

# Influence de macrodéfauts sur le mécanisme et la cinétique d'ascension capillaire de liquides au sein de matériaux microporeux en SiC

J. Roger<sup>a</sup>, M. Avenel<sup>a</sup>, L. Lapuyade<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Bordeaux, CNRS, CEA, Safran,  
Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, UMR 5801, 33600 Pessac, France  
jerome.roger@lcts.u-bordeaux.fr

## Résumé :

*Un composite SiC/Si peut être synthétisé par infiltration de silicium liquide dans une préforme poreuse composée d'une poudre de SiC. Il est connu que le processus d'infiltration de liquides au sein de ce type de matériau vérifie l'équation modifiée de Washburn. Il est ainsi possible d'utiliser un solvant modèle mouillant et non volatil dont les caractéristiques sont parfaitement établies, tel que l'hexadécane, pour étudier l'ascension capillaire et par conséquent l'organisation du réseau poral de matériaux poreux. L'influence de macroporosités et de fissures au sein de matériaux modèles en SiC a été considérée lors de ce travail avec l'aide d'un dispositif permettant le suivi de la progression de la prise en masse au cours du temps. Des billes de PMMA ou des fibres de polyéthylène de 1 mm ont été ainsi ajoutées et mélangées à une poudre de SiC micronique préalablement à la formation de crûs par compaction. Des mousses commerciales de nano-SiC d'une porosité de l'ordre de 70% et des crûs consolidés de poudre micronique de SiC multifissurés ont également été considérés lors de ces travaux. Des comportements plus complexes ont été révélés avec ces matériaux lors des essais d'ascension capillaire à l'hexadécane par rapport au crû référence comportant un seul type de porosité.*

## Abstract :

*A SiC/Si composite can be synthesized by infiltration of liquid silicon into a porous SiC powder preform. It is known that the infiltration process of liquids into porous materials is described by the Washburn's modified equation. It is thus possible to use a wetting and nonvolatile model solvent, as hexadecane, to study the capillary rise and the organization of the poral network of SiC porous materials. The influence of macroporosities and cracks in model materials of SiC was considered during this work with the help of a device allowing the monitoring of the weight increase in time. PMMA beads or 1 mm polyethylene fibers were thus mixed with a micronic SiC powder to formed compacts by pressing. SiC commercial foams with a porosity of 70% and multicracked SiC-micron compacts were also examined during this work. More complex behaviors were revealed with materials during the hexadecane capillary rise test.*

**Mots clefs : Cinétique ; Infiltration ; Hexadécane ; SiC ; Macrodéfauts**

# 1 Introduction

La nécessité d'augmenter la résistance et la rigidité et de réduire le poids des matériaux pour le transport et les applications structurelles à haute température est à l'origine de l'intérêt croissant des composites à matrice métallique. Comme proposé par Aghajanian et al., l'infiltration sans pression de métaux liquides dans des préformes particulières ou fibreuses est un procédé efficace pour la fabrication de composites [1,2]. Il s'agit d'une voie alternative, simple et peu coûteuse pour l'obtention de composites sans porosités résiduelles. Récemment, un intérêt particulier a été porté aux composites à matrice métallique renforcée par du SiC. En effet, le SiC est matériau d'intérêt en raison de sa bonne résistance à l'oxydation, de sa conductivité thermique élevée, de sa faible densité, de sa rigidité élevée et de sa ténacité. Le SiC est un matériau prometteur pour les composites à matrice céramique destinés aux parties chaudes des structures de moteurs [3,4]. Il a été démontré que des composites à fraction volumique élevée de SiC peuvent être produits en infiltrant des métaux liquides dans une poudre de SiC compactée. Cette méthode a été notamment mise en œuvre avec l'aluminium et le cuivre [5,6]. Cette voie peut être étendue à l'infiltration de silicium liquide. Pour optimiser le processus correspondant appelé LSI (Liquid Silicon Infiltration), il est requis de connaître la cinétique d'infiltration et de saturation des matériaux poreux en SiC par du silicium fondu. Dans une précédente étude, le mécanisme et les cinétiques d'infiltration d'hexadécane et de silicium fondu au sein de crûs modèles de poudre micronique de  $\beta$ -SiC comportant un seul type de porosité ont été examinés [7]. Il a été confirmé que le processus d'infiltration de ces liquides au sein de ce type de matériau vérifie l'équation modifiée de Washburn, qui correspond à une variation linéaire de la prise en masse au carré selon le temps au cours de l'ascension capillaire d'un liquide au sein d'un tube capillaire de section constante [8]. L'objet du présent travail vise à identifier l'influence de macrodéfauts de type fissures et macroporosités au cours de l'infiltration. Pour ce faire, plusieurs types d'échantillon ont été considérés comportant ou non des macrodéfauts. Ainsi, une partie de ces échantillons a été produite par ajout de billes de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou de fibres de polyéthylène (PE) de 1 mm mélangées à la poudre de SiC avant compaction. Les pourcentages volumiques de ces ajouts fugitifs ont été de 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10% en volume. Des mousses commerciales de nano-SiC d'une porosité de l'ordre de 70% (Sicat Catalyst) et des crûs de poudre micronique de SiC multifissurés ont également été considérés lors de ces travaux. Des essais d'ascension capillaire avec de l'hexadécane ont ensuite été menés afin d'identifier l'influence de ces défauts sur la cinétique de prise en masse.

## 2 Méthodologie

### 2.1 Caractérisation des matériaux

La poudre utilisée pour l'élaboration des crûs est une poudre  $\beta$ -SiC fournie par Alfa Aesar de pureté 99,8%. Elle comporte une distribution bimodale de sa taille de grains : une première population majoritaire est centrée autour de 0,2  $\mu\text{m}$  et une deuxième population entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ . La poudre sans ajout est directement compactée uniaxialement à l'aide d'une pastilleuse de dimension 50×5×5mm<sup>3</sup>. Ces crûs sont consolidés à l'aide d'un traitement thermique de consolidation (1400°C/3h) sous vide secondaire (5.10<sup>-3</sup> mbar). Selon les mesures de porosimétrie Hg et de pycnométrie He, les barrettes ainsi élaborées présentent une porosité de l'ordre de 50% avec une unique population de pores de l'ordre de 0,2  $\mu\text{m}$ . Les compacts comportant des macrodéfauts ont été obtenus par compaction d'un mélange de la poudre de SiC et de matériaux fugitifs, permettant ainsi de créer des macroporosités modèles. Les compacts contenant les matériaux fugitifs ont été pyrolysés sous air afin de ne laisser que leurs empreintes ainsi que le met en évidence la Figure 1. La porosité  $\varepsilon$  des échantillons a été

calculée en appliquant la formule  $\varepsilon = 1 - d_a/d_v$  avec la densité réelle  $d_v$  mesurée à partir de la pycnométrie à l'hélium (AccuPyc 1340 Micrometrics), la densité apparente  $d_a$  obtenue à partir de la porosimétrie à intrusion de mercure (Micrometrics Autopore IV). Les distributions de la taille des pores ont également été caractérisées grâce à la porosimétrie mercure.

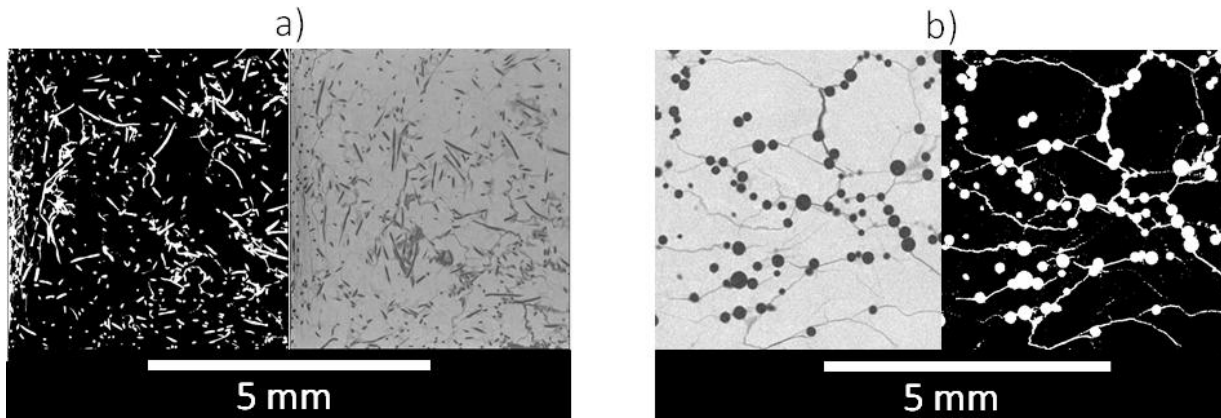


Figure 1: Empreintes des matériaux fugitifs observées par tomographie :  
a) Empreintes des fibres de PE et b) Empreintes des billes de PMMA

## 2.2 Dispositif de suivi de l'ascension capillaire

Les essais d'infiltration capillaire ont été effectués à 20°C sur un dispositif expérimental représenté sur la Figure 2. Les échantillons ont été suspendus selon leur plus grande dimension à une balance numérique. Un cristalliseur de grand diamètre contenant le solvant (hexadécane) est déplacé verticalement par un élévateur manuel pour initier la mise en contact solvant-échantillon. Le suivi de la prise en masse a été effectué à l'aide de la balance connectée à un ordinateur pour l'enregistrement des données. Les pertes dues à l'évaporation du solvant ont été mesurées et estimées à moins de 1% de la masse de solvant imbibée et ont donc été considérées comme négligeables. Le Tableau 3 répertorie les propriétés du solvant utilisé, l'hexadécane. L'évolution temporelle de l'infiltration de l'hexadécane dans les compacts de poudre de SiC avec et sans macroporosités et dans les mousses de SiC a ainsi été mesurée.

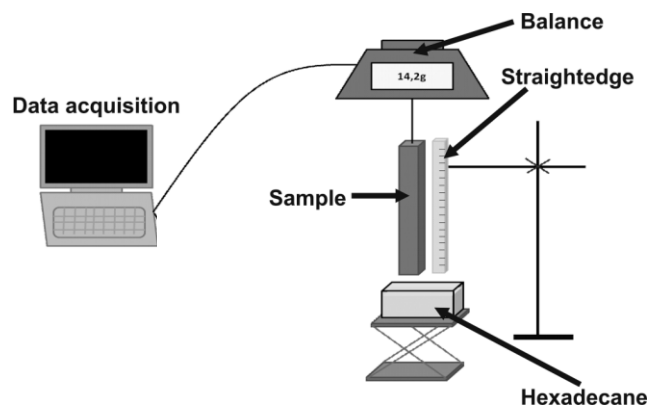


Figure 2 : Système expérimental de mesure de l'ascension capillaire du solvant

Tableau 1 : Propriétés physiques de l'hexadécane à 20°C [9]

	Hexadécane
Angle de mouillage sur SiC (°)	0
Densité $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0,77
Viscosité dynamique $\eta$ (mN.m <sup>-1</sup> )	0,030
Tension superficielle $\sigma$ (g.s <sup>-2</sup> )	27,4

### 2.3 Exploitation des données d'infiltration capillaire

Les données d'infiltration capillaire peuvent être analysées selon deux approches, correspondant à la loi de Darcy et à l'équation de Washburn [10,11]. Dans le cas présent, les données ont été analysées à l'aide de l'équation de Washburn (Equation 1) en raison de la petitesse des porosités :

$$\frac{h^2}{t} = \frac{\sigma \cos\theta}{4\mu} d_{eff} \quad \text{Equation 1}$$

avec  $h$  la hauteur d'infiltration,  $t$  le temps,  $\sigma$  la tension superficielle,  $\theta$  l'angle de contact,  $\mu$  la viscosité dynamique du liquide et  $d_{eff}$  est le diamètre effectif de la porosité. A partir du lissage linéaire des courbes  $h^2 = f(t)$ , il est possible alors de déterminer le diamètre effectif  $d_{eff}$  caractéristique de la porosité. L'augmentation de masse au cours de l'infiltration du liquide peut également être utilisée pour calculer la valeur du diamètre effectif  $d_{eff}$  en modifiant l'Equation 1 :

$$\frac{m^2}{t} = \frac{\sigma \cos\theta}{4\mu} \rho^2 \varepsilon^2 S^2 d_{eff} \quad \text{Equation 2}$$

où  $m$  est la masse infiltrée du liquide,  $\rho$  la densité du liquide,  $\varepsilon$  la porosité initiale de l'échantillon et  $S$  la section d'infiltration de l'échantillon. Cette dernière relation montre que la prise en masse élevée au carré suit une progression linéaire au cours du temps. L'analyse de l'évolution des prises en masse des échantillons modèles considérés ici doit permettre de révéler les effets des défauts créés sur la dynamique et le processus d'infiltration capillaire.

## 3 Résultats et discussions

Le spectre poreux obtenu par porosimétrie au mercure pour un échantillon représentatif de chacun des types d'échantillons testés ici est présenté sur la Figure 3. Les valeurs moyennes des taux de porosité et les longueurs des échantillons considérés sont données sur le Tableau 2. Il est constaté que ces échantillons présentent des spectres poreux différents, comme désiré.

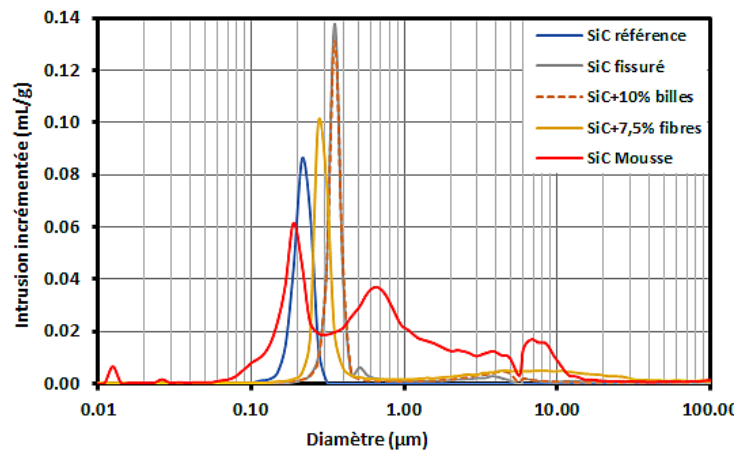


Figure 3 : Porosimétrie mercure des différents types d'échantillons

L'échantillon référence, noté « SiC référence », comporte le taux de porosité le plus faible et son spectre de porosité révèle des tailles de pores les plus faibles et les plus homogènes. L'échantillon fissuré présente une porosité nettement accrue de 53% et un spectre poreux légèrement décalé vers des porosités plus grandes, il est à noter la présence de pores de grandes dimensions de l'ordre de plusieurs microns à une centaine de microns correspondant aux fissures. L'ajout de billes de PMMA induit une légère augmentation de la porosité et de la taille moyenne des pores, des porosités de l'ordre de 4 à 5 µm correspondent aux empreintes des billes. L'ajout de fibres de PE induit une nette augmentation de la porosité ainsi qu'une légère augmentation de la porosité moyenne et la présence de porosités de l'ordre de 1 à 40 µm provenant des empreintes de fibres. Les mousses commerciales de SiC présentent une porosité très élevée et un spectre de porosité impliquant une microstructure complexe.

Tableau 2 : Taux de porosité moyens des différents types d'échantillons en SiC

Echantillon	SiC référence	SiC fissuré	SiC + 2,5/5,0/7,5/10% de billes	SiC + 5,0/7,5/10% de fibres	SiC mousse
Porosité moyenne (%)	47±2	53±1	50±1	57±2	73±4
Longueur (mm)	50,0	35,5 (n°1) 35,5 (n°2) 35,5 (n°3) 35,5 (n°4)	50,0 (2,5%) 50,0 (5,0%) 50,0 (7,5%) 47,5 (10%)	50,0 (5,0%) 45,7 (7,5%) 50,0 (10%)	44,5 (n°1) 44,6 (n°2) 44,0 (n°3) 44,0 (n°4)

Les clichés tomographiques de la Figure 4 mettent en évidence la présence des macroporosités au sein d'échantillons issus de mélanges comportant soit des fibres soit des billes. Les empreintes des matières fugitives sont clairement identifiables. Il est par ailleurs à noter la présence plus ou moins importante de fissures issues de la compaction. La présence de ces défauts modifie nettement la microstructure des matériaux. Ces différents échantillons sont donc particulièrement adéquats à l'étude de l'influence des macroporosités sur la cinétique de colonisation des porosités par un liquide mouillant.

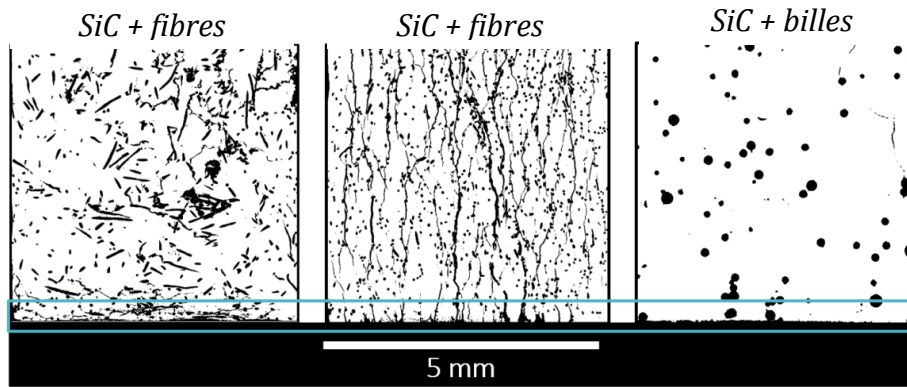


Figure 4 : Images résultant de la tomographie des 5 premiers millimètres des compacts issus de mélanges SiC+fibres et SiC+billes.

La Figure 5 présente les courbes de prise en masse au carré normalisée à la section et à la porosité des différents matériaux étudiés.

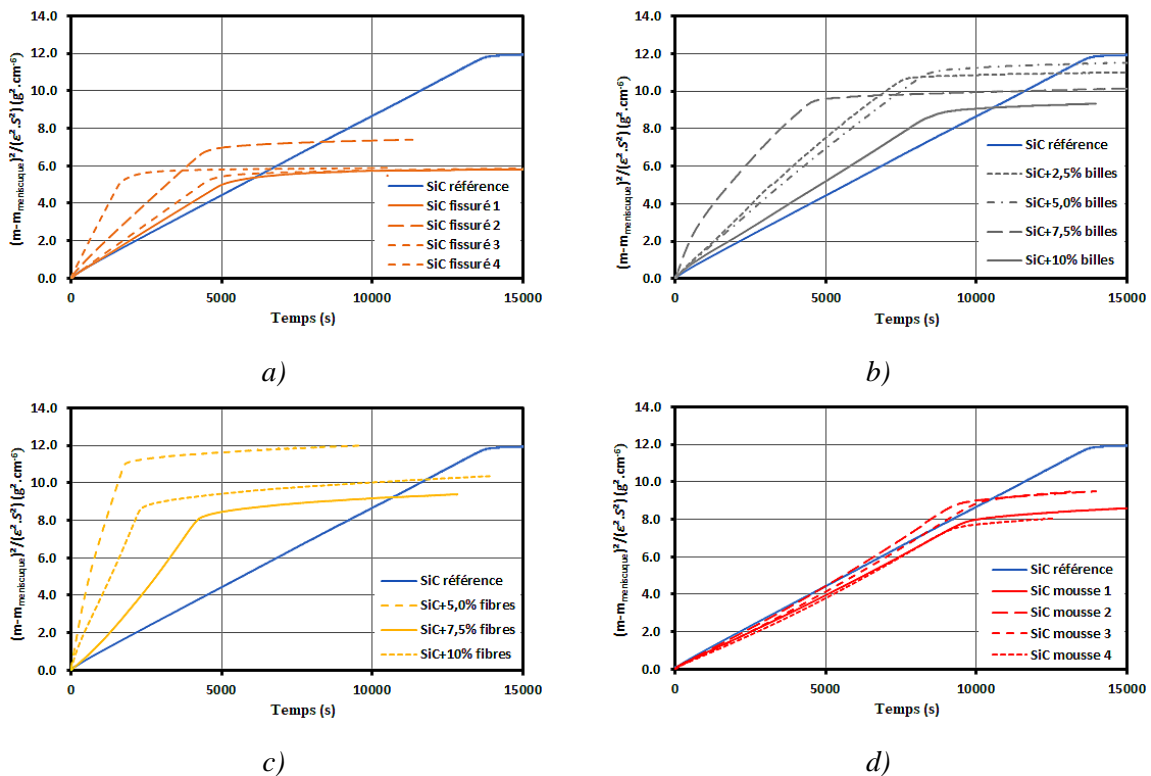


Figure 5 : Mesure de la prise en masse en fonction du temps des différents types d'échantillons lors de l'ascension capillaire de l'hexadécane par rapport à l'échantillon SiC de référence :  
 a) crus fissurés, b) crus issus de l'ajout de billes de PMMA, c) crus issus de l'ajout de fibres de PE et d) mousses de SiC.

Selon les tracés de la Figure 5, les cinétiques d'infiltration de l'hexadécane dans un type donné de matériau tend à être plus rapide que pour le matériau poreux de référence. Tous les tracés présentent la même allure avec d'abord une variation temporelle linéaire de la prise en masse au carré normalisée à la section d'infiltration et à la porosité qui est ensuite suivie par un second comportement présentant une dynamique de prise en masse nettement amoindrie. Il est à noter les différentes dynamiques pour un même type de matériau : les cinétiques initiales étant en effet plus ou moins élevées, le temps auquel intervient le basculement vers la seconde dynamique étant plus ou moins important. Ces

variations semblent indépendantes de la quantité de macrodéfauts générés et de la longueur des échantillons. Ces fluctuations sont nettement plus réduites pour les mousses de SiC. La Figure 6) présente les courbes de prise en masse et de prise en masse au carré normalisée à la section et au taux de porosité au cours du temps de certains échantillons de cette étude. Ces échantillons ont été sélectionnés car ils présentent les dynamiques initiales les plus proches de celle de la référence.

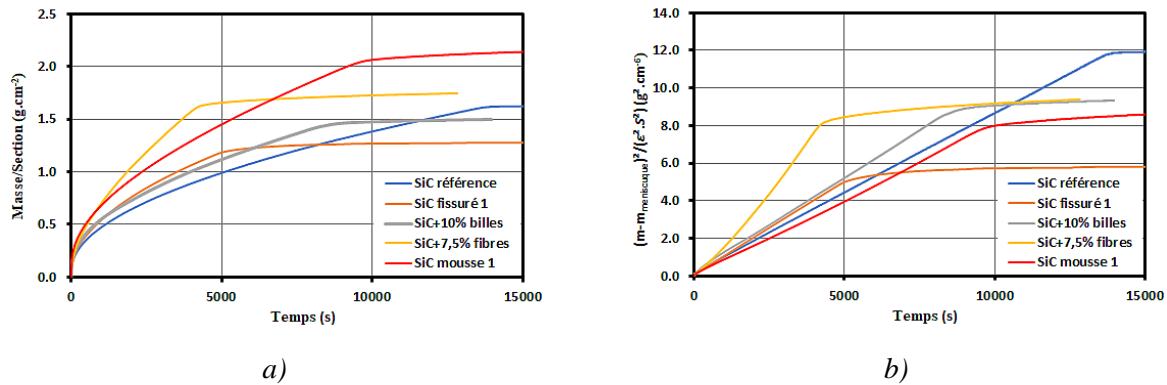


Figure 6 : Mesure en fonction du temps de l'ascension capillaire de l'hexadécane au sein des différents matériaux : a) prise en masse, b) prise en masse élevée au carré normalisée à la section et la porosité.

Les tracés de la prise en masse élevée au carré normalisée à la section et la porosité du compact montrent donc une première évolution linéaire avec le temps, ce qui est en adéquation avec l'Equation 2. Ce type d'évolution vérifie donc un comportement de type Washburn. Cependant, alors que l'échantillon référence ne connaît que ce régime de prise en masse, tous les échantillons comportant diverses macroporosités présentent une cinétique de prise en masse secondaire très lente avec une pente relativement stable. Cette évolution est révélatrice de la présence des défauts. Il peut alors être envisagée un mécanisme inhérent à la présence et à la distribution spatiale des macrodéfauts qui tend à accélérer la prise en masse au sein de porosités les plus petites au cours du premier régime de prise en masse. Puis, lorsque ces dernières atteignent la saturation, le remplissage des macroporosités se poursuit selon une cinétique nettement amoindrie qui peut requérir des durées très élevées pour atteindre la saturation. Des comportements complexes sont ainsi révélés lors des essais d'ascension capillaire à l'hexadécane menés à 20°C par rapport au cru référence. Il est ainsi mis en évidence l'effet d'un réseau poral complexe comportant des micro- et macroporosités voire des fissures sur la dynamique d'imprégnation.

## 4 Conclusion

Des comportements plus complexes ont ainsi été révélés sur les matériaux modèles considérés ici lors d'essais d'ascension capillaire d'hexadécane par rapport au cru référence comportant un seul type de porosité. Il apparaît ainsi l'effet d'un réseau poral complexe comportant des micro- et macrodéfauts sur la dynamique d'imprégnation. L'infiltration procède alors principalement en deux temps avec, en premier lieu, une prise en masse sensiblement plus rapide que celle mesurée avec le cru référence. Dans un second temps, une diminution importante et plus ou moins brusque de la cinétique est observée jusqu'à saturation. L'équation modifiée de Washburn peut être appliquée de façon convaincante à ces deux comportements. Il apparaît que les microporosités sont principalement colonisées en premier jusqu'au changement de régime de prise en masse correspondant soit à la fin de l'imprégnation des microporosités, soit à une répartition particulière des macropores qui limite

l'imprégnation des micropores. Cette dernière situation induit un temps prolongé pour atteindre la saturation complète. Il est ainsi mis en évidence l'apport de cette méthodologie pour obtenir des informations sur le réseau poral et sa structuration au sein de crus de poudre microporeux comportant des fissures et/ou macroporosités. Les données ainsi obtenues devraient permettre le développement de modèles fins représentatifs du procédé d'infiltration de liquides au sein de matériaux à porosité complexe.

## Références

- [1] M.K. Aghajanian, N.H. Macmillan, C.R. Kennedy, S.J. Luszcz, R. Roy, Properties and microstructures of Lanxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al ceramic composite materials, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) pp. 658-670.
- [2] M.K. Aghajanian, M.A. Rocazella, J.T. Burke, S.D. Keck, The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) pp. 447-454.
- [3] K.K. Chawla, *Ceramic Matrix Composites*, second ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, 2003, pp. 417-419.
- [4] N.P. Bansal, *Hand Book of Ceramic Composites*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2005, pp. 117-147
- [5] H. Sharifi. M.R. Nasresfahani, Investigation into the kinetic behavior of molten aluminum pressureless infiltration into SiC performs, *Int. J. Mater. Res.* 107 (2016) pp. 954-959.
- [6] K. Zhang, Z. Shi, G. Liu, G. Qiao, SiC/Cu composite prepared by spontaneous infiltration of copper alloy into porous SiC ceramic, *Mater. Sci. For.* 814 (2015) pp. 569-573.
- [7] J. Roger, L. Guesnet, A. Marchais, Y. Le Petitcorps, SiC/Si composites elaboration by capillary infiltration of molten silicon, *J. Alloys Compds.*, 747 (2018) pp. 484-494.
- [8] E.W. Washburn, The dynamics of capillary flow, *Phys. Rev.* 17 (1921) pp. 273-283.
- [9] U. Onken, J. Rarey-Nies, J. Gmehling, The Dortmund Data Bank: A computerized system for retrieval, correlation, and prediction of thermodynamic properties of mixtures, *Int. J. Thermophys.*, 10 (1989) pp. 739-747.
- [10] D.V. Trong, J. Hupka, Characterization of porous materials by capillary rise method, *Physicochem. Probl. Min. Process.*, 39 (2005) pp. 47-65.
- [11] M. Abraham, D.C. Ruben, Characterization of porous media by the kinetics of liquid penetration: vertical capillaries model, *J. Colloid Inter. Sci.*, 189 (1997) pp. 299-304.