

Infiltration capillaire du silicium liquide au sein de compacts poreux de SiC

M. Avenel^a, L. Lapuyade^a, J. Roger^a

^a CNRS, Université de Bordeaux, Safran Ceramics, CEA, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux,
UMR 5801, 33600 Pessac, France

Résumé :

Au cours de ces dernières années, de nouvelles matrices SiC réalisées par infiltration liquide ou MI (Melt Infiltration) ont été étudiées dans le but de remplacer le procédé CVI (Chemical Vapor Infiltration). En effet, due à leur porosité résiduelle importante, les matériaux élaborés par CVI possèdent une faible conductivité thermique pouvant générer de forts gradients thermiques entraînant une rupture des pièces. Un nouveau procédé, basé sur l'imprégnation de silicium liquide, permettrait d'obtenir un matériau avec une porosité finale inférieure à celle engendrée par la CVI. Or, l'ensemble des mécanismes intervenant au cours de l'infiltration du silicium au sein d'un matériau poreux est encore non expliqué. Afin de répondre à ces défis, des compacts comportant des porosité modèles ont été créés à l'aide de matériaux fugitifs puis infiltrés par du silicium fondu. Ces compacts ont été comparés aux cinétiques d'infiltration des compacts sans défauts. Ajouté à cela, l'infiltration du silicium à différentes températures ainsi que leurs influences sur la structure de matériaux poreux a été investiguée. Des matériaux, tels que des mousses de SiC ont également été examinés par infiltration silicium afin de mettre en exergue les phénomènes présents lors de cette infiltration.

Abstract:

Over the past few years, new composites manufactured by melt infiltration have been researched in order to replace the CVI process (Chemical Vapor Infiltration). Indeed, due to the percentage of remaining porosity, which is still too high, these materials possess a low thermal conductivity which generates high thermal gradients. These gradients can cause fractures in the materials. A new process, based on liquid silicon impregnation, would allow the production of a material with a lower final porosity than when created by CVI. However, all the mechanisms involved in the infiltration of silicon into a porous material remain unexplained. In order to meet these challenges, porous materials based on porous reference templates have been created with fugitive materials, and then infiltrated by melted silicon. These porous materials have been compared to the kinetics of infiltration of porous materials without defects. Moreover, the study of silicon infiltration at different temperatures, and their influence on the structure of porous materials has been investigated. Materials, such as SiC foams, have also been examined by silicon infiltration in order to highlight phenomenon during this infiltration.

Mots clés : Cinétique ; Infiltration liquide ; SiC ; Silicium ; grossissement de gains

1. Introduction

À l'heure où la compétition pour l'allègement des pièces d'avion est au plus haut, la maîtrise de ces nouveaux procédés est un enjeu clé. En effet, des projets tels que CleanSky poussent toujours plus loin la réduction des émissions polluantes de l'aviation. Pour ce faire des matériaux tels que les CMC (composite à matrice céramique) sont utilisés pour les pièces interne moteur des avions. Leur réfractarité, leur légèreté et leur résistance thermomécanique en font de bons candidats pour cette utilisation. Avec les procédés actuels de fabrication, la porosité résiduelle des pièces est encore trop importante. Une étape d'infiltration, appelé "Melt Infiltration" appelée MI, finalise ce procédé. L'infiltration d'un métal fondu dans des préformes céramiques poreuses sans pression externe est un procédé prometteur de fabrication de composites à matrice métallique. Ainsi, cette voie peut être appliquée à l'élaboration de composites SiC/Si par infiltration de silicium fondu au sein de matériaux poreux de SiC. Cependant, le développement de cette méthode requiert une meilleure connaissance des cinétiques et mécanismes en jeu.

L'objectif de ce travail est de comprendre et d'apporter tous les éléments nécessaires à une modélisation de l'infiltration du silicium dans milieu poreux de SiC.

Le premier volet de cette étude a porté sur l'infiltration de silicium fondu au sein de crus de poudre micronique de β -SiC à différentes températures : 1450, 1500 et 1550°C. L'effet du traitement thermique sur le réseau de ces matériaux a été examiné à travers des analyses menées sur ces échantillons. Il a ainsi été révélé des évolutions importantes et rapides du réseau poral lors du traitement thermique préalable à l'infiltration (désoxydation et maintien en température pour liquéfier le silicium).

Le second volet de cette étude porte sur l'examen des dynamiques d'infiltration du silicium fondu de matériaux dont le réseau poral comporte des macroporosités modèles créées à l'aide de matériaux fugitifs (empreintes de billes ou de fibres, fissures ...). Cette approche a permis de déterminer l'influence de ce type de défauts couramment présents au sein de matériaux.

Enfin, des matériaux plus complexes tels que des mousses composées de SiC nanométrique dont la porosité est de l'ordre de 70% (SICAT Catalyst) ont également été considérés lors de ce travail.

2. Méthodologie

La caractérisation du milieu poreux est une étape indispensable avant le suivi de l'infiltration par un métal fondu.

2.1 Matériaux et procédure expérimentale

La poudre utilisée pour l'élaboration des crus est une poudre SiC β (Alfa Aesar) de pureté 99,8%. Elle présente une distribution granulaire bimodale : une première population majoritaire centrée autour de 0,2 μm et une deuxième comprise entre 1 et 2 μm . L'appareil utilisé est un granulomètre de la marque laser Analysette 22 Nanotec Plus de Fritsch.

La poudre est d'abord compactée de façon uniaxiale à l'aide d'une pastilleuse de dimension 50x5x5mm³. Ces crus sont ensuite consolidés à l'aide d'un traitement thermique (1400°C – 3h) sous vide secondaire (5.10⁻³ mbar). Selon les mesures de porosimétrie mercure et de pycnométrie hélium, les barrettes élaborées présentent une porosité de l'ordre de 50% avec une unique population de pores

comprise entre 0,2 et 0,5 μm . Le pycnomètre utilisé est un AccuPyc 1340 de chez Micromeritics et le porosimètre un AutoPore 4-9500, également de chez Micromeritics.

Pour certains de ces compacts, des matériaux fugitifs (billes de poly(méthacrylate de méthyle) ou fibres de polyéthylène basse densité) ont été mélangés à la poudre de $\beta\text{-SiC}$ avant compaction, permettant ainsi de créer des macroporosités modèles. Les compacts contenant les matériaux fugitifs sont alors pyrolysés afin de décomposer les matériaux fugitifs et ainsi générer des macrodéfauts (Figure 1). Ces images ont été obtenues à l'aide d'un tomographe V|tome|x GE avec une résolution de 7 μm .

Les mesures de porosimétrie mercure présentent en effet deux gammes de pores : une première entre 0,2 et 0,5 μm caractéristique de la porosité intergrains et une seconde entre 5 μm et 500 μm représentative des macroporosités créées.

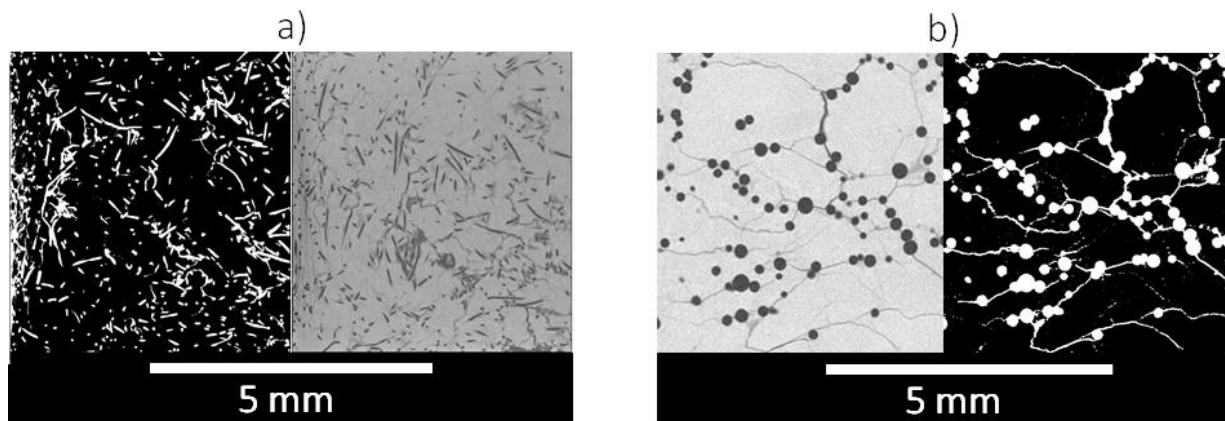


Figure 1: Empreintes des matériaux fugitifs observées par tomographie : a) Empreintes des fibres de polyéthylène basse densité et b) Empreintes des billes de poly(méthacrylate de méthyle)

Ainsi, la cinétique d'infiltration du silicium fondu au sein de crus de poudre micronique de $\beta\text{-SiC}$ a été examinée à 1450, 1500 et 1550 $^{\circ}\text{C}$ sous vide secondaire (5.10^{-3} mbar). Un montage particulier a été employé à cette fin, permettant le suivi en continu de la prise en masse en fonction du temps [1] (Figure 2). Le process d'infiltration en température est réalisé par un chauffage à induction, sous vide secondaire (5.10^{-3} mbar), à l'aide d'un suscepteur en graphite placé à l'intérieur de la bobine. La température est régulée à l'aide d'un pyromètre (Modeline 5, Ircan USA). La partie haute du montage est composée d'une microbalance SETARAM dont la portée maximum est de 100 grammes pour une variation maximum de masse de +/-2g. Elle assure le suivi en direct de la prise en masse du silicium. Le système de suspension de l'échantillon est composé d'un crochet métallique fixé au fléau de la microbalance, d'une fibre de SiC (typeSCS6) et d'une goupille en graphite revêtu de BN servant à tenir l'échantillon. La visée du pyromètre pour la mesure de température s'effectue à la surface supérieure de cette goupille. La partie basse du montage permet la translation du creuset dans le four. La première translation déplace le creuset dans la zone chaude (Position 1 à 2 sur la Figure 2). La seconde permet la mise en contact entre l'échantillon et le silicium fondu et est piloté électriquement par un vérin. (Position 2 à 3 sur la Figure 2). Le creuset contenant le silicium est en graphite dense, et est revêtu d'une couche de BN afin d'éviter toute interaction entre le silicium et le graphite.

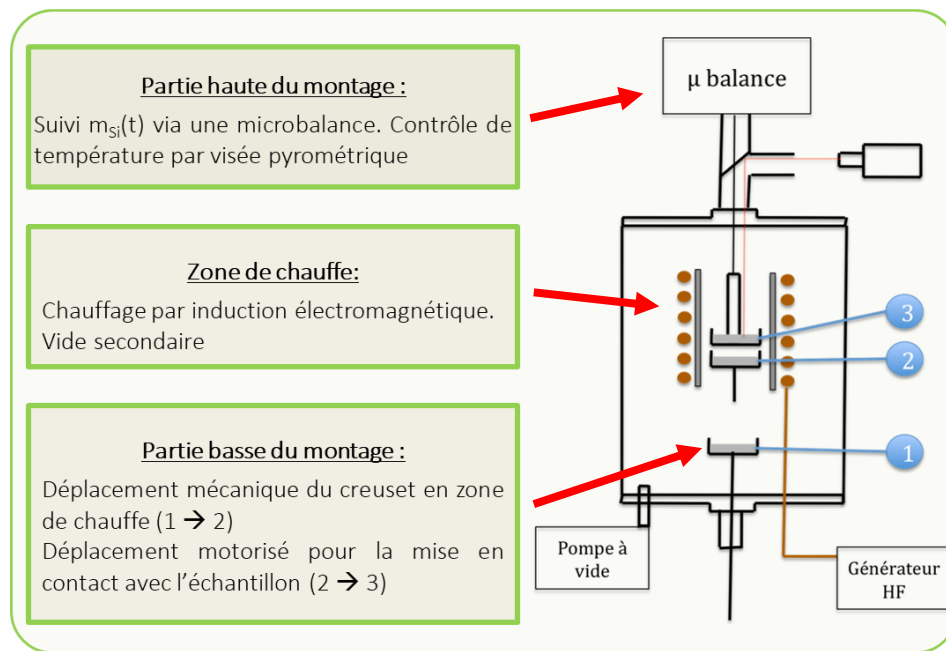


Figure 2: Schéma du montage du four d'infiltration capillaire par du silicium liquide [1]

Après caractérisation des matériaux, un deuxième traitement thermique (1450°C - 1h - rampe : 20°C/min) est appliqué avant l'infiltration ou non du silicium liquide. Cette étape de désoxydation permet d'éliminer la couche de SiO₂ présente sur les grains de SiC, autorisant alors le mouillage du silicium liquide et par conséquent son ascension capillaire. Afin de s'assurer que le silicium soit en fusion, une étape de maintien en température, de 15 min (1500°C et 1550°C) ou 30 min (1450°C) selon la température d'infiltration, est ajoutée avant imbibition.

Une partie des échantillons sera infiltrée par du silicium fondu tandis qu'une autre partie va recevoir le même traitement thermique sans infiltration silicium. Ce deuxième lot servira pour l'étude de l'impact des traitements thermiques sur la structure des poreux avant infiltration silicium.

2.2 Exploitation des données expérimentales : théorie de Washburn et cinétique d'infiltration

La mesure Washburn permet de caractériser la montée capillaire à température ambiante d'un solvant et peut-être extrapolée à l'infiltration d'un métal fondu. Elle est basée sur le principe du même nom qui permet de déterminer la taille caractéristique des pores (d_{eff}) d'un compact de poudre en reliant la prise de masse au temps. Ce régime montre une linéarité entre le carré de la hauteur et le temps, et est décrit par l'Equation (1).

$$\frac{m^2}{t} = \frac{\gamma \cdot \sigma \cdot \rho^2 \cdot \cos \theta}{4\eta} \cdot S^2 \cdot \epsilon^2 \cdot d_{eff} \quad (1)$$

Avec d_{eff} le diamètre effectif des pores, m la masse, η la viscosité dynamique du liquide, ρ la masse volumique du liquide, γ la tension de surface du liquide, θ l'angle de mouillage du liquide sur le matériau, ϵ la porosité du matériau, S la section d'infiltration du matériau et t le temps.

Dans le cas du silicium, les données de la littérature montrent une divergence des valeurs des propriétés du silicium liquide. L'infiltration du silicium liquide dépend donc directement des valeurs qui ne sont pas précisément établies. C'est pourquoi une valeur K a été définie (2) :

$$K = \frac{4\eta}{\gamma \cdot \sigma \cdot \rho^2 \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Elle représente une constante spécifique liée aux propriétés du silicium liquide à une température donnée. Sur la base de ces données, une valeur minimale (K^-) et une valeur maximale (K^+) de K peuvent être calculées. Les valeurs des propriétés du silicium liquide utilisées pour calculer ces constantes sont données dans le tableau Tableau 1.

	$K_{1450^\circ C}^-$	$K_{1450^\circ C}^+$	$K_{1500^\circ C}^-$	$K_{1500^\circ C}^+$	$K_{1550^\circ C}^-$	$K_{1550^\circ C}^+$
Masse volumique (g. cm ⁻³)	2,58	2,51	2,57	2,49	2,56	2,47
Viscosité dynamique (g. cm ⁻¹ .s ⁻¹)	0,0054	0,075	0,0051	0,074	0,0048	0,0073
Tension de surface (g. s ⁻²)	874,9	718,8	860,9	715,1	846,9	694,6
Angle de mouillage Si/ β -SiC	38°					
K (cm ⁵ .s.g ⁻²)	$3,88 \cdot 10^{-6}$	$6,94 \cdot 10^{-6}$	$3,76 \cdot 10^{-6}$	$6,98 \cdot 10^{-6}$	$3,62 \cdot 10^{-6}$	$7,21 \cdot 10^{-6}$

Tableau 1 : Propriétés du silicium liquide à différentes températures pour l'infiltration capillaire de silicium fondu [2]

3. Résultats et discussions

3.1 Infiltration du silicium fondu dans des compacts comportant des macroporosités modèles

Les dynamiques d'infiltration du silicium fondu de matériaux dont le réseau poral comporte des macroporosités modèles ont été comparées à celle des compacts de β -SiC. Cette approche a permis de déterminer l'influence de ce type de défaut sur l'infiltration capillaire (Figure 3).

Les axes sont normalisés de sorte à pouvoir comparer les différents échantillons infiltrés. En abscisse est représenté le temps relatif au temps théorique final afin de saturer la préforme en silicium en pourcent. En ordonnée est représentée la masse au carrée relative à la masse maximum théorique au carré de silicium afin de remplir saturer le compacts en pourcent. En trait plein sont présentées les courbes d'infiltration expérimentales et en pointillé la simulation de la fin de l'infiltration afin d'atteindre la saturation.

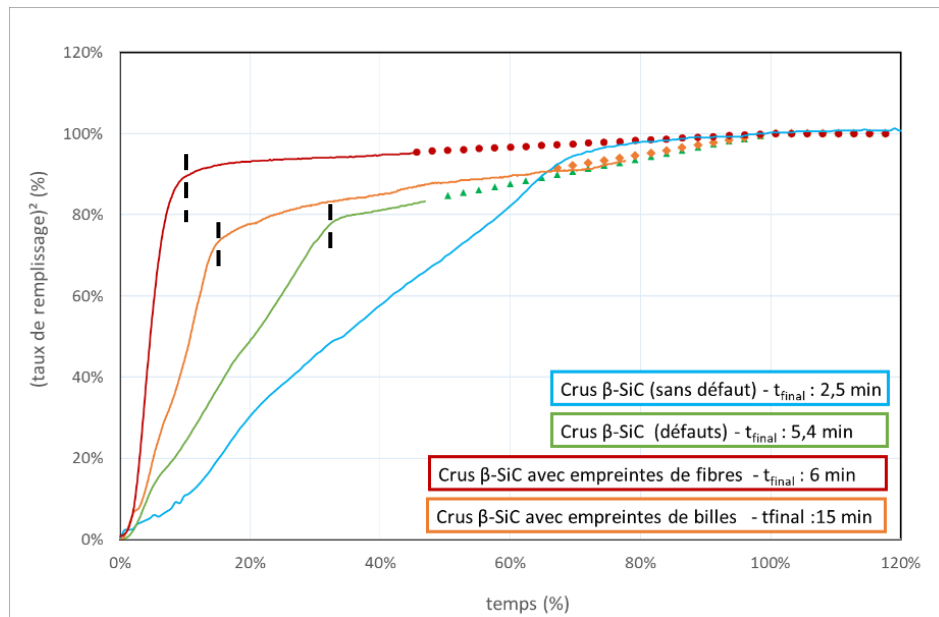


Figure 3: Courbes de remplissage au carré par le silicium liquide des différents matériaux modèles à 1500°C

Tout comme les essais d'infiltration Washburn avec de l'hexadécane, les défauts sont plus ou moins détectables lors de l'infiltration de silicium. Les courbes présentent deux régimes (séparés par un trait en pointillé sur le graphique), avec un basculement entre les deux plus ou moins marqué. À noter que même le compact β -SiC de référence (« sans défaut ») présente un léger amortissement dû à la présence de fissures internes : l'imprégnation par du silicium semble être plus sensible aux défauts que l'hexadécane.

Afin d'expliquer ce basculement plus ou moins tardif vers le deuxième régime, deux compacts jumeaux en composition (7,5% volumique de fibres éliminées par pyrolyse), infiltrés en silicium ont été caractérisés par tomographie sur les 5 premiers millimètres de la zone infiltrée (Figure 4).

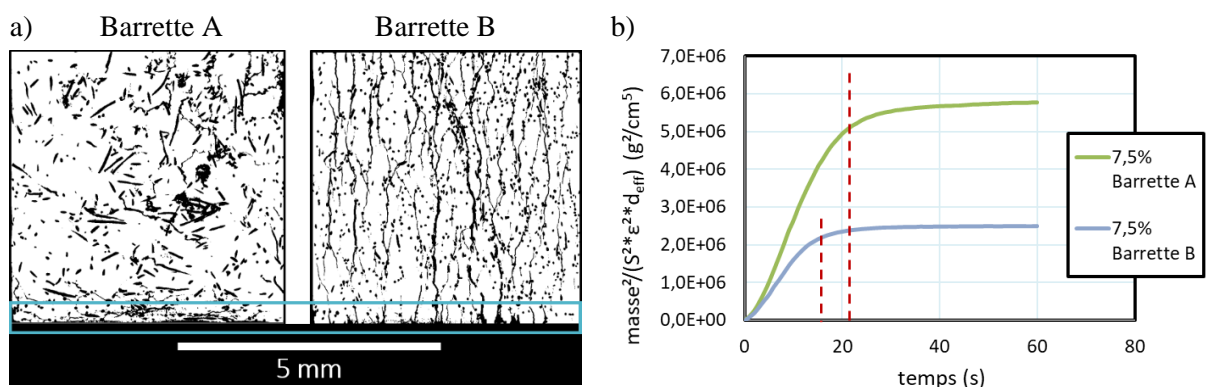


Figure 4: a) Images reconstruites résultant de la tomographie des 5 premiers millimètres des compacts de β -SiC avec des empreintes de fibres (zone d'infiltration encadrée en bleu), et b) Ascension capillaire du silicium dans les compacts A et B avec des empreintes de fibres

L'éprouvette B possède plus de pores macroscopiques et même des fissures dans la zone première d'infiltration, par rapport à la barrette A. Plus particulièrement la barrette B est composée de nombreux macropores débouchants. Ces pores ralentissent davantage la vitesse du premier régime de montée du silicium dans l'échantillon. Ceci justifie le basculement plus tardif vers le second régime de la barrette A.

3.2 Infiltration capillaire du silicium à différentes températures dans des compacts de poudre

L'application de hautes températures sur un matériau fait évoluer ce dernier. L'influence des traitements thermiques peut se déterminer via l'évolution du diamètre des pores mais aussi par ses caractéristiques microstructurales liées à l'évolution de la taille des grains et des pores.

3.2.1 Caractérisation du réseau poral en fonction de la température de traitement thermique avant infiltration

Des analyses menées sur des échantillons de β -SiC sans défauts ont révélé des évolutions importantes et rapides du réseau poral lors du traitement thermique préalable à l'infiltration (désoxydation et maintien en température pour liquéfier le silicium) (Figure 5).

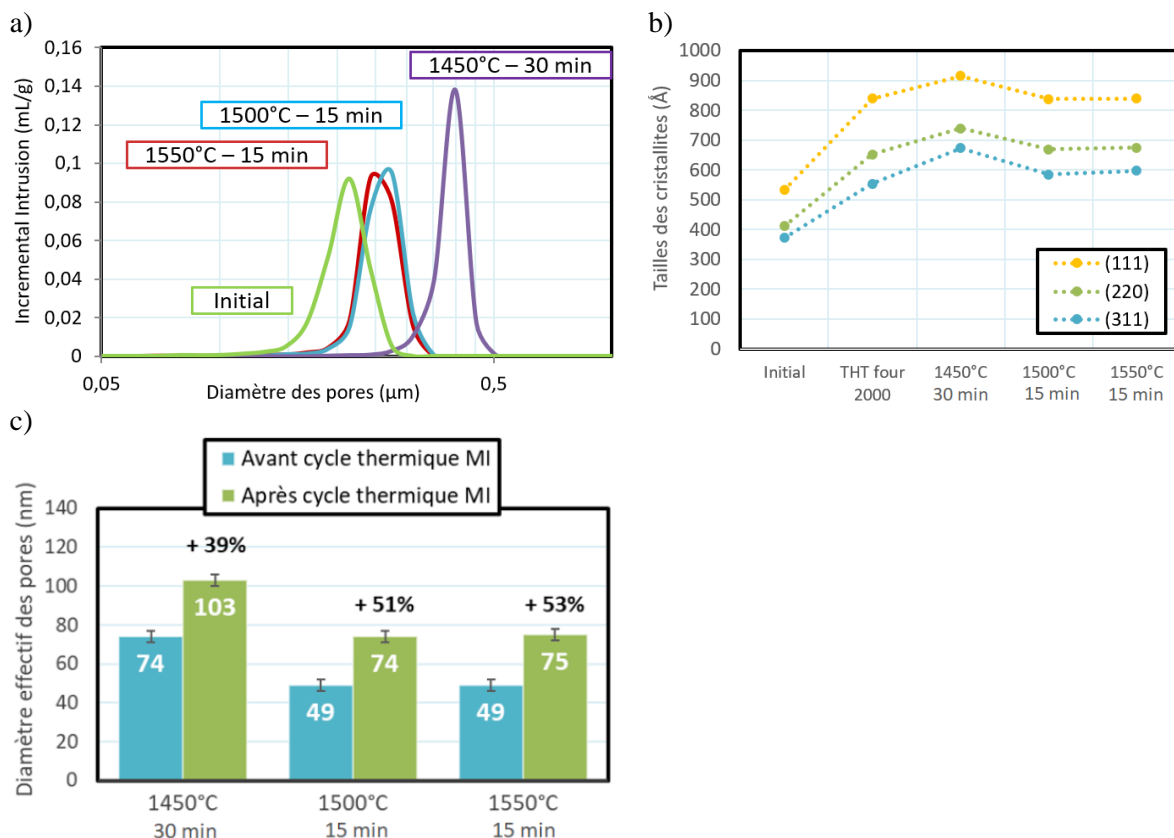


Figure 5: Influence du traitement thermique sur les cristaux de β -SiC : a) Évolution de la distribution de taille de pores, b) Évolution des longueurs de cohérence et c) Évolution du diamètre effectif des pores

Ces résultats montrent une forte influence de la température sur le réseau poral des matériaux. Les crus de β -SiC connaissent une évolution croissante de la taille de cristallites au cours des traitements thermiques. Celle-ci peut atteindre jusqu'à 70% pour une température de 1450°C pendant 30 min. L'évolution du diamètre effectif des pores est également non négligeable, pouvant atteindre une augmentation de l'ordre de 53%, ce qui est en accord avec l'augmentation de la taille de pores mesurée. La connaissance de l'influence de la température sur le milieu poral est, par conséquent, un paramètre important puisqu'elle permet de prédire les dynamiques de remplissage d'un matériau poreux en température. Dans le cas des mousses de SiC, ces évolutions ne sont pas négligeables et sont à prendre en compte pour le traitement des données des expériences d'infiltration de silicium.

3.2.2 Imprégnation par du silicium fondu

Ainsi, la cinétique d'infiltration du silicium fondu au sein des compacts de β -SiC a été examinée à 1450, 1500 et 1550°C sous vide secondaire ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Les essais menés à ces températures ont montré que le processus d'ascension capillaire du silicium fondu au sein de ces crus vérifie l'équation modifiée de Washburn, qui correspond à une variation linéaire de la prise en masse au carré selon le temps.

La prise en masse au carré obtenue expérimentalement a été divisée par $\varepsilon^2 \cdot S^2 \cdot d_{\text{eff}}$; les courbes sont normalisées afin d'éliminer toute variation entre les barrettes et de les comparer permettant ainsi de révéler des fluctuations de la vitesse d'infiltration. En normalisant de cette manière, seules les constantes associées au liquide sont prises en compte et peuvent donc être comparées aux bornes de la littérature (en pointillé) (Figure 6).

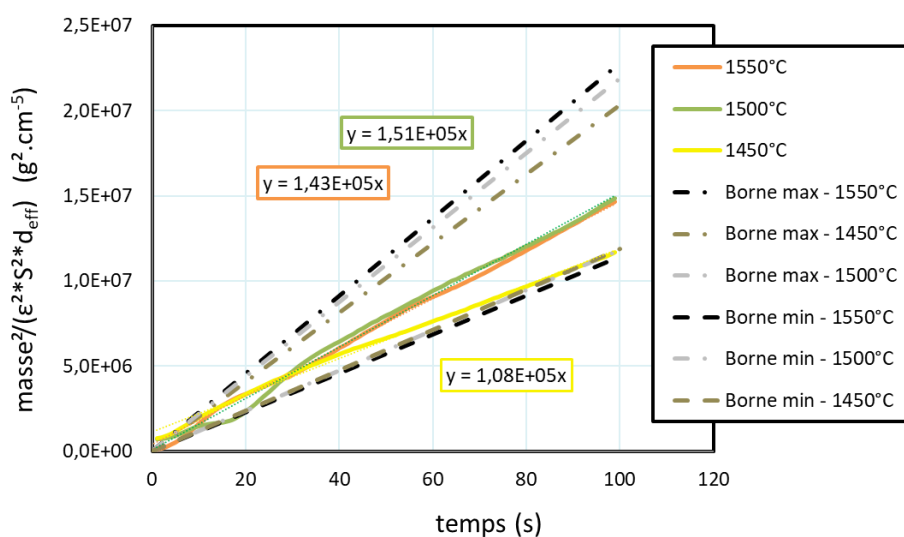


Figure 6: Courbes $(m - m_{\text{ménisque}})^2 / (\varepsilon^2 \cdot S^2 \cdot d_{\text{eff}}) = f(t)$ pour des compacts de β -SiC à différentes températures d'infiltration

Ces tracés sont bien situés entre les bornes extrêmes issues de la littérature. Les courbes montrent qu'il n'y a pas de réelle différence de vitesse d'infiltration entre 1500°C et 1550°C. En revanche, à une température de 1450°C la vitesse est légèrement plus lente qu'à 1500°C et 1550°C. Le paramètre influant est la viscosité du silicium liquide qui diminue lorsque la température augmente. Ainsi, les valeurs obtenues pour K sont répertoriées dans le Tableau 2.

	$K_{\text{moyen expérimental}}^{1450^{\circ}\text{C}}$	$K_{\text{moyen expérimental}}^{1500^{\circ}\text{C}}$	$K_{\text{moyen expérimental}}^{1550^{\circ}\text{C}}$
$K \text{ (cm}^5 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-2}\text{)}$	$9,25 \cdot 10^{-6}$	$6,62 \cdot 10^{-6}$	$6,99 \cdot 10^{-6}$

Tableau 2: Valeurs de K extraites des courbes d'infiltrations du silicium fondu à différentes températures

4. Discussion : extension de la méthodologie aux mousses de SiC

4.1 Particularité du réseau poral d'une mousse

Les mousses de SiC étudiées sont fournies par la société SICAT. Les mesures de pycnométrie hélium mettent en évidence une porosité de 73% avec une distribution de la taille des pores très dispersée et des tailles de grains de l'ordre de 170 nm (Figure 7).

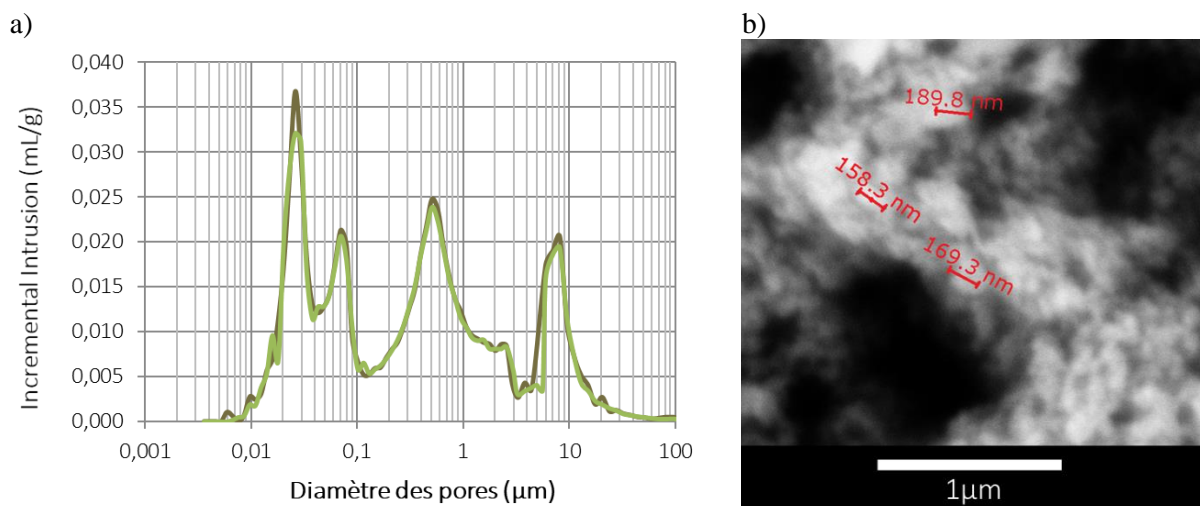


Figure 7: Mousse de SiC : a) Distribution de la taille des pores et b) cliché MEB montrant la taille des grains de SiC

4.2 Application de la méthodologie à une mousse SiC

A l'issue de l'infiltration du silicium, les vitesses d'infiltration dans les mousses ne sont pas comprises dans les bornes de la littérature (Figure 8). Celle-ci sont trois fois plus rapides que celles des compacts de SiC β . De plus, la température n'a pas d'impact notable sur la vitesse d'infiltration.

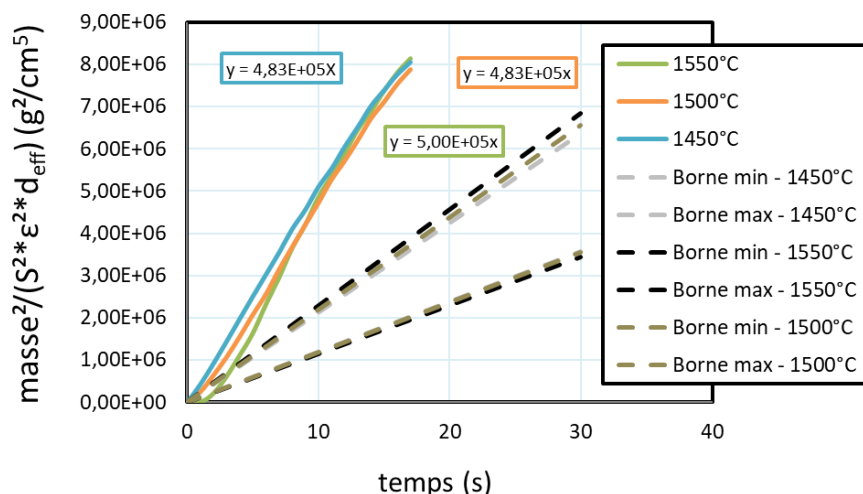


Figure 8: Courbes $(m-m_{\text{ménisque}})^2/(\epsilon^2*S^2*d_{\text{eff}}) = f(t)$ pour des mousses de SiC à différentes températures d'infiltration

Ces évolutions sont induites par la coalescence des grains de SiC qui tend à accroître la taille des grains et des pores. Il en résulte une augmentation des cinétiques d'infiltration du silicium liquide. Ces évolutions ont été finement mesurées par diffraction des rayons X et porosimétrie au mercure afin de définir le réseau poral avant infiltration (Figure 9).

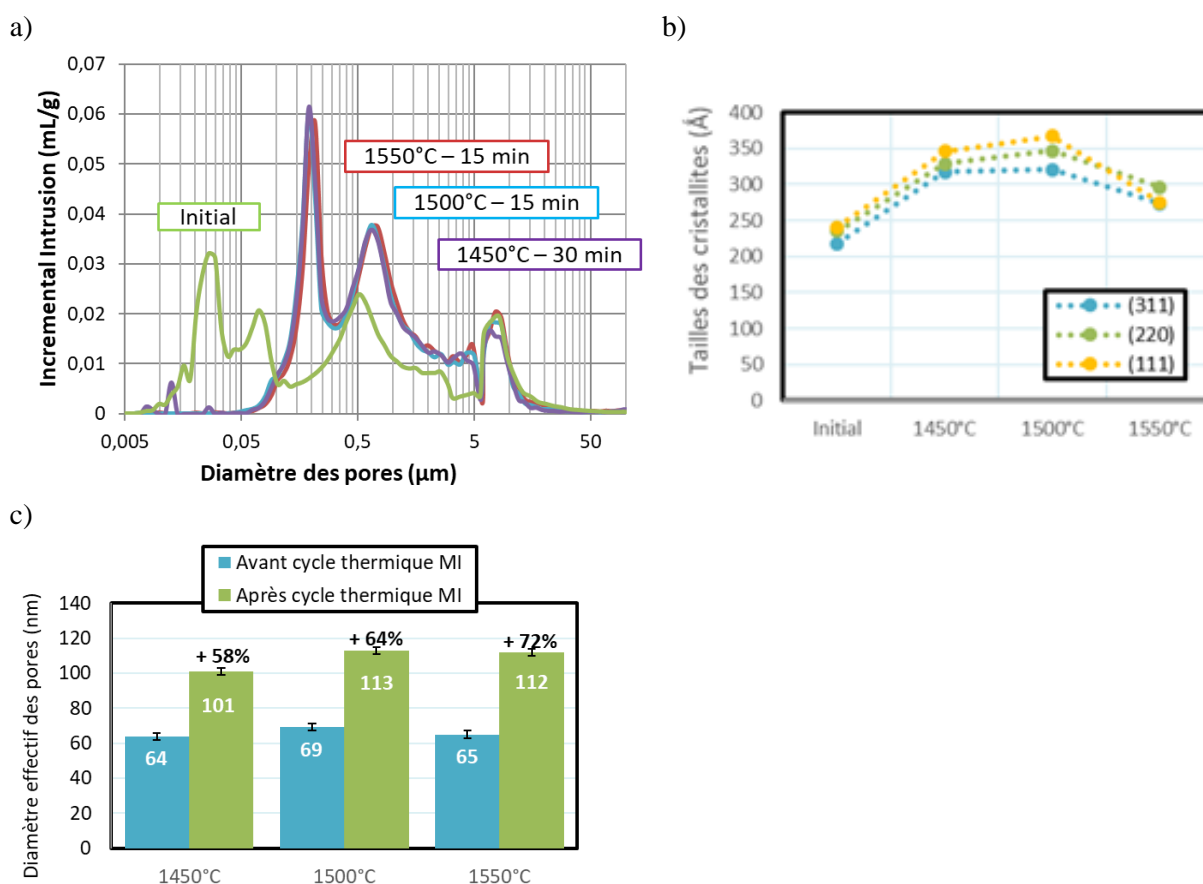


Figure 9 : Influence du traitement thermique sur les mousses de SiC : a) Évolution de la distribution de taille de pores, b) Évolution des longueurs de cohérence et c) Évolution du diamètre effectif des pores

La température impacte de manière différente chaque élément étudié : les tailles de cristallites des mousses de SiC augmentent de 40% après un traitement thermique à 1450°C, de 49% à 1500°C mais seulement de 19% à 1550° C. De façon prévisible, plus la température augmente plus le diamètre effectif des pores augmente. En ce qui concerne la porosimétrie mercure, les tendances sont les mêmes quel que soit le traitement thermique : les pores de petite taille situés entre 5 et 50 nm disparaissent tandis que ceux compris entre 50 nm et 5 µm augmentent. La porosité globale n'ayant pas évoluée, les pores de petite taille ont grossi lors du frittage.

De plus, à l'issue de l'infiltration du silicium, un phénomène important de dissolution-reprécipitation a été observé au sein de ces mousses. Des grains de l'ordre de la dizaine de micromètres ont été générés, mettant en évidence des mécanismes exacerbés (Figure 10). En effet les grains initiaux des mousses sont très réactifs de par leur taille nanométrique. Ces phénomènes sont donc à prendre en compte lors de l'infiltration de silicium liquide puisqu'ils participent à la modification des vitesses de montée capillaire.

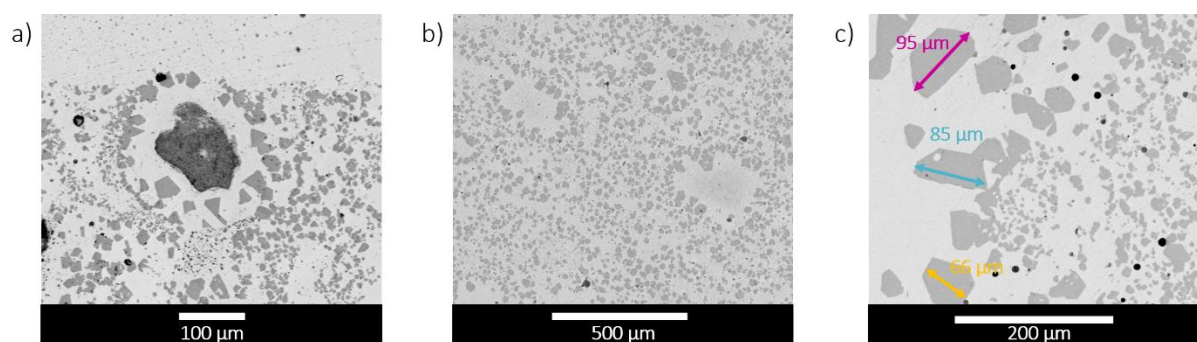


Figure 10: Clichés MEB des mousses infiltrées par du silicium à 1500°C mettant en avant le phénomène de dissolution-reprécipitations et le grossissement des grains : a) Nouveau cristaux de SiC entourant le SiC initial, b) Mousse de SiC complètement imprégné de silicium, c) Tailles des grains de SiC après un essai de vieillissement dans le banc de mouillage de 8h

5. Conclusion et perspectives

Afin de respecter une imprégnation telle qu'elle est décrite par la théorie de Washburn (en considérant un unique régime), il est nécessaire de respecter plusieurs critères. Il faut tout d'abord s'assurer que la taille de porosité est homogène. Dès l'apparition d'une deuxième gamme de porosité, deux régimes d'infiltration apparaissent : un premier rapide suivi d'un basculement vers un deuxième beaucoup plus lent jusqu'à saturation de l'échantillon.

Pour extrapoler l'infiltration d'un solvant (hexadécane) à celle du silicium, la possible évolution du réseau poral à la température de l'infiltration doit être prise en compte. En effet, dans le cas du SiC, l'évolution n'est pas négligeable et influe sur les vitesses d'imbibition.

Outre l'évolution structurale des compacts, des phénomènes chimiques de dissolution-reprécipitation, mis en exergue au sein de mousses, sont aussi à prendre en considération. Ces phénomènes modifient notablement le réseau poral du fait du grossissement des grains, exacerbé en présence du silicium fondu. Par conséquent, des essais de vieillissement aux trois températures déjà considérées (1450°C, 1500°C, 1550°C) vont être réalisés sur des mousses infiltrées de silicium pour

des durées de maintien de plusieurs heures, conduisant à la formation de cristaux de SiC de plusieurs dizaines de micromètres. L'idée est de quantifier la modification du milieu poreux lors de l'imprégnation par dissolution du SiC et d'évaluer la cinétique de reprecipitation du SiC.

[1] A. Marchais, J. Roger, Y. Le Petitcorps, Capillary infiltration of hexadecane in packed SiC powder and in SiC/SiC preforms: Pore description and calculation of molten Si infiltration, *Ceram. Inter.* 42 (2016) 7774-7780.

[2] J. Roger, L. Guesnet, A. Marchais, Y. Le Petitcorps, SiC/Si composites elaboration by capillary infiltration of molten silicon“, *J. Alloys Compds.*, 747 (2018) 484-494.