

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE SACLAY

Service de Documentation

F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

PR 8801770

CEA-CONF--9227

142

POTENTIEL DES CERAMIQUES THERMO-MECANIQUES ELABOREES
A PARTIR DE POUDRES - LASER

LIHRMANN J.M. - LUCE M. - CROIX O. - CAUCHETIER M.

CEA Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette
(FR). Dept. de Physico-Chimie

Communication présentée à : Colloquium on ceramics

Paris (FR)
16-17 Jun 1987

POTENTIEL DES CERAMIQUES THERMO-MECANIKES
ELABOREES A PARTIR DE POUDRES-LASER

par J.M. LIHRMANN, M. LUCE, O. CROIX et M. CAUCHETIER
CEA - IRDI/DESICP - Departement de Physico-Chimie
CEN Saclay - 91191 GIF sur YVETTE CEDEX (FRANCE)

L'utilisation de poudres ultra-fines submicroniques obtenues par pyrolyse de réactants gazeux au moyen d'un laser CO_2 continu conduit à des céramiques techniques de hautes performances (SiC , Si_3N_4 , ...). Initiée par Haggerty au MIT, cette nouvelle méthode a été reprise au CEA depuis 2 ans. On présente les conditions de synthèse avec un laser de 1KW. La production en laboratoire approche les 40g/h de SiC avec des rendements de 99%. On expose les méthodes de traitement de ces poudres et quelques résultats sur les propriétés mécaniques et chimiques des matériaux compacts obtenus.

POTENTIEL DES CERAMIQUES THERMO-MECANIQUES

ELABOREES A PARTIR DE POUDRES LASER

Par J-M. LIHRMANN^{* *}, J.S. HAGGERTY^{*}
M. LUCE^{*}, O. CROIX^{*} et M. CAUCHETIER^{*}

^{*} Massachusetts Institute of Technology
Department of Materials Science and Engineering
Cambridge, MA 02139 (USA)

^{*}CEA - IRDI/DESICP - Département de Physico-Chimie
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
91191 GIF sur YVETTE Cedex (FRANCE)

I - INTRODUCTION

Le marché des céramiques thermomécaniques ou structurales est appelé à se développer (1-6) dans les années à venir avec un taux de croissance annuel de 10 à 15% (Tableau I) pour atteindre en l'an 2000 le chiffre probable de 1 milliard de dollars (Tableau II).

Les perspectives d'application concernent surtout les outils de coupe, les joints d'étanchéité, les guides de soupapes, les turbocompresseurs et les turbines à gaz ; cependant, la progression des céramiques thermomécaniques tient avant tout à la capacité du fabricant de produire à grande échelle et à un coût raisonnable des objets aussi fiables que les pièces métalliques qu'ils sont appelés à remplacer.

Comme en raison de leur faible ténacité les céramiques sont très sensibles à toute imperfection qui fragilise leur structure, leur comportement peut être amélioré si l'on réduit à la fois la taille et le nombre de ces défauts structuraux. C'est la raison pour laquelle on

s'intéresse de plus en plus à des procédés de fabrication soigneusement contrôlés, qui incluent la synthèse de poudres initiales "idéales" et qui cherchent à assurer une macrostructure finale aussi homogène et aussi fine que possible.

La fabrication de poudres par laser est, avec le plasma et le procédé sol-gel, l'une des méthodes qui ont l'avantage de produire des poudres submicromiques en taille, monodispersées, sphériques, non agglomérées et de composition chimique contrôlée. Ces critères sont reconnus comme idéaux (7) car ils assurent à la fois un empilement régulier et une bonne réactivité à l'état solide, donc une bonne aptitude à un frittage homogène.

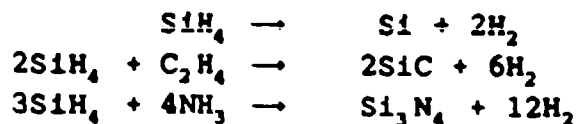
Le présent papier traite de la synthèse de poudres par laser dans le cas de SiC et Si ainsi que le post-traitement et le frittage réactif des poudres-laser de silicium ; quelques propriétés et améliorations permises par cette technique seront évoquées.

II - SYNTHESE DE POUDRES PAR LASER

La méthode au laser de préparation de poudres ultra-fines à partir de gaz a été initiée au MIT par Haggerty et ses collaborateurs à la fin des années 70 (8). Elle a fait de nombreux adeptes aux Etats-Unis (Rutgers, Dow Chemical, Allied Corporation, Exxon,...) et au Japon (Toyota). En Europe, et en France, elle a été reprise au CEA depuis 2 ans (9).

Cette méthode a permis la synthèse de nombreuses poudres : Si, Si₃N₄ (8,10) , SiC (9, 11), FeSi₂ , Fe/Si/C, B₄C (12, 13, 14) , B, TiB₂ (15) , Si/C/N (16) , TiO₂ (17), ZrB₂ (9).

Le principe du procédé repose sur la résonance entre la fréquence de l'émission du laser CO₂ continu (à 945 cm⁻¹ ou 10,6 μm) et une bande d'absorption infra-rouge d'au moins un réactant gazeux. C'est le cas du silane, de l'éthylène, de l'ammoniac. Les réactions globales (gaz → solide) se font avec flamme, à haute température (1800°C ou plus) :



La mise en oeuvre du procédé se fait dans un réacteur photochimique sans parois fonctionnant en flux croisés : photons IR - gaz réactants (Figure 1). Le laser CO₂ continu a une puissance maximum de 1KW (CI 1000 de la CILAS) et il est utilisé en faisceau non focalisé c'est-à-dire avec une densité de puissance maximum de 700W/cm². Ce laser est analogue à ceux que l'on trouve dans les ateliers de perçage, de soudage ou de découpe. Les élévations de températures sont très rapides (10⁶ °C/s) ; les réactions, initiées en moins d'une milliseconde, se propagent en quelques millisecondes et sont stoppées par "trempe" brutale à la vitesse de 10⁵ °C/s. Ces vitesses d'élévation de température et de trempe expliquent la formation de nombreuses et fines particules qui grossissent à la même vitesse. L'arrêt se fait quand les particules ont la même taille, les agrégats formés par collisions étant très lâches.

Les poudres sont récupérées dans une chambre de collection munie d'un filtre cylindrique métallique, la phase gazeuse issue de la réaction est analysée en continu par spectroscopie infra-rouge. Les poudres collectées sont caractérisées physiquement et chimiquement par plusieurs méthodes :

- diffraction des rayons X ou des électrons,
- microscopie électronique à transmission,
- détermination de la surface spécifique (BET),
- analyse thermogravimétrique,
- analyse chimique élémentaire.

La Figure 2 montre un cliché microphotographique d'une poudre de carbure de silicium de diamètre BET 23nm.

Le Tableau III rassemble quelques résultats expérimentaux et de caractérisation sur la synthèse de SiC à partir de mélanges SiH₄ - C₂H₄ et SiH₄ - C₂H₂. La Figure 3 donne la variation de la taille des particules de SiC en fonction des conditions opératoires : temps de séjour des gaz dans le faisceau laser (variant avec la pression dans la cellule et les débits des gaz réactants) et puissance laser. On voit que la méthode est reproductible et que les rendements de réaction sont élevés (voisins de 100%). La

production au laboratoire dépasse maintenant 30g/h et 50g ont pu être collectés en un seul essai ; l'installation actuelle permettrait d'atteindre 100g/h. Compte-tenu que l'absorption laser peut être faible (20W sur 600W incidents), une utilisation adéquate du faisceau laser à puissance élevée avec des débitmètres, un réacteur et une chambre de collection appropriés permettrait de dépasser 1kg/h (soit en extrapolant 8t/an).

Les poudres de SiC sont actuellement manipulées à l'air et peuvent contenir jusqu'à 1% d'oxygène en poids. De prochaines expériences au CEA concerneront la récupération et la manipulation de ces poudres à l'abri de l'air avant de passer à la deuxième et à la troisième étape d'élaboration de céramiques : mise en forme et traitement thermique.

III - NITRURE DE SILICIUM OBTENU PAR FRITTAGE - REACTION DE POUDRES-LASER DE SILICIUM

Cette partie ainsi que la suivante présente une méthode qui permet de remédier aux difficultés rencontrées dans la mise en forme du RBSN. Elles se réfèrent à des travaux effectués au M.I.T. et décrits plus en détail dans les références 18 et 19.

1. Le RBSN

Le nitrure de silicium formé par frittage-réaction sous azote d'une pièce "en cru" de silicium ou RBSN (Reaction-Bonded Silicon Nitride) et connu depuis près de 30 ans (20) n'a pas évolué autant que son homologue, le HPSN (Hot-Pressed Silicon Nitride) en dépit de recherches constantes (voir p.ex. 21, 22) car il présente des défauts critiques, inhérents à sa méthode de fabrication, qui rendent son comportement imprévisible. Parmi ces défauts, on peut citer :

- les impuretés métalliques (Na, Fe, ...) des poudres commerciales de silicium qui forment avec le silicium des alliages eutectiques dont la fusion à basse température induit dans la macrostructure des porosités grossières et la phase β -Si₃N₄, aciculaire (23).

- la granulométrie polydispersée et non submicro-mique de la poudre de départ qui donne naissance, après mise en forme par pressage à sec, à une macrostructure comprenant des agrégats hétérogènes où l'azote se répartit inégalement et qui laisse de larges îlots de silicium même après des temps de réaction très longs (plusieurs dizaines d'heures à 1400°C, (24)). Ce silicium résiduel peut être évité si on dépasse le point de fusion de Si (1408°C), mais la nitruration conduit alors à β -Si₃N₄ (25).

- la difficulté de nitrurer des monocristaux de Si à coeur (26) d'où la nécessité d'avoir des préformes de silicium très poreuses alors qu'une porosité initiale de 19% conduirait par nitruration complète à Si₃N₄ pleinement dense. Ceci explique que le RBSN conserve une porosité finale même après transformation totale.

2. La poudre-laser de silicium

Elle est produite par pyrolyse du silane au moyen d'un laser CO₂ de 325W. Selon les conditions expérimentales employées (pression de la cellule, débit du silane, puissance et densité de puissance du laser), des poudres de morphologies et de tailles différentes sont obtenues. Alors que la morphologie recherchée est sphérique monodispersée (pour des raisons de surface spécifique élevée et d'empilement régulier), la taille idéale est choisie supérieure à une valeur minimale pour ne pas compromettre le post-traitement de la poudre. Dans le cas du silicium, ce diamètre "pratique" des particules est de 0.3µm (surface spécifique ~10m²/g).

Après synthèse réalisée à l'abri de l'air, les poudres sont stockées sous atmosphère inerte en boîte à gants afin d'éviter la formation de silice. Le traitement ultérieur évite au maximum le contact avec l'air.

3. La mise en forme

Pour éviter l'agglomération à l'état solide des particules fines produites (forces de Van der Waals), la poudre est dispersée par ultra-sons dans un liquide qui établit à la surface des particules des forces répulsives qui empêchent la floculation (7,27). Le liquide préserve les particules de l'oxydation et confère au mélange des propriétés rhéologiques très utiles pour la mise en forme. Le liquide choisi est le méthanol qui donne une solution colloïdale stable.

L'élimination de la plus grande partie (95%) du liquide se fait au moyen d'une presse colloïdale ou filtre-presse ; cette technique qui s'apparente au coulage sous pression s'effectue dans des conditions isostatiques et non pas uniaxiales comme lors du pressage à sec. La pièce "en cru" obtenue se caractérise par une macrostructure homogène, une densité relativement importante (variant entre 50% et 65% de la densité théorique suivant les conditions de pressage) et une porosité quasi-exclusivement ouverte. Ce dernier aspect est très important en vue de la perméation ultérieure de l'azote. Une étape supplémentaire de séchage, sous atmosphère inerte et à température modérée, permet d'éliminer les dernières traces de solvant.

4. Le traitement thermique

Après séchage les pastilles sont introduites dans un four aménagé à l'intérieur d'une boîte à gants anhydre et anaérobie (total $H_2O + CO_2 + O_2 < 10$ ppm). Le four est balayé en continu par un flux d'azote constant de $1\text{cm}^3/\text{sec}$; la température est portée à 1200°C à raison de $1^\circ\text{C}/\text{minute}$, puis à 1400°C à raison de $0,5^\circ\text{C}/\text{minute}$.

La réaction de nitruration s'effectue en deux étapes : perméation de l'azote dans l'échantillon à travers les pores ouverts, suivie de la diffusion à l'intérieur de chaque particule. Elle débute peu après 1200°C pour être totale à 1400°C , et dure 6 heures. Aussi bien le mécanisme et la cinétique de la réaction diffèrent de ce qui a été proposé jusque là (28, 29).

Les pastilles se distinguent par une pureté chimique élevée (pas de phase oxyde ou de type oxynitride aux joints de grains), un rapport α/β élevé (>9), une macrostructure homogène (Figure 4), des pores submicroniques et une porosité globale variant entre 35% et 17% suivant la densité initiale de la pièce "en cru".

Alors que ce dernier chiffre peut paraître élevé, on peut remarquer qu'il pourrait être considérablement réduit par un post-traitement HIP ; cette porosité, permet néanmoins d'atteindre des propriétés physico-chimiques surprenantes.

IV - QUELQUES PROPRIETES DU NITRURE DE SILICIUM EX POUDRES-LASER DE SILICIUM

1. Résistance à l'oxydation

La résistance à l'oxydation de plusieurs échantillons a été mesurée à 1250°C dans l'air en fonction de la densité relative, en corrélation avec la porosimétrie. Les résultats de la Figure 5 montrent que la prise de poids à saturation diminue avec la densité et dépend sensiblement du rayon moyen des pores. Tout en accréditant le mécanisme de formation d'une couche protectrice d'oxyde après occlusion des pores par oxydation interne (30), ils établissent que le gain de poids total à saturation est inférieur à 1% pour un échantillon dont la densité relative n'est que de 74% avec une porosimétrie moyenne de l'ordre de 15nm. Ce comportement est tout à fait comparable à celui d'échantillons RBSN fabriqués dans le commerce, dont la densité est supérieure à 85% mais qui ont une porosimétrie moins contrôlée en raison de la nature plus imparfaite de la poudre initiale de silicium (31).

2. Microdureté et tenacité (Figure 6)

La microdureté Vickers a été déterminée sur des surfaces polies en utilisant des charges de 300 et 500 grammes. La valeur obtenue pour une densité relative de 77%, de l'ordre de 10 GN/m^2 , se compare très favorablement à celle de matériaux RBSN disponibles dans le commerce (32). La ténacité, déterminée par la technique d'indentation (33), est caractérisée par une dispersion plus grande des résultats ; la valeur moyenne pour une densité relative de 77% est de $2,8 \text{ MN/m}^{3/2}$.

3. Résistance à la rupture

La résistance à la rupture de pastilles polies en surface à l'aide d'une pâte de diamant ($4\mu\text{m}$) a été mesurée en flexion par un test de contraintes biaxiales (34, 35). La valeur moyenne obtenue à partir de 20 échantillons est rapportée sur la Figure 7 avec les écarts-types en résistance mécanique et en densité relative.

La Figure 7 comporte également 3 droites obtenues par des auteurs différents (19, 22, 36) à partir de larges

données bibliographiques, qui résumant statistiquement la résistance à la rupture d'un matériau RBSN en fonction de sa densité. Il en ressort que la comparaison est nettement en faveur du matériau obtenu au laboratoire à partir de poudres-laser.

4. Discussion

Malgré la relative faiblesse de la ténacité (K_{1c}) des échantillons RBSN ex poudres-laser, leur résistance à la rupture (σ) est nettement améliorée par rapport à celle d'autres échantillons RBSN de même porosité. Comme la relation $K_{1c} = \sigma\sqrt{c}$ est généralement admise pour les céramiques, on peut considérer que la principale explication tient à la réduction de la diminution des défauts critiques, c . La finesse de la porosité et la très bonne résistance à l'oxydation à 1250°C confirment ce résultat, ce qui laisse présager un très bon comportement mécanique à haute température.

Depuis octobre 1985 circulent au Japon des véhicules équipés d'un turbocompresseur céramique en Si_3N_4 (37). Ces turbocompresseurs sont fabriqués suivant la technique dite "Gas-Pressure Sintering", qui consiste à fritter sous pression moyenne (10-100 atmosphères) des poudres commerciales de Si_3N_4 avec des ajouts (6% en poids) de Al_2O_3 et Y_2O_3 (37). On a aussi montré (38) que de meilleures propriétés à haute température (résistance à la rupture et à l'oxydation) sont obtenues à partir de poudres initiales de silicium, que l'on nitre et densifie simultanément en présence des mêmes ajouts. Alors que ce résultat établit toute la potentialité de la technique du frittage réactif, il donne aussi son importance à la nécessité de disposer de poudres de silicium de haute qualité, et permet d'envisager bon nombre de suites à donner au procédé décrit ci-dessus.

V - CONCLUSION

Un contrôle rigoureux de la granulométrie et de la pureté du silicium, du post-traitement tout au long de la mise en forme, et de la cinétique de la réaction de nitruration, a permis d'améliorer le comportement mécanique du nitrure de silicium RBSN ainsi que ses principales

propriétés physico-chimiques.

Des poudres de granulométrie ultrafine et monodispersée, mises en forme en phase liquide dans le dispersant approprié, ne subissent pas de floculation indésirable et sont densifiables par frittage à des températures réduites. Il est donc essentiel, si l'on désire produire un matériau de grande qualité, de disposer d'une technologie bien établie lors de la préparation de la poudre au départ.

En ce qui concerne les céramiques thermomécaniques, la méthode au laser, plus encore que le procédé plasma, produit des poudres qui ont les qualités requises, tant du point de vue de la pureté que de celui de la morphologie et de la granulométrie. Mais le développement de cette méthode qui utilise des lasers CO_2 industriels passe par une diminution du coût des matières premières, comme le silane dans le cas de SiC et de Si_3N_4 .

REMERCIEMENTS

Ils s'adressent aux chercheurs du M.I.T. (G. GARVEY, J. FLINT et J.E. RITTER) qui ont participé aux recherches sur le RBSN, ainsi qu'à ceux du Service de Physico-Chimie des Matériaux dirigé par M. CHARPIN, où ont été caractérisées les poudres de SiC .

BIBLIOGRAPHIE

1. J.P. CLARK et M.C. FLEMINGS, Scientific American, 255, 4, 51-57 (1986).
2. U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE, NATIONAL TECHNICAL INFORMATION SERVICE, "A Competitive Assessment of the U.S. Advanced Ceramic Industry", Rapport N° PB 84 162 288, Springfield VA 22161 (1984) .
3. CHARLES RIVER ASSOCIATES, "Technological and Economic Assessment of Advanced Ceramic Materials". Volume 2 : "A

Case Study of Ceramics in Heat Engine Applications",
Boston MA 02116 (Août 1984)

4. J.B. WATCHTMAN, Ceramic Industry, 121, 6 (1984).
5. G. SHROFF, "Business Opportunities in Advanced Structural Ceramics and Ceramic Coatings", Stanford Research Institute International, Menlo Park CA 94025 (1985).
6. L.R. JOHNSON, A.P.S. TEOZIA et L.G. HILL, "A structural Ceramic Research Program : A Preliminary Economic Analysis", Rapport ANL/CNSV - 38, Argonne National Laboratory, Argonne IL 60439. (Mars 1984).
7. H. K. BOWEN, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 24, J.H. Crawford Jr, Y. Chen et W.A. Sibley eds, pp 1-11, North-Holland (1984).
8. J.S. HAGGERTY et W.R. CANNON, Laser-Induced Chemical Processes, Chapitre 3, J.I. Steinfeld, éd, Plenum-Press, New York (1981).
9. M. CAUCHETIER, O. CROIX, M. LUCE, M. MICHON, J. PARIS et S. TISTCHENKO, à paraître dans Ceram. Int., 13 (1987)
10. Y. KIZAKI, T. KANDORI et Y. FUJITANI, Jap. J. Appl. Phys. 24, 800 (1985).
11. Y. SUYAMA, R.A. MARRA, J.S. HAGGERTY et H.K. BOWEN, Am. Ceram. Soc. Bull. 64, 1356 (1985).
12. A. GUPTA et J.T. YARDLEY, Applications of Lasers to Industrial Chemistry, SPIE, 458, 131 (1984).
13. A. GUPTA, G.A. WEST et J.P. DONLAN, Laser Assisted Deposition, Etching and Doping, SPIE, 459, 94 (1984).
14. A.K. KNUDSEN, Communication présentée à "1986' Conference on Ceramic Powder Science and Technology", Boston (Août 1986).
15. J.D. CASEY et J.S. HAGGERTY, J. Mater. Sci. 22, 737 (1987).
16. G.W. RICE, J. Am. Ceram. Soc. 69, C183 (1986).
17. G.W. RICE et R.L. WOODIN, Spectroch. Acta, 43 A, 299 (1987).

18. J.S. HAGGERTY, G. GARVEY, J.M. LIHRMANN et J.E. RITTER, Materials Research Society Fall Meeting Proceedings (Symposium L), Boston (décembre 1985). (en presse).
19. J.S. HAGGERTY, J.H. FLINT, G.J. GARVEY, J.M. LIHRMANN et J.E. RITTER, Proceedings, Second International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, Deutsche Keramische Gesellschaft, ed., Lübeck - Travemünde, (R.F.A.) 14-17 Avril 1985. (en presse)
20. N.L. PARR, G.F. MARTIN et R.W. MAY, Special Ceramics 1, P. Popper. ed., 102 (1960).
21. F.L. RILEY, ed, Nitrogen Ceramics, Noordhoff, Leyden (1977) ; Progress in Nitrogen Ceramics, F.L. Riley, ed., Nijhoff, The Hague (1983).
22. A.J. MOULSON, J. Mater. Sci. 14, 1017-1051 (1979).
23. S.M. BOYER et A.J. MOULSON, J. Mater. Sci. 13, 1637 (1978).
24. N.L. PARR, G.F. MARTIN et R.W. MAY, Reference 20, p. 115-120
25. A.J. MOULSON, ref. 22, p. 1029.
26. B.J. DALGLEISH, H.M. JENNINGS et P.L. PRATT, Special Ceramics 7, D. Taylor et P. Popper, eds, 85 (1981).
27. P.G. DE GENNES, Pour la Science, 111, 40 (1987).
28. A. ATKINSON, A.J. MOULSON et E.W. ROBERTS, J. Am. Ceram. Soc., 59, 287 (1976)
29. J.A. MANGELS, Am. Ceram. Soc. Bull., 60, 613 (1981) ; P. WONG et D.R. MESSIER, Am. Ceram. Soc. Bull., 57, 525 (1978).
30. R.W. DAVIDGE, A.G. EVANS, P. GILLING et R. WILYMAN, Special Ceramics 5, P. Popper, ed., 329 (1970).
31. E. PORZ et F. THUMMLER, J. Mater. Sci., 19, 1283 (1984).
32. S.C. DANFORTH et J.S. HAGGERTY, J. Am. Ceram. Soc., 64, C-58 (1983).

33. G.R. ANSTIS, P. CHANTIKUL, B.R. LAWN et D.B. MARSHALL, J. Am. Ceram. Soc., 64, 53 (1981).
34. D.R. SHETTY, A.R. ROSENFELD, P. Mc GRIDE, G.K. BANSAL et W.H. DUCKWORTH, Am. Ceram. Soc. Bull., 59, 1193 (1980).
35. J.B. WACHTMAN JR, W. CAPPS et J. MANDELS, J. Mater. Sci., 7, 188 (1972).
36. R.W. RICE, J. Mater. Sci. 12, L 627 (1977).
37. Y. HATTORI, Y. TAJIMA, K. YABUTA, Y. MATSUO, M. KAWAMURA et T. WATANABE, Proceedings Second International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, Deutsche Keramische Gesellschaft, ed., Lübeck - Travemünde (R.F.A.), 14-17 Avril 1986 (en presse).
38. T. SHIMAMORI, H. MATSUZAKI, T. KATO, Y. TAJIMA et Y. MATSUO, Rapport NGK Spark Plug Co, Ltd, Juin 1986 ; T. SHIMAMORI, T. KATO, Y. TAJIMA et Y. MATSUO, Communication 13-FII-85 au 87ème Meeting Annuel Am. Ceram. Soc., Cincinnati (5 - 9 mai 1985).

TABLEAU I :

Progression attendue du marché des céramiques structurales dans les années à venir

Période	Taux de croissance	Sources et Références*
1987-2007	12%	Clark et Flemings(1)
1990-2000	12%	Department of Commerce(2)
1982-2000	14%	Charles River Associates(3)
1980-1990	11%	Wachtman(4)

TABLEAU II :

Importance probable du marché des céramiques structurales dans les années à venir

Année	Marché (en milliards de \$)	Sources et Références*
1997	1	Clark et Flemings(1)
2000	1	Charles River Associates(3)
1995	1	Southwest Research Institute(5)
2000	1-4	Argonne National Laboratory(6)

*

Les références 2 à 6 sont discutées en même temps que de nombreuses autres dans trois publications (JML/HL/XH/GN, 731-732-733) portant sur les céramiques avancées aux Etats-Unis et publiées en Octobre 1985 par la Division de l'Information Scientifique et Technique du Ministère des Relations Extérieures.

TABLEAU III :

Synthèse de SiC à partir de mélanges

SiH₄-C₂H₄ (ou C₂H₂) avec les conditions expérimentales suivantes : Débit SiH₄ : 300cm³/mn ; débit C₂H₄ (ou C₂H₂) : 165cm³ /mn ; pression cellule : 1 atm. ; puissance laser incidente : 600 W.

ESSAIS	C ₂ H ₄			C ₂ H ₂		
	SiC74	SiC75	SiC76	SiC77	SiC78	SiC79
Production (g/h)	29.52	29.49	29.50	29.40	29.54	29.43
Rendement Molaire (analyse IR)						
Si	99.93	99.95	99.95	99.98	99.99	99.99
C	94.77	95.19	95.56	98.05	98.30	98.50
Rendement total (en poids) analyse IR pesée						
analyse IR	98.30	98.40	98.50	99.40	99.40	99.50
pesée	95.70	95.60	95.60	95.30	95.70	95.40
C/Si (ATG)	1.04	1.07	1.06	1.09	1.06	1.07
Résultats BET						
Surface spécifique (m ² /g)	60	59	56	59	62	58
Diamètre équivalent (nm)	31	32	33	32	30	32

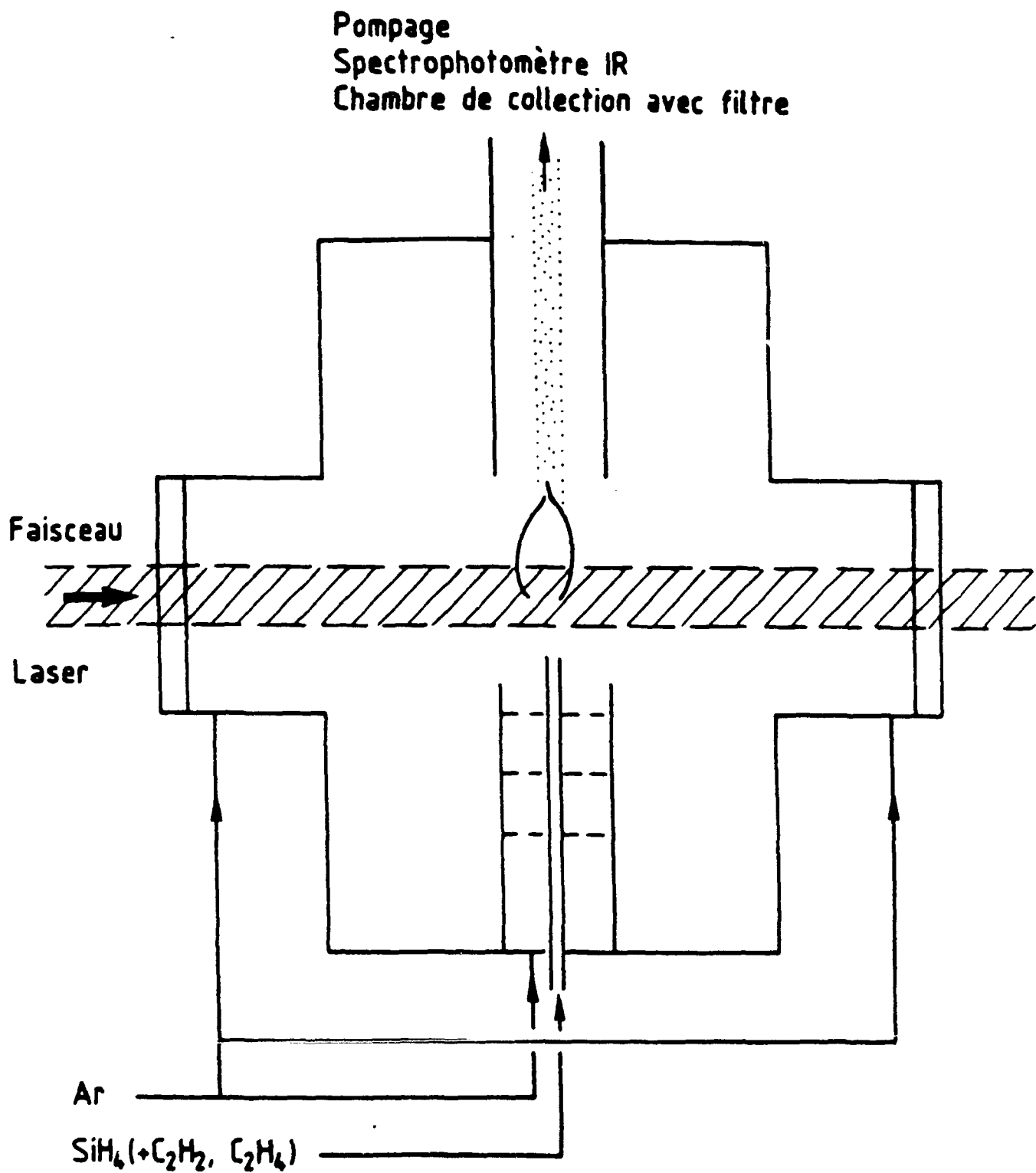


Fig. 1 - Schéma du réacteur photochimique de synthèse (cas de SiC)

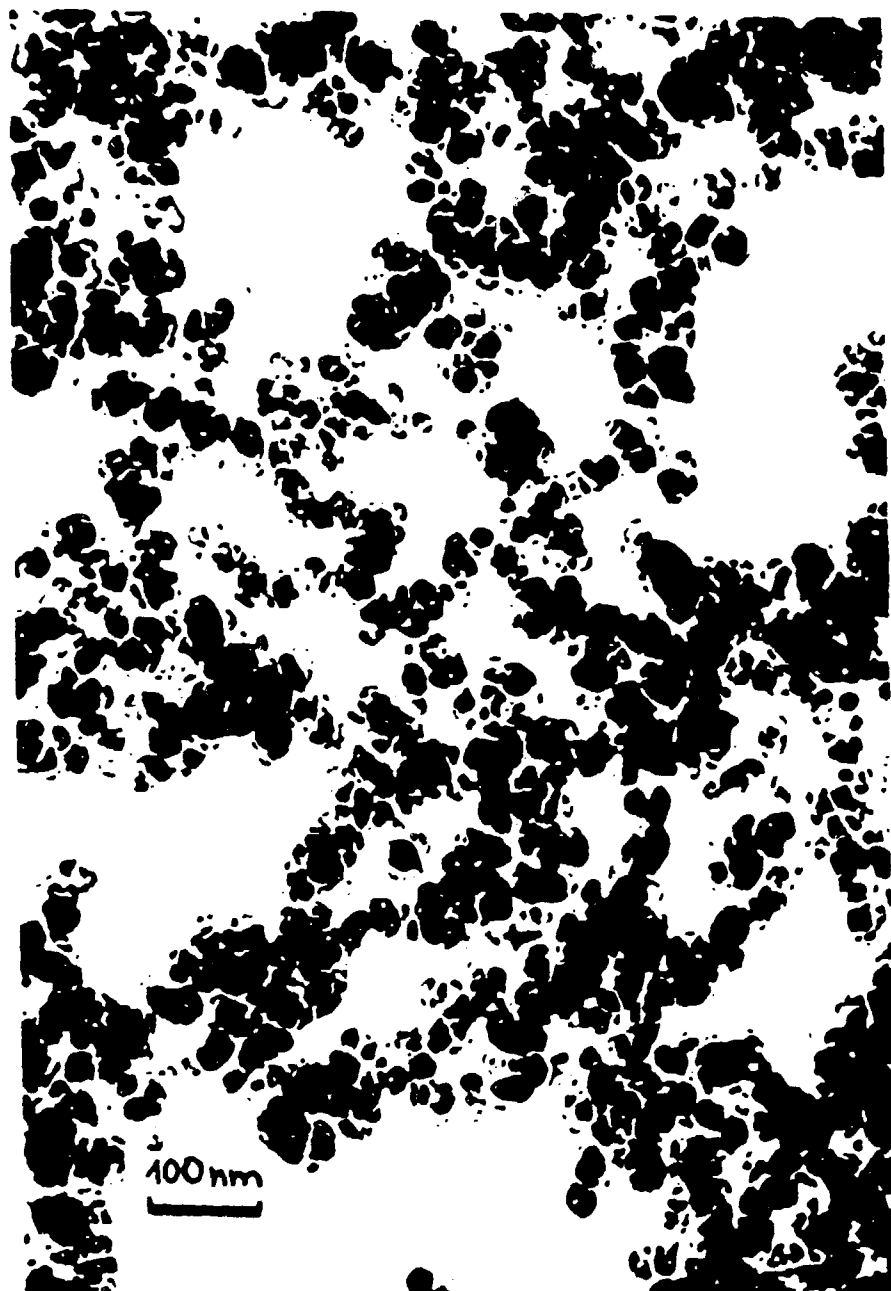


Fig. 2 Photomicrographie d'un échantillon de poudre SiC au microscope électronique par transmission.

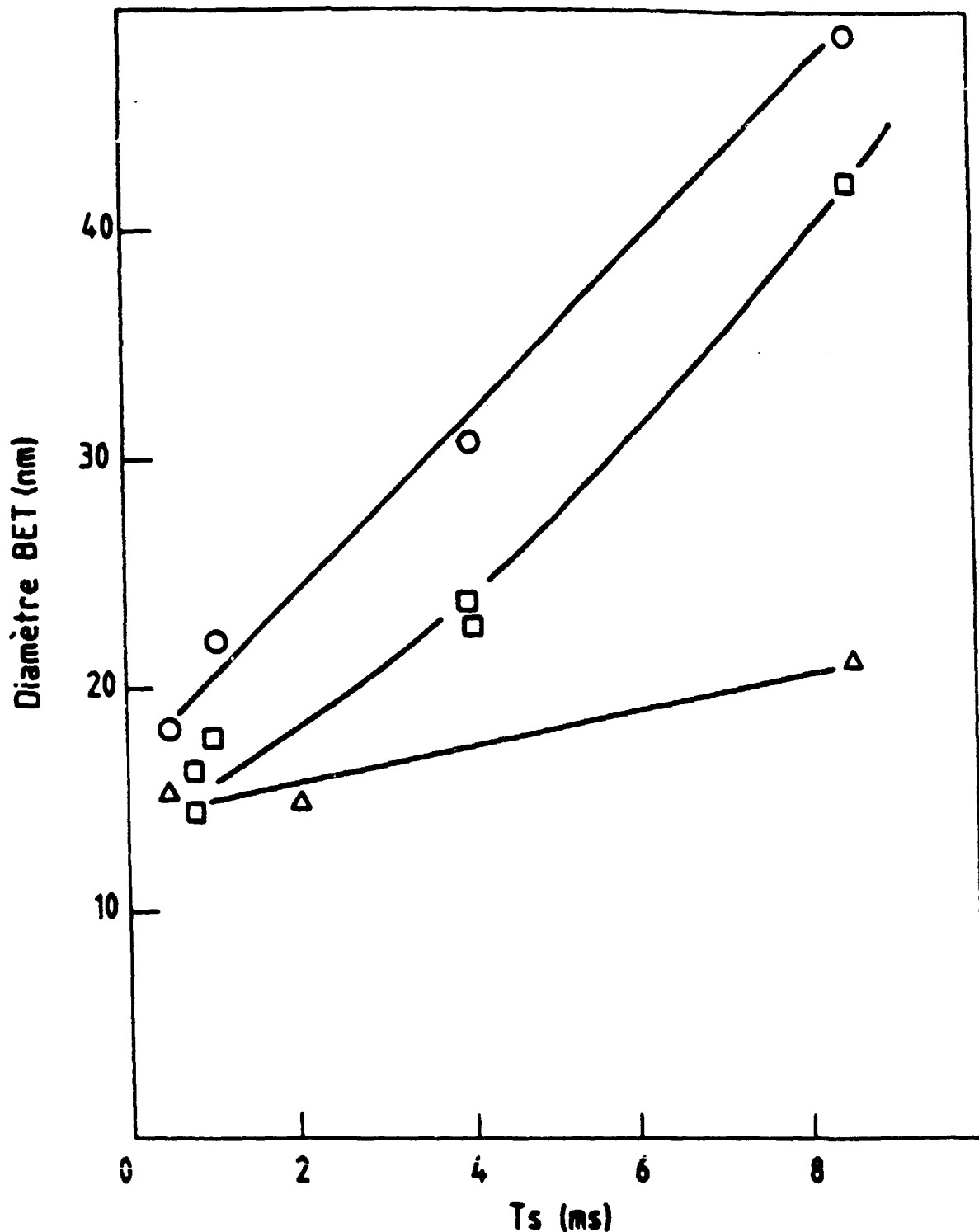


Fig. 3 - Taille des particules de SiC en fonction du temps de séjour des gaz dans le faisceau laser pour 3 valeurs de la puissance laser (Δ : 270W, \square : 450W, \circ : 640W)

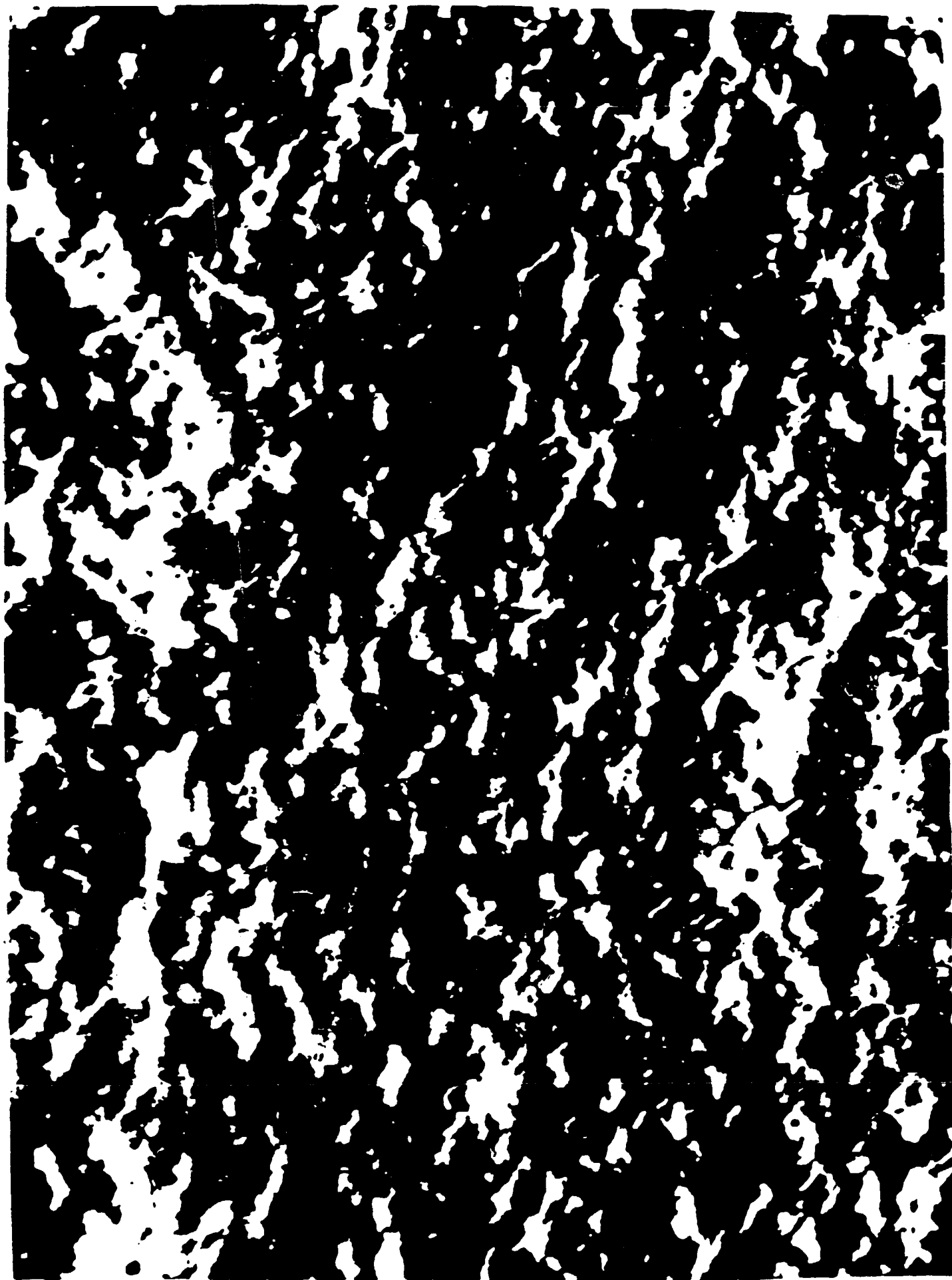


Fig. 4 Macrostructure du nitrure de silicium RBSN obtenu par nitruration de poudres-laser de silicium.
Réf.: Haggerty et al., MIT, Proc. Symp. Lübeck, avril 1986.

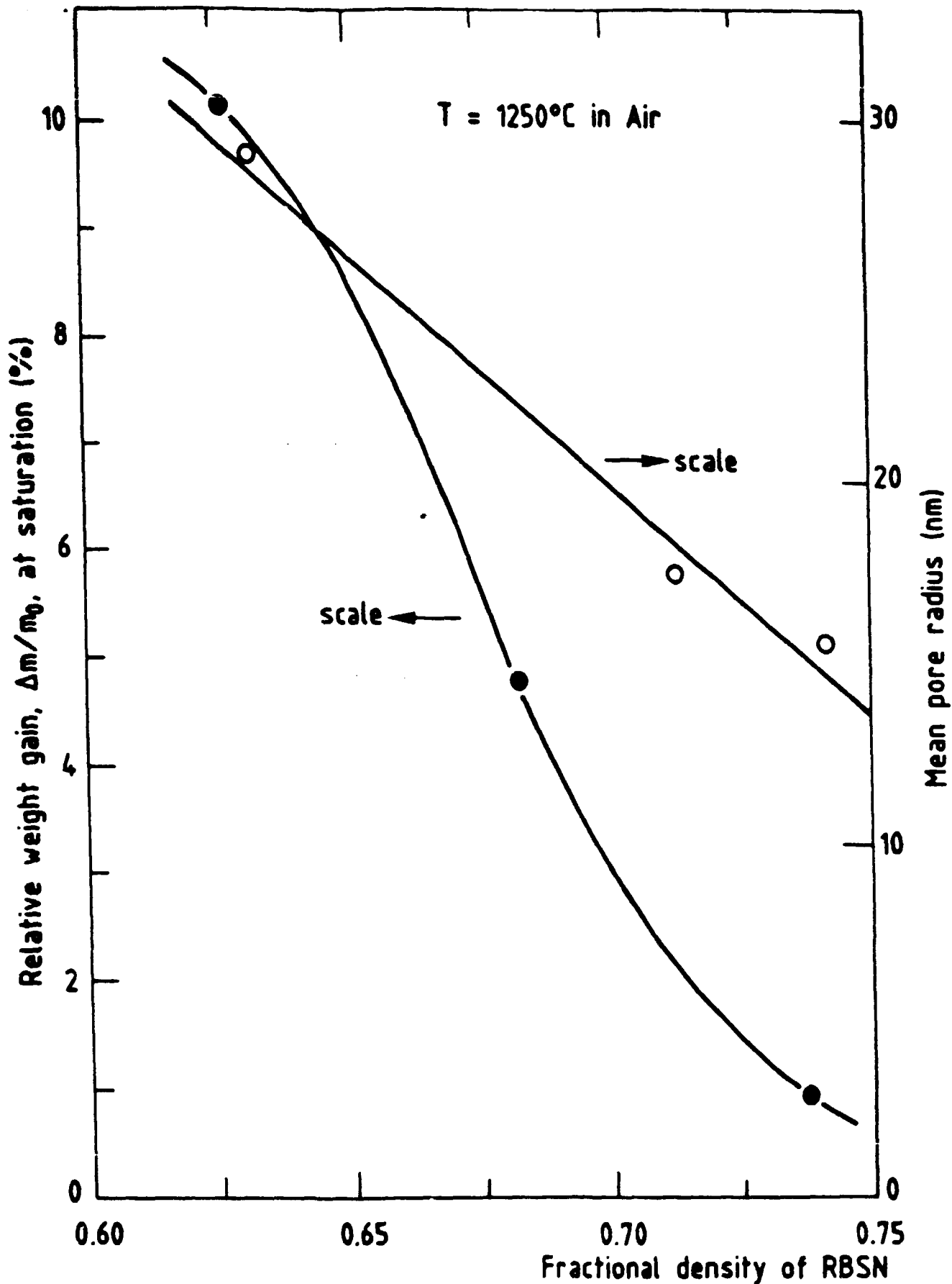


Fig. 5 - Gain de poids maximum, par oxydation à 1250°C dans l'air, et taille des pores du nitrure de Silicium ex poudres-laser de Silicium, en fonction de la densité relative. (Sources : Haggerty et al. (Mit), Proc. Symp. Liibeck, 1986)

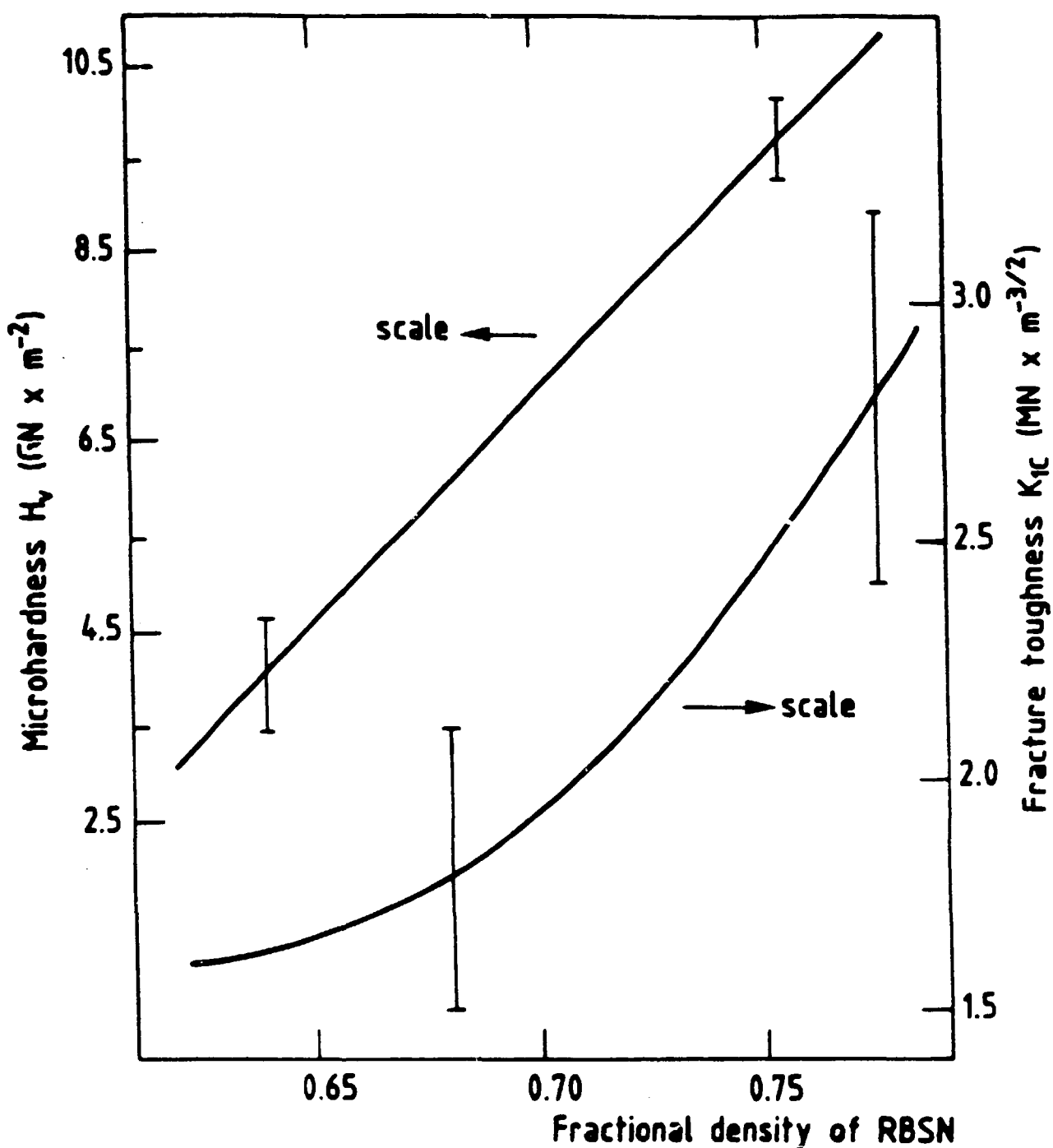


Fig. 6 - Microdureté et ténacité du nitrure de Silicium RBSN ex-poudres laser de Silicium, en fonction de la densité relative.

(Sources : Haggerty et al. (Mit), Proc. Symp. Lübeck, 1986)

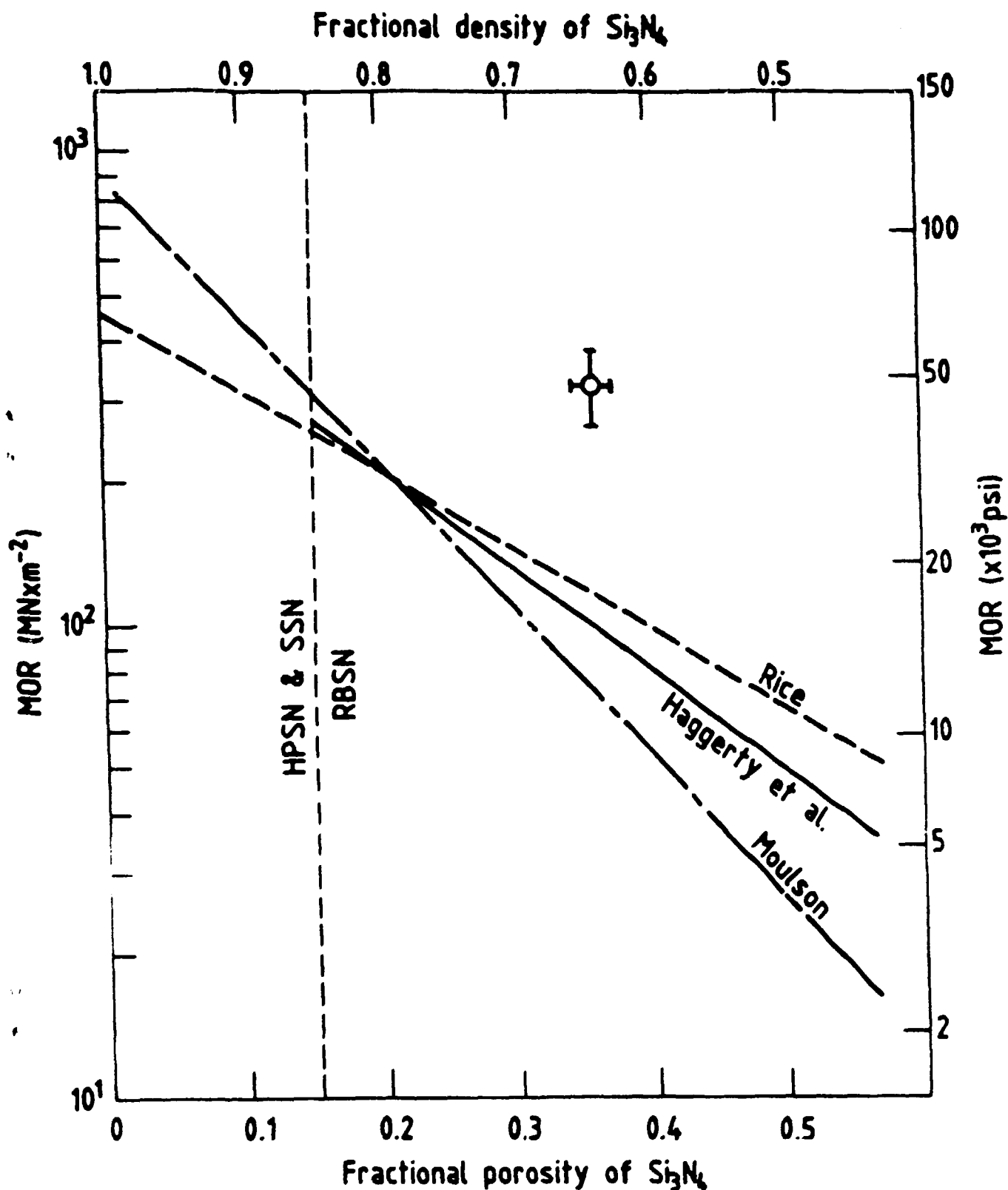


Fig. 7 - Charge à la rupture du nitrure de Silicium RBSN en fonction de la porosité relative. Le résultat expérimental du matériau obtenu ex-poudres-laser de Silicium est comparé à 3 relations empiriques résumant la bibliographie (Sources : Haggerty et al. (Mit), Proc, Symp. Lübeck, 1986)