Si_3N_4 selon la réaction de carboréduction $\text{SiO}_2(s) + 3\text{C}(s) \rightarrow \text{SiC}(s) + 2\text{CO}(g)$ [5, 6]. L'autre méthode d'élaboration consiste à mélanger une poudre Si_3N_4 avec une poudre nanométrique SiC ou SiCN [7]. Ces voies d'élaboration de poudres engendrent de nombreux problèmes concernant à la fois l'homogénéisation de poudres de granulométrie et de nature très différentes et la répartition de la phase secondaire au sein de la matrice.

Pour contourner tous ces problèmes, l'idée a été d'élaborer des nanocomposites directement à partir d'une poudre SiCN. Portées à haute température, ces nouvelles phases carbonitrures de silicium, où les trois éléments Si, C, et N sont intimement mélangés à l'échelle atomique, évoluent vers un système composite constitué de Si_3N_4 et SiC [8]. Parmi les différentes méthodes de synthèse de ces nanopoudres Si/C/N, la technique de pyrolyse laser s'avère la plus performante en raison de la qualité des poudres obtenues.

Pour concourir au marché des poudres céramiques, en progression rapide depuis 1986, ce procédé par pyrolyse laser devrait permettre la fabrication de poudres nanométriques à bon marché et de haute pureté.

C'est dans ce contexte que se situe notre étude avec pour objectif l'élaboration de nanocomposites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ dans le système Nano/Nano, à partir de poudres nanométriques synthétisées, par un procédé peu coûteux, la pyrolyse laser de précurseurs ; HMDS mélangé à une faible proportion de SiH_4 .

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches menées, depuis plusieurs années, au laboratoire, en collaboration avec le CEA Saclay, sur les matériaux de type nitrure de silicium présentant une ductilité élevée à haute température et sur l'étude des mécanismes de déformation en relation avec la microstructure.

Ce travail est structuré en deux parties 1 et 2 :

La première, concerne la validation d'une nouvelle voie de synthèse de nanopoudres Si/C/N par pyrolyse laser via la combinaison de deux précurseurs HMDS et SiH_4 par comparaison aux précurseurs pris séparément. La validité du

procédé de synthèse et donc la qualité des poudres consiste à examiner toutes les étapes nécessaires à l'élaboration des matériaux à savoir : le comportement thermique des poudres, leur mise en forme, leur aptitude à la densification en vue de l'élaboration de matériaux composites. Enfin, la déformation à haute température des nanocomposites frittés, résultants de la densification des nanopoudres, en relation avec leur microstructure, sera contrôlée et comparée aux valeurs des autres matériaux élaborés selon le même procédé par pyrolyse laser, mais à partir de précurseurs différents.

Dans la seconde partie de ce mémoire, l'étude porte sur la modélisation du procédé de synthèse des poudres SiCN par pyrolyse laser. Une étude par simulation numérique à l'aide d'un code industriel de CFD (Computational Fluid Dynamics) a été entreprise dans le but de mieux comprendre et d'aider au contrôle et à l'optimisation de la synthèse. En effet, une étude purement expérimentale sans interaction avec une approche par simulation s'avère délicate, du fait de la difficulté d'accès aux mesures à l'intérieur du réacteur pendant la synthèse (champ thermique, pression, vitesse,...).

L'objectif étant de développer un modèle 3D capable de décrire la dynamique des gaz réactifs pendant la synthèse et d'évaluer leur dépendance aux paramètres de contrôle (débit des gaz, intensité du laser, pression, ...) et aux caractéristiques de la réaction.

Afin de situer ces différentes études dans leur contexte scientifique, un rappel bibliographique est présenté en amont de chacune des parties.

1^{ème} PARTIE

ELABORATION DES NANOCOMPOSITES A BASE DE NITRURE DE SILICIUM

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE FRITTAGE DE MATERIAUX A BASE DE NITRURE DE SILICIUM

1.1. DENSIFICATION DE Si_3N_4

1.1.1. Structure cristalline

1.1.2. Le Frittage en phase liquide

1.1.3. Développement de la microstructure

1.1.4. Paramètres influant la densification et la microstructure

1.1.5. Traitements post-frittage

1.2. NANOCOMPOSITES $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$:

1.2.1. Elaboration et propriétés

1.2.2. Principaux travaux réalisés au SPCTS :

1.1. Densification de Si₃N₄

Les céramiques thermomécaniques, alliant à la fois de hautes performances mécaniques et une réfractarité élevée, ont fait leur apparition au seuil des années 60 et avaient pour ambition de remplacer les métaux. Parmi celles-ci, le nitrure de silicium (Si₃N₄) fut la première céramique thermomécanique à être développée dans l'objectif de l'utiliser dans les turbines à gaz. La nature covalente des liaisons Si-N confère à ce composé une combinaison favorable de propriétés différentes à savoir : une importante dureté ; une excellente résistance mécanique à haute température surpassant celle des métaux et des superalliages ; une bonne tenue à la corrosion et aux chocs thermiques, sans oublier sa faible masse volumique. Actuellement, par exemple des inserts d'outils de coupe ainsi que des rotors de turbo-compresseurs en nitrure de silicium sont commercialisés.

Malgré ces nombreux avantages, l'engouement pour les céramiques a été réfréné par leur grande fragilité liée à leur faible ténacité par rapport aux métaux et alliages. La nature même des liaisons, qui empêche le glissement des plans atomiques les uns sur les autres et qui confère au matériau une rigidité exceptionnelle, est responsable aussi de sa faible ténacité.

1.1.1. Structure cristalline

Le nitrure de silicium existe sous deux variétés cristallines de symétrie hexagonale, appelées Si₃N₄- α et Si₃N₄- β ; Ces formes sont dites respectivement : basse et haute température. La figure 1, représente les empilements des couches atomiques pour les deux structures. On remarque que dans le cas de la phase β , la séquence d'empilement de type **ABAB** conduit à la formation de tunnels hexagonaux parallèles à l'axe c. Par contre, l'empilement de la phase α , suit une séquence **ABCD**.

La transformation Si₃N₄ $\alpha \rightarrow \beta$ irréversible ne peut donc s'opérer que par rupture des liaisons Si-N [9, 10]. En plus de ces phases dites classiques, il a été montré récemment l'existence d'une troisième phase de type cubique [11].

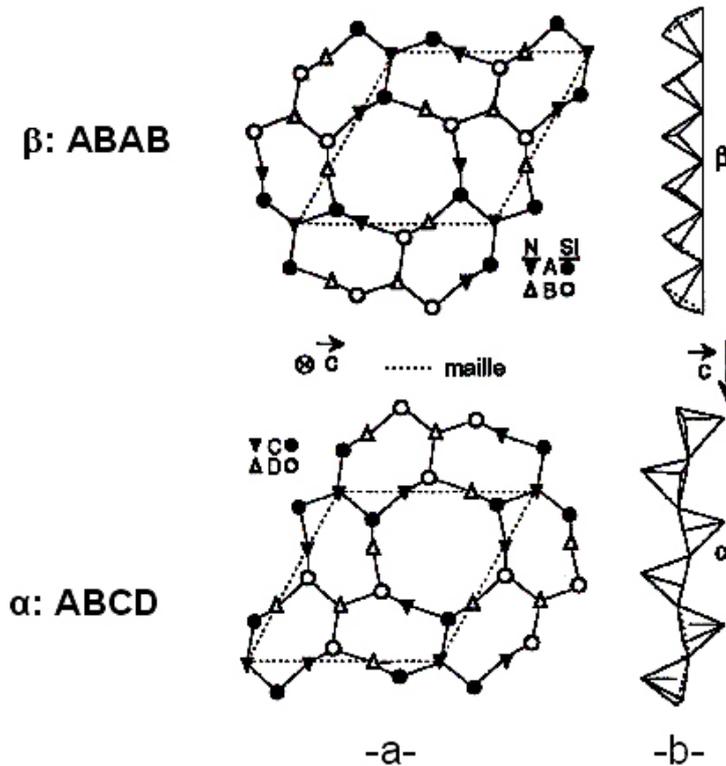


Figure 1 : Structures cristallines du nitrure de silicium : -a- projection sur un plan perpendiculaire à l'axe c ; -b- enchaînement des tétraèdres suivants l'axe c.

1.1.2. Le Frittage en phase liquide

La densification du nitrure de silicium par un traitement thermique à pression atmosphérique, appelé le frittage naturel, est difficilement réalisable. En effet, sa structure tridimensionnelle édifiée à partir de liaisons fortement covalentes lui confère une grande stabilité, limitant considérablement la diffusion des atomes Si et N. De plus, sa décomposition thermique (vers 1450°C), ne permet pas d'amplifier la mobilité des atomes, phénomène indispensable à la densification. Par conséquent, pour densifier complètement le nitrure de silicium, il est nécessaire d'imposer une force motrice complémentaire qui peut provenir de l'application d'une pression gazeuse ou mécanique extérieure et/ou de l'incorporation d'ajouts de frittage [12, 13]. Parmi les nombreux procédés de frittage assurant l'élaboration de pièces denses en nitrure de silicium (SSN, GPS, HPSN, HIP) [9], seul le pressage isostatique à chaud (HIP) permet la densification totale sans introduction d'oxydes métalliques. Néanmoins, pour des raisons de coût, la plupart des céramiques à base de nitrure de silicium élaborées dans l'industrie sont densifiées par frittage en phase liquide grâce à l'incorporation d'ajouts. A titre indicatif, le tableau 1 rassemble les principales

caractéristiques des matériaux frittés obtenus à partir de différents procédés de frittage.

	Réaction (RBSN)	Sous charge (HPSN)	Naturel (SSN)	Réaction+Naturel (SRBSN)	Isostatique à chaud (HIP)	Sous pression gazeuse (GPS)
<i>Matières premières</i>	Poudres de Si	Poudres de Si ₃ N ₄ + ajouts	Poudres de Si ₃ N ₄ + ajouts	Poudres de Si + ajouts	HIPSN	-1- GPSSN
<i>Etapes du procédé</i>	Mise en forme ↓ Nitruration ≤ 1700 K, ≥ 72 h	↓ Frittage ≥ 1970 K, ≥ 0,5 h, ~ 30 MNm ⁻²	Mise en forme ↓ Frittage ≥ 2020 K, ≥ 1 h, PN ₂ ≥ 0,1 MNm ⁻²	Mise en forme ↓ Nitruration ≤ 1700 K, ≥ 72 h ↓ Frittage ≥ 2020 K, ≥ 1 h, PN ₂ ≥ 0,1 MNm ⁻²	-1- avec capsule -2- HIPRBSN -3- HIPSSN -4- HIPSRBSN	1- GPSSN 2- GPSSN 3- GPSRBSN
<i>Produit final</i>	Pièce de forme	Géométrie simple	Pièce de forme	Pièce de forme	Pièce de forme	Pièce de forme
<i>Porosité (%)</i>	≥ 20	~ 0	< 3	< 5	~ 0	~ 0
<i>a)</i>						
<i>b)</i>	σ_f en flexion (MNm ⁻²) ~ 300 jusqu'à 1670 K	≥ 700 jusqu'à 1270 K	≥ 700 jusqu'à 1270 K	≥ 700 jusqu'à 1270 K	> 700 jusqu'à 1270 K	≥ 600 jusqu'à 1270 K

Tableau 1 : -a- techniques de frittage du nitrure de silicium ; -b- propriétés des matériaux frittés [9].

1.1.2.1. Les différentes étapes du frittage en phase liquide

Comme il a été indiqué précédemment, le nitrure de silicium est habituellement densifié en présence d'ajouts de frittage (généralement des oxydes métalliques tels que : MgO, Al₂O₃, Y₂O₃,...). Ces ajouts forment une phase liquide à haute température par réaction avec la silice SiO₂ présente en surface des grains de Si₃N₄. Cette phase liquide oxyazotée, correspond à la formation de l'eutectique dans le diagramme de phase Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂, vers 1350°C [14]. La phase liquide permet alors la densification du matériau suivant un processus qui est décrit habituellement par trois étapes distinctes, mais qui se recouvrent en pratique [15].

- *Réarrangement des particules* : l'apparition de la phase liquide conduit lors de son écoulement dans la porosité à un glissement des particules les unes sur les autres. Ce réarrangement entraîne un retrait important qui s'effectue très rapidement surtout lorsqu'une pression mécanique extérieure est appliquée [16]

- *Dissolution – diffusion - reprécipitation* : les forces capillaires résultant du mouillage des particules par le liquide engendrent une compression de celles-ci. Ces forces de compression développées aux points de contact entre les particules de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ induisent une dissolution préférentielle de ces dernières, ce qui provoque un gradient de composition au sein du liquide oxyazoté. Les diverses espèces issues de la dissolution diffusent au sein de la phase intergranulaire liquide puis reprécipitent sous forme de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ ou d'une solution solide (par exemple : SiAlON) dans les zones non contraintes. Ainsi, cette redistribution de la matière, suivant ce processus de dissolution – diffusion - reprécipitation, conduit à une densification du matériau. La cinétique de cette deuxième étape est plus lente que celle relative au réarrangement des particules.
- *Grossissement des grains* : l'évolution microstructurale qui intervient en fin de frittage se traduit essentiellement par un grossissement des grains de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ suivant un mécanisme de dissolution préférentielle des petits grains au profit des plus gros. Ce phénomène appelé mûrissement d'Ostwald n'est responsable que d'une très faible densification du matériau, en revanche, il permet de modifier ses propriétés en agissant sur le facteur de forme des cristaux de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$. Ceci sera précisé dans le paragraphe concernant les traitements post-frittage.

Au refroidissement, l'équilibre thermodynamique n'étant pas atteint, la phase liquide forme une phase amorphe dont la distribution, la quantité et la composition chimique, contrôlent et conditionnent les propriétés mécaniques à haute température de ces matériaux [17, 18].

1.1.2.2. Rôle des ajouts de frittage

Les oxydes métalliques tels que Al_2O_3 et Y_2O_3 sont généralement les plus utilisés. L'aluminium, à l'inverse de l'yttrium, favorise le frittage car il induit une diminution de la viscosité du verre oxyazoté [19, 20]. En revanche l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , de par sa réfractarité, vient compléter l'ajout à base d'aluminium pour améliorer les propriétés thermomécaniques du matériau fritté. La combinaison des deux ajouts Al_2O_3 et Y_2O_3 confère au matériau une meilleure tenue en température.

Les composés susceptibles de se former à l'issue du frittage appartiennent alors à un système quinaire Y-Si-Al-O-N dont le diagramme de phase est construit

par juxtaposition des pyramides triangulaires Y-Si-Al-N et Y-Si-Al-O (figure 2a). Les composés binaires définis, situés sur les arêtes de la double pyramide triangulaire résultante, forment un prisme, appelé prisme de Janěcke du système M-Si-Al-O-N, qui peut être défini pour diverses combinaisons d'oxydes métalliques [10].

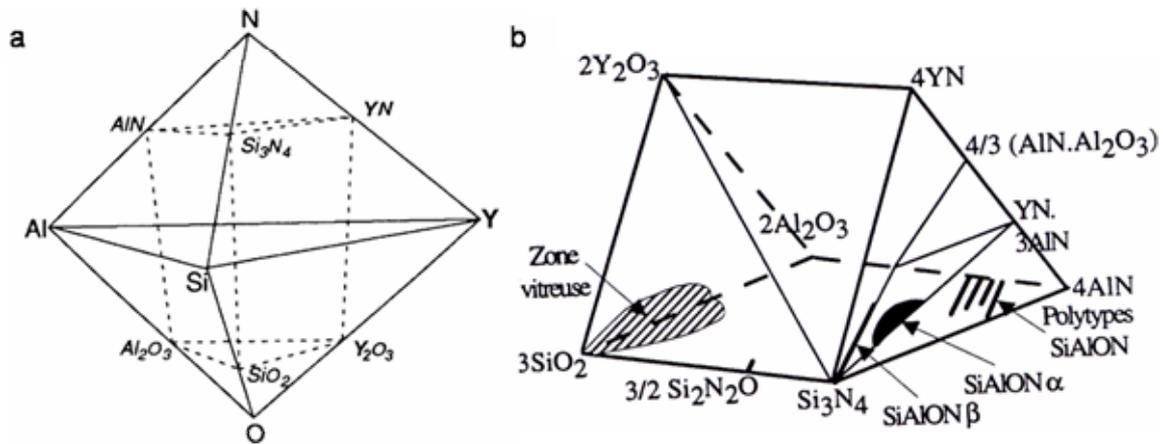


Figure 1 : (a) diagramme quinaire Y-Si-Al-O-N ; (b) prisme de Janěcke du système Y-Si-Al-O-N.

Le prisme de Janěcke du système Y-Si-Al-O-N, présenté figure 2-b, comprend à la fois des domaines vitreux et des phases cristallisées, dont les plus couramment rencontrées sont : SiAlON-β' et SiAlON-O'.

- *SiAlON-β'* est une solution solide qui dérive de la structure Si₃N₄-β par substitution simultanée de Si⁴⁺ par Al³⁺ et de N³⁻ par O²⁻. Le rapport cations sur anions est conservé (C/A = 3/4) et sa formule chimique générale correspondante s'écrit Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} (0 < x < 4,2). Lorsque l'alumine est ajoutée en faible quantité (10% massique), le taux de substitution (x) est faible et la formule chimique du SiAlON-β' formé est très proche de Si₃N₄-β. C'est pourquoi, par abus de langage, la phase SiAlON-β' est souvent appelée Si₃N₄-β [21].
- *SiAlON-O'* est une solution solide qui dérive de la phase oxynitride de silicium Si₂N₂O et cristallise dans le système orthorhombique (Cmc2₁). Le mécanisme de substitution est analogue à celui de la phase SiAlON-β'. Le rapport C/A égal à 2/3 est conservé (Si₂N₂O-Al₂O₃) et la formule chimique de la solution solide SiAlON-O' s'écrit Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x} (0 < x < 0,2). Cette phase est couramment nommée Si₂N₂O compte tenu du faible taux de substitution.

La totalité de l'yttrium incorporé en tant qu'ajout est présent au sein de la phase intergranulaire vitreuse YSiAlON du matériau fritté qui cristallise partiellement lors du retour à température ambiante, car, contrairement à l'aluminium, ce cation de taille importante ne se substitue pas au silicium.

1.1.3. Développement de la microstructure

D'une manière générale, le frittage en phase liquide d'une poudre de nitrure de silicium conduit à l'élaboration d'un matériau dense dont la microstructure se compose de grains de structure $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ et d'une phase intergranulaire oxyazotée amorphe. En effet, lors des processus de dissolution-diffusion-reprécipitation, les grains équiaxes $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ se dissolvent dans la phase liquide. La sursaturation en azote de la phase liquide conduit à la reprécipitation des espèces pour former des cristaux de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$. Ces derniers sont stables à haute température et présentent une morphologie de type aciculaire (voir figure 3).

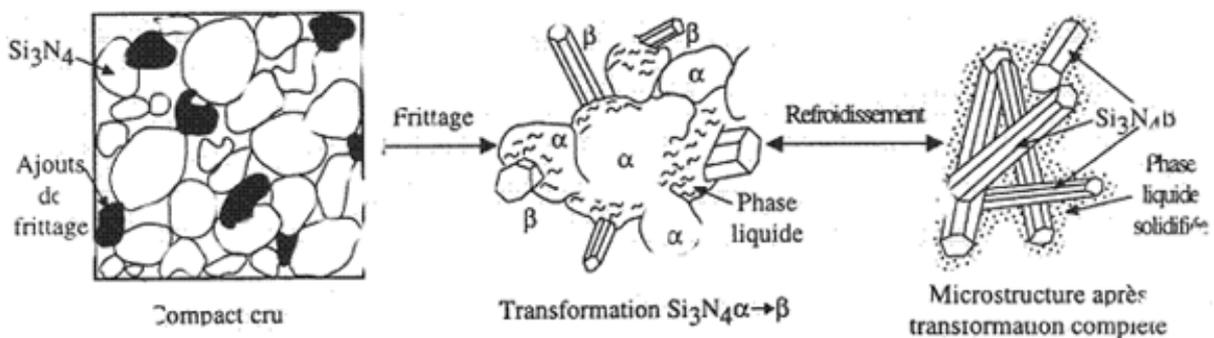


Figure 3 : transformation de la phase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ [9].

Ainsi, la transformation de phase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha \rightarrow \beta$ et le grossissement des cristaux $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ qui interviennent au cours du frittage sont à l'origine du développement d'une microstructure composée de grains de forme allongée et d'une phase intergranulaire (figure 4). De la même façon que les variété $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$, les cristaux $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ se développent sous forme aciculaire.

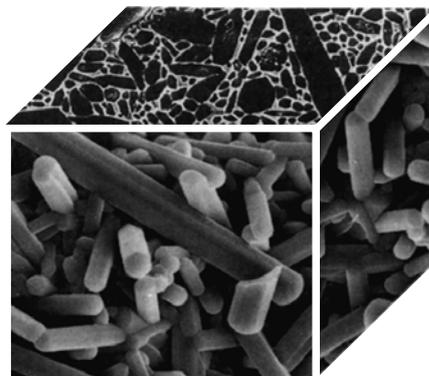


Figure 4 : microstructure de Si_3N_4 [22].

Il est important de noter, que la microstructure des matériaux à base de nitrure s'avère parfaitement modulable en contrôlant de nombreux paramètres qui sont relatifs à la fois aux poudres utilisées et aux conditions de densification associées [23, 24]. La morphologie ainsi que la granulométrie des poudres de départ, jouent un rôle important pendant les processus de densification et le développement de la microstructure souhaitée.

1.1.4. Paramètres influant la densification et la microstructure

La présence de cristaux de forme aciculaire dans la poudre initiale entrave sa compaction ce qui limite l'étape de réarrangement et par conséquent sa vitesse de densification. C'est pourquoi, d'après Ziegler et al. [9], il est préférable d'utiliser des poudres présentant une morphologie équiaxe, c'est à dire une forte teneur en Si_3N_4 - α .

- La granulométrie et l'état de cristallisation des poudres jouent un rôle important sur la cinétique de densification. D'une part, les particules ultrafines sont très solubles dans la phase liquide et permettent d'atteindre rapidement la sursaturation, ce qui conduit au développement de microstructures fines [25, 26].
- La teneur en ajouts incorporés lors du frittage ainsi que leur nature jouent un rôle essentiel sur la cinétique de densification et conditionnent les propriétés thermomécaniques des matériaux à base de nitrure de silicium. Une augmentation de la quantité d'ajouts se traduit par la formation d'un volume supérieur de phase liquide [27], ce qui accélère l'étape de réarrangement des particules en début de frittage et le processus de diffusion régissant la densification du matériau [16]. De plus, la vitesse de densification dépend de la nature des ajouts car la composition du mélange d'oxydes métalliques définit à la fois la température d'apparition de l'eutectique et la viscosité de la phase intergranulaire [28]. Cependant, l'augmentation du volume de phase liquide, bénéfique à la cinétique de densification, s'avère néfaste vis-à-vis des propriétés thermomécaniques du matériau [17, 29-31].

Par ailleurs, une répartition homogène des éléments d'ajouts est indispensable pour densifier de façon uniforme un matériau. Bellosi et al. [32] mettent en évidence l'importance du procédé d'incorporation des ajouts (mélange mécanique, méthodes chimiques) sur le comportement au frittage, les

caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques des matériaux frittés à base de Si_3N_4 .

- Les impuretés métalliques (Fe, Ca...) contenues dans les poudres initiales améliorent la vitesse de densification car elles diminuent à la fois la température d'apparition de l'eutectique et la viscosité de la phase liquide. Ceci se traduit généralement par un grossissement exagéré de certains grains [33] mais aussi par la formation d'inclusions (FeSi) défavorables à la tenue mécanique du matériau [9].
- Les conditions de frittage, fixées par la température, la durée et l'atmosphère de traitement régissent la densification et le développement de la microstructure [9]. Une augmentation de la température ou de la pression engendre une accélération du processus de densification.

1.1.5. Traitements post-frittage

Les traitements thermiques post-frittage sont réalisés pour modifier la microstructure afin d'optimiser une propriété spécifique du matériau. Dans le cas du nitrure de silicium, une modification de la structure et/ou de la microstructure du matériau est observée suivant les conditions de recuit.

a) Cristallisation de la phase intergranulaire

A l'issue de la densification du nitrure de silicium en présence d'ajouts, le matériau fritté obtenu est généralement hors équilibre thermodynamique. En effet, le refroidissement de la phase liquide oxyazotée conduit à la formation d'un verre aux joints de grains. Cette phase amorphe est à l'origine de la dégradation des performances mécaniques du matériau au delà de sa température de transition vitreuse, dont la valeur est fonction des éléments d'ajouts incorporés lors du frittage. La nature des phases formées, suivant un mécanisme de germination-croissance, dépend de la composition initiale du verre, de la température et du temps de traitement thermique [19, 34]. Dans le cas des composés YSiAlON , parmi les nombreuses phases cristallines mises en évidence [19], les plus fréquemment observées sont des silicates ou des aluminates d'yttrium ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), YAG ($\text{Y}_5\text{Al}_3\text{O}_{12}$), la wollastonite (YSiO_2N), la mélilite ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$), ou l'apatite ($\text{Y}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{N}_2$).

De nombreuses études en microscopie électronique en transmission montrent que la cristallisation de la phase intergranulaire s'avère incomplète [35]. En effet,

celle-ci intervient aux points triples, mais il subsiste toujours un film amorphe, plus ou moins épais, aux joints de grains [31, 36]. Kleebe précise que la fraction volumique d'impuretés augmente aux joints de grains (figure 5) [37]. La cristallisation de la phase intergranulaire se traduit par une amélioration de la tenue mécanique du matériau à haute température (résistance au fluage [29, 38, 39] contrainte à la rupture [39-42] et de sa résistance à l'oxydation [42]).

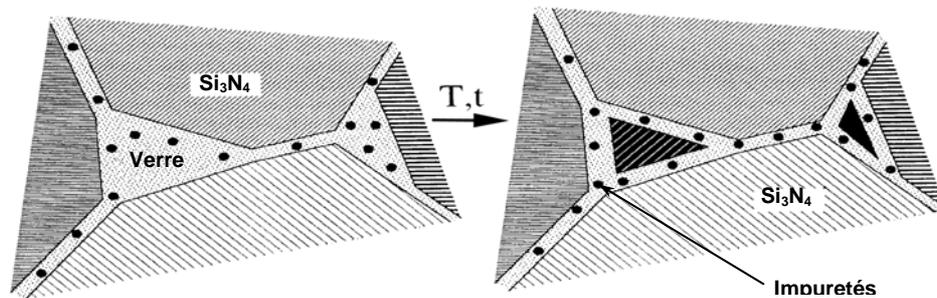


Figure 5 : cristallisation de la phase intergranulaire [37].

b) Grossissement des grains

Un traitement thermique, réalisé à une température supérieure à celle de la formation de l'eutectique, active à nouveau le processus de dissolution-diffusion-reprécipitation, ce qui induit une coalescence des grains appelée mûrissement d'Ostwald, qui s'accompagne le plus souvent d'une augmentation de l'épaisseur des joints de grains [36]. Le mécanisme qui régit ce phénomène fait, encore aujourd'hui, l'objet de nombreuses controverses. La croissance des grains est soit contrôlée par la diffusion des espèces au sein de la phase liquide [43, 44], soit par la réaction à l'interface solide/liquide [45, 46].

La croissance aciculaire des grains de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$, qui intervient à l'issue de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ lors du frittage, est caractérisée par l'évolution du facteur de forme. En effet, la longueur des cristaux augmente progressivement lors du recuit alors que leur diamètre reste quasiment inchangé. C'est pourquoi, contrairement à la théorie classique, le mûrissement d'Ostwald a été modélisé récemment par Kitoyama et al. [47] en intégrant l'anisotropie du grossissement des grains de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$.

L'augmentation du facteur de forme des grains $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ lors d'un recuit à haute température s'avère bénéfique pour certaines caractéristiques mécaniques. En effet,

la croissance aciculaire exagérée des grains de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ a été mise à profit pour le renforcement in-situ des monolithes. Ces matériaux appelés "composites autoreforçés" présentent une ténacité et une résistance au fluage accrues [48-51]. Cette modification structurale est thermoactivée. Cependant, les traitements à haute température ($> 1800^\circ\text{C}$) requis pour la croissance exagérée des grains ne peuvent s'effectuer que sous pression d'azote afin d'inhiber la décomposition du matériau fritté [52]. Ce concept composite par renforcement d'une matrice via une seconde phase a été très exploité et appliqué à d'autres systèmes (oxydes, borures, nitrures, carbures...) pour élaborer des matériaux composites à matrice céramique (CMC).

1.2. NANOCOMPOSITES $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$:

1.2.1. Elaboration et propriétés

L'idée de disperser une seconde phase céramique dans une matrice céramique, avait pour objectif d'augmenter artificiellement la ténacité des matrices céramiques. La phase dispersée peut consister en de petites particules de forme diverses, en des fibres courtes ou en des fibres longues.

L'incorporation de particules de SiC au sein d'une matrice Si_3N_4 est réalisée le plus souvent par mélange de ces deux poudres en voie liquide. Ce procédé conventionnel permet l'élaboration de composites de type micro-micro ou micro-nano par dispersion d'une phase nanométrique SiC [53-60] ou SiCN [3, 32, 61, 62] au sein d'une poudre micronique Si_3N_4 généralement commerciale. Ce type de composite est aussi obtenu par frittage de poudres microniques multiéléments constituées de silicium, carbone et azote. Elles peuvent être classées en deux catégories suivant la technique de synthèse employée. D'une part, la décomposition thermique de CH_4 [6, 63] ou d'une résine phénolique [64] en présence d'une poudre de Si_3N_4 engendre la formation d'un film de carbone en surface des particules qui réagit avec le nitrure pour former SiC.

Malgré les progrès qui ont été faits dans la fabrication des poudres céramiques, et dans les procédés de mise en œuvre, les gains en ténacité pour les matériaux frittés demeurent modestes, en deçà des valeurs des alliages métalliques.

Conscient des problèmes inhérents à la taille de grains des matières premières et au mélange des poudres, souvent utilisé pour l'élaboration des matériaux composites Si₃N₄/SiC par voie conventionnelle, il a fallu imaginer de nouvelles voies de synthèse de poudres fines et où les éléments Si/C/N coexistent au sein d'une seule et unique phase. Ainsi est née l'idée d'utilisation des poudres carbonitride de silicium. La chimie a joué un rôle clé dans ce développement en particulier dans la préparation des poudres bien adaptées au processus de densification.

Il faut rappeler que la première génération de matériaux à base de carbonitride de silicium issus de la conversion thermique d'un polymère organométallique a vu le jour en 1975 grâce aux travaux de Yajima et de ses collaborateurs.

Ces nouvelles phases dites carbonitride de silicium SiC_xN_y issues de la pyrolyse de polysilazanes ont été bien décrites grâce au développement de la RMN à l'état solide du ²⁹Si [8, 65, 66]. La phase comprenant l'azote n'est pas spécifiquement Si₃N₄ mais plutôt un mélange de phases originales SiC₂N₂, SiCN₃, SiC₃N, où le carbone et l'azote sont fixés sur le même atome de silicium. Les recherches sur les précurseurs organo-siliciés de cette époque étaient orientées plutôt vers la production de fibres que vers la préparation de matrices.

Sur le même principe, des particules composites Si₃N₄/SiC ont été obtenues par conversion thermique de précurseur de type polycarbosilane déposé sur une poudre fine Si₃N₄ [67].

Aussi, il faut préciser que la densification des poudres issues de la pyrolyse de tels précurseurs peut conduire au développement de composites Si₃N₄/SiC de type nano-nano [68]. Cependant, l'élaboration de matériaux denses nécessite un procédé composé de nombreuses étapes. C'est pourquoi, ce type de nanocomposites est élaboré principalement à partir de la densification de nanoparticules SiCN synthétisées par pyrolyse en phase gazeuse [4, 69-74]. Parmi, les dispositifs de synthèse en phase gazeuse de nanopoudres composites non oxydes dans le système Si/C/N, on peut citer : la pyrolyse en four, plasma, par onde de choc et laser.

Depuis les travaux de Yajima, les recherches sur ces nouvelles phases carbonitride de silicium, précurseurs de nanocomposites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, n'ont jamais cessé de se développer. Des propriétés exceptionnelles des matériaux céramiques (ténacité, dureté et aptitude au fluage) ont été obtenues en modulant à souhait des microstructures des matériaux.

La faisabilité du procédé de mise en forme à chaud (superplasticité) a tout d'abord été démontrée en 1986 pour les céramiques oxydes [1], puis en 1990 pour les matériaux fortement covalents à base de nitrure de silicium, à savoir des **nanocomposites** $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ [2] élaborés à partir d'une poudre nanométrique de type carbonitride de silicium, issue de la conversion thermique de silazane HMDS (hexaméthylidisilazane). C'est sans doute cette propriété de superplasticité d'une céramique, un cadeau de la nature, qui a relancé l'intérêt des nanocomposites céramiques.

1.2.2. Principaux travaux réalisés au SPCTS:

Les travaux réalisés au sein du laboratoire ont été principalement consacrés à l'élaboration des matériaux à base de nitrure de silicium présentant une ductilité élevée à haute température, propriété indispensable pour la mise en forme de pièces par formage à chaud. Ce procédé de formage, bien connu dans le cas des métaux, permet de contourner les difficultés d'usinage souvent long et très coûteux des matériaux Si_3N_4 et SiC en raison de leur dureté importante liée à la nature des liaisons covalentes Si-N et Si-C.

Les travaux réalisés par F. Rossignol [75] sur les **matériaux autorenforcés** de **nitrure de silicium** de taille de grain micronique ont révélé qu'un contrôle du développement de la microstructure par une définition adéquate des conditions de frittage permettait d'obtenir des allongements nominaux de 80% en traction. Cette forte ductilité est rendue possible pour des frittés majoritairement formés de grains équiaxes de la variété $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$. Cependant, au cours de la déformation à haute température, la transformation de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ en $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ conduit à la formation de grains aciculaires responsables d'une forte consolidation limitant ainsi l'allongement.

Afin de bloquer la croissance aciculaire des grains, pour profiter le plus longtemps possible de la structure équiaxe favorable à la ductilité, il a été envisagé

de disperser dans la matrice Si_3N_4 micronique des nanoparticules de SiC. Ce concept composite offre la possibilité de concevoir des microstructures et de moduler la distribution des différentes phases afin de conférer au matériau des propriétés adaptées à une application spécifique [76-80]. Cette approche signifie bien souvent l'association de deux phases non miscibles, dont la combinaison engendre des propriétés que ne possèdent pas les composants pris individuellement. Dans le cas des céramiques de type nitrure de silicium, la seconde phase est généralement du carbure de silicium (SiC). Par ailleurs, la poudre de départ servant à l'élaboration du composite devra être ultra fine (taille nanométrique) non agglomérée de grande pureté et de distribution étroite. Ainsi, pour des applications thermostructurales, Niihara et al. [81] ont montré que les nanocomposites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ (25% en volume de SiC) élaborés à partir d'une poudre initial SiCN amorphe préparé par réaction en phase vapeur de précurseurs gazeux, présentaient des propriétés remarquables (ténacité, dureté et fluage). Ces résultats remarquables ont suscité de nombreux travaux tant en ce qui concerne la synthèse de nanopoudres que la fabrication de composites nanostructurés. Toutefois, la présence d'une phase secondaire de carbure de silicium modifie les propriétés chimiques et mécaniques de la matrice. Son rôle intervient dès le frittage et le développement microstructural [82].

Ainsi, les recherches de M. Mayne [7] ont conduit à l'élaboration de **composites de type micro/nano** par frittage d'un mélange de poudres **Si_3N_4** commerciale de taille micronique et **SiCN nanométrique** en présence d'ajouts (Y_2O_3 , Al_2O_3). Il a été montré que les nanoparticules de SiC (10% massique) issues de la seconde phase SiCN, sont situées principalement aux joints de grains et stabilisent efficacement la microstructure équiaxe développée lors du frittage. Cependant, elles entravent le glissement relatif des grains, d'autant que les amas de SiC dans les points triples piègent une quantité importante de phase liquide. La ductilité se trouve réduite par rapport aux nuances monolithiques, bien que la température de transition fragile-ductile soit comparable. Néanmoins, ces composites micro/nano présentent un bon compromis entre aptitude à la mise en forme réalisée à faible vitesse de déformation et résistance au fluage (supérieure à celle du monolithe).

Compte tenu de la faible ductilité de ces matériaux, B. Doucey [83] a orienté ses travaux vers le développement de composites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ appartenant au **système nano/nano**. L'objectif de son étude était de mieux comprendre le rôle de la structure

des nanopoudres et leurs stabilités sur l'aptitude au frittage. Ainsi, plusieurs nuances de matériaux ont été élaborées à partir de poudres Si/C/N synthétisées par pyrolyse laser. Ces poudres sont issues de deux précurseurs différents à savoir : des précurseurs gazeux (SiH_4 , CH_3NH_2 , NH_3), ou de précurseurs liquides (hexaméthylidisilazane et/ou alcoxyde d'aluminium). L'ajout d'alcoxyde d'aluminium lors de la synthèse permet d'incorporer les ajouts indispensables à la densification des matériaux à base de Si_3N_4 . Cette voie originale de synthèse de telles **nanopoudres préallées Si/C/N/Al/O**, permettrait de s'affranchir des étapes conventionnelles de mise en suspension et de mélanges des ajouts de frittage. De l'étude comparative sur les différentes nanopoudres, il apparaît que les systèmes issus de précurseurs gazeux sont plus stables thermiquement que ceux issus de la voie liquide. L'effet de la température induit une profonde modification au sein des poudres et l'état de cristallisation dépend non seulement de la composition chimique initiale des poudres, mais également de la nature de l'atmosphère de traitement. En effet, le traitement sous azote constitue une atmosphère réactive vis-à-vis des systèmes Si/C/N/O, mettant en jeu plusieurs réactions chimiques qui retardent la décomposition de la phase oxycarbonitride. Ainsi, sur la base des résultats de cette étude, l'atmosphère d'azote s'avère indispensable pour le frittage ultérieur des nanopoudres. D'une manière générale, la faible taille des particules, associée à une incorporation in-situ des ajouts de frittage, s'avère bénéfiques à la densification rapide des poudres. Néanmoins, cette voie de synthèse ne permet pas d'atteindre les quantités d'ajouts indispensables à une densification totale des matériaux. La teneur maximale en élément métallique ($\approx 2\%$ Al) était insuffisante.

Les résultats de fluage en compression ont mis en évidence la forte ductilité du composite $\text{Si}_3\text{N}_4/5\%\text{SiC}$ de type nano/nano comparé au matériau micro/nano et au monolithe Si_3N_4 . Cette aptitude à la déformation est issue de la faible taille des grains $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ et de leur stabilité microstructurale au cours de l'essai, résultant de la répartition homogène des nanoprécipités de SiC.

Ces quelques rappels, empruntés à la jeune histoire des composites à matrice céramique, montrent combien ces nouveaux matériaux sont complexes et combien leurs propriétés sont dépendantes de phénomènes subtils. C'est dire que leur

compréhension et leur optimisation ne peuvent se faire que par des efforts de recherche conséquents.

CHAPITRE II

ELABORATION DES NANOCOMPOSITES $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$

2.1. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES

2.2. PROCEDE DE MELANGE

2.2.1. Matières premières

2.2.2. Ajouts de frittage

2.2.3. Protocole de mélange

2.3. FRITTAGE DES NANOCOMPOSITES

2.3.1. Cycle de frittage

2.3.2. Caractérisation des matériaux frittés

2.3.3. Microstructure

2.4. RESUME

2.1. Elaboration des nanocomposites

Le travail présenté dans ce mémoire est la continuité des recherches menées depuis plusieurs années au sein du laboratoire sur les matériaux de type nitrure de silicium présentant une ductilité élevée à haute température et sur l'étude des mécanismes de déformation en relation avec la microstructure.

Sur la base des résultats obtenus au laboratoire, il apparaît clairement l'intérêt des poudres nanométriques synthétisées par pyrolyse laser, l'importance de leur structure, leur état de cristallisation, leur morphologie ainsi que le mode de leur mise en forme et les conditions de frittage sur la microstructure des matériaux résultants. Ces études ont également validé la possibilité de réaliser des pièces par formage à chaud.

Cependant, la synthèse des nanopoudres à partir de précurseurs gazeux tel que le silane, s'avère délicate et coûteuse (250 euros/Kg Si). En effet, le silane est un gaz relativement cher et difficile à manipuler. C'est pourquoi la voie de synthèse à partir d'un liquide tel que l'héxaméthylidisilazane, à faible coût (12 euros/Kg Si), a été exploitée. D'une manière générale, les poudres issues de la voie liquide sont moins stables en température et contiennent beaucoup d'espèces volatiles qui inhibent la densification des matériaux.

Afin d'améliorer la stabilité des nanopoudres ex-liquide, l'idée a été de combiner les deux sources de silicium en introduisant du silane en faible proportion dans le HMDS nébulisé. Le silane, qui absorbe fortement le rayonnement IR à 10,6 μm du fait de ses liaisons Si-H, permet d'augmenter la température de la flamme de pyrolyse et ainsi d'améliorer la décomposition de l'HMDS. Les radicaux formés au cours de la réaction sont de taille plus faible et l'ordre local des poudres se trouverait amélioré. De plus, le silane permet d'augmenter la teneur en silicium des poudres et donc limiter la présence de carbone libre. Ces deux effets cumulés devraient permettre la synthèse de poudres stables thermiquement.

Cette étude, ne constitue qu'une partie de mon travail de thèse, et avait pour objectif de valider ce nouveau procédé de synthèse des nanopoudres et leur aptitude à la densification et à la déformation à chaud des matériaux résultants.

Dans un soucis de comparaison avec les travaux antérieurs, le rapport C/N = 0,2 des poudres a été choisi en raison de la microstructure fine, composée de grains $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ de forme equiaxe des matériaux élaborés à partir de ces poudres. Une telle microstructure est favorable à la mise en forme à chaud.

2.2. Procédé de mélange

2.2.1. Matières premières

La préparation des nanopoudres à base de Si/C/N/ a été effectuée lors d'un séjour au Laboratoire des Poudres Laser et Grains Interstellaires rattaché au SPAM (Service des Photons Atomes et Molécules) du CEA Saclay dans le cadre d'une collaboration (contrat LRC, Laboratoire de Recherche Correspondant).

Les poudres nanométriques de carbonitruure de silicium ont été synthétisées par pyrolyse laser, à partir d'un mélange sous forme d'aérosol, d'un précurseur liquide (HMDS), d'un précurseur gazeux (SiH_4) et d'ammoniac. La principale source de silicium, carbone et azote est issue de HMDS. SiH_4 est ajouté afin d'augmenter la teneur en silicium et améliorer la stabilité thermique de la poudre, alors que l'ammoniac permet d'augmenter la teneur en azote et limiter aussi la quantité de carbone libre [84].

L'étude a été menée sur deux lots de poudres homogènes notés HMDSi 111-112 élaborées dans les mêmes conditions de synthèse, de manière à s'assurer de la reproductibilité du procédé de synthèse. Afin d'augmenter la densité de puissance laser dans la zone réactionnelle, le faisceau laser a été focalisé. Pour irradier le maximum du flux de précurseur, la buse d'introduction du liquide, habituellement utilisée de 12 mm a été remplacée par une buse de 4 mm. Le taux de production des poudres est par conséquent plus faible (10g/h) comparé à (100g/h) pour une buse de 12 mm. A ce stade de l'étude, le taux de production n'était pas la priorité, seule la qualité des poudres était importante.

2.2.1.1. Structure

a) Composition chimique

L'analyse élémentaire des poudres a été effectuée par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison. Les compositions chimiques des poudres sont

reportées dans le tableau 2. La composition chimique est calculée de manière théorique à partir des résultats de l'analyse quantitative des différents éléments constituant la poudre. Tout d'abord, l'oxygène est combiné au Silicium sous forme de silice (SiO_2). Ensuite, l'azote présent est lié au silicium sous forme de Si_3N_4 . Tout le silicium restant est lié au carbone sous forme de SiC . L'excès de carbone est sous forme de carbone libre (C_{libre}). On néglige généralement le taux d'hydrogène.

Poudres	Analyse élémentaire (% massique)				Rapport atomique	Composition chimique (% massique)			
	Si	C	N	O	C/N	Si_3N_4	SiC	SiO_2	C_{libre}
HMDSi 111	55,8	5,8	30,6	7,2	0,2	77,1	4,9	13,6	4,3
HMDSi 112	56,1	5,9	30,1	7,3	0,2	75,8	6,3	13,8	4,1

Tableau 2 : Composition chimique des nanopoudres.

On constate que le procédé de synthèse est reproductible puisque les compositions chimiques des deux poudres sont équivalentes. De plus, les analyses de surface spécifique des poudres sont très proches et varie entre 110 et 120 m^2/g . La masse volumique est de l'ordre de 2,97 g/cm^3 , ce qui implique un diamètre des grains de poudres de l'ordre de 17-18 nm (pour le calcul du diamètre équivalent voir annexe 1).

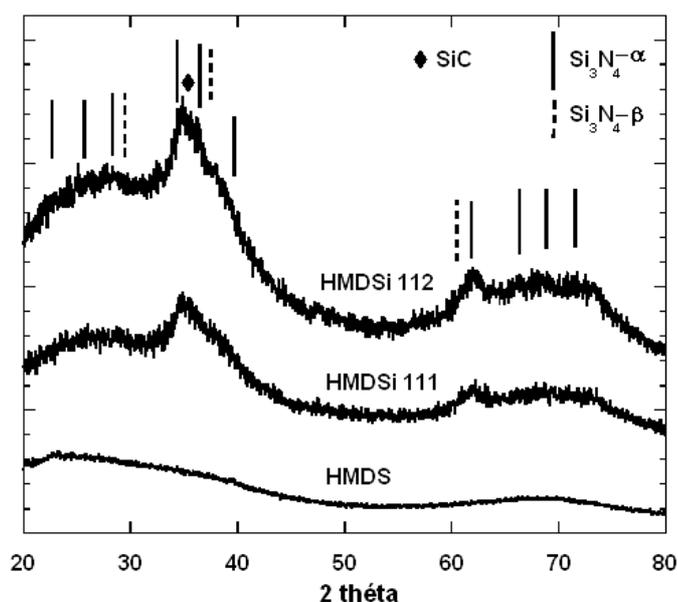


Figure 6: diffractogrammes obtenus par rayons X sur les poudres brutes de synthèse.

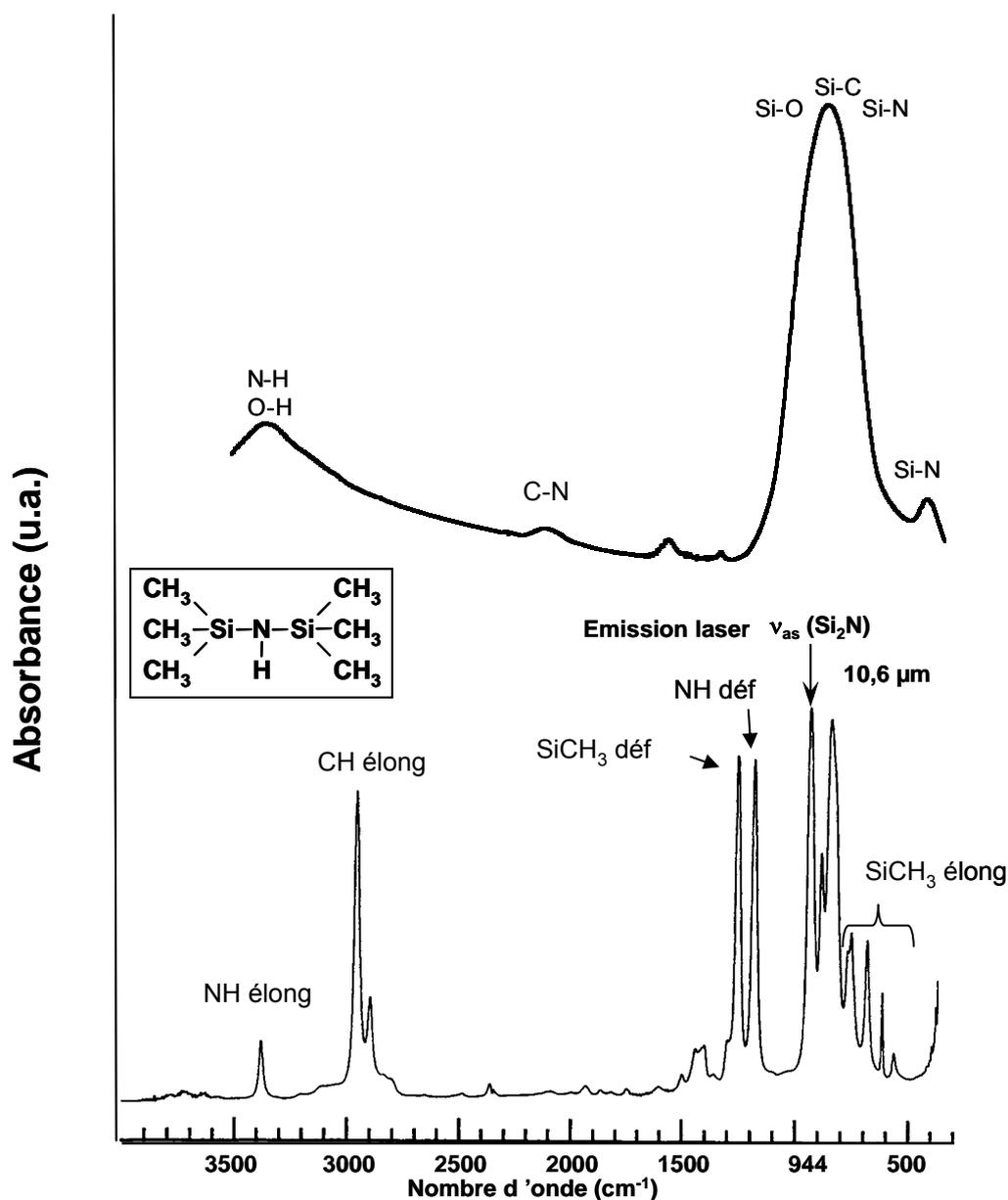


Figure 7 : spectre IR de du précurseur HMDS et de poudre brute de synthèse.

b) Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus par rayons X (figure 6) montrent que les poudres sont partiellement cristallisées. On observe à $2\theta=35^\circ$ et $2\theta=62^\circ$ deux larges pics, qui correspondent à des amorces de cristallisation du nitrure de silicium.

c) Spectre IR

En comparant les 2 spectres Infrarouges du précurseur HMDS et de la poudre exe-HMDS (figure 7), on note une profonde modification de la structure du précurseur monomère. Le spectre de la poudre présente des bandes assez larges, similaires à celles obtenus sur les pyrolysats issus de la conversion de polysilazanes

[8]. La bande entre 800 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} couvre diverses liaisons Si-O, Si-N et Si-C dans une structure ternaire amorphe de type SiCN. Les liaisons C-H (3010 cm^{-1} – 2880 cm^{-1}) des carbones saturés du précurseur ont totalement disparu au profit de nouvelles liaisons C=C vers 1406 cm^{-1} et 1596 cm^{-1} et vraisemblablement CN vers 2200 cm^{-1} .

d) Stabilité thermique

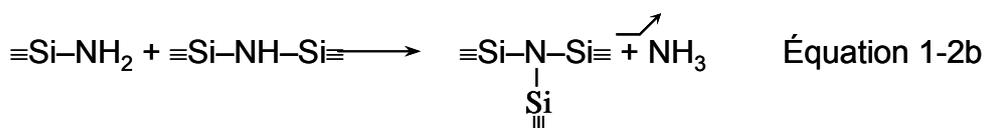
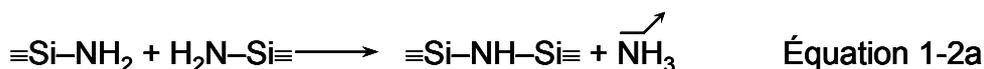
L'étude du comportement thermique des poudres permet de mettre en évidence leur réactivité et leur évolution chimique et structurale, nécessaire à la compréhension de leur comportement lors de l'étape de frittage ultérieur. En effet, pendant le procédé de frittage, les dégagements gazeux peuvent bloquer le processus de frittage et induire des fissurations du matériau [83].

Le comportement des poudres a été étudié par ATG (analyse thermogravimétrique) jusqu'à 1500°C , sous balayage d'azote afin de retarder la décomposition de la phase nitrure de silicium.

La figure 8 montre une comparaison des pertes de poids mesurées lors de la décomposition des différentes poudres céramiques. De ces courbes ATG, il ressort que les poudres synthétisées en présence du réactif gazeux (SiH_4) se dégradent moins que celle issues du précurseur HMDS seul.

La plus importante perte de masse se situe dans le domaine des hautes températures, supérieures à 1350°C , témoignant d'une importante modification au sein des produits.

Dans le domaine de température $25\text{-}1350^{\circ}\text{C}$, pour un même rapport C/N = 0,2, une très faible perte de masse ($\Delta M/M_0 < 1\%$) est observée pour les poudres SiCN, HMDSi 111 et 112 synthétisées en présence de SiH_4 , comparée à presque 12% pour la poudre HMDS élaborée en absence de gaz SiH_4 . En se basant sur les résultats d'analyse des gaz par spectrométrie de masse obtenus par D. Hourlier et al. [85], la perte de masse correspondrait, par ordre chronologique, au départ de H_2O et NH_3 résultant de réactions de condensation $\equiv\text{SiNH}_x$ et Si-OH selon les équations 1-1 et 1-2a & b.



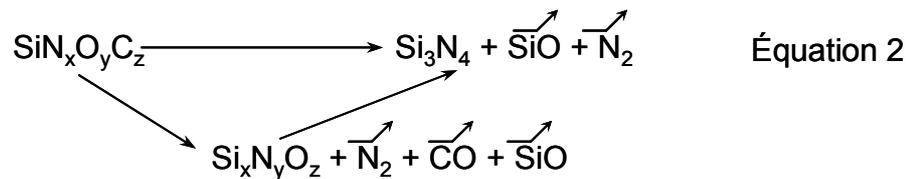
Le départ de NH_3 se poursuit jusqu'à 900°C . Parallèlement à ce départ de NH_3 , d'autres espèces gazeuses sont éliminées à savoir H_2 , CH_4 et des entités contenant des groupements cyanides ($\text{C}\equiv\text{N}$) telles que $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{HC}\equiv\text{N}$, et d'espèces plus protonées à savoir carbo-imine $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}$, $\text{CH}_2=\text{NH}$ pour la poudre HMDS. Certains de ces dégagements gazeux, classiques lors de la pyrolyse des polymères organosilazanes, ont été décrits par plusieurs auteurs [8, 86], alors que d'autres sont plus spécifiques à ce type de nanopoudres obtenues par synthèse laser. En effet, les groupes $\text{C}\equiv\text{N}$, n'ont jamais été mis en évidence dans les pyrolysats ex-silazanes. Les fonctions $\text{C}\equiv\text{N}$ ne figurent pas non plus dans la structure initiale du précurseur HMDS et semblent s'être formés spécifiquement lors de la synthèse laser en présence de NH_3 . Rice [87] a étudié la réaction de dissociation de la molécule HMDS en phase gazeuse, en interaction avec un faisceau laser, en présence d'argon. En analysant les gaz de l'enceinte réactionnelle au moyen de plusieurs techniques (spectrométrie de masse, infrarouge, chromatographie en phase gazeuse), il indique la présence de plusieurs types de gaz, et en particulier HCN et des hydrocarbures légers C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 et C_3H_4 . Il n'est donc pas surprenant de penser que, dans notre cas, la synthèse étant réalisée en présence de NH_3 , la concentration en hydrocarbures légers devrait diminuer au profit de celle de HCN ou X-CN ($\text{X} = \text{Si}, \text{C}, \text{N}$). Par conséquent, des fragments aminés plus ou moins hydrogénés seraient également présents dans les poudres.

Ce résultat vient conforter les observations faites par EXAFS et XPS. En effet, F. Ténégal [88] a montré, dans les poudres brutes de synthèse (HMDS), que les tétraèdres mixtes SiC_xN_y (mis en évidence par d'autres techniques RMN/XPS/XAS) sont majoritairement pontés par des liaisons C-N.

La formation de l'ensemble de ces espèces dans le domaine de température 300°C-1300°C pourrait résulter de la recombinaison des radicaux issus de coupures homolytiques de différentes liaisons Si-CN, Si-CH₃, N-H, SiCH₂-CN, etc...

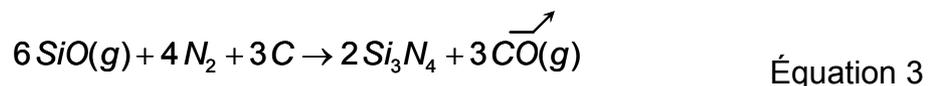
Au delà de 1300°C, les espèces majoritaires détectées sont : HCN, CO, N₂ et SiO (un dépôt de SiO sur les parties froides du montage a été observé).

La formation de ces espèces a été expliquée par la dégradation de la phase SiN_xO_yC_z selon un mécanisme en deux étapes suivant l'équation 2 [85]



La décomposition de la phase oxynitride de silicium est inéluctable même sous atmosphère d'azote, conduisant à la formation de Si₃N_{4-α}.

Une atmosphère d'azote permet de retarder la décomposition des poudres comme en témoignent d'une part le changement de pente de la courbe HMDS. La prise de masse correspond à une nitruration suivant l'équation 3.



Ainsi, il semblerait que, même si les compositions chimiques globales des poudres sont similaires, soit le nombre, soit la nature et/ou la distribution des liaisons chimiques générées lors de la synthèse sont, quant à eux, différents. Ces trois paramètres sont étroitement liés aux conditions de synthèse (nature des gaz, molécule source de silicium : silane (SiH₄) et/ou hexaméthylidisilazane (CH₃)₆Si₂NH)) et conditionnent la stabilité ultérieure des poudres céramiques.

En résumé de cette partie, il apparaît que l'utilisation d'une source de silicium gazeuse telle que SiH₄ conduit à la formation de poudres mieux organisées et plus stables en température.

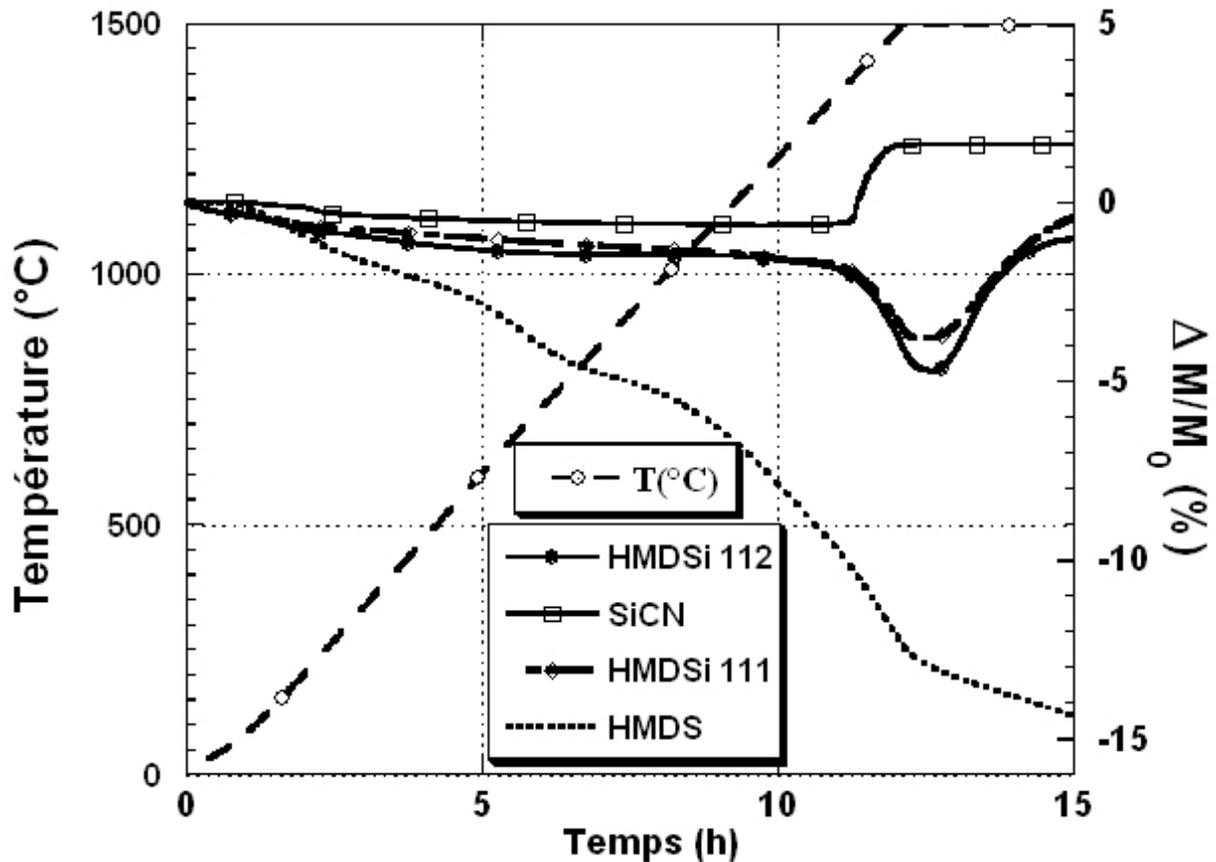


Figure 8 : ATG (azote, 2 °C/min) des différentes nanopoudres céramiques.

2.2.2. Ajouts de frittage

La nature et la teneur des ajouts utilisés pour l'élaboration des composites nano-nano ont été fixées à partir de résultats d'études antérieures menées au laboratoire sur le frittage du nitrure de silicium [83]. La densification des nanopoudres de carbonitrure de silicium s'effectue en présence de poudres commerciales ultrafines d'yttrine (Y_2O_3) et d'alumine (Al_2O_3) dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 3.

Ajouts	\varnothing_{50}	S_{BET} (m^2/g)	Pureté
Y_2O_3 (Prolabo)	1 μ m	3,5	99,9% (en dehors des terres rares autres que Y)
Al_2O_3 (Marketch International)	50nm	48,4	99,9%

Tableau 3 : caractéristiques des ajouts de frittage.

La poudre d'alumine nanométrique, distribuée par la société Marketch International aux Etats-Unis, est synthétisée par pyrolyse laser.

2.2.3. Protocole de mélange

Cette première étape du procédé d'élaboration permet d'une part, d'incorporer les ajouts de frittage à la poudre Si/C/N et, d'autre part, de désagglomérer les nanopoudres. En effet, celles-ci se présentent sous forme d'agrégats au sein desquels les particules sont liées par des liaisons fortes formées lors de la synthèse, ou des liaisons faibles dues essentiellement aux forces de Van Der Waals. Le mélange en voie liquide, présenté figure 9, découle du procédé de mélange/mise en forme développé au laboratoire [62, 83] dans le cadre de l'élaboration de composites de type micro-nano et nano-nano.

La poudre de carbonitrure de silicium et les ajouts sont mélangés en voie liquide dans de l'éthanol à raison de 12% en matière sèche. De manière à diminuer la viscosité de la suspension avant son homogénéisation, celle-ci est sonifiée pendant une minute en mode pulsé (2 secondes actives, 8 secondes inactives) afin de limiter son échauffement. L'appareil utilisé pour désagglomérer les poudres est un sonificateur (Vibra Cell 72412, Bioblock Scientific) de puissance maximale 600W dont l'amplitude de l'onde ultrasonore est fixée à 70% de sa valeur maximale. La suspension est mise dans une jarre en polyéthylène en présence des billes en Si₃N₄ et l'homogénéisation est réalisée à l'aide d'un mélangeur semi-planétaire (Pulvérisette, Fritsch). Après quatre heures de mélange, la barbotine est de nouveau sonifiée pendant cinq minutes en mode pulsé, afin de casser les agglomérats les plus durs. La poudre doit être ensuite séchée. Cette étape est très importante, car le temps et les conditions d'évaporation du liquide peuvent modifier la composition chimique et la teneur des poudres. En effet, il peut y avoir une éventuelle réagglomération des particules mais également une réaction des groupements N-H de surface avec les OH de l'éthanol par fixation de l'oxygène [83]. De ce fait, nous avons envisagé deux modes de séchage :

- Un mode standard identique à celui utilisé par B. Doucey [83] et M. Mayne [7], il consiste à mettre la suspension dans une étuve à 90°C pendant douze heures pour éliminer le solvant.
- Le deuxième mode, consiste à éliminer le solvant par évaporation sous vide primaire (évaporateur rotatif) pendant une heure ou deux à 70°C.

Cette étape est suivie d'un broyage et d'un mélange des poudres au mortier, afin de casser d'éventuels agglomérats. Enfin, de manière à éliminer l'éthanol résiduel, source potentielle de carbone libre, une dernière étape, consiste à chauffer le mélange pulvérulent sous vide dynamique à 200°C pendant quatre heures. La figure 9 résume les différentes étapes du mélange des poudres.

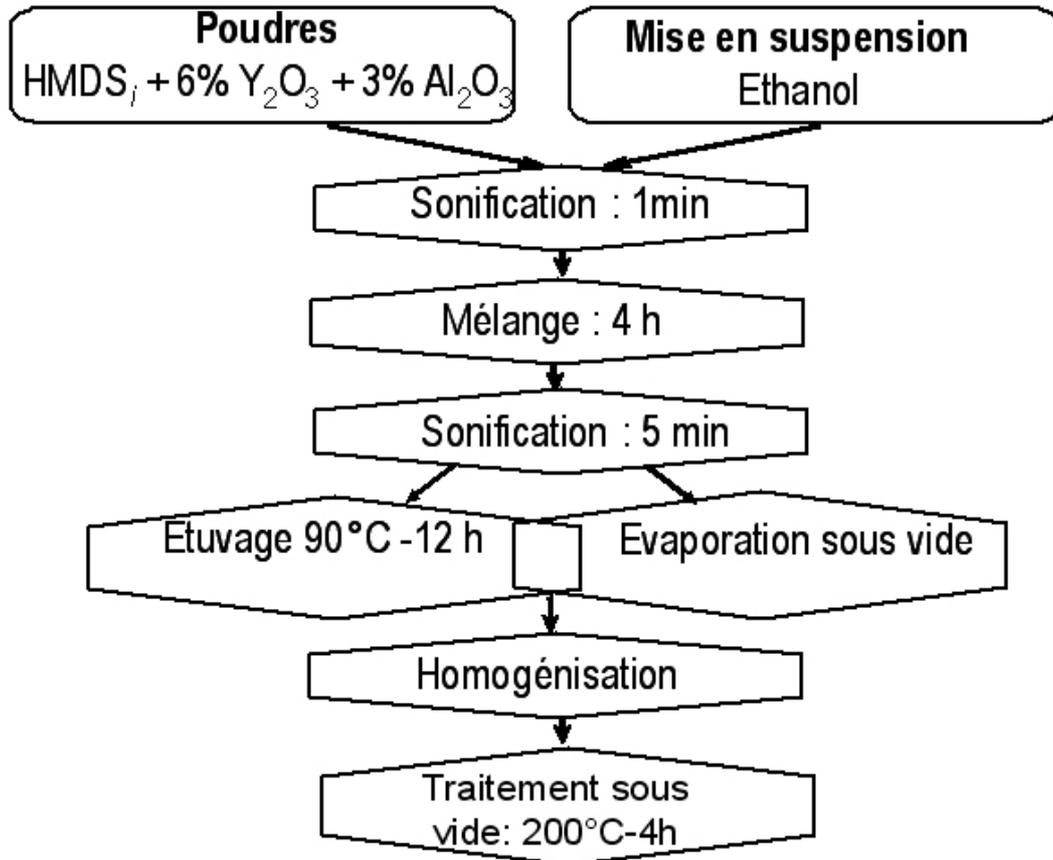


Figure 9 : protocole de mélange des poudres.

2.3. Frittage des nanocomposites

2.3.1. Cycle de frittage

Le mélange des poudres, contenant les ajouts, est mis dans un creuset en graphite (\varnothing 30 mm) préalablement induit de nitrure de bore¹, la poudre est pressée manuellement à 35MPa. Le moule est ensuite introduit dans le four de frittage (voir annexe 2). Le cycle de frittage utilisé, a été mis au point à partir d'une étude de la cinétique de densification des composites de type nano/nano [83]. Les paramètres –

¹ Le nitrure de bore sert de barrière de diffusion à haute température.

atmosphère, pression et température – en fonction du temps sont présentés sur la figure 10.

Après un dégazage de vingt minutes à température ambiante au sein du four de frittage, l'échantillon est chauffé à 20°C/min jusqu'à 1300°C sous une précharge de 15 MPa. Le vide primaire dynamique est maintenu durant le palier de cinq minutes à 1300°C. Cette première étape permet d'éliminer une partie des espèces gazeuses résiduelles. La précharge est maintenue de manière à limiter la décomposition des nanopoudres par confinement, tout en permettant aux gaz résiduels de synthèse de s'échapper.

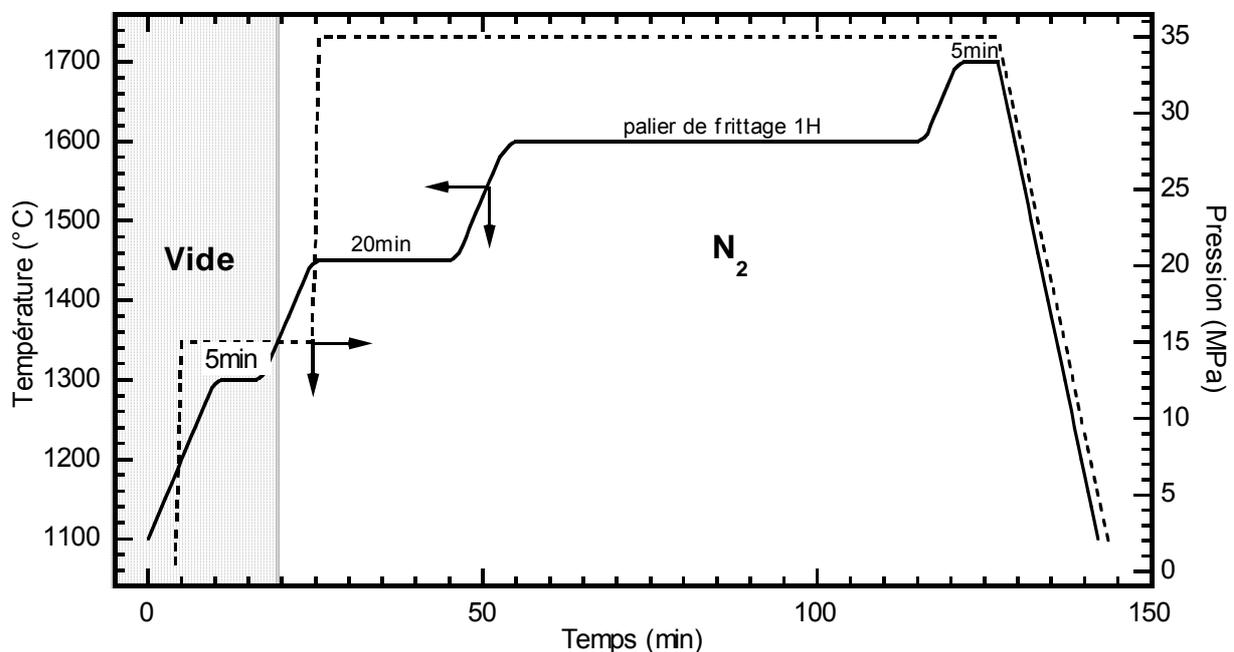


Figure 10 : cycle de frittage.

Les réactions de dégradation observées lors de l'étude de la stabilité thermique des nanopoudres entraînent une dérive de la composition chimique. Néanmoins, la décomposition des particules Si/C/N est limitée sous atmosphère d'azote à haute température. C'est pourquoi, au-delà de 1300°C, un balayage sous flux d'azote est réalisé au sein de l'enceinte de frittage avec une légère surpression de gaz de 0,15Pa. A 1450°C, température d'apparition de l'eutectique dans le système $SiO_2/Al_2O_3/Y_2O_3$ [89], un palier de vingt minutes est appliqué afin de favoriser le mouillage progressif de l'ensemble des particules. La pression de 35 MPa appliquée au début du palier facilite le glissement des grains les uns par rapport aux autres et donc leur réarrangement. Ainsi, durant ce palier intermédiaire, les aires

de contact des particules augmentent, malgré leur faible compacité à cru observée lors de l'étude cinétique de densification [83]. Les courbes de densification isotherme ont montré que les nanopoudres frittées en présence de 6% de Y_2O_3 et 3% de Al_2O_3 (massique) conduisaient à des matériaux denses après 1h30 de palier à 1550°C sous 35 MPa. De la même manière, des isothermes réalisées à 1600°C ont permis d'observer une densification complète des nanocomposites après seulement une heure de palier. Ce sont ces conditions de température et de durée (1h-1600°C) qui ont été utilisées de préférence pour le cycle d'élaboration des matériaux afin de minimiser le grossissement des grains. Puis, un palier de cinq minutes à 1700°C est réalisé en fin de frittage dans le but d'homogénéiser la microstructure par activation du processus de diffusion. Ce palier est de courte durée pour éviter une croissance des grains.

Le refroidissement du four s'effectue sous balayage d'azote à température contrôlée à la vitesse de 40°C/min de 1700 à 1100°C. L'application de la charge de 35 MPa est supprimée à la fin du dernier palier de température, puis la charge est relaxée quinze minutes plus tard pour une température inférieure à 1100°C, afin d'éviter une éventuelle dédensification.

2.3.2. Caractérisation des matériaux frittés

Le tableau 4 rassemble la densité des matériaux frittés ainsi que leur composition chimique déterminée par analyse élémentaire.

Pour simplifier la notation, des différents matériaux frittés ont été référencés selon le mode de séchage des poudres : les matériaux issus du séchage dans l'étuve sous air → O-SiCN et ceux issus du séchage sous vide → V-SiCN.

Matériaux	Densité	Taux de densification (%)	Composition chimique (% massique)					
			Si	N	C	O	Y	Al
V-SiCN	3,19	99	51,4	31,6	3,5	6,6	5,2	1,6
O-SiCN	3,15	98	52,2	29,4	4,0	7,5	5,2	1,6

Tableau 4 : densité et composition chimique des matériaux frittés V-SiCN et O-SiCN.

Le taux de densification est calculé par rapport à la densité théorique des matériaux

$$\tau = \frac{d_{mesuré}}{d_{théorique}} \times 100.$$

Habituellement, la densité théorique est calculée à partir des valeurs théoriques des différents constituants suivant la loi des mélange ($\text{Si}_3\text{N}_4 + 6\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$), avec une densité de 3,2 pour le Si_3N_4 et le SiC, 5,01 pour Y_2O_3 et 3,96 pour Al_2O_3 . Cette valeur théorique est approximative, car elle ne tient pas compte de la formation de la phase vitreuse intergranulaire. La mesure de la densité des matériaux a été obtenue par pycnomètre à hélium sur les produits finement broyés.

Le frittage des nanopoudres, issues du nouveau procédé de synthèse, conduit à des matériaux denses comme en témoignent les valeurs des taux de densification (>98%).

Les clichés de diffraction des rayons X des matériaux frittés, présentés sur la figure 11-I, montrent que, suivant le mode de séchage, les phases résultantes sont différentes. En effet, les phases issues d'un séchage sous vide (V-SiCN) sont majoritairement constituées de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$, dans des proportions équivalentes 50/50. Toutefois, l'épaulement de la raie à $2\theta = 35.9^\circ$ (figure 11-II) indique la présence d'une phase carbure de silicium.

Le matériau obtenu à partir des poudres séchées dans l'étuve (O-SiCN), est composé essentiellement de nitrure de silicium en phase β , et de la phase oxynitrure de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$). L'épaulement de la raie à $2\theta = 35.9^\circ$ (figure 11-II) étant faible, la quantité de SiC dans le matériau doit être également très faible.

Les résultats montrent que le liquide de mise en suspension des poudres et le mode de séchage influent sur la composition et la microstructure des composites. Les matériaux issues de la poudre séchée dans l'étuve en présence d'air humide pendant douze heures, entraînent la formation de la phase oxynitrure de silicium. La fixation d'oxygène induit une grande quantité de phase vitreuse, ce qui favorise la dissolution de la phase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ et sa re-précipitation sous forme $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ [90]. Ce résultat est en accord avec les études précédentes sur le frittage de nitrure de silicium [83, 91]. Dans le cas du matériau V-SiCN, le fait d'utiliser un évaporateur

rotatif sous un vide primaire, limite à la fois la présence de l'oxygène, la durée et la température de séchage et en conséquence, la contamination des poudres par l'oxygène, la dérive de la composition chimique est faible.

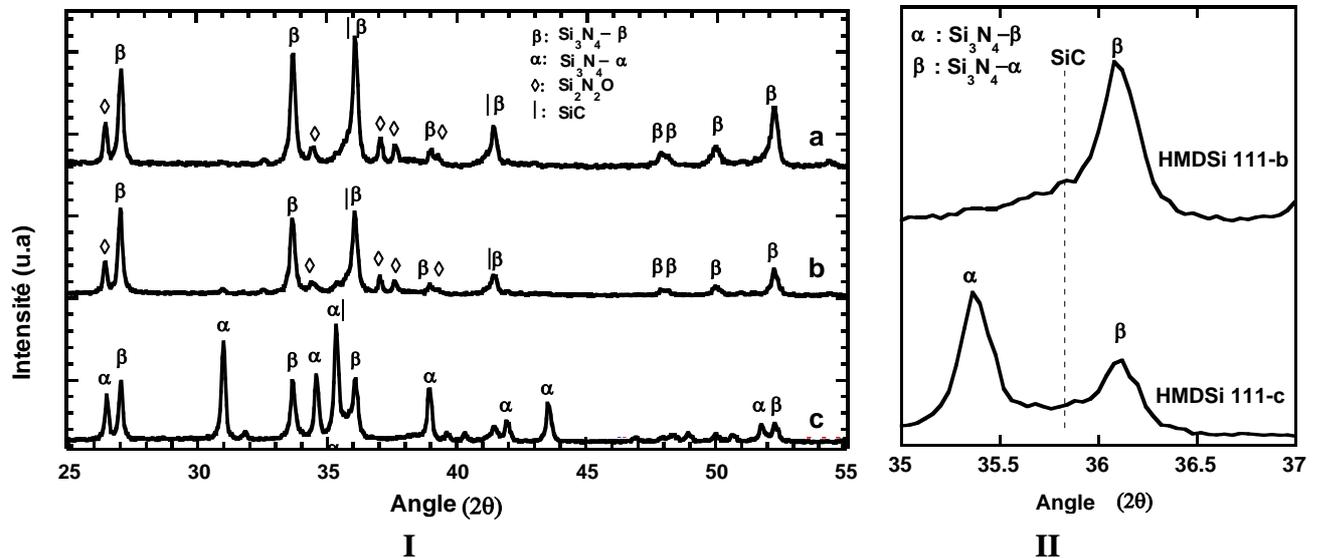


Figure 11 : diffractogrammes par Rayons X des différents matériaux frittés, (a,b) HMDSi 112 et HMDSi 111 séchées dans l'étuve sous air (**O-SiCN**) ; (c) HMDSi 111 séché sous vide (**V-SiCN**).

2.3.3. Microstructure

La figure 12, représente les micrographies obtenues à l'aide d'un microscope électronique en transmission (de type JEOL 2010) sur des lames minces des deux matériaux frittés ainsi que le matériau HMDS issu d'une poudre synthétisée par voie liquide et le matériau SiCN issu d'une poudre synthétisée par voie purement gaz. La microstructure du matériau V-SiCN (figure 12-a) se compose de grains Si_3N_4 - α équiaxes (taille de grain de 200 nm en moyenne) et de grains Si_3N_4 - β aciculaires, incorporés dans une phase vitreuse, formant un film intergranulaire continu aux joints des grains (figure 12-a). Le matériau O-SiCN (figure 12-b) a une microstructure plus fine avec des grains Si_3N_4 - β équiaxes (taille des grains ~ 60 nm en moyenne) et des grains plus allongés de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ avec une forme irrégulière. Pour les deux matériaux, les précipités de SiC, sont d'une part, incorporés à l'intérieur des grains de nitrure de silicium avec des tailles moyennes de 20 nm, et d'autre part, dans les positions intergranulaires avec des grains de taille plus grande de l'ordre de 100 nm de diamètre.

Le matériau HMDS (figure 12-c) est formé d'une microstructure bimodale avec de petits grains équiaxe de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ avec des grands grains de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Ces deux types de grains sont incorporés dans une phase vitreuse intergranulaire. On remarque, aussi la présence de nanoparticules de SiC en position intragranulaire. Le développement de la structure bimodale des matériaux O-SiCN et HMDS riches en oxygène, peut s'expliquer de la manière suivante : la phase liquide, riche en oxygène, induit la reprécipitation de germes de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. La diffusion rapide de l'azote et de l'oxygène au sein de la phase liquide accélère la croissance aciculaire des grains de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Ce phénomène engendre alors une chute de la teneur locale en azote et en oxygène autour des grains de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, ce qui limite la nucléation de ces germes, mais induit la précipitation de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$. Ainsi, des grains $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ relativement plus petits et de morphologie équiaxe se trouvent emprisonnés par des grains aciculaires de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ de taille supérieure.

Le composite SiCN (figure 12-d) présente une microstructure homogène à grains $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ très fin de forme équiaxe. Les grains de SiC se présente sous forme de petits nodules dont la taille n'excède pas 30 nm, ces derniers se répartissent d'une manière homogène à la fois aux joints des grains et à l'intérieur des grains de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$.

2.4. Résumé

Les poudres synthétisées via la combinaison des deux précurseurs (SiH_4 et HMDS) ont une bonne aptitude à la densification. Les matériaux obtenus par frittage sous charge sont totalement denses. Les microstructures et les compositions chimiques des matériaux frittés sont influencées par le mode de séchage des barbotines. L'utilisation d'un évaporateur rotatif sous vide primaire, implique un temps de séjour des poudres au contact du liquide plus court, comparé à l'autre méthode standard (séchage dans l'étuve sous air). La fixation d'oxygène dépend essentiellement de la nature des groupements de surface, qui eux-mêmes sont fonction des conditions de synthèse des nanopoudres.

Pan et al.[92] ont également montré qu'une poudre nanométrique amorphe de Si_3N_4 (synthétisée par pyrolyse laser de SiH_4 et NH_3), contenant 6% (massique) d'oxygène après exposition à l'air, engendre l'apparition de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ à l'issue de sa

densification par procédé HIP sans introduction d'ajout supplémentaire. En accord avec cette observation, le confinement de la poudre au sein du moule de frittage et l'application de la charge empêchent en partie le dégagement de SiO constaté lors de l'étude de la stabilité thermique.

Ainsi, la précipitation de l'oxynitride de silicium $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ lors du frittage résulte de la teneur en oxygène initialement élevée au sein des nanopoudres, et de son augmentation liée au protocole de mélange/dispersion réalisé dans l'éthanol.

Aussi, il apparaît que la source de silicium (précurseurs liquide ou gaz) influe sur le développement de la microstructure. Les matériaux issus des précurseurs gazeux présentent une microstructure fine et homogène du composite caractérisée par des grains équiaxes $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$. Les composites obtenus à partir du frittage des poudres issus de précurseurs liquide présentent une microstructure bimodale constituée de poches de grains $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ fins de morphologie équiaxe, entourées de grains $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ de forme allongée.

Au vu de ces matériaux élaborés, il est intéressant de corrélérer leurs microstructures et leurs propriétés mécaniques à haute température, par une étude de fluage, puis comparer ces résultats aux différents types de matériaux élaborés au sein du laboratoire.

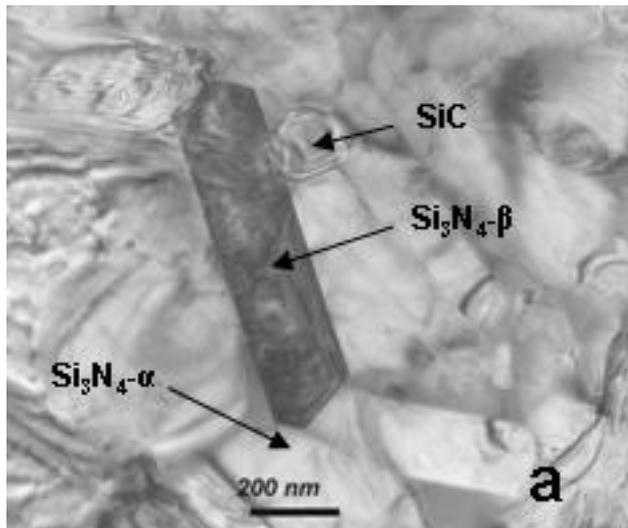
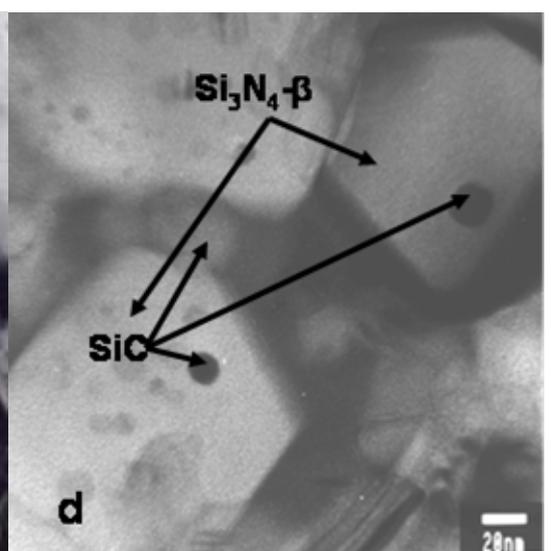
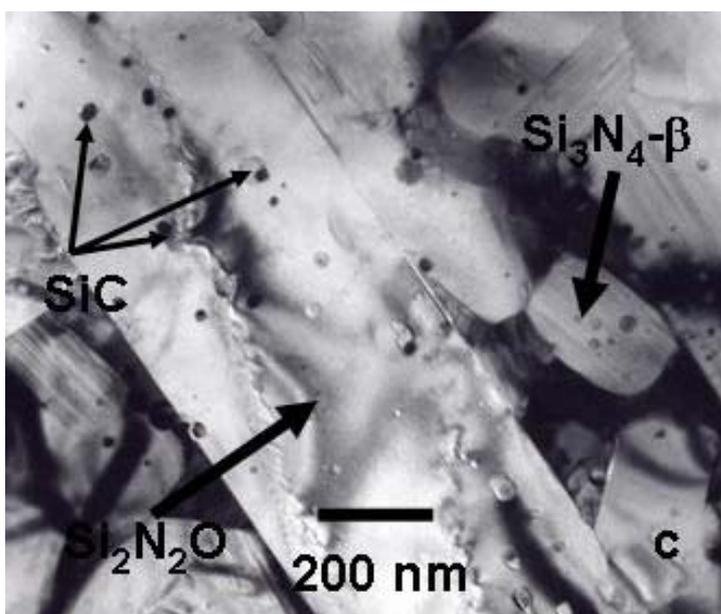
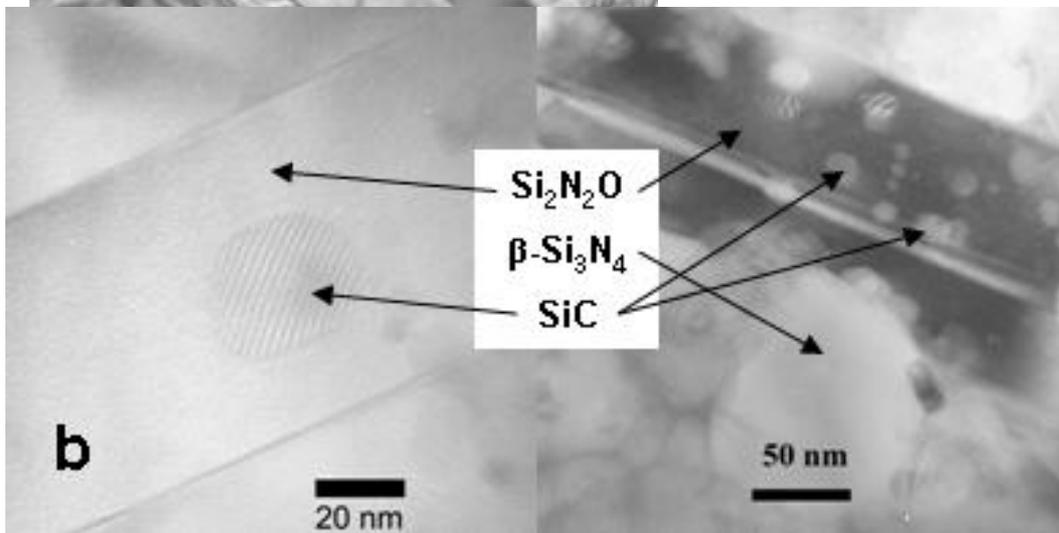


Figure 12 : micrographie en TEM des frittés. (a) V-SiCN ; (b) O-SiCN; (c) HMDS; (d) SiCN.



CHAPITRE III

DEFORMATION A CHAUD DES NANOCOMPOSITE

3.1. PHENOMENOLOGIE DU FLUAGE

3.2. DEFORMATION A CHAUD DES CERAMIQUES A BASE DE NITRURE DE SILICIUM

3.2.1. Résultats des essais de fluage des composites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ DE TYPE NANO/NANO

3.2.2. Résultats du fluage des composites V-SiCN et O-SiCN

3.2.3. Exposant de contrainte

3.3. INFLUENCE D'UN TRAITEMENT POST-FRITTAGE

3.3.1. Résultats expérimentaux

3.4. DISCUSSION

3.5. CONCLUSION

D'un point de vue technologique, l'étude du comportement peut être motivée par la recherche d'informations concernant :

- soit la tenue en service du composant et/ou
- soit les conditions d'obtention de pièces par formage à chaud.

Dans ce dernier cas, l'accent est mis sur la ductilité du matériau. On cherche à définir le couple température minimale/vitesse de déformation maximale permettant d'obtenir une déformation importante sans endommagement en un temps raisonnable. Ce phénomène de déformation est appelé fluage.

3.1. Phénoménologie du fluage

L'aptitude à la déformation à chaud d'un matériau est généralement évaluée à l'aide d'un essai de fluage. Ce type d'essai consiste à appliquer une charge constante sur une éprouvette et à mesurer sa déformation au cours du temps.

Le fluage d'un matériau est représenté classiquement par des courbes de déformation en fonction du temps ($\varepsilon=f(t)$) dont l'allure typique est indiquée sur la figure 13. On distingue généralement trois domaines appelés stades primaire, secondaire et tertiaire. L'importance relative de ces trois régimes cinétiques de déformation dépend à la fois de la contrainte, de la température et du matériau étudié.

Lange et al. [93] ont proposé de décomposer le fluage des matériaux frittés à base de Si_3N_4 suivant trois mécanismes de déformation qui peuvent être concomitants: viscoélastique, diffusionnel, cavitationnel. La courbe de déformation totale résulte de la somme de la contribution de ces trois composantes, qui définit les trois stades du fluage (figure 14).

4. Le *stade primaire* du fluage est dominé par la réponse viscoélastique de la phase vitreuse. Cette étape transitoire, de courte durée en général, correspond à la redistribution de la phase intergranulaire qui, lors d'une sollicitation en compression, entraîne une diminution de l'épaisseur des films et une augmentation progressive du nombre de contacts entre les grains. La consolidation du matériau qui en résulte se traduit par une diminution rapide de la vitesse de déformation au cours du temps.

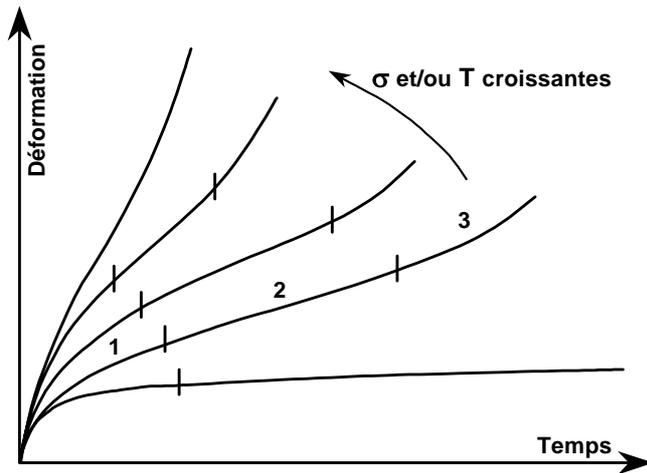


Figure 13 : courbe de fluage schématisées présentant l'influence de la température (T) et de la contrainte (σ).

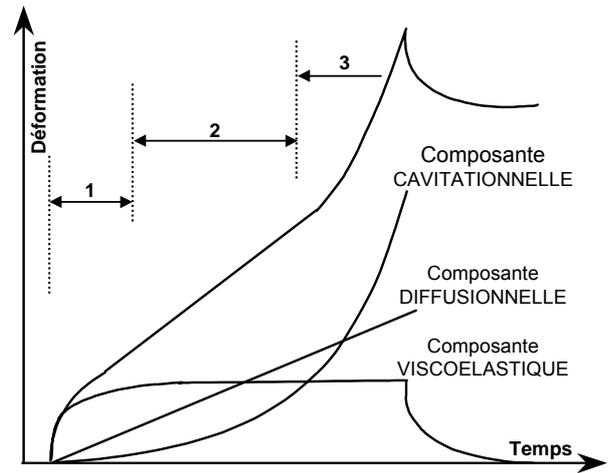


Figure 14 : comportement des trois mécanismes de déformation intervenant lors du fluage de Si_3N_4 [93].

5. Durant le *stade secondaire*, la vitesse de déformation est constante. L'augmentation de la contrainte aux points de contacts conduit à la dissolution des grains puis à la migration des espèces au sein de la phase vitreuse et à la reprécipitation dans des zones moins contraintes. Ce processus de dissolution-diffusion-reprécipitation permet de relaxer les contraintes locales. Le stade stationnaire est atteint lorsque ce mécanisme diffusionnel compense totalement le phénomène de consolidation du matériau induit par la sollicitation. Les modèles théoriques de fluage diffusionnel supposent un écoulement uniforme où chacun des grains subit une déformation semblable à celle de l'échantillon et ne change pas de voisin au cours du mécanisme de déformation. La durée de vie du matériau dépend essentiellement de l'étendue de ce domaine. Les modèles physiques développés pour analyser cette étape conduisent à des lois de type Norton-Arrhénius telle que l'équation de Dorn Boltzmann [94] :

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 4}$$

- A : constante qui dépend de la microstructure du matériaux
- σ : contrainte appliquée
- n : exposant de contrainte
- ΔG_a : enthalpie d'activation

- T : température

L'exposant de contrainte caractérise, pour une température donnée, la relation entre la vitesse de déformation et la contrainte appliquée. Il est déterminé à partir de l'expression :

$$n = \left[\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln \sigma} \right]_{T, \text{microstructure}} \quad \text{Équation 5}$$

L'enthalpie libre d'activation qui caractérise la dépendance de la vitesse de déformation avec la température est calculée à partir de l'expression suivante, en supposant que (ΔG_a) évolue peu avec la température :

$$\Delta G_a = -R \left[\frac{\partial \ln(\dot{\varepsilon})}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\sigma, \text{microstructure}} \quad \text{Équation 6}$$

En pratique, l'énergie apparente d'activation (E_a) est déterminée à partir du tracé de

$$\ln(\dot{\varepsilon}) = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

La détermination de n et E_a supposent une stabilité microstructurale du matériau ($A = \text{constante}$) au cours des différents essais.

6. Le *stade tertiaire* survient pour des températures et des contraintes élevées lorsque le matériau, endommagé par une sollicitation prolongée et par une déformation importante, évolue rapidement vers la rupture. L'augmentation de la vitesse de déformation caractérise cette étape ultime.

Les mécanismes microstructuraux qui régissent la déformation des matériaux sont l'écoulement visqueux, le mouvement des dislocations et les phénomènes de diffusion. Contrairement aux métaux, la rigidité des liaisons atomiques au sein des céramiques limite considérablement la mobilité des dislocations. C'est pourquoi, la déformation accommodée par des mécanismes diffusionnels s'avère prépondérante dans ces matériaux iono-covalents, et se produit à des températures bien supérieures à celles observées pour les métaux. Les mécanismes de déformation

étant étroitement liés aux caractéristiques microstructurales, Il convient de distinguer les matériaux monophasés et polyphasés avec phase intergranulaire dont le nitrure de silicium fritté fait partie, car, quel que soit le type de sollicitation mécanique, la phase aux joints de grains est responsable du comportement à la déformation à chaud.

3.2. Déformation à chaud des céramiques à base de nitrure de silicium

La phase intergranulaire joue un rôle essentiel sur le comportement à la déformation de ce type de matériau car elle facilite le glissement le long des joints de grains en procurant des chemins de diffusion rapide pour les espèces chimiques. En effet, le glissement aux joints de grains s'avère le mécanisme principal qui permet d'accommoder la déformation quel que soit le type d'essai (contrainte ou vitesse de déformation imposées).

3.2.1. Résultats des essais de fluage des composites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ DE TYPE NANO/NANO

Un des objectifs de cette étude est de valider le nouveau procédé de synthèse des poudres et leur utilisation comme matières premières pour élaborer des matériaux à microstructures fines, favorables à la déformation à chaud. Ce procédé de mise en forme, utilisé depuis longtemps à l'échelle industrielle en métallurgie, permet l'élaboration de pièces de géométrie complexe. Lors de l'élaboration par déformation, certaines zones de la pièce sont sollicitées en traction et d'autres en compression. C'est pourquoi, il convient de réaliser à la fois des essais de traction et de compression pour déterminer les mécanismes régissant la déformation du matériau et ainsi optimiser les conditions de mise en forme. Cependant, les essais de traction sont délicats à mettre en œuvre pour les céramiques. Ils nécessitent des éprouvettes de taille importante, donc une quantité de poudres importante. C'est la raison pour laquelle, seuls les essais en compression, qui se prêtent mieux à une étude exploratoire du comportement des matériaux, ont été réalisés dans ce travail.

Essais de fluage en compression

a) Conditions expérimentales

Les essais de fluage en compression ont été réalisés à l'aide d'un appareil de type "machine douce" (cf. annexe 2) qui permet d'enregistrer l'évolution de la déformation du matériau en fonction du temps sous une charge imposée constante. Ce type d'essai est davantage adapté à l'étude de la tenue mécanique en service des matériaux qu'à leur mise en forme. En effet, des essais à vitesse de déformation imposée et plus particulièrement ceux réalisés en traction se rapprochent plus des conditions requises pour l'élaboration de pièces par formage à chaud. Néanmoins, le fluage en compression a été privilégié dans un premier temps car ce type d'essai nécessite uniquement des échantillons de faible taille et par conséquent une faible quantité de nanopoudre.

Au départ L'échantillon de dimension $7 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ est mesuré puis positionné entre deux pastilles de carbure de silicium, préalablement induites de nitrure de bore pour éviter tout collage. L'ensemble est mis dans le four dont le cycle est :

- Une montée en température de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à atteindre la température de l'essai, et sans application de la charge.
- Ensuite on laisse le système pendant une vingtaine de minutes, afin d'obtenir une homogénéité thermique du système échantillon- éléments de la machine, puis le zéro mécanique est réalisé.
- La charge est appliquée par l'intermédiaire d'un piston mobile en alumine, pendant une durée de 50 heures. La variation de taille de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un capteur.
- L'échantillon est refroidi à la vitesse de $30^\circ\text{C}/\text{min}$

Les différents essais sont conduits sous des contraintes initiales variant de 45 à 180 MPa pour des températures comprises entre 1200 et 1350°C . Il est à noter que les essais de fluage sont réalisés sous air.

b) Exploitation des données

Dans l'approximation des petites déformations, la déformation, la vitesse de déformation et la contrainte s'expriment de la manière suivante :

- déformation : $\varepsilon_i = \frac{l-l_0}{l_0}$ l_0 : longueur initiale de l'éprouvette,
 l : longueur de l'éprouvette
- vitesse de déformation : $\dot{\varepsilon}_i = \frac{\delta\varepsilon}{\delta t} = \frac{\delta l}{l_0 \cdot \delta t}$ δt : durée pendant laquelle le matériau s'est déformé de δl ,
- contrainte : $\sigma_i = \frac{F}{S_0}$ S_0 : section initiale de l'éprouvette,
 F : force appliquée en Newtons.

Ces trois grandeurs sont le plus souvent nommées grandeurs de l'ingénieur ($\varepsilon_i, \dot{\varepsilon}_i, \sigma_i$).

Dès que la déformation devient notable, il est nécessaire, pour l'exploitation des courbes de fluage ou de contrainte-déformation*, de convertir les grandeurs de l'ingénieur en grandeurs vraies. En l'absence de frottements aux appuis et lorsque la déformation s'effectue à volume constant, les grandeurs vraies se définissent comme suit :

- déformation vraie : $\varepsilon_v = \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon_v = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} \Rightarrow \varepsilon_v = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right)$ soit $\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon_i)$
- vitesse de déformation vraie : $\dot{\varepsilon}_v = \frac{\dot{\varepsilon}_i}{1 + \varepsilon_i}$
- contrainte vraie : $\sigma_v = \frac{F}{S} = \frac{F \cdot l}{S_0 \cdot l_0}$ soit $\sigma_v = \sigma_i(1 + \varepsilon_i)$ (déformation à volume constant : $S_0 l_0 = S l \Rightarrow S = \frac{S_0 l_0}{l}$)

Les grandeurs relatives aux essais de compression sont par convention négatives, cependant leurs valeurs absolues seront reportées sur les courbes.

3.2.2. Résultats du fluage des composites V-SiCN et O-SiCN

Pour comparer les résultats de fluage des nouveaux matériaux aux précédents travaux [95, 96], nous avons fait des tests sous différentes contraintes de 45 MPa à 180 MPa, la température étant fixée à 1350°C.

Les figures 15 et 16 présentent les courbes de déformation vraie des matériaux O-SiCN et V-SiCN en fonction du temps, à 1350°C, pour des contraintes de 45, 90, 135 et 180MPa. Les courbes montrent qu'une augmentation de la contrainte appliquée entraîne une déformation supérieure des matériaux. Par ailleurs, la déformation du composite nano/nano O-SiCN sous une contrainte de 180MPa est bien supérieure à celle du nanocomposite V-SiCN traité dans les mêmes conditions. En effet, après 50 heures, la déformation de O-SiCN est presque 3 fois plus élevée que celle du matériau V-SiCN.

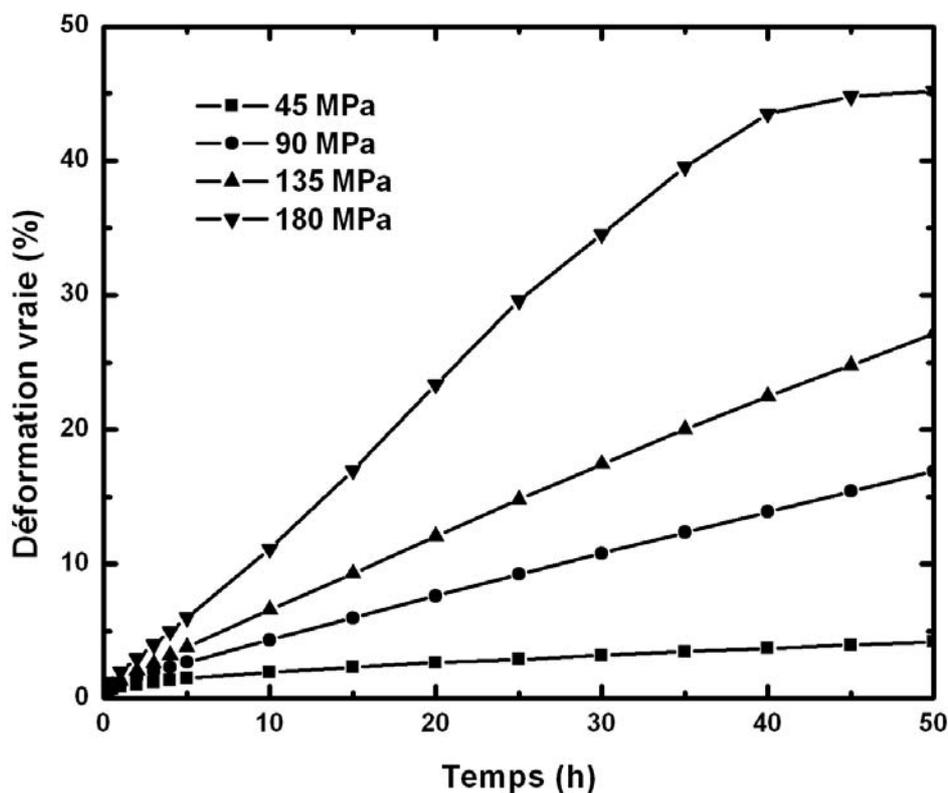


Figure 14 : Déformation du matériau O-SiCN à 1350°C sous air.

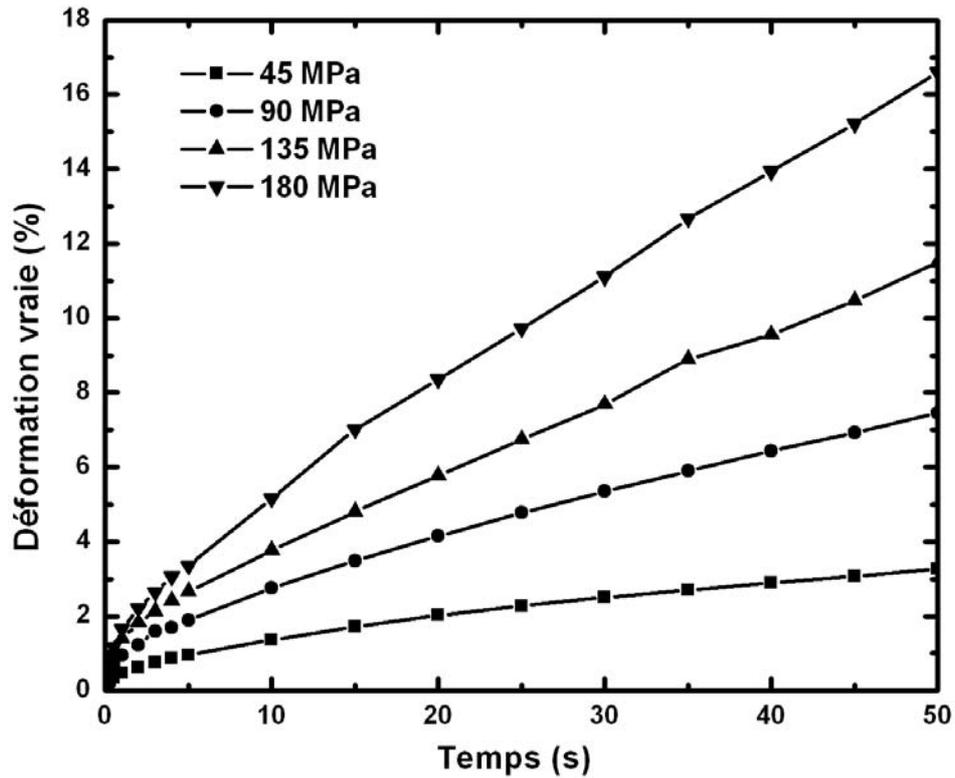


Figure 15 : fluage du matériau V-SiCN à 1350°C sous air.

Il convient de noter, que la géométrie de l'échantillon reste conservée pendant l'essai de fluage (voir figure 16), et que la surface n'a pratiquement pas été altérée, ce qui témoigne de la bonne tenue à l'oxydation des composites. Un tel comportement a déjà été observé dans le cas des composite micro/nano et nano/nano comparativement au monolithe pour lequel l'épaisseur de la couche d'oxyde atteint 100 μm dans les mêmes conditions [97].

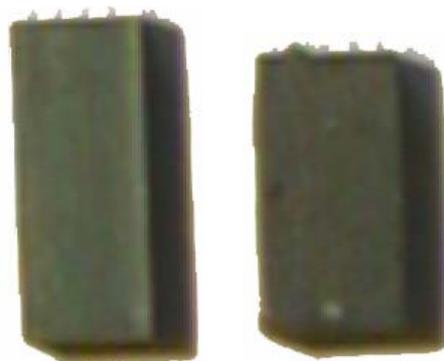


Figure 16 : déformation du nanocomposite O-SiCN après 50 h de fluage (1350°C/90 MPa).

Les vitesses de fluage à charge constante, calculées à partir des courbes isothermes, sont représentées sur la figure 17. Après une chute rapide pendant les cinq premières heures, la vitesse de fluage diminue lentement.

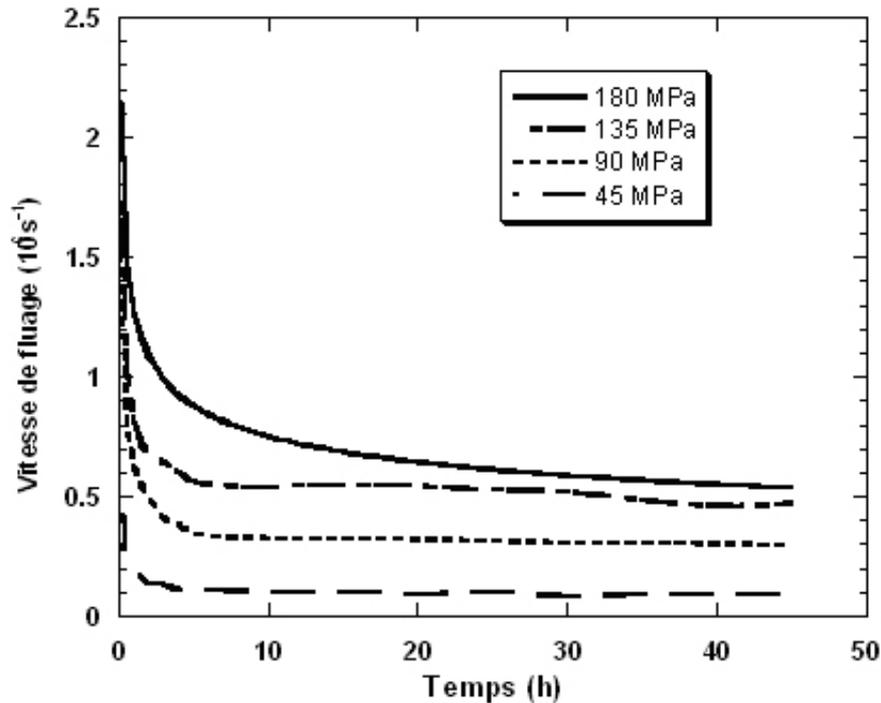


Figure 17 : évolution de la vitesse de fluage du matériau O-SiCN.

3.2.3. Exposant de contrainte

L'exposant de contrainte (n) est calculé suivant l'expression 5, à partir des vitesses de fluage déterminées à 1350°C (figure 17) après 30 heures d'essai, c'est à dire durant le stade stationnaire.

Comme le montre les figures 18, l'exposant de contrainte est environ égal à 2,7 pour les matériaux *O-SiCN*, alors que dans le cas des matériaux *V-SiCN*, il est égal à 1,5. Cette dernière valeur est plus proche de celle des matériaux monolithes ($n=1,05$) [98], et composites de type nano/nano ($n=1,03$) [95]. Cette valeur est caractéristique d'un fluage diffusionnel de type newtonien [99]. Dans le cas du matériau *O-SiCN*, bien que l'exposant de contrainte se trouve dans le domaine de celui des céramiques ($n \leq 3$ [100]), il est plus élevé que pour tous les matériaux précédents (micro/nano [7] et nano/nano [83]). Cependant, un calcul de l'exposant de contrainte pour des contraintes supérieures à 135 MPa, indique que sa valeur de 0,9, est proche des autres matériaux. Ceci pourrait être expliqué, par une évolution du rôle des

nanoprécipités de SiC sous forte contrainte. Cette interprétation reste à confirmer sur des nuances de matériaux avec des rapports C/N variables.

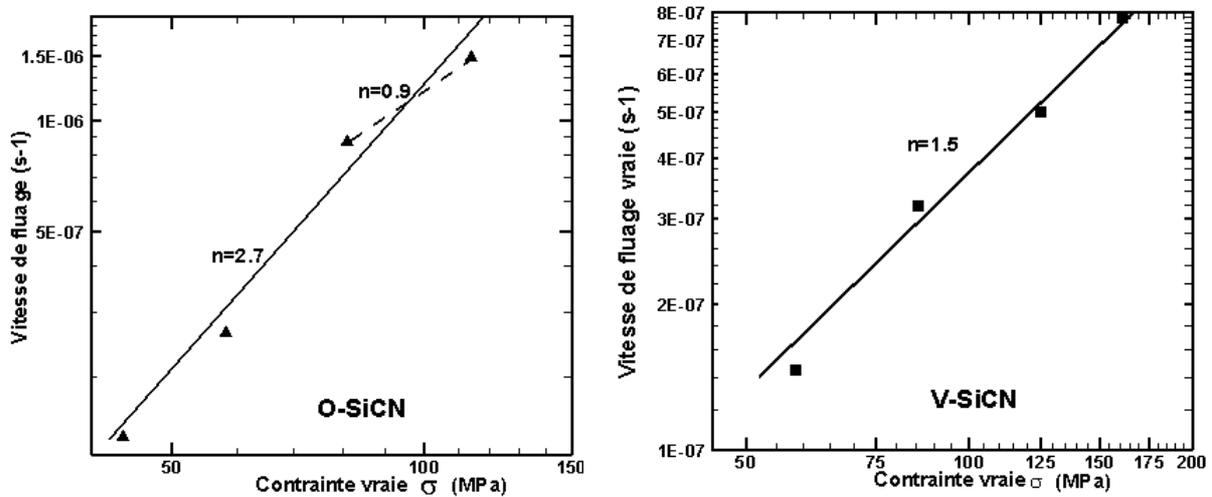


Figure 18 : exposant de contrainte.

3.3. Influence d'un traitement post-frittage

La microstructure des matériaux à base de Si_3N_4 s'avère relativement modulable et peut donc être ajustée en fonction de l'application visée. La forte ductilité du composite nano/nano, inhérente à la très faible taille des grains, est favorable à la réalisation de pièces par formage à chaud. Cependant, conformément à leur vocation, ces matériaux thermomécaniques doivent pouvoir être sollicités sous une forte charge à haute température ($T > 1200^\circ\text{C}$). C'est pourquoi, afin de renforcer la tenue mécanique à haute température et d'augmenter la résistance à la fissuration des matériaux, des traitements thermiques post-frittage ont été réalisés. En effet, ces derniers engendrent, suivant les conditions de recuit, un grossissement des grains de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ et/ou la cristallisation de la phase intergranulaire.

3.3.1. Résultats expérimentaux

Nous avons donc réalisé les essais sur l'échantillon O-SiCN. Le traitement thermique a été effectué à 1750°C pendant 5 heures.

Il est important de noter qu'après l'étape de recuit, les échantillons ne sont pas endommagés, contrairement aux matériaux à base de poudres issues de précurseur liquide (matériaux noté HMDS) dont la rupture intervient après 50 heures [101].

La figure 19, compare les essais de fluage en compression réalisés à 1350 °C sous 90 Mpa des matériaux O-SiCN avant et après recuit.

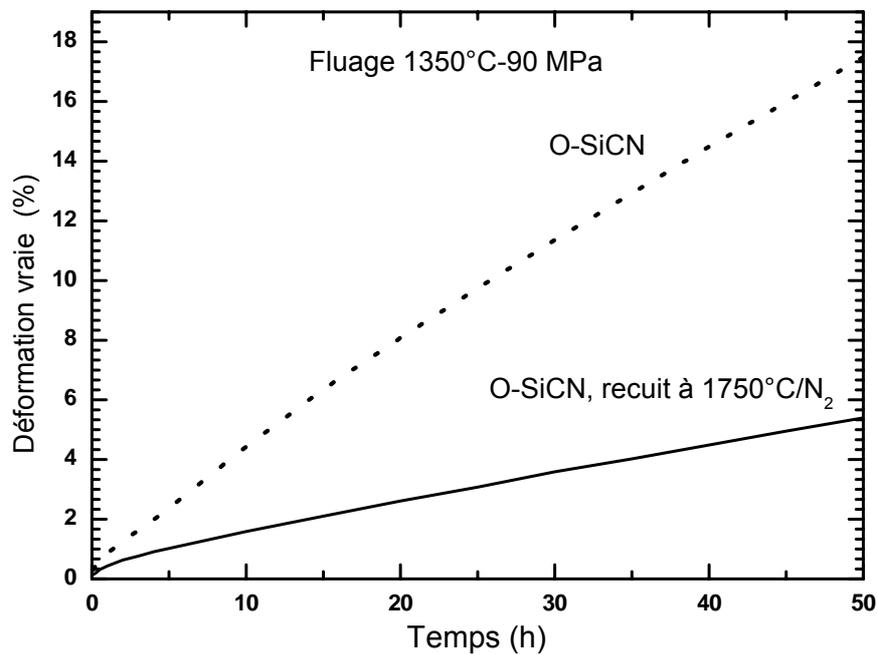


Figure 19 : fluage du nanocomposite O-SiCN avant et après traitement thermique post frittage.

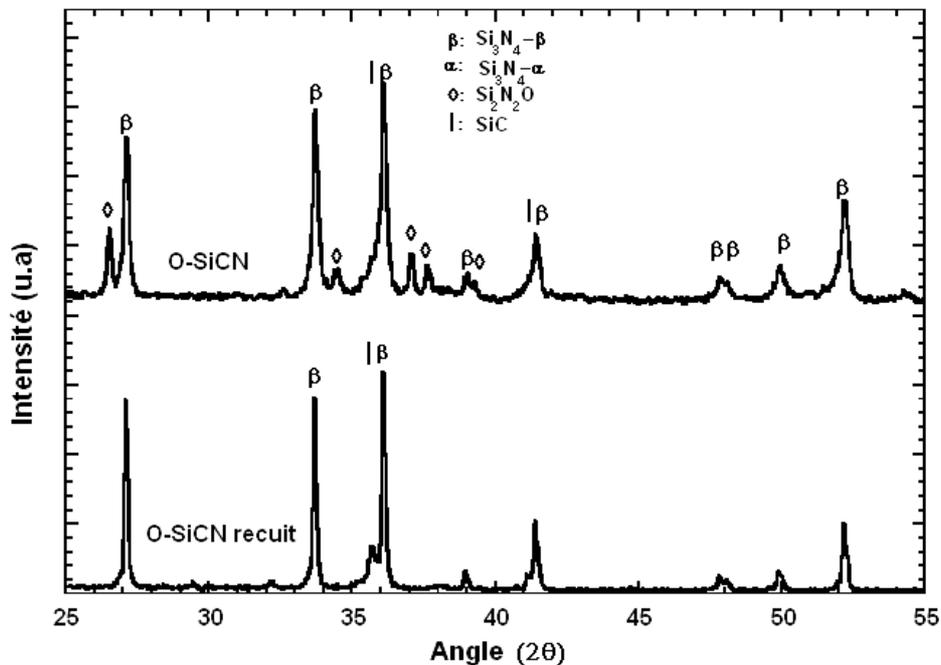


Figure 20 : Influence du traitement thermique post-frittage sur la microstructure du matériau O-SiCN.

Nous constatons, que la déformation passe de 17% pour le matériau brut de frittage, à ~ 5.5% pour le matériau après recuit à haute température. Cette valeur est proche du monolithe autorenforcé de référence recuit.

La figure 20, montre le spectre par diffraction des rayons X avant et après traitement. Nous constatons, que les phases $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ et $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ont disparu au profit de la phase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$.

De ces résultats il apparaît que, le traitement de recuit modifie la microstructure des matériaux et la cristallisation induite améliore considérablement la résistance au fluage.

3.4. Discussion

Les résultats des essais de fluage, sont comparés à ceux des matériaux à base de nitrure de silicium précédemment étudiés dans le laboratoire :

- un nitrure de silicium monolithique Si_3N_4 , élaboré à partir d'une poudre commerciale de type SNE 10, pris comme référence,
- un composite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, fabriqué à partir de nanopoudres SiCN issues de précurseurs gazeux [102]
- Un matériau noté HMDS, issu de la poudre SiCN synthétisée à partir d'un mélange HMDS [103].

Le tableau 5, résume les caractéristiques des différents matériaux : Si_3N_4 , SiCN, HMDS, O-SiCN et V-SiCN.

Matériaux	Phases cristallines [% ↘ de gauche à droite]	Taille des grains [nm]	déformation [%] pour 50h	Vitesse de déformation [10^{-8} s^{-1}]
V-SiCN	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC	200	16.7	56
O-SiCN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiC	60	27	103
Si_3N_4 Référence	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	250 - 300	11,7	42
SiCN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC	150	28	138
HMDS	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC	200	33,5	167

Tableau 5 : résumé des caractéristiques des différents matériaux : phases cristallines, tailles moyenne des grains, et de fluage.

Les essais de fluage ont été réalisés à 1350°C sous 135 MPa, à l'exception des matériaux HMDS, où la contrainte est de 45 MPa. La figure 21, représente les résultats de fluage de ces matériaux.

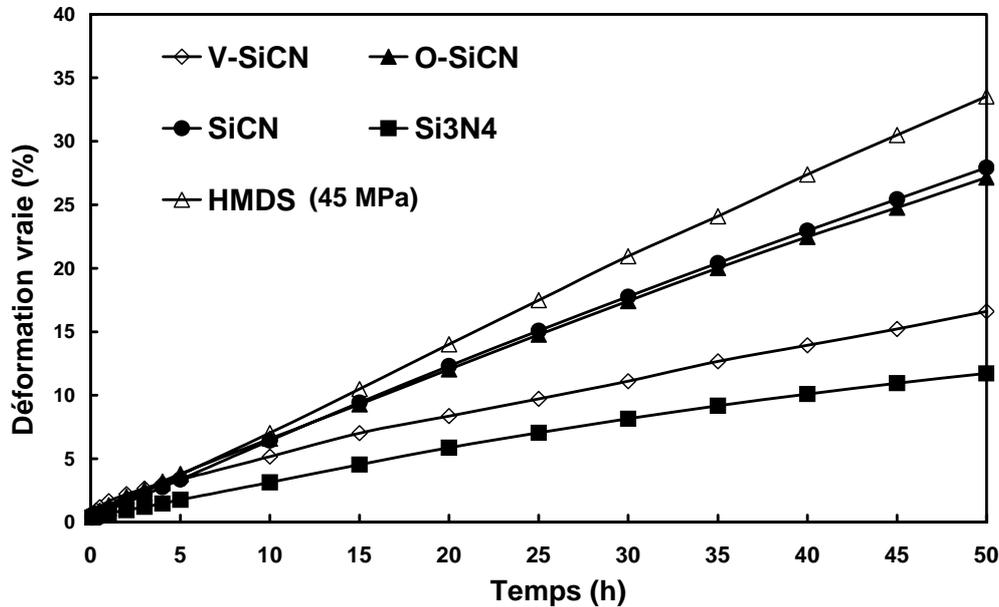


Figure 21 : Courbes de fluage à 1350°C des différents matériaux.

Dans les matériaux exempte de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, la ductilité semble être essentiellement contrôlée par la taille des grains, en accord avec l'équation de Dorn-Boltzmann (équation 4).

Pour une taille des grains équivalente, le matériau HMDS se déforme plus que V-SiCN en raison de la composition de la phase vitreuse plus riche en oxygène. Plus la quantité d'oxygène est élevée dans la phase vitreuse, plus la température de transition vitreuse est faible, ce qui facilite la migration des espèces et donc le fluage. Hormis la composition de la phase vitreuse, l'autre paramètre important est vraisemblablement lié à la quantité de la phase liquide. En effet, pour une teneur équivalente en ajouts de frittage, la quantité de la phase liquide indispensable au mouillage des poudres et leur glissement, serait insuffisante dans le matériau O-SiCN de faible taille des grains (60 nm) par comparaison au matériau HMDS (200 nm). Ceci expliquerait la forte ductilité de HMDS comparée à celle de O-SiCN.

Il est à noter que la nouvelle nuance de composites O-SiCN et V-SiCN se déforme même à 180 MPa alors que le composite SiCN issu de la voie purement gazeuse conduit à la rupture du matériau sous une même charge. Ce résultat

s'expliquerait par la présence de défauts de taille importante à l'issu du frittage des poudres exe-gaz.

3.5. Conclusion :

Les deux matériaux élaborés à partir des poudres issues de la combinaison de SiH_4 et HMDS présentent tous les deux un bon comportement ductile à haute température. Ce comportement est essentiellement dû à la faible taille des grains et à la répartition homogène de la seconde phase SiC dans la matrice Si_3N_4 . Cette bonne répartition des phases est liée à la nature même des poudres de type carbonitrure de silicium, où le silicium, le carbone et l'azote sont intimement mélangés. La composition et la quantité de la phase vitreuse jouent un rôle majeur, tant au niveau de la déformation à chaud des matériaux qu'à leur résistance au fluage. Des traitements thermiques post-frittage ont montré qu'il était possible de renforcer la tenue mécanique du nanocomposite, initialement déformable, et ainsi de répondre à la vocation initiale de cette céramique thermostructurale.

2^{ème} PARTIE

**ETUDE D'UN REACTEUR DE SYNTHÈSE DE
NANOPOUDRES PAR PYROLYSE LASER**

CHAPITRE IV

POSITION DU PROBLEME

4.1. INTRODUCTION

4.2. LA SYNTHÈSE DES POUDRES PAR PYROLYSE LASER

4.2.1. Principe

4.2.2. Dispositif expérimental 61

4.3. GENERALITES SUR LA FORMATION DES POUDRES

4.3.1. Formations des poudres

4.3.2. Autres modèles

4.3.3. Poudres composites

4.3.4. Forme des poudres

4.4. CONCLUSION

4.1. Introduction

Durant les vingt dernières années, un important travail a été effectué pour élaborer des matériaux nanostructurés. C'est pourquoi, il y a eu un important développement des techniques de synthèse de poudres utilisant les différents états de la matière (gaz, solide, liquide). Ces recherches ont mis en avant des techniques axées sur les réactions en phase gazeuse. Parmi ces multiples procédés de synthèse de poudres par voie gaz, la pyrolyse laser s'avère un bon candidat pour l'obtention de poudres de taille nanométrique de haute pureté [104]. Le contrôle du procédé de synthèse nécessite une compréhension de plusieurs phénomènes physico-chimiques impliquant plusieurs disciplines : mécanique des fluides, thermodynamique, chimie, sciences pour l'ingénieur. De ce fait, un modèle qui tentera de décrire la formation de ces poudres, ferait intervenir différentes échelles (allant du microscopique au macroscopique).

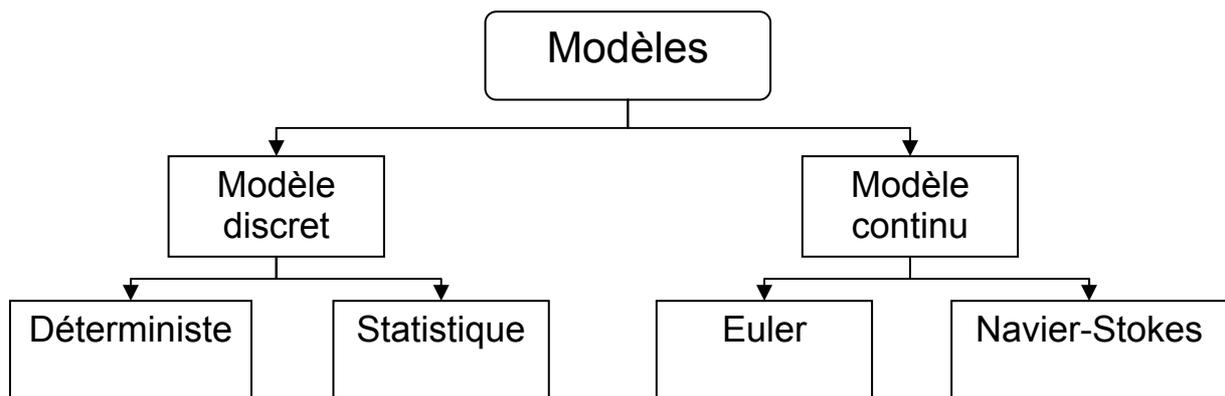


Figure 22 : schéma des approches moléculaire et continue.

La figure 22 présente une hiérarchie de modèles. Le modèle discret consiste à étudier le milieu par des méthodes statistiques telle que la théorie cinétique des gaz (équation de Boltzmann) ou des méthodes dites de simulation directe telle que la méthode Monte Carlo. Le modèle continu ignore la présence de molécules et considère le gaz comme un milieu continu quand c'est possible, l'approche continue est plus utilisée que l'approche moléculaire du fait de sa souplesse, des développements mathématiques disponibles qui lui sont dédiés, et des moyens de calculs qui restent limités malgré leurs développements récents. Pour distinguer entre ces deux types de modèles, on utilise le concept du degré relatif de raréfaction d'un milieu [105], où la classification se fait à travers le nombre de Knudsen défini

par : $Kn = \frac{l}{L}$, où L est une échelle de longueur macroscopique de l'écoulement et l le libre parcours moyen des molécules dans les conditions du mouvement ($l = \sqrt{2}m/2\pi\rho d^2$, m étant la masse, ρ la densité, et d le diamètre effectif des molécules). En fonction de ce nombre, on peut distinguer quatre régimes d'écoulements (figure 23):

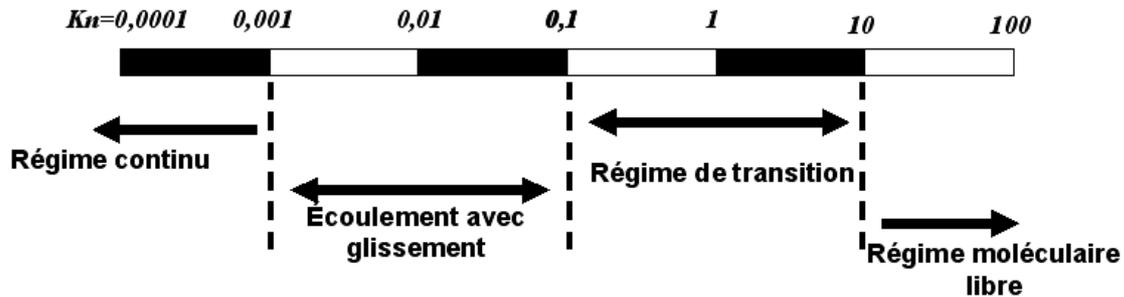


Figure 23 : différents régimes d'écoulements en fonction du nombre de Knudsen.

Pour l'écriture d'un modèle, on peut donc envisager deux types d'approche : une de type mécanique des milieux continus et une deuxième qui consiste à faire un changement d'échelle, ce qui sort le problème de l'hypothèse milieu continu. La résolution est dans ce second cas basée sur l'équation d'évolution des particules [106, 107] pour prédire leur taille et leurs distributions. Cette méthode est une approche locale, mais bien que précise, elle ne tient pas compte de la dynamique des gaz, des gradients thermiques et de la complexité de la géométrie, l'idéal étant de coupler les deux approches à travers une méthode hybride multi-échelle. Dans ce travail on se limitera à la première approche dans la mesure où le problème est assez nouveau pour une démarche de modélisation, à savoir les paramètres sont fixés à ($L \sim 3\text{mm}$; $P=1\text{ atm}$; $T=300\text{K}$) correspondant à un nombre de Knudsen de l'ordre de 10^{-5} .

Ceci étant dit, la problématique initiale consiste à mettre en place un réacteur de synthèse de nanopoudres. Le succès de la réalisation d'un tel réacteur requiert comme cela a été dit, des connaissances dans différentes disciplines. En effet, l'information sur les différents processus responsable du transfert de masse et d'énergie nous fournira des informations précieuses sur la dynamique du gaz et de ce fait, sur le régime d'écoulement souhaité (laminaire ou turbulent, présence et nature de mouvements convectifs ...etc). La figure 24 indique des éléments

nécessaires à la conception d'un réacteur chimique (un réacteur est un terme générique pour indiquer une zone de l'espace où a lieu une transformation chimique. Ceci peut englober différentes configurations: chimie industrielle, propulseur d'aéronefs/fusée, moteur chimique [108]) :

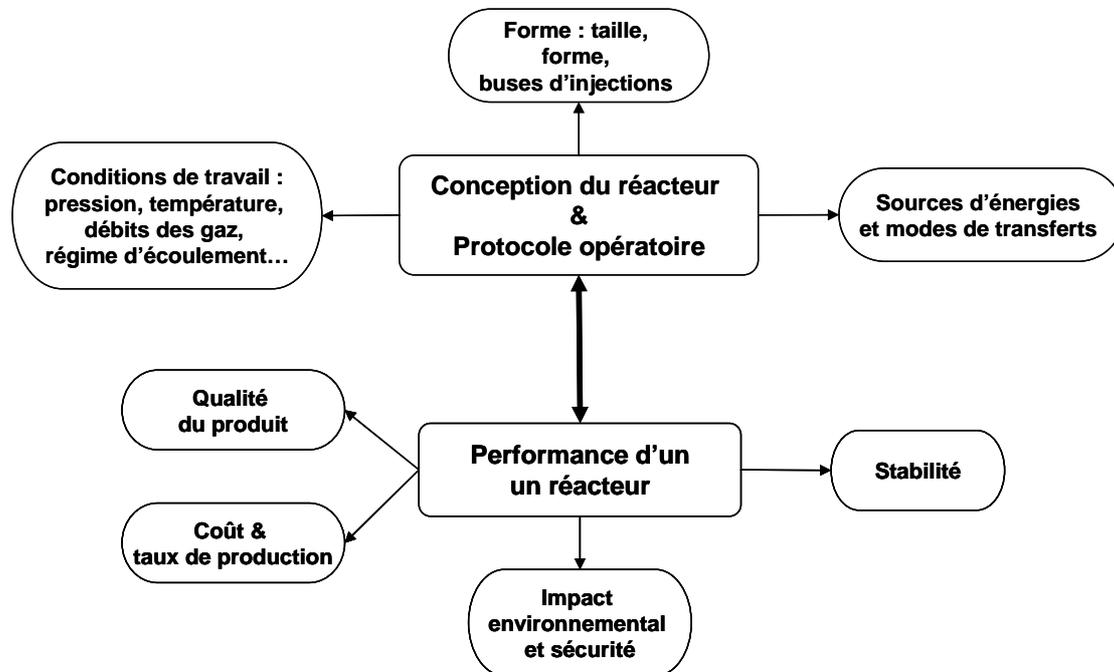


Figure 24 : conception d'un réacteur.

Pour établir la relation entre les performances d'un réacteur et sa conception, il faut développer des outils et des modèles capables de décrire globalement ce qui se passe à l'intérieur du réacteur. Ceci peut concerner des approches telles que des plans d'expériences ou des logiciels informatiques, capables de traduire les relations qui peuvent exister entre les paramètres de synthèse (débits, pression, ...etc) et les caractéristique des poudres. Différentes questions se posent avant de mettre en place ce type d'approche, à savoir :

- Quelle réaction chimique se développe dans le réacteur?
- A quelle vitesse s'opèrent les transformations?
- Quels sont les principaux paramètres de contrôle ?
- Quels sont les accès possibles à la description des transformations?
- ... etc

Pour répondre aux premières questions, il faudra identifier les différentes étapes, depuis les réactions chimiques jusqu'aux poudres formées, leur cinétique ainsi que le type de transformation qui s'opère (exothermique, endothermique). Ceci nous donnera des indications sur les conditions opératoires (température, pression, débits), et une connaissance des propriétés des gaz et des réactions chimiques (propriétés physiques, loi d'Arrhenius, équilibre thermodynamique, etc.) ainsi que leur variation en fonction de la température et de la pression. Cette première étude est indispensable pour répondre à la seconde question, à savoir, les vitesses de transformations, les régimes de transfert (diffusif, laminaire, turbulent). Enfin, il faudra élaborer une stratégie pour aboutir à «un protocole» qui donne les poudres souhaitées.

Durant les vingt dernières années, un important travail expérimental a été effectué sur les caractérisations de la synthèse par pyrolyse laser. Les travaux de Haggerty et son équipe [109-112] (les concepteurs de ce procédé de synthèse) dans les années 1970, se sont focalisés sur la définition d'une configuration du réacteur à partir d'essais expérimentaux. Plus récemment, Musset [113] s'est focalisé sur la synthèse par voie liquide. Il est apparu une difficulté majeure concernant les moyens techniques utilisés pour caractériser l'écoulement (température, régime, stabilité). En effet, hormis la température moyenne de la zone réactive qui est définie avec plus ou moins de précision en utilisant des techniques de type pyromètre optique, on n'a pas accès aux informations à l'intérieur du réacteur sans pour autant perturber la synthèse. Si on veut développer un modèle de formation des poudres, il est indispensable de connaître ces caractéristiques (voir plus loin). Ainsi, la notion de temps de séjour des particules (le temps que met une particule pour traverser la zone chaude) est directement liée au régime de l'écoulement. D'un autre côté, les travaux d'Akmandor [114, 115] par des simulations numériques, ont donné quelques premières indications sur les modes de transferts thermiques. Ces modèles de configuration bidimensionnelle et axisymétrique autour de la zone réactive, bien que réaliste au vu des moyens de calcul de l'époque, n'intègrent pas toute la complexité de l'écoulement et de la géométrie du réacteur. En effet, il y a vingt ans, les outils et les moyens numériques n'étaient pas suffisamment développés. A notre connaissance, il n'y a pas eu d'autres travaux de simulation numérique portant sur la synthèse par pyrolyse laser.

Les dernières années ont connu un développement important d'outils de simulation numérique pour l'étude des phénomènes de transfert. L'intérêt dans le cas de la synthèse par pyrolyse laser des nanopoudres, est de mieux comprendre dans le cadre d'une démarche globale, le fonctionnement du procédé. Ceci donnera des indications, afin d'améliorer et d'optimiser la synthèse pour obtenir des poudres de bonne qualité. Ainsi, on pourra augmenter la performance du réacteur en jouant sur le «design» et le mode opératoire. La démarche consiste à faire une première étude sans tenir compte des aspects microscopiques liés aux changements de phases. Cette étude préliminaire permettra de mieux comprendre les mécanismes responsables du transfert de chaleur et de masse dans le réacteur, et de dégager les paramètres importants de la synthèse. L'étape suivante consiste à implémenter un modèle multi-phases, qui prendra en considération la présence de particules solides dans l'écoulement : ceci sera fait soit par un modèle de croissance des poudres, soit simplement par l'injection de particules solides. En réalité, ces deux étapes de construction du modèle global de synthèse de poudres sont en interaction mutuelle.

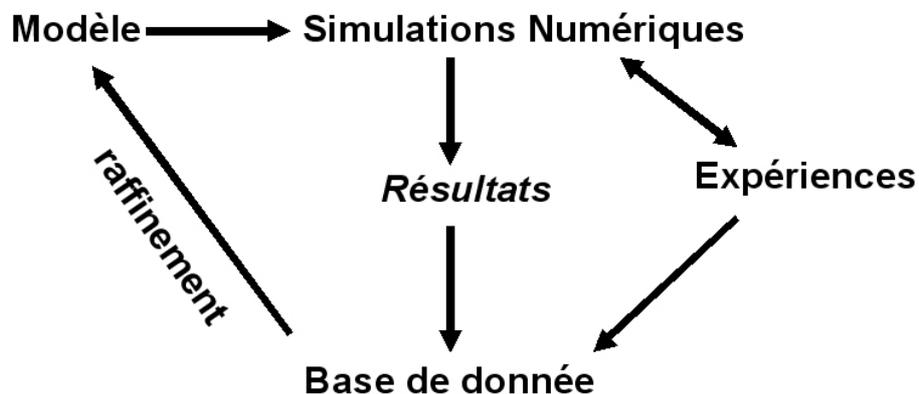


Figure 25 : les différentes étapes qui constituent le raffinement de la simulation numérique.

L'outil de simulation numérique consiste en trois étapes essentielles : la discrétisation du domaine physique, l'approximation des équations à résoudre, et enfin, la résolution au moyen de méthodes généralement itératives pour obtenir une solution approchée. L'étape de simulation concerne des études paramétriques systématiques pour un meilleur retour sur le procédé. Nous décrivons plus loin chacune de ces étapes. Nous reviendrons aussi sur les différentes techniques pour approximer les équations et les résoudre, chacune d'entre elles présentant des

avantages et des inconvénients. Aussi, le choix d'une méthode est étroitement lié au problème étudié (géométrie, physique, etc.).

Il est important à ce niveau de parler de fiabilité des résultats, car derrière cet outil puissant, se dissimulent, quelques sources d'erreurs. Les premières questions posées par un industriel ou un chercheur dans notre cas peuvent être par exemple d'un énoncé très simple: dans quels régimes le réacteur peut-il être instable? Quelles sont les améliorations à faire afin de le stabiliser et d'augmenter ainsi ses performances ? Quel modèle représente le mieux dans le cadre de la mécanique des milieux continus les transferts de chaleur et de masse dans un réacteur de nanopoudres ? Faut-il envisager des modélisations extérieures aux hypothèses d'un milieu continu ?

Dans ce qui va suivre, nous allons d'abord définir les différentes voies de synthèse des nanopoudres, et plus particulièrement le problème qui nous concerne: la synthèse par pyrolyse laser. Puis, nous ferons un rappel des modèles qui décrivent leurs formations.

4.2. La synthèse des poudres par pyrolyse laser

4.2.1. Principe

La pyrolyse laser, repose sur l'interaction à flux croisés entre un précurseur liquide ou gazeux avec un faisceau laser CO₂ dans le domaine infrarouge ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$). Une condition nécessaire est qu'il y ait résonance entre le spectre d'émission du rayonnement laser et le spectre d'absorption d'au moins un des réactifs. Cette interaction a pour conséquence une augmentation rapide de la température (10^6 K/s) suivie d'un effet de trempe. En effet, après absorption des niveaux vibrationnels des molécules, l'énergie est redistribuée au système par collision, activant ainsi les réactions chimiques de décomposition. Le gaz atteint rapidement l'équilibre thermique. Les particules issues de cette méthode se caractérisent par une grande pureté, un contrôle de la stœchiométrie et une distribution en taille étroite et uniforme. En effet, du fait que la réaction soit très localisée, elle ne se trouve pas en contact avec les parois du réacteur. De plus, l'effet de trempe que subissent les particules, limite leur taille lors du processus de croissance, donnant ainsi des diamètres de quelques dizaines de nanomètres. En plus de la synthèse des nitrures

et des carbures, cette technique permet la synthèse du TiB_2 , B_4C , ZrB_2 , ainsi que les poudres métalliques. Le tableau suivant donne les caractéristiques des poudres issues de cette voie.

Poudres	Diamètre moyen (nm)	Morphologie	Surface spécifique (m^2/g)	Impuretés
SiC	30	Equiaxe	60	O, C, Si
Si ₃ N ₄	10-120	Equiaxe	40-160	O, Si

Tableau 6 : caractéristiques des poudres issues de la synthèse par pyrolyse laser.

4.2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé au sein du laboratoire (SPCTS, UMR 66 38 CNRS/Univ. Limoges) est schématisé sur la figure 26. Il est constitué :

- d'un laser continu CO₂ de puissance,
- d'une enceinte de réaction,
- d'un collecteur de poudres,
- d'un système d'injection des précurseurs

1. **Laser** : Il s'agit d'un laser CO₂ continu de type industriel (modèle CI 1000 de Cilas-Alcatel) délivrant une puissance nominale de 1 kW et dont la longueur d'onde de rayonnement est fixée à 10,6 μm . Il existe d'autres modèles où la longueur d'onde peut être accordable entre 9 et 11 μm , ce qui permet l'utilisation d'une large gamme de précurseurs. En sortie de la cavité, le faisceau infrarouge peut avoir un diamètre de 11-13 mm. Il est possible d'augmenter la densité de puissance du faisceau en le focalisant à l'aide d'une lentille convergente en séléniure de zinc (ZnSe), cette dernière étant transparente à la longueur d'onde de travail.

2. **Enceinte de réaction** : elle est constituée par une double croix en acier inoxydable de type DN 63 CF de Balzers (figure 27). Les deux cylindres horizontaux de la croix permettent respectivement le passage du faisceau laser et l'accès visuel direct à la zone réactionnelle. Ils sont équipés de fenêtres en KCl, transparentes au rayonnement IR. Celles-ci sont balayées en continu par un flux d'argon (gaz inerte), afin d'empêcher tout dépôt de particules solides chaudes lors de la synthèse. Les précurseurs sont introduits orthogonalement au

faisceau laser au niveau inférieur du cylindre vertical et sont confinés dans la zone réactionnelle grâce à un flux ascendant de gaz ; un flux d'argon appelé gaz vecteur ou cheminée est introduit autour des précurseurs, dans le but de confiner la réaction pour éviter toute contamination avec les parois du réacteur. La buse d'injection se trouve à environ 1 cm en dessous du faisceau laser. Nous verrons dans le chapitre qui traite de la stabilité de la flamme, que cette distance est un paramètre important. La pression totale à l'intérieur du réacteur (0,1 à 1 atm), est maintenue constante grâce à une vanne d'autorégulation (MKS), placée entre la sortie du réacteur et la pompe primaire

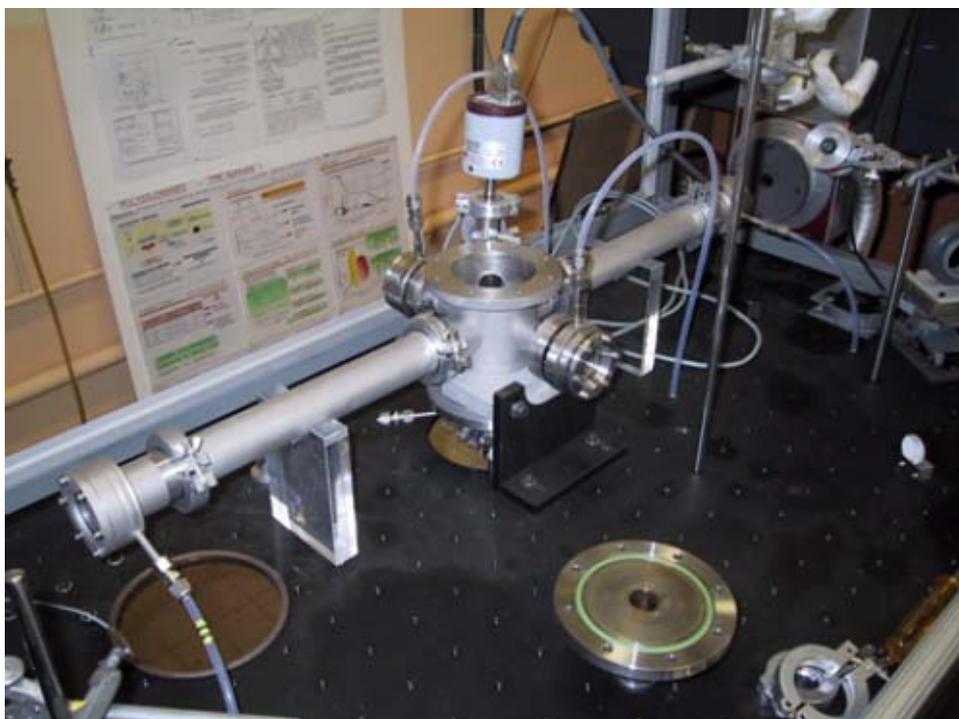
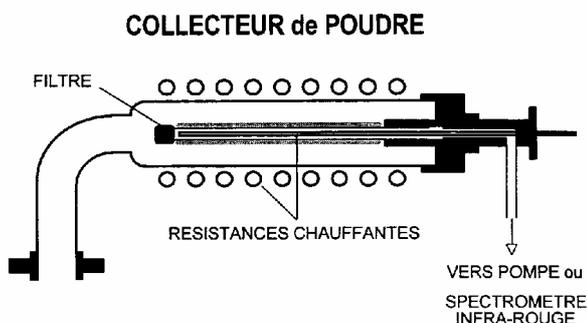


Figure 26 : montage expérimental de pyrolyse laser utilisé au sein du laboratoire.

3. **Le collecteur** : il est composé d'une enceinte en verre munie d'un filtre formé par un tube métallique poreux (porosité d'environ $1\mu\text{m}$). La capacité volumique du collecteur définie par le volume de l'enceinte et par la surface du filtre est adaptée à la quantité de poudre à produire.



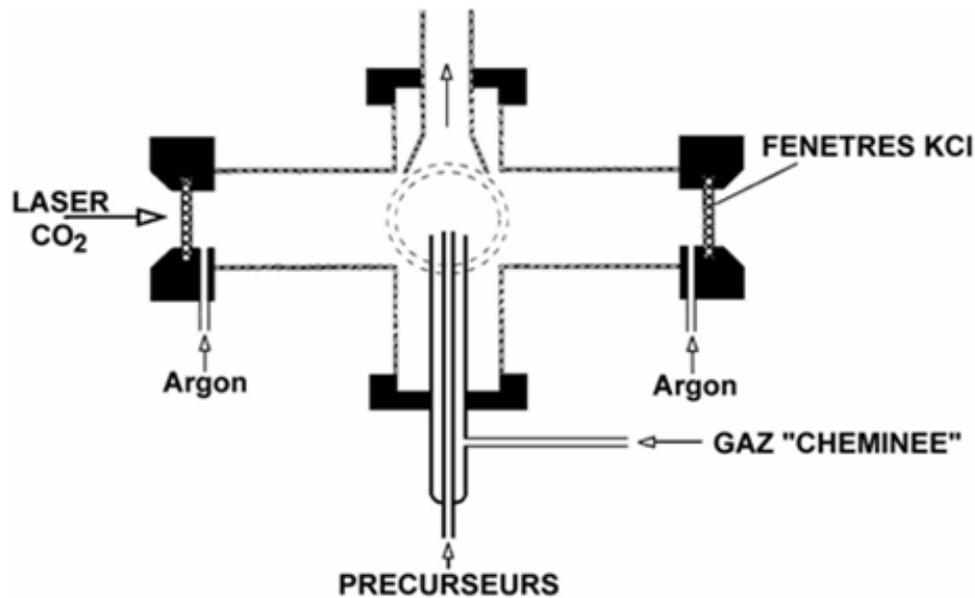


Figure 27 : schéma simplifié de l'enceinte de réaction.

Pour la synthèse des poudres SiC, on utilise en règle générale le silane (SiH_4) comme précurseur de silicium en plus de précurseurs de carbone (méthane, éthane). Ceci est dû au fait que le silane absorbe fortement le rayonnement IR à $10,6 \mu\text{m}$, et le fait que sa molécule est simple, formée de silicium et d'hydrogène, limitant ainsi la contamination des poudres. L'inconvénient à l'utilisation du silane est son caractère dangereux et son prix onéreux : on utilise ainsi d'autres précurseurs tels que le chlorinade de silicium, ou le chlorométhylsilane¹ (tableau 7).

Carbures	$\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{SiC(s)} + 4\text{H}_2$ $\text{SiH}_4 + \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{SiC(s)} + 3\text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiC(s)} + 3\text{H}_2$ $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{SiC(s)} + 4\text{HCl}$
Nitrures	$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 12\text{H}_2$

Tableau 7 : les réactions pour la synthèse par pyrolyse laser.

Pour la synthèse des poudres SiCN, Rice [116] a montré la possibilité d'utiliser des précurseurs organométalliques liquides, tel que le HMDS (hexaméthylidisilazane). L'injection des précurseurs dans ce cas, se fait via la

¹ Le chlorométhylsilane est transparent au rayonnement laser à $10,6 \mu\text{m}$, on utilise alors des photosensibilisateurs tels que SF_6 ou SF_4 .

formation d'aérosol. Ainsi, l'utilisation du HMDS et l'ammoniac, permet d'élaborer des poudres SiCN.

Les travaux de Doucey [83], ont montré que la poudre issue du HMDS, n'est pas stable thermiquement, ce qui pose un problème lors de la mise en forme du matériau comme l'explique la première partie du mémoire. L'ajout du silane au mélange HMDS, ammoniac permet d'obtenir des poudres stables thermiquement [84].

4.3. Généralités sur la formation des poudres

Cette partie de l'étude nous permettra de poser les bases du travail avant d'aborder les simulations, notamment en se focalisant sur la formation du silicium. Nous verrons plus loin que cette étape est indispensable à la compréhension des mécanismes responsables de la formation des systèmes plus compliqués tel que le nitrure de silicium et le carbure de silicium.

4.3.1. Formations des poudres

Dans le cas de la synthèse des poudres céramiques en phase gaz, il existe deux mécanismes de formation. Ceux-ci dépendent de la nature des précurseurs utilisés :

- Gaz-à-Poudres
- Particules-à-Poudres

La figure 28, indique les différentes étapes de la formation des poudres. Dans la suite, nous nous intéressons à la formation des poudres selon le premier schéma (gaz-à-poudres).

Après la décomposition des précurseurs, la formation des particules passe par la formation de clusters. On définit alors un rayon critique (équation 2). Dans le cas où ce rayon est supérieur au diamètre des molécules, il y a une barrière thermodynamique relative à la transformation de phase (gaz-solide). Pour vaincre cette barrière, il faut créer une condition de sursaturation. Ceci donne lieu à la formation d'embryons. La croissance de ces derniers par collision, donne des

poudres. Dans le cas où le rayon critique est inférieur à celui des molécules, la croissance se fait par collision et coagulation des atomes.

Ces deux mécanismes définissent respectivement deux modèles : celui de la *nucléation homogène* et le modèle *collisionnel*. Nous allons les développer dans le cas simple du silicium, nous discuterons par la suite les modèles de formation du nitrure de silicium et le carbure de silicium.

a) Théorie de la nucléation homogène

La théorie de la nucléation homogène décrit la formation des poudres comme conséquence de l'accumulation des molécules pour former des embryons. Ce processus est rendu possible par la diffusion des atomes ou des molécules qui s'agrègent les unes aux autres pour former les noyaux de la nouvelles phase [117]. Ceci représente le site de formation des poudres. En réalité, l'énergie de surface de ces embryons est très grande, créant ainsi une barrière thermodynamique qui bloque la croissance. Il existe alors un rayon critique, au-dessus duquel il y a transition de phase (formation des poudres dans le présent cas).

Dans le cas de la formation du silicium par décomposition du silane, un calcul basé sur des considérations thermodynamiques [110, 118-120] montre que le rayon critique est donné par :

$$r^* = \frac{2 \cdot \sigma}{\rho_m \cdot R \cdot T \cdot \ln(S)} \quad \text{Équation 7}$$

avec ρ_m la densité du silicium ; T la température du gaz ; σ la tension de surface, S le rapport de sursaturation (entre les pressions partielles du gaz et celle d'équilibre).

La figure ci-dessous donne la variation du rayon critique en fonction de la température dans le cas de la synthèse du silicium par pyrolyse laser du silane.

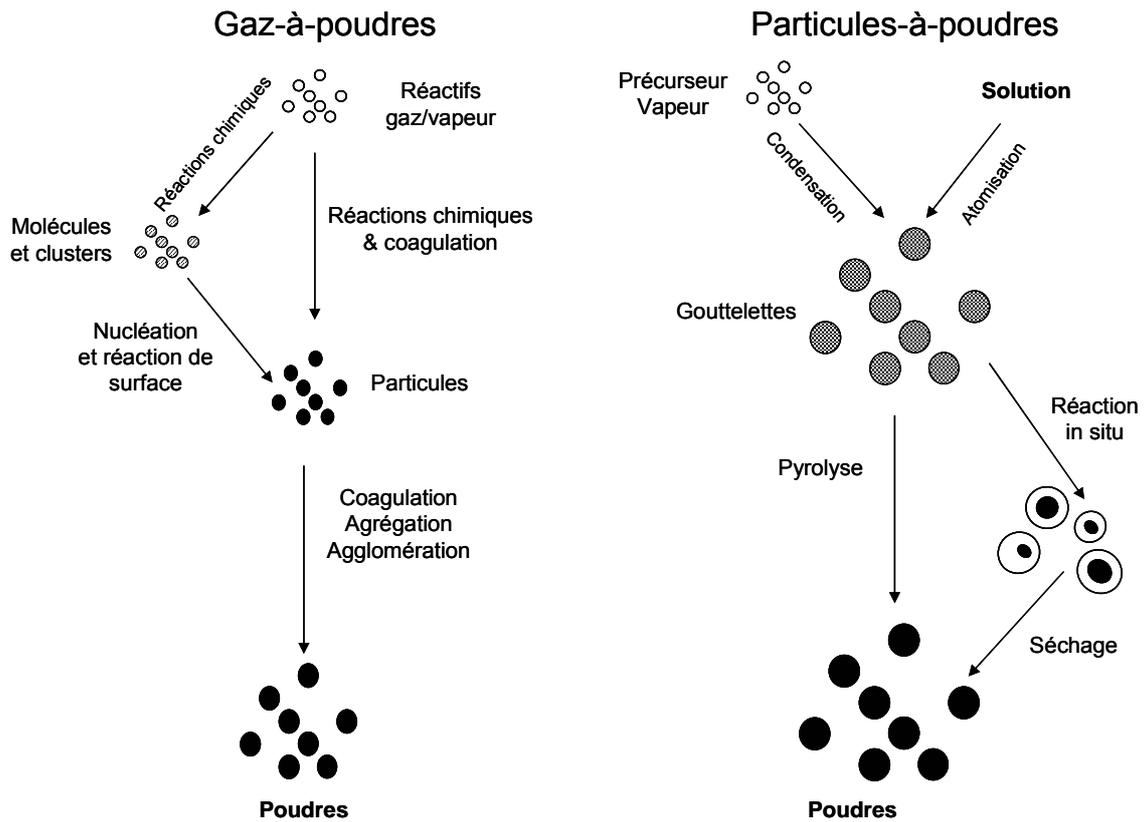


Figure 28 : les deux mécanismes de formation des poudres [104].

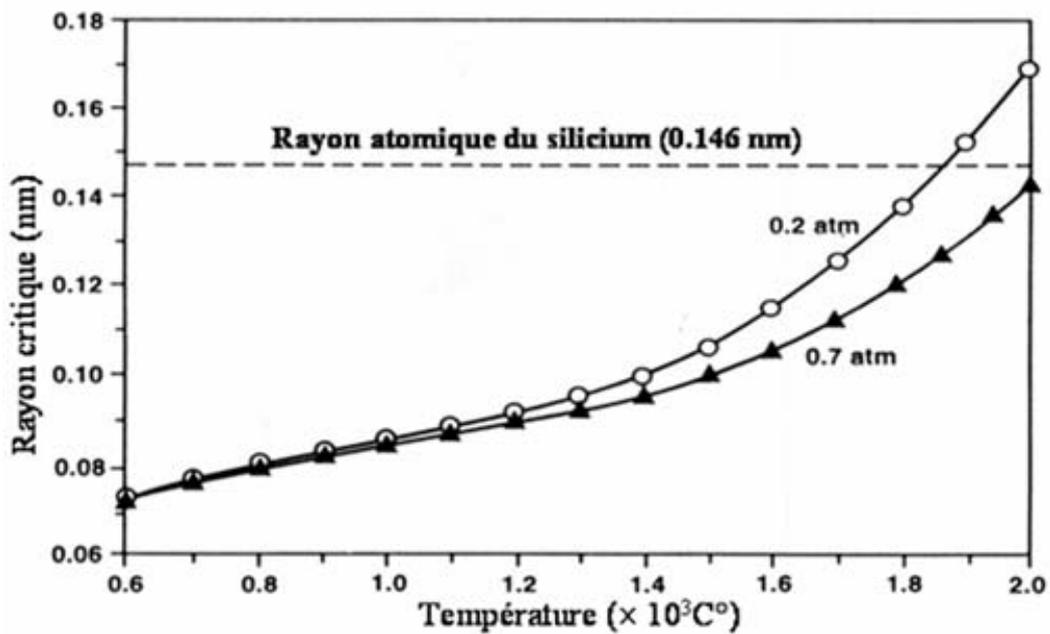


Figure 29 : rayon critique du silicium (décomposition du silane), calculé par la théorie de la nucléation homogène pour deux valeurs de la pression [110].

On remarque (figure 29) que le rayon critique est inférieur ou de l'ordre de la taille d'un atome de silicium. Ce résultat est aussi observé dans le cas de la synthèse du carbure de silicium par pyrolyse laser du mélange SiH_4 et C_2H_2 [121].

Le fait que le rayon critique soit inférieur à celui d'un atome de silicium, indique qu'il n'y a pas de barrière thermodynamique à la croissance des particules. Chaque atome de silicium est un site favorable à la croissance des poudres.

Physiquement, appliquer ce formalisme pour calculer le taux de nucléation et prédire la taille des poudres, pose quelques problèmes. En effet, nous ne pouvons pas utiliser les propriétés macroscopiques du silicium pour des calculs à l'échelle atomique. Aussi, la théorie de la nucléation homogène repose sur l'assemblage d'atomes formant des clusters. Leur concentration est définie par la pression partielle du gaz. Or dans ce cas, il n'y a pas de différence entre les atomes et les clusters, ce qui pose un problème au niveau de la transition du silicium de l'état gazeux à l'état solide. Par ailleurs, en comparant le taux de formation du silicium et le taux de décomposition du silane par pyrolyse, Sawano et al.[109] notent que la théorie de la nucléation homogène prédisait un taux de nucléation élevé comparé au taux de pyrolyse du silane.

Ces résultats indiquent que dans le cas du silicium, la théorie de la nucléation homogène ne convient pas à la formation des poudres, en raison des dimensions trop réduites du rayon critique. Ceci indique que la croissance se fait par un mécanisme collisionnel.

b) Théorie collisionnelle

En règle générale, la croissance par collision peut être assimilée au flux des particules à la surface d'autres particules plus grosses. Nous rappelons ici le nombre de *Knudsen* [118], basé sur le diamètre moyen des particules. Si ce nombre est inférieur à 1, nous nous trouvons dans un régime contrôlé par la diffusion (appelé aussi *régime libre*). Dans le cas où ce nombre est supérieur à 10, le processus de croissance est contrôlé par la collision, régime dit « *moléculaire libre* ». Dans le cas de la synthèse en phase gaz à haute température, nous nous trouvons plutôt dans le second régime. Par exemple, dans le cas de la pyrolyse laser du silane, le nombre

de Knudsen pour le silicium est de l'ordre de 65, ce qui implique un régime collisionnel.

L'équation d'évolution du nombre de particules dans un régime collisionnel est donnée par [118, 120] :

$$N = N_0 \cdot \left\{ 1 + (10/3) \cdot q \cdot (C_0 M N_0^5 / 4\pi)^{1/6} (kT)^{1/2} (3/\rho)^{2/3} t \right\}^{-6/5} \quad \text{Équation 8}$$

- M : masse atomique du silicium
- C₀ : concentration initiale du silicium
- ρ : densité du silicium (kg/m³)
- q : coefficient sans dimension prenant en considération l'adhésion des particules lors de leurs collisions.
- t : temps de séjour (s)
- N₀ : nombre de particules à l'instant t₀.

Le rayon moyen des poudres est donné par :

$$r = \left(\frac{3C_0}{4\pi N} \right)^{1/3} \quad \text{Équation 9}$$

La figure ci-dessous représente l'évolution du rayon des poudres en fonction du temps, pour différentes valeurs de la pression et de la température.

On remarque qu'à la différence de la pression, la température a peu d'effet sur la taille des poudres. Ce résultat important sera discuté dans la partie modèles et simulations.

En utilisant le même formalisme, Akhtar [122] trouve une relation plus explicite donnant l'évolution du diamètre des poudres en fonction de la température et du temps de séjour. Le diamètre des particules est donné par :

$$d_p^{5/2} = d_0^{5/2} + \frac{10}{\pi} \left(\frac{6kT}{\rho} \right)^{1/2} V_{vol} t \quad \text{Équation 10}$$

Cette équation indique l'augmentation du diamètre des poudres avec la température en $T^{1/5}$.

La figure 31 compare l'évolution du diamètre des particules, donnée par la théorie (équation 8), et les mesures expérimentales [120]. La différence est due au fait que le silane est dilué par l'argon (gaz vecteur). Une partie du gaz ne réagit pas.

Ceci dit, l'allure similaire des tendances théoriques et expérimentales, indique bien que les processus sont à dominance collisionnelle. Cependant, il faut bien tenir compte de tous les transferts de matière qui peuvent entrer en jeu. Par ailleurs, à la différence de la température maximale, la pression apparaît comme un paramètre pertinent sur la taille des particules (figure 30).

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à comprendre les processus responsables de la formation des poudres, avec une estimation de leur diamètre moyen en fonction du *temps de séjour* et de la température de « flamme ». Il est important, en plus de ces informations, de connaître la distribution en taille et la forme des poudres, ce que nous allons discuter.

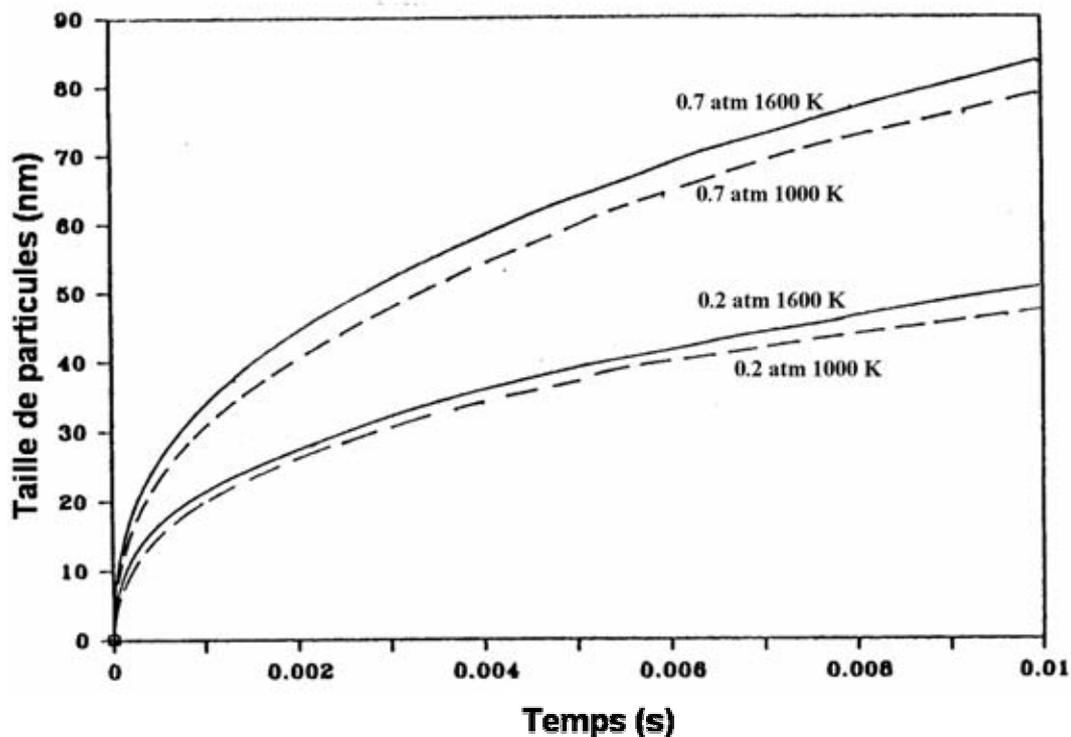


Figure 30 : évolution de la taille des poudres en fonction du temps à différentes pressions et températures.

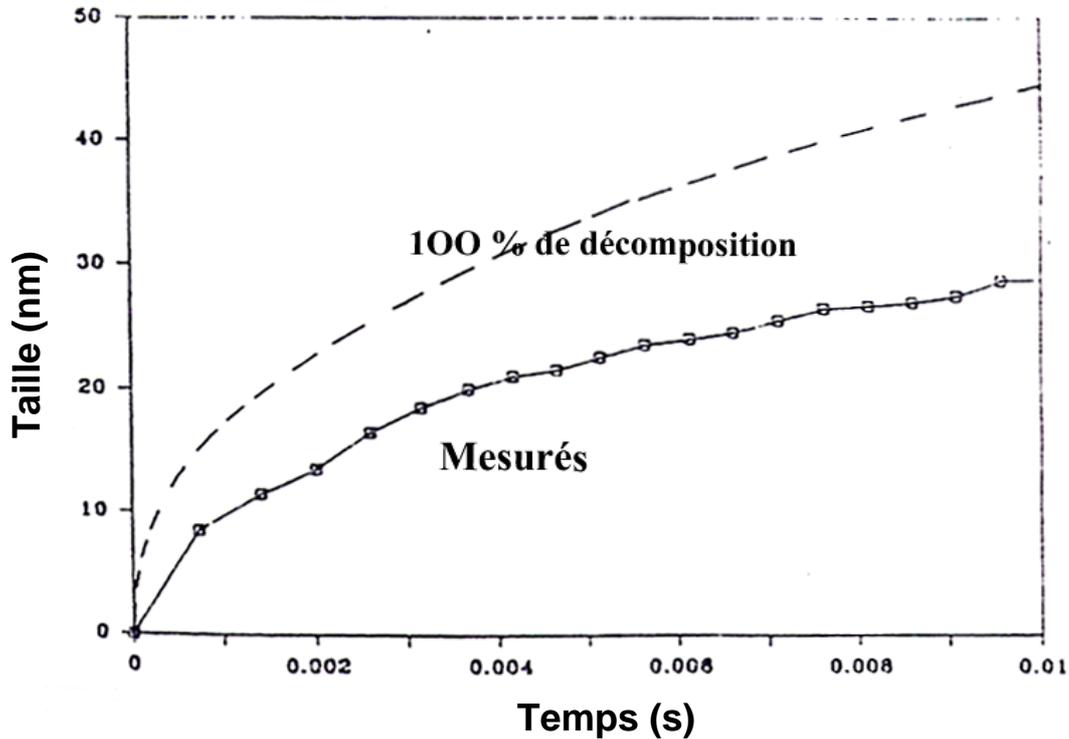


Figure 31: variation de la taille des poudres en fonction du temps, mesurée et calculée par la théorie collisionnelle avec 100% de décomposition du silane [120].

4.3.2. Autres modèles

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que les processus de formations des poudres sont de type collisionnel. La seule information à laquelle nous ayons accès est la taille moyenne des poudres formées. La théorie collisionnelle sous sa forme actuelle (comme présentée aux paragraphes précédents), ne prend pas en considération la distribution en taille des particules.

Pour avoir toutes les informations concernant les poudres, il faudrait résoudre l'équation d'évolution des particules. Numériquement, la solution générale de cette équation demande beaucoup de ressources de calculs, vu qu'elle nécessite la connaissance de l'histoire des particules. Une des méthodes de résolution consiste à prendre comme hypothèse de départ une distribution des particules bien définie, à savoir : monodispersée, self-préservée (*log-normal*) [123, 124]. En réalité, dans le cas d'une croissance contrôlée par les processus de collision et de coagulation, la distribution des particules tend vers une loi log-normal. Le temps de relaxation (pour atteindre cette distribution) est donné par [122]:

$$t_{SF} = \frac{4}{\left(\frac{6kT}{\rho_p}\right)^{1/2} N_0^{5/6} \left(\frac{3V_{vol}}{4\pi}\right)^{1/6}} \quad \text{Équation 11}$$

Dans notre cas, ce temps vaut approximativement quelques microsecondes. Lee et al. [125, 126] utilisent cette hypothèse pour résoudre l'équation d'évolution dans le cas d'un régime moléculaire libre ($K_n > 10$). Ils trouvent alors une relation entre le volume des particules et le temps de séjour. Cette relation est donnée par :

$$v_g = \left[v_{g,0}^{5/6} + C \cdot b_\infty (3/4\pi)^{1/6} \times \left(\frac{6kT}{\rho}\right)^{1/2} v_{g,0} N_0 t \right]^{5/6} \quad \text{Équation 12}$$

où $v_{g,0}$ et N_0 sont le volume et la densité des particules initiales, C et b_∞ des constantes. Lee et al. [126], montrent que la déviation géométrique standard tend vers $\sigma_g = 1,35$ ($\sigma_g = 1$ implique que toutes les particules ont le même volume). Il est important de noter que les solutions de Lee sont appliquées dans le cas de la collision et de la coalescence de « *gouttelettes* », ce qui implique une température de synthèse au-dessus du point de fusion des particules formées.

Dans le cas de la synthèse du silicium par pyrolyse laser, Flint et al. [127] appliquèrent le formalisme de Lee. Ces résultats sont en bon accord avec l'expérience. Ceci dit, l'application de ces résultats sous-entend que la température de « flamme » est supérieure à la température de fusion : dans le cas du silicium, cela correspond à 1400 °C. De ce fait, le temps de séjour dans ce cas, correspond à l'intervalle dans lequel les particules sont au-dessus de cette température. Au-dessous, il y a cessation de la croissance par coagulation. Le fait que le champ de température n'est pas uniforme, et que le gaz vecteur diffuse dans les gaz réactifs, induit une distribution des poudres plus élargie par rapport à sa valeur théorique ($\sigma_g = 1,35$). Les résultats expérimentaux montrent que σ_g varie entre 1,3 et 1,7.

4.3.3. Poudres composites

Sous le terme *poudres composites* nous désignons les poudres formées par deux éléments, par exemple : le nitrure de silicium, et le carbure de silicium. Nous nous intéresserons par la suite à ces deux poudres.

Jusqu'à présent, nous avons focalisé notre discussion sur la formation du silicium. Pour la synthèse des composés nitrure de silicium, carbure de silicium, il a été montré que la formation de ces poudres passe par deux étapes : (1) formation des particules de silicium ; (2) carburation [120, 127, 128] ou nitruration [127, 129] du silicium. Dans ce cas de figure, le taux de formation des poudres n'est pas contrôlé par les processus collisionnels, mais par les processus telles que la diffusion entre les éléments (carbone-silicium ; azote-silicium), ou la pyrolyse des précurseurs d'azote et/ou de carbone.

Des mesures expérimentales par spectroscopie de masse, s'avèrent nécessaires pour mieux comprendre la formation des éléments composites.

4.3.4. Forme des poudres

Jusqu'à présent, nous avons focalisé notre travail sur la taille des particules et leurs relations avec les paramètres de l'expérience. Il est important de discuter des caractéristiques des poudres, à savoir leur morphologie et leur structure. La synthèse des poudres en phase gazeuse présente des structures très différentes, qui dépendent énormément des conditions de synthèse [118] :

- Lorsque la température de flamme dépasse le point de fusion des poudres formé (1600°C pour le silicium), il y a formation de gouttelettes liquides (exp. des gouttelettes de silicium décrites précédemment) : ces dernières ont une forme sphérique. Si la vitesse de refroidissement est très rapide ($\geq 10^6$ K/s), la structure des particules est figée. Nous obtenons ainsi des particules amorphes, de forme sphérique. Dans le cas d'un refroidissement lent, les particules obtenues sont polycristallines.
- Dans le cas où la température est proche du point de fusion, il y a formation des gouttelettes, qui après refroidissement, se collent par collision, formant ainsi des agrégats de forme fractale. La dimension de ces structures dépend des processus de diffusion entre particules.
- Enfin, si la température de synthèse est inférieure à la température de fusion, les premières particules formées sont cristallines : elles croissent atome par atome conservant ainsi leur structure cristalline. En outre, si les particules se collent, elles forment des agrégats cristallins.

4.4. Conclusion

Un rayon critique du silicium inférieur aux dimensions atomiques, implique que la formation des poudres se fait par un processus collisionnel. Le principe de base de ces modèles est que, après la décomposition rapide des précurseurs, il y a formation de particules de silicium, suivie par des processus de nitruration ou de carburation de ces derniers. La résolution de l'équation d'évolution des particules en utilisant le concept de self-similarité (conservation de la distribution des particules), donne l'évolution du volume moyen des poudres en fonction du temps (proportionnel à $t^{6/5}$) ainsi que la largeur de la distribution qui varie entre 1,3 et 1,7. Toutefois, l'hypothèse de base est que les particules sont dans un état liquide (température de flamme supérieure à la température de fusion) : la fin des processus de croissance est liée à la solidification de celles-ci. Il est important alors de connaître le champ de température, pour déterminer le processus responsable de la formation des poudres, ceci dans le but de prédire les caractéristiques des produits de synthèse. Par conséquent, un modèle qui ne prendra en considération que la formation du silicium (modèle d'ordre zéro) peut être considéré suffisant pour décrire la dynamique de la synthèse par pyrolyse laser.

La suite est consacrée à la conduite des simulations numériques pour lier les paramètres de synthèse aux propriétés des poudres.

CHAPITRE V

CONSTRUCTION DU MODEL

5.1. INTERACTION LASER/GAZ

5.2. PRECURSEURS

5.2.1. Décomposition du silane

5.2.2. Différence entre flamme de combustion et de décomposition thermique

5.2.3. Temps caractéristiques

5.3. CALCULS NUMERIQUES OU PLANS D'EXPERIENCES ?

5.4. L'APPROCHE PAR SIMULATION

5.5. EQUATIONS GENERALES

5.6. CONCLUSION

Cette partie concerne la définition et la mise en place du modèle physique implémenté dans le code de calcul CFX-5. Le dispositif expérimental est d'abord décrit en détail suivi d'éléments sur l'interaction laser/gaz, puis les réactions chimiques sont présentées dans le cas qui nous intéresse. Ceci nous guidera dans la mise en place des équations à résoudre ainsi que des conditions aux limites traduisant la physique du problème.

5.1. Interaction laser/gaz

Dans cette partie on s'intéresse aux mécanismes qui caractérisent l'interaction du rayonnement laser avec les gaz réactifs. La plupart des sources d'énergie utilisée pour la synthèse de nanopoudres déposent leur énergie sur tous les états vibrationnels des molécules sans discrimination, alors que les réactions chimiques utilisent une quantité bien définie, ce qui fait qu'une partie de l'énergie est perdue. Dans le cas de l'utilisation d'un rayonnement laser IR, il est possible de dissocier les précurseurs via l'excitation des niveaux vibrationnels, avec un apport d'énergie bien défini. En effet, l'énergie transportée par les photons IR, n'est pas suffisante pour briser les liaisons moléculaires via l'excitation des états électroniques. La plupart des précurseurs de poudre céramique, possèdent une bande d'absorption dans le domaine infrarouge dans la gamme variant de 3 μm à 30 μm . Ces fréquences de vibration coïncident avec la longueur d'onde d'émission des lasers infrarouges de puissance. Une condition nécessaire pour que le taux de réaction soit significatif est que l'énergie d'excitation soit de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation des réactions chimiques (typiquement de l'ordre de 100 à 380 kJ/mol soit 1 à 4 eV/molécule). Dans le cas présent ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$), les photons transportent une énergie de l'ordre de $1,9 \times 10^{-20}$ J (0,12 eV), ce résultat implique, que les processus de décomposition passent par l'absorption de plusieurs photons. Si on prend comme exemple la décomposition du silane en SiH_3 et H ($E_a \sim 318$ kJ/mol, 3,3 eV/molécule), on voit que cette dissociation nécessite approximativement 30 photons. En réalité, plusieurs mécanismes physiques entrent en jeu. Il faut savoir qu'un équilibre de type Boltzmann (états vibrationnels et collisionnels) se crée, et que d'un point de vue macroscopique, l'absorption du rayonnement laser se fait suivant une loi de type Beer-Lambert [130] :

$$I = I_0 \cdot \exp(-P \cdot \alpha_{abs} \cdot \Delta L) \quad \text{Équation 13}$$

où :

- I_0 : intensité initiale du faisceau laser [W]
- α_{abs} représente le coefficient d'absorption gaz/laser [$m^{-1}.Pa^{-1}$]
- P : la pression du gaz
- ΔL : épaisseur optique du gaz

Il a été montré [130, 131] que le coefficient d'absorption dépend fortement de la pression (figure 32).

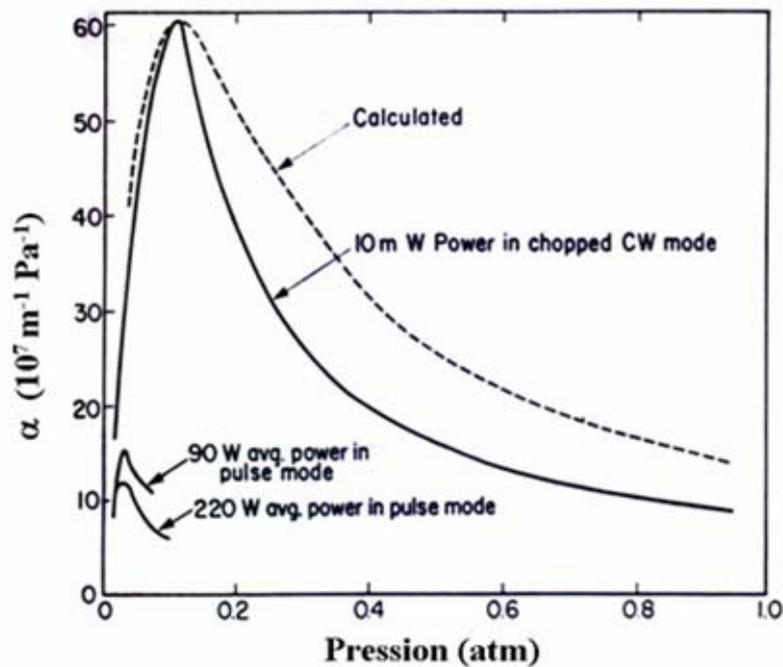


Figure 32 : Variation du coefficient d'absorption du silane en fonction de la pression [110, 130].

La disparité des deux courbes indique qu'il faut réaliser davantage de mesures expérimentales pour préciser cette dépendance. On attend aussi une influence de la température du fait du phénomène d'élargissement des raies d'absorption.

Enfin, il est à noter que le laser n'a pas de présence matérielle et donc pas d'effet sur l'écoulement des gaz. Cependant, il crée une dissymétrie lors de la décomposition des gaz. En effet, le gaz qui diffuse perpendiculairement au laser ne réagit pas, ce qui fait que la zone réactive ressemble plutôt à un ballon aplati dans la direction du laser.

5.2. Précurseurs

Les nanopoudres à base de silicium (Si, Si₃N₄, SiC et SiCN) sont généralement synthétisées à partir du silane avec d'autres gaz tels que l'ammoniac et/ou le méthane. Toutefois, le silane est un gaz onéreux, le prix de revient du silicium est élevé (1,8 €/g). Pour cette raison, le CEA a développé un dispositif de couplage aérosol/laser qui permet l'utilisation de précurseurs liquides, à faible coût tel que le HMDS (hexaméthylidisilazane) [132], ceci permettant de ramener le prix du silicium à 0,2 €/g. La difficulté dans l'utilisation de ce type de précurseurs est que les poudres issues de ce procédé, sont moins stables thermiquement [83]. Ceci est dû au fait que le HMDS ne se décompose pas complètement lors de la synthèse. Une solution à ce problème consiste à ajouter à l'aérosol du silane [84] afin d'augmenter la température de la flamme.

Dans le présent travail, nous nous intéressons plus particulièrement à la synthèse des nanopoudres par voie gaz, avec le silane comme précurseur de silicium.

5.2.1. Décomposition du silane.

A température ambiante, le silane est un gaz pyrophorique et extrêmement inflammable. Le silicium étant du groupe IV dans le tableau périodique, il se trouve au dessus du carbone, ce qui implique que les molécules du silane et du méthane ont les mêmes structures. Sa liaison *Si-H* absorbe fortement la radiation laser à 10,6 μm (voir figure 33).

D'autre part, la pyrolyse laser du silane a été étudiée expérimentalement par Newman et al.[133]. Cette décomposition thermique se produit vers les 700 K, elle suit la réaction suivante :



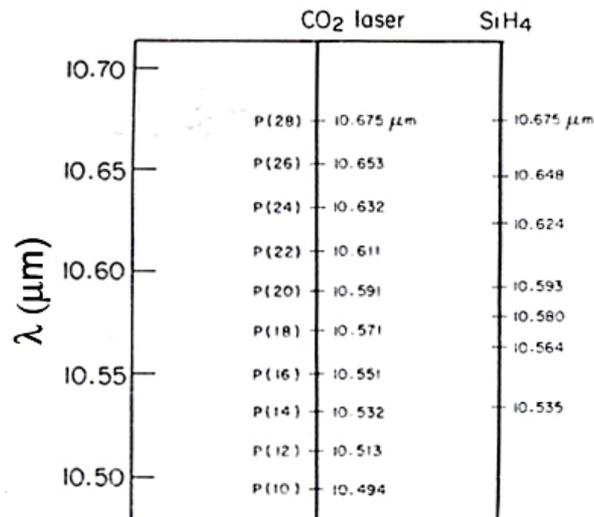


Figure 33 : comparaison entre les lignes d'émission du laser CO₂ avec les raies d'absorption du SiH₄ autour de la raie à 10,6 μm [130].

Lors de la décomposition thermique du silane, la plupart des auteurs [110, 133] ne révèlent pas la formation des combinaisons complexes correspondants aux hauts états du silane comme le Si_3H_8 ou Si_3H_6 , ...etc. Ils suggèrent que la décomposition se produit uniquement par les réactions unimoléculaires, *i. e.* la formation du silicium et de l'hydrogène directement. Coltrin [134] a montré que cette réaction passe par 120 étapes, donnant naissance à plusieurs radicaux, tel que SiH_2 ou SiH_3 . En outre, il montre qu'à partir de 900 K, l'espèce majoritaire est le silylène qui contrôle ainsi la décomposition du silane suivant la réaction :



avec un taux de réaction donné par la loi d'Arrhenius :

- Réf [134] : $k_1 = 5,0 \times 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-218Kj/mol}{RT}\right)$
- Réf [133] : $k_2 = 2,13 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-221Kj/mol}{RT}\right)$

Il est à remarquer que ce que nous traitons ici concerne la décomposition thermique du silane et non pas sa combustion. En effet, la combustion est réalisée à condition de mettre le carburant (silane) avec l'oxydant. Or, dans le présent cas, il n'y a aucune condition de mélange avec de l'oxygène. La seule condition pour qu'il y ait réaction, est de chauffer le gaz jusqu'à atteindre l'énergie d'activation du silane (approximativement 220 kJ/mol). La réaction de pyrolyse est principalement faite par

l'absorption du rayonnement laser par le silane (équation 13). Pour cette raison, le laser est juste une source d'énergie ; c'est pourquoi, dans le cas où le précurseur n'absorbe pas la radiation, il suffit d'injecter un gaz sensible au rayonnement, qui peut être soit un gaz réactif, soit juste un gaz sensibilisateur.

Le fait que la réaction ne soit pas de combustion, se traduit physiquement sur les caractéristiques de la flamme. Le paragraphe suivant détaille cette notion, qui nous sera très utile pour comprendre les phénomènes liés à la stabilité du procédé de synthèse.

5.2.2. Différence entre flamme de combustion et de décomposition thermique.

Nous avons souligné précédemment, que les processus chimiques traités ne sont pas dus aux phénomènes de combustion, ce qui va de soi pour la flamme. En effet, une flamme de combustion représente la zone où se produit la réaction chimique [135]. Par conséquent, le rayonnement observé dans le visible est dû à l'énergie dégagée. Dans le cas de la décomposition thermique par pyrolyse laser, la flamme est due au rayonnement thermique des poudres formées. On distingue alors deux fronts, celui de la réaction chimique d'une part, et celui de la flamme qui est liée à l'étape de croissance des poudres d'autre part. Théoriquement, il n'y a pas eu à notre connaissance des travaux sur des fronts de flamme de décomposition. Par contre le cas de la flamme de combustion a été largement étudié [135, 136]. Néanmoins, on peut supposer que ces deux régions sont tellement rapprochées, qu'on ne peut pas les distinguer l'une de l'autre [115].

5.2.3. Temps caractéristiques

Nous avons noté dans les paragraphes précédents, que la décomposition du silane passe par plusieurs étapes, il est important à ce niveau de construction du modèle de discuter des temps caractéristiques afin de sélectionner les réactions chimiques que nous allons implémenter.

Pour l'écoulement, on peut définir trois types de temps caractéristiques: conduction, convection et réaction chimique.

1. $t_{conv} \square \frac{L}{\bar{U}}$: L étant une distance caractéristique (ici diamètre du laser) et \bar{U} est une vitesse moyenne ici égale à la vitesse du gaz à la sortie de la buse (~ 1 m/s).
 $t_{conv} \approx 10^{-3}$ s
2. $t_{cond} \square \frac{L^2}{4\alpha}$: α est la diffusivité thermique (~ 15 cm²/s). $t_{cond} \approx 10^{-3}$ s
3. $t_{reac} \square \frac{1}{k}$: k est défini par la loi d'Arrhenius. $t_{reac} \approx 10^{-6}$ s

La comparaison des différents temps caractéristiques indique que les processus chimiques sont infiniment plus rapides que les processus dynamiques. Aussi, Coltrine [134] a montré que à partir de 900 K, l'espèce majoritaire est le Silylène. Par conséquent, nous pouvons considérer que la réaction prédominante dans le cycle de décomposition du silane et celle qui donne lieu à la formation du silylène.

5.3. Calculs numériques ou plans d'expériences ?

Pour ce qui nous concerne, afin de mener des essais concernant le procédé de synthèse par pyrolyse laser, on a le choix entre deux approches, soit l'utilisation des plans d'expériences, soit de faire des simulations numériques. Dans ce qui suit, nous discuterons des avantages et des inconvénients de chacune d'elles, et expliquerons la motivation pour la simulation numérique qui représente la majeure partie de ce travail.

1. Rapport temps/coût : Le coût¹ financier des simulations numériques est beaucoup plus faible que celui généré par les méthodes expérimentales. En effet, dans le cas du procédé de pyrolyse laser, les gaz utilisés sont onéreux, et difficiles à manipuler (le silane est dangereux à l'utilisation). Dans le cas des simulations numériques, après avoir élaboré et validé le modèle, le temps pour trouver une solution, changer des paramètres (géométrie, conditions de synthèses, etc.), est largement moins coûteux que l'expérience. En effet, à tout moment le résultat peut être contrôlé au niveau du calcul alors qu'au niveau expérimental, dans la majorité des cas, c'est le processus qui doit être arrêté. Ceci donne une souplesse de travail, que l'expérience ne permet pas.

¹ Le prix des simulations comprend : le prix des ordinateurs qui sont en baisse continue, et droits du code de calcul industriel utilisé.

2. Information complète : le plus grand intérêt dans l'utilisation des simulations numériques est l'investigation globale du problème étudié. En effet, on a accès à un large spectre d'informations concernant le domaine étudié : champs de vitesse, pression, concentration des réactifs, température, etc. Il est important de noter que l'observateur ne perturbe pas l'expérience ; ceci est très important car dans le cas de la synthèse des poudres, un des paramètres les plus importants est leur pureté. L'investigation expérimentale quant à elle, est très limitée. En effet, dans le cas qui nous intéresse, la seule donnée à laquelle on a accès, est la pression totale à l'intérieur de l'enceinte. La mesure de la température par des moyens tels que les pyromètres est entachée d'erreurs, vu que la propriété elle-même de la « flamme » (flamme de diffusion), fait que la mesure sous-estime la valeur réelle [137]. Quant aux valeurs du champ de vitesse¹ et de concentrations, il n'y a pas au meilleur de notre connaissance de méthodes de mesure adaptées à notre cas. Les nouvelles techniques types PIV (Particle Image Velocimetry) sont prometteuses pour apporter des solutions dans l'avenir.

On peut citer d'autres avantages, mais il est intéressant de discuter des désavantages des méthodes numériques. En effet, les simulations numériques sont étroitement liées aux modèles physiques et à l'algorithme mathématique utilisé pour résoudre les équations. On peut alors distinguer deux grandes familles de désavantages [138] :

1. Le premier problème est lié directement aux méthodes mathématiques elles-mêmes. En effet, le fait d'utiliser des techniques d'approximation d'équations, fait qu'il y a des erreurs dues aux degrés de troncature : plus l'ordre est élevé, plus la méthode est précise, plus elle est coûteuse. On peut citer aussi les problèmes liés à la construction de géométrie complexe, tels que ceux liés à l'optimisation de la forme en Aérodynamique (automobile, aéronautique, réacteurs industriels ...).

2. La deuxième famille de problèmes est due au fait que dans certains cas il n'y a pas de modèles mathématiques pouvant décrire les phénomènes avec précision. Par exemple, dans le cas des fluides multi-phases (exp : mélange de particules et de gaz), la résolution des équations ne se fait que dans certains cas

¹ On peut utiliser des méthodes telles que les colorants pour avoir le champ de vitesse. L'inconvénient avec ces méthodes est que l'on perturbe le système, au risque de polluer les poudres.

très simples avec beaucoup d'hypothèses derrière. Un autre exemple concerne les études des fluides dans un régime turbulent : à l'heure actuelle, quelques modèles sont implémentés dans les codes commerciaux de CFD, la solution des calculs dépend du modèle choisi et peut varier d'un ordre de grandeur selon le modèle.

En résumé, le fait d'utiliser des méthodes de simulation numériques doit s'accompagner de précautions particulières pour rester proche du problème étudié. Dans le cas qui nous intéresse, une première étude nous a montré qu'il était possible d'utiliser des simulations numériques pour optimiser le procédé de synthèse. Toutefois, il est important de noter qu'il y a une relation de complémentarité entre simulation et expérience, qui permet à la fois un retour utile sur le procédé et une validation réaliste des méthodes numériques.

5.4. L'approche par simulation

Avec l'avènement de l'informatique dans les années quatre-vingt-dix, et l'arrivée d'ordinateurs de plus en plus puissants, ayant une taille mémoire à chaque fois plus grande, la mécanique des fluides connaît une troisième évolution (après les développements expérimentaux et théoriques dans les années soixante-dix et quatre-vingt). En parallèle à ce développement, il y a eu une mise en place par les théoriciens d'algorithmes et de méthodes de résolution des équations. Grâce à ces deux évolutions, « *la mécanique des fluides numérique* » communément appelée MFN où CFD (Computational Fluid Dynamics) a élaboré des techniques qui remplacent les équations de conservation par une forme discrète. La résolution de ces équations donnant une représentation du fluide en divers points de l'espace et du temps à l'intérieur du domaine physique. Ainsi, on aura une collection de valeurs numériques à la place d'expressions analytiques. La description du problème se transforme en une étude quantitative.

Il est tentant de concevoir que la mécanique des fluides numérique, n'est pas juste une application de la mécanique théorique, mais une approche complète pluridisciplinaire et pluri-applicative. Pour fixer les idées, énumérons quelques disciplines impliquant l'usage de la CFD.

1. Recherche fondamentale : la puissance de l'outil numérique a ouvert des nouveaux horizons en ce qui concerne les problèmes difficiles tels que la turbulence, les chocs supersoniques, ce qui a contraint les numériciens à développer de nouvelles méthodes de résolution de plus en plus précises (à titre d'exemple tous les développements dédiés à la turbulence). Aussi, les résolutions des systèmes d'équations nécessitent le développement d'algorithmes performants et moins coûteux.

2. Aspect design : au début de l'intérêt pour le numérique, seule l'étude des problèmes mono ou bidimensionnels était concevable. Avec le temps, les géométries tridimensionnelles plus proches de la réalité expérimentale sont devenues accessibles à la simulation. Ainsi, on peut concevoir et optimiser tout ce qui concerne le « design » et le « prototypage » tel qu'en aérodynamique, pour des réacteurs chimiques ou encore pour l'industrie navale. Un exemple de l'utilisation des simulations numériques est le dimensionnement des ailes d'avions. Alors que le coût du redimensionnement dans les souffleries est estimé à 150,000€, et nécessite un temps de réalisation retardant la concrétisation des études en projet, en approche numérique, l'aile peut être optimisée avec un coût de 6,000€ [139]. Dans le cas des écoulements réactifs, on n'a pas accès à des informations relatives à l'écoulement à l'intérieur du réacteur tels que : la température maximale, le champ de pression et les lignes de courant que suivent les particules, ceci étant nécessaire pour optimiser le procédé et augmenter le rendement du réacteur.

Toute approche numérique de résolution est composée d'un certain nombre d'étapes, celles-ci permettant de décomposer le problème à étudier et sa résolution en différentes étapes, dans l'objectif de cerner sa complexité. Cette démarche offre en plus la possibilité de mieux déceler et localiser d'éventuelles erreurs propres à chaque étape. Dans ce qui suit, nous énumérons ces étapes. Ensuite, dans les chapitres suivants, nous détaillerons chacune d'elles en focalisant l'étude sur notre problème de réacteur de nanopoudres.

- **Modèle mathématique** : cette partie consiste à choisir des équations, des conditions et des modèles (turbulences, réactions chimiques) relatifs au problème à traiter.

- Discrétisation : cette étape consiste à choisir une méthode de discrétisation, autrement dit, une méthode d'approximation. Ceci générera un système algébrique représentant les variables dans des points localisés dans l'espace et le temps. Il existe différentes approches : les plus connues sont les méthodes de type volumes finis, différences finies, éléments finis, méthodes spectrales [140, 141]. Les variables sont discrétisées sur un maillage ou grille. Ceci revient à diviser le domaine géométrique en différents éléments ou volumes de contrôle.
- Algorithme de résolution : la discrétisation conduit à un ensemble d'équations algébriques non linéaires impliquant une stratégie et des ordres de résolution.

5.5. Equations générales

Les paragraphes précédents nous ont permis de mieux cerner le problème relatif à la synthèse des poudres, dont nous pouvons résumer les principales hypothèses :

- La formation des poudres se fait en deux étapes : formation du silicium, puis par des phénomènes de nitruration ou de carburation, formations de systèmes plus complexes.
- Les réactions chimiques peuvent être considérées comme instantanées par comparaison à la dynamique des gaz.
- Du fait de leur taille nanométrique, les particules n'ont pas d'effet sur l'écoulement.

Avec ces observations, on peut envisager une stratégie pour décrire et optimiser le procédé de synthèse par itérations successives de modèles de plus en plus complexes. C'est pourquoi, le premier modèle que nous allons développer, qu'on nommera «modèle d'ordre zéro», ne tient pas compte du changement de phase et de la présence des poudres formées. Ceci nous permettra de dégager les paramètres importants responsables des transferts de chaleur et de masse et de simuler l'écoulement à l'intérieur du réacteur, paramètre important pour tout ce qui est contrôle du procédé (stabilité, reproductibilité, collecte des poudres).

Les équations nécessaires pour prédire l'évolution d'un écoulement monophasique dans le réacteur, sont les équations de Navier-Stokes, les équations

de conservation de la masse et de l'énergie ; x_i , désigne la $i^{\text{ème}}$ coordonnée spatiale $i=0,1, 2, 3$ et ϕ_i , la variable suivante cette composante).

1. Equation de conservation de la masse :
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0$$

2. Equations de conservation de la quantité de mouvement
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_j u_i) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right) + S_{u_i}$$
 : ou (μ étant

la viscosité dynamique, ρ la densité du gaz et S_{u_i} est une source qui se réduit dans notre cas à $(\rho - \rho_\infty) g$ et qui représente les forces de flottabilité (hypothèse de Boussinesq).

3. Pour les conditions typiques rencontrées dans le procédé de synthèse par pyrolyse laser ou plus généralement les processus CVD, le terme correspondant à la contribution de l'énergie cinétique peut être négligé. L'équation de conservation d'énergie s'écrit alors

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i h) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + S_E$$
 , ou h est l'enthalpie du fluide, et S_E , la source

d'énergie. Dans le cas présent, elle représente la source laser ainsi que les pertes par rayonnement des poudres.

Finalement, pour traiter des réactions chimiques, nous supposons que les espèces se mélangent à l'état moléculaire. Par conséquent, on les représente par un champ scalaire de concentration (masse par unité de volume) des espèces. Ceci se traduit par une équation de transport donnée par :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(C_j u_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_j \cdot \frac{\partial C_j}{\partial x_i} \right) + S_j \quad \text{Équation 16}$$

- C_j : la concentration de l'espèce j
- Γ_j : est la diffusivité massique moléculaire
- S_j : est le terme source, significatif de la création/destruction de l'espèce j

Et d'une manière générale ces équations de transport s'écrivent sous la forme

génératrice :
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \phi) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \phi) = \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) + S$$

Pour conclure, nous avons à résoudre un système non linéaire couplé à plusieurs variables : les trois composantes de la vitesse, la température, la masse volumique, la pression et autant de concentrations que d'espèces chimiques présentes.

5.6. Conclusion

Pour optimiser le procédé de synthèse par pyrolyse laser, il est nécessaire d'avoir une compréhension de plusieurs paramètres à des échelles différentes en temps et en espace. L'approche classique en utilisant les plans d'expériences s'avère une tâche ardue. D'une part, on n'a pas accès aux paramètres qui caractérisent la zone réactive ainsi que la dynamique de l'écoulement. D'autre part, les couplages entre paramètres opératoires et résultats sont non linéaires.

De ce fait, nous avons choisi la simulation numérique. Les techniques CFD (Computational Fluid Dynamics) sont devenues des outils très attractifs pour la prédiction des écoulements fluides dans de nombreux domaines. En effet, elles ont l'attrait d'être beaucoup plus flexibles et moins onéreuses que les techniques expérimentales traditionnelles pour la description détaillée de la distribution spatiale et temporelle des grandeurs physiques de l'écoulement que sont les champs de vitesse et de température ainsi que les concentrations des espèces chimiques, ce qui nous a orienté vers un code industriel CFX-5, qui nous a donné une accessibilité à une démarche globale dans l'étude du procédé de synthèse avec une possibilité de développements spécifiques. Dans la suite de ce travail, nous détaillons l'utilisation du logiciel CFX-5 pour le problème considéré.

CHAPITRE VI

UTILISATION DU CODE DE CALCUL CFX-5

6.1. DESCRIPTION GENERALE

6.2. GEOMETRIE/MAILLAGE

6.3. DEFINITION DU PROBLEME PHYSIQUE

6.3.1. Conditions aux limites

6.4. APPROXIMATIONS NUMERIQUES

6.4.1. Schéma de discrétisation

6.5. RESOLUTION DES SYSTEMES LINEAIRES

6.6. CRITERES DE CONVERGENCE

6.7. ETUDE D'ERREURS

6.8. PRISE EN COMPTE DES REACTIONS CHIMIQUES

6.8.1. Fluides multi-constituants

6.9. VALIDATION DES METHODES NUMERIQUES

6.9.1. Schéma de résolution

6.9.2. Qualification du maillage

6.10. QUALIFICATION DU MODELE IMPLEMENTE

6.10.1. Propriété thermodynamique des gaz

6.10.2. Résultats de la qualification de l'approche numérique

Pour notre étude, notre choix s'est porté sur le logiciel industriel CFX-5 développé par ANSYS¹, et qui est en évolution continue. La dernière version CFX-5.7 intègre des nouveaux outils de maillage ainsi que des modèles multi-phases : Lagrangien-Lagrangien et des modèles d'interaction fluide structure. Ce chapitre présente une description du logiciel ainsi que la validation des paramètres numériques vis-à-vis des choix considérés.

6.1. Description générale

CFX-5 propose de nombreux modèles multi-physiques et schémas numériques avec lesquels l'utilisateur est normalement en mesure de modéliser une large gamme de problèmes de la mécanique des fluides. CFX-5 apporte aux utilisateurs toute la technologie de pointe dans la génération de maillages, solveur et post-traitements, réduisant ainsi le temps de mise en oeuvre de la simulation souhaitée. CFX-5 se présente en trois modules distincts, ceci dans le but de bien dissocier les différentes parties du modèle, tels que: géométrie, maillage, modèle physique. Le schéma ci-dessous représente les différents modules de traitement.

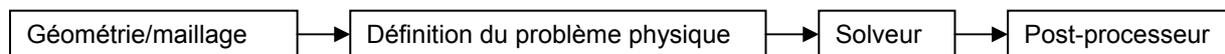


Figure 34 : les différents modules de CFX-5.

6.2. Géométrie/maillage

La première étape de résolution consiste à définir la géométrie du problème, plus exactement, le contour spatial où on veut résoudre les équations. Ainsi, on construit notre réacteur par assemblage de formes géométriques de base (cylindre, cube, ...etc).

L'étape finale de cette construction consiste à spécifier le domaine de l'écoulement du fluide et des parois infranchissables (CFX permet plusieurs choix de surfaces et d'interfaces). Dans notre cas, le laser se traduira par un sous domaine. Cette approche donne une grande souplesse au niveau de la définition des conditions aux limites, les sources de matière ou de chaleur.

¹ CFX-5 a été développé dans les années soixante-dix par AEA technologie. Récemment, il a été acquis par ANSYS (www.ansys.com) qui est spécialisée dans les logiciels de CFD.

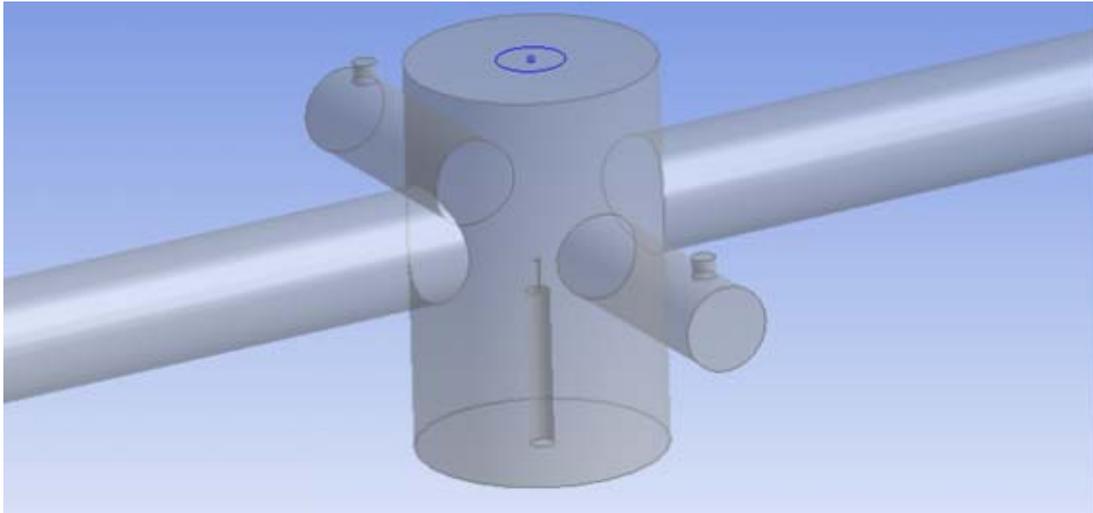


Figure 35 : construction géométrique du réacteur.

Le maillage sert de support à une représentation discrète de variables continues. La solution numérique s'appuie sur ce maillage qui a donc une grande importance. D'un point de vue pratique, il y a un compromis entre la précision des résultats et la lourdeur des calculs. Pour les mailles primitives CFX utilise des formes géométriques comme représentées sur la figure 36 :



Figure 36 : formes géométriques utilisées pour le maillage : tétraédrique, prismatique et pyramidal.

La spécification d'un maillage dépend de la complexité de la géométrie. Pour les géométries simples (écoulements dans un cylindre, cube, etc...), on peut se contenter d'un maillage structuré tels que ceux représentés sur la figure 37-a.

Pour une géométrie plus complexe, un maillage non-structuré tel que celui de la figure 37-b pourra être envisagé. On peut raffiner le maillage autour d'un point ou le long d'une ligne. En effet, il est judicieux de raffiner le maillage localement dans des zones importantes (gradient thermique, parois) et laisser un maillage grossier ailleurs, ce qui réduit le temps de calculs.

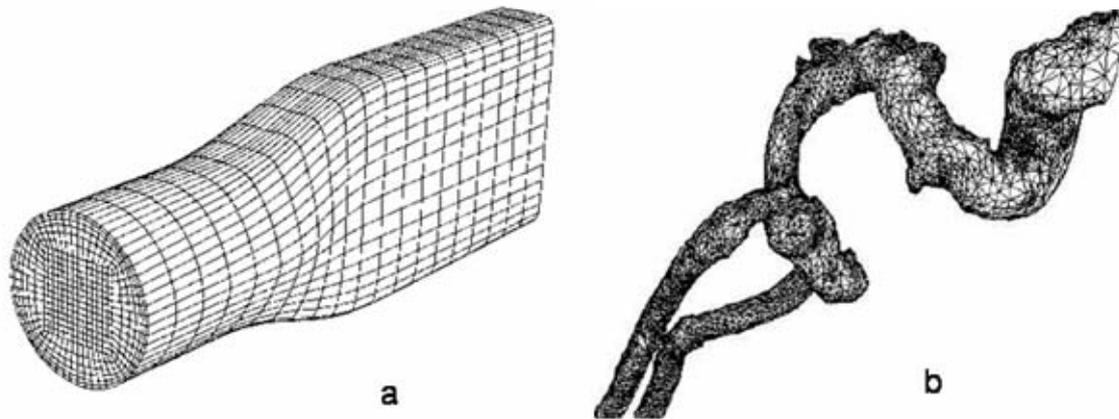


Figure 37 : différent type de maillage, (a) structuré; (b) non-structuré.

CFX propose une méthode spécifique pour raffiner le maillage, mieux adapté à notre problème, nommée méthode d'auto-raffinement. Le principe consiste à définir une condition de raffinement suivant une variable (température, vitesse, pression, ...etc), ce qui, au cours du calcul, permet au maillage de se raffiner aux forts gradients. Ainsi, on arrive à mieux définir un front de flamme, un front de solidification dans le cas des problèmes avec changement de phase ou une surface libre d'un fluide. Dans le cas présent, il est intéressant d'utiliser ce type de raffinement pour bien épouser les forts gradients thermiques à l'entrée du faisceau laser. La figure 38 indique le maillage utilisé, ainsi que les raffinements opérés.

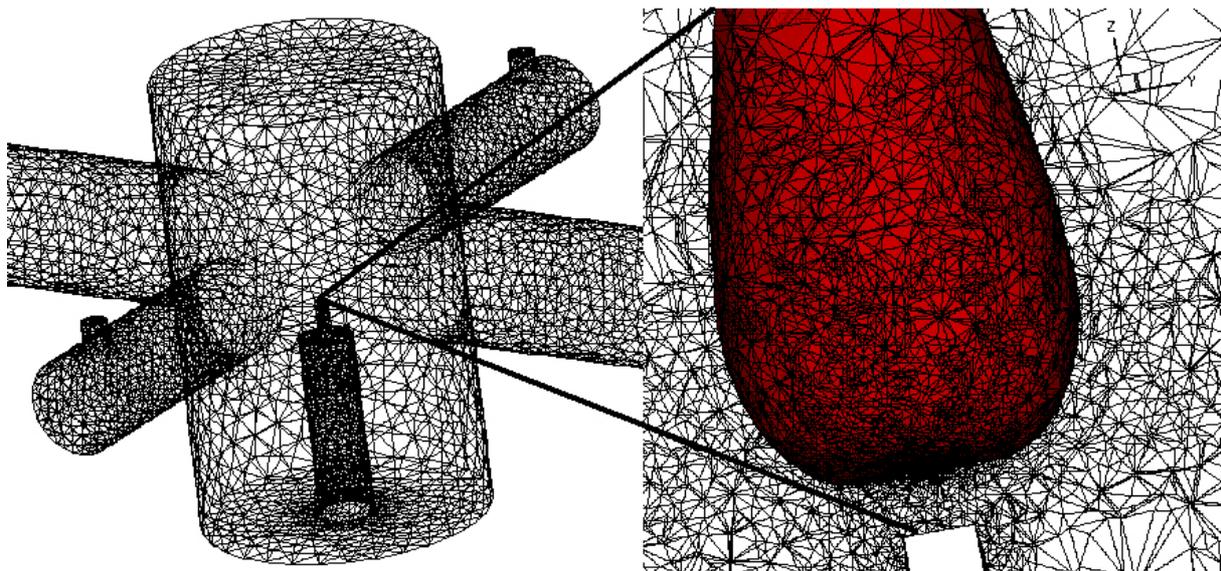


Figure 38 : maillage du réacteur et finement autour de la flamme. La surface, indique l'iso-surface à température égale à 700K.

6.3. Définition du problème physique

Après avoir défini la géométrie étudiée et son contour, l'étape suivante consiste à la définition propre du problème en utilisant le pré-processeur. Ce module qui se présente sous forme d'une bibliothèque qui regroupe plusieurs espèces, réactions chimiques, conditions aux limites, termes sources, ... etc.

L'utilisateur a le choix entre un écoulement stationnaire ou non ; turbulent ou laminaire ; monophasique ou multi-phase (homogène ou non) ; incompressible (avec ou non présence de forces de flottabilité) et dans le cas qui nous intéresse, présence de réactions chimiques. Il est possible de spécifier la dépendance des propriétés physiques (densité, capacité calorifique, etc.) en fonction de la pression ou de la température. Enfin, il est possible de décomposer le domaine de l'écoulement en plusieurs sous-domaines, ceci afin de spécifier d'éventuelles sources de masse ou d'énergie. Ainsi, dans les différents sous domaines les expressions des termes sources dans des équations dynamiques ne sont pas les mêmes. Nous verrons plus loin l'utilité de cette procédure pour ce qui est de la définition de la source laser et des réactions chimiques.

Après avoir défini les caractéristiques des fluides utilisés, ainsi que la dynamique correspondante, il faudra spécifier les conditions aux limites du problème.

6.3.1. Conditions aux limites

Le logiciel CFX-5 donne le choix entre plusieurs types de conditions aux limites. Dans le cas qui nous intéresse nous avons utilisé trois types de conditions aux limites :

a) Inlet:

Comme son nom l'indique, cette condition désigne une condition d'entrée. Les variables de l'écoulement sont imposées sous forme de conditions de Dirichlet. Ce type de condition est très rarement utilisé en sortie, à moins de connaître précisément les différents profils grâce par exemple à des observations expérimentales. Dans le cas qui nous concerne, il est plus judicieux d'utiliser une condition de type de «Mass flow boundary», cette condition est souvent choisie

lorsque le débit est connu. L'utilisateur doit alors spécifier un débit en [kg/s] pour qu'il soit imposé à l'écoulement sous forme d'une condition de Neumann sur la vitesse.

b) Outlet

En ce qui concerne la condition de la sortie du fluide, il est plus physique d'utiliser une condition sur la pression (à moins de connaître les débits ou les vitesses de sortie du fluide), celle-ci étant fixée par une condition de Dirichlet. On verra plus loin le choix de la valeur de la pression pour prendre en considération le fait que, dans le cas de réacteur de pyrolyse laser, la sortie est reliée à une pompe.

c) Conditions de Paroi

La condition par défaut du logiciel est une condition de non-glissement (vitesse tangentielle nulle). En ce qui concerne les scalaires, si aucune condition n'est imposée, le logiciel considère qu'il n'existe aucun flux de scalaire à travers les parois.

D'autres types de conditions aux limites sont accessibles, telles que les plans de symétries ou des interfaces pour la modélisation des connections de maillages entre plusieurs types de domaines physiques : fluide-fluide ; fluide-solide ; solide-solide.

6.4. Approximations numériques

Le code CFX-5 utilise une adaptation d'une approche de type volumes finis (VF) (annexe 2). La méthode VF qui est largement décrite dans la littérature [138-140, 142], consiste à discrétiser le domaine en cellules appelées aussi volume de contrôle puis d'intégrer l'équation d'évolution sur chacun de ces volumes.

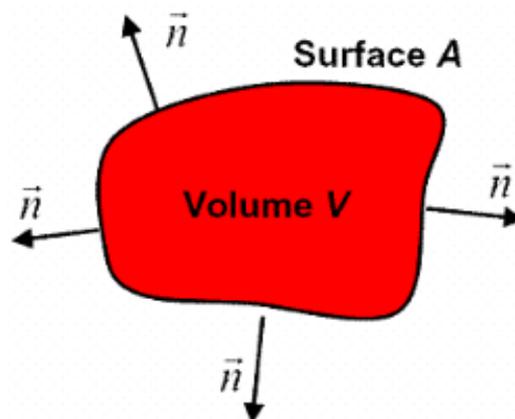


Figure 39 : représentation d'un volume de contrôle.

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \phi \cdot dV}_{\text{Terme transitoire}} + \underbrace{\oint_A \vec{n} \bar{U} \rho \phi \cdot dA}_{\text{Terme de convection}} = \underbrace{\oint_A \vec{n} \bar{J} \cdot dA}_{\text{Terme de diffusion}} + \underbrace{\int_V S_\phi \cdot dV}_{\text{Terme source}} \quad \text{Équation 17}$$

L'avantage dans l'utilisation de cette formulation est sa forme conservative particulièrement adaptée aux problèmes de mécanique des milieux continus, i.e. tout ce qui sort d'un volume de contrôle entre dans un autre.

L'étape suivante consiste à discrétiser les variables ϕ ainsi que ses dérivées. L'idée consiste à remplacer les valeurs continues, par des valeurs discrètes dans les nœuds du maillage.

6.4.1. Schéma de discrétisation

Pour ce qui est des termes de diffusion et du terme source, ils sont discrétisés à l'aide d'un schéma centré du second ordre, ceci en considérant les deux mailles amont et aval. Le terme de convection quant à lui, est difficile à traiter. Pour pallier aux problèmes des schémas d'ordre 1 (peu précis), le code CFX propose un schéma hybride *modulable* qui, utilisant un facteur additif, corrige l'effet de la diffusion numérique :

$$\phi_{ip} = \phi_{up} + \beta \nabla \phi \cdot \Delta \vec{r} \quad \text{Équation 18}$$

Où : ϕ_{up} et $\nabla \phi$ représentent la variable au nœud et son gradient, $\Delta \vec{r}$ est le vecteur qui relie le nœud amont au point ip . L'équation 18 traduit le fait que la solution au point p , est égale au point en amont (l'indice up signifie upwind), à ceci on rajoute un terme du deuxième ordre multiplié par un facteur β qui sert à corriger des effets de la diffusion numérique. Le facteur β varie entre zéro et un, l'expérience montre que pour avoir une bonne précision, β doit être supérieur à 0,75 [143].

La stratégie que nous avons utilisée pour parvenir à une solution dont le degré de précision est acceptable (schéma du second ordre), consiste à faire converger un modèle avec le schéma du premier ordre : ceci permet d'obtenir assez rapidement une solution initiale. Après un certain nombre d'essais¹, il semble que l'équation relative aux espèces chimiques pose le plus de problèmes : il a donc fallu augmenter le facteur β petit à petit, évitant ainsi de diverger. Il est bien de noter que dans le cas

¹ Il est à noter que cette étape peut prendre des temps importants (de l'ordre de la semaine)

de l'utilisation du code CFX, cette étape est facilitée par le module « *solveur manager* » qui aide à *initialiser à partir d'un calcul*, sans changer les paramètres du maillage.

6.5. Résolution des systèmes linéaires

Après discrétisation des équations et leur linéarisation, on obtient un système qu'on peut écrire sous la forme simple :

$$a_p \phi_p = \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} + S_p \quad \text{Équation 19}$$

Où : a_p représente le coefficient de la variable au centre de la maille ; a_{nb} sont les coefficients au centre des mailles voisines ; S_p est un terme source.

Une difficulté majeure demeure dans le schéma exposé ci-dessus. En effet, la pression intervenant dans le terme source de l'équation du mouvement, n'obéit à aucune équation de transport. Pour pallier à ce problème, la plupart des algorithmes utilisent des méthodes dites de *séparations*, où on se donne un champ de pression de départ qu'on corrigera petit à petit. D'une manière générale, on utilise l'algorithme SIMPLE (Semi Implicit Method for Pressure Linked equation) développé à l'Imperial College de Londres par Patankar et Spalding dans les années soixante-dix [138]. L'idée générale de cet algorithme, est de corriger progressivement la pression ainsi que le champ de vitesse [144]. La première étape consiste à donner une prédiction du champ de pression (*a priori* incorrect) ; on résout alors les équations de Navier-Stokes à partir de ce champ. L'équation ainsi résolue est utilisée pour corriger la pression, afin d'obtenir *itérativement* un champ de vitesse correcte qui est solution des deux équations (quantité de mouvement et continuité). Ce processus itératif, est intégré au sein de la résolution générale du système défini par l'équation 19. Le problème avec ces types d'algorithmes est qu'ils introduisent des itérations internes en plus de celles utilisées pour la procédure qui sert à résoudre le système 19 : ainsi la solution aura du mal à converger. Une bonne approche consiste à résoudre entièrement et au même moment toute l'équation hydrodynamique (U, V, W, P). L'avantage avec cette démarche *implicite* est que l'avancement de la solution est le même, donc sans itération interne. C'est cette approche qu'utilise le présent logiciel.

La procédure suivante résume toutes les étapes requises pour arriver à la solution :

- Toutes les valeurs des variables sont estimées en tous points du maillage. Elles correspondent soit aux valeurs initiales imposées par l'utilisateur, soit aux valeurs déterminées au pas de calcul précédant.
- Les coefficients a_i des équations sont calculés.
- Les coefficients étant fixés, un solveur linéaire résout l'ensemble des équations par une procédure itérative.
- Si le critère de convergence est vérifié, alors les valeurs obtenues sont solutions. Dans le cas contraire, le processus est réitéré.

Pour ce qui est du *pas d'itération*, deux cas peuvent se présenter :

- Régime non permanent : auquel cas c'est le pas de temps physique qu'on utilise.
- Régime stationnaire : dans ce cas on utilise un pas de temps qui accélère la convergence, pas de temps estimé d'après les caractéristiques de l'écoulement, par exemple le temps de convection.

En ce qui concerne le solveur linéaire, il existe plusieurs méthodes [140] :

- LINE SOLVER (ligne par ligne)
- ICCG gradients conjugués préconditionnés
- AMG multi-grille algébrique

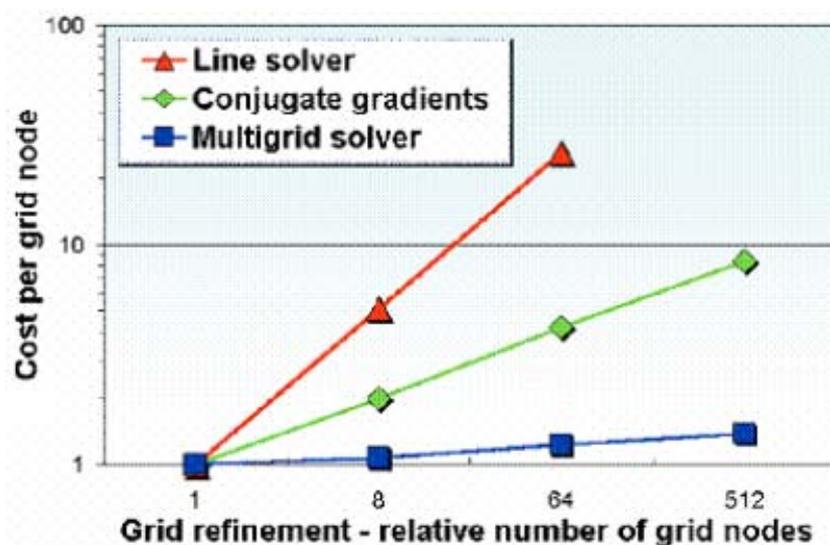
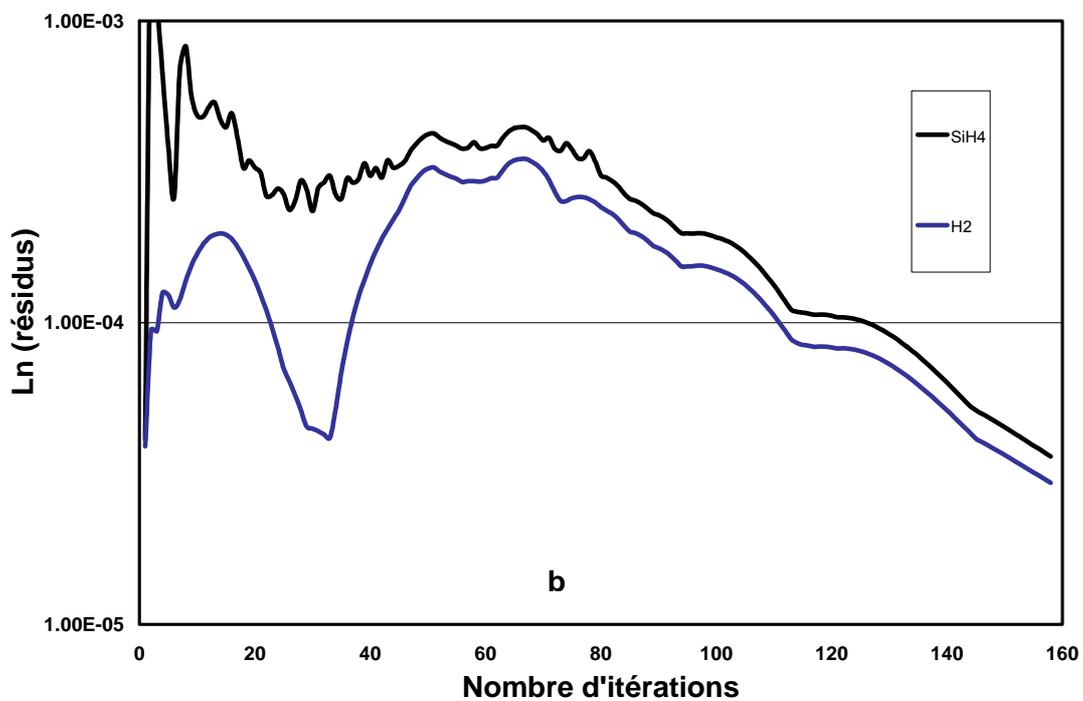
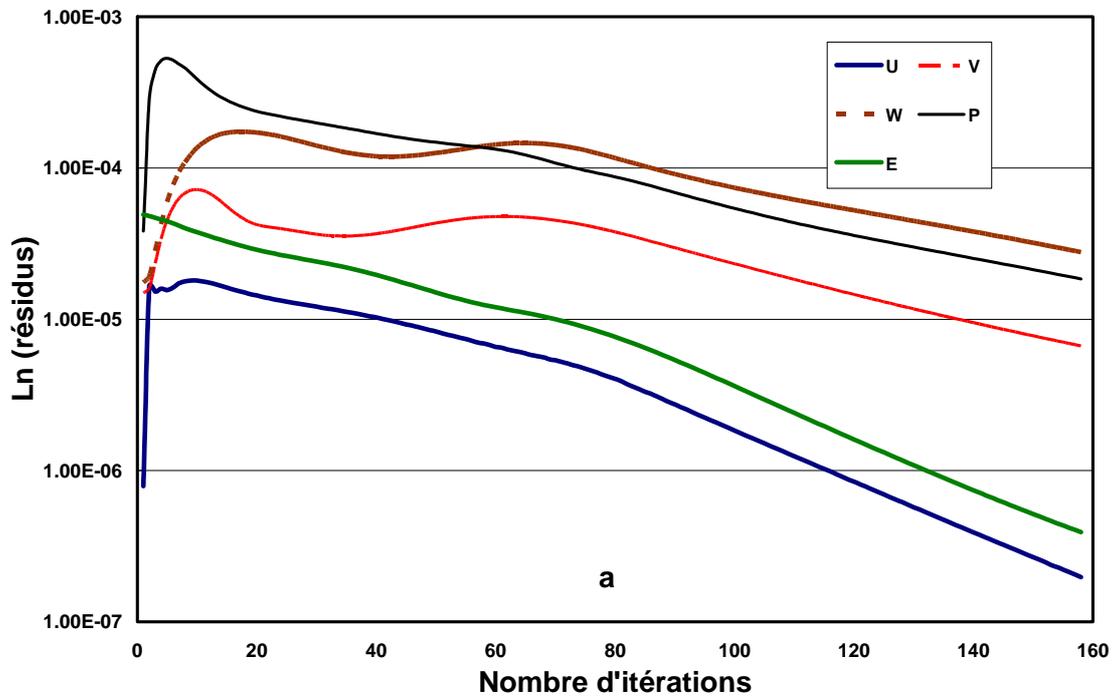


Figure 40 : comparatif entre les différentes méthodes de résolution [143].

CFX utilise un solveur de type AMG [145] (méthode multi-grille algébrique). La figure 40 compare les trois méthodes citées ci-dessus : nous remarquons qu'avec la densification du maillage, les deux méthodes Line solver et gradient conjuguées perdent rapidement en performance à la différence de la méthode multi-grille.



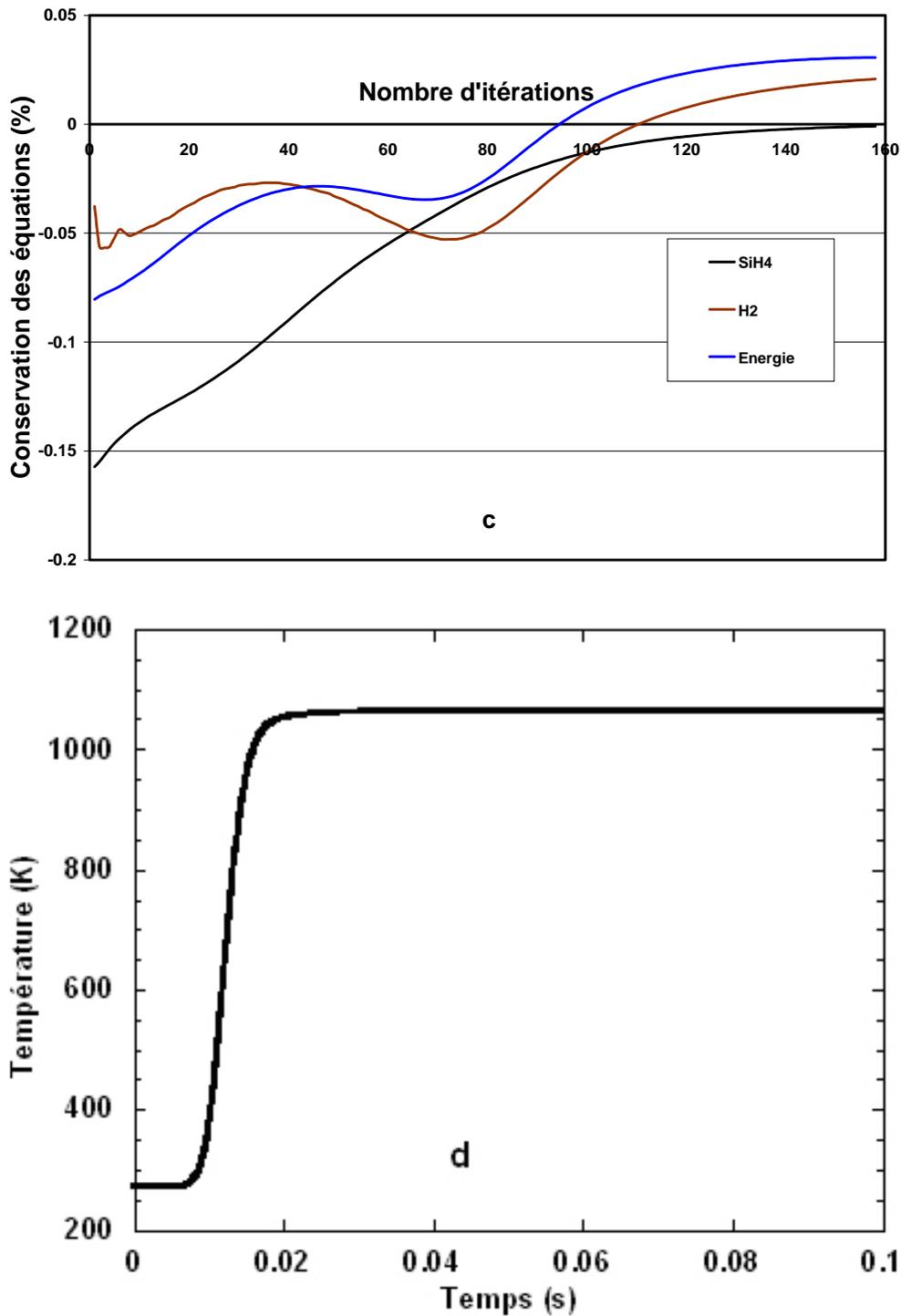


Figure 41 : les figures a, b, c représentent respectivement la variation des résidus des équations de mouvement, température et fraction massique des espèces chimiques ; d : température en fonction du temps.

6.6. Critères de convergence

Par définition, un calcul est dit convergent si toute erreur tend à décroître au cours des itérations. Ceci implique que, après un certain nombre d'itérations, il n'y

pas de changement significatif sur les variables selon un critère. L'utilisateur prédéfinit un critère de convergence sur les variables telles que : les vitesses, l'équation d'énergie. Les figures suivantes donnent l'évolution des résidus, le résidu correspondant à la somme sur toutes les mailles des erreurs effectuées sur l'équation en question. Un bon calcul convergent correspond à des résidus inférieurs à 10^{-4} (figure 41). Une autre manière de vérifier la validité du calcul, correspond à contrôler les conservations des quantités calculées. Enfin, pour les calculs en régime stationnaire, nous mettons en place une 'sonde numérique', qui permet de mesurer l'évolution en fonction des itérations des variables telles que la température ou/et la vitesse. Le régime stationnaire est atteint lorsqu'il n'y a plus de variation de la variable en question (figure 41-d).

6.7. Etude d'erreurs

Une question qui peut être posée concerne l'estimation d'erreurs de simulation. Un premier élément de réponse consiste à dire que ces méthodes numériques, comme solution des problèmes d'écoulements et de transferts de chaleur, ne sont que des solutions approximatives. En plus des erreurs qui pourraient être présentées au cours du développement du code de calcul, les simulations numériques incluent toujours trois types d'erreurs systématiques :

- Modèle physique simplifié et erreur sur les paramètres mesurés (conductivité, viscosité, ...)
- Méthodes de discrétisation utilisées
- Le critère d'arrêt à l'utilisation de solveurs itératifs pour la résolution des systèmes linéaires.

Pour pallier les problèmes de discrétisation, il faut aller à des ordres élevés en troncature. Le problème est qu'il a un prix à payer au niveau du temps de calcul. On peut aussi raffiner le maillage, ce qui aura pour effet d'améliorer la précision sur les valeurs numériques. En pratique, il faut combiner entre ces deux aspects de la discrétisation et faire une analyse critique des résultats.

Enfin, en ce qui concerne les modèles utilisés, tels que les modèles de réaction chimique et les modèles de turbulence, il est impératif de faire des études de validation. Ceci peut être fait de deux manières, soit en comparant les résultats de

calculs avec ceux des données issues des résultats expérimentaux, soit en faisant des études comparatives souvent en référence à des études tests (*Benchmarks*). Ces deux types de validations ont été considérés dans notre étude.

6.8. Prise en compte des réactions chimiques

Pour tenir compte des réactions chimiques, CFX-5 possède une grande librairie d'espèces et de réactions chimiques. La difficulté rencontrée réside dans le fait que dans la plupart des codes industriels de mécanique des fluides, cette librairie regroupe des réactions standard de combustion telles que la combustion des hydrocarbures. Aussi, le choix s'est porté sur la création d'un module extérieur au code qui viendra s'ajouter au reste des équations hydrodynamiques et d'énergie.

Il existe alors deux types de modèles pour tenir compte des espèces chimiques :

- Modèle multi-phases
- Modèle multi-composantes

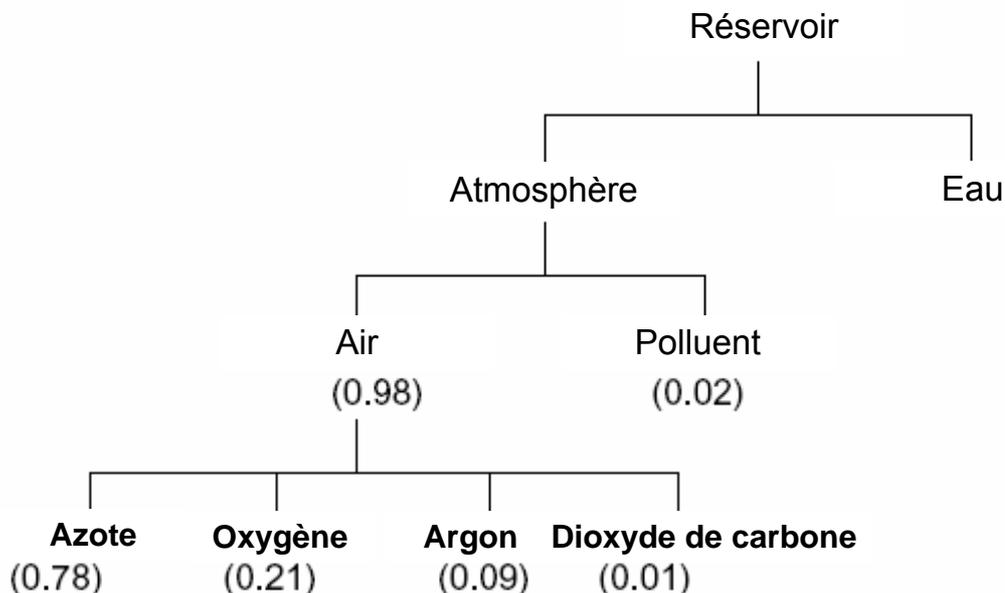


Figure 42 : représentation d'un réservoir qui présente les types de mélanges qui peuvent exister.

Le premier modèle concerne les fluides avec plusieurs phases qui se mélangent à grande échelle, tels que les mélanges gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide. Etant donné que les espèces chimiques présentes dans le fluide sont

dans un état gazeux¹, nous utiliserons plutôt le deuxième type de modèle (multi-composantes), que nous allons développer dans la suite de cette partie. La figure 42 illustre un exemple des deux types de modèles. Le réservoir est composé de deux phases liquides et gaz (atmosphère), où l'atmosphère peut être considéré comme un milieu multi-composantes.

6.8.1. Fluides multi-constituants

CFX-5 peut étudier un fluide avec un nombre arbitraire de composants ou d'espèces physiques distinctes (espèces chimiques). Chaque composant du fluide peut avoir un ensemble distinct de propriétés physiques. Le solveur calculera des valeurs moyennes des propriétés pour chaque volume de contrôle dans le domaine d'écoulement. Ces valeurs moyennes dépendront des valeurs des propriétés de chaque composant et de leur proportion dans le volume de contrôle.

Les composants d'un fluide sont supposés être mélangés au niveau moléculaire, et partager les mêmes champs moyens de vitesse, de pression et de température. Le transfert de masse a lieu par advection et diffusion. Les proportions de chaque composant peuvent changer dans l'espace ou le temps. Ceci peut être provoqué par la conversion d'un composant à un autre soit par réaction chimique, soit par diffusion.

Une espèce chimique est représentée par un champ scalaire (la concentration qui correspond à une masse par unité de volume du mélange). L'équation qui la régit est une équation de type convection-diffusion incluant un terme source pour prendre en considération la création/disparition d'une espèce par réaction chimique.

Bien évidemment, il faut introduire autant d'équations de concentration que d'espèces présentes dans l'écoulement. Rappelons l'équation d'évolution des concentrations:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (C_j \cdot u_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_j \cdot \frac{\partial C_j}{\partial x_i} \right) + S_j$$

¹ En réalité durant la synthèse, il y a création de particules solides.

Au lieu de la concentration, le logiciel CFX-5 utilise la fraction massique de l'espèce i dans le mélange gazeux, la fraction massique est alors définie par : $y_i = \frac{C_i}{\rho}$ avec ρ la densité moyenne du fluide.

Dans ces conditions, il y aura $(N-1)$ équations à résoudre, N étant le nombre d'espèces présentes dans le fluide, la dernière équation représentant une équation de contrainte :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot y_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \cdot y_i \cdot U_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_i \cdot \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right) + S_i \\ \sum_{i=A,B,C,\dots}^N y_i = 1 \end{cases} \quad \text{Équation 20}$$

Dans le cas des écoulements turbulents, le coefficient de diffusion moléculaire dans l'équation précédente est remplacé par un coefficient effectif donné par :

$$\Gamma_{ieff} = \Gamma_i + \frac{\mu_t}{Sc_t}, \text{ où } \mu_t \text{ et } Sc_t \text{ représentent respectivement la viscosité turbulente et le}$$

nombre de Schmidt turbulent.

6.9. Validation des méthodes numériques

Avant d'aborder les simulations correspondantes à la configuration du présent réacteur, une étape de qualification de notre approche est présentée.

6.9.1. Schéma de résolution

Une discrétisation satisfaisante du terme de convection est un dilemme en CFD. D'une part, les schémas de second ordre ou supérieur assurent une bonne précision, mais peuvent générer des oscillations non physiques dans des régions de fort gradient de la solution [146]. Le raffinement du maillage peut remédier à ce problème, mais ce n'est pas une solution réaliste surtout pour les maillages tridimensionnels (temps de calcul). D'autre part, lors de l'utilisation des schémas du premier ordre, les oscillations sont remplacées par une diffusion numérique artificielle non physique. De plus, ces schémas donnent une solution physique qui souffre d'imprécision due aux erreurs de troncature en premier ordre de la série de Taylor.

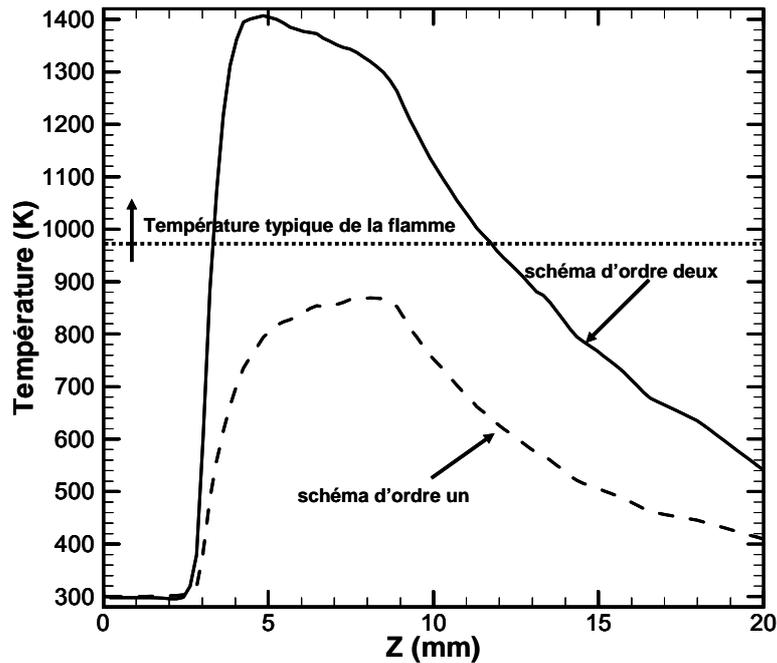


Figure 43 : comparaison entre les différents schémas de résolution.

La figure 43 montre la température le long de l'axe du jet obtenue avec deux schémas de résolution. Le schéma d'ordre deux permet une meilleure prédiction de la température. D'une manière générale, les schémas du premier ordre ont tendance à sous-estimer les transferts de chaleur, qui sont d'autant plus importants que la convection domine. Du point de vue pratique, nous avons remarqué que pour les calculs à haute pression (typiquement $P > 0,3$ atm), utiliser directement le schéma du second ordre crée des oscillations des variables température et vitesse, l'obtention de la solution s'avérant impossible. Pour pallier à ce problème, nous avons utilisé les calculs obtenus avec un schéma du premier ordre comme solution initiale des calculs avec le schéma d'ordre deux. En effet, il est apparu qu'à haute pression, le gradient thermique est plus important. Ce gradient thermique à l'entrée du laser, se comporte comme un phénomène de « choc » thermique, et de ce fait, les schémas d'ordre deux créent des oscillations de part et d'autre du choc.

6.9.2. Qualification du maillage

Il a été montré [147] que l'utilisation de différents types de mailles peut induire des résultats différents. En outre, l'utilisation d'un maillage uniforme donne de moins bons résultats qu'un maillage raffiné au voisinage des endroits sensibles (exp: forts gradients thermiques). Aussi, le fait d'utiliser un maillage non uniforme peut réduire les ressources (CPU et mémoire) requises pour obtenir une solution d'une exactitude

indiquée par un facteur significatif (approximativement 5 pour le CPU et 3 pour la mémoire). Cependant, l'écoulement à proximité des parois est caractérisé par un fort gradient de la vitesse et de la turbulence dans la direction normale à la paroi. L'utilisation d'éléments purement tétraédriques, donne des résultats peu précis. CFX-5 permet d'adapter ces éléments près de la paroi (*inflated mesh*) plaçant la surface des mailles perpendiculairement à l'écoulement (voir figure 44).

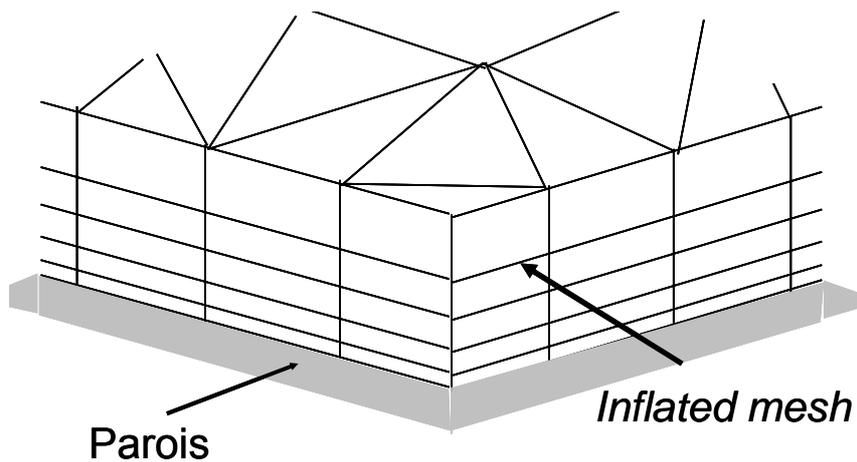


Figure 44 : maillage hybride avec des éléments de paroi.

Nous avons comparé le résultat de la température pour différents maillages (tableau 8, figure 45).

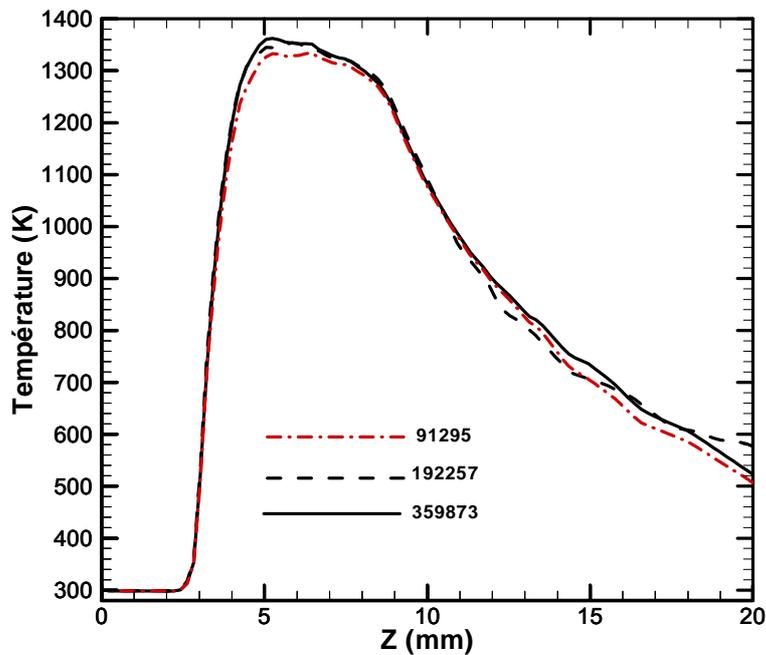


Figure 45 : température calculée pour plusieurs nombre de noeuds du maillage.

	Nombre de Noeuds	Nombres d'éléments	T _{max} (K)	V _{max} (m/s)
M1	91259	403824	1338	2,07
M2	192257	920784	1368	2,11
M3	359873	1792600	1362	2,11

Tableau 8 : différents types de maillages utilisés.

D'après ces résultats, le maillage M2 sera considéré pour les simulations. Car, il donne un bon rapport entre CPU et la précision du calcul.

6.10. Qualification du modèle implémenté

Il s'agit d'étudier une configuration simplifiée du réacteur pour laquelle existe des résultats théoriques et expérimentaux, afin de tester le code de calcul, et valider les modules que nous y avons intégrés pour prendre en compte des réactions chimiques. Nous avons réalisé une étude basée sur celle effectuée par Akmandor [115] sur un réacteur dont les caractéristiques sont proches du nôtre. L'étude de référence fait partie d'une étude plus générale menée par Haggerty [130, 137] dans les années quatre vingt au MIT (Massachusetts Institute of Thechnology), pour développer la méthode de synthèse par pyrolyse laser. A notre connaissance, aucune autre étude numérique portant sur la dynamique de l'écoulement et du transfert thermique sur la synthèse par pyrolyse laser, n'a été faite à ce jour.

Pour tenir compte de la présence du laser (présence non matérielle), nous avons plutôt défini son effet, c'est-à-dire les réactions chimiques induites par l'interaction gaz/laser. Pour cette raison, nous avons créé un sous-domaine de forme cylindrique représentant le faisceau laser. A l'intérieur de cette région, on définit une source d'énergie (un terme source dans l'équation d'énergie) pilotée par la présence du silane, les autres gaz présents n'absorbant pas le rayonnement à cette fréquence. En dehors de cette région, le terme source dans l'équation d'énergie est nul.

Les réactions chimiques quant à elles, sont définies par un formalisme **Puits/Sources** dans le sous-domaine, et le silane disparaît donnant lieu à l'hydrogène (voir la figure 46). Etant donné que dans le code CFX, la décomposition du silane n'est pas implémentée, nous avons dû rajouter sa cinétique de décomposition, ainsi que le terme source représentant le laser (équation 13).

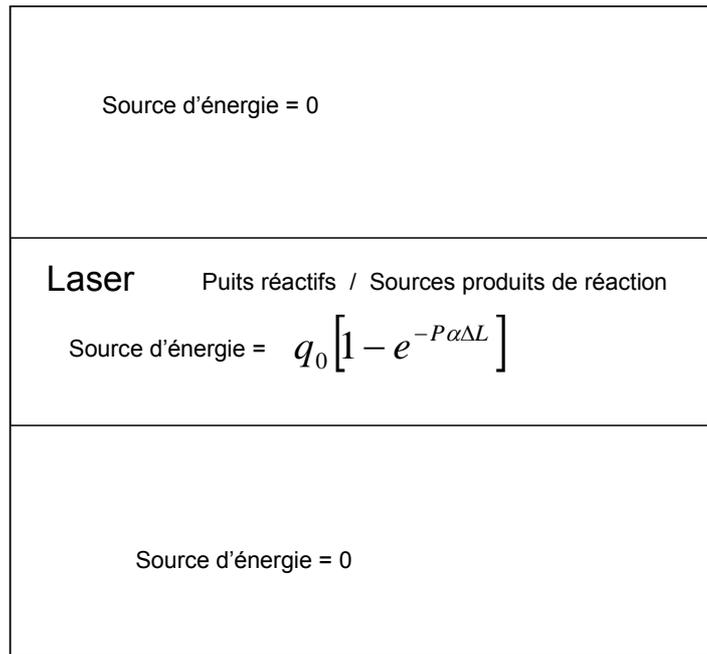


Figure 46 : définition du domaine et sous-domaine de résolution.

$$\begin{cases} k = 5,0 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-218 \times \text{kJ/mol}}{RT}\right) \\ q = q_0 \times \left[1 - \exp(-P \cdot \alpha_{abs} \cdot \Delta L) \right] \end{cases} \quad \text{Équation 21}$$

Il est à noter (équation 19) que du fait qu'il y a présence de plusieurs gaz dans l'enceinte réactionnelle, le terme de pression qui apparaît dans le terme définissant la source laser, correspond à la pression partielle du silane (pression totale que multiplie la fraction molaire du silane).

Dans la réalité, le coefficient d'absorption du silane varie avec la température. Or, nous n'avons pas de mesures expérimentales décrivant cette variation. Aussi pour des raisons de comparaison avec les résultats de référence, nous avons considéré une valeur constante égale à 0,005 m/N [115].

6.10.1. Propriété thermodynamique des gaz

Du fait que la réaction chimique génère un fort gradient de température, il est nécessaire de tenir compte des forces de flottabilité. En effet, le nombre de Richardson étant égale à 10^{-1} ($Ri = g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot L / u^2$, β : coefficient de dilatation thermique, u : vitesse caractéristique; L : longueur caractéristique), le produit du nombre de Richardson avec le celui de Reynolds est de l'ordre de 100. Ainsi, l'écoulement est dans un régime de convection libre [148]. Aussi, les propriétés

physiques telles que la viscosité et la conductivité thermique, seront prises dépendant de la température. Par ailleurs, nous considérons un écoulement d'un fluide incompressible (le nombre de Mach < 0.01). Nous avons utilisé des propriétés physiques issues de la bibliothèque *T&TWinner*¹.

6.10.2. Résultats de la qualification de l'approche numérique

Pour qualifier notre approche numérique et les modules que nous avons implémentés dans CFX-5, nous avons comparé nos calculs à une solution analytique [114] pour une configuration axisymétrique. Aussi, nous avons comparé nos résultats avec une étude expérimentale réalisé par Flint et al.[112].

Akmandor [114] a développé un modèle analytique bidimensionnel afin de comprendre les mécanismes responsables du transfert thermique pendant la synthèse. Pour simplifier les équations, il suppose un écoulement axisymétrique autour de l'axe du jet. L'équation d'énergie dans les différentes zones (pré-réaction, réactive et post-réaction) s'écrit en coordonnées cylindriques sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho C_p \bar{U} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\kappa r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \rightarrow \text{région 1} \\ \rho C_p \bar{U} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\kappa r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q \rightarrow \text{région 2} \\ \rho C_p \bar{U} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\kappa r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \rightarrow \text{région 3} \end{array} \right. \quad \text{Équation 22}$$

où q est le terme source laser. Les conditions aux limites sont données par :

$$T(0, r) = T_{\text{parois}} ; T(z, \infty) = T_{\text{parois}} ; \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$$

$$T(\infty, 0) = T_{\text{parois}} ; T(z, \infty) = T_{\text{parois}}$$

La résolution de ces équations, donne l'expression de la température dans les différentes zones (respectivement : pré-laser, laser, post-laser) :

¹ T&Twinner développé par G. Delluc et B. Pateyron est en téléchargement libre sur le site : www.unilim.fr/SPCTS

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1(z, r) = C_1 \left(z + \frac{\bar{U}}{\alpha} z^2 \right) J_0 \left(\frac{\bar{U}}{\alpha} r \right) + T_{\text{parois}} \\ T_2(z, r) = \frac{C_3}{2z} e^{-\bar{U}r^2/4\alpha z} + \frac{\alpha q}{U_K} z + C_4 \\ T_3(z, r) = \frac{C_5}{2z} e^{-\bar{U}r^2/4\alpha z} + C_6 \end{array} \right. \quad \text{Équation 23}$$

où les différentes constantes sont calculées à partir des conditions de recouvrement entre les différentes zones, $J_0(r)$ représente la fonction de Bessel. Il est important de noter que cette solution de l'équation de l'énergie avec le terme source laser, ne prend pas en considération le mélange argon/silane. Akmandor [115] a aussi développé un modèle numérique 2D autour de la zone réactive. Celui-ci, résout les équations d'évolution de deux des espèces chimiques présentes (argon et silane) en écoulement laminaire.

Silane (cm ³ /min)	38
Argon (cm ³ /min)	1000
Pression (atm)	0,2
Buse silane (mm)	1,2
Buse argon (mm)	19,7

Tableau 9: paramètres opératoires utilisés pour la qualification du code.

Sur cette base, nous avons étudié une configuration d'un réacteur proche de celui décrit par Akmandor et Flint (tableau 9). La figure 47 compare la température expérimentale [110], théorique [114] avec nos résultats numériques. La température maximale atteinte par la zone réactive est de 1413 K pour les présentes simulations. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux (1450 K) alors que celle du modèle 2D axisymétrique sous-estime cette valeur (1330K). Il est à noter que la précision des mesures pyrométriques augmente avec la densité spatiale des particules, ce qui peut expliquer davantage l'écart entre les courbes expérimentales et numériques à l'entrée du laser ($z < 5\text{mm}$ figure 47).

Par ailleurs, la valeur théorique de 1290 K reste en dessous des autres estimations, car, par construction, le modèle théorique ne prend pas en considération le mélange des gaz ($Ar/SiH_4/H_2$). Ceci dit le mérite de ce modèle est d'avoir été le premier à donner un ordre de grandeur raisonnable en absence de tout développement numérique ou expérimental.

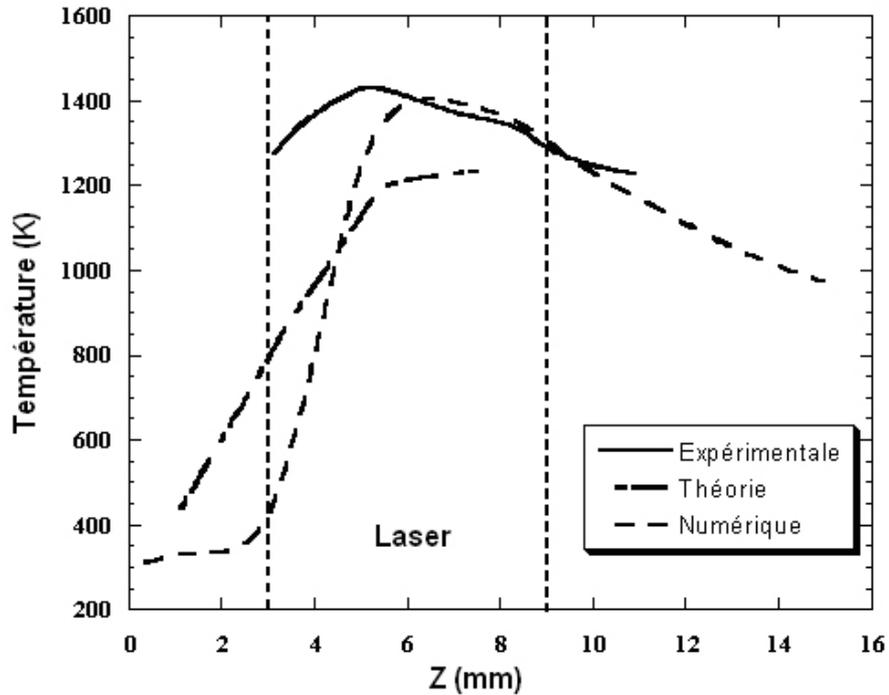


Figure 47 : température le long de l'axe du jet. Les deux traits discontinus, indiquent la zone laser.

Différentes constantes de la loi d'Arrhenius (figure 48) ont également été testées. La comparaison avec les résultats expérimentaux nous indique la valeur optimale à adopter par la suite.

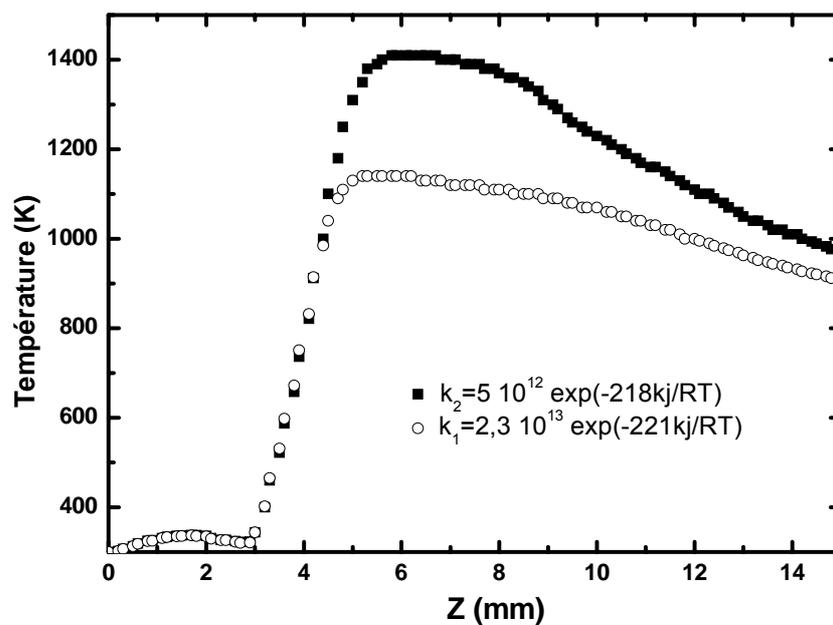


Figure 48 : comparaison de la température pour différentes constantes de la loi d'Arrhenius

Pour conclure cette partie de qualification, le modèle tridimensionnel que nous avons développé permet de retrouver avec une meilleure précision la température expérimentale de la flamme vis-à-vis du modèle de référence limité à une géométrie axisymétrique bidimensionnelle et ouvre des horizons nouveaux à la simulation des transferts dans l'ensemble du réacteur. Reste que la précision de ce modèle est liée aux différentes données cinétiques de la réaction, ainsi qu'à la valeur de la constante d'absorption du laser.

La suite concerne l'extension de cette étude au réacteur utilisé au sein de notre laboratoire, ainsi qu'à d'autres questions qui n'ont pas été traitées dans cette partie, à savoir :

- Le mélange gaz vecteur/gaz réactif
- La recherche des paramètres pertinents, qui contrôlent la température maximale de la flamme.
- Les différents régimes de transferts thermiques (conduction, convection), dans les différentes zones du réacteur : pré-réaction, zone de réaction.
- Le développement de la turbulence et son effet sur le transfert thermique ;

La présence d'éventuelles instabilités, qui induisent une inhomogénéité des poudres.

CHAPITRE VII

PHENOMENES DE TRANSPORT

7.1. EFFET DE LA GRAVITE

7.2. TRANSFERTS THERMIQUES

7.2.1. Modèle local du bilan énergétique

7.2.2. Modèle de la chaleur dans le réacteur

7.3. ETUDE PARAMETRIQUE

7.3.1. Effet du laser

7.3.2. Effet de la pression dans l'enceinte

7.3.3. Effet des gaz d'entraînement

7.4. DISCUSSION

7.5. STABILITE DU PROCEDE

7.5.1. Instabilité de la réaction (oscillations type 1)

7.5.2. Etude de la buse d'injection (oscillations type 2)

Ce chapitre présente les résultats de simulation pour une configuration géométrique proche du réacteur expérimental développé au laboratoire. L'objectif de ce travail est d'orienter l'optimisation du procédé de synthèse, et de ce fait, de relier les paramètres de contrôle (la puissance laser, la pression, les débits des gaz) aux paramètres de synthèse (la température maximale et le champ thermique, les temps de séjours, et enfin le régime de l'écoulement). Ces informations sont nécessaires à toute stratégie pour la fabrication de poudres de bonne qualité. De manière découplée, les transferts thermiques sont d'abord étudiés dans une configuration géométrique donnée, ensuite l'effet de la géométrie des différents éléments du réacteur est considéré dans le but d'étudier la stabilité de la synthèse et de l'écoulement.

7.1. Effet de la gravité

Avant d'aborder proprement l'effet des paramètres de contrôle, il est intéressant de voir l'effet de la gravité sur la synthèse (transport et collecte des poudres). L'environnement microgravité offre une opportunité d'étude de phénomènes masqués sur terre par le champ gravitationnel (comme la convection qui masque la diffusion, ou la convection naturelle masquant celle de Marangoni [149]). En effet, des travaux récents [150] tentent d'étudier dans des conditions de microgravité l'effet de la pesanteur sur la croissance et la collecte des particules. Une des applications de ce type d'expérience est l'étude de la formation des grains interstellaires comme les polyaromates, le graphite et le diamant [151] ou pour ce qui nous concerne, les matériaux réfractaires. Reste que ce type de montage, est difficile à mettre en œuvre dans des conditions de vols paraboliques, du fait des risques élevés pendant les expériences de synthèse. La figure 49 représente l'appareillage de pyrolyse laser dans une configuration de vol. Le réacteur se trouve dans le ESA M.U.C.C (ESA Multi User Combustion Chamber), l'ensemble pèse 7,7 kg et utilise un laser continu de 38 W. Les expériences réalisées pour le moment¹, concernent la synthèse du diamant et des études sont en cours pour ce qui est de la synthèse du SiC, Si₃N₄.

¹ Les expériences ont été réalisées durant le 25^{ème} vol parabolique de l'ESA en octobre 1998 à partir de l'aéroport de Bordeaux-Mérignac.

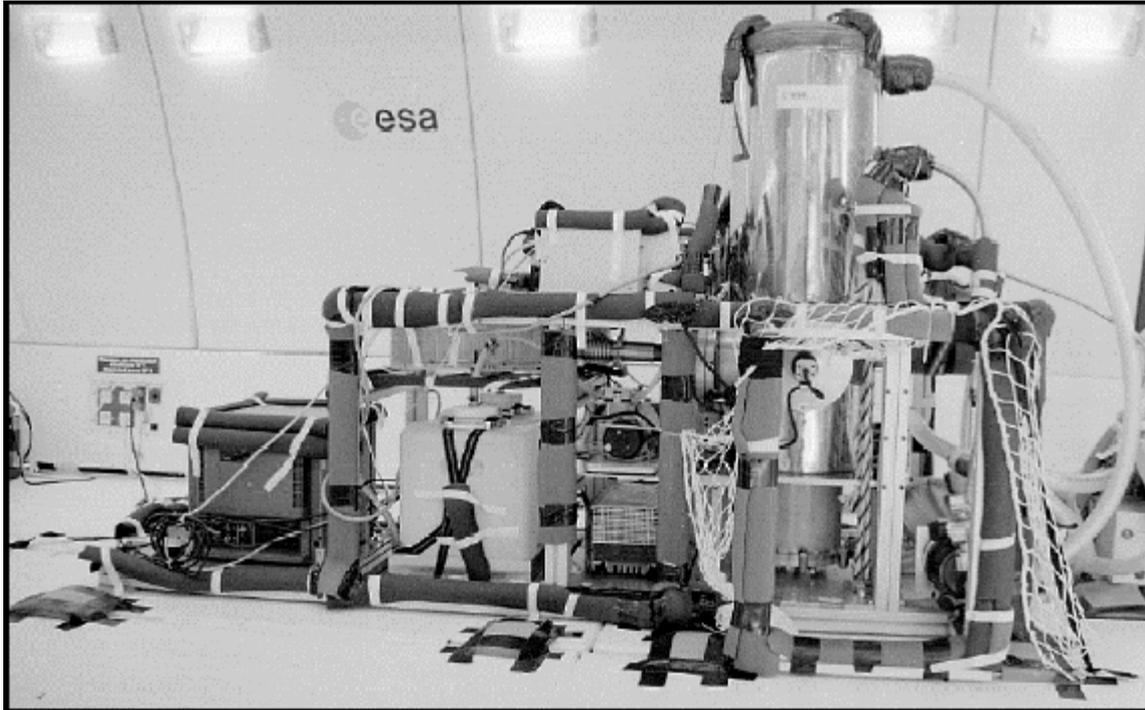


Figure 49 : réacteur de pyrolyse laser dans une configuration de vol parabolique (microgravité) [150].

Pour voir l'effet de la pesanteur sur le champ thermique, nous avons fait des calculs avec et sans présence de gravité.

La figure 50, représente la température le long de l'axe du jet. Nous remarquons, que l'absence de la gravité a pour effet de diminuer la température maximale ainsi que le gradient thermique à l'entrée du laser. Ceci témoigne de l'effet prédominant de la convection naturelle dans ce type d'expérience. Le fait que le gradient thermique augmente, implique un temps de séjour plus important, et une faible décomposition des réactifs. En effet, les poudres synthétisées sous microgravité révèlent une structure sous forme d'agrégats d'une taille moyenne de $1 \mu\text{m}$ [150]. La figure 51 montre que l'énergie générée dans la zone réactive est principalement acheminée vers la sortie du réacteur par le mouvement de convection. Ceci est d'autant plus important que le débit des gaz est dans le sens ascendant.

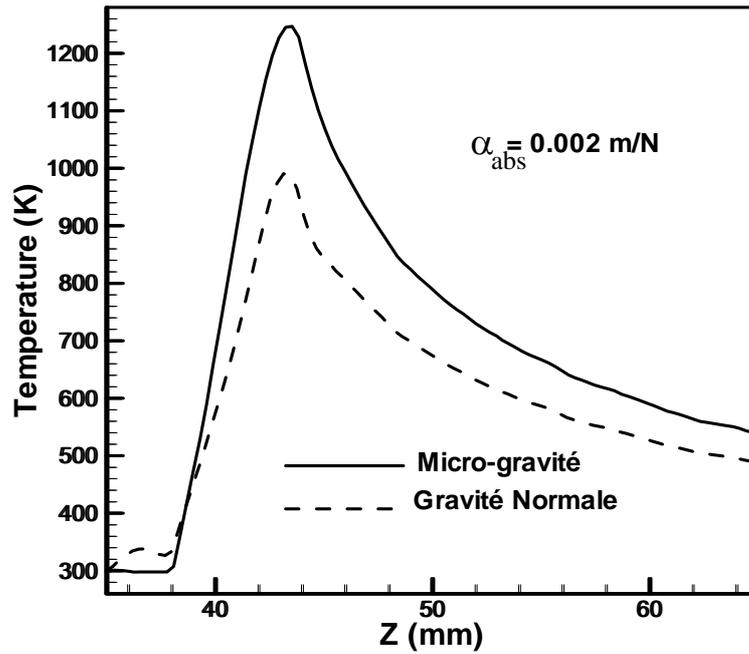


Figure 50 : température le long de l'axe du jet pour deux configurations du réacteur : avec effet gravité et sans gravité (débit SiH_4 $38 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ar $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$, laser à 200W).

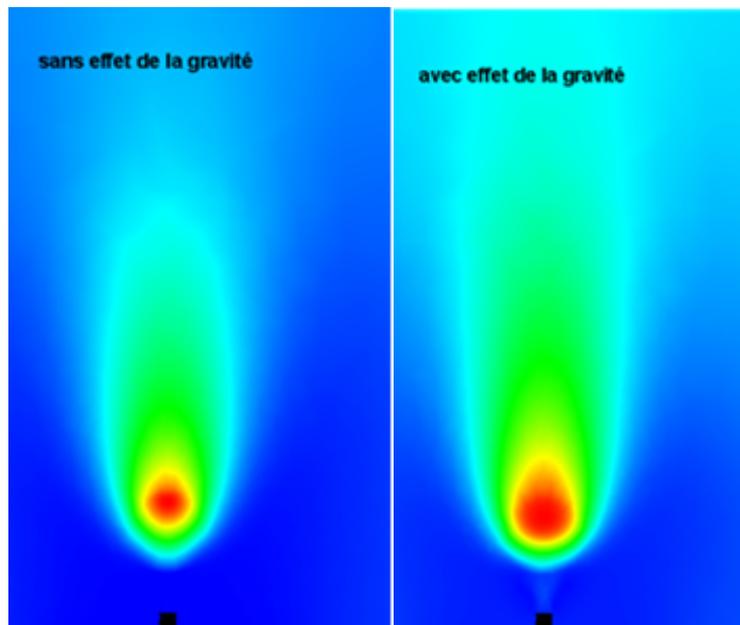


Figure 52 : champ thermique proche de la buse silane (carré noir).

Tous les calculs effectués montrent un champ thermique semblable à celui de la figure 52, avec des isothermes sous une forme proche de celle d'une flamme allongée dans la direction de l'écoulement indépendamment de la géométrie et dans

une large gamme des paramètres opératoires. Dans le cas de condition de microgravité, nous remarquons plutôt une zone réactive sous forme d'une boule qui ressemble aux flammes de bougie sous micro-gravité de forme d'une « méduse » bleutée dont la stabilité est dominée par les échanges thermiques (figure 52-b). D'ailleurs une similitude est à noter à ce niveau pour les flammes de combustion réalisées sous microgravité [149, 152-154] (figure 52).

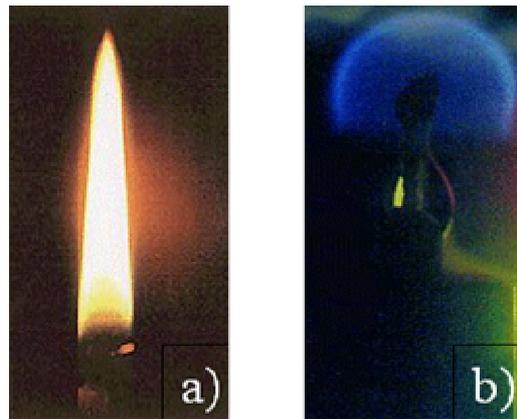


Figure 52 : flamme de Candel a) présence de gravité b) conditions de microgravité.

La couleur jaune caractérise la présence de particule de suie (d'après : F.B. Carleton, F. J. Weinberg, Electric field-induced flame convection in the absence of gravity, in Combustion experiments during KC-135 parabolic flights, ESA SP-1113, 1989).

Un deuxième effet de la gravité que nous avons étudié concerne la collecte des poudres. En effet, nous avons envisagé deux configurations possibles du collecteur : dans le sens ascendant et dans le sens descendant.

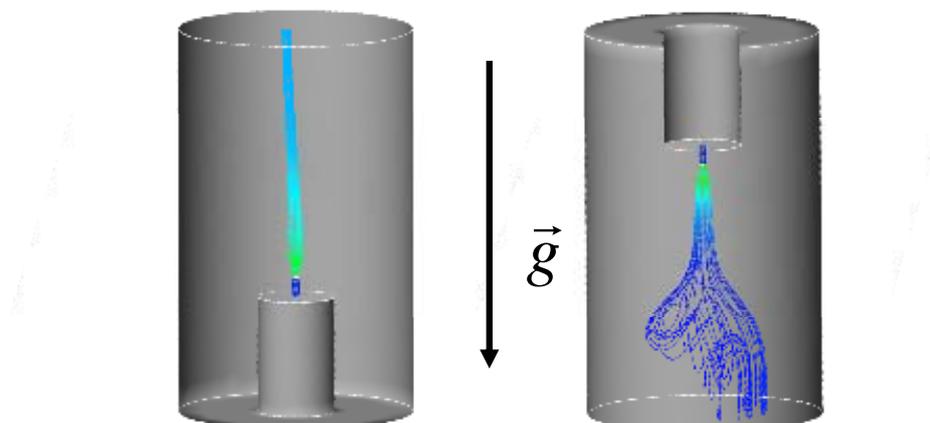


Figure 53 : lignes de courant pour deux configurations du réacteur.

On remarque que les forces de flottabilité perturbent le mouvement du gaz, ceci se répercutera sur la collecte des poudres. Par conséquent, la configuration du réacteur la plus stable est celle avec une configuration ascendante (collecte dans le sens inverse de la gravité).

7.2. Transferts thermiques

Après avoir choisi une configuration stable pour la collecte, nous allons nous intéresser aux transferts thermiques dans le réacteur de pyrolyse.

7.2.1. Modèle local du bilan énergétique

Dans cette partie, une étude qualitative du transfert d'énergie dans la zone réactive (à l'intérieur du faisceau laser) est réalisée. Pour cela il faut bien comprendre chaque mécanisme responsable du transfert thermique à savoir : la conduction, le rayonnement. Pour cela, nous écrivons le bilan entre l'énergie déposée par la source laser, l'énergie absorbée et celle perdue par radiation [130] (voir figure 54). Dans le cas de l'absorption d'énergie d'un élément de volume gazeux ΔV , de dimension ΔX , traversé par un faisceau laser d'intensité I_0 , le bilan énergétique s'écrit sous la forme :

Energie déposée = énergie absorbée + énergie dégagée par la réaction + perte

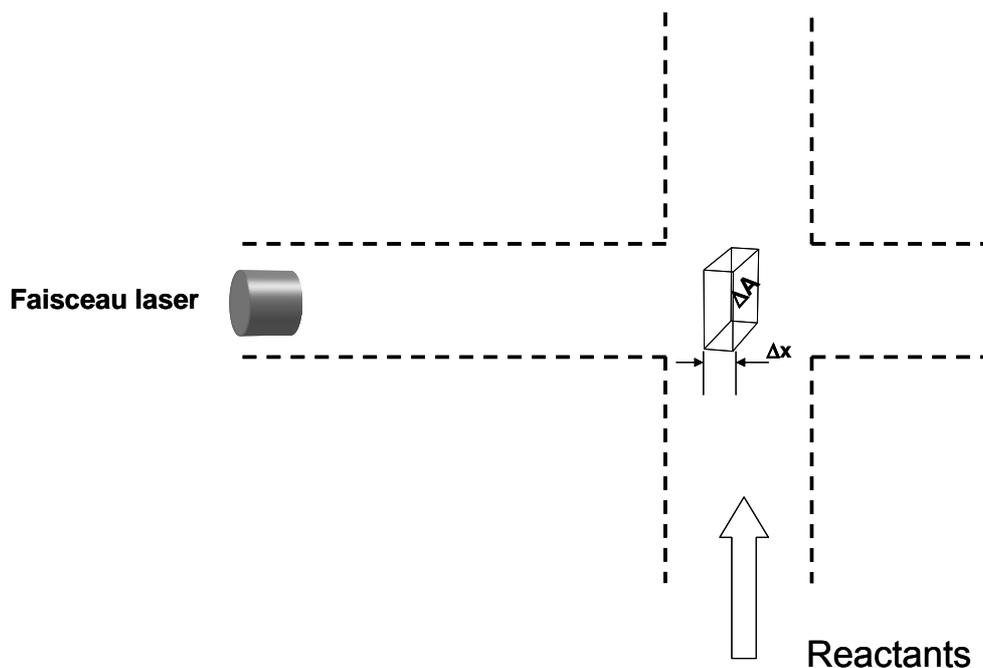


Figure 54 : schéma simplifié de l'interaction gaz/laser.

Ce bilan s'écrit analytiquement sous la forme :

$$I_0 \Delta X \cdot I \left[1 - \exp\left(-\sum \alpha_i p_i \Delta X\right) \right] = C_p \frac{n}{V} \Delta V \frac{dT}{dt} + \Delta H_v \frac{dn}{dt} + Q \quad \text{Équation 24}$$

- I_0 : intensité laser (W/m^2).
- Δx : épaisseur du gaz traversé par le faisceau laser (m).
- $\Delta x I$: section efficace d'interaction ou le volume du gaz qui subit l'interaction laser (m^2).
- α_i et P_i : respectivement le coefficient d'absorption et la pression partielle de l'espèce i .
- C_p : capacité calorifique du gaz ($\text{J}/\text{mol K}$).
- n/V : densité molaire dans l'élément de volume ΔV (mol/m^3).
- dT/dt : taux de variation de la température (K/s).
- ΔH_v : chaleur de la réaction par unité volume (W).
- dn/dt : nombre de moles de gaz qui réagissent par unité de temps (mol/s).
- Q : perte d'énergie (W)

Pour simplifier le calcul nous supposons en première approximation que la perte d'énergie par radiation est négligeable. De plus, on ne prendra pas en compte l'effet de l'exothermicité de la réaction. Ceci est justifié par le fait que l'énergie dégagée par la réaction (de l'ordre du 0,36 W) est négligeable par rapport à l'énergie laser (absorbée par le gaz) de l'ordre de 5 W. On partage le domaine ΔX en petits intervalles infinitésimaux, tels que dans chacun d'entre eux, la vitesse est constante et le gaz subit une puissance laser constante. On suppose aussi que les gaz réactifs et le gaz vecteur forment une seule phase.

Développons le terme de l'énergie déposée par le laser : $I_{abs} = I \Delta x I [1 - \exp(-\sum \alpha_i P_i \Delta x)]$, on a $x_i P_{tot} = P_i$ ou x_i est la fraction molaire de l'espèce i .

Donc on peut écrire : $\sum \alpha_i P_i \Delta x = \Delta x P_{tot} \sum x_i \alpha_i = \langle \alpha \rangle \Delta x P_{tot}$ (le symbole $\langle \rangle$ indique une moyenne sur toutes les espèces présentes). Si on suppose que l'élément de volume traversé est optiquement mince, *i.e.* $\langle \alpha \rangle \Delta x P_{tot} \ll 1$, on aura alors : $1 - \exp(\langle \alpha \rangle \Delta x P_{tot}) = \langle \alpha \rangle \Delta x P_{tot}$. Pour être plus rigoureux, il faut tenir compte de la variation du coefficient d'absorption en fonction de la température (voir figure 32). Pour cela on

peut écrire le terme de pression comme suit : $\langle \alpha \rangle \times P \times T = \langle \alpha \rangle \times P_0 \times T_0 / T$ où P_0 et T_0 représentent la pression et la température initiale respectivement.

Finalement, la puissance absorbée par le gaz s'écrit :

$$I_{abs} = I_0 \times \Delta X^2 \times l \times \langle \alpha \rangle \times P_0 \times T_0 / T \quad \text{Équation 25}$$

Après transformation de l'équation au bilan moyennant les hypothèses données au départ, on peut estimer la température maximale atteinte par la réaction :

$$T_f - T_0 = \frac{I_{abs} \times \Delta t}{C_p \times (n/V) \times \Delta V} \quad \text{Équation 26}$$

On peut réécrire cette formule sous une forme plus explicite, en effet $n/V = P/RT$ et $\Delta t = l/\bar{U}$ ou \bar{U} est la vitesse moyenne du gaz permettant d'avoir la température maximale sous une forme plus exploitable :

$$T_f - T_0 = \frac{l \times I_0 \times \langle \alpha \rangle \times T_0 \times R}{C_p \times \bar{U}} \quad \text{Équation 27}$$

L'équation 27 donne une représentation qualitative du transfert thermique dans la zone réactive. Ainsi, la température maximale est dans une proportion inverse à la capacité calorifique et à la vitesse. Contrairement à ce qu'on peut attendre, diluer le gaz réactif avec un gaz neutre tel que l'argon (c_p plus faible), n'augmente pas forcément la température à cause de la dépendance du coefficient d'absorption (nul pour l'argon par exemple). Ceci témoigne de la complexité à prédire exactement l'effet du gaz vecteur. Néanmoins, nous pouvons faire une comparaison entre différents gaz neutres utilisés, étant donné qu'ils ont approximativement le même coefficient d'absorption. L'utilisation d'un gaz vecteur avec une faible capacité calorifique, donnera une zone thermiquement affectée plus large.

Le raisonnement décrit ci-dessus, ne prend pas en considération l'effet de la pression (hypothèse d'un gaz optiquement mince). A haute pression, cette hypothèse n'est plus vérifiée et l'histoire thermique décrite ci-dessus n'est plus valable.

Enfin, il est à remarquer que dans le cas de la synthèse par voie gazeuse (couplage aérosol/laser), la vaporisation des fines gouttelettes du brouillard, a pour

effet d'augmenter l'apport énergétique nécessaire à l'amorçage de la réaction. Les mesures à l'aide d'un puissance-mètre montrent une différence entre l'absorption du rayonnement laser dans le cas gaz (3-6%) et dans le cas d'un aérosol liquide (20-30%) de la puissance initiale [113].

7.2.2. Modèle de la chaleur dans le réacteur

Après avoir développé un modèle simplifié pour les transferts thermiques, nous allons procéder à une résolution de l'équation de la chaleur couplée à la dynamique des écoulements réactifs. La comparaison des tendances données par les simulations au modèle simplifiée permettra d'en juger de la bonne réponse du modèle de simulation directe aux variations de certains paramètres (c_p , vitesse, coefficient d'absorption, ..)

Ensuite une phase d'étude paramétrique est abordée avec les conditions (sauf indication contraire) :

- Débit argon¹ = 1000 cm³/min
- Débit silane = 38 cm³/min
- Faisceau laser : 6 mm de diamètre et 200 W d'intensité
- Diamètre de la buse d'injection du gaz réactif : 2 mm

7.3. Etude paramétrique

7.3.1. Effet du laser

Afin d'examiner l'effet de la puissance laser sur la température de réaction, nous avons procédé à des calculs où tous les paramètres sont fixés sauf la puissance laser. La figure 53 donne la température le long de l'axe du jet pour différentes valeurs de l'intensité laser ; le diamètre du faisceau laser est maintenu constant à 6 mm (focalisé). Nous remarquons que la température passe par un maximum. La position de ce maximum se déplace vers la buse avec la puissance. Ce phénomène se répercute sur le temps de séjour des particules dans la zone réactionnelle. Nous constatons aussi que le chauffage du gaz débute avant le contact gaz/laser (1/3 de la zone pré-laser depuis la buse). Cet effet est dû au transfert thermique par conduction qui s'amplifie avec la puissance. La figure 54

¹ Les débits volumiques sont donnés dans les conditions standard de pression et de température.

présente le champ thermique au voisinage de la buse d'injection des gaz réactifs pour différentes configurations du faisceau laser : focalisé (pour deux valeurs de l'intensité), et non focalisé. Il apparaît que l'intensité laser n'influe pas sur l'étalement du champ thermique. Par contre, travailler en faisceau non focalisé a pour effet un allongement de la « flamme » et une diminution de la température maximale (figure 57-a).

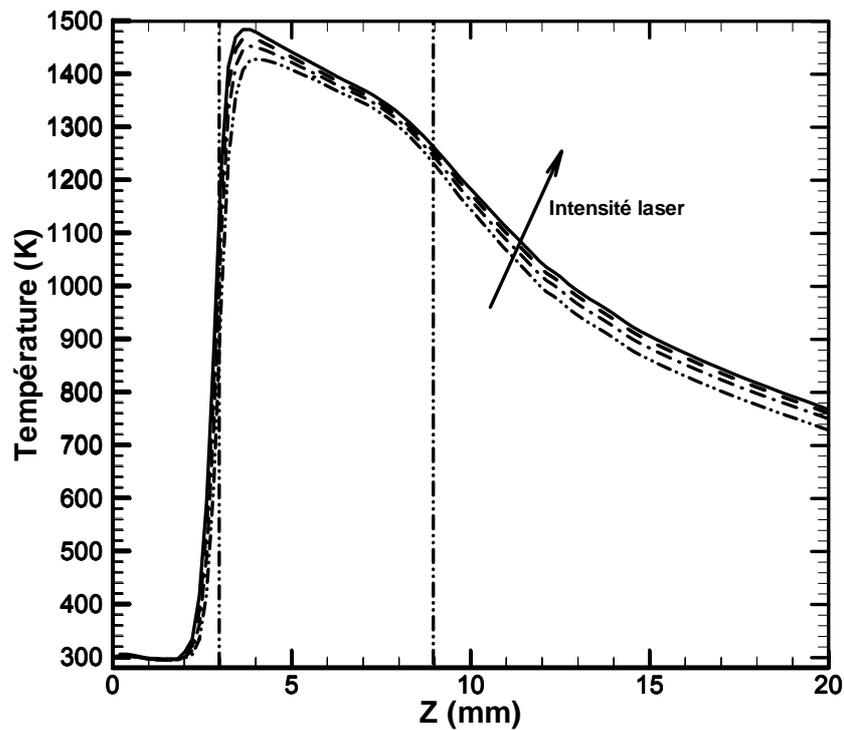


Figure 55 : effet de l'intensité laser (I_0 variant de 200 à 550 W) sur la température de réaction. ($P=0,2$ atm ; débit d'argon 1000 cm³/min).

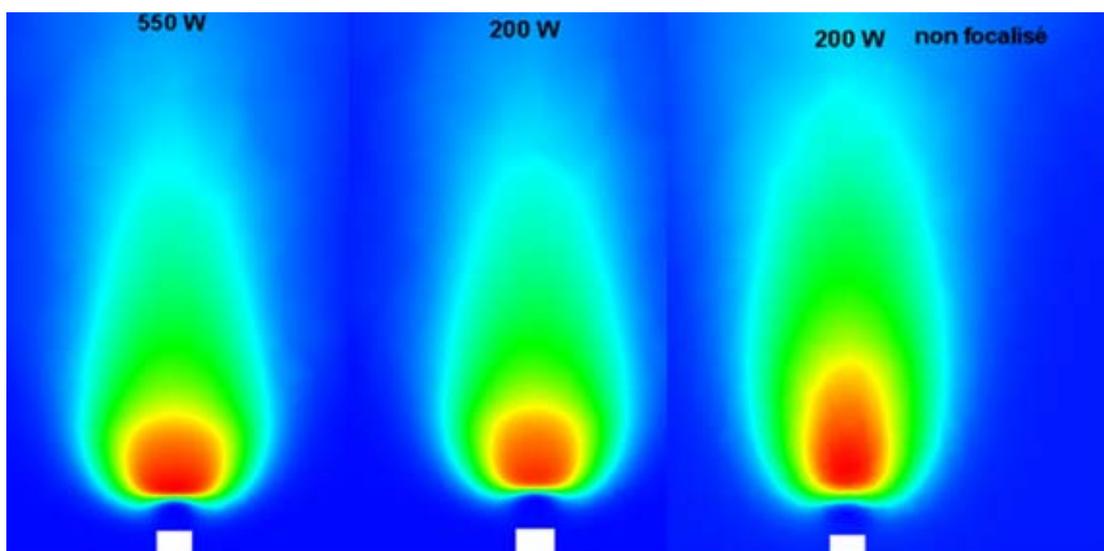


Figure 56 : champ thermique près de la buse pour différentes configurations de la source laser : focalisé $\phi = 2$ mm, et non focalisé $\phi = 12$ mm.

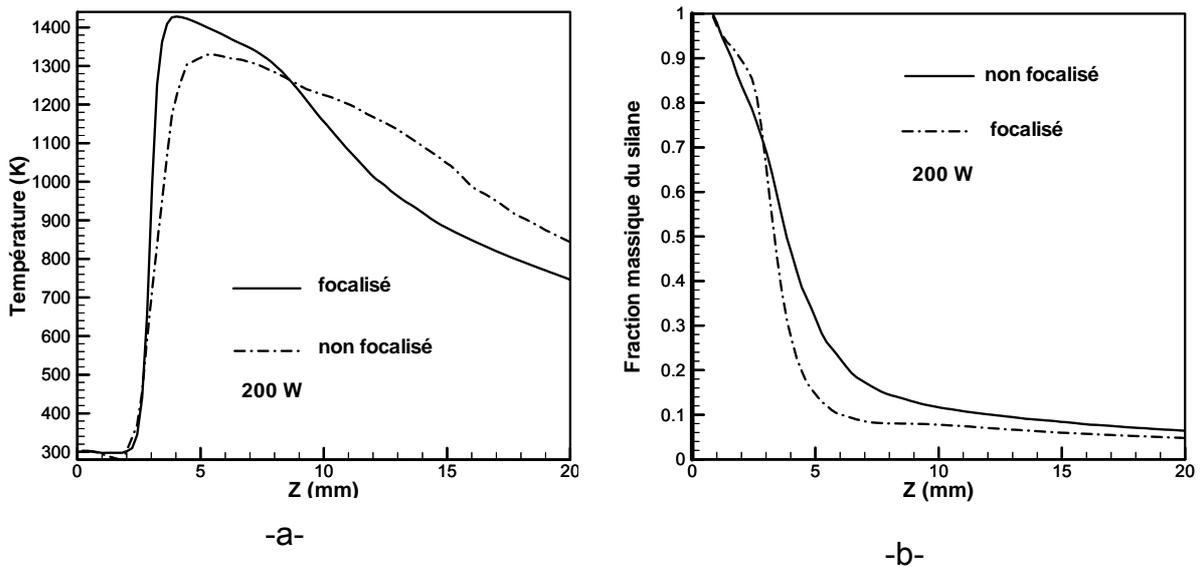


Figure 57 : -a- température le long de l'axe du jet en fonction de la forme du faisceau laser ; -b- Fraction massique du silane le long de l'axe du jet.

L'aplatissement du champ thermique (faible gradient thermique) a pour effet une diminution de la vitesse de pyrolyse du silane. La figure 57-b indique que dans le cas de l'utilisation d'un faisceau focalisé, pratiquement tout le silane est consommé à la traversée des premiers millimètres du laser. Alors que pour un faisceau non focalisé, le silane n'a pas été complètement consommé dans la zone laser, ce qui diminue l'efficacité de la synthèse.

7.3.2. Effet de la pression dans l'enceinte

Pour étudier l'effet de la pression dans l'enceinte (on rappelle que la synthèse se fait à pression constante dans le réacteur) sur le champ thermique, nous avons comparé le profil de température pour deux valeurs de la pression (figure 58-a). On remarque l'augmentation de la température en fonction de la pression. Ceci s'explique par le fait que la vitesse est inversement proportionnelle à la pression en fluide ($U \propto 1/\rho$) (figure 58-b). Plus on augmente la pression de l'enceinte réactionnelle, plus la vitesse des réactifs diminue, ce qui a pour effet d'augmenter leur temps de séjour à l'intérieur du laser ; plus ce temps est long, plus grande sera l'énergie déposée par le laser. Aussi, au contact du laser, la vitesse subit une rapide augmentation, ce qui peut s'expliquer par la présence du fort gradient thermique. Par ailleurs, l'augmentation de la pression de 0,2 atm à 0,7 atm fait passer le gradient

thermique à l'entrée de la zone réactive de 500 K/mm à 1300 K/mm, ce qui n'est pas sans conséquences sur mécanisme de croissance et les caractéristiques des poudres formées.

En réalité, la pression influe autrement sur la température de la « flamme », en agissant sur le gaz d'entraînement (gaz vecteur) ou plus exactement, le mélange des gaz étudié dans le paragraphe suivant.

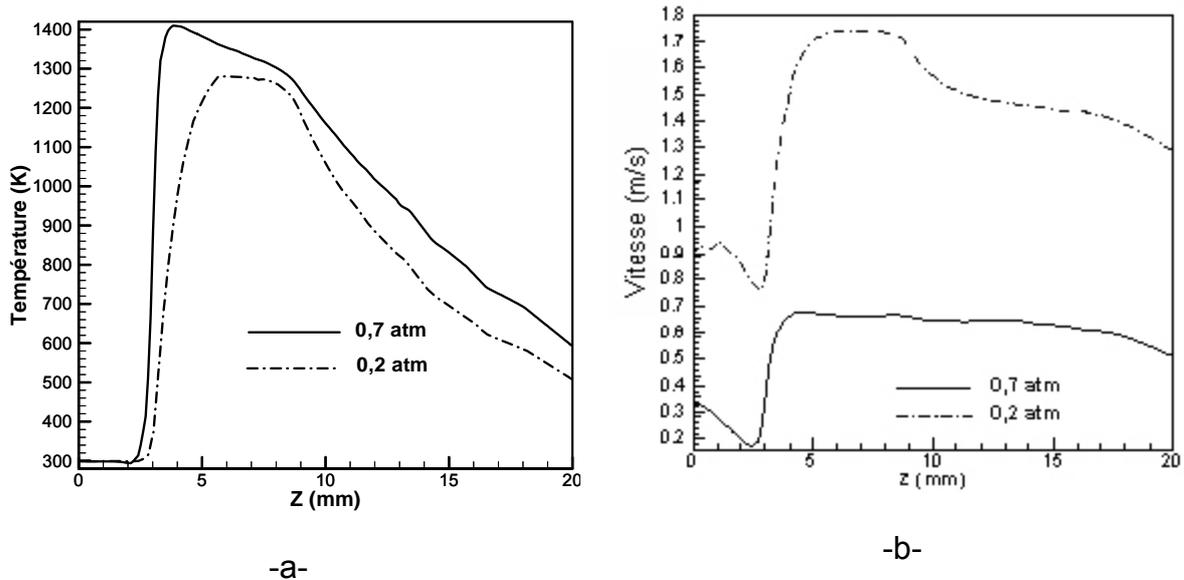


Figure 58 : variation de la température (a) et de la vitesse (b) le long de l'axe du jet pour deux valeurs de la pression dans l'enceinte.

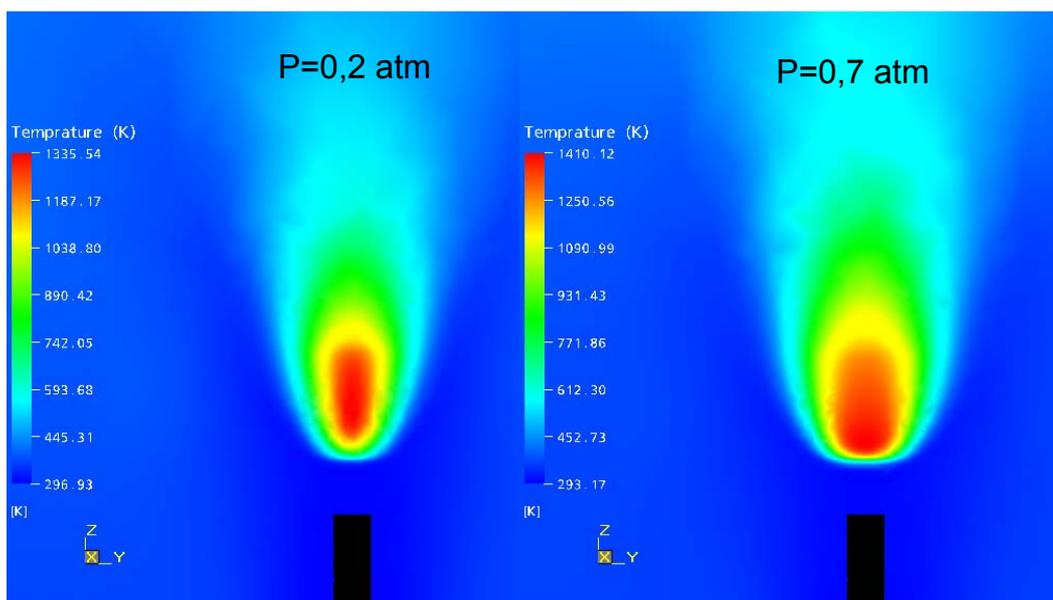


Figure 59 : champs thermiques en fonction de la pression.

7.3.3. Effet des gaz d'entraînement

Le terme de gaz d'entraînement désigne les gaz utilisés pour confiner la réaction (gaz vecteur) et les gaz injectés au niveau des fenêtres d'entrée et de sortie du laser et de visualisation (voir schéma réacteur figure 27). La plupart des auteurs [110, 130, 155] s'accordent à dire que le gaz vecteur est seul responsable du refroidissement et du confinement de la flamme. On peut par ailleurs penser que l'hydrogène présent (comme produit de la réaction) joue également un rôle dans les transferts. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé deux types de calculs, en absence et en présence d'hydrogène.

La comparaison entre les figures (60-a et b), montre que l'hydrogène contrôle le refroidissement à l'intérieur de la zone réactive du fait de sa capacité calorifique (trente fois plus grande que celle de l'argon), ceci est d'autant plus important à haute pression. En effet, la figure 60 montre la diminution de la concentration d'hydrogène à basse pression et ceci est dû à un meilleur mélange avec l'argon alors qu'à haute pression, l'hydrogène domine la composition centrale du jet et par la suite les transferts.

Par ailleurs, la comparaison des champs de température indique que l'hydrogène a pour effet d'étaler la flamme, donnant ainsi un champ thermique plus étendu (voir figure 62). Ce résultat est d'autant plus important à basse pression (voir figure 61-b). En effet, étant donné que la densité des gaz est inversement proportionnelle à la pression, le mélange de l'argon et du silane est notable à basse pression. Ce résultat nous a orienté à examiner l'effet des gaz issus des fenêtres qui initialement sont injectés pour protéger les hublots. Il s'est avéré, par voie de simulation directe, qu'à basse pression, la présence de ces gaz abaisse la température de la flamme et permettent de maintenir les parois du réacteur à température ambiante, dans ce sens, leur présence joue un rôle important pour la pureté des poudres.

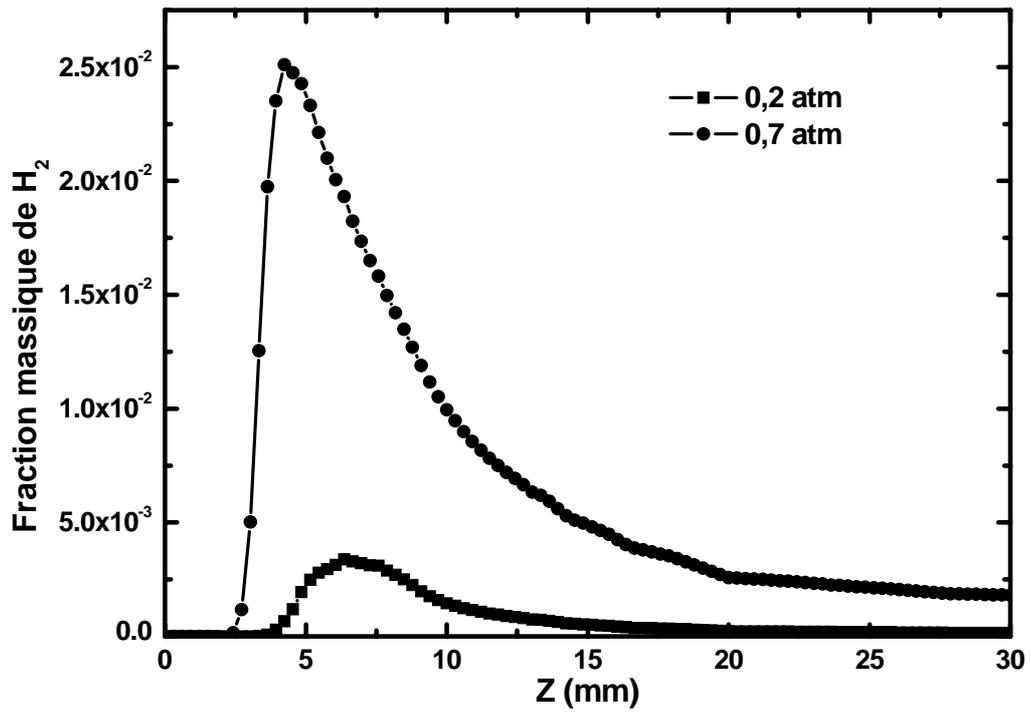
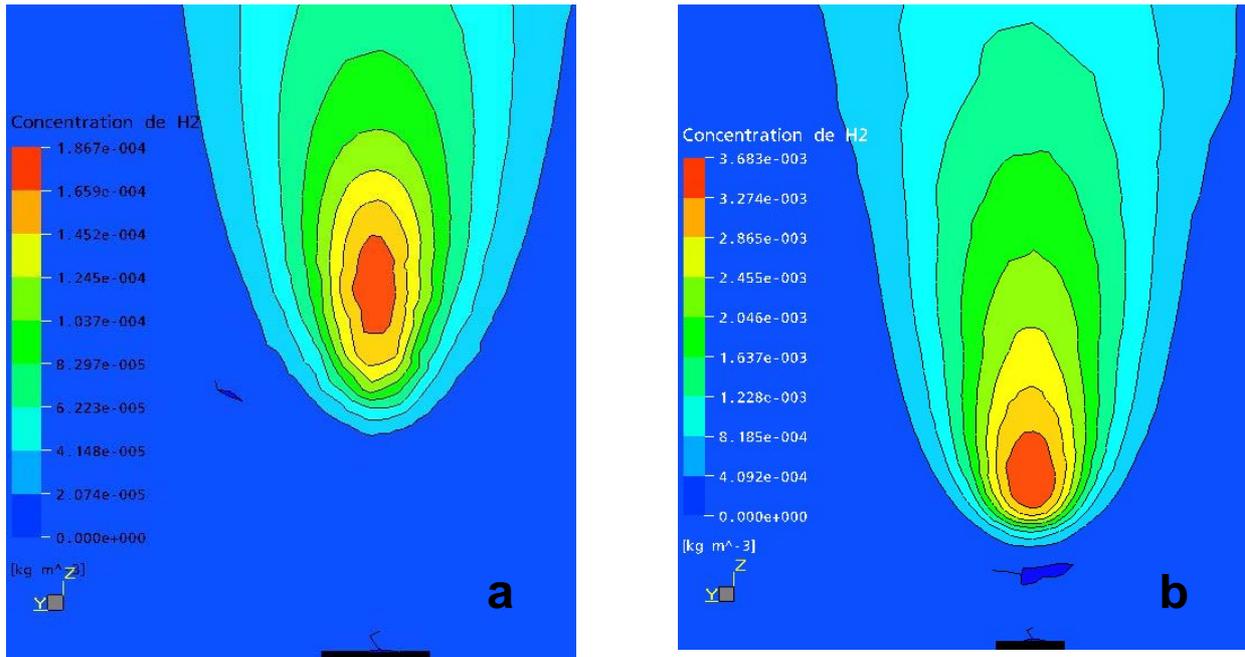
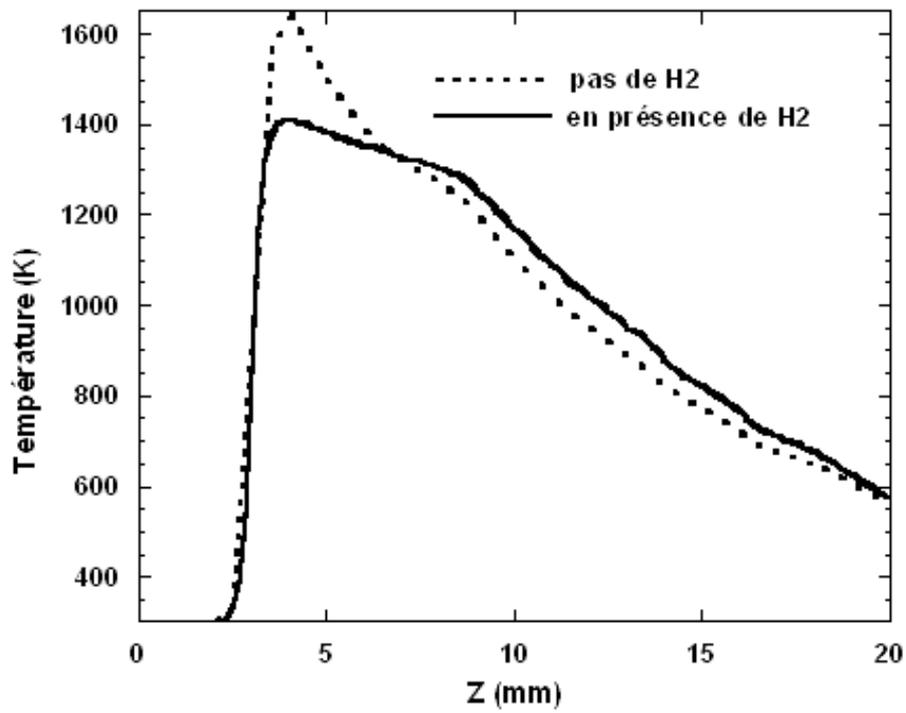
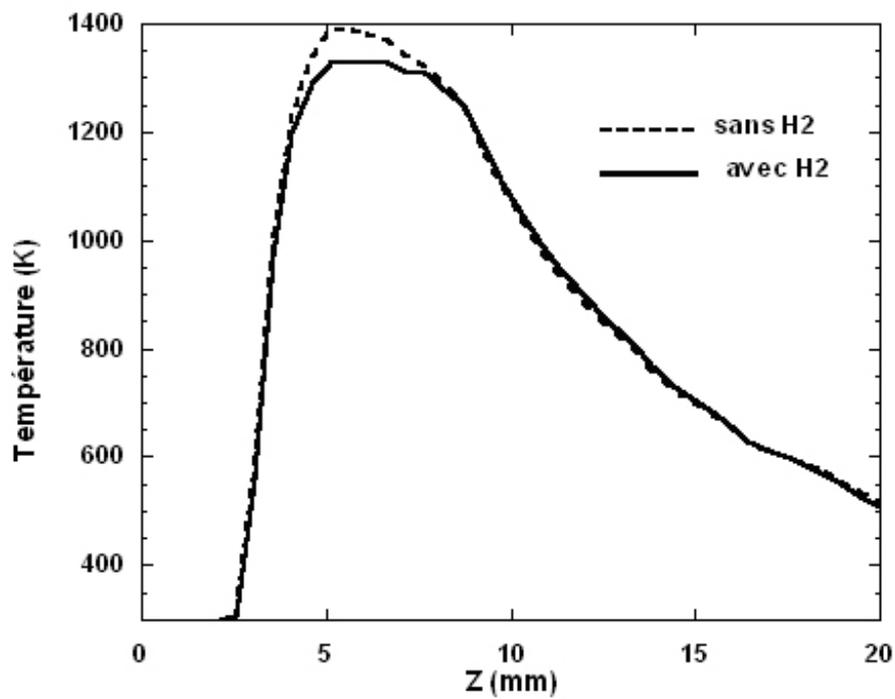


Figure 60 : concentration de H₂ : (a) P= 0,2 atm ; (b) P= 0,7 atm ; (c) fraction massique de l'hydrogène le long de l'axe du jet pour deux valeurs de la pression.



-a-



-b-

Figure 61 : température le long de l'axe du jet à différentes pressions, -a- $P=0,7$ atm ;
-b- $P=0,2$ atm.

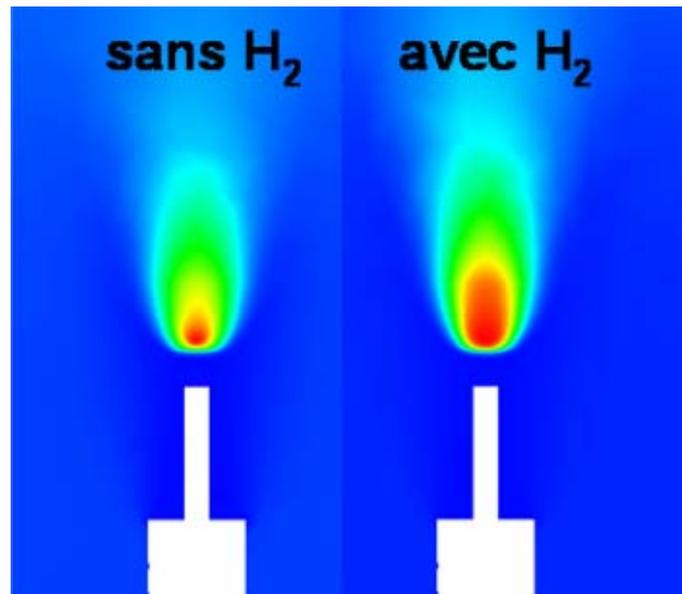


Figure 62 : champ de température en absence et en présence d'hydrogène (débit silane $38 \text{ cm}^3/\text{min}$; argon, $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Aussi, nous avons regardé l'effet de la dilution du gaz réactif avec l'argon (figure 63). Nous remarquons la présence d'un ratio optimum SiH_4/Ar . Ainsi, la température diminue puis augmente en fonction de ce rapport SiH_4/Ar . La dilution altère le transfert thermique en agissant sur deux paramètres critiques, à savoir : le coefficient d'absorption totale (α_{abs} dans l'équation 13) et la capacité calorifique du mélange. En effet, quand on injecte une petite quantité d'argon, l'absorption au rayonnement laser diminue (l'argon est un gaz qui n'absorbe pas le rayonnement IR à $10,6\mu\text{m}$), ce qui a pour effet d'abaisser la température. Quand le rapport en masse de l'argon dépasse les 25 %, cette quantité est assez importante pour diminuer la capacité calorifique totale du système (Argon/hydrogène), ce qui implique une augmentation globale de la température. Il est à noter que le modèle local simplifié présenté au paragraphe 8.2.1 était insuffisant pour prédire et quantifier ce genre de comportement d'où l'intérêt d'une approche globale.

Dans le domaine l'industriel, il existe plusieurs types de gaz neutres susceptibles d'être utilisés comme gaz d'entraînement dans le procédé de pyrolyse laser. Nous avons étudié le cas de l'hélium et de l'azote largement utilisés dans les laboratoires.

La figure 64 représente la température le long de l'axe du jet pour différents types de gaz porteur. On remarque que dans le cas de l'utilisation de l'hélium, le transfert

thermique par conduction dans la zone pré-laser est plus important et que le champ thermique est plus ‘aplati’.

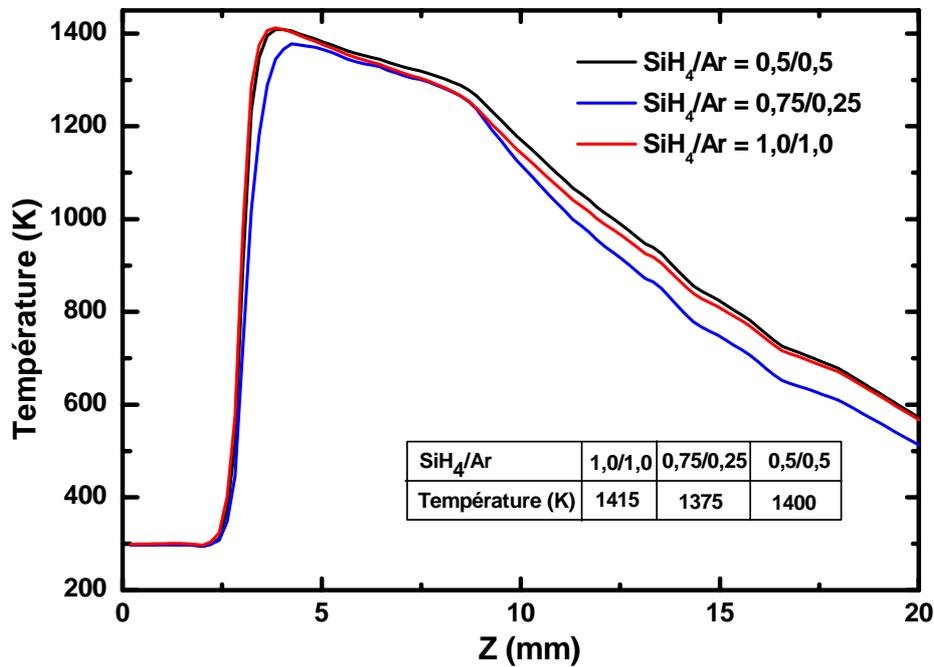


Figure 63 : température le long de l’axe du jet pour différents rapports massiques gaz réactif/argon, effet de la dilution du gaz. $P=0,7$ atm ; 38 cm³/min (argon et silane).

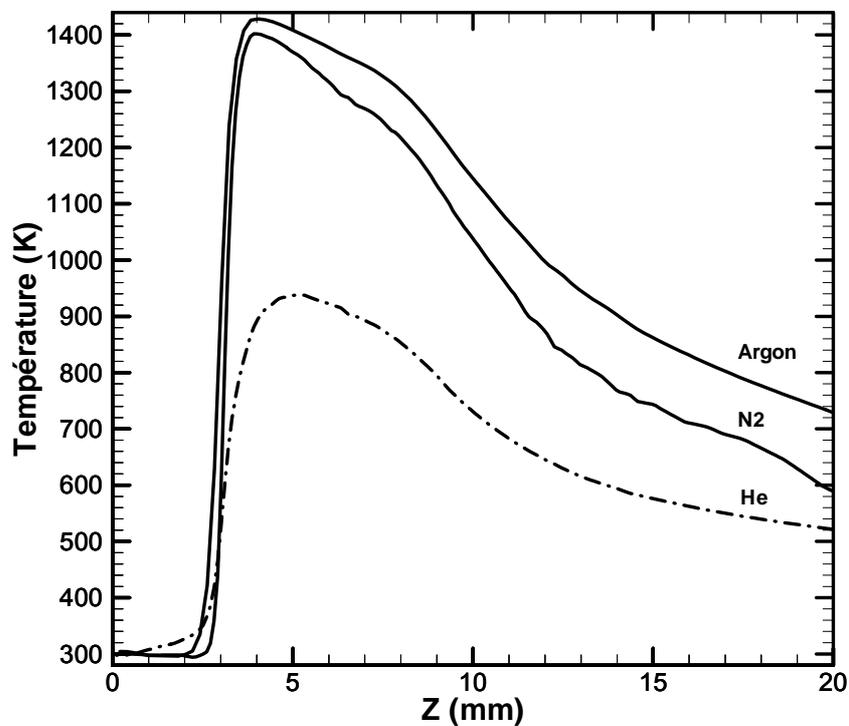


Figure 64 : variation de la température le long de l’axe du jet pour différents gaz de dilution ($P=0,2$ atm ; SiH₄ : 38 cm³/min ; gaz vecteur : 1000 cm³/min).

En effet, l'hélium possède une conductivité thermique ($k_{He} / k_{Ar} \approx 9$) et une capacité calorifique ($Cp_{He} / Cp_{Ar} \approx 10$) plus importantes que celle de l'argon. Par conséquent, le refroidissement de la flamme est d'autant plus important quand on utilise de l'hélium. L'azote quant à lui, ne présente pas beaucoup de différences par comparaison à l'argon pour ce qui est de la température maximale (capacité calorifique de l'azote est deux fois plus grande que de celle de l'argon). D'un point de vue comportement thermique, il n'y a pas une grande différence entre l'argon et l'azote. Par contre Fantoni et al. [156] ont remarqué que dans le cas de l'utilisation de l'azote, la flamme était instable comparée aux flammes issues d'une pyrolyse sous argon, ce qui peut provenir de la différence de masse atomique (pratiquement 1,4 fois plus importante pour le l'argon).

7.4. Discussion

Au cours de cette étude, nous avons effectué de nombreuses simulations numériques dans le but de comprendre les phénomènes de transferts thermiques et massiques. La figure 65, donne un cliché photographique de la flamme de réaction [130] ainsi qu'une représentation schématique des différentes zones. Il est intéressant de noter la similarité avec le champ thermique calculé et l'apparition d'une structure en forme de « W » à la base de la flamme expérimentale, celle-ci étant due au profil parabolique du champ de vitesse à la sortie de la buse d'injection. Notons de passage que la simulation directe traduit correctement ce comportement.

L'ensemble des résultats indique que la température maximale atteinte par la flamme ne dépasse pas le point de fusion du silicium ($T = 1670$ K). Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux de Marra [110]. Aussi, les calculs montrent que l'augmentation de la densité laser, a pour effet d'augmenter le gradient thermique et la température maximale. Toutefois, cette augmentation n'est pas linéaire et présente un comportement asymptotique.

Sous certaines conditions, nous avons remarqué un transfert thermique par conduction dans la zone pré-réaction. Pour analyser l'importance de cet effet, comparons la vitesse de propagation du front de 'flamme' (le front qui représente la base de la flamme) dans la direction de la buse d'injection (zone pré-laser) à la vitesse d'injection du gaz. En première approximation, cette interface se propage

avec un taux qui est donné par [110] : $v = x/\tau$ où τ est le temps caractéristique de la conduction donné par $x^2/4\alpha$ (α est la diffusivité thermique) et x la distance de diffusion. A 1000 K et pour 0,2 atm, $\alpha = 15 \text{ cm}^2/\text{s}$, par conséquent, pour une distance de 3 mm (distance laser-buse), le taux de propagation est de 200 cm/s. Dans le cas où la vitesse des gaz à la sortie de la buse d'injection est inférieure à cette vitesse, la conduction thermique est importante ; cette vitesse correspond à $\sim 4000 \text{ cm/s}$. L'importance de ce phénomène réside dans le fait que, si la conduction devient importante, une partie du gaz réagira avant d'entrer dans le laser, ce qui à pour effet une diminution de la température et une perte d'efficacité de la réaction. Il est à noter que cet effet est moins important à basse pression du fait de la diminution de la diffusivité.

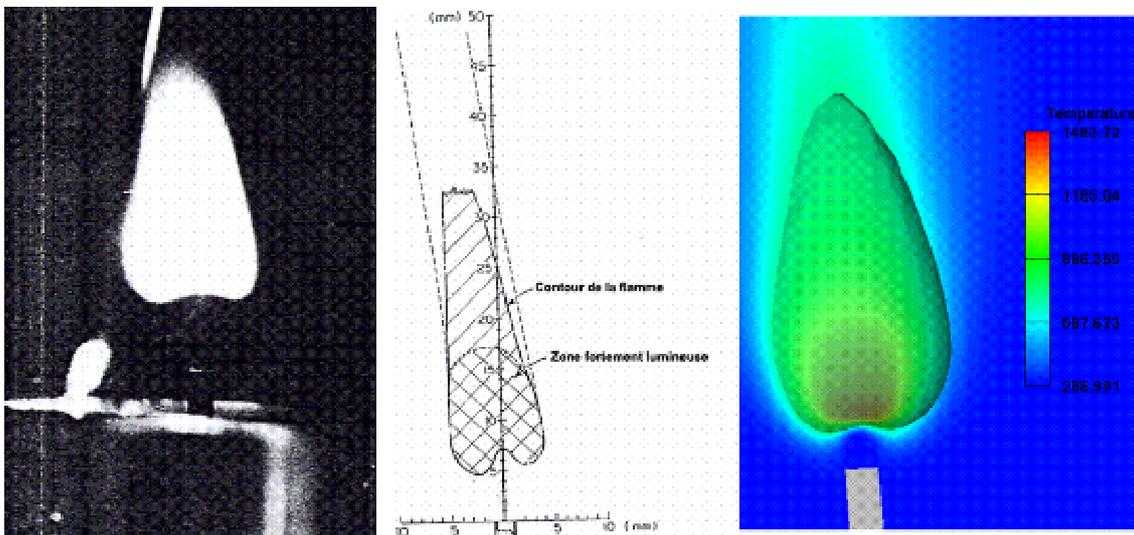


Figure 65 : cliché photographique de la flamme de réaction ainsi qu'une représentation schématique des différentes zones [130]. A droite le champ de température calculé.

L'ensemble des résultats montre que le paramètre pertinent pour les transferts dans le présent réacteur est la pression. En effet, celle-ci agit d'une part sur le mélange des gaz (réactif et d'entraînement), et d'autre part, sur la vitesse des écoulements réactifs. Plus la pression augmente, plus la vitesse des gaz diminue et plus la température augmente. Aussi, le gaz vecteur a peu d'effet à haute pression (supérieure à 0,2 atm), car le brassage des gaz (interaction jet interne/externe) est moins important à haute pression du fait de l'augmentation des densités des gaz. Enfin, l'étude montre également que c'est le gradient thermique qui est le paramètre

pertinent pour quantifier l'effet des paramètres de contrôle car la température maximale présente une variation lente avec ces paramètres.

7.5. Stabilité du procédé

Le paragraphe précédent permet particulièrement de dégager deux paramètres pertinents pour les transferts : la pression comme paramètre de contrôle et le gradient comme quantité observable susceptible d'agir directement sur les caractéristique des poudres formées. L'efficacité du procédé ne résidant pas uniquement dans la formation des poudres mais également dans leur transport et leur collecte et surtout la reproductibilité de la synthèse. Pour cela, il est impératif de faire une étude de stabilité du réacteur ou du moins définir un domaine (paramètres opératoires) où la flamme est stable, produisant ainsi des poudres homogènes et de caractéristiques contrôlées. Une telle étude n'est possible que par une prise en compte globale de l'enceinte de synthèse, ce que le modèle développé permet contrairement aux modèles locaux ou restreints à des géométries 2D. En effet, Akmandor [115] a noté dans ses expériences que la zone réactive (la flamme) manifestait des oscillations. Il a été également observé durant une expérience de synthèse réalisée au CEA Saclay que la flamme peut devenir instable [157] avec des perturbation croissantes allant jusqu'à son extinction.

Des études expérimentales par imagerie rapide montrent deux types d'oscillations en gardant la classification introduite par Akmandor [115] :

1. Oscillations type 1 : oscillation de fréquence fixe avec une grande amplitude. Celle-ci dépend du débit du silane et de la pression.
2. Oscillations type 2 : elles présentent de petites amplitudes (inférieures à 1mm) avec une large gamme de fréquence 0-225 Hz.

La variation d'un certain nombre de paramètres peut induire et alimenter ces instabilités. On peut les distinguer selon deux groupes :

- Effet de la géométrie :
 - Existence de fréquences propres à la géométrie, l'enceinte du réacteur peut être considéré comme un résonateur de Helmholtz
- Effet de l'écoulement

- Instabilités dues aux jets (profil parabolique de vitesse inconditionnellement instable, interactions entre deux jets des gaz réactif et vecteur).
- Instabilité due à la présence de vortex dans l'écoulement.

Pour cerner l'ensemble des paramètres qui induisent directement des oscillations, nous allons faire une première étude qui concerne les oscillations du premier type. Ensuite, nous focaliserons sur la buse d'injection des gaz ainsi que sur les caractéristiques de l'écoulement dans le réacteur.

7.5.1. Instabilité de la réaction (oscillations type 1)

La première classe d'oscillation de flamme détectée [115] montre une dépendance en fonction du débit des gaz et pression. Ceci suggère une corrélation à un phénomène de nature chimique. Ainsi, si on analyse le nombre sans dimension « Damköler » [108] lié aux écoulements réactifs et qui est égal au rapport entre le temps chimique (basé sur la réaction) et le temps dynamique (basé sur le taux d'alimentation de la flamme), on peut expliquer les instabilités oscillatoires du premier ordre comme étant la différence entre la vitesse d'enrichissement¹ de la flamme par les gaz réactifs et sa vitesse de propagation vers la buse. Ainsi, si la vitesse de l'alimentation de la flamme par le combustible (débit du silane ici) est inférieure à la vitesse d'appauvrissement de ce dernier. La flamme se propagera dans la direction de la buse à la recherche du combustible. Le temps écoulé entre l'alimentation et la disparition du gaz représente la période d'oscillation. On doit s'attendre à ce que la zone de stabilité dépende de la pression, de la densité laser, et du débit des gaz. Pour trouver cette zone, nous allons faire un calcul approximatif 1D à partir de l'équation instationnaire de la chaleur en présence du terme source laser.

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \bar{U} \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \bar{q} \quad \text{Equation 28}$$

$\bar{q} = q / \rho \cdot C_p$ étant la densité d'énergie laser absorbée et α est la diffusivité thermique.

De la même manière que dans le paragraphe 7.2.1, la linéarisation du terme source s'écrit sous la forme : $\bar{q} = q_0 \cdot \alpha_{abs} \cdot \frac{R}{C_p} \cdot \Delta I \cdot T = \lambda \cdot T$. Si on opère une séparation des

variables sous la forme : $T = y(z) \times f(t)$, l'équation 28 s'écrit alors :

¹ Ne pas confondre avec la richesse dans les flammes de combustion. Ce facteur est responsable de l'instabilité des flammes de combustion.

$$\frac{f'}{f} = \alpha \frac{y''}{y} - \bar{U} \frac{y'}{y} + \lambda = K \quad \text{Equation 29}$$

Cette équation admet une solution si et seulement si, les deux termes sont égaux à une constante donnée négative [158] :

$$K = \lambda - \frac{\bar{U}^2}{4\alpha} < 0 \quad \text{Equation 30}$$

Cette relation donne un critère de stabilité, qui s'explique :

$$\bar{U} > 2 \cdot \sqrt{\alpha \cdot q_0 \frac{R}{C_p} \Delta l} \quad \text{Équation 31}$$

La figure 66, donne une représentation graphique de la zone de stabilité (il est plus judicieux de représenter ce critère dans le plan pression-débit).

Le modèle décrit ci-dessus reste approximatif, dans le sens où il donne des indications sur les paramètres pertinents qui peuvent induire des oscillations de la flamme telles que la densité de puissance laser et la pression. En effet, il montre que pour un débit donné, augmenter la pression du réacteur peut rendre l'écoulement instable. Par ailleurs, il ne permet pas de prédire la zone de transition instable. La plupart des calculs réalisés dans la zone de transition n'ont pas montré la présence d'oscillations.

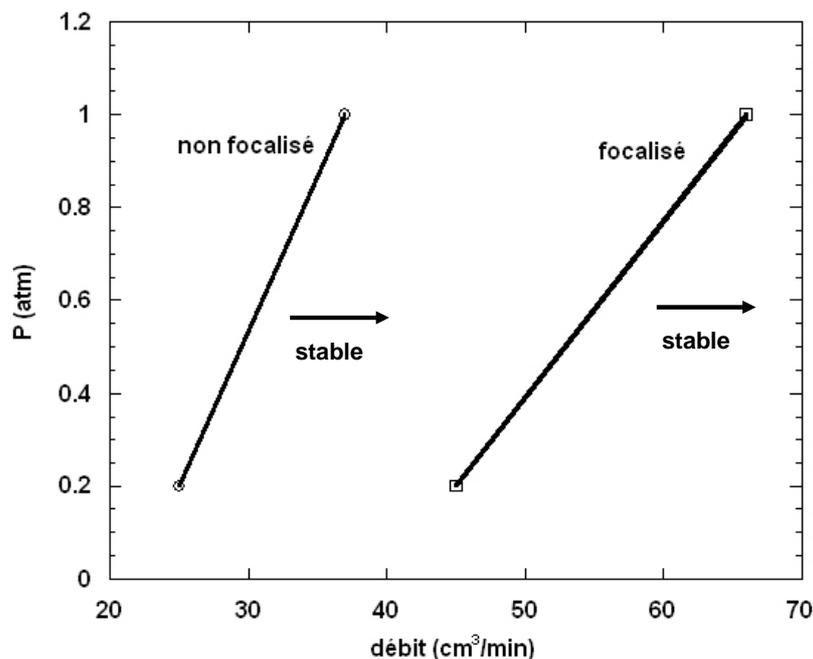


Figure 66 : courbe donnant la zone de stabilité

Un autre phénomène favorable à la création d'instabilité, concerne la présence de fréquences propres à la géométrie. En effet, on peut considérer le réacteur comme dans sa forme simplifiée (sans les quatre bras) comme un résonateur de Helmholtz avec les caractéristiques données par la figure 67 :

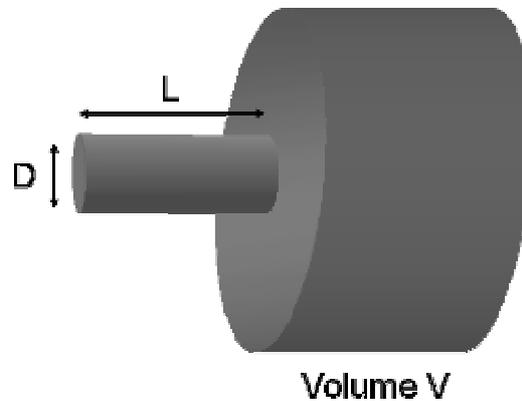


Figure 67 : représentation schématique du réacteur comme un résonateur de Helmholtz.

La fréquence propre du résonateur est donnée par [115] : $f = \frac{1}{2\pi} a \sqrt{\frac{A}{\rho V L}}$ avec : a vitesse du son ; ρ : densité du fluide ; V : volume du réacteur ; L : longueur du tube d'injection.

Dans le cas du présent réacteur, le calcul donne une fréquence d'une valeur approximative de 190 Hz. Cette fréquence se trouve bien dans la gamme observée expérimentalement. En réalité, il existe d'autres fréquences propres pour les autres parties du réacteur. Le problème réside plutôt dans l'interaction de ces fréquences avec d'autres modes propres présents dans le réacteur tel que les instabilités du jet.

7.5.2. Etude de la buse d'injection (oscillations type 2)

Les écoulements de type jets libres ou jets coaxiaux sont présents dans beaucoup d'applications industrielles telles que les chambres de combustion, les systèmes de refroidissement, les réacteurs d'avion ...etc. Ils font l'objet de plusieurs études expérimentales et numériques [159-167], en particulier pour déterminer le rayonnement acoustique produit par la turbulence du jet [168]. En pratique, il existe plusieurs types de jets avec des configurations différentes [167]. Un certain nombre

d'entre eux, sont énumérés ci-dessous. Cette liste n'est pas exhaustive, plusieurs combinaisons de ces jets peuvent exister avec différentes configurations.

- Jets plan : dans ce cas l'écoulement à la sortie de la buse est en forme de fente plate et se développe dans un plan. En règle générale, l'étude se fait avec une approximation 2D.
- Jet circulaire : lorsque la buse d'injection a une forme circulaire. Le problème peut être décrit en coordonnées cylindriques (z , r et θ). Dans le cas d'un jet axisymétrique, une description à deux coordonnées (z et r) est possible. Dans ce cas-ci, le jet a une forme de cône (désigné parfois sous le nom « jets coniques »).

Dans le cas d'un jet libre (pas d'interaction avec la géométrie) issu d'une seule buse, on observe à la sortie de la buse un cône potentiel sur une longueur de l'ordre de $5D$ (D étant le diamètre de la buse). A l'extérieur du jet, se trouve une zone de mélange avec le milieu ambiant. Cependant, quand le profil initial de vitesse à la sortie de la buse n'est pas uniforme, cette région ne peut être clairement distinguée. Après cette première zone, se trouve la zone de mélange entre le jet et le milieu, le jet est dit pleinement développé à partir de cette zone [168]. Typiquement, cette zone se trouve à une distance de quelques dizaines de diamètres de la buse. La décélération du jet suit une loi en $1/z$ (z étant la coordonnée le long de l'axe du jet).

Lorsque le nombre de Mach ($Ma=v/a$ où v et a étant respectivement la vitesse du jet et la vitesse du son) à la sortie de la buse augmente, la longueur du cône potentiel s'allonge suivant la loi quadratique : $Z_c / D \approx 4,2 + 1,1.M^2$. La théorie des instabilités linéaires développée par Rayleigh, montre qu'un profil de vitesse avec un point d'inflexion est inconditionnellement instable. Pour un jet libre avec des perturbations incompressibles, le mode plan le plus amplifié est donné par un nombre de Strouhal ($S_t = fD / U \approx 0,73$) [168].

Dans le cas qui nous concerne, le système d'injection des gaz est formé de deux buses concentriques dit « jets coaxiaux confluents ». Dans ce cas de figure, les études expérimentales [169] ont montré l'existence de trois régions : la région initiale située entre la buse est le premier cône potentiel, suivie d'une région de mélange intermédiaire, qui s'étale jusqu'au point de rattachement des deux jets. A partir de ce point, l'écoulement se comporte dans la troisième région comme s'il était issu d'un

seul jet (voir figure 68). Ce type de jet présente deux couches de mélanges, une entre le jet interne et le jet confluent, et l'autre entre le jet externe et le milieu ambiant.

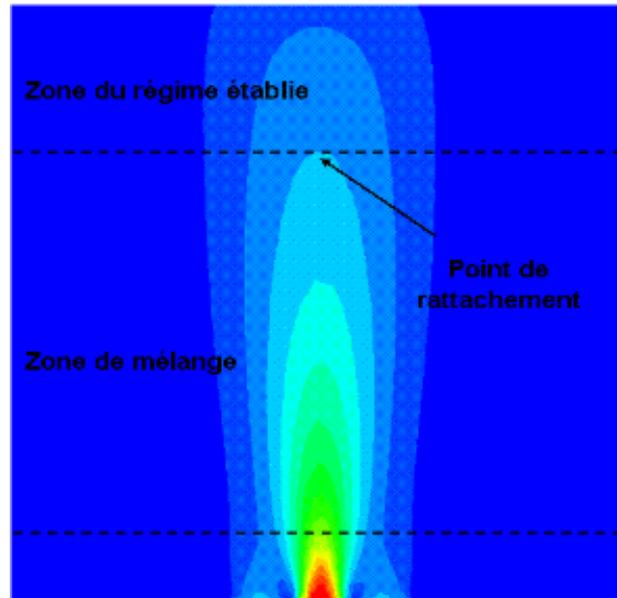


Figure 68 : configuration de deux jets coaxiaux. Diamètre interne 2mm, diamètre externe 8 mm.

Les zones de mélanges (interne et externe) sont les sièges d'instabilité de type Kelvin-Helmholtz sous forme de tourbillons toriques (figure 69) [170].

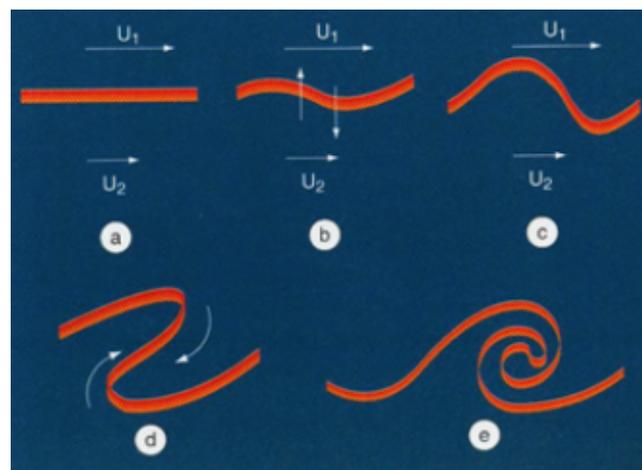


Figure 69 : mécanismes de formation d'instabilités de type Kelvin-Helmholtz [170].

Les travaux de Rehab et al.[160] ont montré que l'écoulement dépend du rapport initial de vitesse des deux jets externe et interne : $r_v = U_2 / U_1$. Ainsi, il a défini deux régimes d'écoulement selon que le rapport est plus grand ou plus petit qu'une

valeur critique variant entre 5 et 8 (cette valeur dépend du profil de vitesse). Si ce rapport est compris entre 1 et la valeur critique, le jet externe pince périodiquement le jet interne à la position du cône potentiel interne, la fréquence de cet effet correspond au mode d'oscillation du jet externe. Par contre, pour un rapport supérieur à la valeur critique, le cône potentiel interne est tronqué et assujéti à des recirculations instables. Pour les débits d'argon utilisé ($1000 \text{ cm}^3/\text{min}$) et un diamètre externe de 8 mm, la vitesse externe est de l'ordre de $V_{\text{ex}} \sim 2 \text{ m/s}$, la fréquence d'oscillation est de 100 Hz. Cette fréquence est bien dans la gamme des fréquences observées expérimentalement [10].

Enfin, Djeridane [171] a montré que pour un jet externe avec une vitesse inférieure à 10% de la vitesse du jet interne. Le jet confluent a peu d'effets sur l'écoulement.

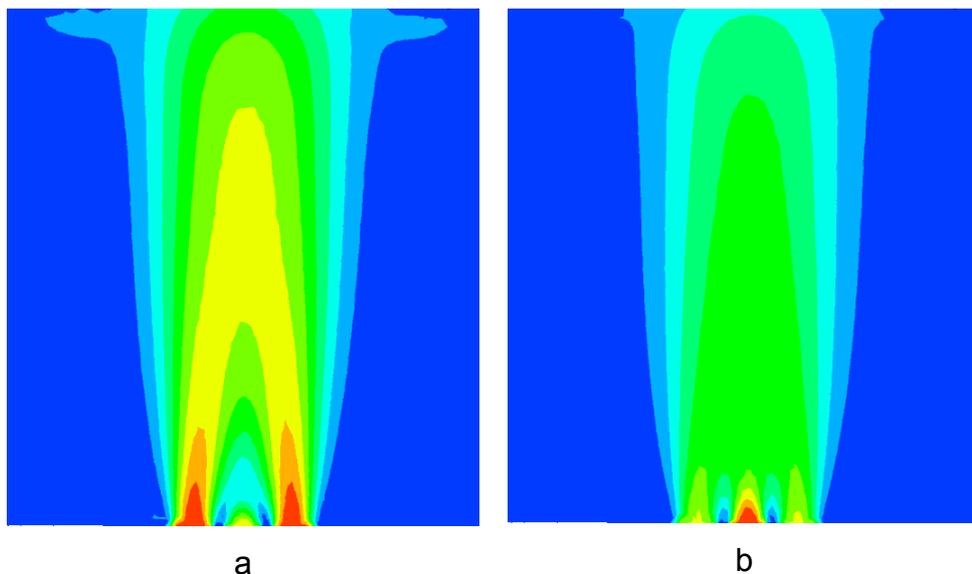


Figure 70 : deux configurations de la vitesse à la sortie de la buse : a : $r_c = 2,88$; b = 0,22.

La coupe transversale du mélange des deux jets au niveau de la base du jet ($z=3 \text{ mm}$) montre l'allure des anneaux tourbillonnaires (vorticité) qui se développe dans la zone de cisaillement (figure 71). On observe la présence d'un phénomène d'appareillement, confirmé expérimentalement [170].

La figure 71 montre les deux régions de cisaillement interne et externe pour les présentes simulations. Pour découpler ces deux phénomènes, nous avons étudié l'effet que provoque la dilution du gaz réactif par de l'argon afin de diminuer les

inhomogénéités entre les deux gaz. En effet, en plus de la différence entre la densité de l'argon et du silane, l'augmentation de la température dans la région interne crée une accélération différentielle.

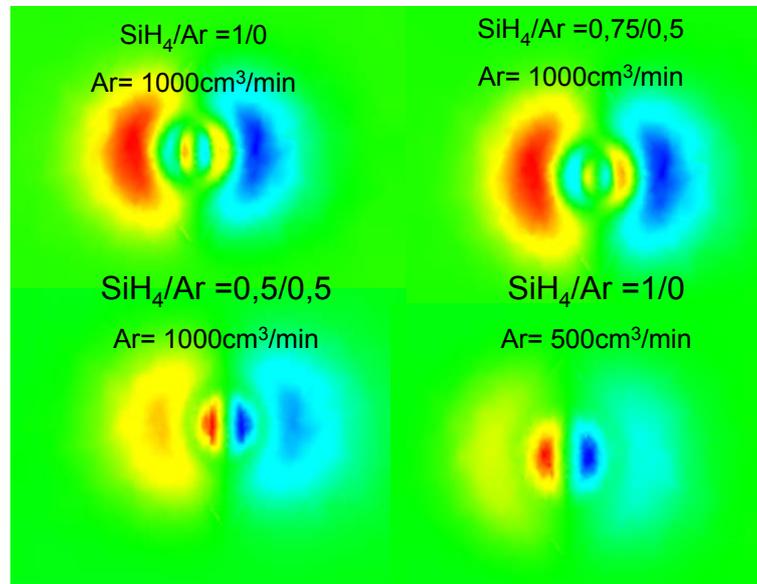


Figure 71 : champ du vecteur vorticité dans la direction parallèle à la figure.
P=0,7 atm.

Nous remarquons une diminution des forces de cisaillements entre les deux gaz, qui se manifeste par une corrélation entre la rotation des deux jets. Aussi le fait de diminuer le gaz vecteur, fait diminuer remarquablement la friction entre les gaz.

En résumé, les instabilités liées aux jets confluents s'avèrent des candidats pour induire des phénomènes d'oscillations. Expérimentalement, il est souhaitable d'avoir un écoulement favorable à la stabilité de la zone réactionnelle, ceci est possible par l'utilisation d'un jet interne avec des profils sans point d'inflexion. Par ailleurs, il est préférable de diluer le gaz réactif par un gaz neutre de même nature que le gaz vecteur, ceci pour diminuer le cisaillement entre ces derniers.

Beaucoup d'applications industrielles tirent profit de la présence d'un d'écoulement turbulent pour augmenter le rendement de certains procédés notamment en présence de fluides réactifs. Le taux de mélange pour ces écoulements est de quelques ordres de grandeur supérieur au cas laminaire. Ainsi, les transferts de chaleur et de masse sont intensifiés. Pour notre procédé, une estimation rapide montre que le débit de gaz réactif nécessaire pour atteindre une

production industrielle (ordre du kg/h) correspond à un nombre de Reynolds de l'ordre de 10^4 . A cette valeur, on doit s'attendre à avoir un régime d'écoulement turbulent. Le chapitre suivant est consacré à l'étude de l'écoulement du réacteur dans un régime turbulent, ainsi qu'à la stratégie employée pour contrôler la synthèse des poudres.

CHAPITRE VIII

CONCEPTION D'UN REACTEUR INDUSTRIEL EN ECOULEMENT TURBULENT

8.1. INTRODUCTION

8.2. REACTEUR EN REGIME TURBULENT

8.3. ECOULEMENT DANS LE REACTEUR

8.4. STRATEGIE POUR LA SYNTHESE, RETOUR AUX POUDRES

8.1. Introduction

Jusqu'à présent nous avons focalisé notre travail sur une étude paramétrique à faible débit des gaz réactifs. Ainsi, pour un débit de silane de 38 cm³/min, le taux de production des poudres est de l'ordre de 2,8 g/h. Bien que ce taux de production soit opérationnel pour des expériences de laboratoire, il reste loin des perspectives industrielles prévues pour ce procédé (de l'ordre du kilogramme par heure et fonctionnant pendant plusieurs heures). Pour une installation industrielle, la présence de mode opératoire en écoulement turbulent n'est pas à écarter.

Le phénomène de la turbulence apparaît lorsque l'énergie cinétique responsable du mouvement du fluide est relativement intense devant les forces de viscosité. Dans le cas des jets, la source d'énergie est générée par leur impulsion initiale. L'évaluation du nombre de Reynolds (limite de transition à la turbulence) est une tâche ardue. En effet, la turbulence demande un certain temps pour apparaître et une certaine distance pour se développer. Dans le domaine industriel, la plupart des réacteurs se trouvent dans un régime d'écoulement fortement turbulent. Un écoulement turbulent peut être caractérisé par le nombre de Reynolds qui, dans le cas des jets est défini comme $Re = \rho U D / \mu$, avec U la vitesse axiale moyenne à la sortie de la buse ; D le diamètre de la buse ; ρ et μ sont respectivement la densité et la viscosité du fluide.

Dans le cas des jets libres, la valeur critique du nombre de Reynolds de transition n'est pas bien définie, et peut varier entre 1000 et 1500 [161]. Néanmoins, le jet est entièrement turbulent (figure 72) quand $Re > 10^5$ [167].

Expérimentalement [168], on observe deux comportements des jets relativement distincts, selon que $Re \leq 10^5$ ou $Re \geq 10^5$. Dans le premier cas, la transition d'un régime laminaire vers un régime turbulent se fait sur une distance de plusieurs diamètres, alors que dans le second cas, la transition se fait sur une courte distance ($\sim D/4$).

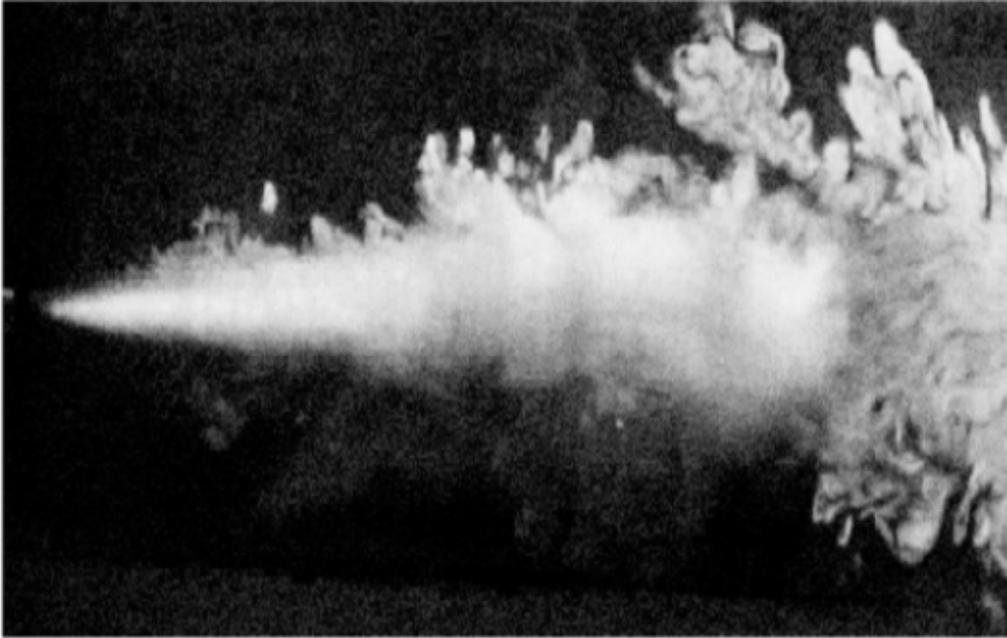


Figure 72 : un exemple d'un jet libre circulaire pleinement turbulent [167].

Dans le présent cas, le système formé par les deux buses concentriques fait que la transition vers un régime turbulent est retardée. En effet, le jet confluent (gaz vecteur) englobe le jet interne, par conséquent, la zone de transition qui doit se trouver à quelques diamètres de la buse (ici le diamètre externe vaut 8 mm), se retrouve presque au-delà du réacteur (la distance buse sortie est de 70 mm). Ce résultat implique qu'avec les caractéristiques actuelles du réacteur, la turbulence n'est pas tout à fait développée. Ce point est important pour ce qui est de la formation des poudres, et sera abordé au moment où on discutera de la stratégie pour synthétiser des poudres de bonnes caractéristiques.

8.2. Réacteur en régime turbulent

La description de l'écoulement en régime turbulent pour le présent réacteur se heurte à un problème majeur à savoir qu'il n'existe pas de mesures expérimentales pour la turbulence et l'écoulement. La plupart des études analytiques et numériques se focalisent sur l'étude du jet dans sa région auto-similaire [168] où l'écoulement est pleinement développé. Aussi dans le cas de jets ronds, des modèles avec différents degrés de complexité ont été utilisés. Les résultats obtenus dépendent des différentes constantes empiriques employées [163]. Nous avons testé deux types de modèles : un modèle algébrique d'ordre zéro et le modèle standard $k-\varepsilon$.

- Modèle à zéro équation : c'est le modèle le plus simple dans la théorie de la viscosité turbulente. Il calcule une valeur globale de μ_t partant de la vitesse moyenne et d'une longueur caractéristique de la géométrie en utilisant une formule empirique. Ce modèle est dit d'ordre zéro car il ne résout pas une équation supplémentaire de transport. CFX-5 utilise une équation algébrique pour calculer la contribution de la viscosité turbulente. Il prend une valeur constante de la viscosité turbulente, elle est calculée pour tout le domaine. La viscosité turbulente est modélisée comme le produit de la vitesse turbulente U_t , et d'une longueur caractéristique de la turbulence l_t proposée par Prandtl et Kolmogorov comme : $\mu_t = \rho f_t U_t l_t$ où f_t est une constante de proportionnalité égale à 0,001 [143]. La vitesse est prise à sa valeur maximale dans le domaine. Pour la valeur de l'échelle de longueur, CFX-5 utilise l'expression $l_t = (V_D^{1/3})/7$, V étant le volume du domaine physique. Dans le cas des jets axisymétriques, $l_t \approx 0,19 r_{1/2}$ où $r_{1/2}$ est la demie largeur du jet [172]. L'avantage de ce modèle est qu'il est simple à implémenter et permet de trouver des solutions initiales à moindre coût.
- Modèle k - ε : ce modèle est basé sur le concept de l'isotropie de la turbulence. Il correspond à la résolution de deux équations de transport (équations 32 et 33), l'une pour l'énergie cinétique de la turbulence k , et l'autre pour la dissipation de cette énergie ε [173]. L'hypothèse de base est que les effets de la viscosité moléculaire sont négligeables. Il permet une description de la turbulence à haut nombre de Reynolds. L'inconvénient de ce modèle est l'introduction de constantes empiriques (tableau 10).

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_j k)}{\partial x_j} = P_k - \rho \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad \text{Équation 32}$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_j \varepsilon)}{\partial x_j} = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) \quad \text{Équation 33}$$

avec :

$$\begin{cases} \Gamma_k = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \\ \Gamma_\varepsilon = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \end{cases}$$

Dans ces équations, P_k représente la génération de l'énergie cinétique turbulente due aux gradients moyens de vitesse :

$$P_k = \mu_t \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \quad \text{Équation 34}$$

La viscosité turbulente est calculée :

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \quad \text{Équation 35}$$

Les constantes sont données par le tableau suivant [173] :

σ_k	σ_ε	$C_{\varepsilon 1}$	C_μ	$C_{\varepsilon 2}$
1,0	1,3	1,44	0,09	1,92

Tableau 10: Constante du modèle standard $k-\varepsilon$ [143].

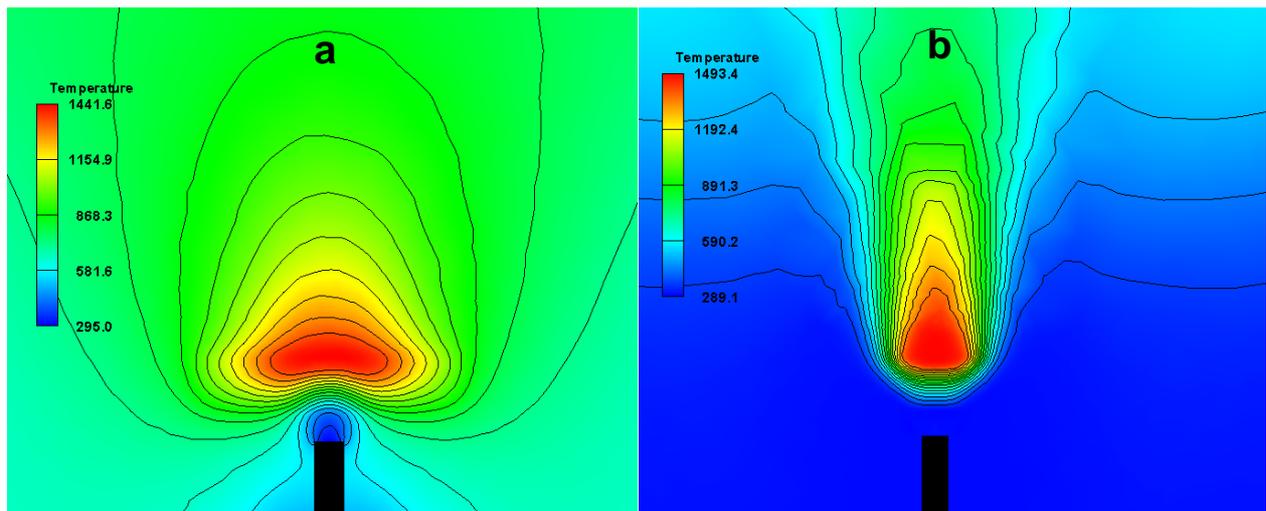


Figure 73 : champs de température au voisinage de la buse de sortie. (a) modèle algébrique d'ordre zéro ; (b) modèle $k-\varepsilon$. (SiH_4 : 570 cm^3/min ; Ar (cheminée) : 1000 cm^3/min ; Ar (fenêtres) : 2000 cm^3/min , $Re=2000$).

La figure 73 donne le champ de température à proximité de la buse pour un écoulement turbulent, calculé avec les deux modèles cités. On remarque une différence importante entre ces deux champs ; le modèle d'ordre zéro donne un champ thermique très diffusif, alors que le second modèle donne un champ thermique qui ressemble aux modèles calculés dans les conditions laminaires. A ce nombre de Reynolds ($Re=2000$), on ne doit pas s'attendre à un changement

important dans le transfert thermique, du fait qu'à cette distance de la buse interne (ici quelques diamètres) l'écoulement n'est pas tout à fait turbulent.

Le problème avec le modèle algébrique est qu'il surestime la diffusion via le terme $\Gamma_{turbulent}$ [174], ces deux phénomènes étant très importants dans ce type de réacteur. Luppès [167] a montré que l'utilisation d'un modèle $k-\varepsilon$ standard (utilisant les constantes données par le tableau 10) est suffisant pour l'investigation de jets circulaires libres et les modèles de flamme de combustion tels que ceux impliqués dans le laboratoire. Toutefois, pour ce rapprocher des profils expérimentaux, une étude paramétrique portant sur les constantes du modèle est nécessaire.

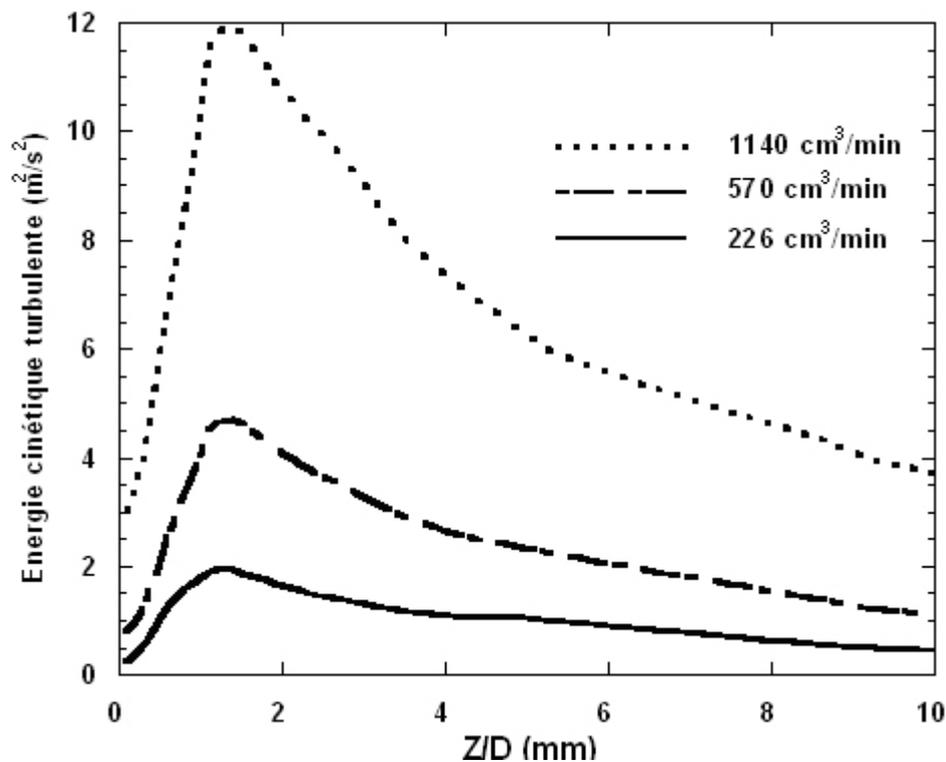


Figure 74 : profil de l'énergie cinétique turbulente k , le long de l'axe du jet pour différents débits de silane

La figure 74 donne le profil de l'énergie cinétique turbulente le long de l'axe du jet pour différentes valeurs du débit du silane. Ces courbes présentent un comportement similaire en fonction de z/D (D étant le diamètre de la buse silane) que celle donnée par les mesures expérimentales de jets turbulents [167]. Il est intéressant de noter la présence d'un maximum d'énergie turbulente à une position indépendante du débit.

Par ailleurs, il a été également observé que la présence du laser n'affecte pas la variation des grandeurs turbulentes le long du jet, seul leur intensité est modifiée.

Sabra et al. [163] ont montré que dans le cas des jets turbulents, le régime établi est atteint à une distance de la buse de $z/D=50$, ceci, quelque soit le profil initial de vitesse. Par ailleurs, la formation des poudres se situe dans une zone comprise entre $z/D = 1$ et 5. De ce fait, les processus de croissances pour le réacteur considéré se situent dans un régime d'écoulement laminaire.

8.3. Écoulement dans le réacteur

Travailler à haut débit de gaz réactif, pose un autre problème technique qui concerne la collecte des poudres. En effet si on observe la figure 75, on remarque un écoulement complètement perturbé avec présence de vortex au voisinage de la sortie des poudres (vers le collecteur). Nous avons noté que ce type d'écoulement est dû aux gaz issus des fenêtres (fenêtre de visualisation et conduit du faisceau laser).

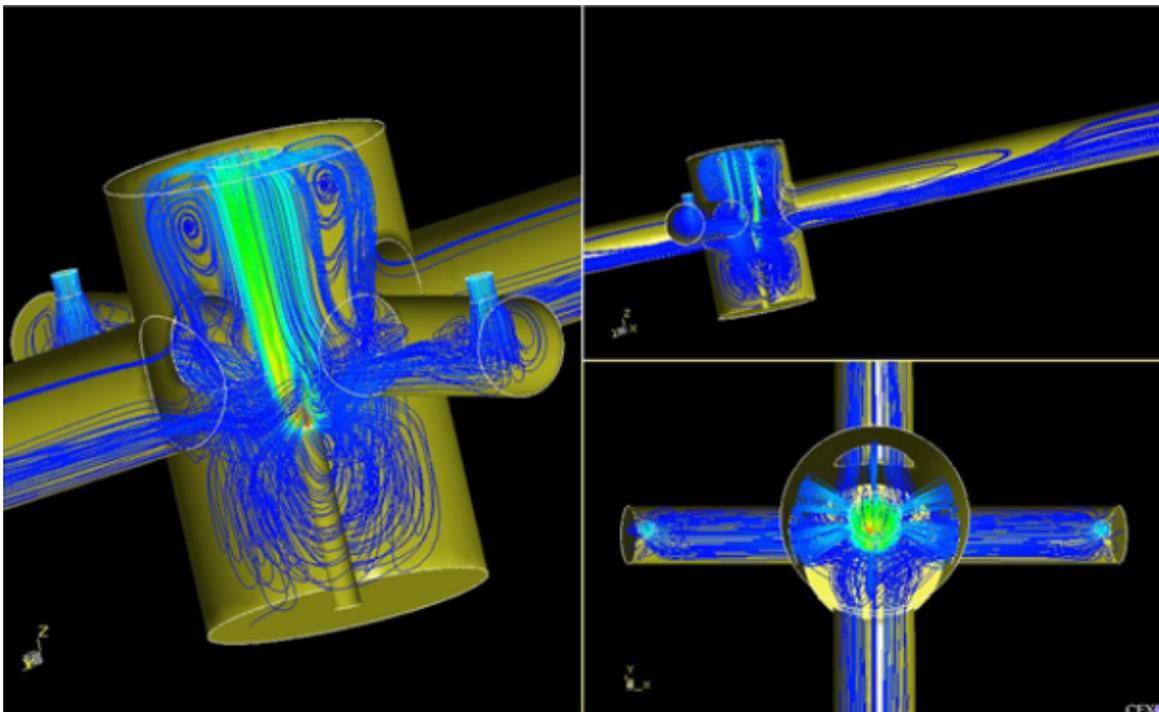


Figure 75 : ligne de courant dans le réacteur 3D et vue de haut. $P=0,2$ atm ; $\text{SiH}_4=38$ cm^3/min ; Ar (cheminée)= 1000 cm^3/min ; Ar (fenêtres)= 400 cm^3/min .

A l'origine, ces gaz sont injectés pour protéger les hublots (fenêtre en KCl) d'éventuelles poudres chaudes (les particules sont thermalisées à la température de

flamme ~ 1500 K), qui peuvent par choc thermique briser ces verres. Les simulations montrent que l'annulation de ces gaz entraîne à haut débit une dissymétrie du champ thermique, voir la brisure de la flamme. En effet, la figure 76-a-b-c, montre le champ thermique pour plusieurs débits de silane ($P=0,2$ atm) en absence d'injection de gaz aux fenêtres. On remarque l'effet du 'souffle' du jet sur la flamme à partir de 1140 cm^3/min de silane, on note la présence d'un effet d'asymétrie du laser. Car seul le gaz qui diffuse dans le sens du laser continue à interagir (figure 76-d).

Ce phénomène n'est pas observé à haute pression, ceci indique que c'est plutôt l'interaction des jets fenêtres avec le gaz vecteur (cheminé) qui est responsable de l'écoulement dans le réacteur.

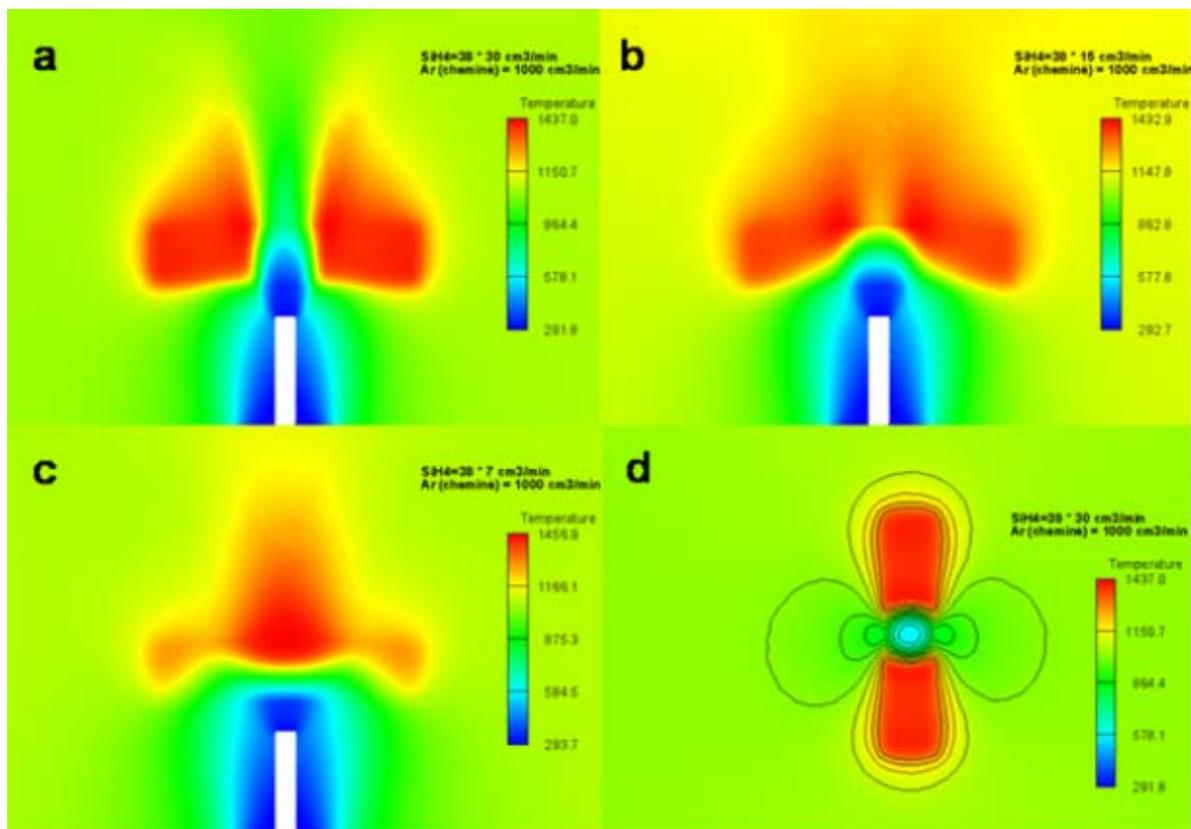


Figure 76 : champs de température dans le plan du jet (a, b, c) et perpendiculaire au plan du jet à $z=7$ mm (d). Le débit de l'argon des quatre fenêtres étant nul.

Pour pallier à ce problème, nous avons augmenté la taille de la buse du gaz cheminé (donc diminué sa vitesse à débit constant). Ainsi on conserve la quantité d'argon injectée dans le réacteur mais avec une vitesse de gaz confluent plus basse. Aussi, nous avons augmenté le diamètre de sortie du réacteur pour drainer le maximum de poudres. En effet, les résultats de simulations numériques, ont montré

que doubler le diamètre de la sortie du réacteur permettait d'atténuer la formation de vortex en sortie. La figure 77 montre les lignes de courant dans le réacteur pour un débit de silane sept fois plus grand que celui donné par la figure 75. Nous remarquons la disparition des structures tourbillonnaires à la sortie. Le calcul montre que ces structures persistent à haute température quelque soit la géométrie de la buse. En effet, les forces de flottabilité et la différence de densité entre les gaz (le gaz vecteur se trouve dans la zone plus chaude que les gaz fenêtre), est plus important à haute pression.

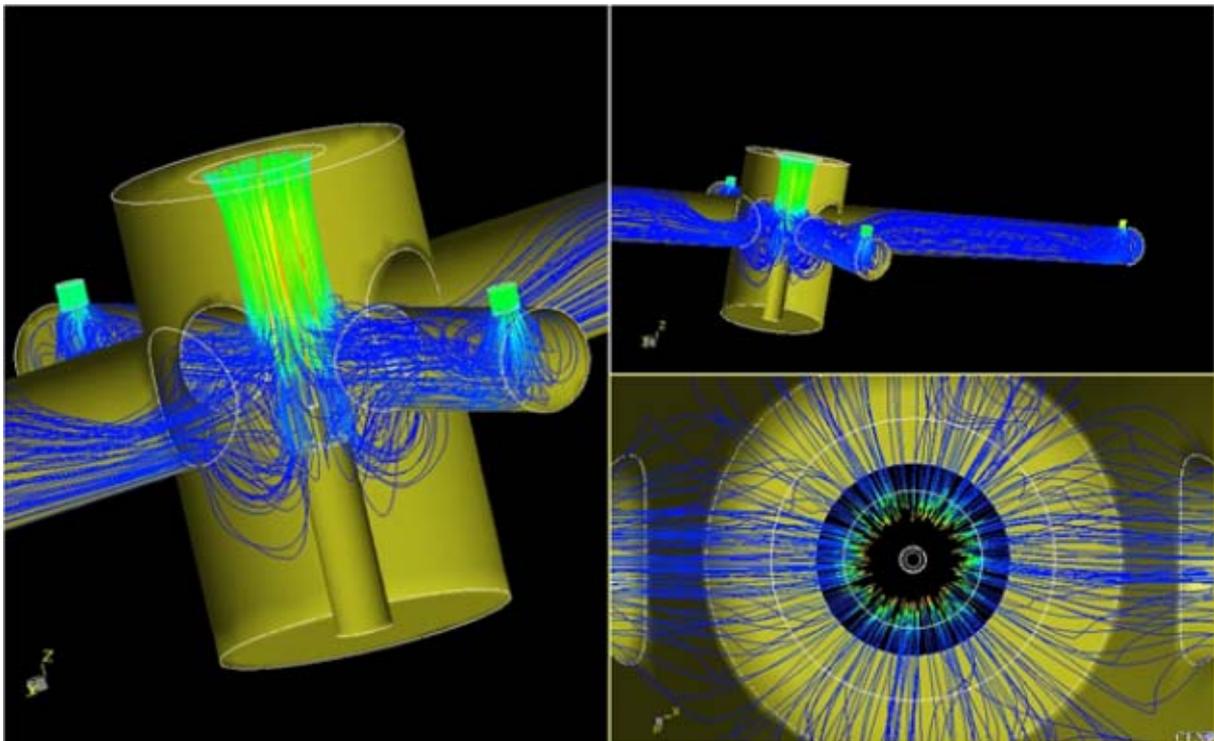


Figure 77 : ligne de courant pour un réacteur avec une buse argon de 16 mm.
Conditions opératoire : $P=0,2$ atm, $\text{SiH}_4= 226$ cm³/min ; Ar (cheminé) =1000 cm³/min,
Ar (fenêtres) = 2000 cm³/min.

Il apparaît donc que la dynamique des gaz à l'intérieur du réacteur est bien régie par l'interaction des débits des gaz fenêtres et le gaz vecteur, et que cette interaction est d'autant plus importante à haute pression. Ces observations sont en bon accord avec les résultats précédents où nous avons montré que le mélange des gaz est plus efficace à basse pression, diminuant ainsi les forces de friction. Il est important de noter que les lignes de courant présentées dans la figure 77 (vue de haut), montrent dans la zone du jet central que la trajectoire des poudres n'est pas perturbée par les autres gaz, ce qui est très important pour la stabilité du procédé.

En résumé de cette partie, l'écoulement dans le présent réacteur peut être stabilisé moyennant un agrandissement de la taille de la buse d'injection du gaz vecteur et de la sortie. En réalité ce dernier paramètre est lié au système de pompage des gaz et des poudres à la sortie du réacteur. Dans le présent modèle, ce système n'est pas pris en considération, mais nos résultats indiquent l'importance de ce paramètre. Enfin, l'ensemble des résultats précédents indique que dans la zone de formation des poudres, l'écoulement reste laminaire.

8.4. Stratégie pour la synthèse, retour aux poudres

Le fonctionnement durable du procédé d'une manière fiable nécessite une stabilité de la flamme et des écoulements favorables à la formation et à la collecte.

Par ailleurs, pour obtenir des quantités importantes de poudres, il va falloir augmenter considérablement la quantité de gaz réactif. L'augmentation du débit (à buse d'injection fixée à 2 mm) est illustrée sur la figure 78. La température le long de l'axe du jet ainsi que la fraction massique du silane sont reportées pour deux valeurs du débit de gaz : 226 cm³/min et 1140 cm³/min.

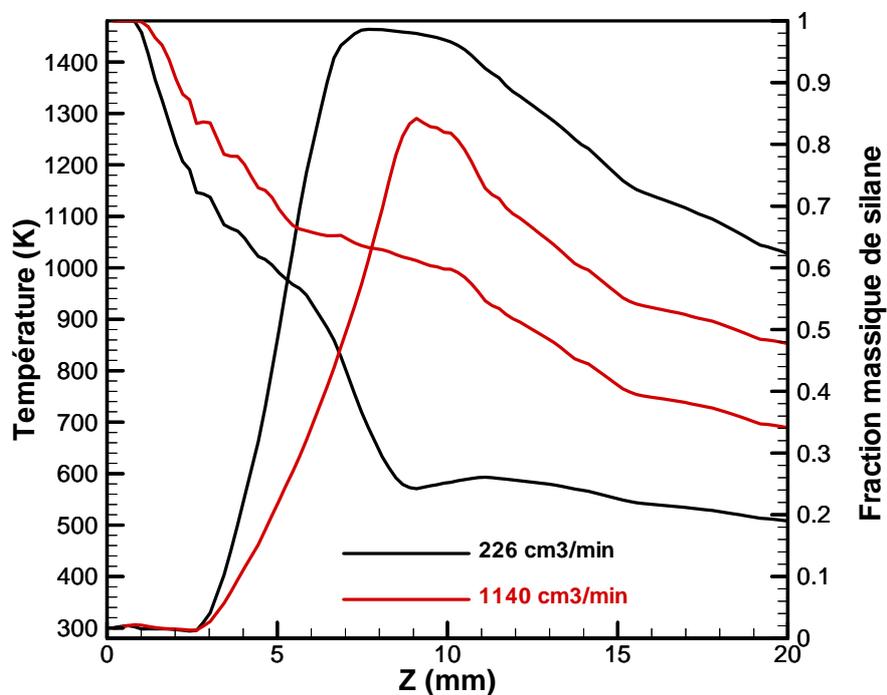


Figure 78 : température et fraction massique de silane le long de l'axe du jet pour deux débits de gaz réactif.

Nous remarquons une diminution de la température le long de l'axe du jet avec le débit. Ceci peut être expliqué par deux phénomènes couplés : l'intensification de la vitesse, a pour effet de diminuer le temps de séjour des réactifs à l'intérieur du laser. Ainsi, la quantité de silane qui va réagir sera elle aussi diminuée (figure 78). Ces deux phénomènes combinés impliquent une diminution du gradient thermique à l'entrée de la zone laser ($z=3$ mm sur la figure 78), ce qui n'est pas sans conséquences sur les caractéristiques des poudres, telles que leur surface spécifique ou leur cristallinité.

Une solution consiste à augmenter la taille de la buse d'injection des réactifs, nous avons donc doublé son diamètre. La figure 79, montre le nouveau champ de température dans la zone réactive, ainsi que l'évolution de la température le long de l'axe du jet. Nous remarquons une augmentation à la fois de la température et de la taille de la flamme, ce qui est attendu, vue que la quantité de réactifs a été augmentée.

Une coupe perpendiculaire à la flamme dans le plan perpendiculaire à l'axe du jet (figure 79 en haut à droite) au niveau du laser, montre que l'étendue de cette zone est légèrement plus grande que le diamètre du laser (le cylindre rouge sur la figure 79), ce qui pose problème au niveau de l'irradiation du gaz. En effet, augmenter le diamètre de la buse des gaz réactifs a pour effet d'élargir le jet et une partie du gaz ne sera pas irradiée par le faisceau laser. Ceci indique, qu'il faut utiliser un faisceau laser avec un diamètre plus grand (6 mm), ceci étant possible du fait que la taille du faisceau est facilement ajustable par un jeu de lentilles de focalisation. L'évolution de la température le long de l'axe du jet (figure 79) montre un autre effet indésirable à savoir qu'à la sortie du réacteur (ici $z=70$ mm), le gaz n'est pas refroidi à la température ambiante, ce qui pose problème au niveau du fonctionnement de ce dernier, car, initialement ce procédé a été conçu pour travailler à parois froides. Nous avons augmenté le débit des gaz vecteurs jusqu'à un débit de $3000 \text{ cm}^3/\text{min}$, ce qui a permis de thermaliser les parois du réacteur (à température ambiante), et ceci sans créer de perturbations au niveau de l'écoulement. Aussi, il est nécessaire de redimensionner le présent réacteur pour une application industrielle.

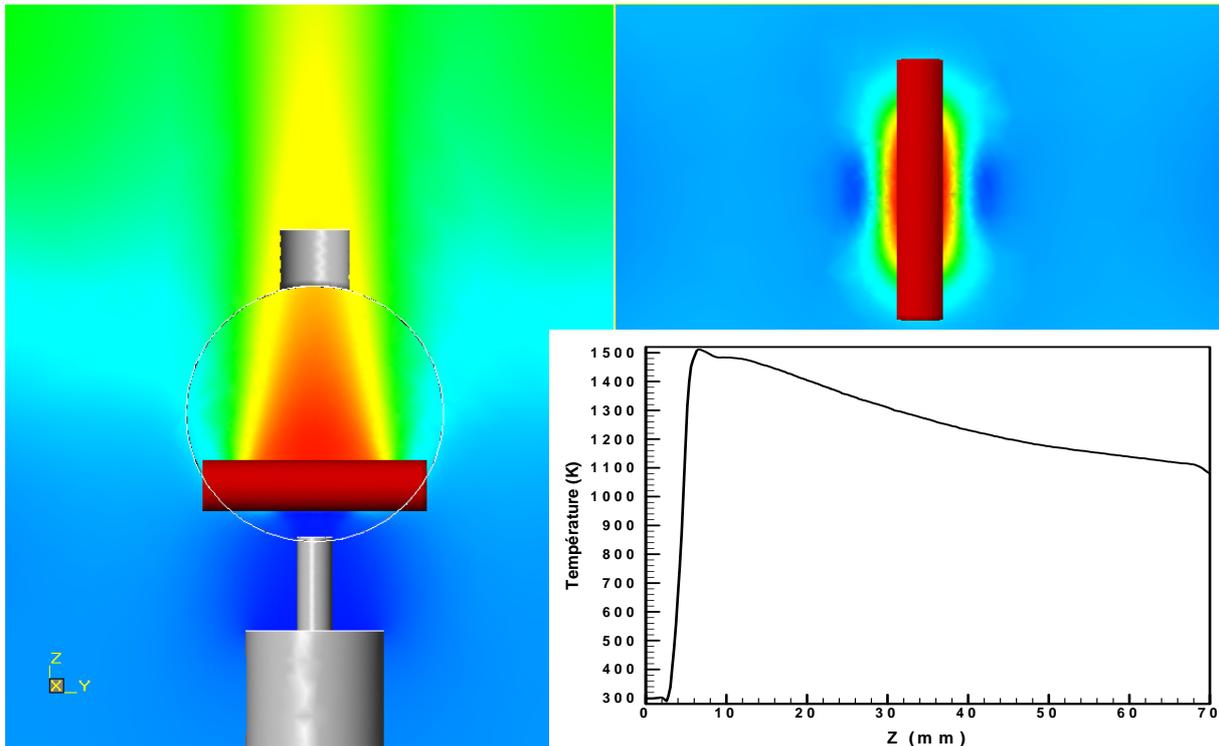


Figure 79 : champs de température près de la buse des réactifs. SiH_4 : $1140 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ar (cheminé) : $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ar (fenêtres) : $2000 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P= 0,2 \text{ atm}$.

Par ailleurs, les travaux de Kusters et al. [175] ont montré que la présence de la turbulence est une condition indispensable pour la fabrication de poudres de bonne qualité. Or, nous avons montré dans les résultats précédents que cette turbulence est créée au-delà de la zone de formation des poudres. Par conséquent, il faut envisager un moyen pour créer artificiellement cette turbulence.

Une des méthodes pour palier à ce problème consiste à utiliser un jet circulaire. La figure 80 montre une visualisation de l'écoulement à la sortie d'une buse d'injection d'un jet simple (à gauche) et d'un jet circulaire (à droite). On remarque bien la création d'une zone de turbulence à la sortie de la buse, ce qui augmente l'efficacité du mélange et par conséquent celle de la réaction. Ainsi, dans le cas des poudres multi-éléments (exp. Si/C/N), l'utilisation d'un tel dispositif permettrait d'avoir des poudres plus homogènes.

Ces résultats laissent envisager un possible fonctionnement du procédé de synthèse en régime turbulent à condition de contrôler la transition, le temps des bouffées turbulentes et le temps de séjour des poudres dans la zone réactionnelle.



Figure 80 : photographie de jets : simple (à gauche) $Re = 29000$ et d'un jet circulaire $Re = 2000$ [176].

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSIONS GENERALES

Pour l'élaboration de nanocomposites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ et leur aptitude à la déformation à chaud.

L'objectif de cette étude était de valider une nouvelle voie de synthèse de poudres nanométriques de type carbonitride de silicium, destinées à l'élaboration de composites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ de type nano/nano présentant un domaine ductile à haute température. Dans un souci de comparaison avec les travaux antérieurs réalisés au laboratoire, le rapport C/N = 0,2 des poudres a été choisi, en raison de la microstructure fine des matériaux résultants, composée de grains $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ de forme equiaxe. Une telle microstructure est favorable à la mise en forme à chaud.

Ce travail se situe à plusieurs niveaux : de la synthèse jusqu'à la déformation à chaud des nanocomposites en passant par le comportement thermique des poudres et l'élaboration des matériaux frittés.

Les nanopoudres sont synthétisées par pyrolyse laser en collaboration avec le CEA Saclay. Pour des raisons de sécurité et de coût, le principal précurseur source de silicium utilisé est un précurseur liquide ; l'hexaméthylidisilazane (HMDS).

Afin d'améliorer la stabilité des nanopoudres ex-liquide, l'idée a été de combiner deux sources de silicium en introduisant du silane (SiH_4) en faible proportion dans le HMDS nébulisé. Le silane, qui absorbe fortement le rayonnement IR à $10,6 \mu\text{m}$ du fait de ses liaisons Si-H, permet d'augmenter la température de la flamme de pyrolyse et ainsi d'améliorer la décomposition de l'HMDS.

Les résultats montrent en effet, que l'ajout de silane au HMDS lors de la synthèse, engendre une amorce à la cristallisation au sein des poudres, qui se traduit par une stabilité thermique nettement améliorée comparée à celle des poudres amorphes ex-HMDS.

La faible taille des particules est à l'origine de la densification rapide des nanopoudres. En effet, des matériaux denses et homogènes ont été obtenus à l'issue du frittage à 1600°C -1h-35MPa en présence de 6% Y_2O_3 et 3% Al_2O_3 (massique) de nanopoudres riches en azote (C/N = 0,2).

Cependant, la composition finale des matériaux frittés dépend fortement du mode de séchage des barbotines utilisées pour le mélange des poudres : une phase oxynitride de silicium $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ apparaît lorsque la barbotine est séchée dans une étuve à l'air (O-SiCN) alors que cette phase ne se développe pas quand la barbotine est séchée par évaporation sous vide (V-SiCN).

D'une manière générale, les matériaux présentent une microstructure fine composée, suivant le mode de séchage, soit de grains $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ et $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ (taille moyenne 200 nm) pour le V-SiCN, ou de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ (taille moyenne 60 nm) de forme équiaxe.

Les résultats de fluage en compression ont mis en évidence la forte ductilité des composites de type nano/nano (V-SiCN et O-SiCN) comparés au matériau micro/nano et au monolithe Si_3N_4 . Cette aptitude à la déformation est issue de la faible taille des grains Si_3N_4 et de leur stabilité microstructurale au cours de l'essai, résultant de la répartition homogène des nanoprécipités de SiC. Un traitement thermique post-frittage (1750°C -5h) a permis de moduler la microstructure du nanocomposite fritté. Le grossissement aciculaire des grains de nitrure et la cristallisation partielle de la phase intergranulaire ont conduit à renforcer la tenue mécanique du matériau (résistance au fluage) initialement déformable.

Ainsi, cette étude valide la possibilité de réaliser, à partir de poudres issues d'une voie de synthèse beaucoup moins coûteuse, un matériau thermomécanique à base de Si_3N_4 présentant successivement une aptitude à la mise en forme à chaud puis une résistance au fluage élevée.

Ces premiers résultats concernant le comportement à la déformation à chaud en compression des composites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ de type nano/nano sont encourageants. Cependant, il s'avère nécessaire de les confirmer par des essais en traction. De plus il convient d'orienter les travaux vers le développement de nanopoudres multiéléments Y/Si/Al/O/N/C, afin d'éviter les problèmes engendrés par le mélange des poudres.

Pour l'étude numérique d'un réacteur de synthèse de nanopoudres par pyrolyse laser

L'étude des propriétés des matériaux issus des nanopoudres montre une sensibilité aux procédés de synthèse : nature des précurseurs utilisés (propriétés physico-chimiques), paramètre de contrôle (débit des gaz, intensité du laser,...) ainsi qu'aux champs globaux (dynamique et thermique, pression,...) et aux paramètres locaux au voisinage de la zone réactionnelle (température maximale, gradients locaux).

Développer et contrôler un réacteur de synthèse par pyrolyse laser, implique la mise en place d'une méthodologie de quantification des effets des paramètres ajustables par l'expérimentateur. L'approche classique par plans d'expériences s'avère ardue du fait de la difficulté d'accès aux mesures. C'est pourquoi nous avons mené des simulations numériques suite à l'intégration de développements spécifiques au problème à un code industriel (CFX-5) pour prendre en compte en particulier la source laser et les réactions chimiques ainsi que la géométrie du réacteur. Cette étude s'est focalisée sur un réacteur de synthèse par voie gazeuse, ceci étant une première étape pour toute autre généralisation aux autres types de précurseurs.

La simulation, a permis de mettre en évidence l'importance des phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans l'ensemble du réacteur sur les caractéristiques de la zone réactive. Ainsi, la convection naturelle est le mode important de transfert.

Nous nous sommes intéressés à valider d'une part les méthodes numériques utilisées (maillage et schéma de résolution), et d'autre part, le modèle physique relatif aux réactions chimiques et à la source d'énergie laser. En outre, cette étude nous a permis de choisir une configuration du sens de la collecte des poudres par rapport au champ gravitationnel pour le réacteur considéré (les deux configurations étant expérimentalement envisageables). La collecte dans le sens ascendant est plus stable que celle dans le sens descendant. Ceci est dû au fait de l'importance des forces de flottabilité comparée à l'impulsion du jet.

Ensuite, nous avons mené une étude paramétrique. Deux régimes de transfert ont été mis en évidence : basse et haute pression. A basse pression, les mélanges des gaz sont plus importants qu'à haute pression, ceci est dû à la variation de la densité en fonction de la pression. Ainsi, dans le premier cas, c'est l'argon qui est responsable du refroidissement de la zone réactive. Dans le second cas, le brassage des gaz n'étant pas efficace, c'est plutôt l'hydrogène qui refroidit la flamme. Aussi, la pression est le paramètre pertinent qui contrôle d'une part, la température maximale, et d'autre part, le gradient thermique à l'entrée du laser.

L'étude de la stabilité de la zone réactive, a mis en évidence deux types de facteurs d'instabilité. Le premier est lié aux jets des gaz dont le mélange peut créer des instabilités de type Kelvin-Helmholtz. Le remède peut résider dans l'utilisation de jets avec des profils de vitesse sans point d'inflexion ou des jets circulaires. L'autre solution consiste à diluer le jet central par un gaz neutre de même nature que le gaz vecteur, les présentes simulations montrent une limitation des effets de cisaillement entre ces deux jets. Le deuxième facteur qui peut induire des oscillations concerne la présence de fréquences propres liées à la géométrie du réacteur.

Dans la dernière étape de cette étude numérique, nous avons considéré le réacteur dans un régime turbulent à haut débit, ceci étant indispensable pour toute extension du procédé à une configuration à l'échelle industrielle. Toutefois, aux présents débits, nous avons dû redimensionner l'enceinte pour limiter les effets de circulation et éviter la présence de certains vortex, qui peuvent perturber d'une part, la formation des poudres, et d'autre part, diminuer la quantité acheminée vers le collecteur.

Par ailleurs, cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'écoulement du réacteur et les effets réels de l'interaction mutuelle des différents gaz (fenêtres d'observation et cheminé), ceci n'étant pas accessible expérimentalement. Aussi, pour augmenter le rendement du procédé, nous avons dû redimensionner les buses d'injections des gaz.

Enfin, pour ce qui est de la formation des poudres de silicium, le fait que la température calculée n'excède pas la température de fusion du silicium, confirme un mode de formation par collision et non pas par coagulation de gouttelettes. Par ailleurs, le régime de l'écoulement étant laminaire dans la zone réactive, il favorise la

formation de poudres de petite taille du fait d'un temps de séjour réduit. Aussi, la formation des poudres multiéléments (Si/C/N) passe par deux étapes (formation du silicium puis sa nitruration ou sa carburation). Par conséquent, une stratégie pour obtenir des poudres de bonne qualité (homogène, distribution en taille réduite) consiste à séparer les deux étapes de formation. Par exemple, en séparant les voies d'injections du gaz silane avec les autres précurseurs de carbone et/ou d'azote. Ainsi, on favorisera la formation de fines particules de silicium, et dans ce cas, la taille finale des poudres est limitée par les différents temps caractéristiques de diffusion entre éléments Si-C et Si-N.

Dans le cas de nouvelle conception d'un réacteur, il est souhaitable d'utiliser un jet circulaire pour augmenter l'efficacité de la réaction et l'homogénéité des poudres.

Au terme de cette étude, il ressort que la modélisation numérique met en évidence de manière probante, qu'il est possible de comprendre l'action des différents phénomènes de transfert se produisant dans l'enceinte du réacteur sur la formation et la collecte des poudres. Ce travail a constitué une étape nécessaire au vu de la rareté des études numériques dédiées à ce type de synthèse.

A ce stade du développement, le modèle peut déjà fournir des données qui peuvent être directement exploités par les modèles de croissance des poudres. Une prochaine extension serait le couplage de ces modèles locaux avec le présent modèle pour une meilleure compréhension académique de la synthèse et pour proposer des solutions industrielles.

BIBLIOGRAPHIE

1. Wakai F. *adv. Ceram. Mater*, 1986. **1**: p. 159.
2. Wakai F., Kodama Y., Sakaguchi S., Murayama N., Izaki K., and Niihara K., in *Nature*. 1990. p. 422.
3. Sajgalik, P., J. Dusza, F. Hofer, P. Warbichler, M. Reece, G. Boden, and J. Kozankova. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1996. **15**: p. 72-76.
4. Niihara, K. The Centennial Memorial Issue of The *Ceram. Sci. Jpn*, 1991. **99**(109): p. 74-82.
5. Watari. *Mat. Sci. and Eng.*, 1989. **A 109**: p. 89-95.
6. Ishizaki K. and Yanai T. *Silicates Industriels*, 1995. **7-8**: p. 215-22.
7. Martine, M. 1997, Thèse de Doctorat, SPCTS, Université de Limoges.
8. Pereira, M. 1994, Thèse de Doctorat, SPCTS, Université de Limoges.
9. Ziegeler G., Heinrich J., and Wötting G. *J. Mater. Sci*, 1987. **22**: p. 3041-86.
10. Hampshire S., Park H. K, Thompson D. P, and Jack K. H, in *Nature*. 1978. p. 880.
11. Zerr, A., G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueb, P. Kroll, and R. Boehler. *Nature*, 1999. **400**: p. 340-342.
12. Popper P., in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Riely, Editor. 1983, Martinus Nijhoff. p. 187-210.
13. Bernache-Assollant D., *Chimie-Physique du frittage*. 1993: Hermès.
14. Suttor. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992. **75**(5): p. 1063-1067.
15. Kingery W. D. *J. Appl. Phys*, 1959. **30**: p. 301-06.
16. Bowen L. J., Weston R. J., Carruthers T. G., and Brook R. J. *J. Mater. Sci*, 1978. **13**: p. 341-50.
17. Cinibulk M.K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993. **76**(11): p. 28-2808.
18. Tanaka I. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994. **77**(1): p. 275-277.
19. Sebai, M. 1996, Thèse de Doctorat, Université de Limoges.
20. Pomery M. J, Saruhan B., Mac Ardle T., and H. S. *Revue Chimie Minérale*, 1985. **T22**: p. 555-63.
21. Jack K. H. *J. Mater. Sci.*, 1976. **11**: p. 1135-58.
22. Mücklich F., Ohser J., and Hartmann S., *Tailoring of mechanical properties of Si₃N₄*, ed. by Hoffmann M. J. and Petzow G. 1994. 73-86.
23. Hoffmann M. J. and Petzow G. *Pure & Appl. Chem.*, 1994. **66**(9): p. 1807-14.
24. Rhee, S.-H., J.D. Lee, Doh-Yeon., and D.-Y. Kim. *J. Eur. Ceram. Soc*, 2000. **20**: p. 1787-1794.

25. Sajgalik P. and Galusek D. J. Mat. Sci. Lett., 1993. **12**: p. 1937-39.
26. Celis. in *Proc. of the Int. Institute of the Science of Sintering*. 1987.
27. Takatori K., Wada S., and Kobayashi N. J. Ceram. Soc. Jpn., 1999. **101**(4): p. 480-83.
28. Wötting G. and Ziegler G. Ceram. Int., 1984. **10**(1): p. 18-22.
29. Besson, J.-L. and P. Goursat. L'industrie céramique, 1986. **801**(1/86): p. 49-52.
30. Himsolt G., Knoch H., Hübner H., and K.W. F. J. Am. Ceram. Soc., 1979. **62**: p. 29.
31. Kleebe H. J. J. Eur. Ceram. Soc., 1992. **10**: p. 151.
32. Bellosi A. Mater. Sci. Forum, 1995. **195**: p. 79-85.
33. Kato A. and Sameshima S. in *Proc. of the Int. Institute of the Science of Sintering*. 1987.
34. Lemercier H. 1995, Thèse de Doctorat, SPCTS, Université de Limoges.
35. Bonnell D. A., Tien T.-Y., and Rühle M. J. Am. Ceram. Soc., 1987. **70**(7): p. 460-65.
36. Bjöklund H. and Falk L. K. L. J. Eur. Ceram. Soc., 1997. **17**: p. 1301-08.
37. Kleebe H.-J. J. Ceram. Soc. Jpn., 1997. **105**(6): p. 453-75.
38. Bodur C. T. J. Mater. Sci, 1995. **30**: p. 1511-15.
39. Klemm H. and Pezzotti G. J. Am. Ceram. Soc., 1994. **77**(2): p. 553-61.
40. Knickerbocker S., Zangvil A., and Brown S. D. J. Am. Ceram. Soc., 1985. **68**(4): p. C99-C101.
41. Tsuge A., Nishida K., and Komatsu M. J. Am. Ceram. Soc., 1975. **58**(7-8): p. 265.
42. Goursat P., Benyahia A., and Besson J.-L. Revue Int. Hautes Températures & Réfractaires., 1985. **22**: p. 87-104.
43. Pezzotti G., Kleebe H.-J, Nishida T., and Ziegler G. J. Ceram. Soc. Jpn.. 1997. **105**(8): p. 638-40.
44. Mitomo M. and Uesono S. J. Mater. Sci., 1993. **26**: p. 3940.
45. Kang S.-J. and Han S.-M. MRS Bulletin, 1995. **2**: p. 33-37.
46. Lai K.-R. and Tien T.-Y. J. Am. Ceram. Soc., 1993. **76**(1): p. 91-96.
47. Kitayama M., Hirao K., Toriyama M., and Kanzaki S. Acta. Mater., 1998. **46**(18): p. 6541-50.
48. Gasdaska C. J. J. Am. Ceram. Soc., 1994. **77**(9): p. 2408-18.

49. Li C.-W., Lee D.-J, and Lui S.-C. J. Am. Ceram. Soc., 1992. **75**(7): p. 1777-85.
50. Li C.-W. and Reidinger F. Acta. Mater., 1997. **45**(1): p. 407-21.
51. Rossignol F., Goursat P., Besson J.-L., and Lespade P. J. Eur. Ceram. Soc., 1994. **13**: p. 299-312.
52. Tsuge A., Inone H., and Komeya K. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**(109): p. 2014-16.
53. Tian L., Zhou Y., and Zhou W.-L. J. Mater. Sci., 1998. **33**: p. 797-802.
54. Li Q., Gao L., Jiang D., Zhang C., and Yan D. J. Mat. Sci. Lett., 1997. **16**: p. 1620-21.
55. Kaiser A., Vaben R., Stöver D., and Buchkremer H. P. NanoStructured Mater., 1997. **8**(4): p. 489-97.
56. Hwang K.-T., Kim C.-S., Auh K.-H., Cheong D.-S., and Niihara K. Mater. Lett., 1997. **32**: p. 251-57.
57. Kennedy T., O'Neil J. P., Hampshire S., Poorteman M., and Cambier F. Silicates Industriels,, 1996. **9-10**: p. 201-05.
58. Hirano T., Ohji T., and Niihara K. Mater. Lett., 1996. **26**: p. 285-89.
59. Hirano T. and Niihara K. Mater. Lett., 1996. **26**: p. 285-89.
60. Sasaki, G., H. Nakase, K. Suganuma, T. Fujita, and K. Niihara. J. Ceram. Soc. Jpn, 1992. **100**(4): p. 536-40.
61. Tschernikova E., Neumann A., and Boden G. Key Eng. Mater.,, 1997. **132-136**: p. 1993-96.
62. Mayne, M., D. Bahloul-Hourlier, P. Goursat, and J.-L. Besson. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 320, 1995. **serie IIb**: p. 433-39.
63. Kinemuchi Y., Yanai T., and Ishizaki K. NanoStructured Mater.,, 1997. **9**: p. 23-32.
64. Oh Y.-S., Cho W.-S., Kim C.-S, Lim D.S., and Cheong D.-S. J. Am. Ceram. Soc.,, 1999. **82**(4): p. 1076-78.
65. Boden G. and Keuthen M. in *Silicon nitride 93*. 1994: Key Eng. Mater., 89-91, Trans. Tech. Publ., 107-11, 1994.
66. Riedel R., Seher M., Mayer J., and Szabo D.V. J. Eur. Ceram. Soc., 1995. **15**(703-15).
67. Riedel R., Strecker K., and Petzow G. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**: p. 2071-77.
68. Riedel, R., M. Seher, and G. Becker, . J. Eur. Ceram. Soc., 1989. **5**: p. 113-22.

69. Kaiser A., V.R., Stöver D., and Buchkremer H. P. NanoStructured Mater., 1995. **6**: p. 917-20.
70. Niihara K., Suganuma K., Nakahira A., and Izaki K. J. Mat. Sci. Lett., 1990. **9**: p. 598-99.
71. Lences Z. and Haviar M. in *Engineering Ceramics'96: Higher Reliability through Processing*: ed. by Babini G.N. et al, Kluwer Academic Publishers.
72. Dong S., Jiang D., Tan S., and Guo J. J. Mat. Sci. Lett., 1997. **16**: p. 1080-83.
73. Park J.-J., Komura O., Yamakawa A., and Niihara K. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(9): p. 2253-60.
74. Pan X., Mayer J., and Rühle M. J. Am. Ceram. Soc., 1996. **79**(3): p. 585-90.
75. Rossignol, F. 1995, Thèse de Doctorat, Université de Limoges.
76. Sternitzke, M. J. Eur. Ceram. Soc, 1996. **17**: p. 1061-1082.
77. Atul K. C. Materials Science and Engineering, 1993. **A166**: p. 119-133.
78. Baldacim S.A., Cairo C. A. A., and Silva C. R. M. Journal of Materials Processing Technology, 2001. **119**: p. 273-276.
79. Nieh T. G., Wadsworth J., and Wakai F. International Materials Reviews, 1991. **33**(4): p. 146-161.
80. Dagoni, R., in *Science/Technology*. 1992. p. 18.
81. Niihara K, Nakahira A, and Sekino T. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1993. **286**: p. 405-412.
82. Hirano T. and Niihara K. Materials Letters, 1995. **22**: p. 249-254.
83. Doucey, B. 1999, Thèse de Doctorat, SPCTS, Université de Limoges.
84. Dez. R., F. Tenegal, C. Reynaud, M. Mayne, X. Armand, and N. Herlin-Boime. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(16): p. 2969-2979.
85. D. Bahloul-Hourlier., P.G. B. Doucey., and E. Laborde. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**: p. 2028-2034.
86. Corriu R. J. P., Leclercq D., Mutin P. H., and Vioux A. Chem. Mater., 1992. **4**: p. 711.
87. Rice G. W. and Woodin R. L. J. Mater. Res., 1989. **4**(6): p. 1538-47.
88. Ténégal F., Flank A.-M., and Herlin N. Phys. Rev. B., 1996. **54**(17): p. 12029-35.
89. Herrmann M., Boberski C., Michael G., Putzky G., and Hermel W. J. Mater. Sci. Lett., 1993. **12**: p. 1641-43.

90. Cheong D. S., Hwang K. T., and Kim C. S. J. Am. Ceram. Soc., 1999. **82**(4): p. 981-986.
91. Doucey, B., D. Hourlier-Bahloul, Goursat. P., Devilliers B., J.-L. Besson, and N. Herlin-Boime. Polish Ceramic Bulletin, 2002. **69**: p. 23-28.
92. Pan X., Gu H., Van Weeren R., Danforth S. C., Cannon R. M., and Rühle M. J. Am. Ceram. Soc., 1996. **79**(9): p. 2313-20.
93. Lange F. F. J. Mater. Sci, 1980. **15**: p. 601-610.
94. Dorn J. E., Mukherjee A. K., and Bird J. E. Trans. ASM, 1969. **62**: p. 155.
95. Benoît, D. 1999, Doctorat, Thèse Université de Limoges.
96. Mayne M., Bahloul-Hourlier D., Goursat P., and Besson J.-L. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 320, 1995. **série IIb**: p. 433-39.
97. Besson, J.-L., M. Mayne, D. Bahloul-Hourlier, and P. Goursat. J. Eur. Ceram. Soc, 1998. **18**(1893-1904).
98. Tanguy Rouxel, T., F. Fabrice Rossigniol, J.-L. Besson, and P. Goursat. Materials Reasearch Society, 1997. **12**(2): p. 480.
99. Rouxel, T., F. Rossigniol, J.-L. Besson, and P. Goursat. Materials Reasearch Society, 1997. **12**(2): p. 480.
100. Fabrice Rossignol. 1995, Docteur de l'université de Limoges, Université de Limoges.
101. Devilliers., B. 2002.
102. Jean-Louis Besson, B. Doucey, S. Lucas, D. Bahloul-Hourlier., and P. Goursat. J. Eur. Ceram. Soc, 2001. **21**: p. 959.
103. Benoît, D., D. Hourlier, G. Paul, Devilliers B., B. Jean-Louis, and Herlin-Boime N. Polish Ceramic Bulletin, 2002. **69**: p. 23-28.
104. Pratsinis S. E. Ceramic Transactions, 1988. **12**: p. 227-239.
105. Chassaing, P., *Mécanique des fluides : élément d'un premier parcours*. 2000: CEPADUES.
106. Schwade. B. and Roth. P. Aerosol Science, 2003. **34**: p. 339-357.
107. Suddha S. Talukdar and M.T. Swihart. Aerosol Science, 2004. **35**: p. 889–908.
108. Prud'homme R., *Fluides hétérogène et réactifs : écoulement et transferts*. 1988: Springer-Verlag.
109. Sawano K, Haggerty J. S., and Bowen H. K. Yogyo- Kyokai-Shi, 1987. **95**(1): p. 64-69.

110. Marra, R.A. 1983, PhD, Department of Materials Science and Engineering, MIT: Cambridge.
111. Akmandor, I.S. 1985, PhD, Department of Materials Science and Engineering, MIT: Cambridge.
112. Flint, J.H., R.A. Marra, and J.S. Haggerty. *Aerosol Science and Technology*, 1986. **5**: p. 249-260.
113. Musset E. 1995, Doctorat, Thèse, Université Paris XI.
114. Akmandor I. S., Szekely J., and H. J.S. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1988. **31**(11): p. 2239-2249.
115. Akmandor. I. S. 1985, PhD, MIT: Cambridge.
116. Rice G. W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986. **68**(8): p. C183-C185.
117. Pierre Papon, Jaques Leblond, and Paul H. E. Meijer, *Physique des transitions de phases. Concepts et applications*. 1999: Dunod.
118. Ring. Terry. A., *Powder Synthesis with Gas Phase Reaction*, in *Fundamental of Ceramic Powder Processing and Synthesis*. 1996, Academic Press. p. 255-306.
119. Vorob'ev A. N, Komissarov A. E., Segal A. S., Makarov Yu. N., Karpov S. Yu., Zhmakin A. I., and R. R. *Materials Science and Engineering*, 1999. **B61**(62): p. 176-178.
120. Sawano Kiyoshi. 1985, PhD Thesis, MIT.
121. Lihmann. J. -M. and Cauchetier. M. *Journal of the European Ceramics Society*, 1994. **13**: p. 41-46.
122. Akhtar Kamal. M. and Pratsinis Sotiris. E., *Thermal Aerosol Processes*, in *Carbide, Nitride and Boride Materials. Synthesis and Processing*. 1997, CHPMAN & HALL. p. 307-342.
123. Petrus J. D., Ilse L. Tuinman., Jan C. M. Marijnissen., Sheldon K. Friedlander., and B. Scarlett. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002. **248**: p. 306-314.
124. Petrus J. D. and Sheldon K. F. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002. **248**: p. 295-305.
125. Lee K. W. and Chen H. *Aerosol Science and Technology*, 1984. **3**: p. 327-334.
126. Lee K. W. and Gieseke J. A. *Aerosol Science and Technology*, 1984. **3**: p. 53-62.
127. Flint J. H and J.S. Haggerty. *Ceramic Transactions*, 1988. **1**: p. 244-252.

128. Haggerty J. S. and Bowen H. K. 1985, MIT: Cambridge.
129. Misuo Aoki, John H. Flint, and John S. Haggerty. *Ceramic Transactions*, 1988. **1**: p. 253-260.
130. Haggerty J. S and Cannon W. R, *Sinterable Powder from Laser-Driven Reaction*. 1981, Plenum-Press. p. 165-241.
131. Pan, E.T.-S., Flint. J. H., Liang. J. M., Adler. D., and Haggerty. J. S. *Applied Optics*, 1987. **26**(1): p. 70-75.
132. Cauchetier M., Croix O, Herlin N, and L. M. *L'Industrie Céramique & Verrière*, 1993. **4**(881): p. 257-259.
133. Newman, C.G., H.E. O'Neal, M.A. Ring, F. Leska, and S. N. *Int. J. Chem. Kinet*, 1979. **11**: p. 1167.
134. Michel E. Coltrin, Robert J. Miller, and J.A. Millerr. *J. Electrochem Sos.*, 1984. **131**: p. 425-34.
135. Borghi R and Michel Destriau, *La combustion et les flammes*. 1995: Technip-Editions.
136. Mukunda. H. S. and Drummond. P. J. 1992, NASA Technical paper 3131.
137. Flint, J.H. 1982, PhD, Department of Materials Science and Engineering, MIT: Cambridge.
138. Patankar, S.V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. 1980.
139. Anderson, J.D.J., *Computational Fluid Dynamics, The Basics With Applications*. 1995: McGRAW-HILL International.
140. Fletcher. C. A. J., *Computational Techniques for fluid Dynamics*. Springer ed. 2000.
141. Versteeg, H.K. and W. Malalasekera, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics : The Finite Volume Methode.*, ed. Addison-Wesley. 1996.
142. Ferziger J. H and Peric. M., *Computational Methods For Fluid Dynamics*. 2002: Springer.
143. Documentation du code CFX 5, *User Manuelle*.
144. Estéban. Saadjian., *Phénomènes de Transport et Leurs Résolutions Numériques*. 1998: Polytechnica.
145. Raw Michael. *A Coupled Algebraic Multigrid Method for the 3D Navier Stokes Equations*. in *10th GRAMM seminar*. 1994. Kiel.
146. Leonard B. P. and Mokhtari S. *Int. J. Numerical Methods Engeneering*, 1990. **30**: p. 729-666.

147. Phillipson S. J, ANSYS CFX-Validation Rreport (CFX-VAL11/0404).
148. Padet, J., *Proncipes des transferts convectifs*. 1997: Polytechnica.
149. Prud'homme R. and El Ganaoui M (Guest Eds). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Mécanique, 2004. **Fasicule 5-6**.
150. Buerki P. R, Ott U., and Roth P. *Microgravity Tested 38 W CO₂ Laser Reactor Prototype For The Gaz-Phase Synthesis of Refractory Materials*. in *Fifth International Microgravity Combustion Workshop*. 1999. Cleveland, Ohio.
151. Ott U. Nature, 1993. **364**: p. 35-33.
152. Sato H, Amagai K, and Arai M. Combustion and Flame, 2000. **123**: p. 107-118.
153. El Ganaoui M. and Prud'homme R (Guest Eds.). numéro thématique, Revue Mécanique et Industrie, 2004, à paraître.
154. Bedat, B. and R.K. CHENG. Combustion and Flame, 1996. **107**: p. 13-26.
155. Cannon W. R., Danforth S. C., Flint J. H., Haggert J. S, and Marra R. A. Journal of the American Ceramics Society, 1982. **65**(7): p. 324.
156. Fantoni R., Borsella E., Piccirillo S., R. Ceccato, and S. Enzo. Materials Research Society, 1990. **5**(1): p. 143-150.
157. Amara, M. 2001, Rapport interne SPCTS.
158. Bird J. O., *Higher Engineering Mathematics*. Third ed. 1999: Newnes.
159. Da Silva, C.B., G. Balarac, and O. Métais. Journal of Turbulence, 2003. **4**(24).
160. Rehab H., E. Villemaux, and Hopfinger E. J. Journal of Fluid Mechanics, 1997. **345**: p. 357-381.
161. Mhiri, H., S. El Golli, G. Le Palec, and P. Bournot. Rev. Gén. Therm, 1998. **37**: p. 898-910.
162. Akin J. E. and Bass J. Comput. Methods Appl. Mech. Engrg, 2001. **191**: p. 515-524.
163. Habli, S., H. Mhiri, S. El Golli, G. Le Palec, and P. Bournot. Int. J. Therm. Sci, 2001. **40**: p. 497-511.
164. Squire H. B. Quart. Jouran. Mech. and Applied Math, 1951. **4**(3): p. 321-328.
165. Kriaa, W., H. Mhiri, G. Le Palec, and P. Bournot. Energy Conversion and Management, 2003. **44**: p. 2037-2057.
166. A Dahn, W.J., C.E. Frieler, and G. Tryggvarson. Journal of Fluid Mechanics, 1992. **241**: p. 371-402.

167. Luppès, R., *The numerical simulation of turbulent jets and diffusion flames*. 2000: Eindhoven University Press, The Netherlands.
168. Bailly, C. and G. Comte-Bellot, *Turbulence*. CNRS ed. 2003.
169. Ko N. W. M. and Au H. Tran Asme, J. Fluids. Engng, 1980. **103**: p. 335-338.
170. Bérguier C, Bousgarbièrs -Th, and T. Leweke, *Tourbillon Instabilité Décollement*. Cépaduès ed.
171. Djeridane T. 1994, Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille II.
172. Schlichting, H., *Boundary Layer Theory*. seventh edition ed. 1979., New York: McGraw-Hill.
173. Vieser, W., T. Esch, and F. Menter. 2002, ANSYS CFX.
174. Ranade, V.V. and V. Ranade, *Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering*. 2001: Book News. Portland, OR.
175. Kuster, K.A. and S.E. Pratsinis. Powder Technology, 1995. **85**: p. 79-91.
176. Jayanta, P. 1990, PhD, Department of Aerospace Engineering, NASA.

ANNEXES

ANNEXE I

ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOPOUDRES

1. FRITTAGE SOUS CHARGE	167
2. LES MOYENS DE CARACTERISATIONS	169
2.1. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	169
2.2. DETERMINATION DE LA DENSITE.....	169
2.2.1. Surface spécifique (S_{BET}).....	170
2.2.2. Diamètre équivalent.....	170
2.3. FLUAGE EN COMPRESSION	171

1. Frittage sous charge

Le frittage du composite est effectué sous charge uniaxiale dans un four de type LPA 200LC (figure 1), composé d'un four vertical et d'un piston uniaxial pour assurer la mise en charge. Le four est chauffé par un système de résistors en graphite ; et l'ensemble est régulé par un programmateur Eurotherm 2404, relié à un pyromètre de contrôle visant sur le resistor.

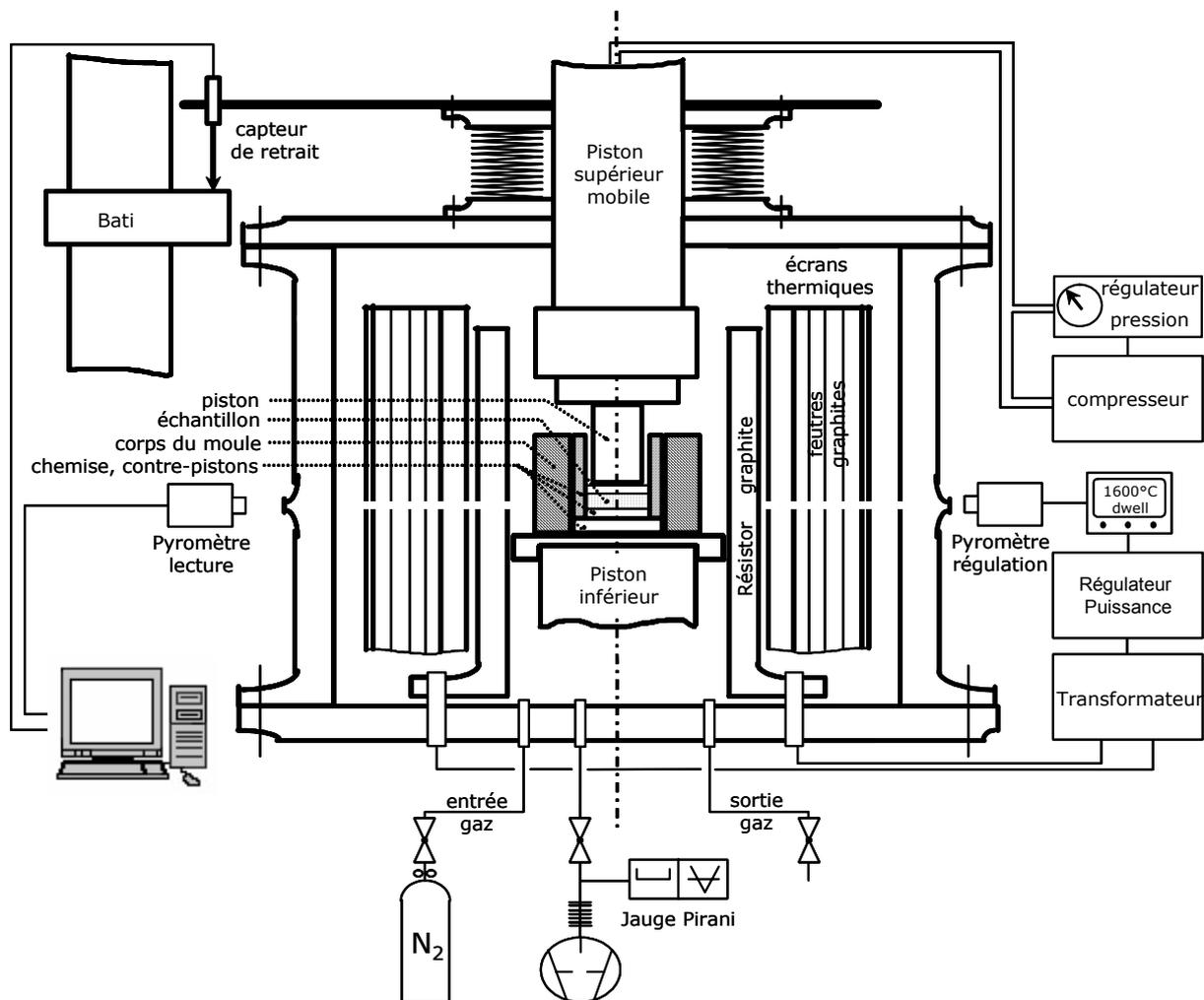


Figure 1 : Four de frittage sous charge uniaxiale

Le mélange pulvérulent (poudres + ajouts de frittage) est introduit dans une chemise en graphite de forme cylindrique ($\varnothing = 20$ ou 30 mm) sur laquelle a été préalablement déposée une couche mince de nitrure de bore afin d'éviter toute réaction entre le

produit et le graphite. La nature de l'élément chauffant et des pistons implique une utilisation sous atmosphère inerte. L'enceinte du four est purgée, sous vide primaire ($7 \cdot 10^{-2}$ mbar), avant chaque expérience. Le frittage s'accomplit sous balayage d'azote à une surpression de 0,15 Pa au dessus de la pression atmosphérique pour éviter toute rétrodiffusion de l'oxygène extérieur. La température de l'échantillon est directement mesurée sur le moule en graphite à l'aide d'un autre pyromètre. Une température de 1800°C sous une charge de 40 MPa peut être atteinte à des vitesses de chauffe variant entre 5 et 80°C/min.

2. Les moyens de caractérisations

2.1. Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est un appareil PHILIPS de type PW1130, équipé d'une source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ (40 kV et 25 mA) et d'un filtre de nickel. L'enregistrement des spectres et leur indexation à partir des données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les poudres brutes de synthèse, ainsi que sur les matériaux frittés après les avoir polis grossièrement à l'aide d'une graille diamantée. La surface analysée correspond à un plan perpendiculaire à l'axe de pressage.

2.2. Détermination de la densité

La densité finale des matériaux est déterminée par poussée hydrostatique. Le principe est le suivant : un bécher contenant l'échantillon préalablement pesé à sec (m_{sec}) est installé dans un dessiccateur où l'on fait le vide. Ensuite, on verse de l'eau déminéraliser dans le bécher tout en continuant à faire le vide. Puis, on peut procéder à la pesée. Dans l'eau, est pesé le système de suspension, soit m_{fil} , puis le fil de suspension plus l'échantillon, soit m_{archi} . Enfin, l'échantillon est séché avec un papier et pesé, soit m_{humide} .

La densité est alors donnée par la relation :
$$d = \frac{m_{\text{sec}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{humide}} + m_{\text{fil}} - m_{\text{archi}}} \text{ avec } \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3.$$

Le taux de densification est alors donnée par l'expression suivante :
$$\tau = \frac{d}{d_{\text{théo}}} * 100.$$

La densité théorique des matériaux a été obtenue par le biais d'un pycnomètre à hélium « Micrometric modèle Accupyc 1330 ». Le principe de la méthode repose sur la loi de Mariotte. Il s'agit de détendre un gaz, en l'occurrence de l'hélium, contenu

initialement dans un volume de référence V_R à la pression P_1 , dans une cellule de mesure de volume connu V_C contenant la poudre. Le volume V_P occupé par la poudre est alors donné par la formule : $V_p = V_c - V_R \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$.

Où : P_2 : la pression dans le volume $V_R + V_C - V_P$, $V_C = 0,2421 \text{ cm}^3$ et $V_R = 0,7160 \text{ cm}^3$.
Connaissant le volume occupé par la poudre et la masse introduite, la masse volumique peut être alors déterminée.

2.2.1. Surface spécifique (S_{BET})

La mesure de l'aire spécifique des poudres (surface développée par unité de masse de solide) est réalisée avec un analyseur de surface automatique Micromeritics modèle ASAP 2000, suivant la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET) qui consiste à déterminer à 77°K l'isotherme d'adsorption d'un gaz sur un solide. Le principe est fondé sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur la surface.

$$\frac{P/P_s}{V_a(1-P/P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_s}$$

Avec :

- P : pression partielle d'azote,
- P_s : pression de vapeur saturante de l'azote liquide,
- V_a : quantité adsorbée sous la pression P ,
- V_m : volume de gaz correspondant à la formation d'une monocouche.

Les analyses sont réalisées, après un dégazage préliminaire des échantillons à 400°C sous vide pendant 12 heures environ.

2.2.2. Diamètre équivalent

Il est possible de calculer le diamètre équivalent des poudres à partir de la mesure de leur surface spécifique et de la densité des poudres. Ainsi, à partir de l'hypothèse de particule de forme sphérique, on peut écrire :

$$S_s = \text{Surface développée par les poudres} / \text{masse des poudres}$$

$$\text{Ce qui donne : } S_{\text{BET}} = \frac{4\pi r^2}{4/3 \times \pi r^3 \times \rho} \rightarrow \phi = \frac{6}{S_{\text{BET}} \times \rho}$$

Avec : S_{BET} surface spécifique [m^2/g]; ρ masse volumique des poudres [g/cm^3] et ϕ le diamètre des poudres [nm].

2.3. Fluage en compression

Les essais de fluage sont réalisés sur un appareil de type machine douce (figure 2). Les éprouvettes parallélépipédiques de dimensions $3 \times 3 \times 7 \text{ mm}^3$ (pour éviter les effets de flambement) est placé entre deux pastilles de SiC recouvertes de nitrure de bore pour facilité le glissement. L'ensemble est placé entre deux pistons en alumine. La charge est appliquée par un bras de levier sur lequel, des poids sont placés. Le four utilisé est un four coquille à résistance super-Kanthal régulé par un programmeur Eurotherm 2404. La déformation est mesurée grâce à un système de table traçante qui prend en compte le déplacement relatif du piston supérieur par rapport à la partie inférieure fixe.

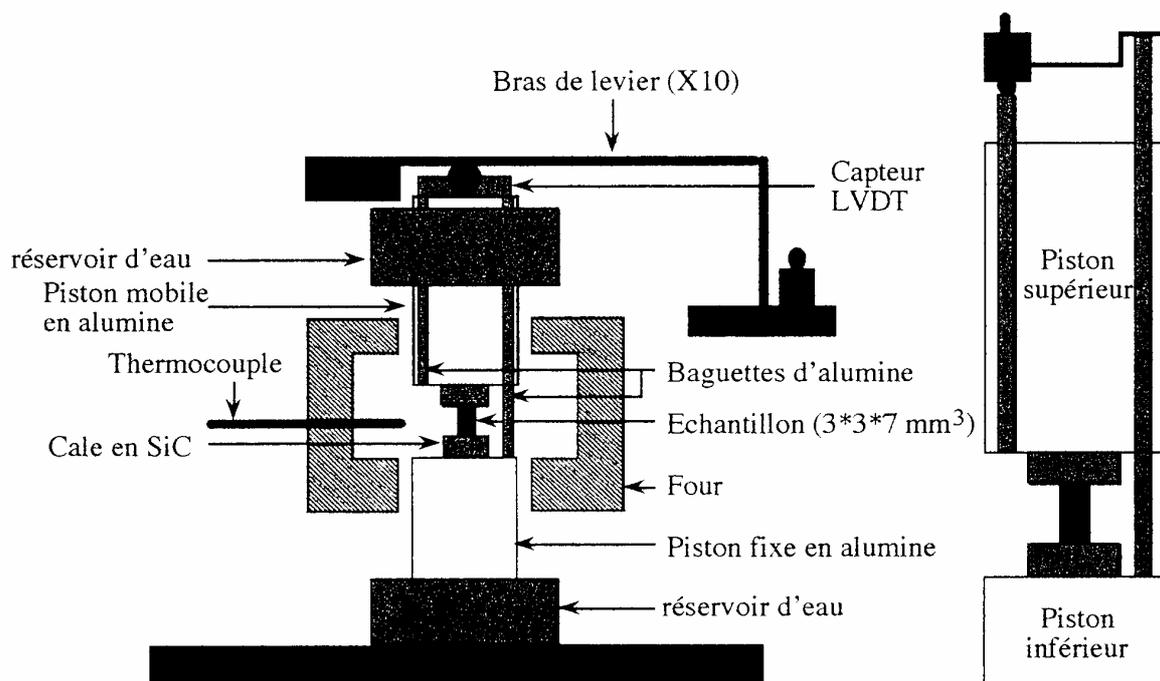


Figure 2 : Montage de fluage en compression.

ANNEXE 2

DESCRETISATION DES EQUATIONS DE TRANSPORTS

1.1. MISE EN EQUATION	170
1.2. DISCRETISATION DES DIFFERENTS TERMES.	172
1.2.1. Terme temporaire	172
1.2.2. Termes spatiaux	173

La majorité des codes tridimensionnels utilisés en mécanique des fluides traitent les équations en variable primitive (pression, température, vitesse). En règle générale, ces codes utilisent la méthode des *volumes finis*, qui consiste à *discrétiser* le domaine de l'écoulement en petit volume de contrôle (i.e. cellules) : chaque cellule entoure un nœud du *maillage*. Ensuite, viennent les calculs de bilans à l'intérieur des volumes de contrôle en utilisant des intégrales de volume. Ceci à l'aide des valeurs des variables aux points de grilles. La méthode des éléments finis basée sur le concept des volumes de contrôle est une méthode assez récente qui possède les propriétés de conservation locale des méthodes aux volumes finis et la flexibilité du maillage avec la méthode des éléments finis. Nous présenterons ici cette méthode.

1.1. Mise en équation

La mise en œuvre de la méthode nécessite de :

- discrétiser le domaine d'étude en volumes finis construits sur la trame d'un maillage en éléments finis
- intégrer les équations sur chaque volume de contrôle en utilisant les fonctions d'interpolation définies au sens des éléments finis. Ceci conduit alors à des équations algébriques correspondants au volume de contrôle considéré
- effectuer une opération d'assemblage des équations algébriques sur tout le domaine
- résoudre le système obtenu en prenant en compte les conditions aux limites. En ce qui concerne la discrétisation temporelle, l'approche classique de la méthode des volumes finis est utilisée.

Le domaine d'étude est d'abord maillé en éléments finis (figure 1 : Exemple de maillage en éléments finis triangulaires).

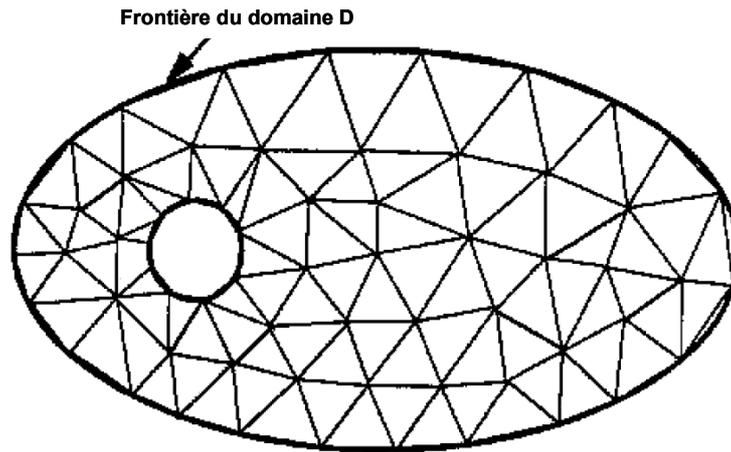


Figure 1 : triangulation d'un domaine bidimensionnel.

Les volumes de contrôle ou volumes finis sont construits à partir des éléments finis triangulaires. Pour cela, les milieux des arêtes sont reliés au centre de gravité au niveau de chaque triangle. L'élément fini est ainsi divisé en trois morceaux (figure 2-a), chacun intervient dans la construction d'un volume fini (figure 2-b). Ainsi, le volume fini centré sera composé de la somme des tiers des surfaces des triangles ayant comme sommet le noeud $n1$. Il est clair que chaque noeud est entouré par un ensemble de surfaces qui constitue le volume fini. Toutes les variables de la solution ainsi que les propriétés physiques sont stockées aux nœuds des éléments.

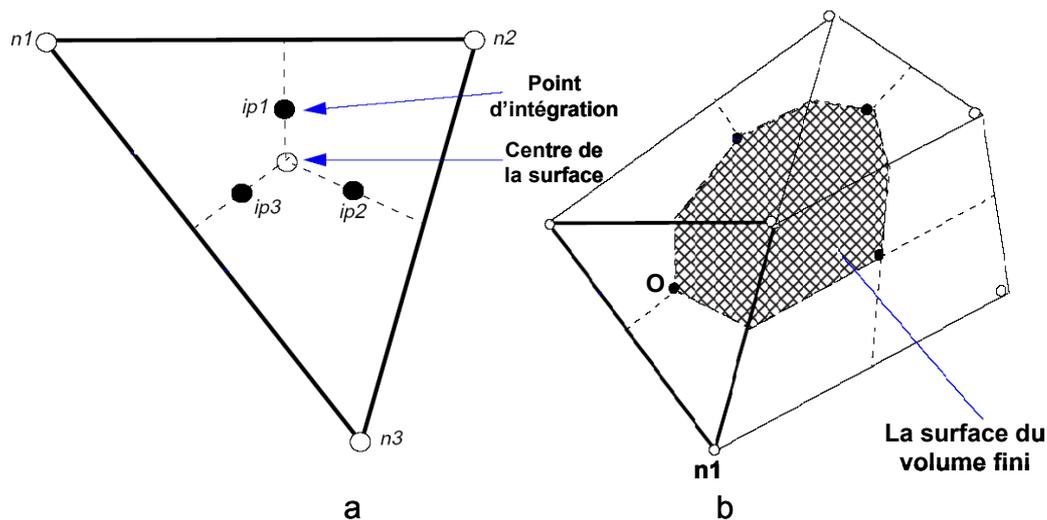


Figure 2 : (a) élément triangulaire ; (b) construction d'un volume élémentaire.

On est généralement amené à résoudre des équations de transport de type (E) couplées à l'équation de continuité :

$$- \frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j \phi) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_{eff} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) \right) + S_\phi \quad (E)$$

$$- \text{équation de continuité : } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j) = 0$$

Ces équations sont intégrées sur un volume de contrôle. En pratique, on utilise le théorème de la divergence (théorème de Gauss) afin de transformer les intégrales de volume, en intégrales de surface, ce qui donne :

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV + \int_S \rho U_j dn_j = 0$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \phi dV + \int_S \rho U_j \phi dn_j = \int_S \Gamma_{eff} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) dn_j + \int_V S_\phi dV$$

où V et S dénotent respectivement le volume et la surface du domaine d'intégration ; les dn_j sont les composantes cartésiennes différentielles du vecteur normal à la surface d'intégration. L'étape suivante, consiste à discrétiser ces équations ainsi que les opérateurs mathématiques de dérivation. L'idée de discrétiser une variable revient à remplacer les valeurs continues, par des valeurs discrètes dans les nœuds du maillage. Les points d'intégrations ipn (figure 2-a) sont situés au centre de chaque segment extérieur entourant le volume de contrôle.

1.2. Discrétisation des différents termes.

A chaque terme des équations précédentes correspond une quantité discrète obtenue à partir d'un schéma.

1.2.1. Terme temporaire

Dans le cas du traitement des problèmes instationnaires, le terme temporaire peut être approché par exemple par un schéma d'Euler du premier ou du second ordre :

- schéma arrière du premier ordre : la discrétisation s'effectue grâce aux valeurs des variables au pas de temps considéré et au pas de temps précédant selon

$$\text{l'expression suivante : } \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_V \rho \cdot \phi \cdot dV \right) = \rho V \left(\frac{\phi - \phi'}{\Delta t} \right).$$

- schéma arrière du second ordre : dans ce cas, on utilise les valeurs au pas de temps considéré ainsi qu'aux deux pas de temps précédents. On utilise

$$\text{l'expression suivante : } \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_V \rho \cdot \phi \cdot dV \right) = \frac{\rho V}{\Delta t} \left(\frac{3}{2} \phi - 2\phi' + \frac{1}{2} \phi'' \right).$$

1.2.2. Termes spatiaux

Dans les problèmes de CFD les auteurs assez souvent différemment traitent les termes de convection et de diffusion. Les termes de diffusions sont généralement approximées par schéma centré du second ordre.

Il existe un certain nombres de méthodes pour discrétiser le terme de convection ; ce qui différencie les uns des autres, est leur degré de précision. Les modèles les moins précis, sont en général, les plus robustes (stable numériquement).

On énumère dans la suite quelques possibilités [14] :

- **Schéma amont UDS (premier ordre)** : ce schéma tient compte de la direction de l'écoulement en se reposant sur la maille en amont. Cependant, du fait de la simplicité de ce schéma, il peut y avoir des effets de diffusion numérique dans le cas ou l'écoulement ne correspond pas exactement aux lignes de la grille. Une des stratégies pour pallier à ce problème, consiste à raffiner le maillage. Cette solution peut coûter en terme de temps de calcul et de mémoire du calculateur.
- **Schéma amont d'ordre supérieur HUW (second ordre)** : pour éliminer l'effet de la diffusion numérique, une des manière de procéder consiste à utiliser les deux maille en amont.
- **Schéma quadratique amont QUICK (troisième ordre)** : ce schéma repose sur les deux mailles amont et la maille en aval pour donner une discrétisation encore plus précise.

Il est important de signaler que les schémas d'ordre deux où plus, peuvent entraîner des oscillations numériques, certains auteurs recommandent l'utilisation de limiteur de flux.

ANNEXE III
GLOSSAIRE

A

– **Ajout de frittage** : l'addition de petites quantités (quelques %) d'un constituant minoritaire, en règle générale des oxydes métalliques (Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , ..), peut faire apparaître une phase liquide aux **joint des grains**, qui favorisant **le frittage** grâce à une diffusion plus rapide dans le liquide (frittage avec phase liquide). Au refroidissement, une phase amorphe se forme alors aux joints des grains.

C

– **Céramique** : la notion de céramique est historiquement liée à la notion de terre cuite et de poterie, d'où le terme grec κεραμος. En chimie, la céramique est un composé formé d'éléments métalliques et non métalliques, dont les liaisons interatomiques sont surtout de type ionique ou covalent.

D

– **Déformation à chaud** : mise en forme d'un métal effectuée par déformation à température supérieure à celle de sa recristallisation.

– **Déformation vraie** : logarithme naturel du rapport entre la longueur entre repères instantanée et la longueur entre repères initiale d'une éprouvette ayant été déformé par une forces uniaxiale.

– **Ductilité** : mesure la capacité d'un matériau à subir une déformation plastique notable avant d'atteindre le point de rupture. La ductilité s'exprime en pourcentage d'allongement ou en pourcentage de striction à l'issue d'un essai de traction.

– **Dureté** : grandeur technique qui définit la résistance d'un solide à la pénétration. En métallurgie, on mesure l'aire ou la profondeur de l'empreinte laissée par un objet déterminé sphérique ou conique, appliqué avec une force connue.

F

– **Flamme** : zone émettrice de lumière dans une réaction de combustion d'un mélange de gaz ou de vapeur de combustible et d'un carburant. Ces corps doivent portés à une température d'inflammation pour que la réaction s'amorce et d'entretienne. On admet que le rayonnement électromagnétique des flammes est purement thermique. Les corps introduits dans la flamme, s'ils se vaporisent, émettent un spectre de raie ; s'ils restent solides, comme les particules de carbone dans la combustion incomplète des corps organiques, ils émettent un spectre continu (flammes éclairantes). Dans le présent, on appelle par abus de langage la zone

réactive par flamme, celle-ci correspond à l'émission thermique des poudres formées.

- **Fluage** : déformation permanente en fonction du temps qui est causée par un effort. Dans la plupart des matériaux, le fluage ne devient notable qu'à des températures élevées.

- **Frittage** : coalescence des particules solide obtenue par diffusion sous l'effet conjoint de la pression et de la température. Dans le cas des céramiques, c'est le procédé le plus général pour l'obtention de pièces massive. Le processus de frittage d'accompagne d'un taux de réduction de volumique très important (plusieurs dizaine de % par rapport au volume du comprimé initiale).

G

- **Grains** : région apparaissant homogène dans la microstructure d'un solide (métal ou céramique) polycristallin et correspondant à un monocristal.

J

- **Joint de grains** : interface qui joint deux grains adjacents ayant une orientation cristallographique différentes.

N

- **Nanomatériaux** : on admet comme nanomatériaux, tous matériaux pour lesquels la taille des grains ou toute autre entité structurale de base est inférieure à 100 nm.

R

- **Recuit** : terme générique désignant un traitement grâce auquel la microstructure et, par conséquent, les propriétés d'un matériau sont modifiées. Le recuit consiste souvent en un traitement thermique lors duquel un métal précédemment écroui est rendu plus malléable par recristalisation.

T

- **Ténacité** : capacité d'un matériau à absorber de l'énergie avant sa rupture.