

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1
SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Molécules et Matière Condensée

Sandra CASTANIÉ

Soutenue publiquement le

7 octobre 2013

**MATÉRIAUX VITREUX AUTO-CICATRISANTS POUR
APPLICATIONS HAUTES TEMPÉRATURES**

devant le **jury** composé de :

Pr. F. Ansart	LPT Toulouse	Présidente
Pr. A. Faivre	L2C Montpellier	Rapporteur
Pr. M. Vilasi	IJL Nancy	Rapporteur
Pr. L. Montagne	UCCS Lille	Directeur de thèse
Dr. R. Podor	ICSM Marcoule	Co-Dr. thèse / Examineur
Dr. F.O. Méar	UCCS Lille	Examineur
Dr. B. Mortaigne	DGA Paris	Invité
Dr. M. Marrony	Eifer Karlsruhe	Invité

A ma famille

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) de l'Université de Lille. Ils ont bénéficié d'un financement de la Direction Générale de l'Armement. Aussi je tiens à adresser mes premiers remerciements à la DGA et au CNRS pour la confiance accordée à ce projet et plus particulièrement à M. Bruno Mortaigne qui a suivi mes travaux et qui s'est rendu disponible pour le bon déroulement de cette collaboration avec le laboratoire d'accueil.

Mes remerciements s'adressent bien évidemment à M. Lionel Montagne, directeur de l'UCCS, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir dirigé ces travaux. En plus de m'avoir donné accès à un environnement de travail de qualité et d'avoir partagé son expérience professionnelle, je tiens particulièrement à le remercier pour l'écoute et le soutien dont il a fait preuve au cours de ces trois années. J'y ai trouvé respect et considération, choses qui ont sans aucun doute fortement contribué au bon déroulement et au succès de ces travaux.

De la même façon, je ne saurais assez remercier M. Renaud Podor, directeur du laboratoire de Microscopie Electronique Environnementale (LM2E) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) et co-directeur de ces travaux, qui m'a toujours réservé un accueil très chaleureux dans ses locaux. J'ai eu grand plaisir à travailler avec lui et je tiens à le remercier pour tout le temps qu'il m'a consacré à partager ses connaissances techniques et théoriques, mais aussi à me soutenir et me donner confiance lorsque j'en ai eu besoin. Ces quelques remerciements ne seront représenter toute l'estime que j'ai pour lui.

Je remercie également M. François Méar pour son encadrement. Il a attaché un grand intérêt à ce que je puisse avoir accès à de nombreuses techniques de pointes. Je tiens également à souligner son investissement lors de la correction de ce manuscrit.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury d'avoir accepté de lire, écouter et juger mon travail. J'ai été très heureuse de pouvoir bénéficier de leurs remarques et conseils. Je remercie notamment :

- Mme. Florence Ansart (LPT Toulouse), présidente du jury,

REMERCIEMENTS

- Mme. Annelise Faivre (L2C Montpellier) et M. Michel Vilasi (IJL Nancy) pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit,
- M. Mathieu Marrony (Eifer Karlsruhe) pour être venu apporter une ouverture à ces travaux.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble du personnel de l'UCCS Artois et plus particulièrement à M. Sébastien Saitzek, M. Jean-François Blach, Mme Marie-Hélène Chambrier et M. Rachel Desfeux pour leur importante contribution à ces travaux, leur sympathie et leurs précieux conseils.

Je souhaite également vivement remercier M. Gregory Tricot pour son aide et son soutien. J'ai eu grand plaisir à le côtoyer et le remercie pour sa sympathie et son humour particulier !

Je remercie aussi l'ensemble du personnel de l'UCCS et du centre commun de mesures RMN de Lille¹ que j'ai souvent sollicité et grâce à qui j'ai obtenu des nombreux résultats. Je pense à Edouard, Nora, Laurence, Maxence, Frédéric, Nicolas, Arnaud, Jean-Charles, Julien, les deux Bertrand, Rose-Noëlle, Pascal, Jérémy, Romain, Annick..., et enfin particulièrement Véronique.

Dans la continuité je tiens à remercier également le personnel de l'ICSM qui m'a toujours réservé un très bon accueil. Je remercie particulièrement M. Johann Ravaux pour son aide, sa patience et son humour, et également M. Henri Pierre Brau pour ses précieux conseils en matière d'imagerie.

Enfin, je souhaite remercier tous mes collègues et amis avec qui j'ai eu très plaisir à partager ces trois ans. Je pense à Prashant, Aline, Thomas, Espe, Almaz, Anne-Lise, Nathalie, Ana, Guillaume, Jacob, Nacho, Vincent, Giuliano, Bastien, Natacha, Fanny, Seb, Paulo... un grand merci pour cette super ambiance !

Je pense également à Flo et Clément qui ont supporté mon hystérie « passagère » et à qui je dois beaucoup !

J'adresse une dernière mention spéciale à quelqu'un qui a un sens inné du soutien, un dynamisme et une joie de vivre à toute épreuve. Sans lui, ces trois ans n'auraient pas été les mêmes et certainement beaucoup plus calmes... MERCI Rénaud David !!!

Je n'oublierai pas Anne-Laure ainsi que mes amis sudistes qui malgré la distance ont été très présents pour moi: Charlotte, Xavier, Benoit, Thomas et Carole.

Enfin, je ne saurais conclure ces remerciements sans un mot pour ma famille qui m'a toujours soutenu et à qui je dédie ce manuscrit. Mes mots ne pourraient être assez forts pour les remercier pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	9
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	13
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
I. VERRES D'OXYDES : PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE.....	18
I.1. PROPRIÉTÉS THERMIQUES	18
I.2. STRUCTURE DES VERRES.....	21
II. AUTO-CICATRISATION DE MATÉRIAUX VITREUX	25
II.1. GÉNÉRALITÉS.....	25
II.2. AUTO-CICATRISATION NON-AUTONOME DE MATÉRIAUX VITREUX.....	28
II.3. AUTO-CICATRISATION AUTONOME DE CÉRAMIQUES ET DE MATÉRIAUX VITREUX.....	34
III. DÉPOTS EN COUCHES MINCES	40
III.1. TECHNIQUES DE DÉPOTS EN COUCHES MINCES - GÉNÉRALITES.....	40
III.2. DÉPOTS EN COUCHES MINCES DE MATÉRIAUX VITREUX.....	47
III.3. DÉPOTS EN COUCHES MINCES DE MATÉRIAUX MÉTALLIQUES OU INTERMÉTALLIQUES	51
III.4. CONCLUSIONS : AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE DÉPOTS	52
RÉFÉRENCES	55

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	61
I. CARACTÉRISATION DES MATRICES VITREUSES	63
I.1. ANALYSE COUPLÉE ATD-TG	63
I.2. ANALYSE THERMOMÉCANIQUE (TMA)	64
I.3. MICROSCOPIE CHAUFFANTE (HOT STAGE MICROSCOPY HSM)	65
I.4. DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE (DRX)	67
I.5. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE ET MICROSONDE DE CASTAING	68
II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX COMPOSITES MASSIFS	70
II.1. SYNTHÈSE DES COMPOSITES	70
II.2. MISE EN FORME PAR FRITPAGE FLASH (SPARK PLASMA SINTERING SPS)	72
II.3. CARACTÉRISATION DE L'OXYDATION DES PARTICULES PAR SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES SOLIDES (RMN)	73
II.4. CARACTÉRISATION IN SITU PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE EN MODE ENVIRONNEMENTAL HAUTE TEMPERATURE (MEBE-HT)	76
II.5. CARACTÉRISATION EX SITU PAR MICROTOMOGRAPHIE COUPLÉE À LA MICROFLUORESCENCE ET À LA MICRODIFFRACTION (ID22-ESRF) [Mar-12]	77
III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX EN COUCHES MINCES	80
III.1. ÉLABORATION DES CIBLES D'ABLATION	80
III.2. DÉPÔTS COUCHES MINCES PAR ABLATION LASER (PLD)	80
III.3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS DES COUCHES MINCES	82
RÉFÉRENCES	91
CHAPITRE III : ÉTUDE PRÉLIMINAIRE À LA MISE EN ŒUVRE DE MATÉRIAUX AUTO-RÉPARANTS À HAUTE TEMPÉRATURE (500-1200°C)	93
I. CHOIX DES PARTICULES CICATRISANTES	94
II. ÉTUDE DE L'OXYDATION DES PARTICULES	94
II.1. ANALYSES THERMIQUES DE L'OXYDATION DES PARTICULES	95
II.2. ÉTUDE STRUCTURALE DE L'OXYDATION DES PARTICULES	96
II.3. CINÉTIQUE D'OXYDATION DES PARTICULES	103
II.4. ÉTUDE D'ÉCOULEMENT DES OXYDES	106
RÉFÉRENCES	112

CHAPITRE IV : MATRICES COMPOSITES AUTO-CICATRISANTES POUR APPLICATIONS 500-800°C	113
I. EFFETS DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LE PROCÉDÉ D'AUTO-CICATRISATION	114
I.1. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	114
I.2. INFLUENCE DU TAUX D'INCORPORATION DE PARTICULES	116
I.3. INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES	118
I.4. INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE	119
I.5. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE	121
I.6. DISCUSSION QUANT À L'EFFET DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA CAPACITÉ ET LA CINÉTIQUE DE CICATRISATION DES COMPOSITES	124
II. RÉACTIVITÉ CHIMIQUE EN COURS DE CICATRISATION	125
II.1. RÉACTIVITÉ LIÉE À LA NATURE DE LA PARTICULE ACTIVE	126
II.2. RÉACTIVITÉ LIÉE À LA NATURE DE LA MATRICE	130
II.3. CONCLUSIONS RELATIVES À L'INFLUENCE DE LA RÉACTIVITÉ DU SYSTÈME SUR LE PROCESSUS DE CICATRISATION	142
III. OBSERVATION 3D DU PROCESSUS D'AUTO-CICATRISATION	143
III.1. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	144
III.2. MÉCANISME DE CICATRISATION DE COMPOSITES VSH1-20B	147
IV. MISE EN ŒUVRE DANS LE CADRE D'UNE APPLICATION INDUSTRIELLE : ÉTANCHÉITÉ D'UNE CELLULE SOFC	154
RÉFÉRENCES	157

CHAPITRE V : MATRICES COMPOSITES AUTO-CICATRISANTES POUR APPLICATIONS 1000-1200°C	159
I. SYSTÈME D'ÉTUDE	160
I.1. CHOIX DE LA MATRICE	160
I.2. CHOIX DES PARTICULES ACTIVES	160
I.3. ELABORATION DES COMPOSITES	161
II. CARACTÉRISATION DE LA PROPRIÉTÉ D'AUTO-CICATRISATION À HAUTE TEMPÉRATURE DES COMPOSITES	162
II.1. TESTS DE CICATRISATION EX SITU PAR MICROSONDE DE CASTAING	162

II.2. CINETIQUE DE CICATRISATION DES FISSURES MICROMETRIQUES PAR MICROSCOPIE ENVIRONNEMENTALE	164
REFERENCES	174
CHAPITRE VI : ELABORATION DE COUCHES MINCES AUTO-CICATRISANTES .	175
I. CONDITIONS D'ELABORATION DES DEPÔTS EN COUCHES MINCES	177
I.1. CIBLES D'ABLATION	177
I.2. PARAMETRES DE DEPÔTS	177
II. INFLUENCE DES PARAMETRES PLD SUR LA MORPHOLOGIE ET L'ÉPAISSEUR DU DEPOT	178
II.1. MORPHOLOGIE DE SURFACE DES COUCHES	178
II.2. MESURES DE L'ÉPAISSEUR	181
II.3. DISCUSSION QUANT A L'INFLUENCE DES PARAMETRES PLD SUR LA MORPHOLOGIE ET L'ÉPAISSEUR DES FILMS DE VERRES	183
III. INFLUENCE DES PARAMETRES PLD SUR LA COMPOSITION DU DEPOT	184
III.1. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS)	184
III.2. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES (ToF-SIMS)	187
III.3. CONCLUSIONS QUANT A L'INFLUENCE DES PARAMETRES PLD SUR LA COMPOSITION	191
IV. INFLUENCE DES PARAMETRES PLD SUR LA STRUCTURE DU DEPOT	191
V. CARACTERISATION ACOUSTIQUE DE L'ADHERENCE DES COUCHES	193
VI. DEPOT DE PARTICULES INTERMETALLIQUES VB	195
VI.1. INFLUENCE DE L'ENERGIE DU LASER	195
VI.2. PROFIL ELEMENTAIRE PAR ToF-SIMS	197
VII. REALISATION DE REVETEMENTS AUTO-CICATRISANTS	198
CONCLUSION GÉNÉRALE	205

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Un matériau vitreux, céramique, métallique ou organique est soumis, au cours de son utilisation, à des sollicitations pouvant conduire à une issue fatale. Selon la nature des contraintes, celles-ci peuvent se faire ressentir tant au niveau microscopique (fissuration) que macroscopique (rupture). Dans le cas de fissuration, les conséquences peuvent en être l'altération des propriétés (i) mécaniques (résistance), (ii) thermiques (conductivité), (iii) électriques (résistivité), ou (iv) acoustiques (atténuation). Les fissures ainsi induites dans le matériau peuvent agir comme sites « hôtes » pour des dégradations environnementales, ou sites de nucléation de nouvelles microfissures.

Une stratégie pour remédier à ces défaillances peut être mise en œuvre, basée sur la capacité conférée à des matériaux de s'auto-réparer. Cette voie de recherche trouve son origine dans l'importance de produire des matériaux toujours plus performants, en limitant les coûts de réparation et/ou de remplacement prématurés. En effet, augmenter la résistance et la durée de vie d'un matériau représente un enjeu technique et économique motivant la communauté scientifique, comme en témoigne l'augmentation régulière du nombre de publications sur le sujet ces dernières années (cf. chapitre I, figure I.9).

De nombreux domaines d'applications sont concernés par l'intégration de la propriété d'auto-réparation, *e.g.* la microélectronique (disque dur), le bâtiment (ciment et bétons), l'aéronautique (revêtements de protection), le spatial (panneaux solaires des satellites) pour lesquels différents concepts sont proposés, dépendant de la nature des matériaux, des sollicitations et des conditions d'applications.

Dans le cas particulier d'applications hautes températures, les matériaux peuvent être soumis à des cycles thermiques dommageables, responsables du vieillissement prématuré des pièces considérées (fissures) pouvant entraîner un dysfonctionnement de l'ensemble de l'ouvrage. C'est le cas par exemple des joints de scellement pour piles à combustible (SOFC Solid Oxide Fuel Cell), pour lesquels l'apparition de fissures peut induire des fuites et ainsi diminuer le rendement et la durée de vie de la pile.

L'augmentation de la durée de vie et de la performance des systèmes à hautes températures par l'introduction d'une propriété d'auto-cicatrisation a motivé les travaux exposés dans ce manuscrit. Nos recherches se sont portées sur le cas particulier des matériaux vitreux qui, de par leur caractère amorphe, sont très peu soumis aux contraintes stœchiométriques et présentent ainsi une grande diversité de composition et de propriétés. C'est cette particularité qui leur confère un intérêt grandissant dans le domaine des matériaux puisque leur formulation peut être adaptée pour répondre à des applications aussi diverses que les matériaux biocompatibles ou vitrocéramiques pour l'aéronautique.

Peu de travaux sont rapportés dans la littérature sur l'auto-cicatrisation de matériaux vitreux. Deux concepts sont proposés :

- l'auto-cicatrisation **non-autonome** (intervention extérieure par modification d'un paramètre), induite par la diminution de la viscosité du verre autour de la température de transition vitreuse ;
- l'auto-cicatrisation **autonome** (sans intervention extérieure), apportée par un agent cicatrisant préalablement ajoutée à la matrice vitreuse. Ce concept a été développé au sein de l'équipe Verres et Méthodologie RMN de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide de l'Université de Lille 1.

C'est sur la base de ces résultats que se positionne ce travail de thèse, dont les objectifs principaux sont :

- améliorer la compréhension des mécanismes de cicatrisation autonome des matériaux vitreux en fonction des paramètres environnementaux ($T^{\circ}\text{C}$, pression, atmosphère, etc.) et d'élaboration (composition, etc.) dans la gamme de températures 500-800°C ;
- transposer nos connaissances à des systèmes fonctionnant à plus hautes températures 1000-1200°C;
- étendre le concept à des matériaux de type revêtement auto-cicatrisant en couches (ultra) minces. Il s'agit ici d'en étudier la faisabilité.

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées au cours de l'étude. Le composite verre / particules actives a été caractérisé par analyses thermiques, *e.g.* TG-ATD, ATM, HSM ; et par analyses structurales, *e.g.* RMN des solides, DRX. Le processus d'auto-cicatrisation a été caractérisé par différentes techniques, *e.g.* la microtomographie couplée à la microfluorescence et à la microdiffraction X (ID22, ESRF Grenoble) pour étudier en 3D les mécanismes d'auto-cicatrisation, la microscopie électronique à balayage environnementale (haute température) et la microsonde de Castaing pour la mise en évidence respectivement *in situ* et *ex situ* du procédé.

La synthèse de revêtements auto-cicatrisants en films minces a été réalisée par ablation laser pulsé (PLD pulsed laser deposition). Ces derniers ont été caractérisés par différentes techniques expérimentales, (i) en épaisseur par ellipsométrie, (ii) en composition et morphologie par microscopies MEB et AFM, spectroscopie XPS, ToF-SIMS, et (iii) structurale par spectroscopie IR.

Ce manuscrit de thèse se décline en six chapitres :

1) Le **I^{er} chapitre** présente une synthèse bibliographique, il est articulé en trois parties : (i) un rappel des propriétés thermiques et structurales des verres. Ces aspects sont utiles pour introduire le concept de cicatrisation puisqu'ils conditionnent le fonctionnement du procédé ; (ii) l'auto-cicatrisation dans le cas particulier des matériaux vitreux et vitrocristallins. Nous verrons à cette occasion qu'un concept de cicatrisation en couches a été développé dans le cas de matériaux céramiques ; (iii) les différentes méthodes d'élaboration de matériaux en couches minces par voies gazeuses.

2) Le **II^{ème} chapitre** décrit les synthèses des composites auto-cicatrisants ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos matériaux et mettre en évidence le procédé de cicatrisation.

3) Le **III^{ème} chapitre** constitue une étape préliminaire aux choix des particules actives et à la composition de la matrice vitreuse pour viser des gammes de températures (500-800°C et 1000-1200°C) d'auto-cicatrisation. Ce chapitre expose comment des particules intermétalliques ont été sélectionnées au travers d'analyses thermiques et d'une étude du comportement face à l'oxydation. Le caractère auto-cicatrisant des fissures étant obtenu par le biais d'un fluide généré par l'oxydation des particules actives, nous présenterons une étude *in situ* de l'écoulement des oxydes par microscopie électronique à balayage en mode environnemental à haute température (MEBE-HT).

4) Le **IV^{ème} chapitre** présente une étude comprehensive des mécanismes d'auto-cicatrisation de matériaux vitreux dans la gamme de températures 500-800°C. Sur la base des résultats obtenus lors de précédentes études, nous avons étudié l'influence des paramètres environnementaux (température, pression, atmosphère) et d'élaboration (quantité et taille de particules actives, composition) sur la capacité et la vitesse de cicatrisation, notamment par MEBE-HT. Nous verrons que l'interprétation de certains comportements passe par une étude de la réactivité entre la matrice et les oxydes de particules intermétalliques.

Les phénomènes observés par MEBE-HT sont des phénomènes de surface. Afin d'approfondir la compréhension du procédé et des mécanismes de cicatrisation, nous avons étudié la cicatrisation d'une fissure en 3D par microtomographie couplée à la microfluorescence et à la microdiffraction X (ID22 ESRF).

En fin de ce chapitre, nous présenterons une étude *in situ* sur joints de scellements pour piles à combustible réalisée au CEA Grenoble, visant à valider le procédé d'auto-cicatrisation dans des conditions proches de celles d'usage.

5) Le **V^{ème} chapitre** s'appuie sur les conclusions des chapitres 3 et 4 pour développer des matériaux vitreux auto-cicatrisants devant fonctionner à plus hautes températures (1000-1200°C°). Le changement de gamme de températures implique de reconsidérer le système d'étude. Nous discuterons ainsi de la composition du composite et étudierons la capacité de ces nouveaux matériaux à s'auto-cicatriser.

6) Le **VI^{ème} chapitre** présente un objectif innovant de ce travail. Dans le but d'étendre le champ d'applications des matériaux vitreux auto-cicatrisants jusqu'alors massifs, un nouveau concept consiste à élaborer des revêtements par couches de verre et de particules actives. Nous montrons la faisabilité de réaliser de tels composites en films minces par ablation laser pulsé (PLD). L'influence des paramètres de dépôts sur la qualité des couches obtenues sera discutée et les films seront caractérisés en épaisseur, morphologie / composition, et le réseau vitreux ainsi déposé sera caractérisé par IR.

Nous concluons ce mémoire par une synthèse de nos résultats, à partir de laquelle nous proposerons quelques pistes pour prolonger ces travaux.

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est décliné en trois parties :

- Dans une première partie nous ferons un rappel des caractéristiques thermiques et structurales des verres dont dépendent le choix des matrices vitreuses et les mécanismes de cicatrisation.
- Dans une seconde partie nous présenterons les différents procédés de cicatrisation dans le cas des matériaux vitreux et vitro-cristallins.

Enfin, nous présenterons les différentes techniques de dépôt en couches minces. La réalisation de *revêtements multicouches* apparaît en effet être une ouverture intéressante afin de pouvoir envisager des applications de revêtements auto-cicatrisants.

I. VERRES D'OXYDES : PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE

I.1. PROPRIÉTÉS THERMIQUES

I.1.1. TRANSITION VITREUSE

La température de transition vitreuse (notée T_g) est définie comme le passage de l'état liquide surfondu à l'état amorphe, caractérisé par une évolution continue quasi-linéaire des grandeurs thermodynamiques. La Figure I-1 présente l'évolution du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température. Lorsque le refroidissement du liquide est suffisamment rapide, celui-ci passe à l'état *liquide surfondu* sans présenter de cristallisation.

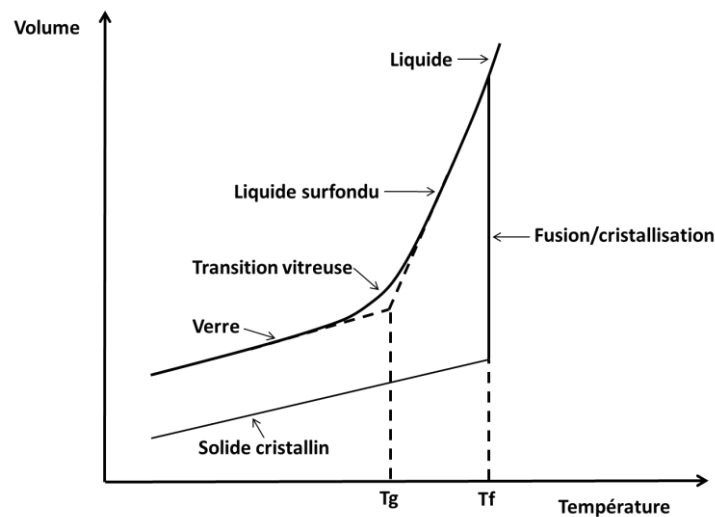


Figure I-1 : Evolution du volume en fonction de la température depuis l'état de liquide stable jusqu'au verre [Bar-05]

La transition vitreuse est caractérisée par une viscosité de l'ordre de 10^{13} Pa.s. Pour de telles valeurs, le temps de mise à l'équilibre du système est très supérieur à celui de l'évolution instantanée imposé par la vitesse de refroidissement (temps de relaxation de l'ordre de 10^3 s). Les mouvements atomiques sont faibles au point que la structure se fige avant de permettre à la matière de totalement se réorganiser. De ce fait, bien que l'état vitreux soit un état désordonné hors équilibre thermodynamique, il peut être considéré comme stable à l'échelle de l'humanité.

I.1.2. VISCOSITÉ DES VERRES

La viscosité (notée η) représente la capacité d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte physique. Le phénomène de transition vitreuse se produit lorsque le liquide surfondu atteint une viscosité de l'ordre de 10^{13} Pa.s. Aux températures supérieures à la T_g , la viscosité des verres est telle que ses propriétés, comme la chaleur spécifique ou le coefficient de dilatation

thermique, adoptent les valeurs caractéristiques d'un liquide. A l'opposé, pour des températures inférieures à T_g , la viscosité est suffisamment élevée pour que la matière se comporte comme un solide.

Pour une composition donnée, la viscosité d'un verre varie de manière continue avec la température. On peut définir des points fixes représentant des niveaux de viscosité standards (Figure I-2).

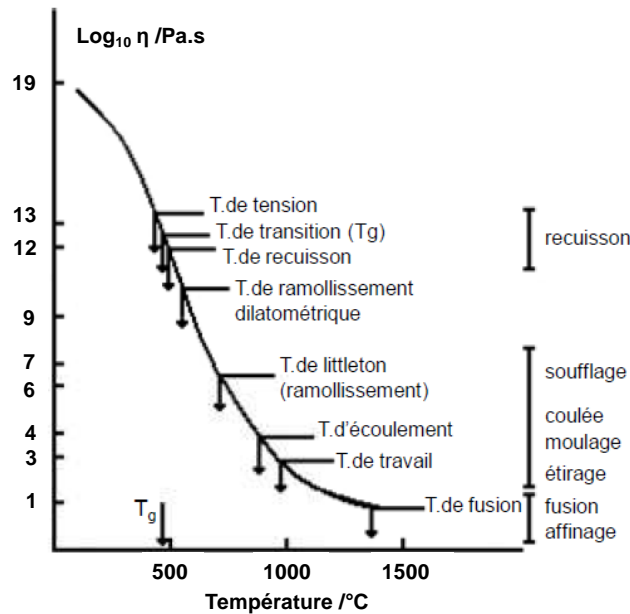


Figure I-2 : Logarithme de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique industriel en fonction de la température [Zar-82]

Ces points fixes correspondent à des valeurs de viscosité et de température permettant de définir les domaines de travail du verre comme sa mise en forme. Le tableau I-1 donne les valeurs de viscosité à chaque point fixe.

Tableau I-1 : Valeur de viscosité correspondant aux différents points fixes [Zar-82]

Points fixes	Log η (Pa.s)
Fusion	1
Travail	3
Enfoncement	3,22
Ecoulement	4
Ramollissement ($T^{\circ}\text{C}$ Littleton T_l)	6,6
Ramollissement dilatométrique (T_{rd})	8-10
Recuit	12
Transition vitreuse (T_g)	12-12,3
Tension	13,4

La viscosité d'un verre est liée à la nature des liaisons qui forment le réseau vitreux. Elle est d'autant plus élevée que les liaisons impliquées dans le réseau sont fortes. Elle est donc largement dépendante de la composition, qui conditionne la coordinance et l'environnement structural des atomes du réseau vitreux. Le paragraphe I.2 présente ces différents aspects.

I.1.3. COEFFICIENT D'EXPANSION THERMIQUE

Le coefficient d'expansion thermique représente la dilatation d'un matériau sous l'effet de la température. Il est exprimé comme suit :

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{1}{l_0} \times \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad \text{ou} \quad \beta_{\Delta T} = \frac{1}{v_0} \times \frac{\Delta v}{\Delta T} \quad (\text{Eq. I-1})$$

$\alpha_{\Delta T}$ et $\beta_{\Delta T}$ sont, respectivement, les coefficients de dilatation linéique et volumique. l_0 et v_0 sont, respectivement, les variations de longueur (Δl) et de volume initial (Δv), et T est la température.

Il est en rapport direct avec l'augmentation des longueurs de liaisons sous l'effet de la chaleur. Cette augmentation est due à l'asymétrie de la courbe d'énergie potentielle en fonction des distances interatomiques (Courbe de potentiel Condon-Morse, Figure I-3).

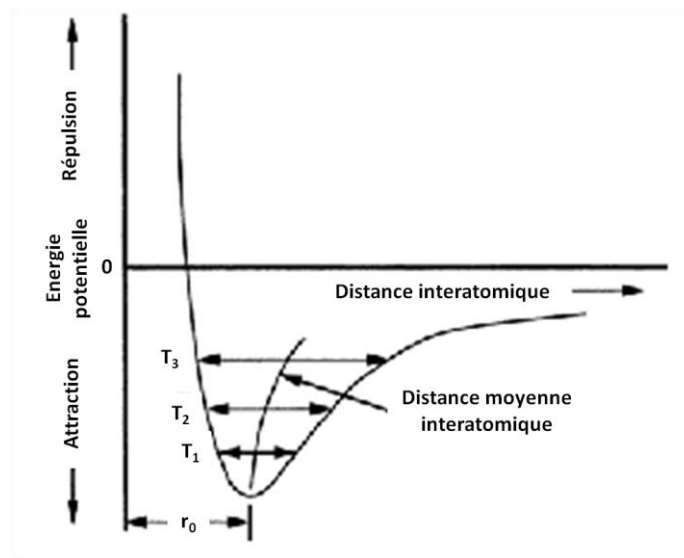


Figure I-3 : Courbe de potentiel de Condon-Morse illustrant l'expansion thermique des liaisons chimiques [She-05]

Cette courbe résulte de l'interaction entre forces répulsives et attractives, intégrées dans l'expression du potentiel interatomique E_v (Eq. I-2).

$$E_v = -\frac{A}{R^n} + \frac{B}{R^m} \quad (\text{Eq. I-2})$$

Avec A, B, n et m des constantes et R la distance interatomique.

Si l'énergie potentielle était symétrique, les distances interatomiques moyennes seraient indépendantes de la température, même lors d'une augmentation de l'amplitude de vibration. Comme la courbe est asymétrique, la distance moyenne interatomique augmente ainsi avec la température.

I.2. STRUCTURE DES VERRES

I.2.1. CONNECTIVITÉ DES ATOMES

Le verre est soumis à très peu de contraintes stœchiométriques du fait de sa structure amorphe. Il peut ainsi inclure une très grande variété d'éléments dans sa composition. Trois types d'oxydes sont définis selon le rôle qu'ils jouent dans la structuration du réseau vitreux :

- Les oxydes **formateurs de réseau** conduisent à la formation d'un réseau vitreux par refroidissement du liquide surfondu. Leur forte électronégativité implique que la liaison entre un oxygène et un cation formateur soit fortement covalente et permette de constituer le squelette du verre.
- Les oxydes **modificateurs**, de plus faible électronégativité, forment des liaisons ioniques avec les atomes d'oxygène. Ils dépolymérisent le réseau en rompant des liaisons entre les polyèdres de coordination de cations formateurs. Si nécessaire, ils assurent aussi la compensation de charge des oxygènes **non-pontants** auprès des formateurs de réseau.
- Les oxydes **intermédiaires** se comportent, selon la composition du verre, comme formateurs ou modificateurs de réseau.

Tableau I-2 : Classification des oxydes en fonction de leur rôle dans un système vitreux

Formateurs	Intermédiaires	Modificateurs
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O
GeO ₂	PbO	Na ₂ O
B ₂ O ₃	ZnO	K ₂ O
P ₂ O ₅	CdO	CaO
As ₂ O ₃	TiO ₂	BaO
V ₂ O ₅		

Le tableau I-2 donne une classification non exhaustive des oxydes en fonction de leur rôle dans la structure du réseau vitreux.

Dans le cas d'un verre de silice, le réseau est formé de tétraèdres SiO_4 reliés par les atomes d'oxygène situés à chaque sommet. Ces oxygènes sont dits **pontants** et se partagent entre deux unités tétraédriques. L'enchaînement de ces unités dans les trois directions de l'espace permet de former le réseau vitreux. La figure I-4 représente la connectivité des tétraèdres SiO_4 .

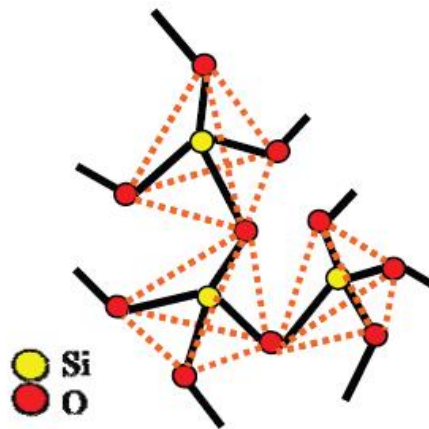


Figure I-4 : Tétraèdres $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ reliés par des oxygènes pontants [Sch-84]

La coordinance et l'environnement des oxydes formateurs de réseau conditionnent le caractère réfractaire de ce dernier. Par exemple, l'introduction d'alcalins dans un verre de silice fait chuter brutalement sa viscosité par la rupture des liaisons Si-O-Si, et fragilise ainsi la structure. La dépolymérisation du réseau favorise alors la mobilité des atomes à haute température.

La connexion des unités tétraédriques par l'intermédiaire d'ions oxygène est décrite par la notation Q^n , où n est le nombre d'oxygènes pontants [Sch-84]. Les tétraèdres peuvent potentiellement exister sous 5 entités différentes : Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0 . Une unité Q^4 est ainsi un tétraèdre SiO_4 lié par des liaisons covalentes à quatre autres tétraèdres SiO_4 . Au contraire, une entité Q^0 correspond à un tétraèdre dont les oxygènes ne sont pas impliqués dans des liaisons covalentes. Elle est dans ce cas totalement déconnectée du réseau vitreux et entourée par des ions modificateurs compensateurs de charges.

I.2.2. STRUCTURE DU RÉSEAU VITREUX

Le figeage de la structure du verre lors de la transition vitreuse induit un ordre des atomes limité aux courtes distances. Seule la première sphère de coordination des formateurs de réseau présente une structure ordonnée. La figure I-5 représente la différence structurale entre un réseau de silice cristallin et amorphe.

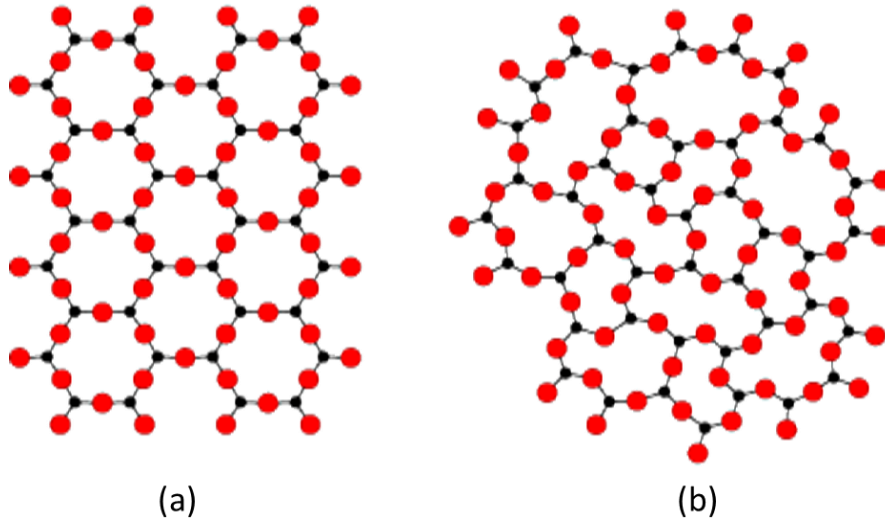


Figure I-5 : Représentation 2D de la structure (a) cristalline et (b) vitreuse de SiO_2 [Zac-32]

En 1932, Zachariasen [Zac-32] propose un modèle pour décrire la structure du réseau vitreux. Dans ce modèle, il formule l'hypothèse que, si le verre contient des ions modificateurs de réseau, ceux-ci se placeront dans l'espace libre laissé par la rupture des liaisons Si-O-Si. Ces espaces sont distribués de façon aléatoire dans le verre ; ce qu'il appelle le *réseau continu désordonné* (Figure I-6-a). Cependant, avec le développement des techniques de caractérisation comme l'EXAFS, Greaves [Gre-90] reviendra sur ce modèle en 1985 et proposera la coexistence de deux réseaux interpénétrés : l'un lié aux cations formateurs, l'autre aux cations modificateurs. L'arrangement des ions modificateurs formerait ainsi des canaux (Figure I-6-b). Ce modèle, énergiquement plus favorable est appelé *réseau aléatoire modifié*.

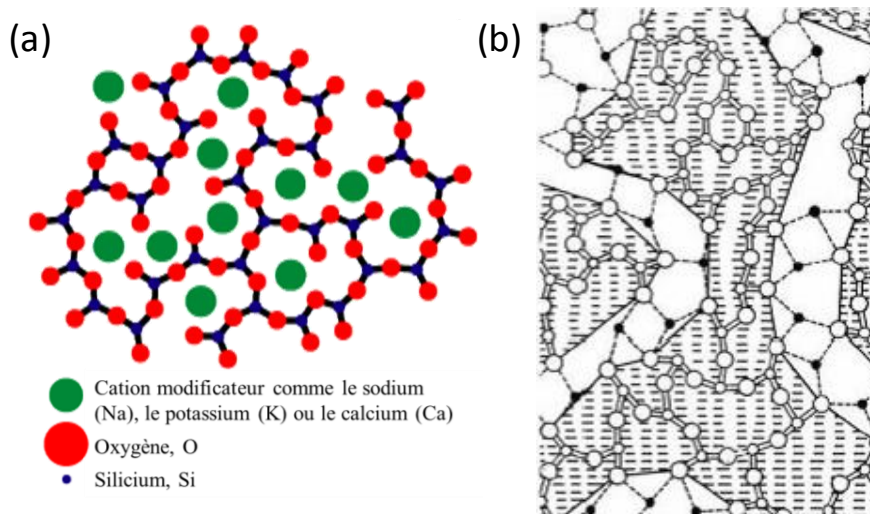


Figure I-6 : Modèles structuraux de (a) Zachariasen [Zac-32] et (b) Greaves [Gre-90]

Les techniques de spectroscopie comme la résonance magnétique nucléaire, l'infrarouge ou le Raman permettent de mieux connaître le voisinage et la coordinance des atomes formateurs de réseau, et confirment les modèles proposés par Zachariasen et Greaves.

Très récemment, Huang *et al.* [Hua-12] sont parvenus à observer un réseau vitreux de silice en 2D par microscopie électronique en transmission par balayage en champ sombre (Figure I-7). La structure amorphe diffère de la structure cristalline simplement par variation des angles de liaisons Si-O-Si. Le désordre structural induit est à l'origine de la création du réseau continu de tétraèdres de SiO₄ de différentes tailles, tel que décrit par Zachariasen.

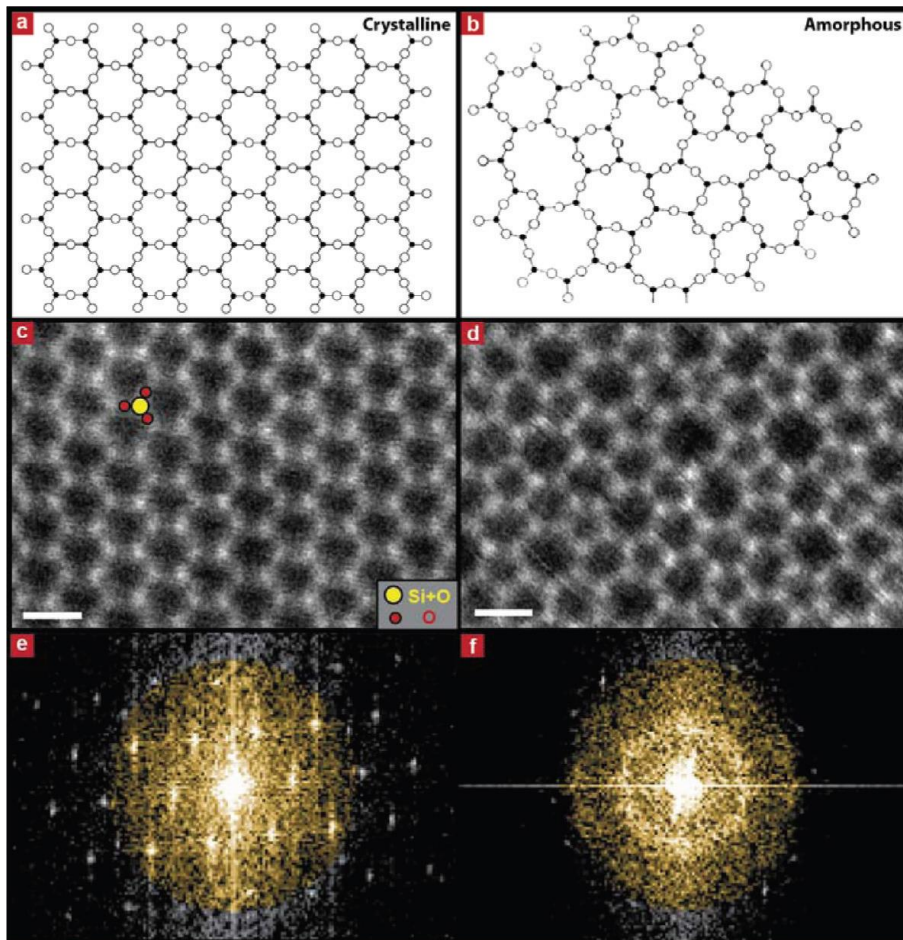


Figure I-7 : (a, b) Modèles 2D d'un cristal de quartz (gauche) et d'un verre de silice (droite) selon le modèle de Zachariasen; (c, d) Micrographies ADF-STEM des réseaux cristallin et amorphe de silice; (e, f) Transformées de Fourier des images STEM des régions cristallines et amorphes [Hua-12]

II. AUTO-CICATRISATION DE MATÉRIAUX VITREUX

II.1. GÉNÉRALITÉS

Un matériau auto-cicatrisant est défini comme ayant la capacité de se réparer de façon autonome (ou non autonome) après l'apparition de dommages d'origine naturelle (usure normale du matériau) ou lors d'accidents dus à un évènement extérieur [Li-98]. Le matériau retrouve ainsi ses propriétés d'origine.

Le développement de cette propriété constitue une stratégie efficace pour augmenter la durée de vie des matériaux notamment dans le cas où la réparation et/ou le remplacement de pièces endommagées s'avèrent trop coûteux, dangereux, voire impossibles (matériaux exposés à des conditions physiques ou chimiques extrêmes, fort taux de radiation, hautes températures ou encore difficiles d'accès (haute mer ou espace [Usi-05])). La société SNECMA Propulsion Solide (groupe HERAKLES-SAFRAN) consacre une partie de ses recherches à l'étude et au développement de matériaux composites thermo-structuraux auto-cicatrisants [Saf].

L'auto-cicatrisation d'un matériau doit répondre à un ensemble de critères pour être viable et considérée comme efficace. Ils sont décrits sur la figure I-8 [Li-98].

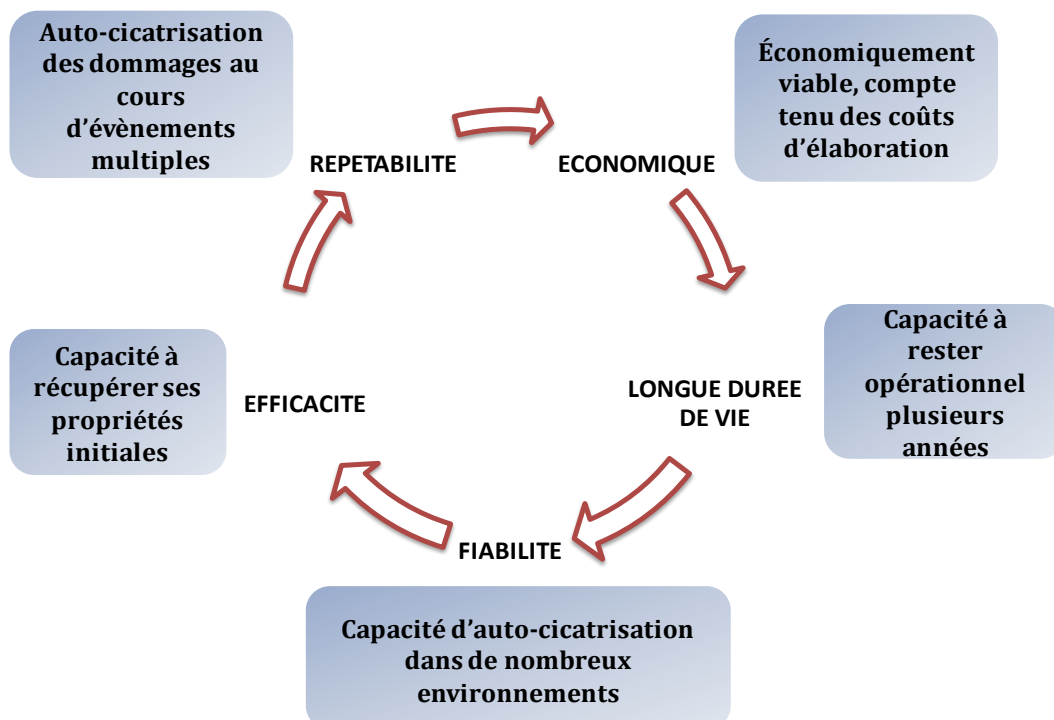


Figure I-8 : Organigramme représentant les critères à remplir pour qu'un système auto-cicatrisant soit considéré efficace

Cette solution est envisagée dans le but de réduire les coûts induits par la réparation précoce des matériaux. De ce fait, elle doit tenir compte des coûts d'élaboration et de la durée de vie du matériau

après réparation. Le procédé doit pouvoir fonctionner sous différentes conditions environnementales (température, atmosphère, pression, pH, etc.) [And-08] et être répétable dans le cas de dommages successifs. L'efficacité du procédé est évaluée en fonction de la capacité du matériau à retrouver ses propriétés initiales après réparation.

Les recherches dans le domaine de l'auto-réparation ont connu un développement important depuis quelques décennies, comme en témoigne le nombre de publications scientifiques parues depuis 2000 (Figure I-9). Elles touchent des matériaux très divers tels que les polymères [Cho-09], les ciments et bétons [Li-98], [Jon-10], ou les composites céramiques pour le secteur aéronautique [Gou-01], [Gou-99]. Ce dernier aspect sera l'objet d'un développement particulier paragraphe I.2.4 ; les composites à matrice céramique étant une référence en terme de matériaux de revêtements à hautes températures.

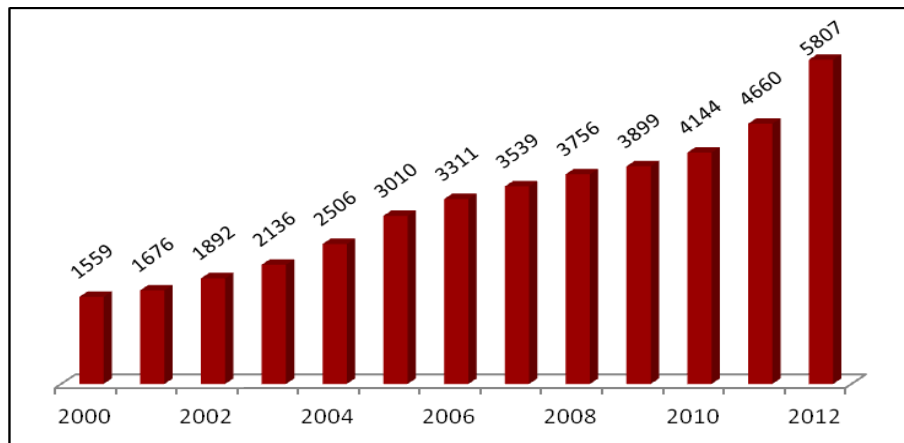


Figure I-9 : Nombre de publications parues dans le domaine des matériaux auto-cicatrisants depuis les années 2000
(source SCOPUS)

Des caoutchoucs auto-réparants issus de la chimie supramoléculaire ont été mis au point par le laboratoire de la Matière Molle et Chimie de l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris (ESPCI), et commercialisés par la société Arkema pour des applications telles que l'industrie du jouet (Figure I-10) [Cor-08].

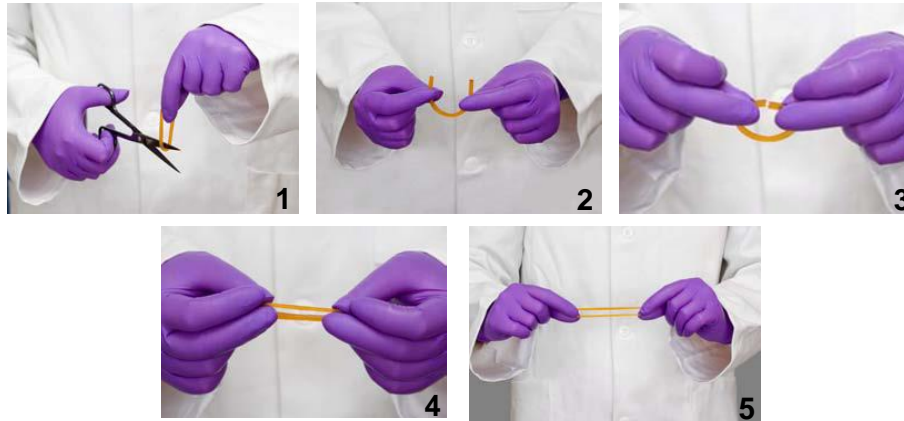


Figure I-10 : Caoutchouc auto-cicatrisant [Ark]

La littérature fait état de différents mécanismes/procédés de cicatrisation, selon la nature du matériau et son domaine d'application. Ils peuvent être classés en deux catégories :

- **non autonomes** : basés sur la capacité du matériau à se réparer lui-même par une intervention extérieure (température [Che-03], énergie lumineuse [Chu-04], etc.) ;
- **autonomes** : basés sur la capacité du matériau à se réparer sans intervention extérieure.

Les mécanismes connus du milieu du vivant ont largement inspiré la communauté scientifique pour le développement du concept de réparation autonome des matériaux inorganiques. Par exemple, le principe de réparation d'un os fracturé par apport de matière cicatrisante *via* le sang (Figure I-11), est repris dans le cadre des procédés "fibres creuses" illustrés par la Figure I-12 [Ble-01], [Dry-97].

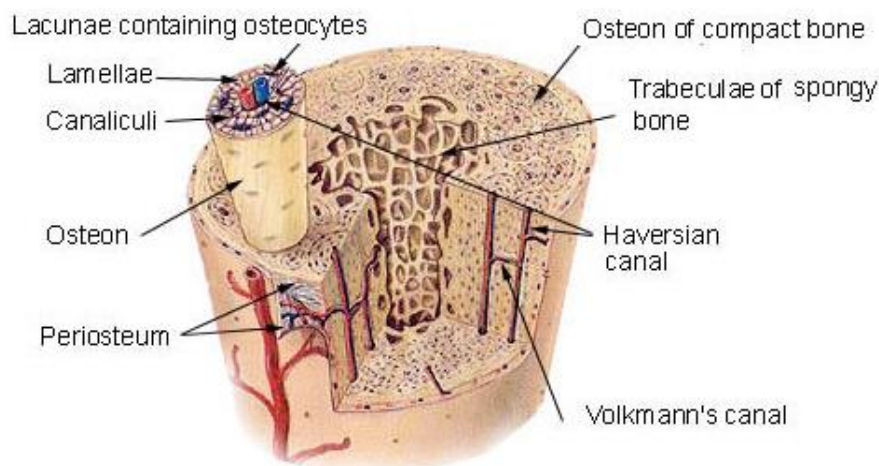


Figure I-11 : Vue en coupe d'une structure osseuse et de son système vasculaire [Nci]. Le sang transporte les cellules nécessaires à la reconstruction de l'os

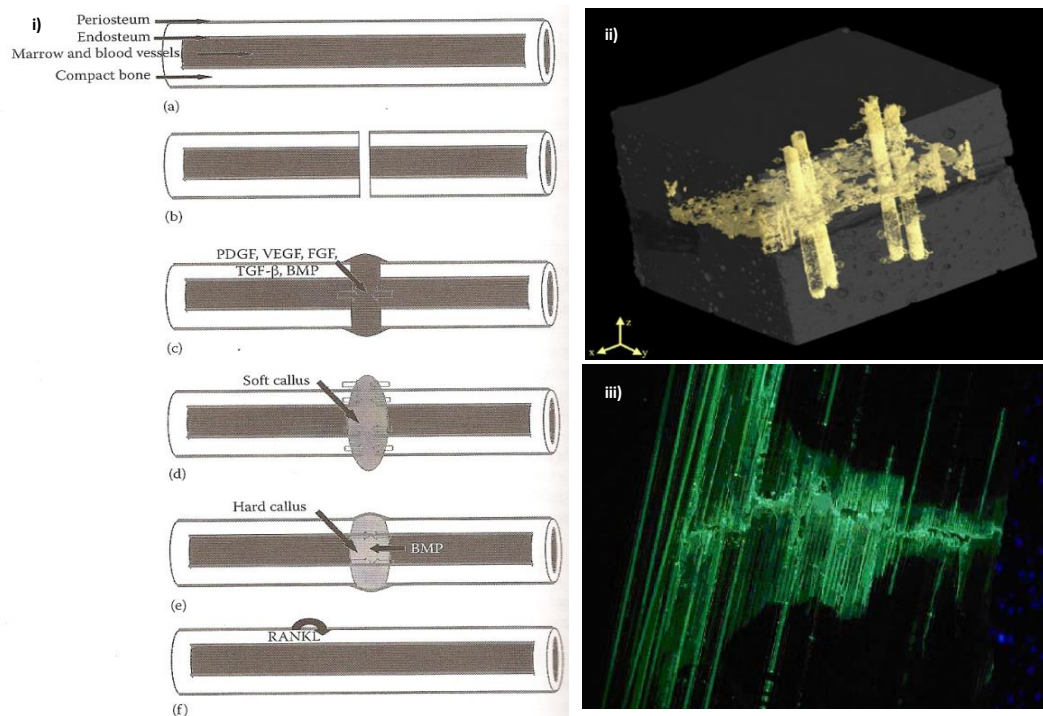


Figure I-12 : i) Schéma de réparation d'un os après fracturation (a) os non fracturé, (b) os après fissuration, (c) Ecoulement hémorragique et formation d'un hématome suite à la rupture des vaisseaux sanguins après fracture de l'os, (d-f) formation de nouvelles cellules osseuses qui viennent combler la zone de fracture jusqu'à réparation complète [Sin-12]. ii) Représentation 3D de la cicatrisation d'une pièce de béton contenant des fibres de renfort en verre [Tit-11]. Les fibres forment un système vasculaire au sein du matériau. Lors de l'apparition d'une fissure, elles libèrent un agent cicatrisant (résine époxy) qui s'écoule et comble la fissure. iii) Révélation UV de l'écoulement du fluide depuis les fibres vers la fissure [Pan-05]

II.2. AUTO-CICATRISATION NON-AUTONOME DE MATÉRIAUX VITREUX

L'auto-cicatrisation non-autonome de matériaux vitreux est donc basée sur leur capacité à se réparer de manière physique ou chimique, initiée par la modification d'un paramètre environnemental. Des études menées par Holden *et al.* [Hol-89] ou Lehman *et al.* [Leh-89] ont montré qu'ils peuvent se cicatriser par absorption d'eau en surface. Elle conduit à la formation d'un gel capable de combler les fissures au-dessous de T_g . Bien qu'efficace, ce procédé est pénalisé par des cinétiques lentes, d'où l'importance d'étudier d'autres paramètres. L'idée a motivé de nombreux travaux, en grande partie dans le but d'augmenter la durée de vie de systèmes électrochimiques [Les-07]. Parihar [Par-06] et Singh [Sin-07] se sont intéressés au concept de joints de scellement auto-cicatrisants pour piles à combustible (SOFC) et ont étudié le mécanisme de cicatrisation du verre au cours d'un traitement thermique. Le principe repose dans ce cas sur la diminution de la viscosité avec l'augmentation de la température au-dessus de T_g , permettant au verre de fluer et de se guérir. Les micrographies de la figure I-13 montrent l'évolution de la cicatrisation d'une fissure en fonction du temps de traitement thermique à 570°C [Sin-07]. La cicatrisation est décrite en trois étapes: dans un premier temps, les

auteurs observent un émoussement des fissures dont la morphologie évolue vers une forme cylindrique. Celles-ci se comblent ensuite par écoulement du verre visqueux sous l'effet de la température. Les fissures tendent alors vers une forme sphérique. Elles s'atténueront progressivement jusqu'à disparition totale marquant la fin du traitement thermique [Hrm-88], [Nic-65], [Nic-76], [Sin-07].

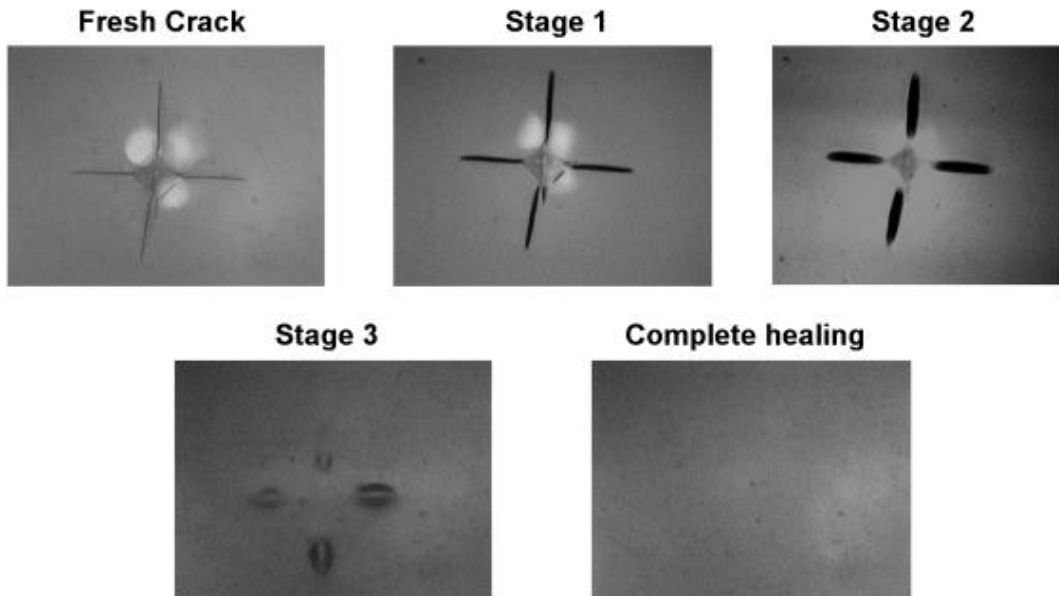


Figure I-13 : Micrographies optiques des différents stades de cicatrisation d'un verre en cours de traitement thermique à 570°C [Sin-07]

Un second mécanisme a été mis en avant pour des verres plus réfractaires. Cette fois, la cicatrisation est obtenue par le bas de la fissure, tandis qu'en surface est observé un élargissement des fissures (Figure I-14) [Wil-97], [Coi-10a].

Le temps nécessaire à la cicatrisation d'une fissure peut être calculé grâce au modèle mathématique prédictif développé par Singh et Parihar en 2009 [Sin-09]. Pour une composition de verre donnée, le coefficient de temps (t_c) est exprimé en fonction de la viscosité du verre ou des températures caractéristiques de transition vitreuse (T_g) et de ramollissement (T_s) selon la température de traitement thermique.

$$t_c = K \times \eta \quad (\text{Eq. I-3})$$

$$\ln t_c = \ln K + \frac{6,44}{\left[\left(\frac{1}{T_g}\right) - \left(\frac{1}{T_s}\right)\right]} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_g} \right] + 26,01 \quad (\text{Eq. I-4})$$

Où K est une constante dépendante de la composition du verre.

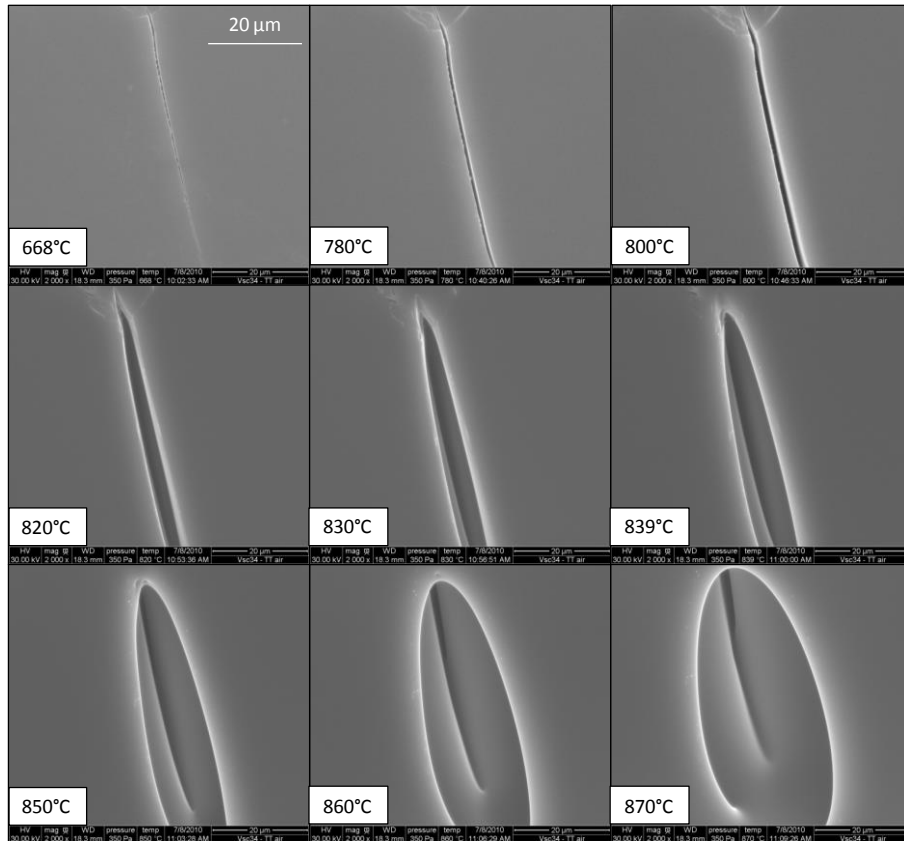


Figure I-14 : Micrographies de l'évolution de fissures radiales obtenues par indentations Vickers en fonction de la température de traitement thermique sous air. La température de ramollissement du verre est proche de 780°C [Coi-10a]

Le temps nécessaire à la cicatrisation d'une fissure de longueur L est ainsi défini par la relation suivante (Eq. I-5) :

$$\ln L = t_c \times t \quad (\text{Eq. I-5})$$

D'après les équations précédentes, on peut remarquer la forte dépendance de la vitesse de cicatrisation à la température de traitement thermique. Plus la température est élevée, plus la cicatrisation est obtenue rapidement. De plus, il a été montré que la morphologie des fissures évolue sous l'effet de la tension de surface par action indépendante ou simultanée de phénomènes de diffusion en surface, de diffusion volumique et/ou de flux visqueux [Nic-65]. Ainsi, le verre visqueux sera plus facilement mis en mouvement, et la matière pourra être entraînée vers la surface par montée capillaire sous l'effet des tensions de surface et de la viscosité du verre. La figure I-15 présente l'effet des tensions de surface sur une fissure [Gir-12].

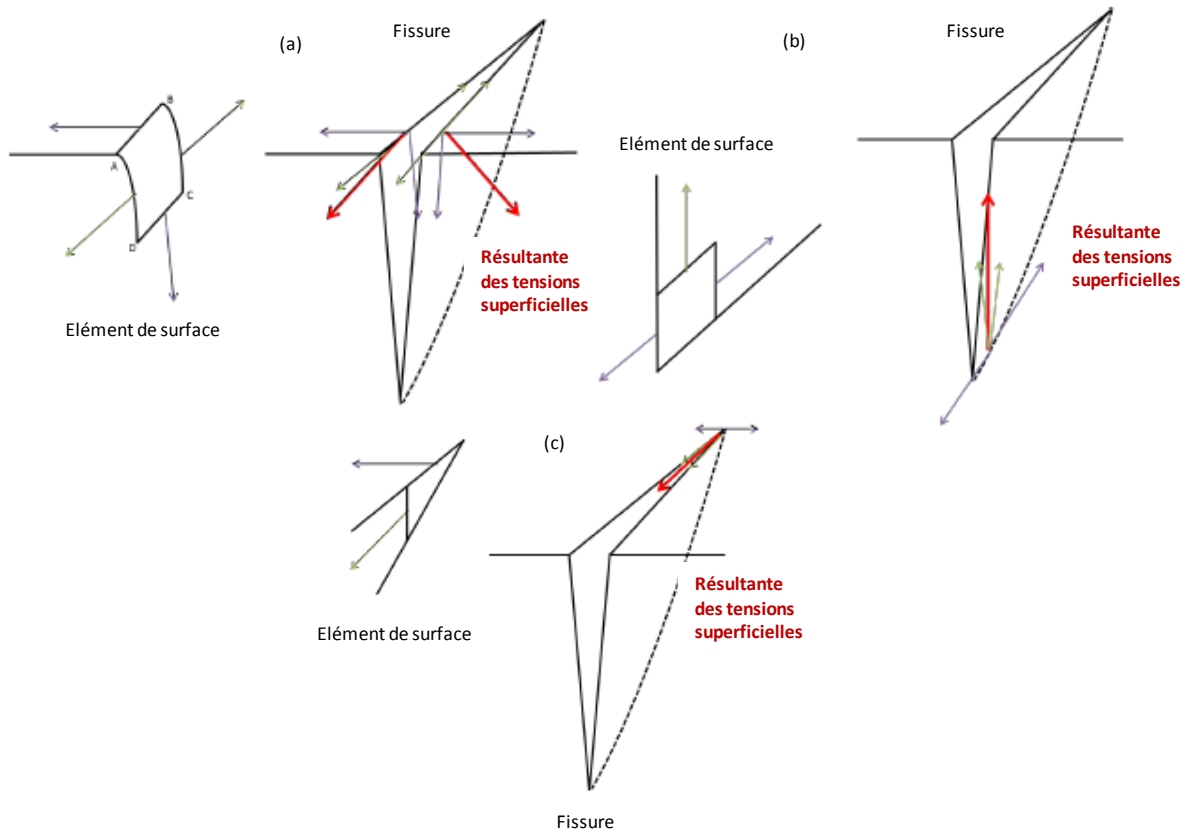


Figure I-15 : Schéma des tensions superficielles (a) en bordure de fissure, (b) en fond de fissure, (c) en pointe de fissure [Gir-12]

La température n'est pas le seul paramètre à considérer dans le cas d'un procédé de cicatrisation intrinsèque. Comme décrit précédemment, l'état d'hydratation du verre au voisinage des fissures ou la teneur en eau de l'atmosphère (notée RH par la suite) peut influencer la cinétique ou le mécanisme de cicatrisation.

Girard *et al.* [Gir-11] ont observé l'évolution de fissures traitées à température constante, en faisant varier la teneur en eau de l'atmosphère (Figure I-16).

Les résultats obtenus sur la cinétique de cicatrisation dans ces conditions sont reportés sur la figure I-17.

La cicatrisation est obtenue plus rapidement dans le cas d'un traitement sous atmosphère riche en eau (H_2O/air (90%RH)). Cette différence de cinétique de cicatrisation tient dans le fait que la viscosité du verre, au voisinage des fissures, est fortement dépendante du taux d'hydratation de surface. Celui-ci étant directement relié à la teneur en eau de l'atmosphère, la viscosité diminue fortement avec l'enrichissement en eau de l'atmosphère [Gau-07].

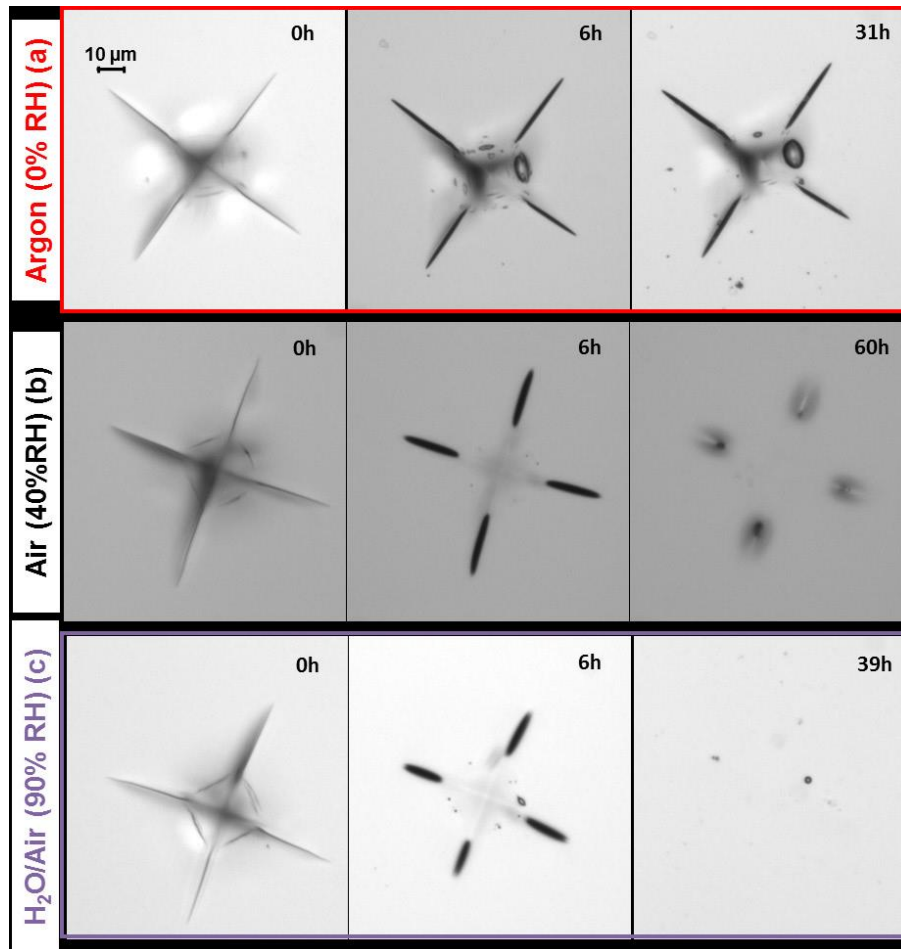


Figure I-16 : Micrographies optiques de l'évolution des fissures en fonction du temps de traitements sous différentes atmosphères: (a) argon (0%RH), (b) air ambiant (40%RH) et (c) H₂O/air (RH90%) [Gir-12]

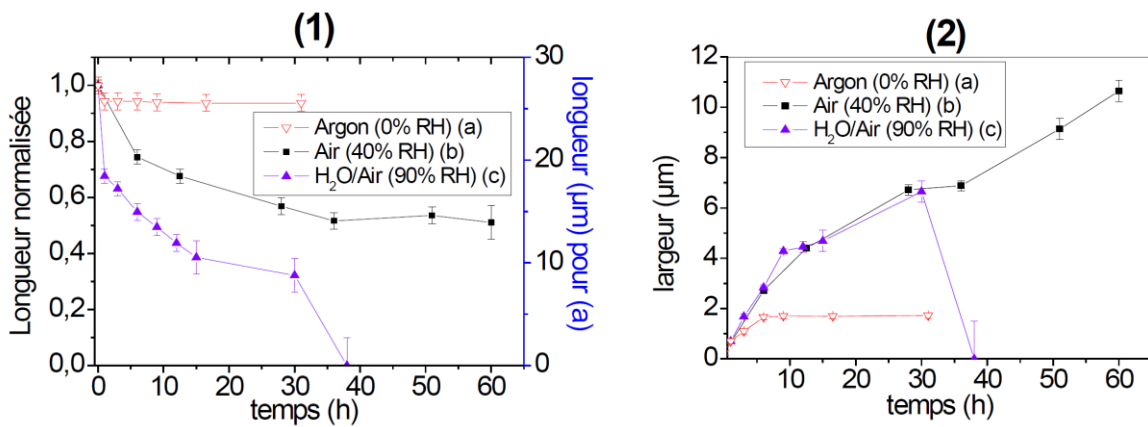


Figure I-17 : Evolution de la longueur (1) et de la largeur (2) des fissures en fonction du temps de traitement thermique sous différentes atmosphères: argon (0%RH), atmosphère ambiante (40%RH) et H₂O/air (90%RH) [Gir-12]

Ce procédé de cicatrisation par traitement thermique a également été proposé sur le même principe pour des vitrocéramiques [Den-99], [Liu-08]. Les auteurs obtiennent la cicatrisation par traitement

thermique autour de T_g via le ramollissement de la phase vitreuse. Les fissures se combleront sous l'effet des forces capillaires et/ou de la viscosité de la phase vitreuse.

Une autre application concerne le traitement des défauts de surface de verres métalliques. La plupart de ces verres possède un écart de température entre les températures de transition vitreuse et de cristallisation ($\Delta T = T_x - T_g$) suffisamment grande pour permettre des traitements thermiques de cicatrisation. Les défauts de surface peuvent alors être corrigés par élévation de température au-dessus de T_g [Mor-08]. La figure I-18 donne un exemple de l'évolution de ces défauts en fonction du temps de traitement thermique autour de T_g .

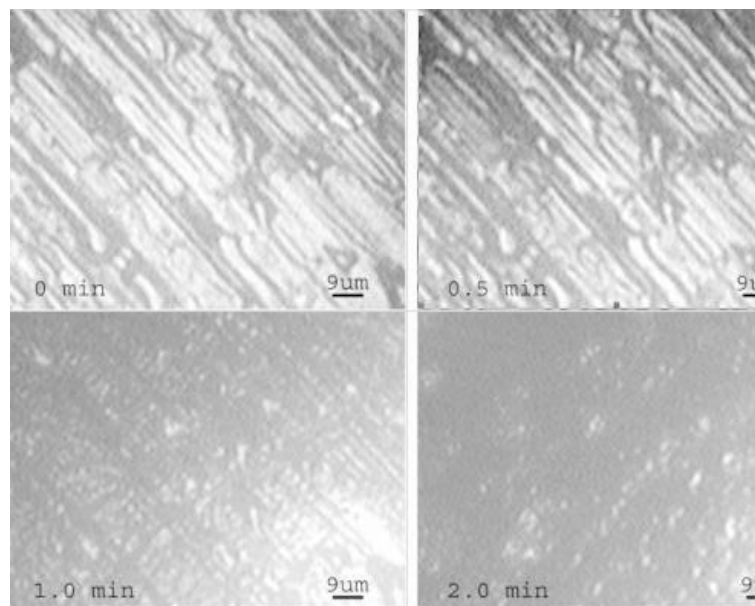


Figure I-18 : Micrographies optiques de la surface d'un verre métallique. Observation de l'évolution des défauts de surface par traitement thermique à 210°C [Mor-08]

Le procédé non-autonome de cicatrisation a montré son efficacité sur divers matériaux, que ce soit dans les verres ou plus communément dans les polymères. Toutefois, il présente l'inconvénient majeur de nécessiter un traitement particulier après détection des dommages (T, UV, H₂O, etc.). Outre le fait que ce ne soit pas un procédé autonome, certains traitements de réparation comme les traitements thermiques peuvent être dommageables pour d'autres parties de l'ouvrage. On peut prendre en exemple le cas des piles à combustibles dont les joints vitreux peuvent être réparés par élévation de la température au-dessus de T_g . Cependant, celle-ci peut risquer d'endommager les autres pièces qui composent la pile. Pour cette raison, une méthode qui permet de cicatriser des dommages sans intervention extérieure et notamment sans élévation de température apparaît intéressante.

II.3. AUTO-CICATRISATION AUTONOME DE CÉRAMIQUES ET DE MATÉRIAUX VITREUX

Le procédé autonome de cicatrisation des céramiques et verres présente l'avantage de ne pas nécessiter de changement des conditions environnementales. Il agit par activation d'un agent de cicatrisation (appelé particule active et noté PA par la suite) lors de l'apparition d'une fissure.

II.3.1. PROCÉDÉ ET CHOIX DES PARTICULES

La figure I-19 distingue le procédé non-autonome du procédé autonome en fonction de la température [Coi-10a]. La température de transition vitreuse permet de faire cette distinction. Au-delà de cette température, la viscosité du verre sera suffisamment faible pour permettre le fluage du matériau et ainsi réparer ses fissures. Pour des températures inférieures, sa viscosité sera trop élevée pour réparer les défauts. La cicatrisation sera alors obtenue par l'intermédiaire d'un agent de réparation incorporé dans la matrice vitreuse.

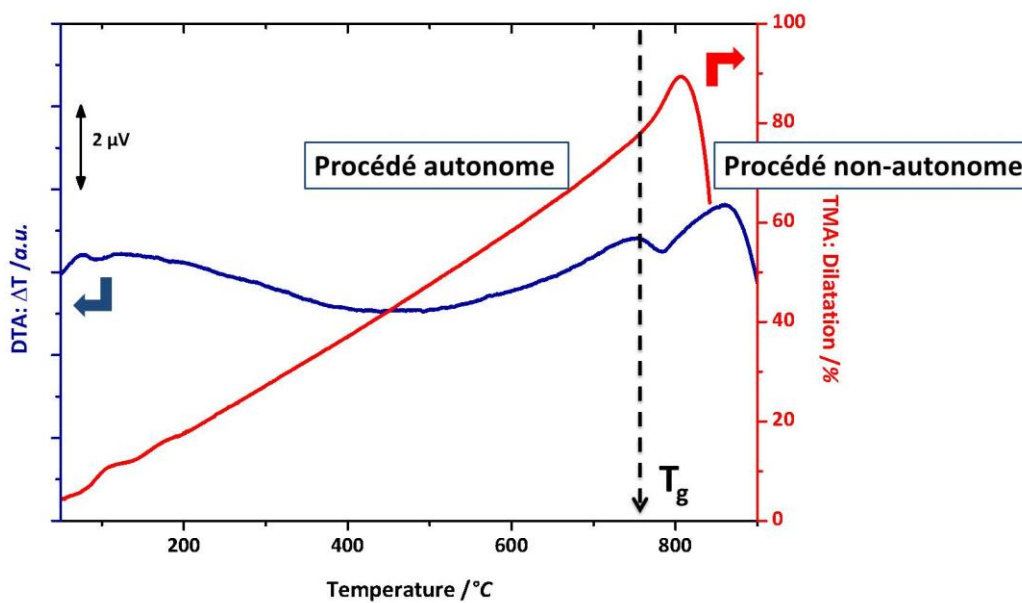


Figure I-19 : Analyses thermiques différentielle et mécanique (ATD/TMA) d'un verre représentant les domaines de température qui distinguent le procédé de cicatrisation autonome ($T < T_g$) du procédé non-autonome ($T > T_g$)

Le principe du procédé autonome est basé sur l'oxydation, à la température de fonctionnement du matériau, des particules actives contenues dans la matrice.

Le choix des particules actives est déterminant pour garantir l'efficacité du procédé. Elles doivent respecter les conditions suivantes :

- ne pas modifier les propriétés initiales du matériau (CET, etc.) ;
- rester inertes en conditions de fonctionnement du matériau tant qu'il n'y a pas de mise en contact avec l'atmosphère ;
- s'oxyder rapidement en présence d'air lors de l'apparition d'une fissure, ou avec une cinétique compatible avec la durée de vie du système ;
- former un ou plusieurs oxydes fluides à la température de fonctionnement ;
- former une phase qui permet d'obturer la fissure. Selon la composition des oxydes liquides et de la matrice, ceux-ci pourront réagir ensemble pour former une nouvelle phase dans la fissure.

Les particules susceptibles de répondre à ces critères sont de deux types :

- métalliques : elles forment un/des oxydes par oxydation directe (Eq. I-6)



- céramiques non oxydes : elles peuvent par leur oxydation générer un ou plusieurs oxydes susceptibles de contribuer à la cicatrisation.

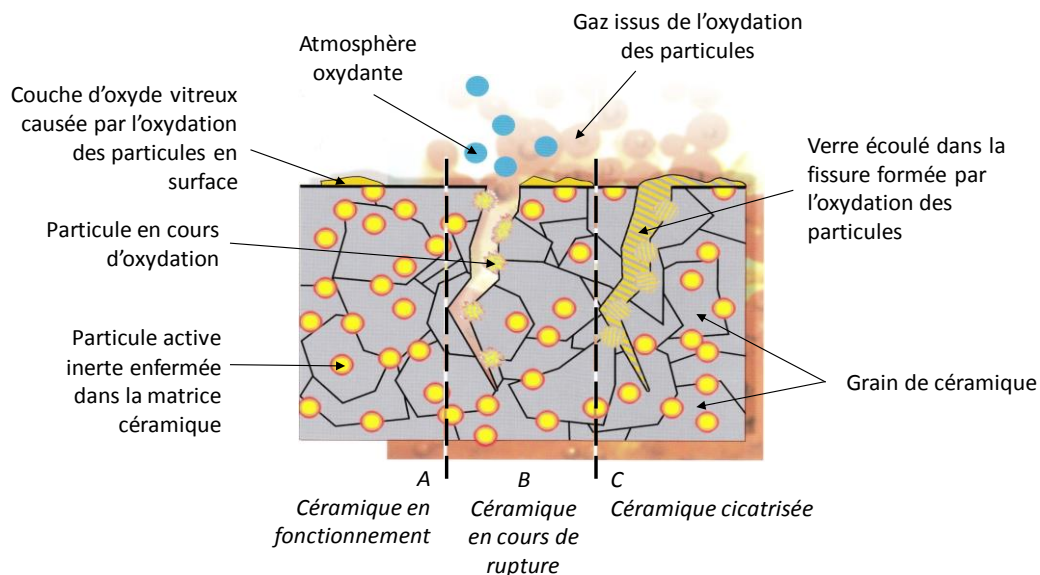


Figure I-20 : Mécanisme de cicatrisation autonome dans les céramiques [Gho-09a]

Le choix des particules dépend également de la température de fusion des oxydes formés puisque qu'ils doivent être suffisamment fluides à la température de fonctionnement du matériau pour pouvoir s'écouler dans les fissures. La figure I-20 donne une représentation schématique des différentes étapes du processus de cicatrisation d'une céramique [Gho-09a].

Les différentes étapes du procédé sont les suivantes :

- i) Un agent de cicatrisation (ou particules actives) est introduit à l'intérieur de la matrice lors de son élaboration ;
- ii) Lorsqu'une fissure se crée en cours de fonctionnement du matériau, certaines des particules actives sont mises en contact avec l'oxygène de l'atmosphère environnante ;
- iii) L'oxydation des particules conduit à la formation d'oxydes suffisamment fluides pour s'écouler à l'intérieur de la fissure et la combler.

II.3.2. AUTO-CICATRISATION AUTONOME DES CÉRAMIQUES ET COMPOSITES THERMO-STRUCTURAUX

Une première approche autonome de cicatrisation a été rapportée en 1970 par Lange [Lan-70] dans les composites thermo-structuraux développés en particulier pour des applications aéronautiques et spatiales. Le principe est basé sur l'oxydation sous air de particules de carbure ou nitrure de silicium (SiC [Lan-70], Si_3N_4 [Eas-82]) qui conduit à la formation de silice vitreuse. Depuis une trentaine d'années, les recherches dans ce domaine portent sur le développement de céramiques non-oxydes ou composites à matrice céramique (CMC). Toutefois, ils peuvent être sensibles à la fissuration lors de cycles thermiques. Certains auteurs tels que Thompson *et al.* [Tho-95], Niihara *et al.* [Nii-98], et plus récemment Chu *et al.* [Chu-05] ont étudié la cicatrisation de ces matériaux, à partir de carbure de silicium pour leur permettre de retrouver leur intégrité et assurer le rôle de barrière à l'oxydation. La cicatrisation des fissures est dirigée par l'oxydation des particules de SiC incorporées à la matrice céramique dont le taux est $>15\%$ vol [Chu-95], [And-98], [And-04].

Une seconde approche a été proposée en 2001 par Viricelle *et al.* [Vir-01] pour renforcer la protection par processus d'auto-cicatrisation de céramiques (MAC). Les auteurs ont réalisé un empilement de différentes couches de céramiques par infiltration chimique en phase vapeur. La matrice est constituée de trois phases différentes : une phase contenant du silicium, du bore et du carbone, notée SiBC (matrice 1), une seconde phase contenant un carbure de bore, notée B_4C (matrice 2), et une troisième phase contenant un carbure de silicium, notée SiC (matrice 3). La figure I-21 présente l'architecture du composite. Cet empilement leur permet d'obtenir une cicatrisation et une protection contre l'oxydation efficaces sur une large gamme de températures (650-1200°C). A

basse température (jusqu'à 900°C), la cicatrisation est principalement obtenue par la formation de B_2O_3 issue de l'oxydation de B_4C . A plus haute température, l'oxydation de SiC et SiBC permet la formation de silicates et/ou borosilicates qui assurent la protection du composite. Ainsi les auteurs obtiennent une cicatrisation sur toute la gamme de température.

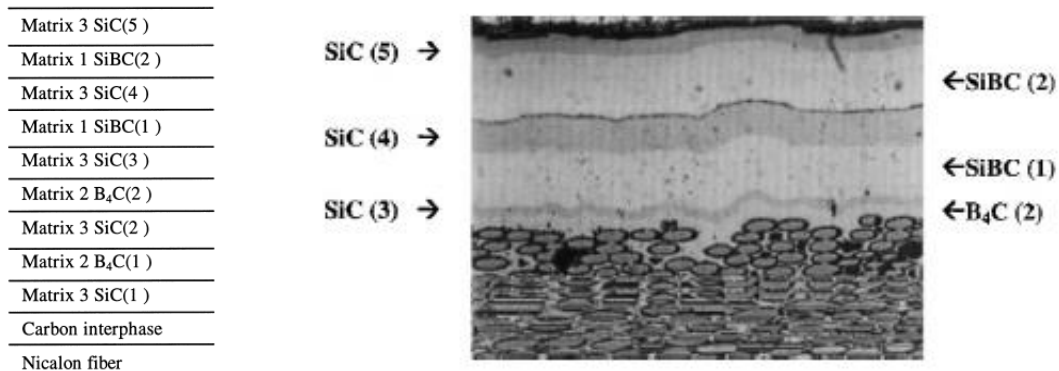


Figure I-21 : Représentation schématique (gauche) et micrographies optiques (droite) de l'empilement multicouches développé par Viricelle *et al.* [Vir-01] pour la cicatrisation de céramiques de structure

Ghosh *et al.* [Gho-09b] ont déterminé que l'efficacité du procédé de cicatrisation dans les céramiques dépendait des conditions d'atmosphère environnante, de température, et de contraintes appliquées sur le matériau :

- 1- La présence d'oxygène dans l'atmosphère est requise puisqu'elle est à la base du processus d'auto-cicatrisation ;
- 2- La tenue mécanique du matériau est reliée à la température de cicatrisation par une loi d'Arrhénius ;
- 3- Les contraintes appliquées sur le matériau peuvent influencer sur la propagation de fissure (contraintes statiques ou fluctuations, intensité). Il faut donc tenir compte de ce paramètre pour déterminer les conditions de cicatrisation.

II.3.3. AUTO-CICATRISATION AUTONOME DE MATÉRIAUX VITREUX

Le procédé de cicatrisation autonome des matériaux vitreux est encore peu connu. Les études rapportées à ce sujet sont issues des travaux de thèse de D. Coillot [Coi-10a] qui a développé des joints de scellements vitreux auto-cicatrisants pour piles à combustible (SOFC). Des particules métalliques de borure de vanadium (VB) sont dispersées dans la matrice vitreuse (verres ou vitrocéramiques). Le choix des particules de VB est justifié par leur réactivité avec l'atmosphère au cœur de la pile et par les caractéristiques thermiques de la matrice. Ainsi, lors de l'apparition d'une fissure en surface du matériau, les particules de VB s'oxydent au contact de l'oxygène contenu dans

l'atmosphère et conduit à la formation des oxydes V_2O_5 et B_2O_3 . A ces températures, la viscosité de ces oxydes est suffisamment faible pour qu'ils puissent s'écouler dans la fissure et la combler. Il obtient ainsi une cicatrisation rapide de ces verres à la température de fonctionnement de la pile. Les micrographies de la figure I-22 montrent l'oxydation d'une particule de borure de vanadium (VB) et son écoulement dans la fissure jusqu'à cicatrisation complète.

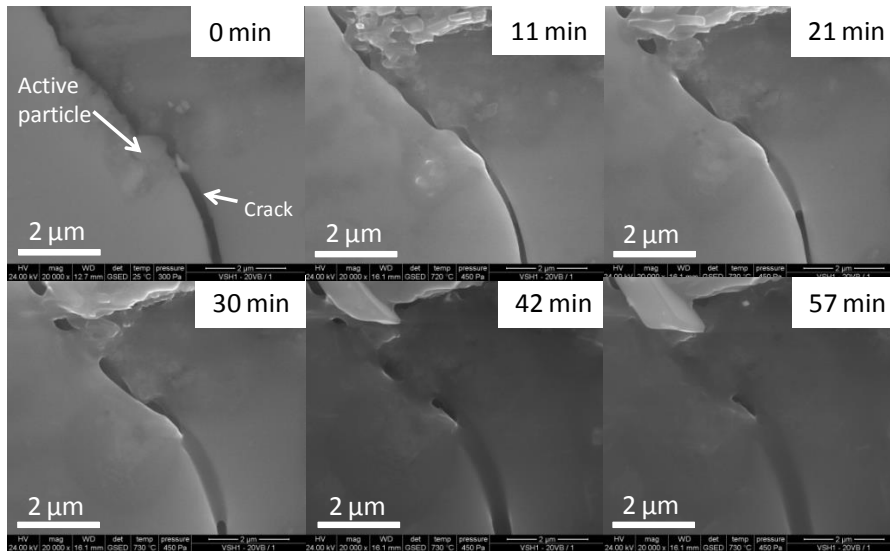


Figure I-22 : Micrographies de la cicatrisation d'un verre par une particule de borure de vanadium par traitement thermique d'oxydation à 700°C [Coi-11]

La variété de compositions et les propriétés thermiques des matériaux vitreux en font un matériau d'intérêt pour des applications hautes températures ;

Il a été montré que la capacité d'auto-cicatrisation permet d'accroître la durée de vie des matériaux et est applicable aux matériaux vitreux ;

L'auto-cicatrisation est dépendante de la température (Figure I-19) :

- Un traitement thermique au-dessus de T_g induit le ramollissement du verre et permet la réparation de défauts de surface. C'est l'auto-cicatrisation non-autonome ;
- En-dessous de T_g , l'auto-cicatrisation est obtenue par oxydation d'un agent de cicatrisation incorporé dans la matrice, qui conduit à la formation d'oxydes fluides capables de s'écouler dans les fissures. C'est l'auto-cicatrisation autonome. Elle permet d'éviter une chauffe excessive du matériau qui peut être dommageable ;

Deux types de procédés d'auto-cicatrisation autonome haute température ont été proposés dans le cas des céramiques : une dispersion de l'agent cicatrisation au sein de la matrice [Chu-95], [And-98], [And-04] ; un empilement de couches [Vir-01] ;

Dans le cas des verres, les travaux dans ce domaine sont très limités et concernent une dispersion de l'agent de cicatrisation dans la matrice [Coi-10a].

III. DÉPÔTS EN COUCHES MINCES

Ce paragraphe est consacré aux dépôts de matériaux en couches minces. Il présente dans un premier temps les différentes techniques de dépôts en phase vapeur et leur principe. Les caractéristiques des couches obtenues par ces techniques étant fonction de la nature du matériau à déposer, nous aborderons les cas particuliers des verres et des composés métalliques.

III.1. TECHNIQUES DE DÉPÔTS EN COUCHES MINCES - GÉNÉRALITES

Les dépôts en couches minces (généralement micrométriques ou submicroniques) sont utilisés pour de nombreuses applications dont certaines sont déjà bien établies comme la microélectronique, l'optique, la mécanique, la chimie, et d'autres en pleine expansion (biologie, micro- et nano-technologies). Le but est de créer des propriétés particulières à la surface d'un matériau, tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat. On citera par exemple la métallisation de surface pour apporter des propriétés de conductivité électrique ou encore des traitements antireflet en optique.

Deux grandes familles regroupent l'essentiel des techniques de dépôt en phase vapeur :

- Le dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition CVD*) : la vapeur produite résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule ;
- Le dépôt physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition PVD*) : la vapeur provient d'un phénomène purement physique (interaction laser-matière, évaporation thermique, etc.).

La classification des différentes techniques est présentée sur la figure I-23.

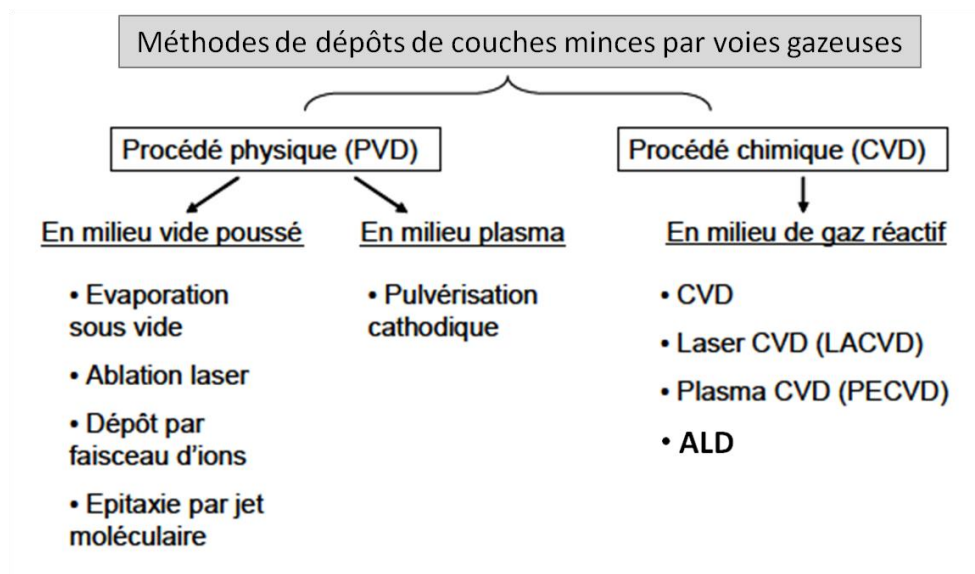


Figure I-23 : Procédés de dépôts de couches minces [Ric-94]

Outre leurs différences dans le mode d'obtention de la phase vapeur, les CVD et PVD se distinguent par les températures impliquées dans le procédé. Le schéma de la figure I-24 représente, ces deux techniques en fonction de la température du substrat nécessaire à l'obtention d'un dépôt et des épaisseurs de couches obtenues. Il donne une tendance générale tous matériaux confondus mais ne présente pas une limitation stricte de chaque technique. A l'inverse des techniques PVD, les techniques CVD nécessitent un apport énergétique (température).

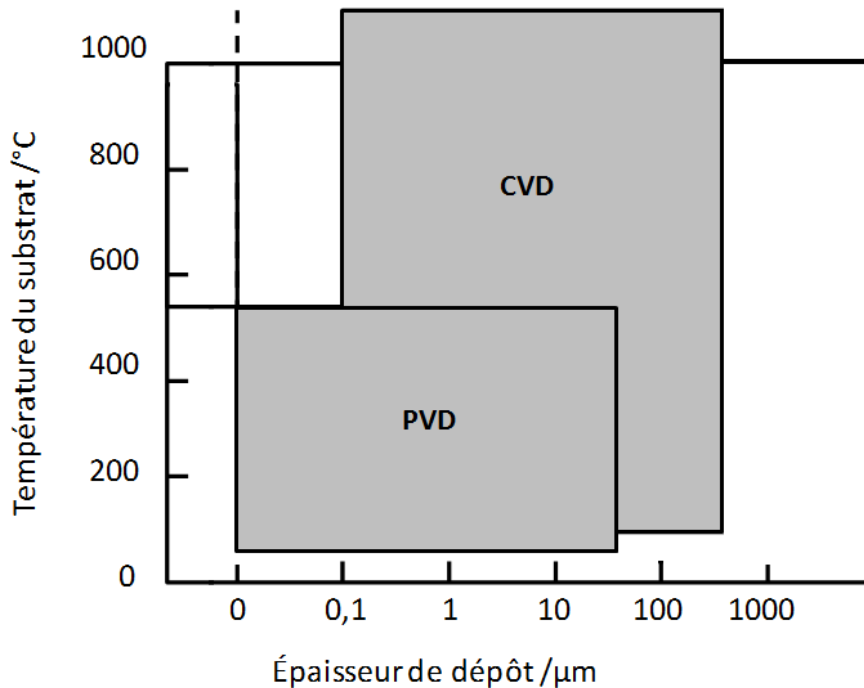


Figure I-24 : Représentation schématique des différentes classes de procédés de dépôt en fonction de la température du substrat et de l'épaisseur de dépôt obtenue [Nou-04]

III.1.1. DÉPÔTS EN PHASE VAPEUR PAR VOIE CHIMIQUE

Les procédés de dépôts chimiques en phase vapeur sont largement utilisés pour des applications isolantes, diélectriques ou semi-conductrices. Ils consistent à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit d'un gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit de la surface elle-même. Le revêtement est obtenu par décomposition thermique (pyrolyse), ou par réaction chimique de la phase gazeuse à la surface d'un substrat chauffé. La réaction chimique est initiée par l'augmentation de température au niveau du substrat. Celle-ci fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée (800 à 1000°C), la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface. Ceci assure généralement une bonne adhérence du revêtement.

Dans le cas de la CVD, le substrat peut être chauffé soit directement par passage d'un courant électrique pour les réacteurs à parois froides, soit par chauffage radiatif (résistance ou induction)

dans les réacteurs à parois chaudes. Le facteur limitant de cette technique est alors la température que peut supporter le substrat.

Pour pallier ce problème, plusieurs méthodes ont été développées :

- PECVD (*Plasma Enhanced CVD*) ou CVD assistée par plasma, qui utilise une décharge plasma au lieu de la température pour initier les réactions chimiques ;
- LECVD (*Laser Enhanced CVD*) ou CVD assistée par laser, qui utilise un faisceau de photons monochromatique pour amorcer des réactions de décomposition ;
- MOCVD (*Metal Organic CVD*), qui utilise des précurseurs organométalliques caractérisés par des températures de décomposition basses ;
- PHOTO-CVD ou CVD photo-induite, qui repose sur la décomposition, sous l'effet d'une lumière UV, des précurseurs à déposer.

Le choix de la méthode d'apport d'énergie dépend de nombreux paramètres, *e.g.* le type de matériaux à déposer, la composition, le type de réactions mises en jeu, etc.

Les techniques CVD présentent l'avantage d'un dépôt uniforme de nombreux types de composés, *e.g.* métaux [Par-12], oxydes [Cao-95], carbures, nitrures [Shi-00], siliciures, borures [Wil-05], etc., sur des substrats de grandes tailles et/ou de formes complexes. Les vitesses de dépôt sont généralement élevées (jusqu'à 1 μ m/min). Toutefois, les films obtenus sont peu denses et le passage par des réactions chimiques peut être source de contaminations par des sous-produits de réaction ou impliquer des composés toxiques. De plus, le transfert des espèces est parfois non stœchiométrique. Une variante de la CVD est le dépôt en couches atomiques (*Atomic Layer Deposition* ALD). Dans ce cas particulier, les réactifs réagissent les uns après les autres à la surface d'un substrat traité thermiquement. Contrairement à la CVD, cette méthode est basée sur un phénomène d'auto-saturation de la surface (Figure I-25). Le contrôle de l'épaisseur est assuré par la répartition homogène des espèces réactives, et dépend uniquement du nombre de cycles de dépôt. Toutefois, le passage par des réactions chimiques entraîne les mêmes problèmes que dans le cas de la CVD classique.

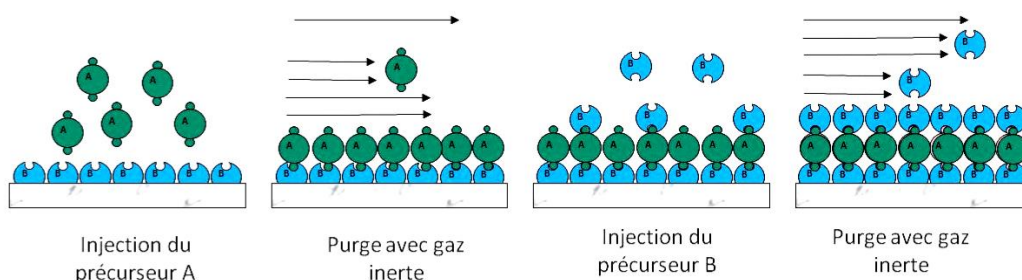


Figure I-25 : Schéma de principe de dépôt par ALD [Abo-09]

III.1.2. DÉPÔTS EN PHASE VAPEUR PAR VOIE PHYSIQUE

Les techniques de dépôt par voie physique reposent sur la vaporisation d'un solide ou d'un liquide sous forme d'atomes, d'ions, ou de molécules. Cette matière est transportée en phase vapeur jusqu'au substrat, sur lequel elle se condense. Les dépôts sont réalisés sous vide ou faible pression (plasma) ce qui permet d'éviter les phénomènes de contamination susceptibles d'intervenir dans le cas des procédés chimiques de dépôts.

Les techniques PVD permettent généralement l'obtention de films plus minces que ceux produits par CVD (1-100nm) (sauf dans le cas de l'ALD) et d'une large variété de matériaux à des températures relativement basses (<500°C), comme par exemple :

- des films métalliques et leurs alliages [Al, Cu, Ti, etc.] [Arp-11], [Yeg-11]
- des films de métaux réfractaires (Mo, Ta, W, etc.) [Bug-11]
- des films d'oxydes (ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , etc.) [Bal-12], [Spr-96]
- des films de nitrures, siliciures, carbures, borures et fluorures [Pra-03], [Vaz-99]

Les principales techniques PVD peuvent être regroupées en deux catégories : les procédés d'évaporation thermique et les procédés de pulvérisation.

III.1.2.1. DÉPÔTS PAR EVAPORATION THERMIQUE

✓ L'évaporation thermique, également appelée évaporation sous vide, est une technique au cours de laquelle le matériau est chauffé jusqu'à sa température d'évaporation ou de sublimation, soit par :

- chauffage résistif (effet Joule : rayonnement thermique d'un filament à haute température) : évaporation thermique classique
- bombardement électronique (*Electron Beam Physical Vapor Deposition* EBPVD)
- faisceau laser: ablation laser (*Pulsed Laser Deposition* PLD)

La matière est alors vaporisée et les particules se déplacent vers le substrat où elles se déposent par recondensation. La figure I-26 présente le principe de la méthode classique d'évaporation thermique.

Elle permet de déposer de nombreux types de matériaux: métaux, alliages métalliques, composés intermétalliques, composites (Cr+SiO, Co+SiO, etc.), ou composés inorganiques (oxydes, sulfures, halogénures) [Zie-98].

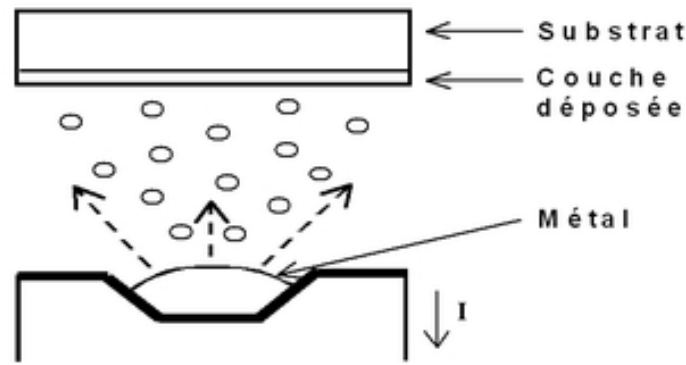


Figure I-26 : Schéma de principe de dépôt par évaporation thermique par effet Joule [Iem]

✓ Le dépôt par faisceau d'ions est une technique dans laquelle des ions, générés par une source d'ions, frappent une cible et les particules éjectées se déposent sur un substrat. Comme l'ablation laser, cette technique permet de travailler avec des cibles de petites tailles ce qui est intéressant pour déposer des matériaux coûteux. Elle permet également le dépôt de matériaux magnétiques (contrairement à la pulvérisation cathodique magnétron). Toutefois, les vitesses de dépôt sont faibles : de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres par minute.

✓ L'épitaxie par jet moléculaire est un procédé d'évaporation particulier qui permet de déposer des métaux ou des composés réfractaires avec une extrême régularité d'épaisseur de couche et de composition. Elle consiste à faire interagir dans une enceinte à très basse pression résiduelle (inférieure à 10^{-7} Pa) des flux atomiques ou moléculaires. Les dépôts obtenus par cette méthode présentent une structure orientée, généralement de l'orientation cristalline du substrat.

✓ L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition PLD) [Kre-03] est un procédé apparenté à l'évaporation sous vide, où l'énergie est apportée par un faisceau laser de puissance élevée. Utilisée pour diverses applications, elle permet par exemple la réalisation de films minces organiques comme guides d'ondes, ou de revêtements semiconducteurs. Un des principaux avantages de cette technique est sa grande versatilité. Elle permet de déposer des espèces sur une large gamme d'énergie (0,1 eV à 1000 eV) en jouant sur différents paramètres tels que la longueur d'onde du laser, la fréquence, la pression, l'atmosphère, la température du substrat ou encore la distance cible-substrat [Met-89], [Nor-90]. Cette flexibilité permet d'ajuster les conditions de dépôts en fonction du matériau à déposer et des propriétés de couche recherchées. On peut ainsi obtenir des films d'oxydes, nitrures, carbures, ou encore des polymères et moduler l'état de cristallinité du dépôt. La source laser étant externe à la chambre de dépôt, elle permet de travailler sur de grandes gammes de pression (10^{-10} à 10^{-1} mbar). La nature congruente de l'évaporation, l'absence de contamination de

la couche, et la possibilité de déposer des matériaux multi-composants avec un bon transfert stœchiométrique en font une technique de plus en plus utilisée pour le dépôt de matériaux complexes [Mor-95]. De plus, elle utilise des cibles de petites dimensions du fait que l'ablation se produit sur une surface de quelques millimètres carrés. Toutefois, cette technique présente le désavantage de générer des particules de matière fondue en surface du dépôt. Au cours de l'interaction entre le laser et la cible, une partie de la surface n'acquiert pas suffisamment d'énergie pour casser les liaisons chimiques du matériau. L'énergie emmagasinée à la surface se traduit alors par une liquéfaction du matériau et la formation de cône à la surface de la cible [Ped-99]. Ces cônes favorisent l'éjection d'agrégats de matière fondue de taille micrométrique (phénomène de gouttes) [Kel-85]. Ce phénomène peut être réduit en diminuant la fluence laser (densité d'énergie) mais cette réduction est obtenue au détriment du taux de déposition.

III.1.2.2. DÉPOTS PAR PULVÉRISATION CATHODIQUE

La pulvérisation cathodique est certainement la technique de dépôt physique en phase vapeur la plus utilisée car elle permet de déposer tous types de matériaux avec une grande vitesse. Elle consiste à bombarder une cible avec des ions de manière à obtenir des espèces gazeuses qui se recondensent sur un substrat. Le bombardement se fait à la surface du matériau cible *via* des ions positifs générés dans un plasma de gaz à basse pression (généralement de l'argon). Les ions sont attirés à la cathode sur laquelle est placée la cible. Les atomes de la cible sont alors pulvérisés en direction du substrat grâce au transfert d'énergie cinétique des ions Ar^+ lors du bombardement. Le schéma de principe est présenté par la figure I-27.

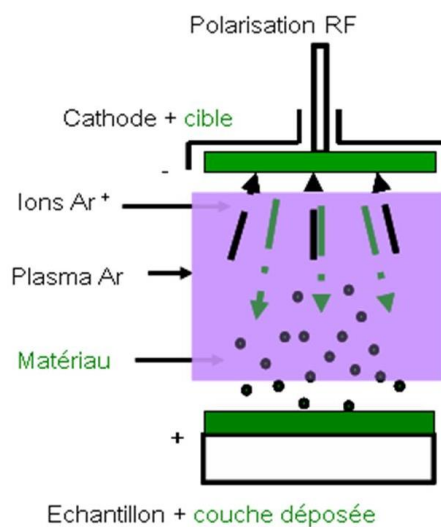


Figure I-27 : Schéma de principe du procédé de dépôt par pulvérisation cathodique [Iem]

Deux types de pulvérisation cathodique peuvent être utilisés selon la nature du dépôt à obtenir : les pulvérisations en atmosphère neutre ou réactive. L'introduction de gaz réactifs tels que O_2 , N_2 ou CH_4 dans l'enceinte de pulvérisation permet, respectivement, la croissance d'oxydes, de nitrures ou de carbures [Hot-98], [Li-01].

Différentes sources de pulvérisation peuvent être utilisées selon le matériau à déposer. Celles-ci sont généralement des magnétrons qui utilisent des champs forts électriques et magnétiques pour emprisonner des électrons près de la surface du magnétron (cible). Les électrons suivent des trajectoires hélicoïdales autour des lignes de champ magnétique subissant un grand nombre de collisions ionisantes avec les éléments neutres gazeux près de la surface de cible. La grande quantité d'ions créée par suite de ces collisions conduit à une vitesse de dépôt élevée.

Pour faciliter l'alimentation du plasma en électrons additionnels, on peut ajouter un filament chaud jouant le rôle d'une anode : c'est la pulvérisation cathodique triode. En appliquant une polarisation négative au fil par rapport au plasma, on éjecte les électrons émis thermiquement par celui-ci. Cette technique permet d'obtenir des vitesses de dépôt élevées avec des revêtements minces à épais.

Une autre source de pulvérisation est la cathode creuse. Par rapport à la pulvérisation magnétron, la cible est creuse et placée perpendiculairement au substrat. Sa forme peut être soit un tube, soit deux plaques parallèles rectangulaires placées en vis-à-vis. Dans une gamme de pression appropriée qui dépend de la largeur de la cavité de la cathode creuse, le courant de décharge peut atteindre des valeurs trois fois plus élevées liées principalement au confinement du plasma généré. La largeur de la cavité et la pression habituellement utilisées sont respectivement quelques centimètres et de 0,1 à 1,0 mbar. Du fait d'effet de cathode creuse et du niveau de la pression de travail, une forte densité de puissance peut être obtenue, engendrant un plasma dense donc une importante érosion de la cible et une vitesse de dépôt élevé.

Bien que les films obtenus par ces méthodes de pulvérisations soient généralement adhérents, et de bonne qualité, ils peuvent présenter des défauts de stœchiométrie selon que les espèces à déposer possèdent des coefficients de transfert très différents.

III.2. DÉPÔTS EN COUCHES MINCES DE MATÉRIAUX VITREUX

III.2.1. DÉPÔTS DE VERRE PAR CVD

La plupart des travaux sur le dépôt de matériaux vitreux en couches minces concerne la technique CVD. On trouve par exemple des dépôts de verres de chalcogénures pour l'optique [Hua-04], ou de silicates comme couches de protection de semi-conducteurs [Ker-69], [Kuo-03], [Tei-06].

Par cette technique, différentes compositions peuvent être obtenues : on formera des borosilicates à partir de précurseurs borane et silane ; des phosphosilicates à partir de phosphine ; des aluminoborosilicates ou borosilicates de zinc en utilisant des précurseurs alkyles d'aluminium ou de zinc, respectivement. Toutefois, la réalisation de tels dépôts est techniquement difficile car elle nécessite un contrôle rigoureux des gaz dans l'enceinte de travail et l'utilisation de précurseurs souvent toxiques, comme par exemple le tétraéthoxysilane (TEOS) utilisé comme source de silicium [Kuo-03], [Tei-06]. Moins toxique que certains précurseurs, le TEOS présente l'inconvénient de nécessiter des températures de dépôt élevées (600-900°C) et, de ce fait, ne convient pas aux dépôts sur substrat métallique qui peuvent réagir à haute température avec les gaz réactifs.

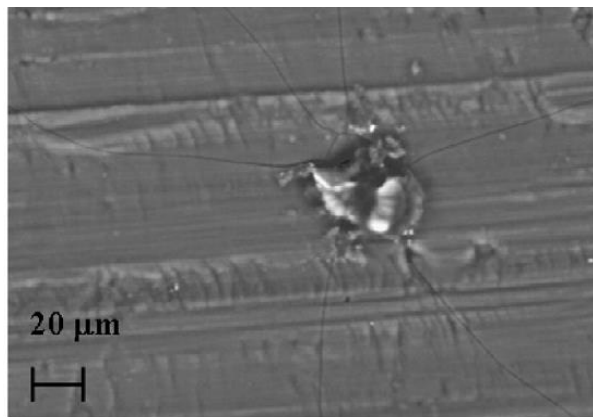


Figure I-28 : Micrographie d'une poussière de contamination à la surface d'un dépôt de verre déposé par PECVD à pression atmosphérique [Lad-07]

La technique CVD assistée par plasma (PECVD) est également utilisée pour le dépôt de verre de silice [Lad-07]. Le plasma permet d'initier les réactions chimiques, ce qui représente un avantage si le substrat ne supporte pas les hautes températures. Ces auteurs [Lad-07] montrent la très bonne adhérence de la couche sur un substrat en aluminium. Cependant ils observent des problèmes de contamination et d'inhomogénéité de composition du film déposé, sources de fissuration. Des zones se retrouvent enrichies en carbone issu de la mauvaise décomposition des précurseurs. La micrographie de la figure I-28 montre l'apparition de fissures en surface d'une zone de contamination du dépôt.

La pression partielle des espèces à déposer est un paramètre à considérer dans le procédé de réalisation de couches minces. Nowling *et al.* [Now-05] présentent le dépôt de verre de silice à partir de différents précurseurs. La figure I-29 montre la dépendance du taux de déposition en fonction de la pression partielle des différents précurseurs utilisés. Dans le cas de l'hexaméthylsilazane (HMDSN), du tétraméthylcyclotérasiloxane (TMCTS) et du TEOS, le taux de déposition croît de façon linéaire, de 0,015 à 0,2 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, avec l'augmentation de la pression partielle du gaz précurseur. Dans le cas de l'hexaméthylsiloxane (HMDSO), il augmente avec l'augmentation de la pression partielle puis tend à se stabiliser. Le tétraméthylsiloxane (TMDSO), quant à lui connaît une augmentation rapide de sa vitesse de dépôt, de 0,2 à 1 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, jusqu'à atteindre une valeur limite de pression partielle au-delà de laquelle la vitesse de dépôt diminue.

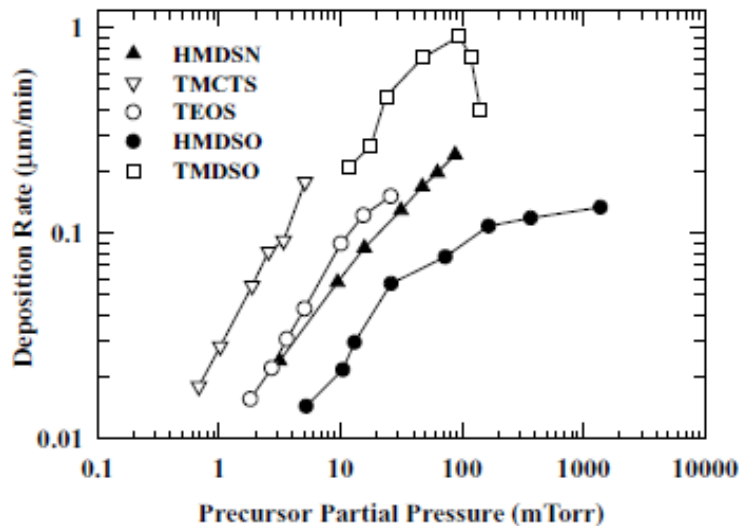


Figure I-29 : Evolution de la vitesse de déposition en fonction de la pression partielle de différents précurseurs [Now-05]

Les techniques de dépôts CVD sont largement utilisées dans l'industrie, notamment pour la réalisation de couches minces de verre, et en particulier pour le revêtement de semi-conducteurs (cellules photovoltaïques par exemple). Elles permettent l'obtention de couches adhérentes et relativement épaisses sur des substrats de taille et de forme variables, à des vitesses de dépôt importantes. Le principal défaut de ces techniques est la contamination des films par les espèces issues de la décomposition des précurseurs. L'ajustement des paramètres de dépôt est alors fonction de la tolérance accordée aux écarts de composition des films.

III.2.2. DÉPÔTS DE VERRES PAR PVD

III.2.2.1. DÉPÔTS DE VERRES PAR ÉVAPORATION THERMIQUE

De nombreux travaux ont porté sur l'utilisation de cette technique pour réaliser des dépôts de verres de chalcogénures pour des applications en optique intégrée [Alm-07], [Fra-01], [Pam-99], [Riv-03], [Tur-04]. Toutefois, un écart à la composition est souvent observé. Chen *et al.* [Che-13] montre par exemple que la technique permet d'obtenir des couches lisses et sans défaut. Le maintien de la stœchiométrie semble être le principal point faible de l'évaporation thermique [Bal-03]. Il est en effet difficile de déposer certains matériaux très réfractaires ou multi-composants car une évaporation incongruente peut intervenir lorsque que les éléments du système ont des tensions de vapeur très différentes. La maîtrise de la composition chimique est alors difficile et il en résulte une inhomogénéité des films, dont la stœchiométrie peut être très différente de celle du matériau source [Cer-98] [Tic-00].

Dans le cas particulier de l'ablation laser (*Pulsed Laser Deposition* PLD), bien que la nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz, température du substrat), cette technique est de plus en plus utilisée pour le dépôt de verres, notamment de composition complexe, tels que chalcogénures [Car-02], [Rod-02], verres métalliques [Nin-11], ou verres bioactifs [Ale-01], [Ale-99]. Elle permet l'obtention de films denses et adhérents à température ambiante [Eas-07], et permet également le dépôt de matériaux complexes tout en conservant la stœchiométrie [Lis-04a].

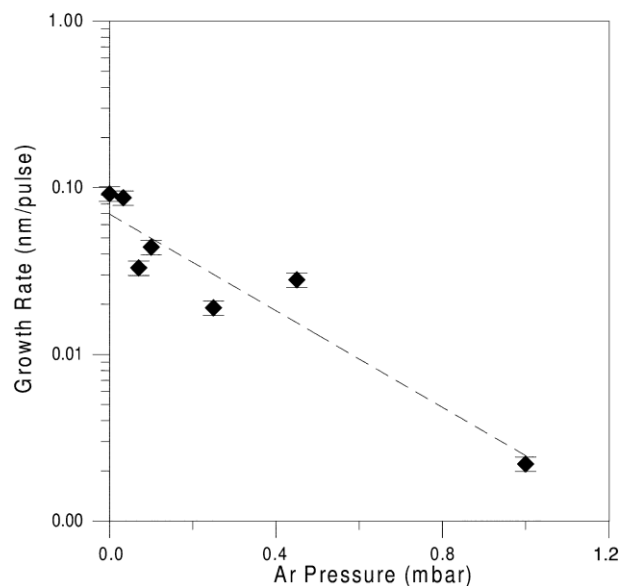


Figure I-30 : Vitesse de dépôt de verre pour différentes pressions d'Ar [Lis-04b]

L'épaisseur des films déposés par cette technique est généralement submicrométrique à micrométrique. Elle dépend fortement du matériau cible mais également des paramètres de dépôt. Liste *et al.* [Lis-04b] montrent l'influence de la pression totale d'argon dans la chambre d'ablation sur le taux de croissance d'une couche de verre bioactif. On peut observer la diminution du taux de croissance de la couche avec l'augmentation de la pression d'argon (Figure I-30). Les auteurs expliquent ce comportement par l'altération du volume de la plume contenant les espèces extraites de la cible, due à la présence des atomes d'argon dans l'enceinte d'ablation, ce qui induit alors la décélération des espèces ablatées.

La principale limite de cette technique est la faible taille des échantillons synthétisés. L'homogénéité d'épaisseur et/ou de composition est limitée à une zone de quelques centimètres carrés [Sar-02]. Les dépôts sont souvent surmontés de gouttes. La micrographie de la figure I-31 montre l'exemple d'un film de verre métallique obtenu par PLD dont la surface est recouverte de gouttes [Nin-11].

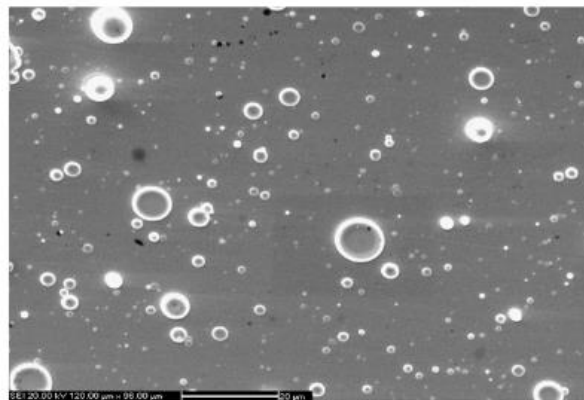


Figure I-31 : Micrographie de la surface d'un dépôt de verre métallique obtenu par PLD [Nin-11]

Ce phénomène s'amplifie avec l'augmentation de la fluence laser [Ale-01], en raison d'un échauffement local intense de la surface de la cible. Cet échauffement est responsable de l'arrachement de parties de la cible qui se déposent directement sur le substrat sans passer par l'état de plasma.

III.2.2.2. DÉPÔTS PAR PULVÉRISATION CATHODIQUE

Plusieurs types de verres sont déposés par ce procédé, du fait qu'il permet la production de couches denses et bien adhérentes, notamment sur substrats métalliques [Sht-06]. L'état de surface obtenu est également de bonne qualité [Sta-10]. Toutefois des variations de stœchiométrie sont observées entre les éléments légers et les éléments lourds. L'épaisseur des films varie également de façon significative en fonction de la pression du dépôt. Plus la pression est élevée, moins l'épaisseur

déposée est importante. Le libre parcours moyen des espèces gazeuses diminue en effet avec l'augmentation de la pression dans l'enceinte de pulvérisation, et entraîne l'augmentation des collisions entre particules. Celles-ci sont alors déviées, ce qui a pour conséquence de diminuer leur vitesse de dépôt.

III.3. DÉPÔTS EN COUCHES MINCES DE MATÉRIAUX MÉTALLIQUES OU INTERMÉTALLIQUES

Les dépôts de composés métalliques sont bien connus de la littérature. Ils sont utilisés pour la réalisation de composants électroniques, optoélectroniques ou comme traitement de surface. Ils permettent par exemple de mettre en contact les couches actives dans certains types de composants, de films d'évacuation de charges pour la lithographie électronique sur isolant ou comme revêtements/traitements antireflets.

De nombreuses techniques permettent le dépôt de ce type de matériaux comme les procédés par voie humide d'électrodéposition (argenture, dorure, nickelage, etc.) ou par voie thermique (galvanisation par le zinc) principalement utilisées pour la protection de pièces métalliques par une couche de métal moins sensible à la corrosion.

Dans le cas des dépôts en couches minces, les procédés par voie sèche de projection thermique (métallisation) et dépôts en phase vapeur sont également largement utilisés [Pie-99].

III.3.1. DÉPÔTS PAR CVD

Pouvoir déposer de nombreux types de métaux sur de grandes surfaces, et ce de façon rapide, fait de la CVD une technique très intéressante pour le secteur industriel (revêtement de moules, turbines ou vannes aéronautiques, etc.) [Alo-12]. En particulier, la CVD utilisant des précurseurs organométalliques (MOCVD) permet de s'affranchir des hautes températures requises généralement par la CVD thermique. La décomposition des précurseurs à température modérée (<300°C) est à l'origine du développement de la technique. De nombreux précurseurs sont disponibles sous forme d'alkyles ou d'acétylacétonate du métal à déposer. Une liste non-exhaustive des différents métaux et précurseurs organométalliques est présentée dans le *Handbook of Chemical Vapor Deposition* [Pie-99]. L'inconvénient de cette technique reste la difficulté de déposer des alliages de compositions complexes [Vah-10]. Les précurseurs doivent : (i) présenter des schémas de décomposition thermique compatibles ; (ii) présenter des coefficients de transfert similaires et, (iii) ne pas contenir d'hétéroatomes risquant de réagir avec un autre métal et induire des contaminations dans la couche [Gel-12], [Mau-95], [Mau-96].

III.3.2. DÉPOTS PAR PVD

Les techniques de dépôts physiques en phase vapeur (PVD) peuvent répondre favorablement au problème de dépôt d'alliages de composition complexe soit en utilisant des cibles de composition correspondant à celles des phases visées, soit en utilisant plusieurs sources mono-élémentaires. Par conséquent, les couches minces d'intermétalliques sont généralement élaborées par des techniques PVD, telles que l'évaporation thermique ou la pulvérisation cathodique [Aud-99], [Mil-07], [Sed-05], [Wid-02]. Dans ces approches, il est cependant nécessaire de considérer les rendements d'évaporation différents pour chaque élément. La cible peut nécessiter un enrichissement de certains éléments pour éviter les écarts à la composition de la couche.

L'évaporation thermique sous vide permet le dépôt de métaux et alliages, typiquement : Al, Cr, Cu, Au, Ni, Pd, Ti, Cd. La plupart des isolants et composés diélectriques se décomposent par chauffage sous vide ou par interaction avec un faisceau d'électrons. Les revêtements obtenus sont denses mais souvent peu adhérents.

La pulvérisation cathodique est la technique physique la plus utilisée pour ce type de matériaux. La vitesse et l'énergie des atomes pulvérisés sont plus importantes que par évaporation thermique (l'énergie des atomes pulvérisés est de quelques eV soit environ 10 fois l'énergie d'un atome évaporé à 1000°C), ce qui se traduit par une adhérence bien supérieure des films obtenus par pulvérisation par rapport à ceux obtenus par évaporation sous vide. Des films métalliques de type tantale, molybdène, tungstène, etc., ou d'alliages métalliques, isolants ou semi-conducteurs peuvent être facilement déposés par cette technique. Cependant, comme par évaporation thermique sous vide, ce procédé ne permet pas le recouvrement de substrat de forme géométrique complexe.

III.4. CONCLUSIONS : AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE DÉPOTS

Le choix d'une technique de dépôt en couches minces dépend principalement de :

- la nature du matériau à déposer,
- la vitesse de dépôt souhaitée,
- les limitations imposées par le substrat (dimensions, géométrie, température, compatibilité),
- la qualité et l'adhésion du dépôt.

Généralement, la CVD est privilégiée dans le cas de dépôts sur des substrats de forme complexe et permet l'obtention de couches relativement épaisses et d'épaisseur homogène pour des vitesses de

transfert supérieures à celles rencontrées par PVD. L'inconvénient majeur est l'intervention de réactions chimiques souvent responsables de pollution de la couche. Les espèces utilisées comme précurseurs peuvent être également toxiques et provoquer la dégradation du substrat, du dépôt, ou de l'enceinte de travail. Pour ces raisons, la PVD a connu un intérêt grandissant car elle n'implique pas de réaction chimique. Elle permet d'obtenir des couches généralement de meilleure qualité que par procédés CVD. L'inconvénient majeur réside toutefois dans la différence de coefficient de transfert des espèces lors du dépôt de matériaux multi-composants. Celui-ci peut induire un transfert non-stœchiométrique.

Les principaux avantages et inconvénients de ces techniques sont récapitulés dans le tableau I-3. A noter que l'on parle ici de tendances générales, et que les caractéristiques et performances de chaque technique sont à moduler en fonction du type de matériau à déposer.

Tableau I-3 : Principaux avantages et inconvénients de la technique de dépôt par CVD [Dur-83], [Bar]

Techniques	CVD	PVD
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> ○ Possibilité de dépôt de nombreux types de matériaux ○ Dépôts sur substrats de grande taille et de forme complexe ○ Vitesse de dépôt élevée (jusqu'à 1 $\mu\text{m}/\text{min}$) ○ Dépôt uniforme sur les grandes surfaces ○ Bonne adhérence de la couche sur le substrat ○ Possibilité de travailler à pression atmosphérique 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Possibilité de dépôt de nombreux types de matériaux ○ N'implique pas de réaction chimique ○ Dépôt à faible température (< 500°C) ○ Dépôt sous vide, réduit les risques de contamination ○ Obtention de couches denses et adhérentes
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> ○ Passage par des réactions chimiques ○ Température du substrat élevée (généralement 800-1000°C) ○ Précurseurs parfois toxiques ou corrosifs ○ Décomposition des précurseurs parfois incomplète ○ Risque de contamination de la couche ○ Dépôts parfois non stœchiométriques 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Taille de substrat petite ○ Faible vitesse de dépôt / faible épaisseur de couche

De nombreuses techniques permettent le dépôt en couche mince. Le choix du mode d'élaboration sera fonction du matériau à déposer, du substrat, des propriétés et qualités de couches souhaitées, ainsi que de la vitesse de dépôt souhaitée.

Parmi ces techniques, la CVD sera privilégiée pour le dépôt rapide, de couches relativement épaisses, sur des substrats complexes; la PVD permettra les dépôts généralement de meilleure qualité au détriment de l'épaisseur et la vitesse de dépôt.

Très peu de travaux concernent les dépôts de couches minces de verres d'oxydes. L'ablation par laser pulsé apparaît être un procédé adapté à ce type de dépôt puisqu'elle permet un transfert stœchiométrique de matériaux aux compositions complexes. Nous verrons que le procédé d'auto-cicatrisation peut être influencé par la composition du composite et notamment de la matrice vitreuse. C'est pourquoi cette technique de dépôt nous apparaît adaptée à notre démarche de thèse.

RÉFÉRENCES

- [Abo-09]** Ben Aboud R., *Etude thermodynamique et élaboration de dépôts métalliques (W-N-C, Ti-N-C) par PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) pour la réalisation d'électrodes de capacités Métal/Isolant/Métal dans les circuits intégré*, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble (2009)
- [Ale-01]** D'Alessio L., Ferro D., Marotta V., Santagata A., Teghil R., Zaccagnino M., *Applied Surface Science*, 183 (2001) 10-17
- [Ale-99]** D'Alessio L., Teghil R., Zaccagnino M., Zaccardo I., Ferro D., Marotta V., *Applied Surface Science*, 138-139 (1999) 527-532
- [Alm-07]** Almeida R.M., Santos L.F., Simens A., Ganjoo A., Jain H., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 2066-2068
- [Alo-12]** Aloui L., Duguet T., Haidara F., Record M.C., Samélor D., Senocq F., Mangelinck D., Vahlas C., *Applied Surface Science*, 258 (2012) 6425-6430
- [And-04]** Ando K., Kim B.S., Chu M.C., *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 27 (2004) 533-541
- [And-08]** Andreeva D.V., Fix D., M'Ohwald H., Shchukin D.G., *Advanced Materials*, 20 (2008) 2789-2794
- [And-98]** Ando K., Ikeda T., Sato S., Yao F., Kobayasi Y., *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 21 (1998) 119-122
- [Ark]** http://www.arkema.com/sites/group/fr/press/pr_detail.page?p_filepath=/templatedata/Content/Press_Release/data/fr/2009/090527_les_elastomeres_auto_cicatrisants_entrent_en_phase_industrielle.xml
- [Arp-11]** Arpat E., Ürgen M., *Intermetallics*, 19 (2011) 1817-1822
- [Aud-99]** Audebert F., Colaço R., Vilar R., Sirkin H., *Scripta Materialia*, 40 (1999) 551-557
- [Bal-12]** Balakrishnan G., Kuppusami P., Murugesan S., Ghosh C., Divakar R., Mohandas E., Sastikumar D., *Materials Chemistry and Physics*, 133 (2012) 299-303
- [Bar]** <http://cnx.org/content/m25495/latest/>
- [Bar-05]** Barton J., *Le verre: Sciences et Technologies*, Ed. Broché (2005)
- [Bal-03]** Balan V., *Verres chalcogénures pour l'optique intégrée*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2 (2003)
- [Ble-01]** Bleay S.M., Loader C.B., Hawyes V.J., Humberstone L., Curtis P.T., *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 32 (2001) 1767-1776
- [Bug-11]** Bugyi L., Németh R., *Surface Science*, 605 (2011) 808-817

- [Cao-95]** Cao Z., Owen J.R., Thin Solid Films, 271 (1995) 69-72
- [Car-02]** Caricato A., De Sario M., Fernandez M., Leggieri G., Luches A., Martino M., Prudeniano F., Applied Surface Science, 197-198 (2002) 458-462
- [Cer-98]** Cerqua-Richardson K. A., McKinley J. M., Lawrence B., Joshi S., Villeneuve A., Optical Materials, 10 (1998) 155-159
- [Che-03]** Chen X., Wudl F., Mal A.K., Shen H., Nutt S.R., Macromolecules, 36 (2003) 1802-1807
- [Che-13]** Chen Y., Shen X., Wang R., Wang G., Dai S., Xu T., Nie Q., Journal of Alloys and Compounds, 548 (2013) 155-160
- [Cho-09]** Cho S.H., White S.R., Braun P.V., Advanced Materials, 21 (2009) 645-649
- [Chu-04]** Chung C.M., Roh Y.S., Cho S.Y., Kim J.G., Chemistry of Materials, 16 (2004) 3982-3984
- [Chu-05]** Chu M.C., Cho S.J., Yoon K.J., Park K.M., Journal of the American Ceramic Society, 88 (2005) 491-493
- [Chu-95]** Chu M.C., Sato S., Kobayashi Y., Ando K., Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures, 18 (1995) 1019-1029
- [Coi-10]** Coillot D., *Développement du concept d'autocicatrisation pour le scellement à haute température de cellules électrochimiques*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2010)
- [Coi-11]** Coillot D., Méar F.O., Podor R., Montagne L., Advanced Engineering Materials, 13 (2011) 426-435
- [Cor-08]** Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Liebler L., Nature 451 (2008) 977-980
- [Den-99]** Denry I. L., Holloway J. A., Tarr L. A., Journal of biomedical materials research, 48 (1999) 791-796
- [Dry-97]** Dry C., Self-repairing, reinforced matrix materials, US005660624 (1997)
- [Dur-83]** Duret C., Pichoir R. *Protective Coatings for High Temperature Materials: Chemical Vapour Deposition and Pack Cementation Processes*, In: *Coatings for high temperature applications*, Ed Lang E (1983)
- [Eas-07]** Eason R. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Application Led Growth of Functional Materials*, Ed. Wiley Interscience (2007)
- [Eas-82]** Easler T.E., Bradt R.C., Tressler R.E., Journal of the American Ceramic Society, 65 (1982) 317-320
- [Fra-01]** Franta D., Ohlidal I., Frumar M., Jedelsky, Journal of Applied Surface Science 175-176 (2001) 555-561
- [Gau-07]** Del Gaudio P., Behrens H., Deubener J., Journal of Non-Crystalline Solids, 353 (2007) 223-236
- [Gel-12]** Gelfond N.V., Morozova N.B., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Igumenov I.K., Gutakovskii A.K., Latyshev A.V., Journal of Structural Chemistry, 53 (2012) 715-724

- [Gho-09a]** Ghosh B., Urban M., *Science*, 323 (2009) 1458-1460
- [Gho-09b]** Ghosh S.K., *Self-healing of surface cracks in structural ceramics* In: *Self-Healing Materials*, Ed Ghosh S.K., Wiley-VCH, Weinheim, Allemagne (2009)
- [Gir-11]** Girard R., Faivre A., Despetis F., *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011) 2402-2407
- [Gir-12]** Girard R., *Etude des modifications des propriétés de surface des verres d'oxydes par traitements thermiques: application à la guérison des fissures*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2 (2012)
- [Gou-01]** Goujard S., Caillaud A., Bertrand S., Pailler R., Charvet J.L., WO9509136 (2001)
- [Gou-99]** Goujard S., Charvet J.-L., Leluan J.-L., Abbe F., Lamazouade G., WO9630317 (1999)
- [Gre-90]** Greaves G.N., dans *Glass Science and Technology*, 4A, Ed. Uhlmann D.R., Kreidl N.J., Academic Press, London (1990)
- [Hol-89]** Holden M.K.C., Frechette V., *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 11 (1989) 2189-2193
- [Hrm-88]** Hirma P., Han W.T., Cooper A.R., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 102 (1988) 88-94
- [Hot-98]** Hotovy I., Huran J., Janik K, Kobzev A.P., *Vacuum*, 51 (1998) 157-160
- [Hua-04]** Huang C.C., Hewak D.W., Badding J.V., *Optics Express* 12 (2004) 2501-2505
- [Hua-12]** Huang P.Y., Kurasch S., Srivastava A., Skakalova V., Kotakoski J., Krasheninnikov A.V., Hovden R., Mao Q., Meyer J.C., Smet J., Muller D.A., Kaiser U., *NanoLetters*, 12 (2012) 1081-1086
- [Iem]**<http://exploit.iemn.univ-lille1.fr/les-moyens/centrale-de-technologie/ses-equipements/croissances-et-depots-couches-minces/depots-metalliques>
- [Jon-10]** Jonkers H.M., Thijssen A., Muyzer G., Copuroglu O., Schlangen E., *Ecological Engineering*, 36 (2010) 230-235
- [Kel-85]** Kelly R., Rothenberg J.E., *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B* 7-8 (1985) 755-763
- [Ker-69]** Kern W., Mead B., US3481781 (1969)
- [Kre-03]** Krebs H.U., Weisheit M., Faupel J., Süske E., Scharf T, Fuhse C., Störmer M., Strurm K., Seibt M., Kijewski H., Nelke D., Panchenko E., Buback M., *Advances in Solid State Physics*, 43 (2003) 505-518
- [Kuo-03]** Kuo D.H., Cheung B.Y., Wu R.J., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 324 (2003) 159-171
- [Lad-07]** Ladwig A., Babayan S., Smith M., Hester M., Highland W., Koch R, Hicks R., *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6460-6464
- [Lan-70]** Lange F.F., *Journal of the American Ceramic Society*, 53 (1970) 290
- [Leh-89]** Lehman R.L., Hill R.E., Sigel G.H., *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (1989) 474-477

- [Les-07]** Lessing P.A., Journal of Materials Science, 42 (2007) 3465-3476
- [Li-01]** Li W.T., McKenzie D.R., Mc Fall W.D., Zhang Q.C., Thin Solid Films, 384 (2001) 46-52
- [Li-98]** Li V.C., Lim Y.M., Chan Y.W., Composites Part B-Engineering, 29 (1998) 819-827
- [Lis-04a]** Liste S., Gonzalez P., Serra J., Borrajo J.P., Chiussi S., Leon B., Pérez-Amor M., Garcia Lopez J., Ferrer F.J., Morilla Y., Respaldiza M.A., Thin Solid Films, 453-454 (2004) 219-223
- [Lis-04b]** Liste S., Serra J., Gonzalez P., Borrajo J.P., Chiussi S., Leon B., Pérez-Amor M., Thin Solid Films, 453-454 (2004) 224-228
- [Liu-08]** Liu W.N., Sun X., Khaleel M.A., Journal of Power Sources, 185 (2008) 1193-1200
- [Mau-95]** Maury F., Journal de Physique IV C5 (1995) 449-463
- [Mau-96]** Maury F., Gueroudji L., Vahlas C., Surface and Coatings Technology, 86-87 (1996) 316-324
- [Met-89]** Metev S., Meteva K., Applied Surface Science, 43 (1989) 402-408
- [Mil-07]** Milman Y.V., Lotsko D.V., Dub S.N., Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Ulshin S.V., Surface and Coatings Technology, 201 (2007) 5937-5943
- [Mor-08]** Moreira Jorge Jr A., Inoue A., Yavari A.R., Reviews on *Advanced Materials Science*, 18 (2008) 193-196
- [Mor-95]** Morimoto A., Shimizu T. *Handbook of Thin Film Process Technology*, Eds Glocker D.A., Shah S.I. (1995)
- [Nci]** <http://training.seer.cancer.gov//anatomy//skeletal//tissue.html>
- [Nic-65]** Nichols F.A., Mullins W.W., Journal of Applied Physics, 36 (1965) 1926-1935
- [Nic-76]** Nichols F.A., Journal of Materials Science, 11 (1976) 1077-1182
- [Nii-98]** Niihara K., Nakahira A., *Strengthening of oxide ceramics by SiC and Si₃N₄ dispersions* dans *Proceeding of the Third International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines*. American Ceramics Society, Westerville, OH (1998) 916-926
- [Nin-11]** Ningshen S., Kamachi Mudali U., Krishnan R., Baldev Raj, Surface and Coatings Technology, 205 (2011) 3961-3966
- [Nor-90]** Norton M.G., Carter C.B., Physica C: Superconductivity, 172 (1990) 47-56
- [Nou-04]** Nourouri S., *Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2004)
- [Now-05]** Nowling G.R., Yajima M., Babayan S.E., Moravej M., Yang X., Hoffman W., Hicks R.F., Plasma Sources Science and Technology, 14 (2005) 477-484
- [Pam-99]** Pamukchieva V., Savova E. Thin Solid Films 347 (1999) 226-228
- [Pan-05]** Pang J.W.C., Bond I.P., Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 36 (2005) 183-188
- [Par-06]** Parihar S.S., *High temperature seals for solid oxide fuel cells*. PhD dissertation, Cincinnati University, Cincinnati, OH (2006)

- [Par-12]** Parkhomenko R.G., Morozova N.B., Zharkova G.I., Shubin Y.V., Trubin S.V., Kriventsov V.V., Kuchumov B.M., Koretskaya T.P., Igumenov I.K., *Chemical Vapor Deposition*, 18 (2012) 336-342
- [Ped-99]** Pedraza A.J., Fowlkes J.D., Lowndes D.H., *Applied Physics Letters*, 74 (1999) 2322-2324
- [Pie-99]** Pierson H.O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, Ed. Noyes, Norwich, New York, U.S.A. (1999)
- [Pra-03]** Prakash B., Richter E., Pattyn H., Celis J.P., *Surface and Coatings Technology*, 173 (2003) 150-160
- [Ric-94]** Richardt A., Durand A.M., "Généralités sur les technologies de dépôt sous vide", dans *Le vide-Les couches minces-Les couches dures*, ed. In Fine, Paris (1994)
- [Riv-03]** Rivero C., Sharek P., Li W., Richardson K., Schulte A., Braunstein G., Irwin R., Hamel V., Turcotte K., Knystautas E.J. *Thin Solid Films* 425 (2003) 59-67
- [Rod-02]** Rode A., Zakery A., Samoc M., Charters R., Gamaly E., Luther-Davies B., *Applied Surface Science*, 8052 (2002) 1-5
- [Saf]** http://www.safran-group.com/IMG/pdf/SAF-5_p10-17-2.pdf
- [Sar-02]** De Sario M., Leggieri G., Luches A., Martino M., Prudenzano F., Rizzo A., *Applied Surface Science*, 186 (2002) 216-220
- [Sch-84]** Schramm C.M., De jong B.H.W.S., Parziale V.E., *Journal of the American Chemical Society*, 106 (1984) 4396-4402
- [Sed-05]** Sedao, Shao T., Mou H., Hua M., *Thin Solid Films*, 483 (2005) 1-5
- [She-05]** Shelby J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*, Ed. RSC (2005)
- [Shi-00]** Shimada S., Yoshimatsu M., *Thin Solid Films*, 370 (2000) 146-150
- [Sht-06]** Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Bashkova I.A., Petrzhik M.I., Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Reshetov I.V., Grigoryan A.S., Levashov E.A., *Surface and Coating Technology*, 201 (2006) 4111-4118
- [Sin-07]** Singh R.N., *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 (2007) 134-144
- [Sin-09]** Singh R.N., Parihar S.S., *Self-healing behavior of glass for high temperature seals in solid oxide fuel cells*. dans *Advanced in Solid Oxide Fuel Cells III: Ceramic and Engineering Science Proceeding*, Eds. Bansal N.P., Salem J., Zhu D., John Wiley & Sons, 325-332 (2009)
- [Sin-12]** Sinigaglia A. *Biological Repair Mechanisms. A short Overview* dans *Self-Healing at the Nanoscale. Mechanisms and Key Concepts of Natural and Artificial Systems*, Eds Amendola V., Meneghetti M. (2012)
- [Spr-96]** Sproul W.D., *Surface and Coating Technology*, 81 (1996) 1-7
- [Sta-10]** Stan G.E., Bojin D., *U.P.B. Scientific Bulletin, Series B*, 72 (2010) 187-196
- [Tei-06]** Teiserskis A., Zukova A., Gun'ko Y.K., Grudinkin S., Perova T.S., Moore R.A., *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1830-1834

- [Tho-95]** Thompson A.M., Chan H.M., Harmer M.P., *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 567-571
- [Tic-00]** Ticha H., Tichy L., Nagels P., Sleenckx E., Callaerts R., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 245-550
- [Tit-11]** Van Tittelboom K., De Belie N., Van Loo D., Jacobs P., *Cement & Concrete Composites*, 33 (2011) 497-505
- [Tur-04]** Turnbull D. A., Sanghera J. S., Nguyen V. Q., Aggarwal I. D., *Materials Letters*, 58 (2004) 51-54
- [Usi-05]** <http://www.usinenouvelle.com/article/la-matrice-ceramique-devient-autocicatrisante.N46486>
- [Vah-10]** Vahlas C. "Chemical vapor deposition of metals: from unary systems to complex metallic alloys" dans *Complex Metallic Alloys: Surfaces and Coatings*, Ed; Belin-Ferré E., World Scientific, Singapore (2010) 49-81
- [Vaz-99]** Vaz F., Rebouta L., Da Silva R.M.C., Da Silva M.F., Soares J.C., *Vacuum* 52 (1999) 209-214
- [Vir-01]** Viricelle J.P., Goursat P., Bahloul-Hourlier D., *Composites Science and Technology*, 61 (2001) 607-614
- [Wid-02]** Widjaja, E.J., Marks L.D., *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 295-299
- [Wil-05]** Wilden J., Wank Andres, Bykava A., *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 612-615
- [Wil-97]** Wilson B.A., Case E.D., *Journal of Materials Science*, 32 (1997) 3163-3175
- [Yeg-11]** Yeganeh M., Saremi M., *International Journal of Modern Physics B*, 25 (2011) 2567-2574
- [Zac-32]** Zachariasen W.H., *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932) 3841-3851
- [Zar-82]** Zarzycki J., *Les verres et l'état vitreux*, Ed. Masson (1982)
- [Zie-98]** Zierhut J., Halsbeck P., Landes K.D., Barbezat G., Muller M., Schutz M., dans *Thermal Spraying : Meeting the Challenges of the 21st Century*, Ed. Coddet C., ASM International, Materials Park, Ohio, U.S.A., 1998, p. 1375

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre est consacré essentiellement à la description des méthodes de synthèses et d'élaboration des composites auto-cicatrisants et des différentes techniques de caractérisation utilisées. Ces techniques sont résumées sur l'organigramme de la figure II-1. Le chapitre suit l'articulation de celui-ci.

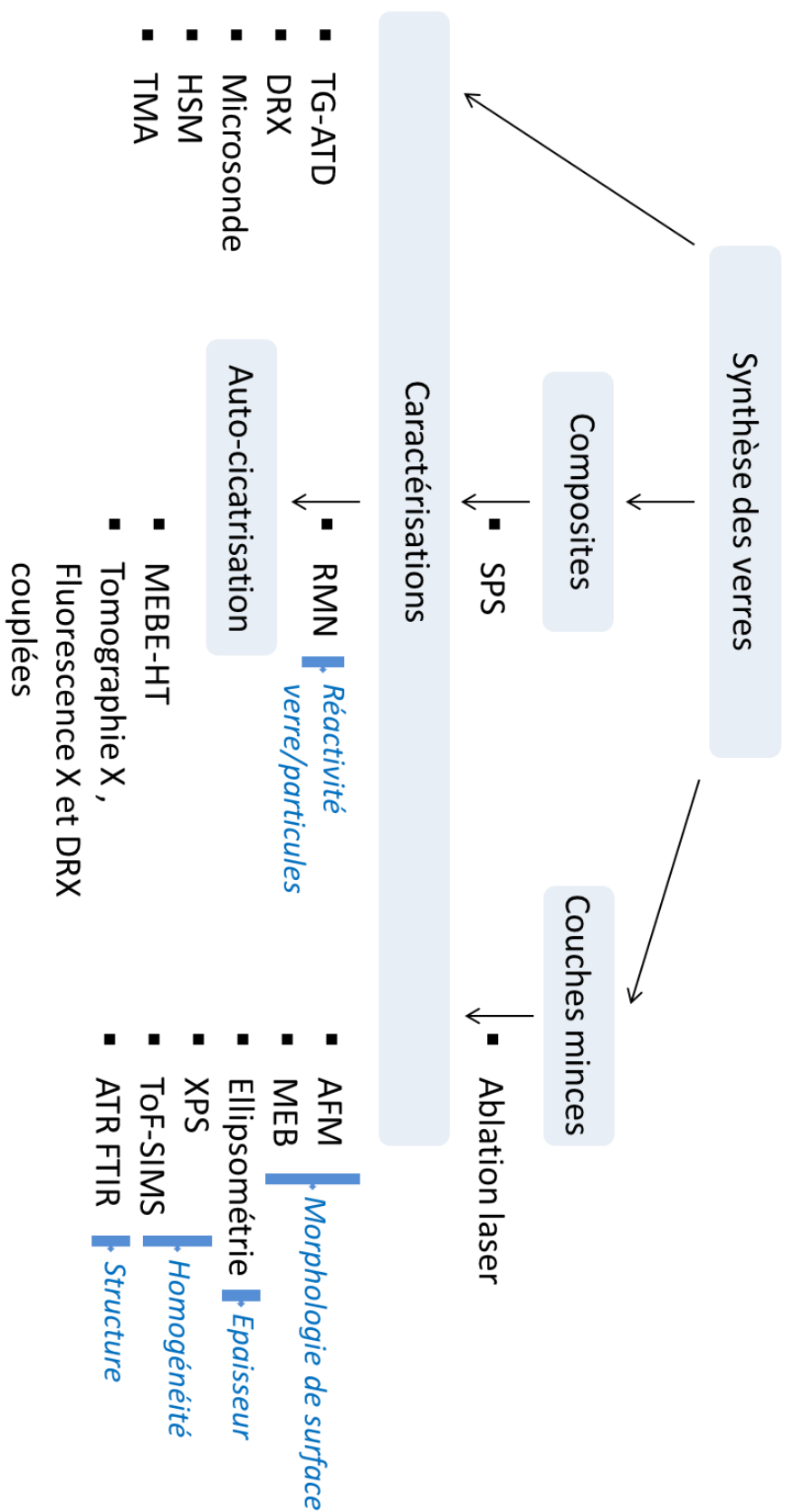


Figure II-1 : Organigramme présentant les différentes techniques de caractérisation utilisées en fonction de la nature de l'échantillon

I. CARACTÉRISATION DES MATRICES VITREUSES

Le processus de cicatrisation autonome est conditionné par les propriétés thermiques des composites matrice vitreuse/particules métalliques. Il intervient en effet dans une gamme de température inférieure à la température de transition vitreuse des matrices, et les particules métalliques doivent s'oxyder et former des oxydes fluides à la température de fonctionnement du matériau.

Nous avons donc utilisé des techniques d'analyses thermiques, mais aussi de diffraction des rayons X et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire des solides, pour étudier leur évolution structurale lors des cycles thermiques.

I.1. ANALYSE COUPLÉE ATD-TG

L'analyse thermique différentielle consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et un corps témoin inerte, *i.e.* dépourvu d'effets thermiques (transformations allotropiques, températures de fusion, de décomposition, etc.) dans le domaine de température étudié. Elle s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée (phénomène exothermique) ou absorbée par la matière (phénomène endothermique) au cours des transformations physico-chimiques induites par la variation de température.

La figure II-2 présente l'allure caractéristique d'un thermogramme obtenu dans le cas d'un matériau amorphe qui présente :

- un phénomène représentant une transformation de second ordre correspondant à un changement de la capacité calorifique C_p du matériau étudié, appelé la transition vitreuse ;
- un phénomène exothermique de cristallisation lors de la montée en température (T_x) ;
- un phénomène endothermique de fusion correspondant à la fusion des cristaux. A noter qu'en l'absence de formation de cristaux, ces 2 pics caractéristiques n'apparaissent pas sur le thermogramme.

L'analyse thermique différentielle (ATD) peut être couplée à un dispositif d'analyse thermogravimétrique (TG). L'analyse thermogravimétrique mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. Les pertes ou les gains de masse enregistrés peuvent être reliés à des phénomènes physico-chimiques de désorption, évaporation, sublimation ou décomposition ($\Delta m < 0$), ou d'oxydation ($\Delta m > 0$).

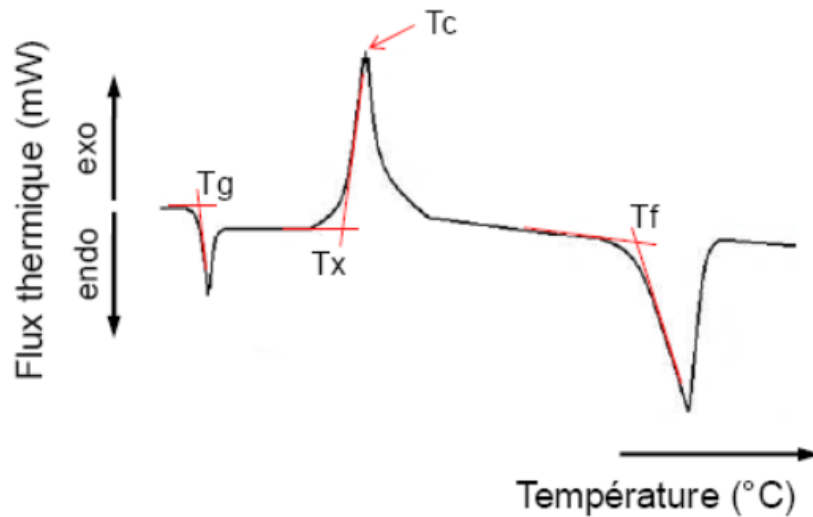


Figure II-2 : Thermogramme d'un verre obtenu par analyse thermique différentielle [Bar-05]

Le dispositif utilisé pour notre étude est un modèle Setsys Evolution (SETARAM TG-ATG 92-16.18) équipé d'un contrôleur de température CS32 d'une précision de $\pm 0,01^\circ\text{C}$, d'une balance à fléau (précision $0,03 \mu\text{g}$) et couplé à un système d'analyse et de traitement des données. Les traitements effectués ont été réalisés sous air, avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ pour toutes les analyses.

I.2. ANALYSE THERMOMÉCANIQUE (TMA)

La dilatation thermique d'un matériau solide peut être étudiée par analyse thermomécanique. Elle correspond à une variation dimensionnelle d'un échantillon résultant des mouvements atomiques sous l'effet de la température. Une charge fixe est appliquée sur l'échantillon, et un capteur de déplacement enregistre les variations dilatométriques. On mesure ainsi le coefficient d'expansion thermique linéaire (α). La figure II-3 représente une analyse thermomécanique d'un échantillon de verre. Le coefficient d'expansion thermique est représenté par la pente de la courbe $\Delta L/L_0 = f(T)$ (Eq. II-1). Les températures de transition vitreuse (T_g) et de ramollissement dilatométrique (T_{rd}) sont également des données fournies par ce type d'analyse.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. II-1})$$

Avec ΔL la variation de longueur, L_0 la longueur initiale et ΔT la variation de température.

Les mesures de CET de nos matrices vitreuses ont été effectuées sur un appareil Labsys (Setaram) sous azote entre 50 et 1200°C. La vitesse de montée en température est de 10°C/min, sous une charge appliquée de 10 g.

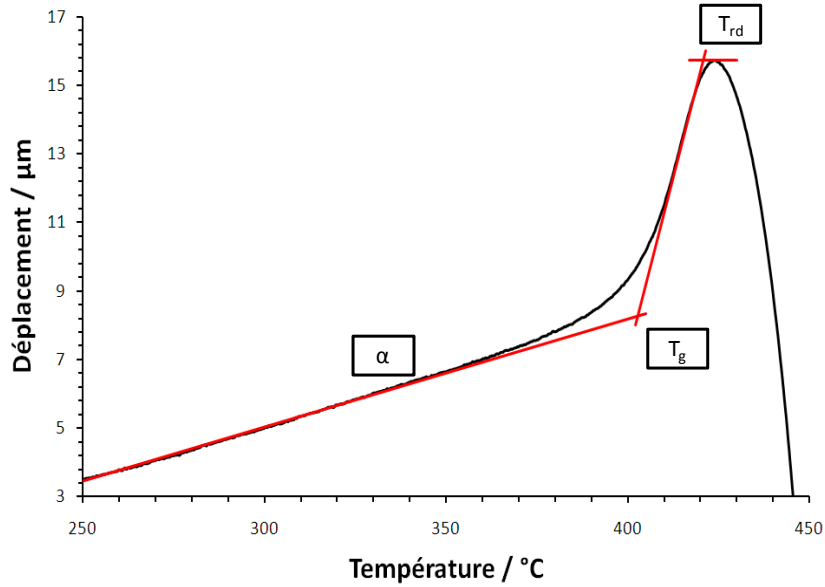


Figure II-3 : Exemple d'analyse thermomécanique d'un échantillon de verre

I.3. MICROSCOPIE CHAUFFANTE (*HOT STAGE MICROSCOPY HSM*)

La technique de microscopie chauffante permet l'observation directe de l'évolution de la morphologie d'un échantillon (pastille 3 x 2 mm²) sous l'effet de la température. Le dispositif est présenté sur la figure II-4.

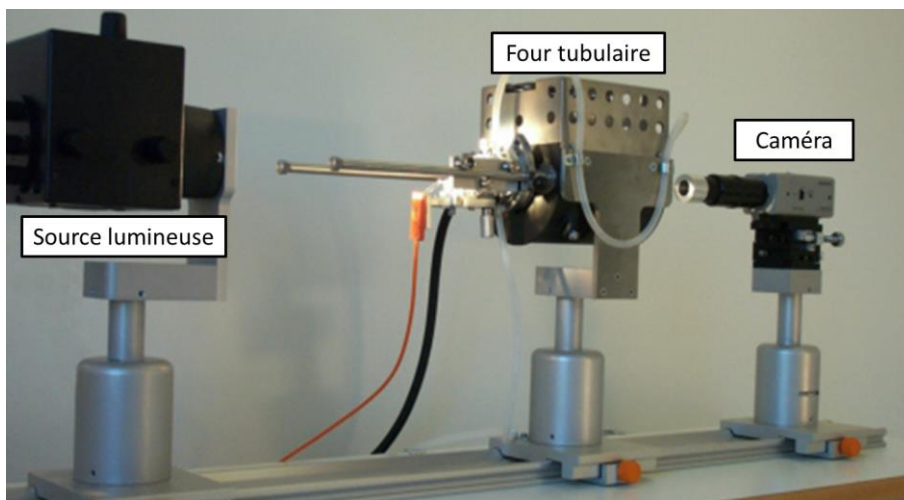


Figure II-4 : Photographie du dispositif de microscopie chauffante

Il est composé d'une source lumineuse (lampe halogène), d'un four tubulaire pouvant atteindre une température de 1500°C à une vitesse maximale de chauffe de 80°C/min, et d'une caméra qui enregistre l'évolution de la morphologie de l'échantillon. Ces éléments sont montés sur un banc optique pour assurer leur alignement.

L'évolution de la morphologie de la pastille est représentée par l'aire, le facteur de forme et l'angle de contact avec le substrat en fonction de la température. Le facteur de forme correspond à la différence entre la silhouette observée et un demi-cercle "parfait" [Pas-05]. L'angle de contact est quant à lui représenté par l'angle intérieur entre la pastille et le substrat.

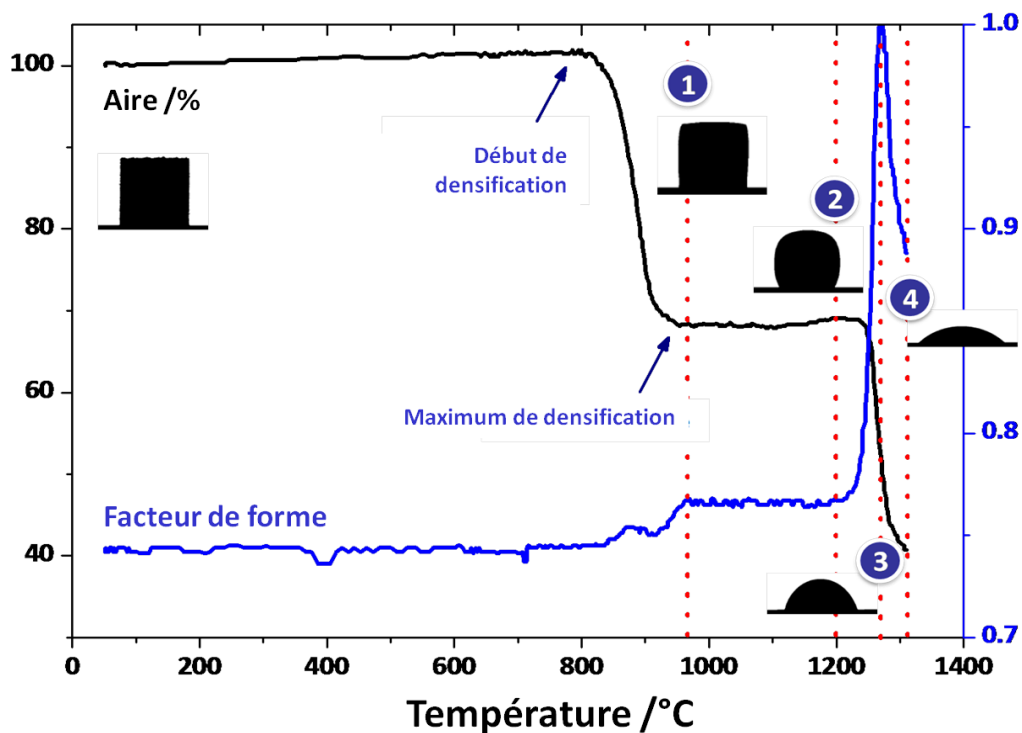


Figure II-5 : Exemple de résultats obtenus par HSM sur une pastille de verre. Evolution de l'aire de la pastille et des différentes morphologies observées. 1: Température de déformation des angles; 2: Température de sphère; 3: Température de demi-sphère; 4: Température d'étalement

La figure II-5 donne un exemple de résultats obtenus par HSM sur un échantillon de verre. Les températures caractéristiques dépendant du protocole expérimental (vitesse de chauffe) sont définies de la manière suivante :

- la température de début de densification, qui correspond à la première inflexion de la courbe ;
- la température de fin de densification ;
- la température de déformation (Figure II-5 (courbe 1)) : le facteur de forme est modifié de 1,5% et l'un des angles du haut de la pastille a augmenté de 10% ;

- la température de sphère (Figure II-5 (courbe 2)) : l'angle supérieur gauche ou droit (prédéfini par l'utilisateur) est complètement arrondi et la hauteur de la pastille est égale à sa largeur ;
- la température de demi-sphère (Figure II-5 (courbe 3)) : le facteur de forme est supérieur ou égal à 0,98 et la hauteur de la pastille est inférieure ou égale à la moitié de sa largeur (à la ligne de base) ;
- la température d'étalement (Figure II-5 (courbe 4)) : la hauteur est inférieure au tiers de sa hauteur à la température de demi-sphère.

Les mesures de température de maximum de densification ont été réalisées sur un dispositif Hot Stage Microscope EM201-HESSE Instrument, sous flux d'argon, entre 50°C et la température de fluage du matériau, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

I.4. DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour identifier la nature et la structure des phases cristallines d'un échantillon. L'arrangement périodique des atomes caractéristiques des composés cristallisés définissent des plans réticulaires qui permettent la diffraction des rayons X. La variation de l'angle d'incidence θ des rayons X permet d'obtenir une signature caractéristique de l'arrangement atomique d'un cristal par la relation de Bragg (Eq. II-2).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Eq. II-2})$$

Où n correspond à l'ordre de diffraction, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre deux plans et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X [Bro-96].

L'absence d'arrangement périodique dans les matériaux amorphes ne permet pas ce phénomène de diffraction. Cette technique permet donc également de différencier les composés amorphes et cristallisés et de les quantifier au sein d'un même échantillon, au moyen d'un étalonnage avec un composé de référence cristallisé ajouté en quantité connue.

La nature des phases cristallisées aux cours de traitement thermique réalisés lors de notre étude a été identifiée à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8 Advance en configuration Bragg-Brentano (θ - θ). L'anode utilisée est une anode de cuivre (K_{α} : $\lambda = 1,5418$). Les mesures ont été effectuées dans la gamme 5-80° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage d'une seconde par pas.

I.5. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE ET MICROSONDE DE CASTAING

I.5.1. PRINCIPE DES TECHNIQUES DE MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

Le principe de ces techniques repose sur la détection d'électrons secondaires ou rétrodiffusés émis lors du bombardement d'un échantillon par un faisceau d'électrons produit par une source de tungstène chauffée. Les électrons sont focalisés au travers d'une colonne électronique constituée de plusieurs éléments qui permettent le réglage du faisceau sous vide (condensateurs, bobines d'alignement, dispositif de balayage). Le faisceau primaire impacte l'échantillon et induit des interactions élastiques et inélastiques dans la matière, sources de rayonnement (Figure II-6).

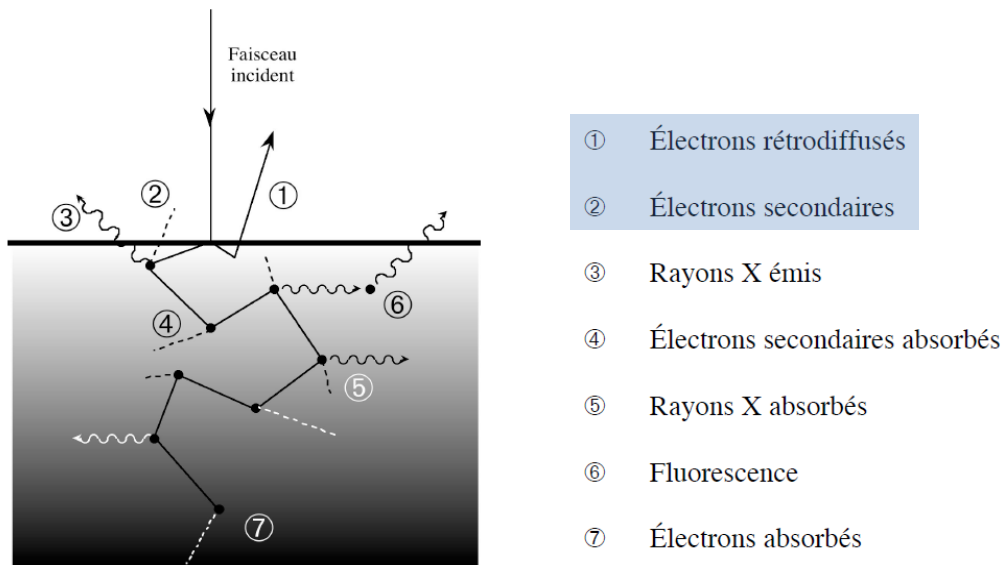


Figure II-6 : Schéma de principe de l'interaction d'un rayonnement électronique avec la matière [Men]

La profondeur d'analyse schématisée par la poire d'interaction dépend de la nature du matériau et de la tension d'accélération des électrons primaires utilisée. Les différents types d'émissions sont récupérés par des détecteurs spécifiques qui permettent de reconstituer une image de la surface de l'échantillon ou d'analyser sa composition chimique.

En imagerie, différents contrastes peuvent être observés selon le type d'électrons émis (secondaires, rétrodiffusés, Auger et photons X). Les informations en relief proviennent des électrons secondaires (SE) qui ont une faible énergie cinétique et sont très sensibles à la topographie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés (BSE) de fortes énergies ont une faible profondeur de champ mais un contraste chimique plus important.

L'analyse de l'émission de rayonnements X lors de l'interaction du faisceau d'électrons primaires avec la matière permet l'identification des éléments chimiques constitutifs de l'échantillon. La microanalyse X se fait par l'intermédiaire d'un détecteur d'énergie EDS (Energy Dispersive

Spectrometry) ou d'un détecteur de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry). La spectrométrie WDS offre une résolution spectrale bien supérieure à l'EDS et un très bon rapport pic sur fond continu. La limite de détection est par conséquent plus faible en WDS (de l'ordre de 100 ppm à 10 ppm pour les éléments lourds ($Z > 11$)), tandis qu'elle est de l'ordre de 1000 ppm en EDS. Toutefois l'EDS permet une acquisition simultanée de l'ensemble du spectre. Les deux types de spectrométries sont donc complémentaires.

La figure II-7 représente la poire d'interaction des électrons émis par un échantillon impacté par une source primaire.

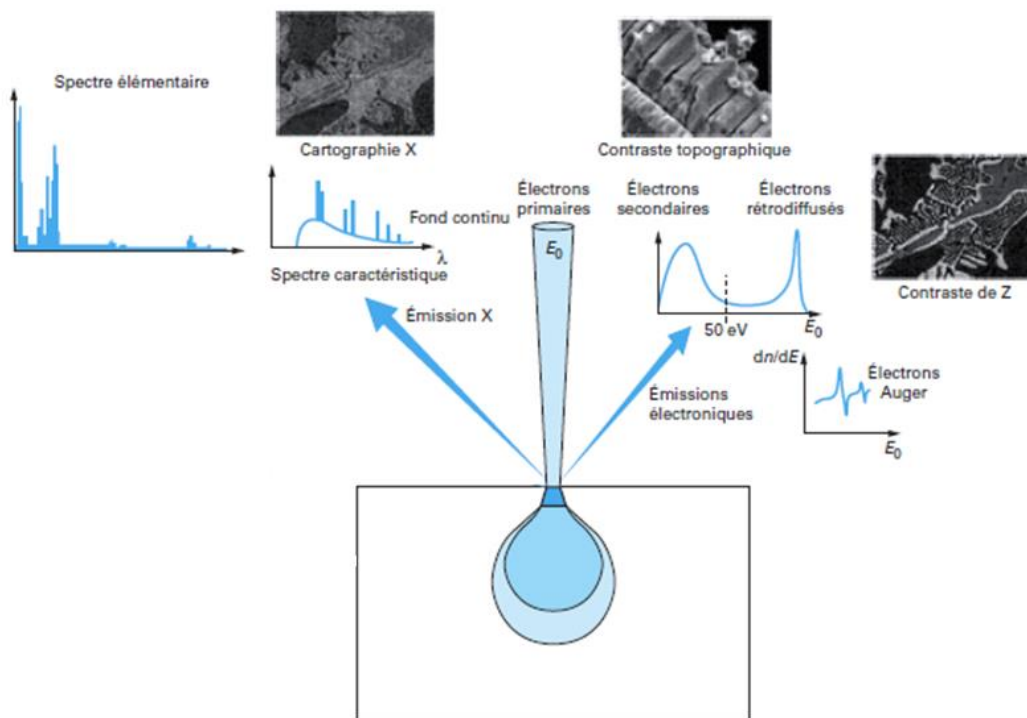


Figure II-7 : Poire d'interaction des électrons émis par un échantillon impacté par une source primaire d'électrons [Paq-06]

Les images de la microstructure de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope HITASHI S-3400N, sous tension d'accélération de 15 kV, à des grossissements de 500 à 15000.

I.5.2. MICROSONDE DE CASTAING

La composition chimique des précurseurs et matériaux synthétisés a été analysée par microsonde électronique de Castaing CAMECA SX 100 disponible à la Fédération Chevreul sur le site de l'ENSCL. La microsonde est dotée de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) pour permettre la détection des éléments allant du béryllium à l'uranium avec possibilité de cartographie X. Cette technique permet une analyse élémentaire quantitative d'échantillons massifs ou en poudre, avec une zone d'analyse de l'ordre du micron cube et une sensibilité de l'ordre de quelques dizaines

de ppm. Un exemple de cartographies X de répartition élémentaire d'un composite verre/particules est donné sur la figure II-8.

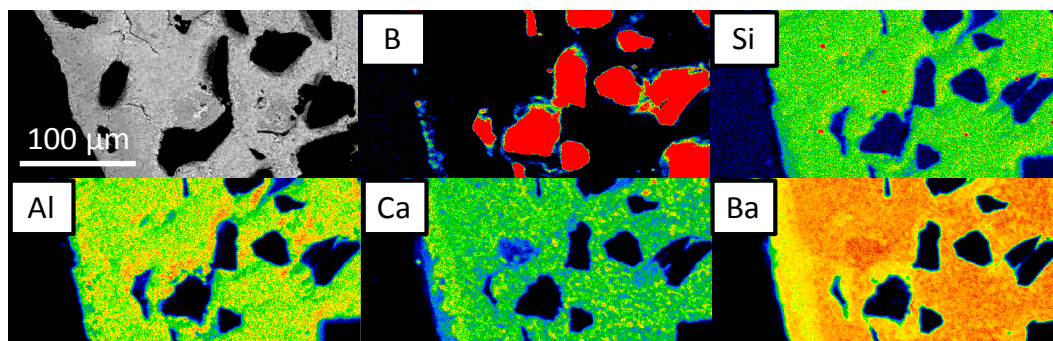


Figure II-8 : Micrographies x d'un composite verre/particule

Les analyses élémentaires ont été réalisées à 15 kV et 15 nA, et les cartographies X à 15 kV et 40 nA. Le temps de comptage utilisé est fonction des analyses. Le tableau II-1 donne les standards utilisés pour chaque élément sondé.

Tableau II-1 : Standards utilisés pour les mesures par microsonde électronique de Castaing

Eléments chimiques	Standard
Al	Orthose
B	BN
Ba	BaSO ₄
Ca	Wollastonite
K	Orthose
Mg	MgO
Na	Albite
Si	Wollastonite
V	Vanadinite

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX COMPOSITES MASSIFS

II.1. SYNTHÈSE DES COMPOSITES

Le procédé de cicatrisation autonome intervient dans une gamme de température inférieure à la température de transition vitreuse des matrices vitreuses. Plusieurs matrices à base silice ont été sélectionnées en fonction de leurs propriétés thermiques dans la gamme de température étudiée 500-750°C (Tableau II-2).

Les matrices G1 et C3134 sont d'origines commerciales. G1 est vendu par la société allemande Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB). C3134 est une fritte céramique vendue par la société française Céradel. Les matrices Mg_{1.5-55} et Vsh1 sont des matrices expérimentales développées dans le cadre de travaux de thèse antérieurs pour des applications joints de scellement pour piles à combustibles à oxydes solides ([Lar-06], [Coi-10]). Nous avons également sélectionné la silice comme matrice, pour sa température de transition vitreuse élevée, en vue d'applications hautes températures 1000-1200°C.

Tableau II-2 : Tableau présentant la composition molaire de chacune des matrices

Matrices	Origine	Composition
SiO ₂		SiO ₂
Vsh1	[Coi-10]	47,62 SiO ₂ - 28,57 BaO - 14,29 CaO - 9,52 Al ₂ O ₃
Mg _{1.5-55}	[Lar-06]	55 SiO ₂ - 27 BaO - 18 MgO
C2134	Céradel	47 SiO ₂ - 23 B ₂ O ₃ - 20 CaO - 10 Na ₂ O
G1	PTB	71,64 SiO ₂ - 13,35 Na ₂ O - 5,61 CaO - 4 MgO - 2,44 Al ₂ O ₃ - 2,013 K ₂ O - 0,82 BaO

Les matrices de verres Vsh1 et Mg_{1.5-55} ont été synthétisées à partir des précurseurs SiO₂, MgCO₃, Al(OH)₃, BaCO₃ et CaCO₃ dans un creuset 90Pt/10Rh. Les poudres sont mélangées mécaniquement puis prétraitées en four à moufle pour convertir les précurseurs en oxydes, puis portées à fusion entre 1500 et 1600°C pendant 1h. Les verres obtenus ont ensuite été broyés à l'aide d'un broyeur planétaire dans des bols en carbure de tungstène. La granulométrie des poudres a été réduite à 5 µm et vérifiée par granulométrie laser (Mastersizer-Malvern équipé d'un laser de rayonnement rouge (633 nm) pouvant détecter les granulométries entre 0,1 et 600 µm).

Les particules utilisées pour la cicatrisation sont les borures et vanadates V, B, VB, VB₂, SiB₄ et AlB₂ choisies pour leurs propriétés thermiques. L'étude de leurs propriétés thermiques est présentée dans le chapitre III.

Les particules V, B et VB proviennent du fournisseur Alfa Aesar. Les particules VB₂, SiB₄ et AlB₂ proviennent du fournisseur American Elements. Les caractéristiques des poudres sont les suivantes :

- B : granulométrie inférieure à 44 µm pureté de 98% densité de 2,34
- V : granulométrie inférieure à 44 µm pureté de 99,5% densité de 6,17
- VB : granulométrie inférieure à 44 µm pureté de 99,5% densité de 4,59
- VB₂ : granulométrie inférieure à 5 µm pureté de 99,8% densité de 5,32
- SiB₄ : granulométrie inférieure à 74 µm pureté de 98% densité de 2,60
- AlB₂ : granulométrie inférieure à 74 µm pureté de 99% densité de 3,05

Les composites massifs ont été synthétisés par dispersion des particules au sein de la matrice vitreuse à des teneurs de 5 – 10 - 15 et 20% vol. Les mélanges ont été densifiés par traitement thermique dans un four tubulaire sous flux d'argon pour ne pas oxyder les composés métalliques. La température de maximum de densification a été déterminée par microscopie chauffante (HSM) et les taux de densification (supérieur à 98%) ont été mesurés à l'aide d'un pycnomètre à hélium.

II.2. MISE EN FORME PAR FRITTAGE FLASH (*SPARK PLASMA SINTERING SPS*)

Certains composites ont été densifiés par frittage flash (SPS) sur la Plateforme Nationale de Frittage Flash à l'Institut Carnot CIRIMAT (Université Paul Sabatier à Toulouse) [Cir].

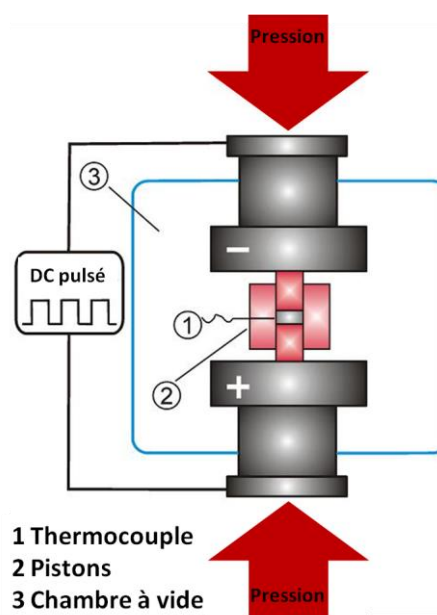


Figure II-9 : Schéma de principe de la technique de frittage flash

Cette technique permet la densification de métaux, alliages, céramiques et composés réfractaires. Les précurseurs sont soumis à une pression uniaxiale et chauffés par courant électrique *via* des électrodes qui passent à travers l'enceinte (Figure II-9). La production d'un arc électrique ou d'une décharge plasma contribue à l'augmentation de la diffusion aux joints de grains et facilite le frittage. Les matériaux ainsi obtenus présentent une grande compacité, obtenue sans ajout d'additif et pour des temps de traitements très courts.

Les protocoles thermiques utilisés pour la densification sous argon de nos échantillons sont présentés sur la figure II-10.

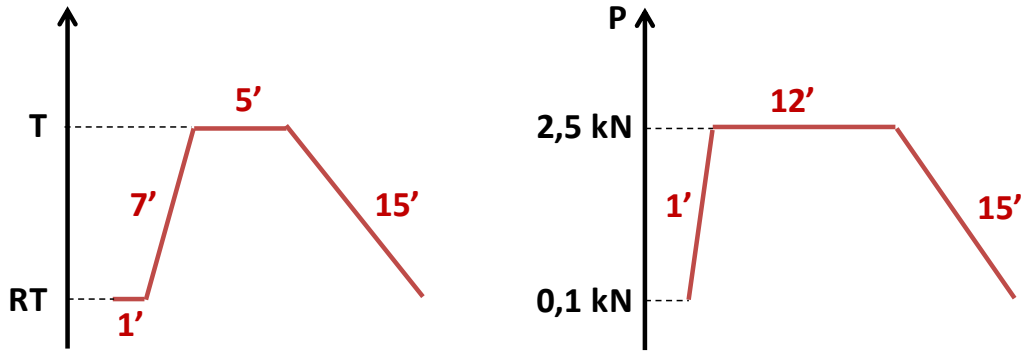


Figure II-10 : Schématisation du protocole de frittage par SPS utilisé

II.3. CARACTÉRISATION DE L'OXYDATION DES PARTICULES PAR SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES SOLIDES (RMN)

La RMN est une technique d'analyse de l'environnement chimique local d'un noyau. A la différence de la diffraction des rayons X, elle est bien appropriée pour la détermination de structure de composés amorphes puisqu'ils ne présentent qu'un ordre à courte distance. Elle repose sur la propriété des noyaux à posséder un spin nucléaire I et l'existence d'un moment magnétique nucléaire individuel $\vec{\mu}$ lié à \vec{I} par la relation de l'équation (Eq. II-3).

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma \hbar \vec{I}}{2\pi} \quad (\text{Eq. II-3})$$

Avec γ le rapport gyromagnétique du noyau étudié, h la constante de Planck et I le moment cinétique propre ou spin de l'isotope considéré.

Seuls les noyaux qui possèdent un spin I non nul sont observables en RMN (nombre de masse A et/ou nombre de charge Z impair). On peut distinguer les noyaux dipolaires possédant un spin $1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{19}F , etc.) et les noyaux quadripolaires de spin supérieur à $1/2$ (^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , etc.).

Interactions en RMN du solide

La RMN des solides est sensible à plusieurs interactions qui ont un caractère isotrope et anisotrope et dépendant de l'orientation des cristallites par rapport au champ statique B_0 . L'anisotropie est moyennée dans le cas des composés liquides par les mouvements Browniens. Seul le caractère isotrope des interactions est alors observé. A l'opposé, l'absence de mouvement Brownien en phase solide ne permet pas de moyenniser cette anisotropie, ce qui a pour conséquence de fournir des spectres mal résolus (pics élargis).

Les différentes interactions intervenant sont décrites ci-dessous [Mac-02] :

- **L'effet Zeeman** (10^6 - 10^9 MHz) : Dans un champ magnétique extérieur nul, les états de spin ont des énergies très proches. On dit qu'ils sont dégénérés. Or lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique B_0 (produit par un aimant), les différents moments magnétiques μ de l'échantillon s'orientent suivant les directions parallèle et antiparallèle au champ. A chacune de ces orientations correspond un niveau d'énergie, il y a levée de dégénérescence des états de spin. La RMN mesure cet écart énergétique, qui est spécifique à chaque noyau, et donc la fréquence est appelée fréquence LARMOR.
- **L'interaction de déplacement chimique** ($\sim 10^3$ - 10^4 Hz) trouve son origine dans l'interaction entre B_0 et le nuage électronique du noyau. Le champ magnétique créé par cette interaction s'ajoute à B_0 et le noyau subit l'influence du champ résultant.
- La fréquence de résonance associée ν , s'exprime de la façon suivante (Eq. II-4) :

$$\nu = \nu_0(1 - \sigma) \quad (\text{Eq. II-4})$$

Avec ν_0 la fréquence de Larmor du noyau et σ la constante d'écran.

Le déplacement chimique est déduit de la fréquence de résonance par la relation suivante (Eq. II-5) :

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6 \quad (\text{Eq. II-5})$$

Avec ν_{ref} la fréquence de résonance d'un composé de référence.

- **L'interaction dipolaire** ($\sim 10^3$ - 10^4 Hz) représente le couplage par l'espace entre les moments magnétiques de deux noyaux. Elle dépend directement de la distance entre les deux noyaux et des rapports gyromagnétiques des noyaux impliqués. Des séquences d'impulsion particulières (REDOR, Back-to-Back, D-HMQC) permettent de l'isoler pour mesurer des distances, ou plus simplement pour détecter des connectivités entre noyaux.
- **L'interaction de couplage scalaire** (couplage J) (< 100 Hz) traduit l'interaction entre spins nucléaires via des liaisons chimiques. Elle est très faible et a donc longtemps été invisible en RMN des solides. Des progrès récents laissent néanmoins espérer qu'il sera possible de l'exploiter comme pour les liquides, dans des cas favorables.
- **L'interaction quadripolaire** ($\sim 10^6$ Hz) est présente pour les noyaux de spin nucléaire supérieur à 1/2 qui possèdent alors un moment quadripolaire électrique Q provenant d'une répartition non sphérique des charges du noyau. L'interaction de ce moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique lié à l'environnement du noyau, donne naissance à l'interaction quadripolaire. Elle est non négligeable par rapport à l'effet Zeeman et induit des formes de raies particulières, qu'il est nécessaire de prendre en compte pour les

interprétations. Des spectres haute résolution peuvent être obtenus par l'utilisation de haut champ magnétique, ou de séquences d'impulsion de type MQ-MAS.

La technique MAS (Magic Angle Spinning ou rotation à angle magique) est utilisée pour obtenir des spectres haute résolution des composés solides. Elle permet en effet de moyenniser à zéro les contributions anisotropes des interactions (hormis l'interaction quadripolaire) par la mise en rotation de l'échantillon autour d'un axe faisant un angle θ avec la contribution du champ B_0 . Pour une valeur de θ égale à $54,74^\circ$, le terme $(3\cos^2\theta-1)$ représentant la partie anisotrope des interactions est nul. Les spectres réalisés dans ces conditions présentent des raies fines qui permettent ainsi d'obtenir des informations chimiques sur l'échantillon, notamment *via* la mesure des déplacements chimiques.

Les analyses RMN ont été réalisées au centre commun de mesures RMN de Lille qui comporte six spectromètres Bruker dont quatre appareils dédiés uniquement à la RMN des solides avec des champs magnétiques statiques de 2,35 T (100 MHz) et 18,8 T (800 MHz). Le choix du champ magnétique dépend du noyau étudié. Un haut champ sera privilégié surtout pour les noyaux quadripolaires car l'élargissement quadripolaire diminue lorsque le champ augmente. Pour les noyaux dipolaires un compromis doit être trouvé. L'augmentation du champ permet en effet de gagner en résolution, mais l'augmentation du temps de relaxation augmente le temps d'expérience.

- Les spectres RMN du ^{29}Si ont été réalisés à 19,9 MHz sur un spectromètre 2,35 T équipé d'une sonde 7 mm avec une fréquence de rotation de 4 kHz. Afin d'obtenir un rapport signal sur bruit acceptable, nous avons utilisé les paramètres suivants: 1024 acquisitions avec un temps de relaxation de 30s en séquence multizg (répétition de 10 séquences zg). La référence utilisée est une solution de tetraméthoxysilane (TMS).
- Les spectres RMN du ^{51}V ont été enregistrés sur un spectromètre 9,4 T à 105,19 MHz avec une sonde 2,5 mm et une fréquence de rotation comprise entre 20 et 30 kHz, 2048 acquisitions et un temps de relaxation de 2s. La référence utilisée est le V_2O_5 ($\delta_{\text{iso}} = -609$ ppm).
- Les noyaux ^{27}Al , ^{11}B et ^{23}Na ont été sondés à 256,8 MHz sur un spectromètre 18,8 T équipé d'une sonde 3,2 mm. Les références utilisées sont respectivement $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 1 mol.L^{-1} ($\delta_{\text{iso}} = 0$ ppm), H_3BO_3 à 1 mol.L^{-1} ($\delta_{\text{iso}} = -14,6$ ppm) ou NaBH_4 ($\delta_{\text{iso}} = -42,06$ ppm), et une solution aqueuse de NaCl à 1 mol.L^{-1} ($\delta_{\text{iso}} = 0$ ppm). Les spectres RMN du ^{11}B ont été enregistrés avec une fréquence de rotation comprise entre 10 et 20 kHz. Un temps de relaxation de 3s et 32 scans ont été utilisés dans le cas des composés SiB_4 et AlB_2 . Nous avons accumulé entre 64 et 256 FID, avec un temps de relaxation compris entre 2 et 5s dans le cas des composés VB et VB_2 . Les spectres ^{27}Al ont été enregistrés avec une fréquence de rotation de 20 kHz, à 128 scans et un temps de relaxation de 5s.

II.4. CARACTÉRISATION *IN SITU* PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE EN MODE ENVIRONNEMENTAL HAUTE TEMPÉRATURE (MEBE-HT)

Le procédé de cicatrisation autonome a été observé *in situ* par microscopie électronique à balayage en mode environnemental haute température. Le microscope utilisé est un MEB FEI QUANTA 200 ESEM FEG situé à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (Figure II-11). Il peut être, selon les besoins, équipé d'une platine en température (25-1500°C), d'un système d'observation en transmission en mode haut-vide (STEM) et environnemental (Wet-STEM), d'une platine Peltier ($-20^{\circ}\text{C} < T < T_{\text{amb}}$ et P_{sat} maximale de 4.000 Pa) et d'un système d'analyse élémentaire BRUKER XFlash 5010 SDD. Il est également muni d'un dispositif de lecture de température breveté par le Laboratoire de Microscopies Electroniques et Environnementales de l'ICSM [Pod-13].

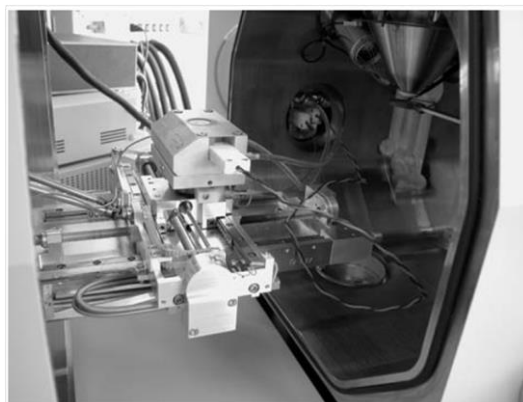


Figure II-11 : Chambre haute température du dispositif MEBE-HT de l'ICSM

Le protocole expérimental d'étude du procédé d'auto-cicatrisation *in situ* est présenté sur la figure II-12. Les pastilles de composites verre/particules ont été polies puis indentées en surface pour simuler la formation des fissures (charge utilisée de 2 kg). De cette façon, nous pouvons générer des fissures radiales micrométriques, formées à partir des angles de l'indent (Figure II-13).

Les fissures générées ont une ouverture de l'ordre de 0,2 à 1 μm . Les échantillons, de dimensions 2 x 3 x 2 mm^3 , ont ensuite été placés dans un creuset en platine à l'intérieur du four dans la chambre d'analyse. Les zones d'intérêt sont repérées à basse température. L'échantillon est ensuite chauffé jusqu'à la température désirée sous atmosphère humide pour ne pas initier l'oxydation des particules. La faible $P(\text{H}_2\text{O})$ permet de maintenir une atmosphère inerte voire réductrice. Le début de l'expérience ($t = 0$ min) correspond au moment où l'on remplace la vapeur d'eau par l'atmosphère réactive choisie (air ou O_2) dans la cellule du microscope. La cicatrisation est alors suivie en fonction du temps. Ce protocole permet d'obtenir des informations concernant la cinétique et le mécanisme de cicatrisation.

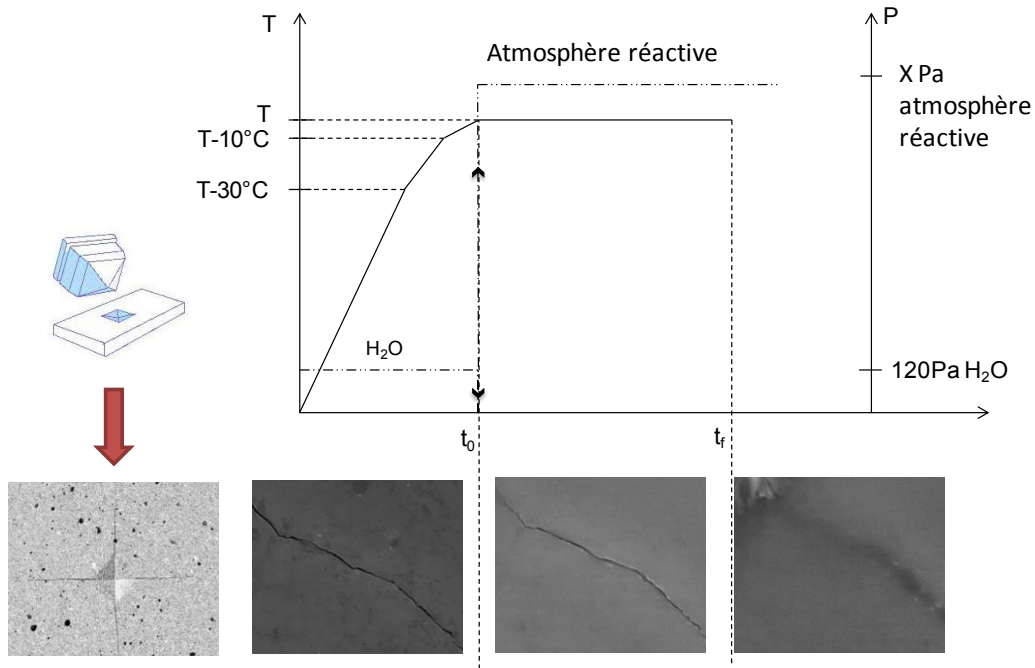


Figure II-12 : Protocole expérimental utilisé pour la caractérisation in situ du procédé d'auto-cicatrisation

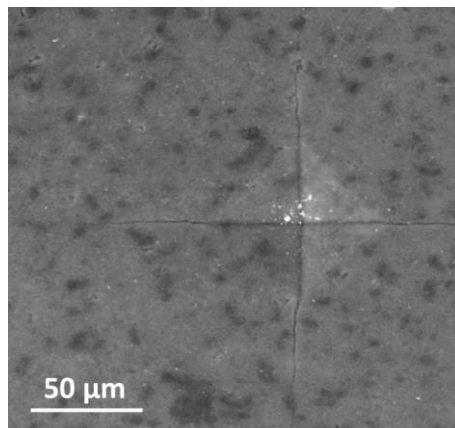


Figure II-13 : Micrographie de l'empreinte d'indentation Vickers à la surface d'un composite matrice/PA, sous une charge de 2 kg. Les fissures sont générées à chaque angle de l'indent

II.5. CARACTÉRISATION *EX SITU* PAR MICROTOMOGRAPHIE COUPLÉE À LA MICROFLUORESCENCE ET À LA MICRODIFFRACTION (ID22-ESRF) [Mar-12]

La ligne ID22 de l'ESRF est une ligne microsonde dédiée à la microanalyse dans la gamme des rayons X durs multi-KeV, axée sur la combinaison de la fluorescence de rayons X (FRX), la spectroscopie d'absorption X (SAX), la diffraction de rayons X (DRX) et des techniques d'imagerie X 2D/3D (IRX) à l'échelle (sub)micrométrique. Elle est composée de deux stations expérimentales (EH1 et ID22NI) qui permettent des analyses chimiques en distribution spatiale, concentration et spéciation des éléments traces corrélées à la morphologie ou les orientations cristallographiques de l'échantillon. La figure II-

14 présente les schémas des dispositifs EH1 et ID22NI. Le tableau II-3 donne les principales caractéristiques de chacune des deux stations.

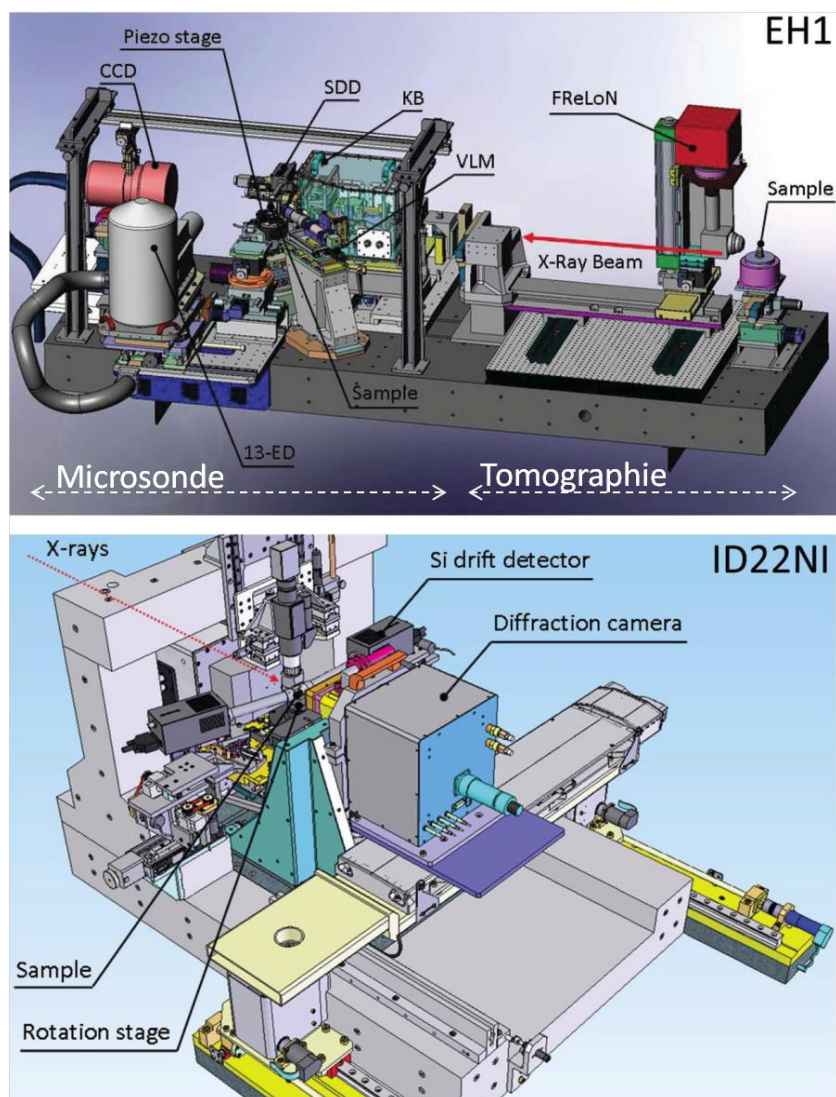


Figure II-14 : Schémas des dispositifs expérimentaux des stations de travail EH1 et ID22NI de la ligne de lumière ID22. La station EH1 est composée de : à droite le dispositif de tomographie, à gauche la microsonde. KB représente les miroirs Kirkpatrick-Baez, 13-ED les 13 éléments détecteurs, SDD le détecteur de dérive Si et VLM le microscope lumière visible

Tableau II-3 : Caractéristiques principales des stations EH1 et EHH2-ID22NI

	EH1	EH2-ID22NI
Résolution spatiale / μm	1 x 4	0,065 x 0,050
Optique focale	miroirs KB	miroirs KB
Flux maximum /photons s^{-1}	5×10^{11}	2×10^{12}
Energie /keV	6,5-65	17-29
Techniques	FRX, XAS, DRX, IRX-2D/3D	FRX, DRX, IRX-2D/3D

La tomographie par absorption de rayons X permet d'obtenir des images de l'intérieur d'un solide. Elle repose sur les propriétés d'interaction du faisceau de rayon X avec la matière. Selon la loi de Beer-Lambert, le nombre de photons transmis N_t par une tranche de matière traversée par un faisceau d'énergie E dépend du nombre de photons incidents N_0 et du coefficient d'atténuation μ de la tranche (Eq. II-6).

$$N_t(E) = N_0(E) \exp \left[- \int_{\Delta x} \mu_E(x, y_t, z_t) dx \right] \quad (\text{Eq. II-6})$$

Selon la trajectoire du faisceau, le coefficient d'atténuation varie en fonction des propriétés de la matière. Il dépend de l'énergie du faisceau incident, de la densité ρ du matériau et de son numéro atomique Z . En plaçant un détecteur photoélectrique derrière l'échantillon, les photons transmis sont détectés et l'information est retranscrite numériquement en niveau de gris proportionnel à $N_t(E)$. Cette technique permet de réaliser une cartographie tridimensionnelle du coefficient d'atténuation grâce à l'enregistrement de plusieurs radiographies en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe entre 0° et 180° (Figure II-15) [Her-80]. Un logiciel permet de reconstruire les images et analyses de l'échantillon en trois dimensions.

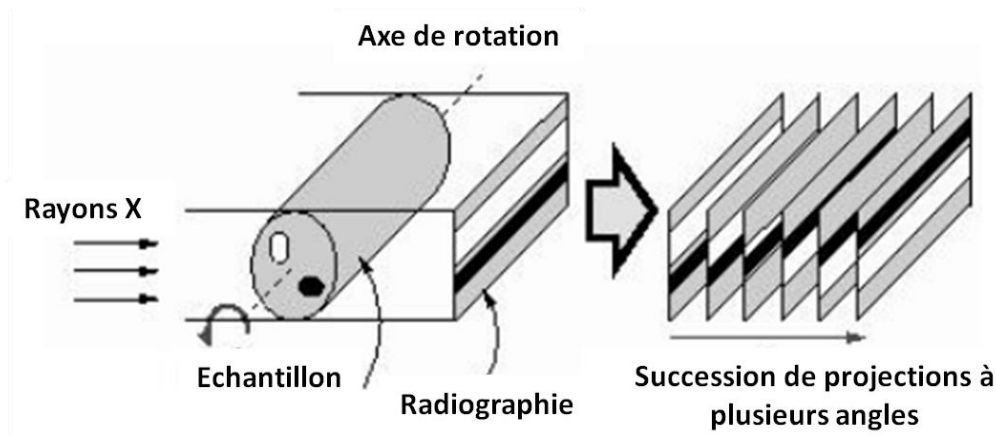


Figure II-15 : Schémas de principe d'acquisition de projections en tomographie [Her-80]

Le couplage de cette technique avec la spectrométrie de fluorescence X et la diffraction X nous a permis d'obtenir une image 3D d'une zone de fissure en profondeur d'un composite et d'analyser la composition chimique élémentaire avec une répartition 3D des éléments de la zone analysée. Ainsi, nous avons pu analyser la composition de la matrice vitreuse à proximité d'une particule active oxydée d'autre part, et d'autre part, nous avons pu identifier les phases formées dans la fissure.

III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX EN COUCHES MINCES

III.1. ÉLABORATION DES CIBLES D'ABLATION

La composition des cibles utilisées pour les dépôts par ablation laser pulsé est donnée dans le tableau II-4. Deux types de matrices vitreuses, connues comme verre de scellement pour piles SOFC, ont été utilisés. Le verre G018-311 est un verre commercialisé par la société Schott. Le verre Vsh1 a été préparé au laboratoire, sa composition est issue des travaux de thèse de D. Coillot [Coi-10]. Une troisième cible concerne l'agent cicatrisant VB.

Tableau II-4 : Caractéristiques des cibles de pulvérisation

Cible	Nature	Composition %mol.	Densité
G018-311	Verre commercial	49,42 SiO ₂ – 14,41 BaO – 18,9 B ₂ O ₃ – 15,97 MgO – 1,31 Al ₂ O ₃	3,82
Vsh1	Verre de synthèse [Coi-10]	47,62 SiO ₂ – 28,57 BaO – 14,29 CaO – 9,52 Al ₂ O ₃	3,69
VB	Poudre commerciale	VB	4,59

Les cibles de verres (diamètre 1 pouce) ont été élaborées par densification par traitement thermique. Les poudres ont été réduites à une granulométrie inférieure à 63 µm. Une préforme a été réalisée par pressage uniaxial, puis isostatique sous 1800 bars de pression. Les pastilles sont ensuite densifiées par traitement thermique dans un four à moufle sous air à 750°C pendant 5h.

La cible de borure de vanadium (VB) a été densifiée par frittage flash, à la plateforme Nationale de Frittage Flash, à l'Institut Carnot CIRIMAT, sous vide à 700°C, pour prévenir l'oxydation du bore et du vanadium. Le protocole de densification par frittage flash est présenté dans le paragraphe II.2.

III.2. DÉPÔTS COUCHES MINCES PAR ABLATION LASER (PLD)

Nos dépôts ont été réalisés à l'UCCS sur le site de l'Université d'Artois. La technique de dépôt par ablation laser pulsé (*Pulsed Laser Deposition* PLD) a connu un fort développement à partir de 1987 pour la synthèse de supraconducteurs.

Le terme d'ablation laser peut être défini comme l'éjection induite par un laser, d'une fraction significative de couche atomique du matériau cible [Mil-98]. Le processus d'ablation est décrit en plusieurs étapes :

- 1) L'énergie du faisceau laser est partiellement ou totalement absorbée par la cible, ce qui induit une augmentation de la température et une diffusion de la chaleur au sein du

- matériau. Cet échauffement peut entraîner une transition de phase ou une dégradation chimique de celui-ci activé thermiquement ;
- 2) Si la densité d'énergie reçue (fluence) est suffisamment élevée (supérieure au seuil de claquage du matériau (seuil de destruction)), l'interaction laser-matériau induit l'éjection de la matière sous forme d'atomes, de molécules, d'ions, d'agrégats, etc. ;
 - 3) La matière éjectée peut interagir avec le faisceau laser et conduire à la création d'un plasma, appelé plume, dirigé perpendiculairement à la surface de la cible ;
 - 4) A la fin de l'impulsion laser les espèces éjectées du matériau se recombinent et se recondensent sur le substrat ;
 - 5) S'en suit la nucléation et la croissance du film sur le substrat.

La figure II-16 présente le schéma de principe de dépôt par ablation laser.

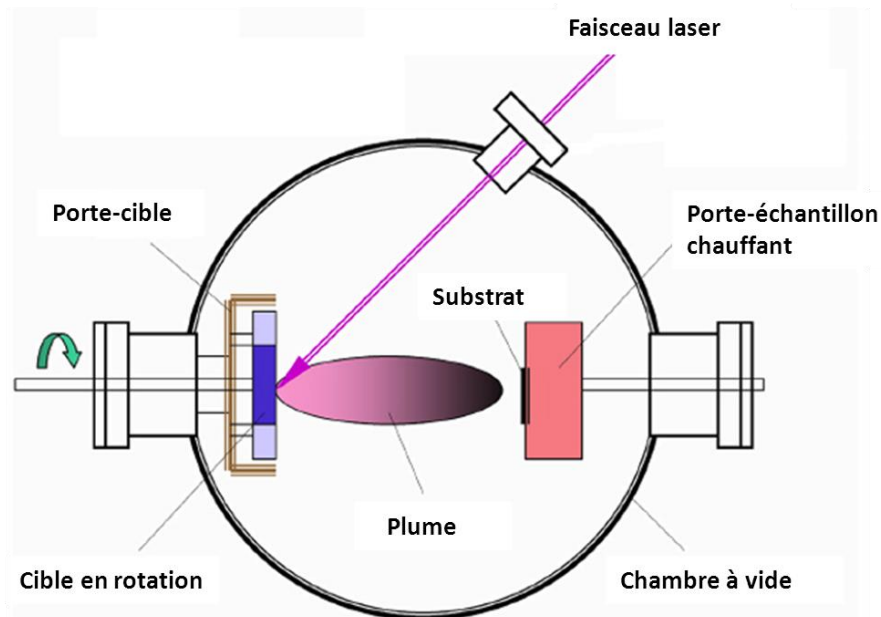


Figure II-16 : Schéma de principe de dépôt par ablation laser pulsé

Les dépôts ont été réalisés avec un dispositif d'ablation muni d'un laser KrF Coherent Compex Pro 102 de longueur d'onde 248 nm. Les paramètres expérimentaux utilisés seront présentés dans le chapitre VI où ils ont fait l'objet d'une étude spécifique dans le cadre de notre travail.

III.3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS DES COUCHES MINCES

III.3.1. ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACE ET/OU MESURES DE L'ÉPAISSEUR DES COUCHES

III.3.1.1. PAR ELLIPSOMETRIE

Nos mesures par ellipsométrie ont été réalisées à l'UCCS sur le site de l'Université d'Artois.

La technique d'ellipsométrie spectroscopique permet de caractériser l'épaisseur et les propriétés optiques d'échantillons en couches minces [Ahn-97]. Elle s'appuie sur les relations de Fresnel qui stipulent que la réflexion d'un faisceau sur une surface modifie son état de polarisation. La méthode consiste alors à mesurer l'état de polarisation d'un faisceau réfléchi par un échantillon, et de la comparer à la polarisation du faisceau incident. Ce changement de polarisation dépend de la nature, de la structure et de l'épaisseur de l'échantillon. La figure II-17 présente la réflexion d'un faisceau polarisé à la surface d'un échantillon.

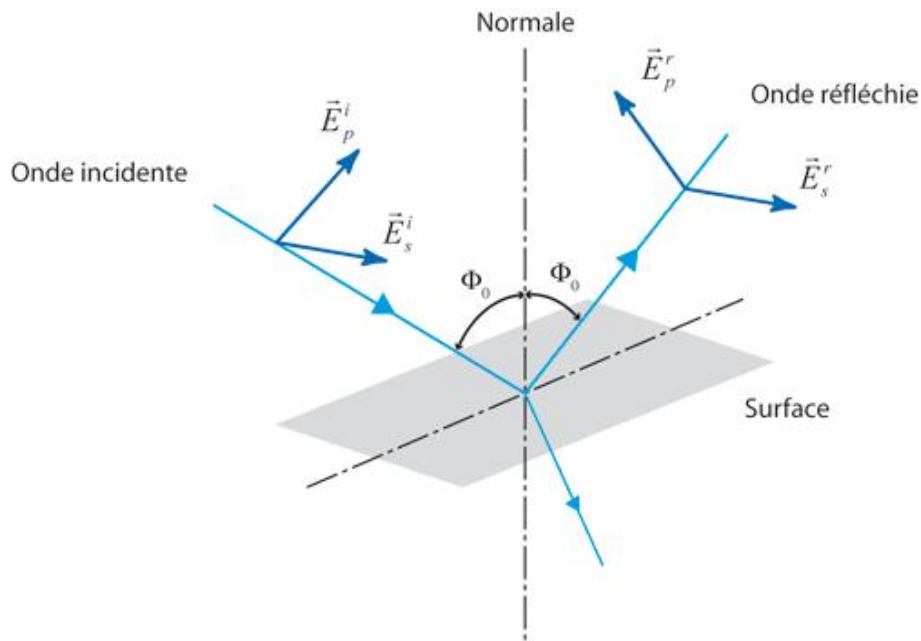


Figure II-17 : Réflexion des angles de polarisation à la surface d'un échantillon [Bor]

Lorsqu'une onde plane rencontre une surface avec un angle d'incidence ϕ_0 , une partie de l'onde est transmise ou absorbée et une partie réfléchi par la surface. Le champ électrique \vec{E}^i peut être décomposé suivant un axe \vec{E}_p^i parallèle au plan d'incidence et un axe \vec{E}_s^i perpendiculaire. Le champ électrique \vec{E}^r après réflexion peut être représenté par le coefficient de réflexion de l'échantillon par une polarisation parallèle r_p et une polarisation perpendiculaire r_s . En pratique, la quantité mesurée est le rapport entre le coefficient parallèle et le coefficient perpendiculaire (Eq. II-7).

$$\frac{r_p}{r_s} = \operatorname{tg}(\psi) e^{i\Delta} \quad (\text{Eq. II-7})$$

Avec Δ et ψ les angles ellipsométriques représentant, respectivement, la différence de phase après réflexion et l'amplitude du champ réfléchi. Une étape de modélisation permet de remonter aux propriétés optiques des matériaux utilisés, et dans le cas des couches minces, à l'épaisseur de couche.

La figure II-18 présente le dispositif d'ellipsométrie.

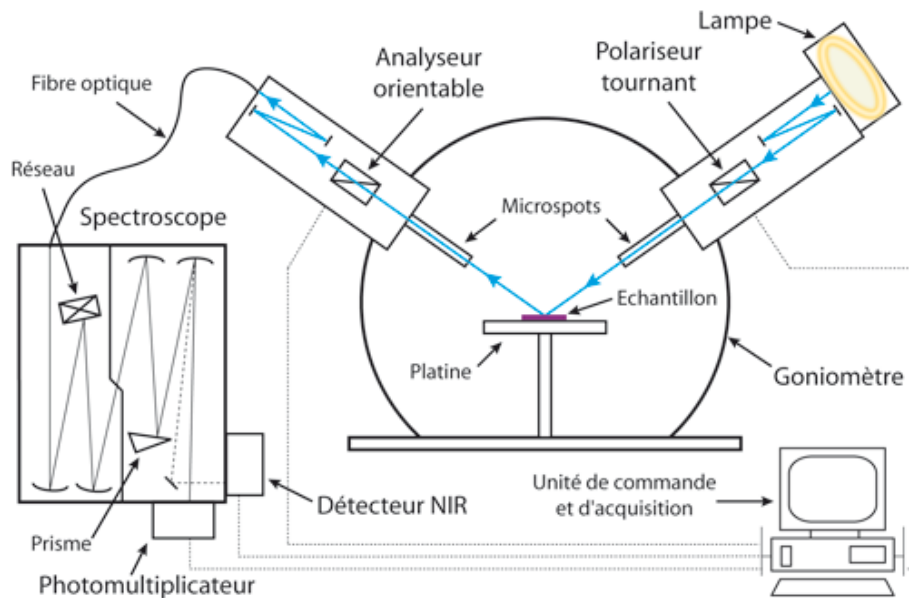


Figure II-18 : Représentation schématique d'un dispositif d'ellipsométrie [Bor]

Les caractérisations de nos dépôts ont été réalisées sur un dispositif d'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase (Uvisel, Horiba Jobin Yvon disponible au laboratoire, sur le site de l'Université d'Artois). Il permet de mesurer des états de polarisation sur la gamme de longueur d'onde: 350-1600 nm.

Les mesures ont été réalisées à température ambiante, à l'aide d'un ellipsomètre à modulation de phase. La fréquence de modulation N est de 50 kHz, ce qui permet des mesures rapides. Ce modulateur induit un déphasage sinusoïdal de type $\delta(t) = a \sin \omega t$ avec ω la pulsation angulaire du modulateur $\omega = 2\pi N$. Le signal mesuré (intensité détectée $I(t)$) se décrit sous la forme suivante (Eq. II-8).

$$I(t) = I(I_0 + I_s \sin(\delta(t)) + I_c \cos(\delta(t))) \quad (\text{Eq. II-8})$$

avec I_0 , I_s et I_c dépendantes des orientations respectives du polarisateur, de l'analyseur et de l'angle entre l'analyseur et le modulateur. Selon la configuration du dispositif, ces intensités peuvent s'exprimer simplement en fonction des angles ellipsométriques Δ et ψ . Dans notre cas, l'angle d'incidence a été fixé à 70° pour tous les échantillons. Dans cette configuration, les intensités I_0 , I_s et I_c sont décrites par les relations suivantes (Eq. II-9 à Eq. II-11).

$$I_0 = 1 \quad (\text{Eq. II-9})$$

$$I_s = \sin 2\psi \sin \Delta \quad (\text{Eq. II-10})$$

$$I_c = \sin 2\psi \cos \Delta \quad (\text{Eq. II-11})$$

Les angles ellipsométriques Δ et ψ sont reliés aux coefficients complexes de réflexion de la lumière polarisée: r_p et r_s qui sont respectivement les contributions parallèles et perpendiculaire par rapport au plan d'incidence. Rappelons que le signal obtenu donne le rapport $\frac{r_p}{r_s}$ (état de polarisation de la couche) est défini par l'équation (Eq. II-12).

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \text{tg}(\psi) e^{i\Delta} \quad (\text{Eq. II-12})$$

L'état de polarisation ρ étant dépendant des propriétés de la couche (indice de réfraction $n(\lambda)$, coefficient d'absorption $k(\lambda)$, épaisseur d), on obtient un système d'équations $\tan \psi = f(n_i, k_i, d_i)$ et $\cos \Delta = g(n_i, k_i, d_i)$ pour chaque longueur d'onde. Pour décrire la réponse ellipsométrique, il est alors nécessaire d'utiliser un modèle pour définir la loi de variation de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$. Le modèle utilisé est fonction de la structure de l'échantillon (épaisseur, propriétés optiques, etc.). Dans notre cas, les modèles choisis sont le modèle de Cauchy pour les dépôts de verres (Eq. II-13), et celui de l'oscillateur de Lorentz (Eq. II-14) dans le cas des dépôts de borure de vanadium.

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\text{Eq. II-13})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} \quad (\text{Eq. II-14})$$

La détermination de l'épaisseur d'un échantillon en couche mince se fait par comparaison du spectre expérimental, donnant l'intensité du faisceau lumineux (I_s et I_c) en fonction de la longueur d'onde appliquée, avec le modèle mathématique choisi par rapport à la structure de l'échantillon (nature du matériau, nombre de couches, propriétés optiques, épaisseur). Les mesures ont été faites en considérant l'échantillon comme suit :

- i. le substrat (couche 1) ;
- ii. la couche déposée, représentant un dépôt dense (densité de la cible), (couche 2) ;
- iii. une couche de rugosité (couche 3) modélisée à partir des paramètres de la couche 2, à laquelle est ajouté un pourcentage de vide.

Nous avons émis l'hypothèse que les indices de réfraction étaient homogènes sur toute l'épaisseur de la couche (densité homogène). La densité de la couche 3 est déterminée en ajustant le pourcentage de vide. Les inconnues sont alors l'épaisseur du dépôt et la rugosité de surface. Les paramètres fixés sont les valeurs d'indices optiques de chaque couche (dépôt + substrat) choisis à l'aide de la base de données du logiciel Horiba Scientific.

Les figures II-19 et II-20 montrent un exemple de données obtenues à partir d'un échantillon constitué d'une couche de verre G018-311 déposée sur un substrat de silicium. La structure de l'échantillon est décrite sur la figure II-19. Les paramètres cerclés de pointillés représentent les différentes couches de l'échantillon.

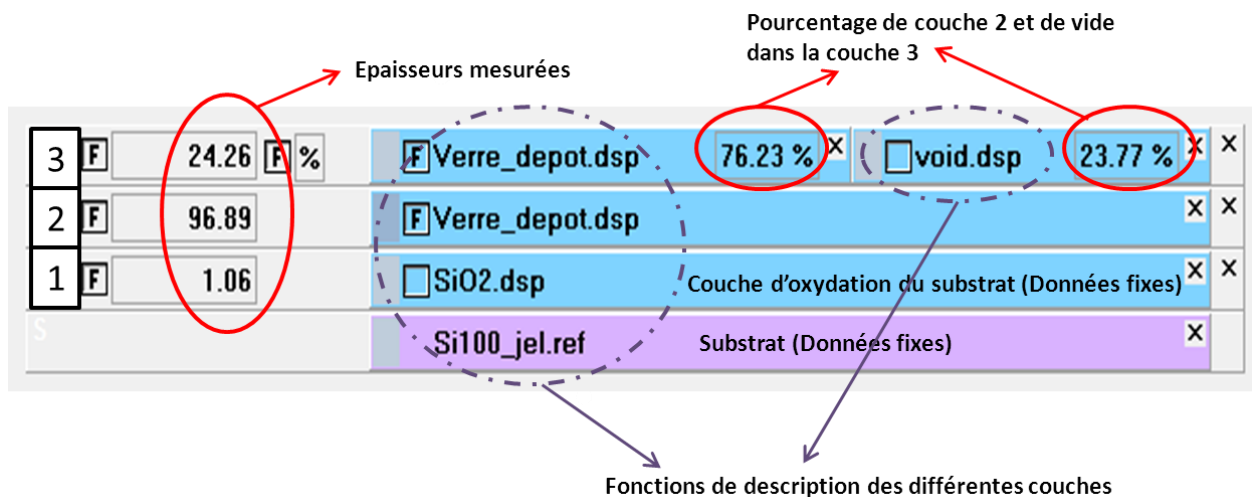


Figure II-19 : Exemple de données d'épaisseurs obtenues dans le cas d'un dépôt de verre sur un substrat silicium. Ces résultats sont issus du fit des données expérimentales par la fonction de Cauchy représenté par la figure VI-1

De bas en haut sont choisies (d'après le logiciel Horiba Scientific) les fonctions de description :

- du substrat Si(100) ;
- d'une couche d'oxyde natif SiO_2 en surface du substrat (notée 1). Cette couche est due à l'oxydation propre du substrat et est indépendante du processus de dépôt ;
- de la couche de verre déposée (notée 2) ;
- de la couche de verre incluant un pourcentage de vide (fonction de description: void.dsp) pour modéliser la rugosité de surface (notée 3).

Les valeurs cerclées de rouge (traits pleins) sont, à gauche, les épaisseurs calculées grâce au modèle mathématique ; les valeurs à droite correspondent aux pourcentages de verre et de vide dans la couche modélisant la rugosité de surface (couche 3).

La figure II-20 présente les données expérimentales (courbes de points) des composantes d'intensité I_s et I_c en fonction de la longueur d'onde appliquée. Les courbes en traits pleins représentent les intensités modélisées à partir du modèle de Cauchy et de la structure de l'échantillon comme décrite sur la figure II-19. La superposition quasi totale du modèle mathématique avec les données expérimentales indique que les hypothèses faites quant à la structure et aux propriétés optiques de l'échantillon sont correctes. Ainsi, nous obtenons l'épaisseur de chaque couche et le pourcentage de vide dans la couche 3.

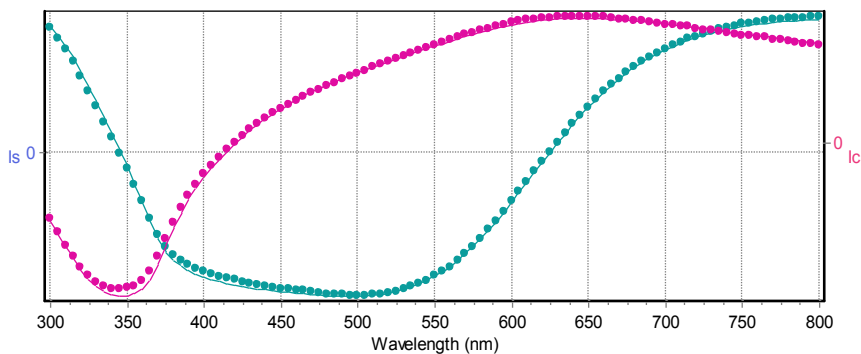


Figure II-20 : Exemple de fit des intensités I_s et I_c mesurées en fonction de la longueur d'onde. Les points représentent les données expérimentales, la courbe en trait plein représente les intensités modélisées à partir du modèle de Cauchy

III.3.1.2. PAR MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE

Les mesures de microscopie à force atomique ont été réalisées à l'UCCS sur le site de l'Université d'Artois.

La microscopie à force atomique est une technique généralement utilisée pour l'observation de la morphologie de surface d'un échantillon. Elle permet d'obtenir une image tridimensionnelle de la surface avec une résolution latérale de l'ordre du nanomètre à une dizaine de nanomètres et une

résolution verticale de l'ordre de l'Angstrom. Elle s'appuie sur la détection des forces inter atomiques (tension de surface, forces de Van der Waals, forces de répulsion coulombiennes) *via* une pointe reliée à un levier de constante de raideur connue. Un faisceau laser est envoyé sur le levier réfléchissant qui le redirige vers un cadran contenant quatre photodiodes. L'interaction entre la pointe et la surface entraîne la déflexion du levier qui se traduit par une déviation verticale du faisceau laser par rapport à sa position de référence. L'utilisation du mode balayage permet de reconstruire une image de la surface de l'échantillon.

Cette technique a été utilisée pour analyser la morphologie des films déposés. Les mesures ont été réalisées sur un AFM multimode Nanoscope IIIa de la société Digital Instruments. La figure II-21 donne l'exemple d'une analyse de surface d'un film mince de verre. Nous pouvons ainsi remarquer l'aspect granuleux de la couche, surmontée de gouttes. Le balayage de l'échantillon donne également accès à la rugosité de surface.

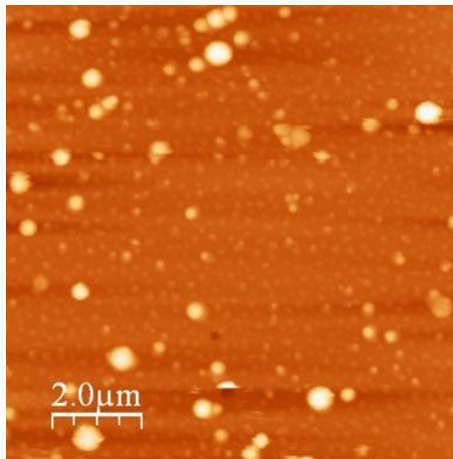


Figure II-21 : Analyse de surface d'un film de verre par AFM

III.3.2. CARACTÉRISATION CHIMIQUE

III.3.2.1. SPECTROSCOPIE PHOTOÉLECTRONIQUE X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la composition chimique des matériaux en couches minces et donne des informations sur l'état d'oxydation de certains éléments.

Le principe est basé sur l'effet photoélectrique produit par l'irradiation par des photons X ($Al K_{\alpha}$ ou $Mg K_{\alpha}$) d'un composé. L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence caractéristiques des atomes et du solide. Les électrons sont collectés par un analyseur qui mesure leur énergie cinétique E_c . Ils sont ensuite classés et comptés en fonction de leur énergie cinétique E_c ou de leur énergie de liaison E_l selon l'équation (Eq. II-15).

$$h\nu = E_l + E_c + \phi \quad (\text{Eq. II-15})$$

Avec $h\nu$ l'énergie du photon incident, ϕ la fonction d'extraction du spectromètre, E_l l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau et E_c l'énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté.

Les spectres obtenus en classant et comptant les électrons en fonction de l'énergie de liaison donnent des informations chimiques qualitatives et quantitatives de la surface de l'échantillon sur une profondeur de 10 à 15 nm. Cette technique permet de détecter tous les éléments du matériau analysé, exceptés l'hydrogène et l'hélium.

Les analyses XPS ont été réalisées sur un spectromètre XPS KRATOS AXIS Ultra^{DLD} (Kratos Analytical, UK) qui utilise une source Al K α monochromatique (1486,69 eV). Ce dispositif est situé sur la Plateforme Régionale d'Analyses de Surfaces (PRAS) de l'Institut des Molécules et de la Matière Condensée de Lille (IMMCL, Fédération Chevreul). La pression de la chambre d'analyse est maintenue à 10⁻⁹ mbar pour les mesures. Les spectres ont été enregistrés avec un pas de 1 eV. Nous avons utilisé la raie Ba3d_{5/2} comme référence à 780,5 eV, pour calibrer chaque spectre en énergie de liaison.

III.3.2.2. SPECTROMÉTRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES (ToF SIMS)

Les analyses ToF-SIMS ont été réalisées sur un dispositif situé sur la Plateforme Régionale d'Analyses de Surfaces (PRAS) de l'Institut des Molécules et de la Matière Condensée de Lille (IMMCL, Fédération Chevreul).

La spectrométrie de masse des ions secondaires est basée sur la pulvérisation de la matière en surface d'un échantillon par bombardement d'ions de haute énergie. Une source pulsée d'ions primaires mono ou multi-atomiques (Ga⁺, Biⁿ⁺, Au⁺, C⁶⁰⁺, etc.) possédant une énergie de quelques keV bombarde la surface de l'échantillon et produit des ions secondaires émis à partir de la première monocouche en surface de l'échantillon. Ces derniers sont focalisés et accélérés avec une même énergie cinétique dans le tube d'analyse. Le temps de parcours des ions secondaires dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de leurs masses. C'est le principe physique de l'analyseur à temps de vol qui analyse en parallèle tous les ions secondaires émis. Les spectres de masse obtenus représentent l'intensité (nombre d'ions secondaires détectés) en fonction de leurs masses indiquées par le rapport masse sur charge (m/z). L'utilisation d'un analyseur à temps de vol permet d'obtenir une très bonne résolution en masse ($\Delta m/m > 10\,000$ à la masse 28).

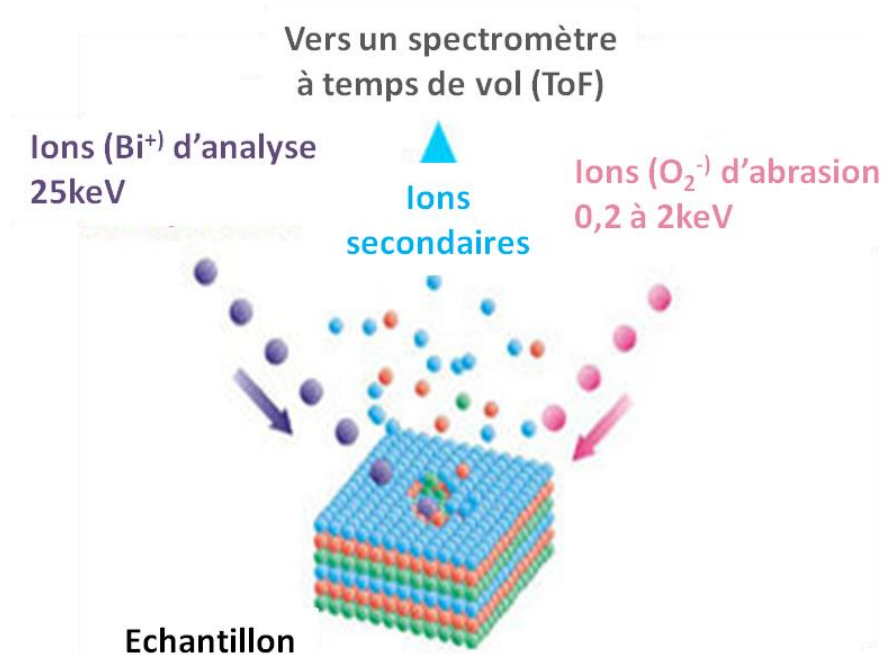


Figure II-22 : Principe général de la spectrométrie de masse ToF-SIMS [SAF]

Grâce à un dispositif de balayage du faisceau d'ions primaires, on peut obtenir une cartographie des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface, avec une résolution submicronique. On peut également, en alternant des séquences d'acquisition et d'abrasion, tracer un profil de composition avec une résolution en profondeur nanométrique. La figure II-22 schématise le principe de la spectrométrie de masse.

Les analyses ont été réalisées en mode dynamique sur un dispositif ToF-SIMS 5 à deux sources développé par la société Ion-ToF. L'échantillon solide analysé est placé dans l'enceinte de détection, sous vide poussé (10^{-10} mbar). Un faisceau d'ions O_2^+ est utilisée pour l'érosion (énergie 5,5 keV). La zone érodée est de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$. En cours d'érosion, un second faisceau d'ions bismuth Bi^+ de 25keV est utilisé pour l'analyse sur une zone de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

III.3.3. ANALYSE DU RÉSEAU VITREUX PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie vibrationnelle qui permet d'accéder à des informations structurales des composés analysés. Elle est basée sur la variation du moment dipolaire des molécules suite à l'absorption du rayonnement infrarouge. Le moment dipolaire renseigne sur le type de liaison impliqué entre les atomes, ce qui permet l'identification de motifs chimiques.

Dans le cas des verres à base de silice, les spectres obtenus permettent d'évaluer la polymérisation du réseau à partir des intensités relatives des bandes de vibration des liaisons Si-O-Si (pontantes) et Si-O⁻ (non-pontantes).

Les spectres IR ont été acquis à température ambiante entre 600 et 4000 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre IRTF MAGNA 860 (Thermo Nicolet), équipé d'un laser Nd: YAG, d'une séparatrice KBr, d'un détecteur DTGS et d'un détecteur MCT, en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) (Figure II-23). Les cristaux ATR utilisés sont le diamant et le germanium. Les acquisitions ont été réalisées en absorbance avec un temps de comptage correspondant à l'accumulation de 1000 balayages.

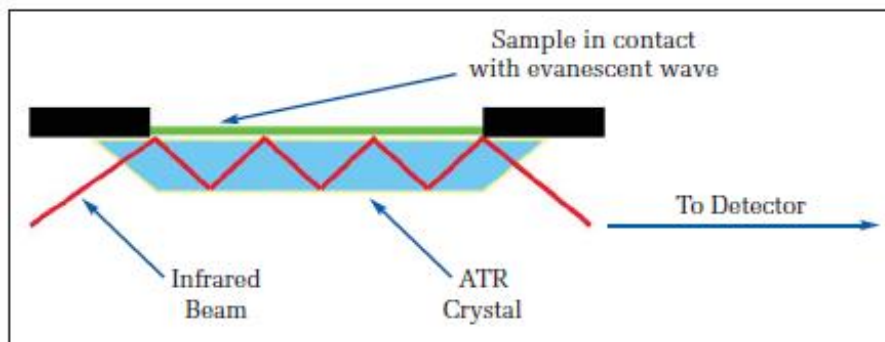


Figure II-23 : Principe de mesure par spectroscopie IRFT en mode ATR [Per]

RÉFÉRENCES

- [Ahn-97]** Ahn C.H., Tybell T., Antognazza L., Char K., Hammond R.H., Beasley M.R., Fisher O., Triscone J.M., *Science* 276 (1997) 1100-1103
- [Ako]** Ako S., *Une introduction à la résonance magnétique nucléaire*, Chapitre 8: *RMN multidimensionnelle*, Université de Nantes
- [Ale-99]** D'Alessio L., Teghil R., Zaccagnino M., Zaccardo I., Ferro D., Marotta V., *Applied Surface Science*, 138-139 (1999) 527-532
- [Bar-05]** Barton J., Guillemet C., *Le verre: Sciences et Technologies*, EDP Sciences (2005)
- [Bäu-00]** Bäuerle D., *Laser Processing and Chemistry*, 3rd ed. Springer (2000)
- [Bor]** Borella M., *Ellipsométrie spectroscopique, Introduction et principe*
- [Bri-09]** Brisset F., Repoux M., Ruste J., Grillon F., Robaut F., *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, Ed. Broché (2009)
- [Bro-96]** Broll N., "*Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*", *Techniques de l'ingénieur* 1080 (1996)
- [Cir]** <http://www.cirimat.cnrs.fr/equipes/Operations-transverses/article/Frittage-Flash>
- [Coi-10]** Coillot D., *Développement du concept d'autocicatrisation pour le scellement à haute température de cellules électrochimiques*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2010)
- [Her-80]** Herman G.T., *Image Reconstitution from Projections*, New York: Academic Press (1980)
- [Lar-06]** Lara Lopez C.J., *Sellos vitroceramicos del sistema RO-BaO-SiO₂ (R=Mg, Zn)*, Thèse de doctorat, Universidad Autonoma de Madrid (2006)
- [Mac-02]** Mackenzie K.J.D., Smith M.E., *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*, Ed. Pergamon Materials series (2002)
- [Mar-12]** Martinez-Criado G., Tucoulou R., Cloetens P., Bleuet P., Bohic S., Cauzid J., Kieffer I., Kosior E., Labouré S., Petitgirard S., Rack S., Sans J.A., Segura-Ruiz J., Suhonen H., Susini J., Villanova J., *Journal of Synchrotron Radiation*, 19 (2012) 10-18
- [Men]** Menguy N., Cours de "*Microscopies Electroniques: Interaction rayonnement-Matière*", Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés
- [Mil-98]** Miller J.C., Haglund R.F., "*Laser Ablation and Desorption*" In: "*Experimental Methods in the Physical Science*", Vol. 30, Academic Press, New York (1998)
- [Paq-06]** Paqueton H., Ruste J., *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*, *Techniques de l'ingénieur* 1080 (2006)
- [Pas05]** Pascual M., Durán A., Prado M., *Physics and chemistry of glasses*, 46 (2005) 512-520
- [Per]** www.perkinelmer.com, Technical Note, FT-IR SPECTROSCOPY

[Pod-13] Podor R., Pailhon D., Brau H.P., Ravaux J., Sample holder with integrated thermocouple, Patent WO2013011022 (2013)

[SAF] <http://www.uksaf.org>

CHAPITRE III : ÉTUDE PRÉLIMINAIRE À LA MISE EN ŒUVRE DE MATÉRIAUX AUTO-RÉPARANTS À HAUTE TEMPÉRATURE (500-1200°C)

Le procédé de cicatrisation autonome s'active lors de la fissuration du matériau par l'oxydation à la température de fonctionnement des particules actives incorporées au sein de la matrice.

Ce chapitre présente une étude préliminaire du choix des particules actives utilisées comme agent de cicatrisation :

- **Une première partie sera consacrée au choix des particules adaptées à des applications hautes températures (500-1200°C). Une étude portant sur l'oxydation de ces particules sera présentée ;**
- **Dans une seconde partie, nous étudierons la capacité des particules à former, par oxydation, des oxydes suffisamment fluides pour permettre d'envisager leur utilisation dans le cas du procédé autonome de cicatrisation. Ces études ont été réalisées par microscopie environnementale haute température (MEBE-HT).**

I. CHOIX DES PARTICULES CICATRISANTES

Nous avons vu dans le chapitre I que le choix des particules actives était déterminant pour garantir l'efficacité du procédé. Rappelons que les particules doivent :

- ne pas modifier les propriétés initiales du matériau vitreux (CET, résistance mécanique) ;
- rester inerte au contact de la matrice vitreuse avant oxydation ;
- pouvoir s'oxyder au contact de l'atmosphère environnante avec une cinétique suffisamment rapide ;
- former un ou des oxydes fluides à la température de fonctionnement du matériau ;
- former une phase qui permette de combler la fissure. La phase formée peut être vitreuse ou cristallisée et réagir ou non avec la matrice.

Parmi ces composés, les borures et les siliciures présentent l'intérêt d'une grande stabilité thermique en atmosphère neutre, ainsi que des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion permettant leur utilisation pour des applications à hautes températures, par exemple dans le domaine de l'aéronautique [Aro-65].

La littérature rapporte des travaux sur le procédé autonome de cicatrisation à haute température montrant principalement l'utilisation de particules de type SiC ou B₄C [Chu-05], [Tho-95], [Vir-01]. La cicatrisation est obtenue via la formation des oxydes B₂O₃ et SiO₂. Certains auteurs montrent également la formation à haute température (~ 1200°C) de silicates ou borosilicates à partir du système noté SiBC capables d'obstruer les fissures [Vir-01].

Récemment, Coillot *et al.* [Coi-10] ont montré l'intérêt de travailler avec des particules génératrices des oxydes B₂O₃ et V₂O₅ pour des applications dans la gamme de température 700-900°C. Ces oxydes leur ont permis d'obtenir une cicatrisation rapide des fissures.

Sur la base de ces travaux, notre choix s'est donc porté sur l'étude de différents borures et vanadates tels que V, B, VB, VB₂, SiB₄ et/ou AlB₂. Le travail qui suit porte sur la compréhension des mécanismes de cicatrisation *via* les mécanismes d'oxydation des particules.

II. ÉTUDE DE L'OXYDATION DES PARTICULES

Afin de valider le choix des particules actives, une première étape consiste à étudier leur comportement en conditions oxydantes. Cette étude passe par l'identification de la gamme de température d'utilisation des particules avec la température de début d'oxydation, et l'identification des oxydes formés susceptibles d'être mis en jeu lors du procédé de cicatrisation. La cinétique

d'oxydation est également un critère important à prendre en compte puisqu'elle conditionnera la rapidité du procédé.

II.1. ANALYSES THERMIQUES DE L'OXYDATION DES PARTICULES

L'oxydation des particules a été étudiée par analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG). Les figures III-1 et III-2 présentent les résultats obtenus lors d'un traitement thermique sous air. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le chapitre II paragraphe I.1. Les résultats concernant les particules de bore et de vanadium sont repris, à titre de comparaison, des travaux de thèse de D. Coillot [Coi-10].

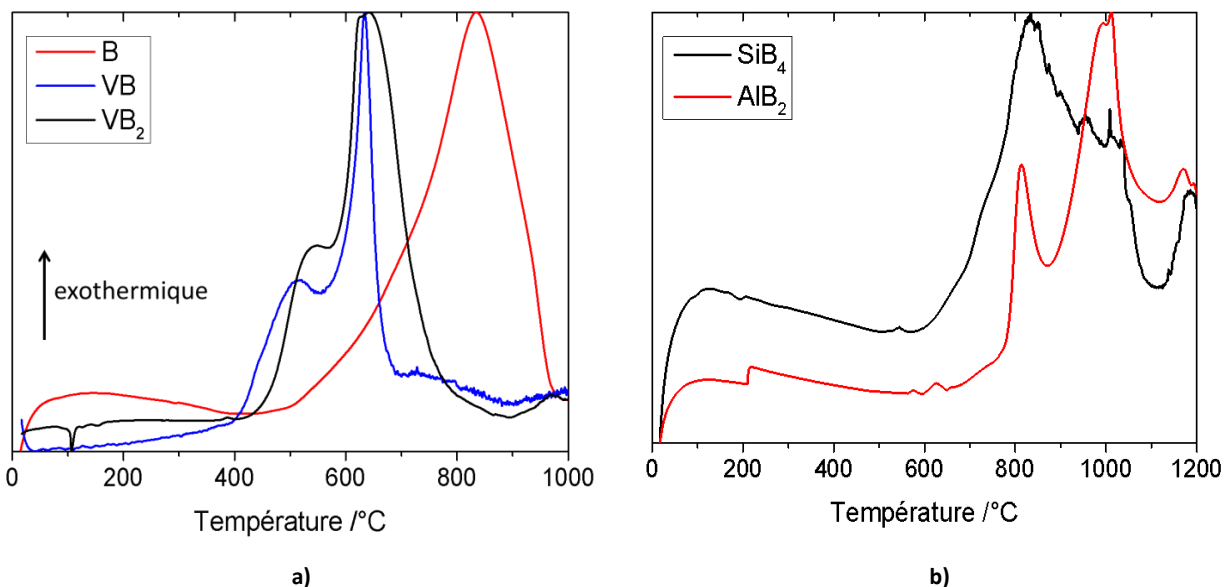


Figure III-1 : Analyses thermiques différentielles de l'oxydation sous air des particules a) V, B, VB et VB₂ et b) SiB₄ et AlB₂

Ce type d'analyses permet de mettre en évidence les températures de début d'oxydation de chaque particule. Il apparaît que les composés V, VB et VB₂ s'oxydent à partir de 400-500°C, tandis que celle du bore intervient vers 600°C (Figures III-1 et III-2-a). Les composés SiB₄ et AlB₂ sont, quant à eux, plus réfractaires (Figures III-1-b et III-2-b). Leur oxydation intervient respectivement vers 700°C et 800°C. Il est à noter également que pour la première catégorie de particules (Figure III-1-a), les pics d'oxydation exothermiques présentés sur les courbes d'ATD montrent que celle-ci est totale pour des températures inférieures à 1000°C. Dans le cas des particules SiB₄ et AlB₂, la température de mesure ATD-TG maximale autorisée par la technique est de 1200°C. Dans ces conditions, le thermogramme ne permet pas d'identifier clairement la température de fin d'oxydation de ces composés. Toutefois, nous pouvons définir deux gammes de températures pour l'utilisation de ces particules :

- Les composés V, B, VB et VB₂ permettront l'étude du procédé de cicatrisation entre 500 et 900°C ;

- Les composés SiB_4 et AlB_2 pourront être utilisés à des températures supérieures à 1000°C.

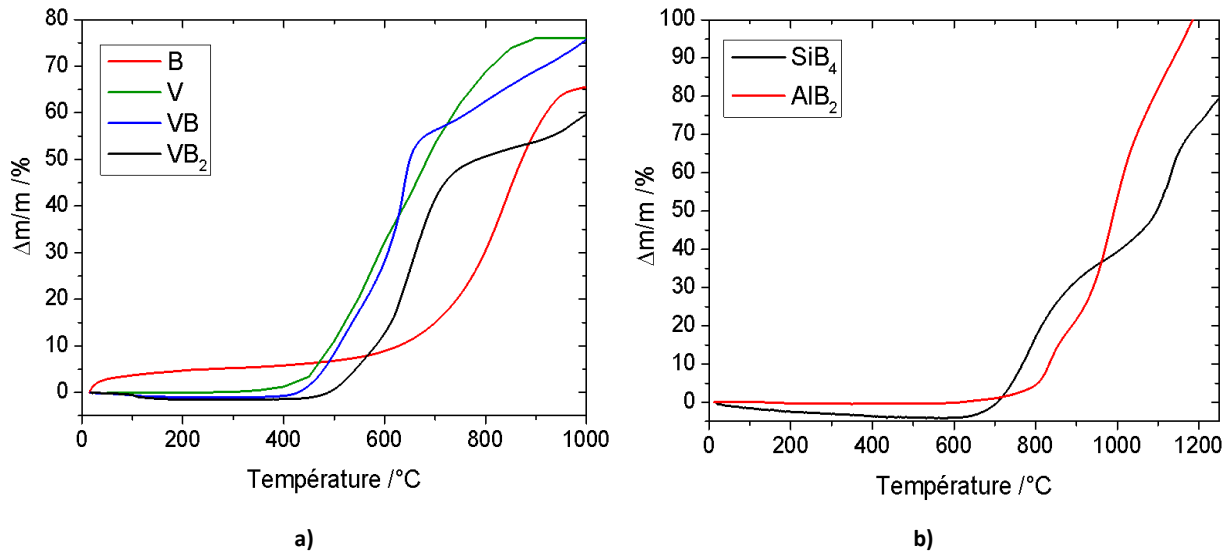


Figure III-2 : Analyses thermogravimétriques de l'oxydation sous air des particules a) V, B, VB et VB_2 et b) SiB_4 et AlB_2

II.2. ÉTUDE STRUCTURALE DE L'OXYDATION DES PARTICULES

L'oxydation des différentes particules a également été étudiée par RMN et par DRX afin de déterminer la nature des oxydes formés. Pour cela, les échantillons de poudre ont été traités thermiquement sous différentes conditions. Les échantillons ont ensuite été refroidis dans un dessiccateur pour éviter l'absorption d'humidité.

II.2.1. CAS DES COMPOSÉS V, B, VB et VB_2

Les analyses par RMN et DRX ont été réalisées sur des poudres de VB et VB_2 traitées à 700°C à différents temps d'oxydation.

Il a été montré que les composés V et B conduisaient de façon rapide par oxydation sous air à 700°C à la formation des oxydes V_2O_5 ($\delta_{\text{iso}} = -609$ ppm) et B_2O_3 ($\delta_{\text{iso}} = 14,6$ ppm) [Coi-10]. Toutefois, les auteurs ont montré que l'oxydation du vanadium conduisait dans un premier temps à la formation d'oxydes intermédiaires VO_2 et V_6O_{13} avant de former le V_2O_5 . Dans le cas de l'oxydation du bore, l'obtention de B_2O_3 se fait par contre de manière directe.

Dans le cas du borure de vanadium de stœchiométrie VB, l'oxydation des particules conduit à la formation simultanée de V_2O_5 et B_2O_3 [Coi-10]. Les analyses par RMN du ^{11}B et du ^{51}V sont données sur les figures III-3 et III-4. Elles montrent la formation progressive des oxydes B_2O_3 ($\delta_{\text{iso}} = 14,6$ ppm) et V_2O_5 ($\delta_{\text{iso}} = -609$ ppm) dès 10 minutes de traitement thermique à 700°C. Nous pouvons remarquer que le signal correspondant au précurseur VB (^{11}B : $\delta_{\text{iso}} = 57,9$ ppm, ^{51}V : $\delta_{\text{iso}} = 2836$ ppm) s'atténue

mais reste encore présent après 45 minutes de traitement thermique, ce qui montre que la réaction d'oxydation n'est pas totale à ce stade.

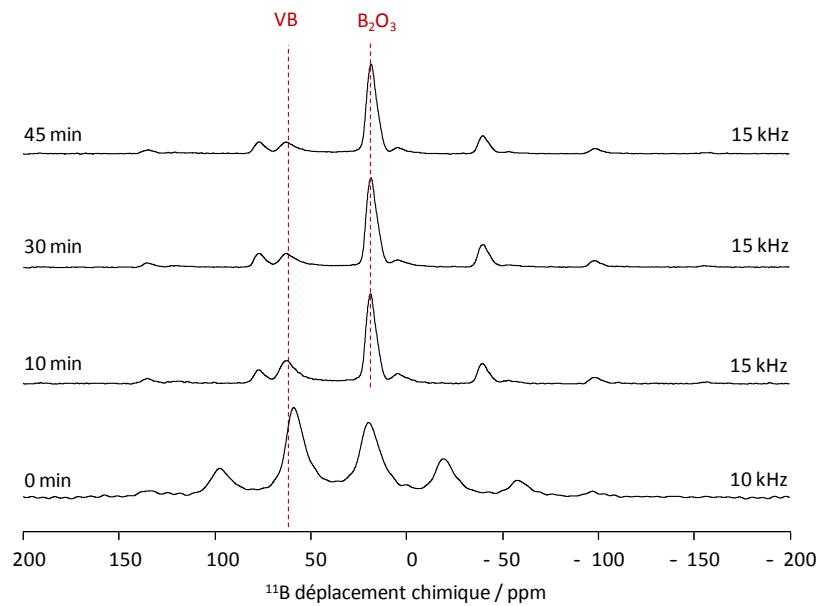


Figure III-3 : Analyse par RMN ^{11}B de l'oxydation des particules de borure de vanadium VB à différents temps de traitement thermique sous air à 700°C [Coil-10]

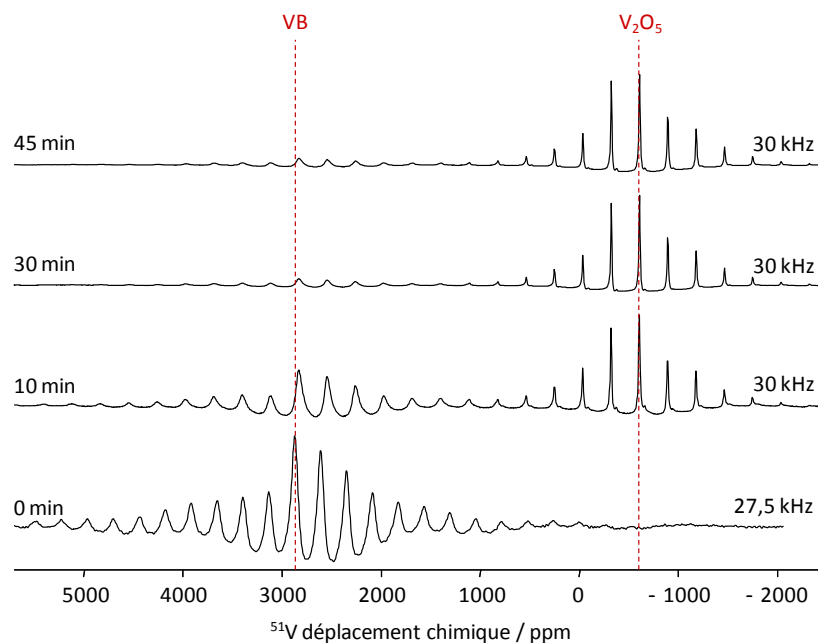


Figure III-4 : Analyse par RMN ^{51}V de l'oxydation des particules de borure de vanadium VB à différents temps de traitement thermique sous air à 700°C [Coil-10]

Des analyses DRX complémentaires ont permis également de mettre en évidence la formation intermédiaire de VO_2 (quadratique JCPDS 00-033-1441) dès 10 minutes de traitement (Figure III-5). Celui-ci est toujours présent au-delà d'une heure à 700°C, ce qui montre que le vanadium n'est que

partiellement oxydé. Les auteurs [Coi-10], [Guo-98] expliquent que la formation de l'oxyde B_2O_3 au cours de l'oxydation du borure de vanadium induit une passivation en surface de l'échantillon qui contribue à réduire le chemin d'accès de l'oxygène vers le précurseur et limite ainsi la réaction d'oxydation.

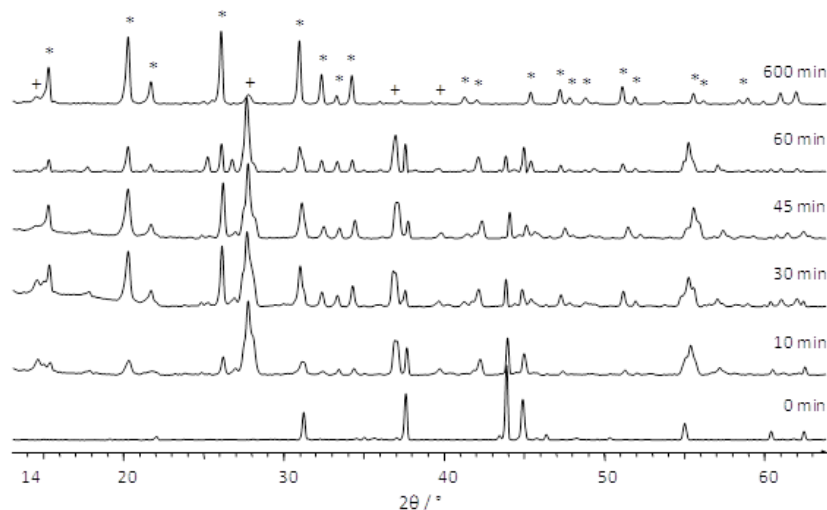


Figure III-5 : Analyse DRX de l'oxydation des particules de borure de vanadium VB à différents temps de traitement thermique sous air à 700°C (* : V_2O_5 , + : VO_2) [Coi-10]

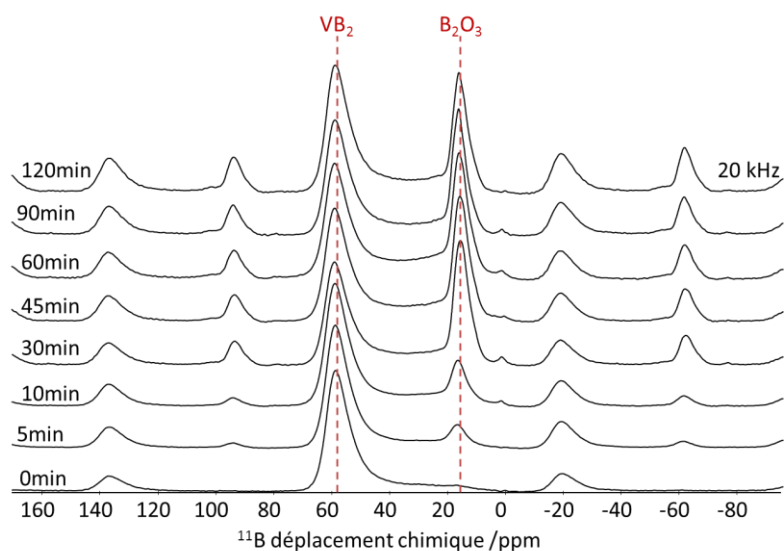


Figure III-6 : Analyse par RMN ^{11}B de l'oxydation des particules de diborure de vanadium VB_2 à différents temps de traitement thermique sous air à 700°C

Dans le cas du composé VB_2 , nous pouvons nous attendre à retrouver le même comportement d'oxydation que pour VB. Nous attendons également une amplification du phénomène de passivation de surface par B_2O_3 et par conséquent une cinétique d'oxydation plus lente. Les figures III-6 et III-7 présentent les spectres RMN ^{11}B et ^{51}V du composé VB_2 en cours d'oxydation. On

remarque effectivement l'apparition d'un signal caractéristique d'une espèce de bore trigonal à 14,6 ppm imputable à la présence de l'oxyde B_2O_3 (Figure III-6) ainsi que le signal caractéristique de l'oxyde V_2O_5 à -609 ppm (Figure III-7) dès 5 et 10 minutes de traitement. De plus, le signal du précurseur VB_2 (^{11}B : $\delta_{iso} = 58,5$ ppm, ^{51}V : $\delta_{iso} = 3009,7$ ppm) est encore largement présent après 120 minutes de traitement thermique.

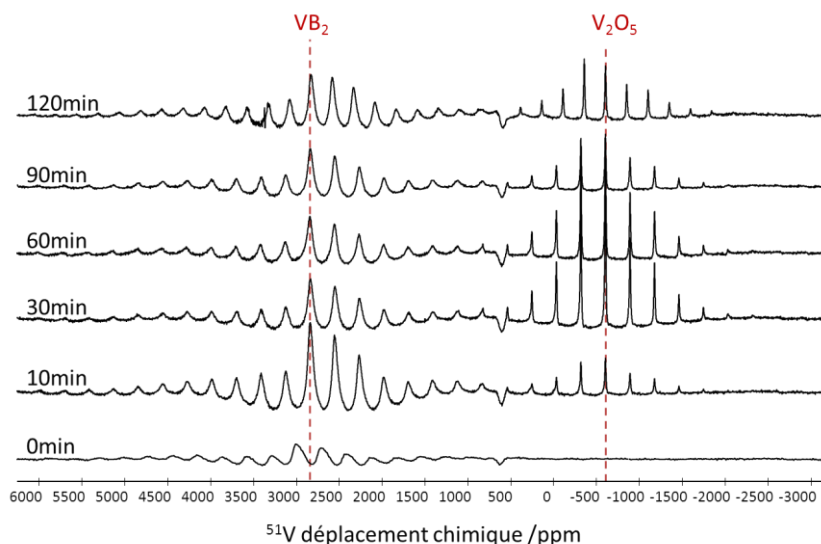


Figure III-7 : Analyse par RMN ^{51}V de l'oxydation des particules de diborure de vanadium VB_2 à différents temps de traitement thermique sous air à 700°C

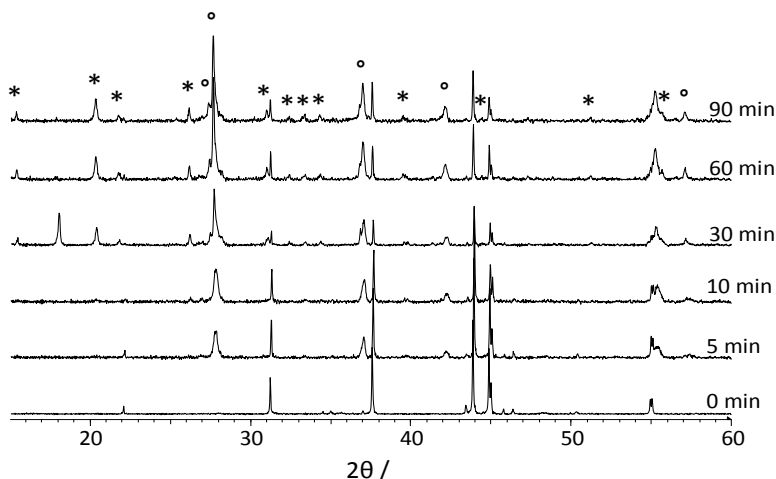


Figure III-8 : Analyse DRX de l'oxydation des particules de diborure de vanadium VB_2 à différents temps de traitement thermique sous air à 700°C (* : V_2O_5 , ° : VO_2)

La présence du sous-oxyde VO_2 a également été mise en évidence par DRX (VO_2 quadratique JCPDS 00-033-1441). Les diffractogrammes sont présentés sur la figure III-8. On remarque que les pics caractéristiques de ce composé sont d'intensité non négligeable après 90 minutes à 700°C. Ces

résultats semblent confirmer l'hypothèse formulée par Coillot [Coi-10] ou Guo [Guo-98]. La formation de l'oxyde B_2O_3 en surface d'un échantillon conduit à limiter la réaction d'oxydation de celui-ci, en diminuant la diffusion de l'oxygène au sein de l'échantillon. Cette réaction est d'autant plus limitée que la quantité de B_2O_3 formée est importante.

II.2.2. CAS DES COMPOSÉS SiB_4 ET AlB_2

L'oxydation des particules SiB_4 et AlB_2 a été étudiée de façon similaire à celle utilisée pour l'étude de l'oxydation des composés V, B, VB et VB_2 . Les analyses RMN et DRX ont été réalisées sur des échantillons de poudres traitées à 1000°C sous air pendant différents temps d'oxydation.

Les figures III-9 et III-10 présentent les spectres RMN ^{11}B et ^{29}Si de l'oxydation du composé SiB_4 . Nous pouvons observer sur le spectre ^{11}B l'apparition après 30 minutes d'un épaulement centré sur 15,5 ppm correspondant à une espèce B^{III} , et d'un autre centré sur 0,5 ppm correspondant à une espèce B^{IV} .

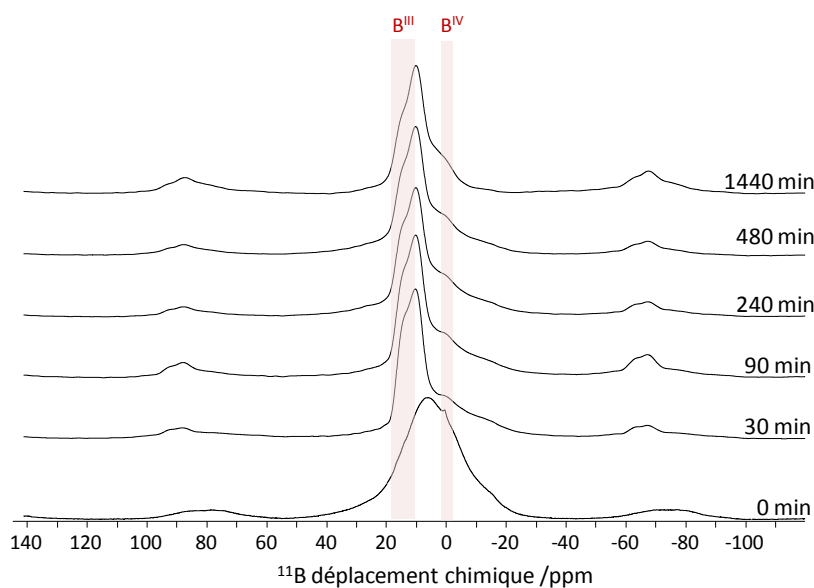


Figure III-9 : Analyse RMN ^{11}B de l'oxydation des particules de borure de silicium SiB_4 à différents temps de traitement thermique sous air à 1000°C

Les spectres ^{29}Si montrent la présence dès 90 minutes d'un pic à -108,6 ppm caractéristique d'une entité Q^4 pouvant correspondre à la formation de SiO_2 . L'étude complémentaire de l'oxydation de ce composé par DRX est présentée sur la figure III-11.

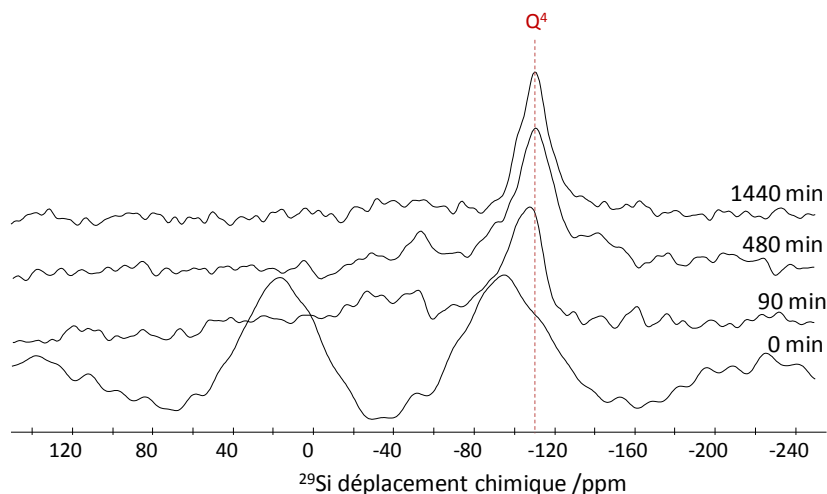


Figure III-10 : Analyse RMN ²⁹Si de l'oxydation des particules de borure de silicium SiB₄ à différents temps de traitement thermique sous air à 1000°C

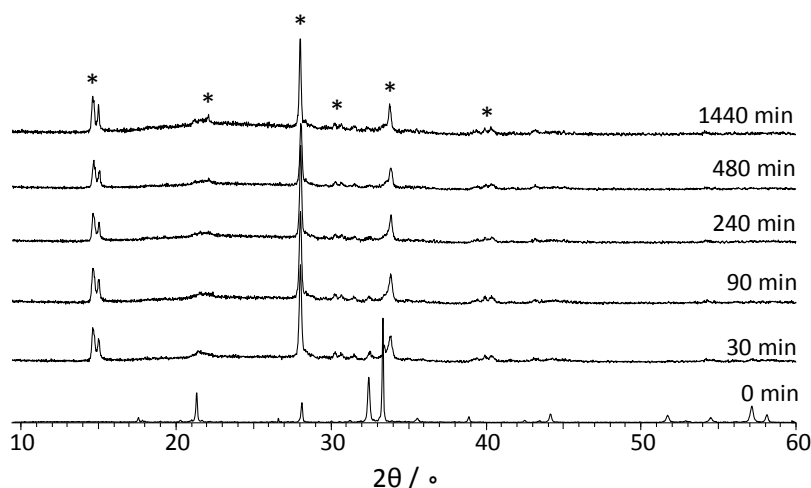


Figure III-11 : Analyse DRX de l'oxydation des particules de borure de silicium SiB₄ à différents temps de traitement thermique sous air à 1000°C (*: H₃BO₃)

Les diffractogrammes permettent de mettre en évidence la présence de l'espèce H₃BO₃ dès 30 minutes à 1000°C. Cette phase peut correspondre à l'espèce B^{III} visible en RMN du ¹¹B. Il est à noter que nous attendions la formation de l'oxyde B₂O₃ par oxydation sous air du composé SiB₄. Celui-ci n'a pas été identifié de manière exacte par RMN du ¹¹B, le signal pouvant être présent dans le pic correspondant aux espèces B^{III}. Toutefois, la présence du composé H₃BO₃ identifié par DRX, laisse penser que l'oxyde B₂O₃ a bien été formé au cours de l'oxydation de SiB₄. Celui-ci aura sans doute réagi avec l'humidité de l'air pour conduire à la formation du composé H₃BO₃ selon l'équation (Eq. III-1) [Reb-06].



La figure III-12 présente les spectres RMN ^{11}B du composé AlB_2 traité à 1000°C . Nous pouvons remarquer l'atténuation progressive du signal caractéristique de l'espèce AlB_2 avec l'apparition d'un pic situé à 15,4 ppm sur le spectre ^{11}B témoin de la présence d'une espèce B^{III} , ainsi qu'un pic à -1,57 ppm caractéristique d'une espèce B^{IV} . Les spectres RMN ^{27}Al (Figure III-13) montrent également la disparition dès 30 minutes du signal du composé AlB_2 (large bande caractéristique de ce composé qui s'étend de 120 à -39,5 ppm).

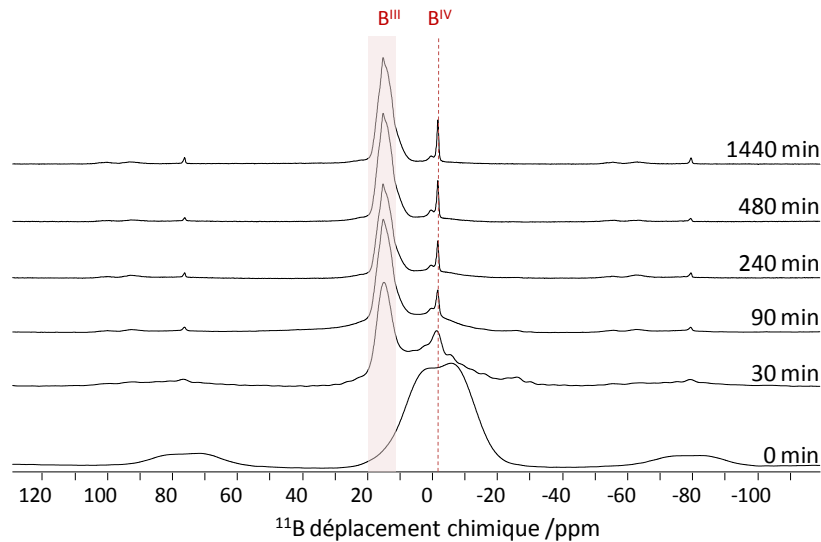


Figure III-12 : Analyse RMN ^{11}B de l'oxydation des particules de borure d'aluminium AlB_2 à différents temps de traitement thermique sous air à 1000°C

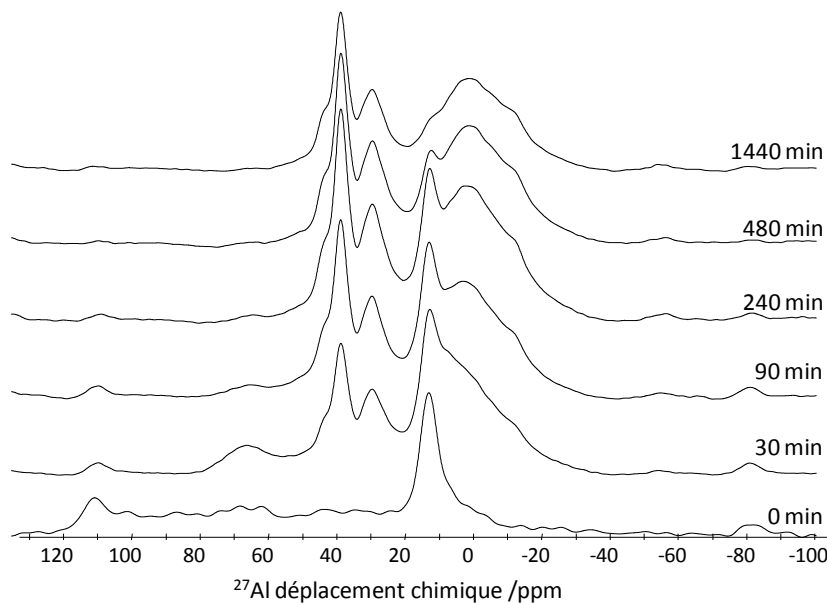


Figure III-13 : Analyse RMN ^{27}Al de l'oxydation des particules de borure d'aluminium AlB_2 à différents temps de traitement thermique sous air à 1000°C

Nous pouvons également noter l'apparition simultanée de pics caractéristiques d'espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 entre 40 et -20 ppm imputables à la formation du composé $Al_4B_2O_9$ [Fis-08]. La présence de cette phase a été confirmée par analyses DRX ($Al_4B_2O_9$ orthorhombique JCPDS 00-029-0010) (Figure III-14). On remarque que l'oxydation du composé AlB_2 conduit également à la formation des espèces Al_2O_3 (corundum JCPDS 00-046-1212) et H_3BO_3 (JCPDS 00-030-0199). L'oxydation de ce composé conduit donc à la formation d'une phase mixte Al-B-O qui permet de limiter la volatilisation de l'oxyde B_2O_3 .

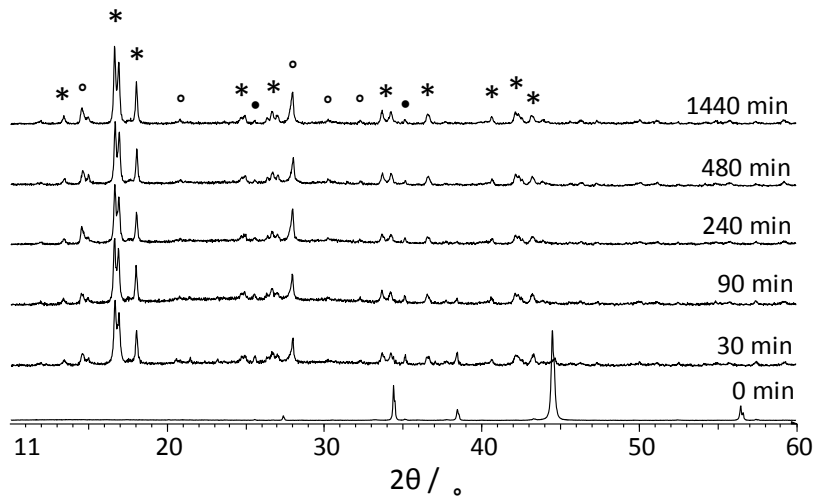


Figure III-14 : Analyse DRX de l'oxydation des particules de borure d'aluminium AlB_2 à différents temps de traitement thermique sous air à 1000°C (* : $Al_4B_2O_9$, ° : H_3BO_3 , • : Al_2O_3)

II.3. CINÉTIQUE D'OXYDATION DES PARTICULES

La cinétique d'oxydation des différentes particules a été étudiée par mesure des variations de masses d'un échantillon en traitement thermique isotherme. Pour cela, un échantillon de poudre (~ 50 mg) est déposé dans une nacelle puis placé en four à moufle préalablement chauffé. Les échantillons sont ensuite refroidis dans un dessiccateur pour éviter les variations de masse dues à l'absorption d'humidité de l'air. Le gain de masse à l'instant t est défini par l'équation (Eq. III-2).

$$G_t = \frac{m_t - m_i}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq. III-2})$$

Avec m_t la masse de l'échantillon au temps t et m_i la masse initiale avant traitement thermique d'oxydation.

A partir de ce gain de masse, nous pouvons déterminer le taux d'oxydation T_t de l'échantillon en fonction du temps de traitement thermique. Il est calculé à partir du gain de masse maximum G_{\max} en supposant que la réaction d'oxydation soit complète (Tableau III-1). L'équation (Eq. III-3) donne l'expression du calcul du taux d'oxydation.

$$T_t = \frac{G_t}{G_{\max}} \times 100 \quad (\text{Eq. III-3})$$

Tableau III-1 : Réactions d'oxydation des différentes particules et gains de masse maximum en considérant la réaction totale

Particule	Réaction globale d'oxydation	Gains de masse maximum /%
V	$2 V + 5/2 O_2 \rightarrow V_2O_5$	78,5
B	$2 B + 3/2 O_2 \rightarrow B_2O_3$	222,2
VB	$2 VB + 4 O_2 \rightarrow V_2O_5 + B_2O_3$	103,7
VB ₂	$2 VB_2 + 11/2 O_2 \rightarrow V_2O_5 + 2 B_2O_3$	121,6
SiB ₄	$SiB_4 + 4 O_2 \rightarrow SiO_2 + 2B_2O_3$	179,4
AlB ₂	$2 AlB_2 + 9/2 O_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2 B_2O_3$	148,1

II.3.1. CINÉTIQUE D'OXYDATION DES COMPOSÉS V, B, VB ET VB₂

La figure III-15 présente les taux d'oxydation des particules V, B, VB, VB₂ traitées à 700°C.

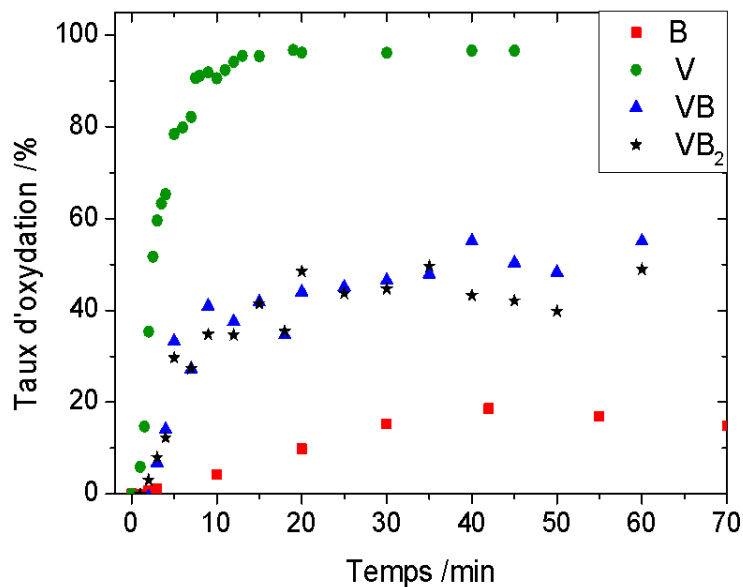


Figure III-15 : Evolution du taux d'oxydation des particules V, B, VB et VB₂ en fonction du temps de traitement thermique sous air à 700°C

De façon générale nous pouvons remarquer que les vanadates s'oxydent rapidement à 700°C (~ 10 min) alors que l'oxydation du bore est très lente à cette température. De plus, seul le vanadium atteint un taux d'oxydation de 100%. Dans le cas des autres particules, le taux maximal d'oxydation diminue avec le rapport V/B. On atteint par exemple un maximum de 55% d'oxydation pour le VB et de 44% pour VB₂.

Ce comportement conforte les résultats d'analyses structurales par RMN et DRX décrits précédemment. Nous avons vu que l'oxydation des particules contenant du bore conduit à la formation de l'oxyde B₂O₃ qui passive la surface de l'échantillon ce qui a pour effet de limiter la réaction d'oxydation.

II.3.2. CINÉTIQUE D'OXYDATION DES COMPOSÉS SiB₄ et AlB₂

La figure III-16 présente les taux d'oxydation des particules SiB₄ et AlB₂ traitées à 1000°C. Nous pouvons remarquer que la cinétique de début d'oxydation de ces deux composés est équivalente dans les 30 premières minutes de traitement. Au-delà, nous observons une diminution du taux d'oxydation dans le cas du composé SiB₄. Ceci peut se traduire par une perte de masse due à une part de volatilisation de l'oxyde B₂O₃ sous forme H₃BO₃. Rappelons que ce composé a pu être identifié par DRX. Ce comportement n'est pas observé dans le cas d'AlB₂ (taux d'oxydation croissant).

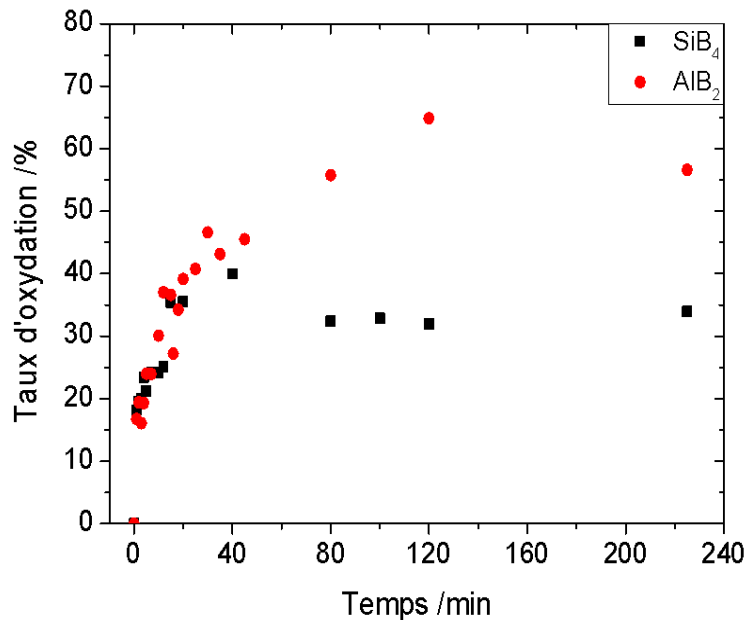


Figure III-16 : Evolution du taux d'oxydation des particules SiB₄ et AlB₂ en fonction du temps de traitement thermique sous air à 1000°C

Nous avons vu que l'oxydation de ce dernier composé conduisait à la formation d'une phase mixte Al-B-O de formule Al₄B₂O₉. La formation de cette phase, dans laquelle l'oxyde de bore est stabilisé,

permet de limiter la volatilisation de B_2O_3 . Toutefois, il convient de noter que l'oxydation totale d' AlB_2 conduit à la formation d'une entité $Al_4B_2O_9$ pour trois espèces B_2O_3 susceptibles de se volatiliser en cours de traitement thermique. Ceci est cohérent avec le dernier relevé massique effectué après 220 minutes à 1000°C, où il semble qu'une partie des réactifs formés se soit volatilisée.

II.4. ÉTUDE D'ÉCOULEMENT DES OXYDES

Le choix des particules actives dépend également de la capacité des oxydes formés à être suffisamment fluides à la température de fonctionnement du matériau pour pouvoir s'écouler dans les fissures et à les combler. L'écoulement des oxydes a été étudié par microscopie environnementale haute température (MEBE-HT). Ces études ont permis de suivre *in situ* les mécanismes et la cinétique d'écoulement des fluides dans une fissure en surface d'un substrat choisi comme non ou peu réactif par rapport aux oxydes étudiés.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un microscope environnemental FEI QUANTA 200 ESEM FEG équipé d'une platine chauffante (25-1500°C) (cf. chapitre II paragraphe II-4). Un substrat de quartz de taille 3 x 3 x 1 mm³ a été coupé à partir d'un cristal hydrothermal naturel. La surface a été polie puis indentée à l'aide d'un microduromètre Vickers. Nous avons utilisé une charge de 2 kg, ce qui nous a permis de générer des fissures micrométriques à partir des angles de la marque d'indentation. Des particules des différents composés ont ensuite été dispersées à la surface du substrat. L'échantillon ainsi obtenu est placé dans la chambre haute température du MEBE-HT puis chauffé jusqu'à la température de traitement désirée. La rampe de chauffe imposée est de 30°C/min sous 300 Pa H_2O , conditions inertes sous lesquelles nous n'avons pas observé de modification structurale des différentes particules. L'oxydation des particules est observée dès le remplacement de H_2O par O_2 dans la chambre du MEBE. Des micrographies ont été enregistrées à intervalles réguliers afin de suivre l'oxydation des particules en fonction du temps, à l'échelle micrométrique, ainsi que le comportement des oxydes formés au contact des fissures.

Le mécanisme d'écoulement des fluides dans les fissures, et la cinétique de cicatrisation sont déterminés par traitement des micrographies enregistrées en cours d'expérience. Nous avons pour cela mesuré manuellement la longueur des fissures à différents temps de traitement de cicatrisation à l'aide des logiciels *ImageJ* et *Image Tool*. De cette façon, nous pouvons obtenir des données de cinétique de cicatrisation.

II.4.1. CAS DES PARTICULES DE BORE

Les micrographies de l'écoulement de l'oxyde B_2O_3 obtenu par oxydation des particules de bore sont présentées sur la figure III-17.

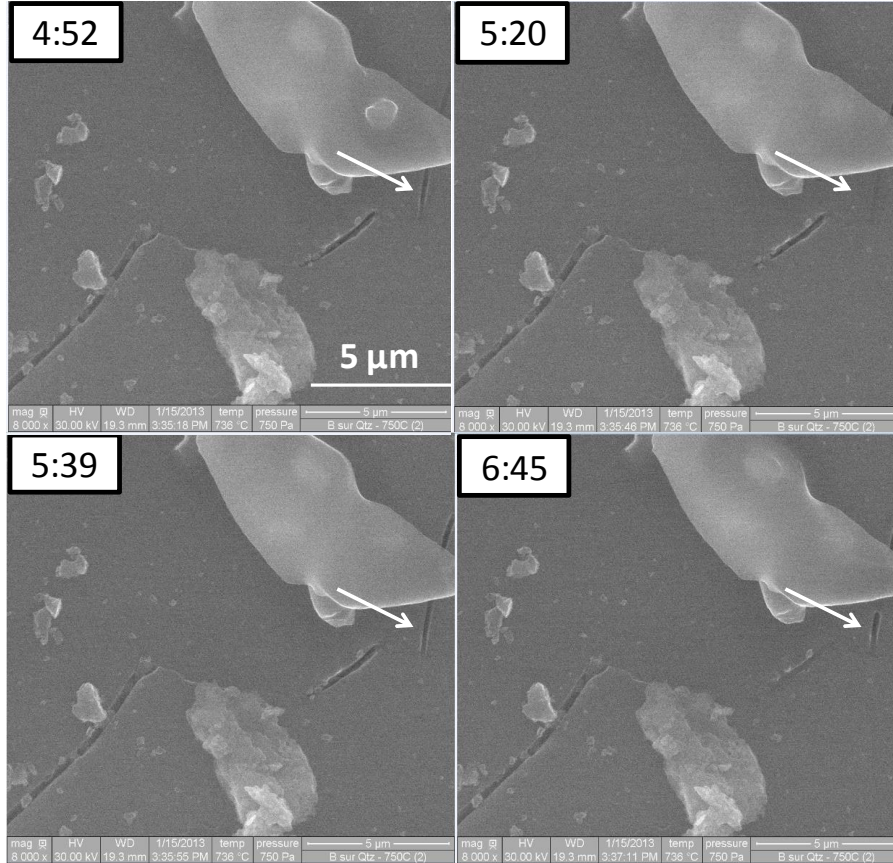


Figure III-17 : Micrographies de l'écoulement de B_2O_3 à 700°C sous 750 Pa O_2

A moins de 5 minutes de traitement nous pouvons observer l'aspect lisse de la particule de bore située sur le coin haut droit de la première micrographie (4:52), témoin de l'oxydation de la particule et de la formation de B_2O_3 . Le remplissage partiel de la fissure à proximité de la particule est observable sur la seconde micrographie à 5:20 de traitement. Toutefois, nous pouvons constater que cette zone initialement comblée, semble se déboucher par la suite. Ce phénomène de capillarité a été observé plusieurs fois avant d'obtenir le comblement total de la fissure. Il peut être attribué à de l'écoulement capillaire du liquide, de la surface de l'échantillon vers le fond de la fissure.

La figure III-18 présente la cinétique de fissure bouchée par l'oxyde B_2O_3 . Nous pouvons remarquer l'allure non linéaire de la courbe due à l'écoulement du fluide B_2O_3 par capillarité et le remplissage de cette dernière par à-coups. Le schéma d'écoulement de B_2O_3 dans la fissure est représenté sur la figure III-19 [Coi-10]. Le mécanisme d'écoulement de l'oxyde en surface de la fissure est décrit

comme suit : la fissure apparait dans un premier temps recouverte et semble comblée, dû à la progression du fluide en surface de l'échantillon. Le fluide s'écoule ensuite à l'intérieur de la fissure. Ceci peut s'expliquer par la viscosité de B_2O_3 à 700°C (de l'ordre de 0,3 Pa.s [Ber-04]). La viscosité du fluide est telle qu'il progresse par capillarité en surface de la fissure avant de s'écouler à l'intérieur.

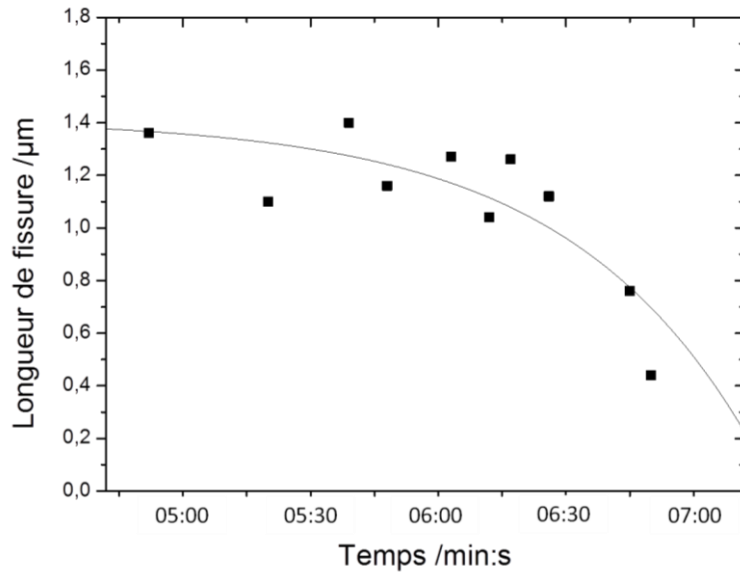


Figure III-18 : Représentation de la cinétique du remplissage d'une fissure par l'oxyde B_2O_3 à 700°C

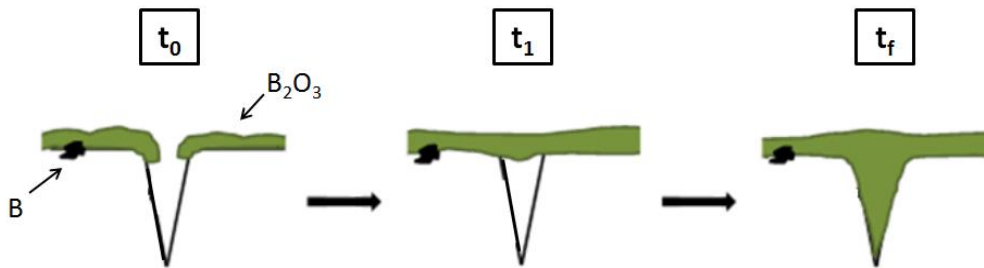


Figure III-19 : Schématisation du mécanisme d'écoulement de l'oxyde B_2O_3 dans une fissure [Coi-10]

II.4.2. CAS DES PARTICULES DE VANADIUM

Les micrographies de la figure III-20 présentent le remplissage d'une fissure par l'oxyde V_2O_5 issu de l'oxydation à 700°C des particules de vanadium. La première micrographie montre une particule de vanadium déposée sur une fissure. Nous pouvons remarquer que dès 45 secondes de traitement d'oxydation la particule présente un aspect flou dû à la présence de fluide. La réaction d'oxydation est donc très rapide. La fissure apparait à ce moment-là totalement ouverte. Toutefois, à 53 secondes de traitement, on observe le comblement total de la zone de fissure. Dans ce cas le mécanisme de comblement de la fissure peut être décrit par un écoulement du fluide en fond de fissure suivi d'une remontée en surface. La figure III-21 présente le schéma d'écoulement de V_2O_5

dans la fissure. Il est à noter que la viscosité de V_2O_5 à 700°C est plus faible que celle de B_2O_3 (de l'ordre de 0,06 Pa.s [Dan-06]). Dans ce cas, l'oxyde est suffisamment fluide pour s'écouler le long des parois de la fissure. Celle-ci apparaît comblée lorsque la quantité de fluide est suffisante pour que celui-ci remonte jusqu'à la surface.

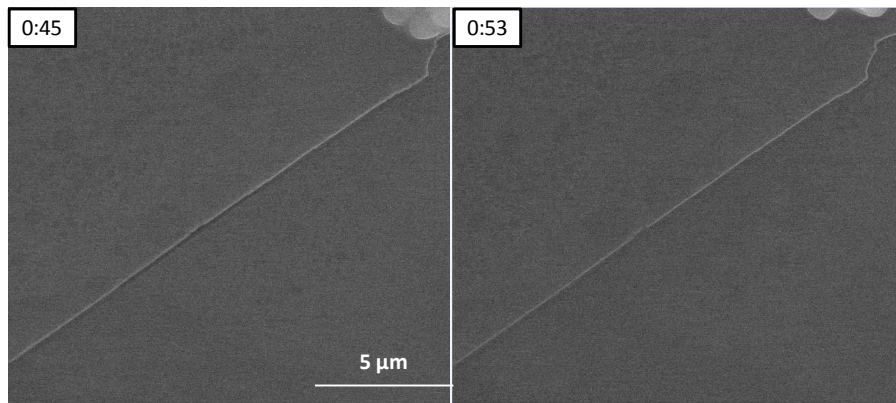


Figure III-20 : Micrographies de l'écoulement de V_2O_5 à 700°C sous 750 Pa O_2

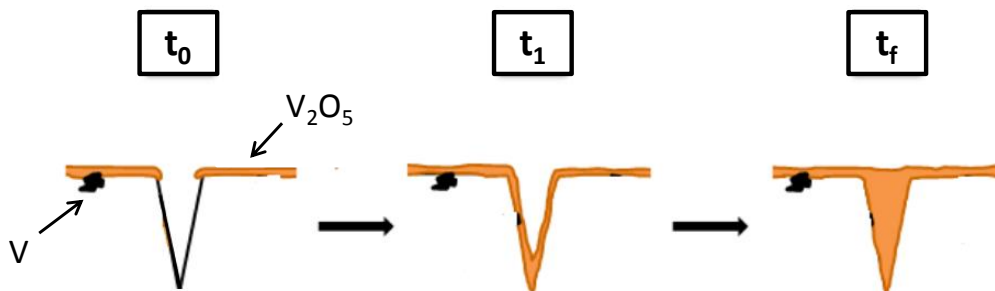


Figure III-21 : Schématisation du mécanisme d'écoulement de l'oxyde V_2O_5 dans une fissure [Coi-10]

De façon générale, il apparaît que la viscosité de l'oxyde formé régit le mécanisme et la cinétique d'écoulement des fluides au sein de la fissure. La même étude a été réalisée sur chacune des particules actives étudiées sous différentes conditions de traitement d'oxydation. Nous avons pu observer un comportement similaire à l'écoulement de l'oxyde B_2O_3 dans le cas des composés SiB_4 et AlB_2 à 1050°C.

Dans le cas des particules VB et VB_2 , nous avons remarqué un comportement intermédiaire entre le mécanisme décrit dans le cas du bore et celui du vanadium. Les micrographies de la figure III-22 montrent l'exemple de l'étude de l'écoulement des fluides à partir des particules de VB à 700°C.

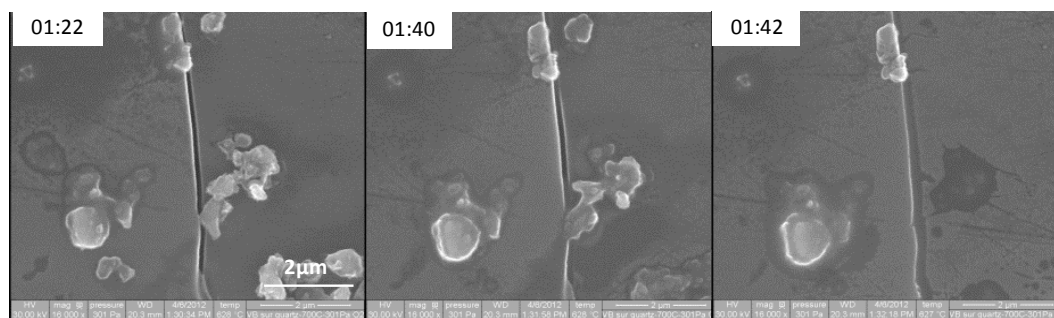


Figure III-22 : Micrographies de l'écoulement des oxydes $\{V_2O_5-B_2O_3\}$ à 700°C sous 300Pa O_2

L'écoulement des fluides se fait à vitesse constante. Le fluide semble remplir la fissure par le fond et sa progression peut être suivie en surface. Le tableau III-2 résume les résultats obtenus pour les différentes particules.

Tableau III-2: Résumé des cinétiques et mécanismes d'écoulement des oxydes issus de l'oxydation des particules en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène

Particules	T /°C	P(O_2) /Pa	Oxydes	Viscosité /Pa.s	Vitesse d'écoulement [†] / $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Comportement
V	700	300	V_2O_5	0,06 [Dan-06]		Écoulement par le fond de la fissure
B	750	300	B_2O_3	0,45 [Ber-04]	0,08	Recouvrement de la surface puis écoulement dans la fissure Écoulement fractionné
VB	570	300	V_2O_5 - B_2O_3		0,01	Vitesse d'écoulement constante Comportement intermédiaire proche de V
VB	700	300	V_2O_5 - B_2O_3		2	Vitesse d'écoulement constante Comportement intermédiaire proche de V
VB ₂	700	300	V_2O_5 - $2B_2O_3$		0,025	Vitesse d'écoulement constante Comportement intermédiaire proche de B
SiB ₄	1050	750	SiO_2 - $2B_2O_3$		0,041	Recouvrement de la surface puis écoulement dans la fissure Écoulement fractionné
AlB ₂	1050	750	Al_2O_3 - $2B_2O_3$		0,012	Recouvrement de la surface puis écoulement dans la fissure Écoulement fractionné

Les particules susceptibles d'être utilisées pour la cicatrisation de matériaux vitreux à haute température doivent conduire, par oxydation à la température de fonctionnement du matériau, à la formation d'oxydes suffisamment fluides pour s'écouler à l'intérieur des fissures.

Pour notre étude, nous avons présélectionné les particules V, B, VB, VB₂, SiB₄ et AlB₂. Par analyses thermiques ATD-TG nous avons pu mettre en évidence les domaines de température d'oxydation de chaque composé. Il apparaît que deux domaines sont à distinguer :

- Les particules V, B, VB et VB₂ seront dédiées à des applications dans la gamme de température 500-800°C ;
- Les particules SiB₄ et AlB₂ pourront être utilisées pour des applications à plus haute température, notamment dans la gamme 1000-1200°C.

L'oxydation de ces particules, dans l'intervalle de température approprié, conduit de façon rapide à la formation des oxydes V₂O₅, B₂O₃, SiO₂ et Al₂O₃. De plus, il a été vu par MEBE-HT que ces oxydes sont suffisamment fluides dans la gamme de température considérée pour s'écouler et combler des fissures. Le mécanisme et la cinétique d'écoulement des fluides sont reliés à la viscosité des oxydes en fonction de la température de traitement.

Ces études nous ont permis de sélectionner et valider le choix de nos particules actives en termes de gamme de température d'utilisation et de capacité d'écoulement des fluides obtenus par oxydation.

Dans les prochains chapitres, nous verrons la mise en œuvre de ces particules afin d'obtenir la propriété d'auto-cicatrisation de matériaux vitreux massifs ou en couches minces. La matrice vitreuse devra également être adaptée aux domaines de température visés pour ne pas intervenir dans le procédé de cicatrisation.

RÉFÉRENCES

- [Aro-65]** Aronsson B., Lundström T., Rundqvist S., *Borides, Silicides and Phosphides: A critical review of their preparation, properties and crystal chemistry*, Eds. Methuen & Co. LTD, London (1965)
- [Ber-04]** Bermatz K., Thèse de doctorat, Université de Pittsburg (2004)
- [Coil-10]** Coillot D., *Développement du concept d'autocicatrisation pour le scellement à haute température de cellules électrochimiques*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2010)
- [Chu-05]** Chu M.C., Cho S.J., Yoon K.J., Park K.M., *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (2005) 491-493
- [Dan-06]** Danek V., *Physico-chemical analysis of molten electrolytes*, Ed. Elsevier B.V. (2006)
- [Fis-08]** Fischer R.X., Kahlenberg V., Voll D., Mc Kenzie K.J.D., Smith M.E., Schnetger B., Brumsack H.J., Schneider H., *American Mineralogist*, 93 (2008) 918-927
- [Guo-98]** Guo Q., Song J., Liu L., Zhang B., *Carbon*, 36 (1998) 1597-1601
- [Reb-06]** Rebillat F., Tawil H., *Matériaux 2006*, 13-17 Novembre 2006 - Dijon, France
- [Tho-95]** Thompson A.M., Chan H.M., Harmer M.P., *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 567-571
- [Vir-01]** Viricelle J.P., Goursat P., Bahloul-Hourlier D., *Composites Science and Technology*, 61 (2001) 607-614

CHAPITRE IV : MATRICES COMPOSITES AUTO-CICATRISANTES POUR APPLICATIONS 500-800°C

Ce chapitre est consacré à l'étude du procédé de cicatrisation de composites vitreux massifs dans la gamme de température 500-800°C.

- Une première partie visera à appréhender l'influence de paramètres tels que la quantité de particules actives incorporées au sein de la matrice, leur granulométrie, la pression partielle d'oxygène disponible et la température de traitement thermique, sur la capacité de cicatrisation de ces matériaux.
- Dans une seconde partie, nous étudierons la réactivité matrice/particules en cours de cicatrisation. Nous verrons qu'elle intervient de façon rapide et peut influencer la cinétique de cicatrisation.
- Dans une troisième partie, les résultats issus d'analyses par tomographie, fluorescence et diffraction X menées à l'ESRF seront présentés. Ces résultats permettront de caractériser les mécanismes de cicatrisation sur une fissure dans la profondeur de l'échantillon.

Nous avons établi dans le chapitre III que les particules V, B, VB et VB₂ présentaient des propriétés thermiques (température d'oxydation, viscosité) en accord avec une application de cicatrisation dans la gamme de température 500-800°C. Ces travaux ont permis de montrer que les oxydes formés par oxydation des particules déposées à la surface d'un substrat de quartz permettent de combler des microfissures. Ces particules vont maintenant être utilisées pour obtenir la propriété d'auto-cicatrisation de composites massifs matrice/particules actives.

La faisabilité d'auto-cicatriser des matériaux vitreux par procédé autonome a été étudiée par Coillot [Coi-10] dans la gamme de températures 700-800°C. Il a été montré que la cicatrisation de fissures micrométriques pouvait être obtenue à ces températures à partir de particules actives (PA) génératrices des oxydes B₂O₃ et V₂O₅. L'objectif ici est d'approfondir la compréhension des mécanismes de cicatrisation dans cette gamme de température. Nous avons choisi de travailler sur un système décrit lors de ces précédents travaux [Coi-10], afin d'étudier l'influence des paramètres tels que le taux de particules actives incorporé dans la matrice, leur granulométrie, la température de traitement thermique et la pression partielle d'oxygène, sur la capacité de cicatrisation de ce système. Nous discuterons également de la réactivité entre la matrice et les oxydes formés à partir des particules actives en cours de traitement. Cette étude sera étendue à plusieurs systèmes matrices/PA afin d'évaluer le rôle de la composition chimique de la matrice sur le procédé de cicatrisation.

I. EFFETS DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LE PROCÉDÉ D'AUTO-CICATRISATION

I.1. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

I.1.1. SYNTHÈSE DES COMPOSITES

L'effet des paramètres physico-chimiques sur la capacité de cicatrisation de composites matrice/particules a été étudié à partir du système Vsh1-VB. La méthode de synthèse de cette matrice est décrite chapitre II paragraphe II.1. Pour mémoire, la composition du verre Vsh1 est 47,62 SiO₂ - 28,57 BaO - 14,29 CaO - 9,52 Al₂O₃ %mol. Les composites ont été synthétisés par dispersion des particules de borure de vanadium dans la matrice Vsh1 à des teneurs de 5, 10, 15 et 20% vol.

Les composites ont ensuite été densifiés par traitement thermique à 850°C sous flux d'argon. Nous avons déterminé la température de densification par microscopie chauffante HSM (cf. chapitre II, paragraphe I.3). La figure IV-1 montre les courbes HSM de l'évolution de l'aire d'une pastille crue pour chaque composite, en fonction de la fraction volumique initiale en VB contenue dans

l'échantillon. Il est à noter que la variation du taux d'incorporation de VB dans la matrice n'influence pas significativement la température de fin de densification. Tous les composites ont donc été densifiés à la même température (850°C).

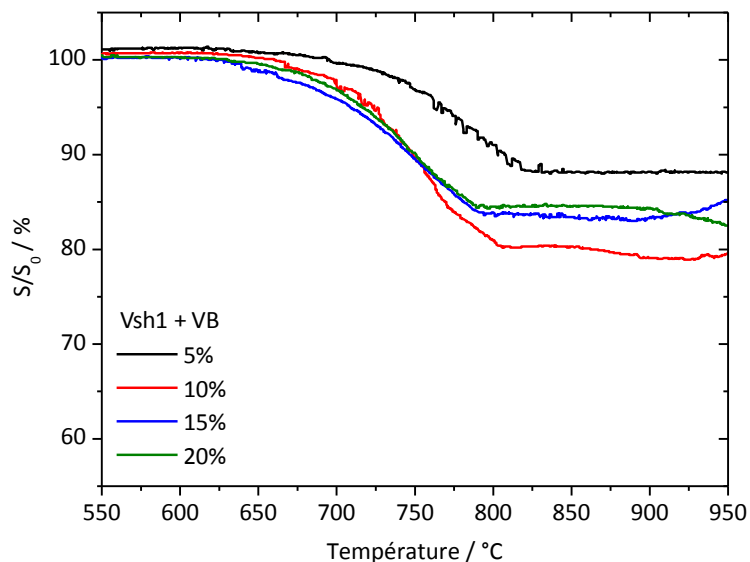


Figure IV-1 : Variation de la surface relative mesurée par microscope chauffant sous argon des mélanges Vsh1-VB pour différentes teneurs en VB [Coi-11]

Après densification, les échantillons ont été polis puis indentés à l'aide d'un microduromètre Vickers, avec une charge de 2 kg.

I.1.2. SUIVI *IN SITU* DE LA CICATRISATION DES FISSURES - CARACTÉRISATION DU PROCÉDÉ

La cicatrisation des fissures générées par indentation Vickers a été étudiée par microscopie électronique à balayage en mode environnemental à haute température (MEBE-HT) (cf. chapitre II paragraphe II-4). Grâce à ce dispositif, il a été possible de suivre *in situ* le comportement de cicatrisation de nos composites sous différentes conditions de température et de pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère résiduelle de la chambre du microscope.

Le procédé de cicatrisation a été étudié en considérant l'évolution du taux de cicatrisation des fissures en fonction de différents paramètres (taux de particules, granulométrie, température de traitement, pression partielle d'oxygène). Nous avons pour cela mesuré, sur les micrographies, l'aire de la fissure en cours de cicatrisation à l'aide des logiciels *ImageJ* et *Image Tool*. De cette façon, nous obtenons le taux de cicatrisation en fonction du temps de traitement, défini comme le rapport entre l'aire de la fissure en cours de cicatrisation et l'aire de la fissure initiale. La mesure de l'aire des fissures étant manuelle, les résultats sont donnés avec une marge d'erreur arbitraire de 5%.

I.2. INFLUENCE DU TAUX D'INCORPORATION DE PARTICULES

Le taux d'incorporation de particules actives dans la matrice est un paramètre important à prendre en compte lors de l'élaboration des composites. En effet, il ne doit pas modifier les propriétés initiales du matériau mais doit permettre toutefois d'assurer une cicatrisation totale des fissures en cas de dommage.

Dans la littérature, les travaux portant sur le procédé de cicatrisation autonome montrent que la quantité de particules varie en fonction du système matrice/particules considéré. Elle est généralement comprise entre 5 et 20% vol., pour ne pas modifier les propriétés des matériaux [Chu-95], [Gho-09], [Tak-03], [Yao-01]. Dans le cadre de ses travaux de thèse, Coillot [Coi-10] a montré l'influence du taux de particules de borure de vanadium sur les propriétés du composite à matrice Vsh1. Il apparaît que plus l'ajout de particules est important, plus les propriétés thermiques et de résistivité électrique du matériau (paramètre important pour des applications de scellements pour pile à combustible) sont modifiées. La quantité de particules à incorporer doit alors être un compromis entre efficacité de cicatrisation et respect des propriétés du matériau. En ce qui concerne le coefficient de dilatation thermique et la résistivité électrique, Coillot [Coi-10] a montré que ce compromis se situait entre 10 et 20% vol.

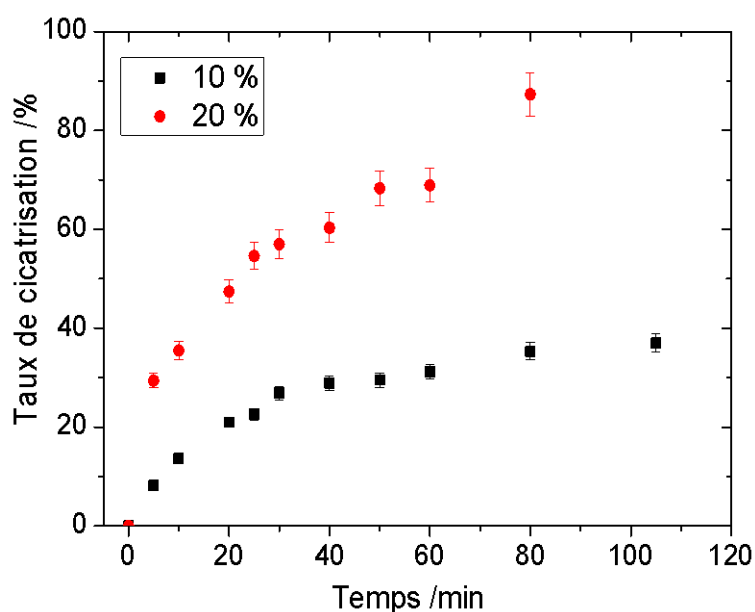


Figure IV-2 : Evolution du taux de cicatrisation d'un composite Vsh1-xVB (20 µm) (avec x=10-20% vol.) traité sous 60 Pa d'O₂ à 730°C en fonction du temps de traitement

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés à l'influence de ce paramètre sur la capacité de cicatrisation des matériaux. Pour cela, nous avons fait varier le pourcentage volumique de particules de 10 à 20% dans un composite à matrice Vsh1. La figure IV-2 présente l'évolution du taux de

cicatrisation des composites, en fonction du temps de traitement thermique à 730°C, sous une pression partielle d'oxygène de 60 Pa.

Dans ces conditions de traitement, il apparaît que la quantité de particules dispersées dans la matrice influence nettement la capacité de cicatrisation du composite. En effet, nous pouvons remarquer que le taux de cicatrisation obtenu dans le cas d'un composite contenant 20% vol. de particules est bien supérieur à celui du composite contenant 10% vol., quel que soit le temps de traitement. De plus, il est à noter que, dans le cas d'1h20 d'expérience, nous n'avons observé qu'une cicatrisation partielle des fissures (environ 40% de cicatrisation) du composite à 10% vol. de particules.

La différence de comportement peut s'expliquer par la répartition volumique des particules au sein de la matrice. En effet, un taux d'incorporation élevé permet d'augmenter la probabilité qu'une fissure soit au contact d'une particule. Les micrographies de la figure IV-3 montrent la répartition des particules actives en surface des composites à 20% vol. (Figure IV-3-a) et 10% vol. (Figure IV-3-b).

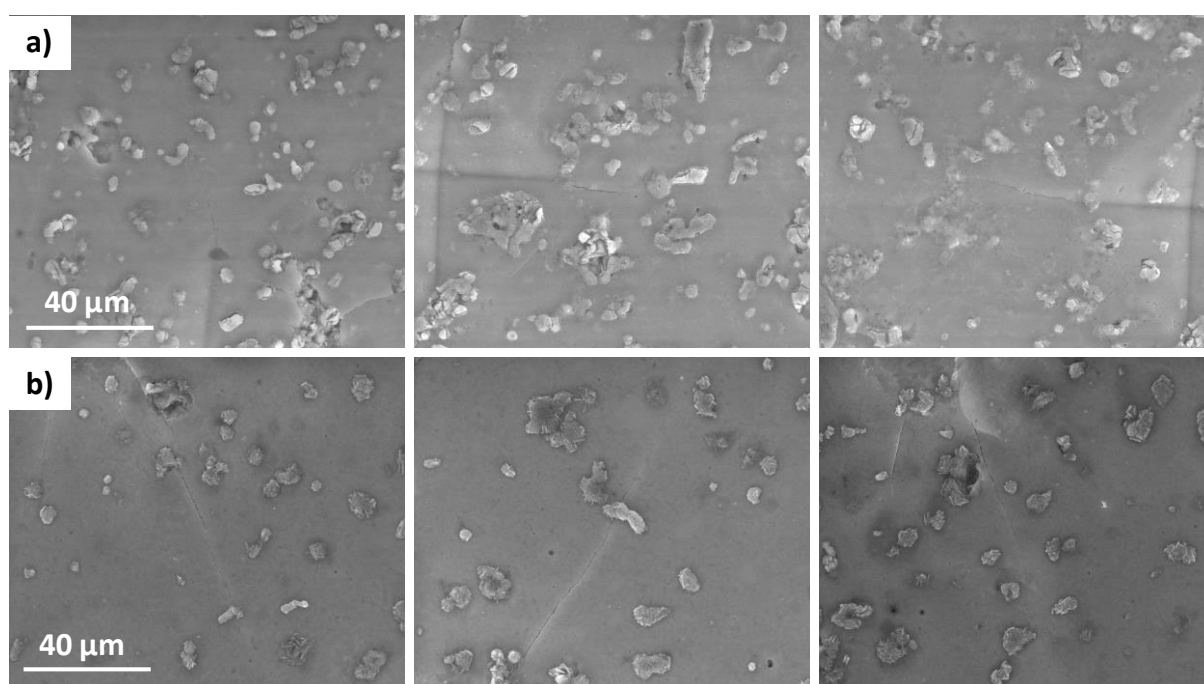


Figure IV-3 : Micrographies MEBE-HT de la répartition des PA en surface d'un composite a) Vsh1-20VB et b) Vsh1-10VB après 15 minutes de traitement thermique à 730°C, sous 60 Pa O₂. Trois zones différentes de chaque échantillon sont représentées par les micrographies. Les particules actives sont représentées par les reliefs générés lors de leur oxydation

Nous pouvons remarquer qu'à 20% vol., les fissures sont susceptibles de rencontrer plusieurs particules, sur une distance de 40 µm (Figure IV-3-a). Dans le cas du composite à 10% vol., les particules se trouvent plus éloignées des fissures (Figure IV-3-b). Ainsi, la probabilité qu'une fissure traverse une particule est moindre.

Compte tenu des résultats de taux de cicatrisation (Figure IV-2), il apparaît alors qu'une quantité minimale de particules soit nécessaire pour permettre une cicatrisation efficace des fissures. Un taux d'incorporation de 20% vol. semble suffisant pour assurer leur bonne répartition au sein de la matrice, et obtenir un taux de cicatrisation des fissures élevé. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés dans le cas d'études de cicatrisation de composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, pour lesquels les auteurs obtiennent une cicatrisation complète de leur matériau pour un taux d'incorporation volumique de SiC supérieur à 18% vol. [Nak-12].

I.3. INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES

De la même façon que précédemment, l'influence de la taille des particules actives sur la capacité de cicatrisation a été étudiée sur un composite Vsh1-VB. La granulométrie des poudres a été réduite par broyage mécanique à 5 μm pour Vsh1 et entre 5 et 20 μm pour les particules de VB.

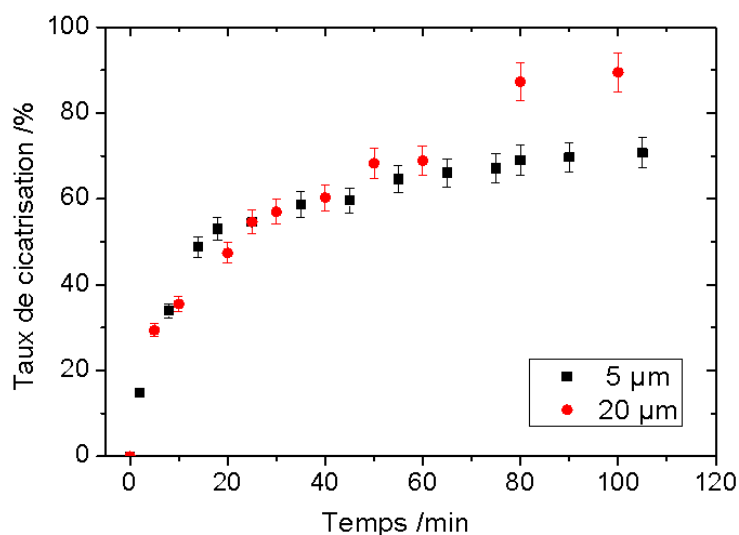


Figure IV-4 : Influence de la granulométrie des particules sur le taux de cicatrisation de composites Vsh1-20VB traité à 730°C sous 60 Pa O_2

La figure IV-4 présente le taux de cicatrisation des composites Vsh1-20VB en fonction du temps de traitement, à 730°C sous 60 Pa O_2 . Nous pouvons remarquer que le comportement de cicatrisation est similaire quelle que soit la taille des particules pendant la première heure de traitement. Au-delà, la cicatrisation du composite contenant des particules de 5 μm semble fortement ralentir jusqu'à atteindre un taux maximal d'environ 70%. A l'inverse, dans le cas du composite contenant des particules à 20 μm , le taux de cicatrisation des fissures augmente pour atteindre 90% de cicatrisation après 1h20 de traitement. Si on considère qu'une fissure est en contact avec un nombre limité de PA, alors la quantité de fluides (oxydes fondus) produite par les plus petites particules est nettement

inférieure à celle produite par les grosses PA. Cette différence peut être due à la consommation totale des plus petites particules. Nous verrons par la suite que la réactivité des oxydes fluides issus de l'oxydation des PA est à prendre en compte dans l'évaluation de la capacité de cicatrisation des composites. En effet, elle peut induire une variation de la viscosité en modifiant la composition locale des fluides. Ce point sera discuté dans le paragraphe II de ce chapitre. Aussi, la quantité de fluide produite et disponible à l'écoulement, compte tenu de cette réactivité, semble être insuffisante dans le cas des petites particules pour permettre la cicatrisation totale des fissures, ce qui n'est pas le cas si la taille des particules actives est initialement plus grande (réservoir de matière plus important). Il apparaît dès lors que la quantité de matière disponible est un facteur limitant pour le procédé.

I.4. INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE

Le procédé de cicatrisation autonome repose en grande partie sur les propriétés d'oxydation des particules actives, comme nous l'avons vu dans le chapitre III. Nous avons donc cherché à évaluer l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique de cicatrisation d'un composite Vsh1-20VB.

La figure IV-5 présente les taux de cicatrisation obtenus pour un composite traité *in situ* à 750°C sous 300 Pa et 750 Pa O₂ (points rouge et noire respectivement). Notons que 750 Pa est la limite de pression supérieure de gaz qui peut être introduit dans la chambre du microscope électronique à balayage environnemental.

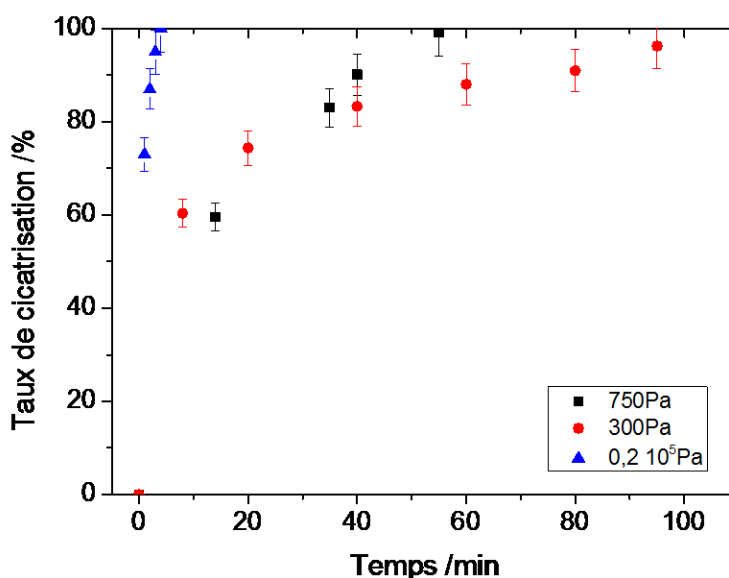


Figure IV-5 : Evolution du taux de cicatrisation en fonction du temps d'un composite Vsh1-20VB traité à 750°C sous différentes pressions partielles d'oxygène

Les points bleus ($P(O_2) = 20.000 \text{ Pa}$) donne les résultats obtenus lors d'une expérience réalisée par passages successifs sous air ambiant par ouverture de la chambre du MEBE. Après 1 minute sous air, la chambre a été refermée puis purgée sous vide pour stopper l'oxydation des particules actives et figer le système. Les micrographies de la zone de fissure ont été enregistrées avant et après ouverture de la chambre, sous $50 \text{ Pa H}_2\text{O}$. Ce protocole a été répété jusqu'à observer une cicatrisation totale des fissures par les oxydes de particules. Quelle que soit la pression partielle d'oxygène, la cicatrisation totale des fissures est obtenue. Toutefois, la cinétique de cicatrisation varie en fonction de la pression imposée. Celle-ci augmente avec la quantité d'oxygène disponible. En effet, sous air ambiant (forte $P(O_2)$), le composite apparait cicatrisé après 3 minutes de traitement thermique, alors qu'il est nécessaire de maintenir l'échantillon en température environ 1h sous 750 Pa O_2 et près de 1h40 sous 300 Pa O_2 .

Les micrographies de la figure IV-6 montrent l'état d'oxydation des particules de surface des composites, en début de traitement thermique, pour chaque pression partielle d'oxygène étudiée. Nous pouvons observer sur les micrographies des composites traités à 300 Pa et 750 Pa O_2 le début d'oxydation des particules. Celles-ci apparaissent en gris foncé avant oxydation et en gris clair après oxydation. Après 8 minutes à 750°C , toutes les particules ne semblent pas encore oxydées, tandis que dès 2 minutes de passage à l'air ambiant ($P(O_2) = 20.000 \text{ Pa}$), l'oxydation des particules apparait bien avancée.

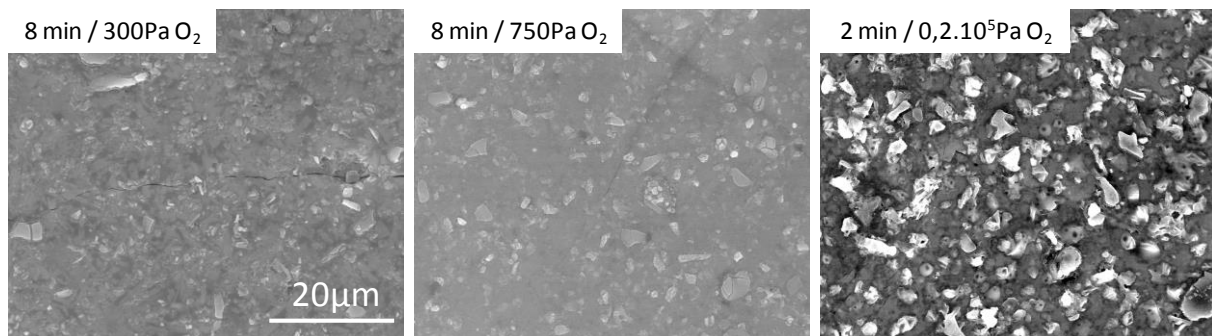


Figure IV-6 : Micrographies de l'oxydation des particules de VB en surface des composites traités sous 300 Pa , 750 Pa et 20.000 Pa O_2

Rappelons aussi que l'étude de l'oxydation des particules de borure de vanadium (cf. chapitre III paragraphe II.2.1) a montré la présence du sous-oxyde VO_2 en début de traitement à 750°C sous air ambiant. La température de fusion de cet oxyde étant de 1967°C , il ne peut participer à la cicatrisation des fissures. A plus basse pression partielle d'oxygène, nous pouvons raisonnablement nous attendre à ce que cet oxyde soit présent en plus grande quantité. Dans ce cas, la formation de

V_2O_5 , fluide à la température de traitement, sera limitée par la formation de VO_2 . La quantité de fluide disponible à la cicatrization sera donc plus ou moins importante selon la pression partielle d'oxygène disponible. Nous pouvons en conclure que la différence de cinétique de cicatrization observée provient à la fois de la cinétique d'oxydation des particules en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la quantité de fluide disponible pour combler les fissures.

I.5. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

De même que la pression partielle d'oxygène, la température est un paramètre environnemental important à considérer dans le procédé de cicatrization. En effet, nous avons vu dans le chapitre III que les mécanismes et cinétiques d'écoulement des oxydes fluides dans les fissures sont étroitement liés à leur viscosité et par conséquent à la température de traitement thermique. Dans la littérature, aucune donnée de viscosité n'est disponible pour le système $B_2O_3-V_2O_5$. Toutefois, les figures IV-7 et IV-8 présentent respectivement les courbes de viscosité de B_2O_3 pur extrait des travaux de Bermatz [Ber-04] et du système binaire $V_2O_5-NaVO_3$ reporté par Danek [Dan-06]. D'après ces auteurs, la viscosité de B_2O_3 varie entre 10^2 et $10^{1,5}$ Pa.s (10 Poise = 1 Pa.s) sur la gamme de température considérée (715-775°C), et entre $5,7 \times 10^4$ et $3,5 \times 10^4$ Pa.s pour V_2O_5 sur la gamme 700-800°C. Ces variations étant peu importantes, nous nous attendons à obtenir un effet limité de la viscosité sur la cinétique de cicatrization, compte tenu de la gamme étroite de température considérée (715-775°C).

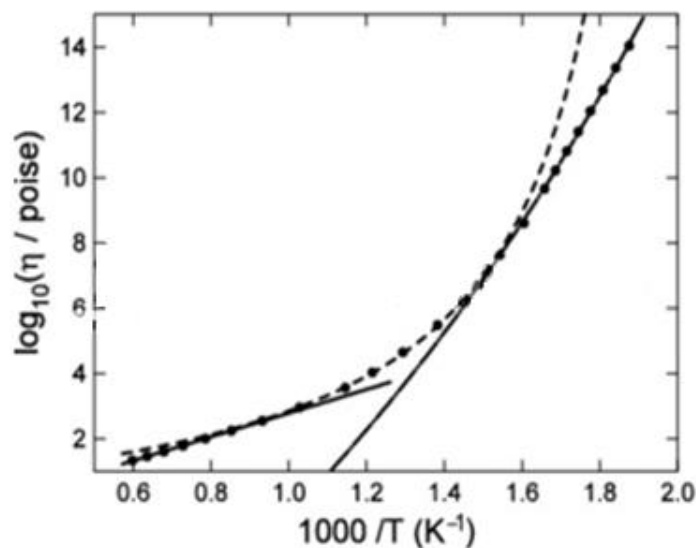


Figure IV-7 : Données de viscosité de l'oxyde B_2O_3 en fonction de la température [Ber-04]

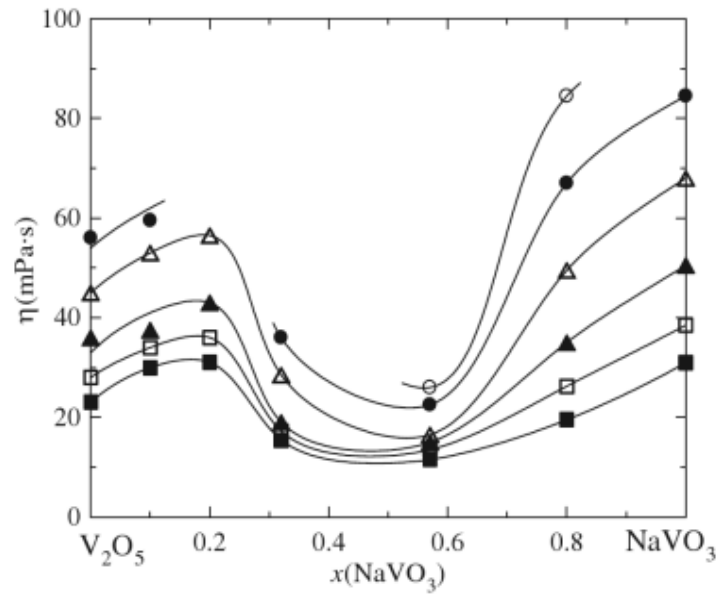


Figure IV-8 : Isothermes de viscosité du système V_2O_5 - $NaVO_3$ à : ○ 650°C, ● 700°C, * 750°C, ▲ 800°C, □ 850°C et ■ 900°C [Dan-06]

La figure IV-9 présente l'évolution du taux de cicatrization de composites Vsh1-20VB traités entre 715°C et 775°C sous 300 Pa O_2 . On constate que la cicatrization des composites est accélérée par l'augmentation de la température. Il est à noter qu'à 715°C et 730°C, la différence de cinétique est relativement marquée, tandis qu'à partir de 750°C, nous n'avons pas observé de différence. Il semble alors qu'au-delà de cette température (750°C), la viscosité des oxydes soit suffisamment faible pour permettre un comblement rapide des fissures, et limiter cette différence.

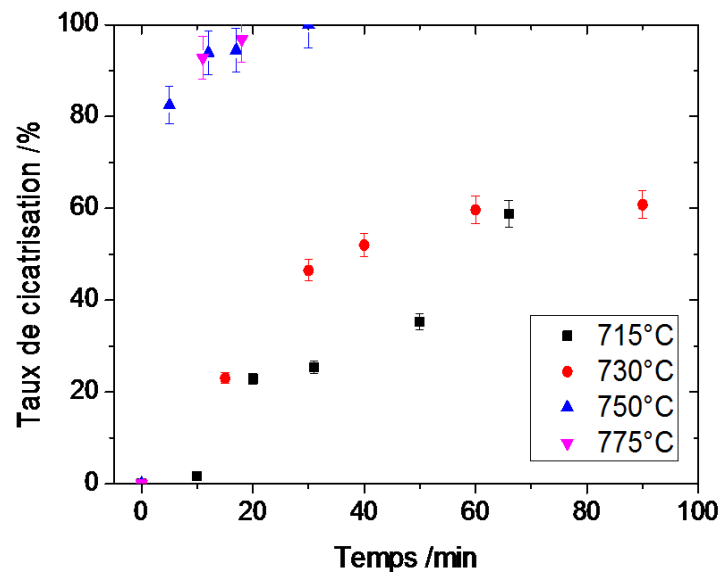


Figure IV-9 : Influence de la température sur le taux de cicatrization d'un composite Vsh1-20VB (20 μm) en fonction du temps de traitement sous 300 Pa O_2

Nous pouvons remarquer également l'écart de comportement entre un composite traité à 715 ou 730°C et à 750°C. Dans les deux premiers cas, le taux de cicatrisation augmente jusqu'à atteindre un maximum de 60%, tandis que les fissures visibles en surface du composite traité à 750°C sont entièrement comblées en 30 minutes de traitement thermique. Cette différence de comportement est également observée sur les micrographies de la figure IV-10 présentant les échantillons en cours de traitement aux différentes températures. Il apparaît effectivement que les particules en surface du composite sont encore largement à l'état solide au cours des traitements à 715°C et 730°C, et ne semblent pas conduire à la formation d'une quantité importante de fluide. Au contraire, la surface des composites apparaît presque entièrement recouverte de fluide dès 10 minutes à 750°C et 775°C.

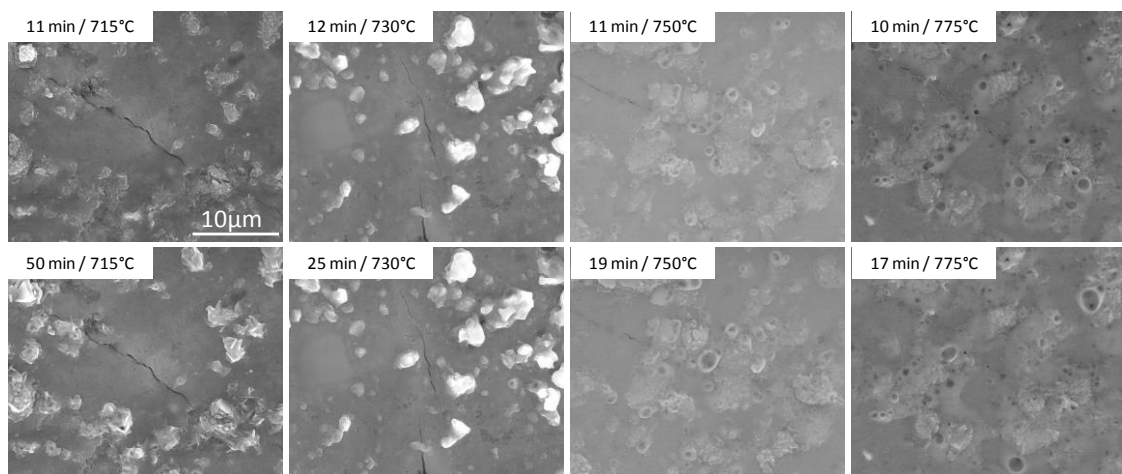


Figure IV-10 : Micrographies de la surface des composites Vsh1-20VB après différents temps de traitement de cicatrisation à 715°C, 730°C, 750°C et 775°C

Il semble donc que la viscosité des fluides formés par oxydation des particules, soit nettement différente à 730 et 750°C, ce qui est contradictoire avec les données de viscosité présentées au début de ce paragraphe. Bien que la cinétique d'oxydation des particules soit également augmentée par la température, un autre paramètre entre forcément en jeu lors de la cicatrisation pour expliquer cette différence de viscosité des oxydes sur la gamme de température considérée. Comme il a été mentionné précédemment, nous verrons que la réactivité des oxydes avec la matrice est à prendre en compte dans le déroulement du processus de cicatrisation car elle peut induire une variation de la viscosité en modifiant la composition locale des fluides. Ce point sera discuté dans le paragraphe II de ce chapitre.

I.6. DISCUSSION QUANT À L'EFFET DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA CAPACITÉ ET LA CINÉTIQUE DE CICATRISATION DES COMPOSITES

Tableau IV-1 : Résumé des effets des paramètres physico-chimiques sur la cicatrization d'un composite Vsh1-VB

Paramètres étudiés	Conditions expérimentales	Observations
Taux d'incorporation de PA	10 à 20% vol.	<ul style="list-style-type: none"> - Le taux d'incorporation de particules définit la répartition volumique des PA au sein de la matrice - 10% vol. de PA conduit à une cicatrization partielle - Il y a donc existence d'un taux limite de PA pour garantir l'efficacité du procédé - Dans les conditions d'étude, une quantité de PA de 20% en volume permet de garantir la cicatrization complète des fissures
Granulométrie des PA	5 à 20 µm	<ul style="list-style-type: none"> - La granulométrie ne modifie pas la cinétique de cicatrization mais la capacité de cicatrization dépend de la quantité de matière disponible - Pour une taille de 5 µm, les particules ne permettent de produire qu'une quantité limitée de fluide qui doit être compensée par un taux d'incorporation plus important que pour des PA plus grosses, pour garantir la cicatrization totale des fissures
Pression partielle d'oxygène	300 Pa, 750 Pa, 20.000 Pa	<ul style="list-style-type: none"> - La pression partielle d'oxygène influe sur la cinétique d'oxydation des PA et la formation des oxydes fluides - Aux basses pressions, la formation de V₂O₅ est sans doute limitée par la présence de l'oxyde intermédiaire VO₂ solide à la température de traitement
Température de traitement	715 à 775°C	<ul style="list-style-type: none"> - L'augmentation de température permet d'augmenter la fluidité des oxydes et contribue à accélérer la cicatrization des fissures - A T > 750°C, la cicatrization est complète et elle est obtenue rapidement - A T = 715-730°C, la formation de fluide reste limitée et elle est insuffisante pour conduire à une cicatrization totale des fissures - La différence de viscosité du mélange d'oxydes B₂O₃-V₂O₅ sur la gamme de température considérée seule ne permet pas d'expliquer la différence de comportement de cicatrization. Il semble nécessaire de considérer la réactivité des oxydes obtenus par oxydation des particules actives avec la matrice

Le déroulement du procédé de cicatrisation de composites à matrice vitreuse a été étudié en fonction de différents paramètres :

- liés à l'élaboration du composite (taux de particules actives, granulométrie des poudres) ;
- environnementaux (pression partielle d'oxygène, température de traitement thermique).

Cette étude nous a permis d'évaluer l'influence de ces paramètres sur le procédé, en termes de capacité et cinétique de cicatrisation afin d'améliorer la compréhension du procédé. Le tableau IV-1 présente une synthèse des résultats obtenus.

Ces résultats montrent que la mise en place du processus de cicatrisation est complexe et multiparamétrique. L'efficacité du procédé apparaît fortement dépendante des paramètres physico-chimiques du système. La prise en compte d'un compromis entre cinétique de cicatrisation, efficacité et conservation des propriétés du matériau est nécessaire dès l'élaboration du composite. De plus, les paramètres environnementaux conditionnent le comportement de cicatrisation des composites et doivent être finement adaptés au système utilisé.

II. RÉACTIVITÉ CHIMIQUE EN COURS DE CICATRISATION

Dans ce paragraphe, nous présenterons une étude de la réactivité matrice/particules actives. Cette étude a pour but d'expliquer les différences de cinétiques de cicatrisation rencontrées précédemment notamment en fonction de la température de traitement thermique (cf. paragraphe I.5). Nous avons ainsi cherché, dans un premier temps, à évaluer l'influence de la nature de l'agent cicatrisant sur la cicatrisation d'un composite pour une matrice donnée (Vsh1). Nous avons ensuite étendu notre étude à différents composites à base de particules de borure de vanadium VB, en faisant varier la composition chimique de la matrice vitreuse.

L'influence de la composition chimique du système sur la cinétique de cicatrisation des fissures a été étudiée comme dans le paragraphe précédent par traitement des clichés MEBE pris à différents temps de traitement thermique *in situ* (le protocole expérimental est décrit chapitre II paragraphe II.4).

Des analyses par RMN et DRX ont permis de suivre l'évolution structurale du système à différents temps de traitement de cicatrisation. Elles ont été réalisées sur des échantillons de poudre traités thermiquement en four à moufle, afin d'exacerber les phénomènes d'oxydation et de réactivité. Les conditions d'acquisitions des données sont présentées chapitre II.

II.1. RÉACTIVITÉ LIÉE À LA NATURE DE LA PARTICULE ACTIVE

L'effet de la nature de la particule active sur la capacité et la cinétique de cicatrisation d'un composite a été étudiée à partir des particules V, B, VB et VB₂ dispersées dans une matrice Vsh1. Le taux d'incorporation choisi est de 20% vol. La granulométrie des poudres (matrice et particules) a été réduite à 5 µm par souci d'homogénéité (VB₂ étant commercialisé à cette granulométrie).

Il a été vu (cf. chapitre III paragraphe II.4) que les oxydes B₂O₃ et/ou V₂O₅, issus de l'oxydation des particules, présentaient des cinétiques et des mécanismes d'écoulement différents, en raison de leur différence de viscosité (études sur substrat de quartz). Pour rappel, la viscosité de V₂O₅ à 700°C est inférieure à celle de B₂O₃ ($\eta(V) = 0,06 \text{ Pa.s}$ et $\eta(B) > 0,45 \text{ Pa.s}$). En l'absence de réactivité avec le substrat, V₂O₅ s'écoule donc plus rapidement dans les fissures que B₂O₃. Dans le cas du mélange $\{xB_2O_3-yV_2O_5\}$ nous avons observé un comportement intermédiaire, avec une vitesse d'écoulement d'autant plus lente que le ratio x/y est grand.

La figure IV-11 représente l'évolution du taux de cicatrisation des composites traités à 750°C sous 750 Pa O₂ pour chaque type de particules en fonction du temps de traitement.

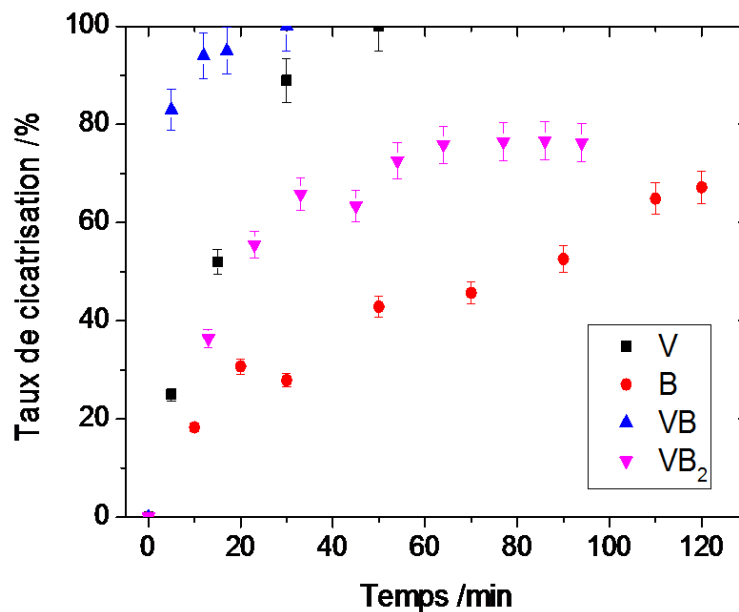


Figure IV-11 : Influence de la nature des particules actives sur le taux de cicatrisation d'un composite Vsh1-20PA (PA=V, B, VB et VB₂) traité à 750°C sous 750 Pa O₂

Comme nous l'attendions, l'évolution du taux de cicatrisation en fonction du temps de traitement thermique diffère selon la nature des particules actives utilisées.

Toutefois, nous pouvons remarquer que :

- les composites contenant les particules B et VB_2 ne présentent qu'une cicatrisation partielle des fissures. Le taux de cicatrisation obtenu est de 70 à 80% après 1h30 de traitement. Ce comportement peut s'expliquer par la viscosité des fluides issus de l'oxydation des particules qui ne permet pas d'observer de cicatrisation complète dans le temps d'expérience. Toutefois, la cicatrisation est obtenue plus rapidement avec VB_2 qu'avec B seul.
- le comblement des fissures en surface des composites Vsh1-20V et Vsh1-20VB (respectivement les courbes noire et bleue sur la figure IV-11) est obtenu de façon rapide et totale. Cependant, les particules de VB semblent permettre de cicatrifier plus rapidement les fissures que V. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus lors des essais d'écoulement des fluides dans des fissures générées en surface d'un substrat de quartz. Rappelons que dans ce dernier cas, la vitesse d'écoulement du mélange $\{xB_2O_3-yV_2O_5\}$ diminue avec l'augmentation du ratio x/y . Or, dans le cas de l'étude présentée ici (Figure IV-11), le composite Vsh1-V montre une cicatrisation plus lente des fissures de surface que le composite Vsh1-VB. La question qui se pose alors est de savoir si cette différence de comportement pourrait être due à la réactivité des oxydes fluides avec la matrice en cours de cicatrisation ?

La réactivité des oxydes V_2O_5 et B_2O_3 avec la matrice Vsh1 a été étudiée par Coillot *et al.* [Coi-11] sur des composites après cicatrisation. Dans ces travaux, les auteurs ont montré que ces oxydes pouvaient réagir avec la matrice pour former un nouveau verre dans la zone de cicatrisation et figer le système. La réactivité a été démontrée en réalisant des analyses chimiques locales par microsonde électronique de Castaing sur des échantillons traités à 700°C pendant 1h, à pression atmosphérique. Les cartographies de répartition élémentaire des zones de cicatrice sont présentées sur les figures IV-12 et IV-13 [Coi-11]. Nous pouvons voir, en effet, que certains éléments de la matrice sont retrouvés dans la zone cicatrisée :

- dans le cas du composite au vanadium (Figure IV-12), nous observons par exemple, une diffusion des éléments Ba et Ca vers la cicatrice. Cette diffusion se fait en parallèle d'une déplétion du silicium et de l'aluminium dans la matrice, proche des bords de la fissure.
- Dans le cas du composite contenant des particules de bore, les auteurs ont montré qu'un aluminoborosilicate riche en baryum et calcium se formait.

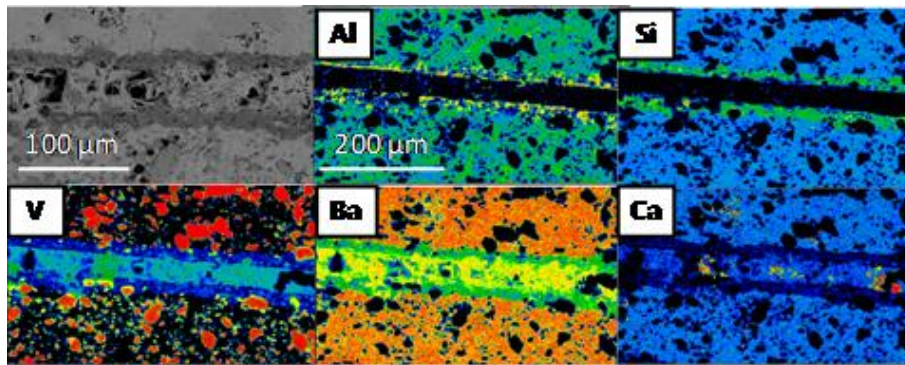


Figure IV-12 : Cartographies X de la répartition des éléments dans la zone de cicatrisation d'un composite Vsh1-V traité 1h sous air à 700°C [Coi-11]

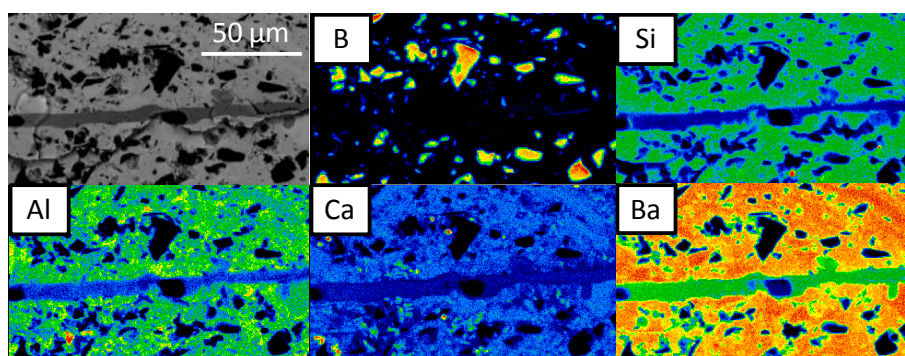


Figure IV-13 : Cartographies X de la répartition des éléments dans la zone de cicatrisation d'un composite Vsh1-B traité 1h sous air à 700°C [Coi-11]

Rappelons que ces résultats sont issus d'analyses post-cicatrisation, après 1h de traitement thermique, en conditions atmosphériques. Toutefois, la différence de cinétique de cicatrisation que nous avons observée dans le cas des composites Vsh1-V et Vsh1-VB tend à montrer que la réactivité des oxydes avec la matrice intervient rapidement, dès l'oxydation des particules actives, et qu'elle entre en compétition avec le processus d'écoulement des oxydes dans la fissure.

Nous pouvons également penser que la présence simultanée des deux oxydes tend à ralentir cette réactivité puisque la cicatrisation est plus rapide avec VB qu'avec le vanadium seul.

Les micrographies des figures IV-14 à IV-17 présentent les différents composites en cours de traitement de cicatrisation à 750°C, sous 750 Pa O₂.

➤ Cas du composite Vsh1-20B (Figure IV-14)

L'oxydation des particules de bore conduit à la formation d'un fluide visqueux qui se répand lentement à la surface du composite, puis s'écoule dans la fissure. La morphologie des particules ne

montre pas d'évolution particulière, ce qui laisse penser que l'oxyde de bore formé ne réagit pas avec la matrice dans les premiers temps de traitement thermique de cicatrisation.

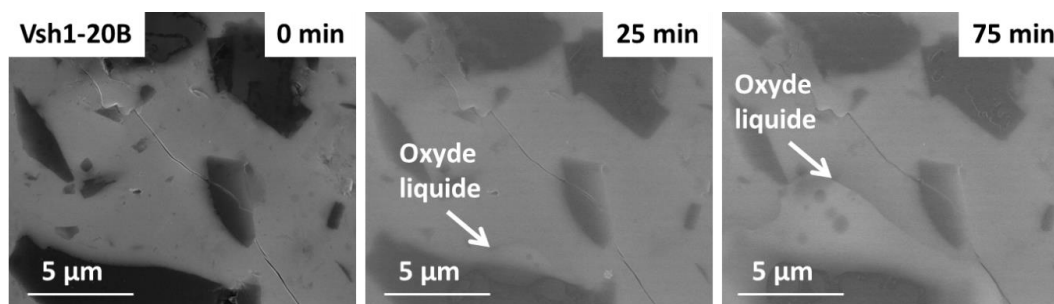


Figure IV-14 : Micrographies MEBE-HT de la cicatrisation de fissures sur composites Vsh1-20B à 750°C et 750 Pa O₂

➤ Cas du composite Vsh1-20V (Figure IV-15)

Dans le cas des particules de vanadium, la formation rapide de fluide permet de combler les fissures. En parallèle, des cristaux, visibles sur les micrographies (Figure IV-15), se forment. La présence de ces cristaux a également été observée par Coillot *et al.* [Coi-11]. Ces auteurs ont supposé que ces cristaux sont des sous-oxydes VO₂ et/ou V₂O₃, dont la formation est due à la faible quantité d'oxygène disponible ($P(O_2) = 0,6 \text{ Pa}$). Les expériences ont été réalisées à une pression de 300 Pa ou 750 Pa O₂. Dans ces conditions, aucune cristallisation n'a été observée sur le substrat de quartz, au contraire du composite Vsh1-20V. Ainsi, nous pensons que les cristaux obtenus ici sont issus de la réactivité de l'oxyde V₂O₅ avec la matrice. De cette façon, la cicatrisation serait ralentie en raison de cette réactivité entre V₂O₅ et la matrice. La cinétique d'écoulement de cet oxyde serait donc en compétition avec la cinétique de réactivité avec la matrice.

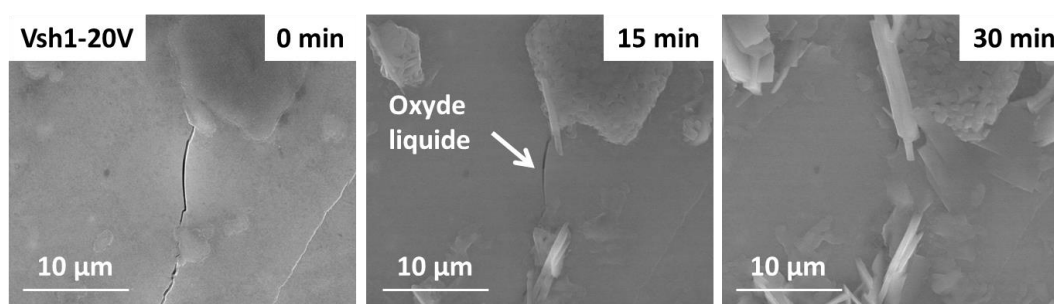


Figure IV-15 : Micrographies MEBE-HT de la cicatrisation de fissures sur composites Vsh1-20V à 750°C et 750 Pa O₂

➤ Cas du composite Vsh1-20VB (Figure IV-16)

Dans le cas du composite Vsh1-20VB, le comportement semble intermédiaire entre les deux cas décrits ci-dessus. La formation de fluide peut être observée sur les images HT-MEBE dès 5 minutes à 750°C, sous 750 Pa O₂. L'obtention de cristaux est beaucoup moins importante que dans le cas du

vanadium seul, ce qui laisse penser que le composé B_2O_3 inhibe la réactivité de V_2O_5 avec la matrice, et permet d'obtenir une cicatrisation rapide des fissures.

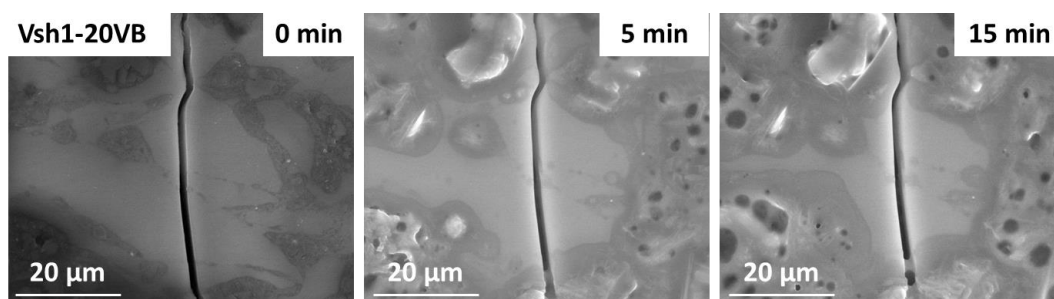


Figure IV-16 : Micrographies MEBE-HT de la cicatrisation de fissures sur composites Vsh1-20VB à 750°C et 750 Pa O_2

➤ Cas du composite Vsh1-20VB₂ (Figure IV-17)

Dans ce dernier cas, l'oxydation des particules VB₂ en surface de l'échantillon apparaît lente et conduit à une très faible quantité de fluide. Nous observons également la formation de cristaux au niveau des particules. Il a été montré lors de l'étude de l'oxydation des particules actives (cf. chapitre III paragraphe II.3.1) que la formation de B_2O_3 conduisait à limiter la diffusion de l'oxygène par passivation de la surface de l'échantillon. Ainsi, la faible quantité d'oxygène disponible peut induire la formation des sous-oxydes de vanadium VO_2 et/ou V_2O_3 , identifiables par les cristaux observés au niveau des particules actives.

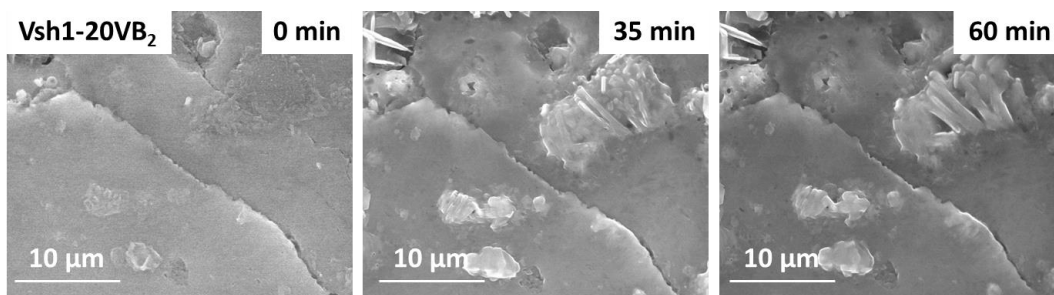


Figure IV-17 : Micrographies MEBE-HT de la cicatrisation de fissures sur composites Vsh1-20VB₂, à 750°C et 750 Pa O_2

II.2. RÉACTIVITÉ LIÉE À LA NATURE DE LA MATRICE

Etant donné les résultats précédents, l'effet de la composition chimique de la matrice sur la cinétique de cicatrisation des composites au VB a été étudiée plus précisément. Trois autres matrices ont ainsi été sélectionnées pour compléter cette étude. La matrice $Mg_{1.5-55}$ a été reprise de la littérature [Lar-06]. Elle est proposée comme candidate pour des joints de scellement de piles à combustible, comme c'est le cas pour la matrice Vsh1. Les matrices C3134 et G1 sont des compositions commerciales, choisies pour leurs propriétés thermiques proches de celles de Vsh1 sur

la gamme de température considérée (500-800°C). Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau IV-2. Les détails relatifs aux méthodes de synthèse et fournisseurs sont donnés chapitre II paragraphe II.1.

L'évolution du taux de cicatrisation de fissures de surface est présentée sur la figure IV-18. Il est évalué par suivi *in situ* de la cicatrisation des composites par MEBE-HT. Les composites à matrices Vsh1 et Mg_{1.5-55} ont été traités dans les mêmes conditions de température (750°C) afin de pouvoir comparer les cinétiques de cicatrisation. Dans le cas des matrices C3134 et G1, la température de traitement a été ajustée pour rester dans le domaine de cicatrisation autonome, c'est à dire en dessous de la température de ramollissement dilatométrique des matrices ($T < T_{rd}$). Nous avons choisi une marge arbitraire de 10 à 15°C en dessous de T_{rd} .

Tableau IV-2 : Caractéristiques des matrices utilisées

Matrices	Composition /%mol.	T _g /°C	T _{rd} /°C	T _x /°C	CET /10 ⁻⁶ K ⁻¹
Vsh1	47,62 SiO ₂ - 28,57 BaO - 14,29 CaO - 9,52 Al ₂ O ₃	754	791	819	9,1
Mg _{1.5-55}	55 SiO ₂ - 27 BaO - 18 MgO	709	760	852	9,2
C3134	44 SiO ₂ - 23 B ₂ O ₃ - 20 CaO - 10 Na ₂ O	604	644	817	9,5
G1	71,64 SiO ₂ - 13,35 Na ₂ O - 5,61 CaO - 4 MgO - 2,44 Al ₂ O ₃ - 2,013 K ₂ O - 0,82 BaO	525	586	X	10,5

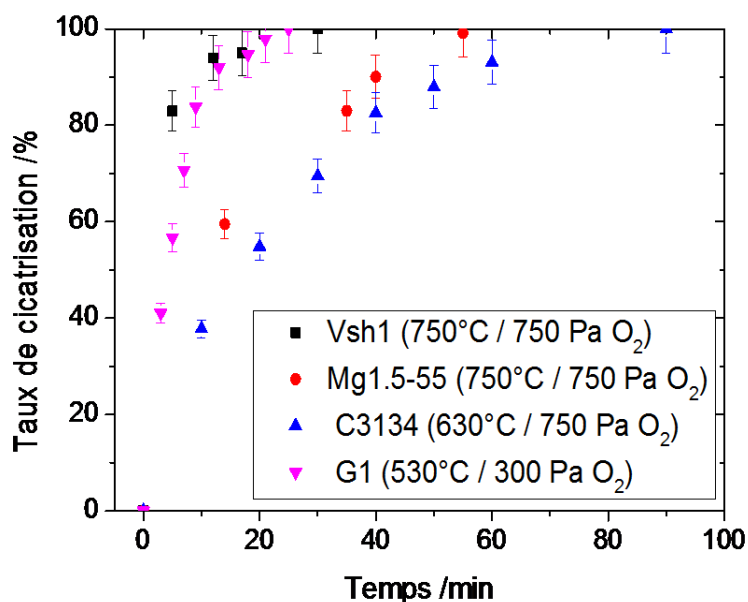


Figure IV-18 : Evolution du taux de cicatrisation de différents composites M-20VB (M=Vsh1, Mg_{1.5-55}, C3134 et G1) en fonction du temps de traitement

Chacune des compositions étudiées conduit à une cicatrisation totale des fissures observées. Toutefois, les courbes représentant les cinétiques de cicatrisation varient fortement en fonction de la nature de la matrice. Si l'on compare l'évolution du taux de cicatrisation des composites à matrices Vsh1 et Mg_{1.5-55}, il ressort que pour une même température de traitement thermique, le temps de maintien en température nécessaire pour qu'une fissure soit comblée est d'environ 30 minutes pour le composite à matrice Vsh1, alors qu'il est d'environ 90 minutes pour le composite à matrice Mg_{1.5-55}. Dans la mesure où, nous sommes, dans les deux cas, en cicatrisation sur matrice rigide, cette différence de vitesse de cicatrisation provient très probablement d'une différence de réactivité des oxydes B₂O₃ et V₂O₅ avec chacune des 2 matrices considérées.

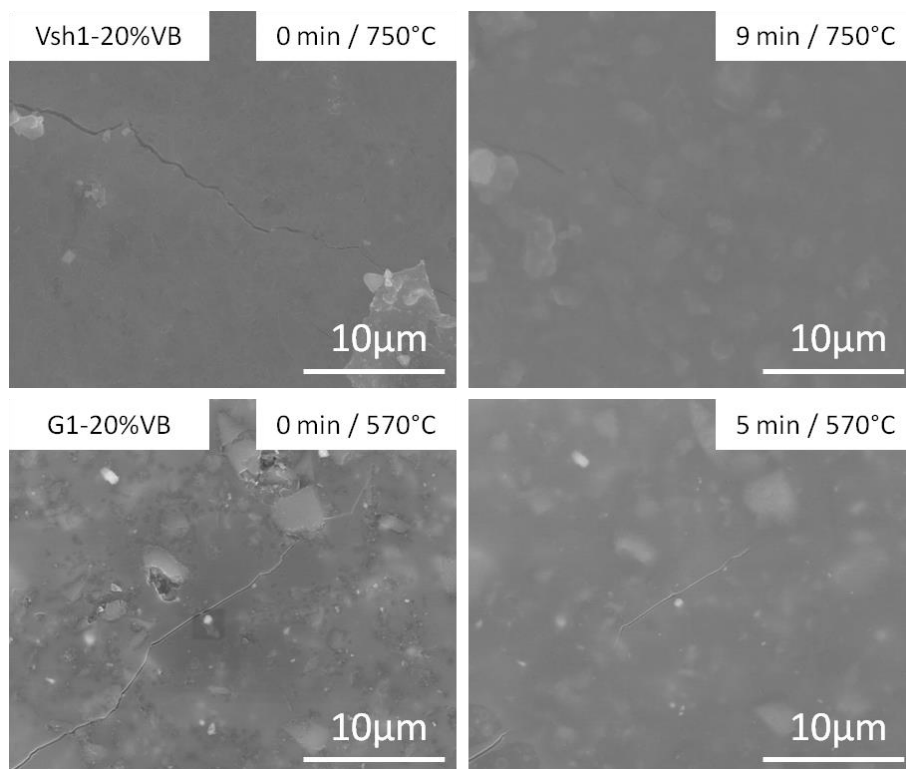


Figure IV-19 : Micrographies MEBE-HT de la surface d'un composite Vsh1-20VB et G1-20VB en cours de traitement de cicatrisation

En ce qui concerne les composites à matrices C3134 et G1, la température de traitement thermique étant plus faible, il est attendu une vitesse de cicatrisation des fissures plus lente que celle mesurée précédemment, du fait de l'augmentation de la viscosité des oxydes. Or, les résultats obtenus indiquent que la vitesse de cicatrisation du composite à matrice G1 traité à 570°C est équivalente à celle déterminée pour le composite Vsh1 traité à 750°C (Figure IV-18). La figure IV-19 présente des micrographies MEBE-HT d'une zone de fissure, en surface des composites Vsh1-20VB et G1-20VB en cours de traitement à 750°C et 570°C respectivement. Il ressort de ces observations que la surface

des deux composites est rapidement couverte par les oxydes fluides formés lors de l'oxydation des particules de VB. Dans les deux cas, l'évolution de la zone observée est très similaire.

Nous avons montré paragraphe II.1 que les oxydes V_2O_5 et B_2O_3 réagissaient rapidement avec la matrice vitreuse, ce qui a pour effet de ralentir l'écoulement des fluides dans les fissures. Cependant, Coillot *et al.* [Coi-11] ont montré que la réactivité avec les éléments contenus dans la matrice était différente selon la nature de l'oxyde impliqué. De ce fait, les cinétiques de cicatrisation observées dépendent de la particule active. Dans le cas présent, les différences de composition des matrices utilisées conduisent à une réactivité différente avec une même particule active.

Afin de comprendre les différences de cinétique de cicatrisation observées avec les différentes matrices testées, une étude structurale de ces composites a été menée par RMN et DRX, en fonction de la durée de traitement thermique. Il est important de préciser que les différences de cinétique de cicatrisation observées lors des expériences menées *in situ* au MEBE-HT sont liées à des phénomènes locaux au niveau des fissures et n'impliquent qu'une quantité limitée de matière. Ces mêmes phénomènes ne seront observés par RMN et DRX que si la réactivité supposée conduit à une proportion de nouvelles phases dans l'échantillon supérieure au seuil de détection de la technique d'investigation employée. De ce fait, ces phénomènes ne seront pas observés avec la même cinétique par MEBE-HT (technique d'analyse locale) ou par RMN et DRX (techniques d'analyses globales).

II.2.1. RÉACTIVITÉ LIÉE À LA MATRICE VSH1

Pour maximiser la réactivité matrice/oxydes, les analyses RMN et DRX ont été réalisées sur des échantillons en poudre, traités à 750°C sous air, en four à moufle. Rappelons au préalable que les particules actives qui sont au cœur du composite restent inactives tant qu'il n'y a pas de phénomène de fissuration du composite en température, puisqu'elles ne sont alors pas soumises à l'oxydation.

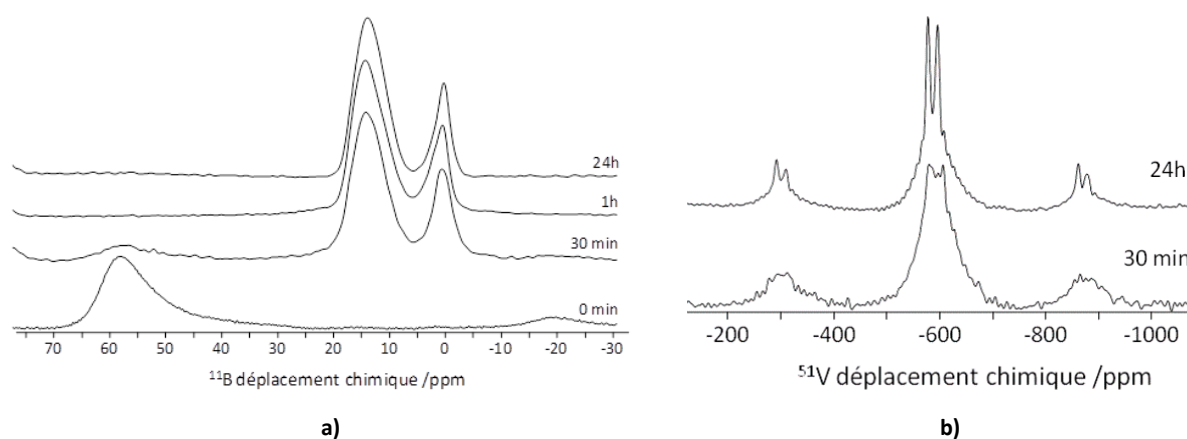


Figure IV-20 : Spectres RMN a) ^{11}B et b) ^{51}V de l'échantillon Vsh1-20VB traité sous air à 750°C

Les figures IV-20 et IV-21 montrent les spectres RMN des noyaux ^{11}B , ^{51}V , ^{27}Al et ^{29}Si de l'échantillon Vsh1-20VB en cours de traitement thermique.

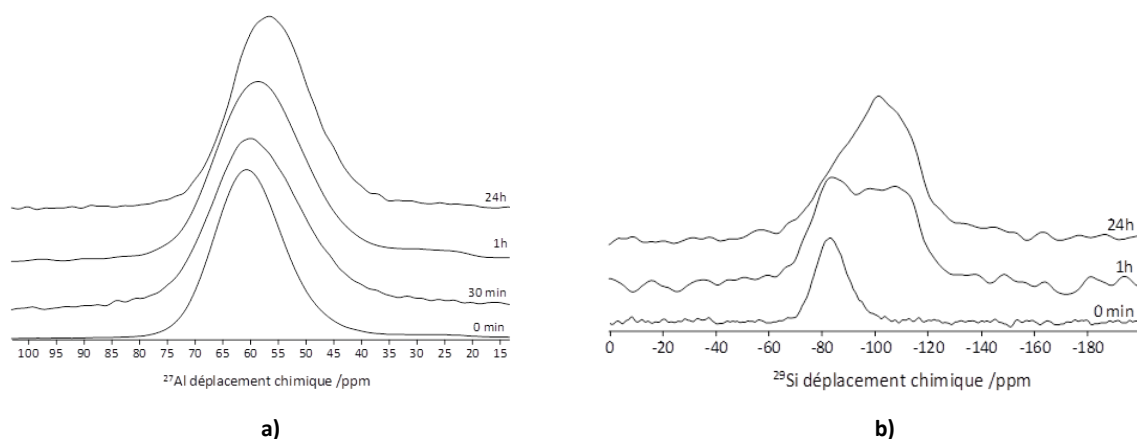


Figure IV-21 : Spectres RMN a) ^{27}Al et b) ^{29}Si de l'échantillon Vsh1-20VB traité sous air à 750°C

Nous pouvons observer sur le spectre ^{11}B la disparition quasi totale du signal caractéristique du borure de vanadium (^{11}B : $\delta_{\text{iso}} = 57,9$ ppm) après 30 minutes de traitement (ce délai est en accord avec les vitesses de cicatrisation que nous avons mesurées par MEBE-HT). Cette résonance laisse place à des raies caractéristiques d'espèces B^{III} et B^{IV} centrées respectivement sur 14,4 ppm et 0,9 ppm. La présence d'un groupement B^{IV} est caractéristique de la réactivité de l'oxyde B_2O_3 avec la matrice, puisque leur formation requiert la compensation de charge de B^{3+} qui ne peut être apportée que par les ions alcalino-terreux issus de celle-ci (Ba^{2+} et/ou Ca^{2+}). En RMN du ^{51}V , nous pouvons noter la présence d'un signal centré autour de -605 ppm, qui tend à s'affiner avec l'augmentation du temps de traitement thermique. Les diagrammes de diffraction des rayons X de cet échantillon enregistrés après différents temps de traitement thermique ont permis d'identifier la formation du composé cristallisé BaCaV_2O_7 (JCPDS 00-045-0195) (Figure IV-22).

Les spectres RMN des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si (Figure IV-21) montrent des résonances larges, centrées autour de 61 ppm (^{27}Al) et entre -80 et 110 ppm (^{29}Si), caractéristiques des espèces amorphes. Le décalage de ces bandes vers des valeurs de déplacement chimique plus petites, en fonction du temps de traitement thermique, témoigne de la polymérisation du réseau vitreux. Celle-ci peut s'expliquer par :

- la réactivité de B_2O_3 avec la matrice, mise en évidence par RMN du ^{11}B . Les unités B^{IV} qui se forment, mobilisent des cations pour leur compensation de charge, ce qui induit une polymérisation du réseau silicate ;
- la combinaison de V_2O_5 avec les cations Ca^{2+} et Ba^{2+} pour former des vanadates cristallisés.

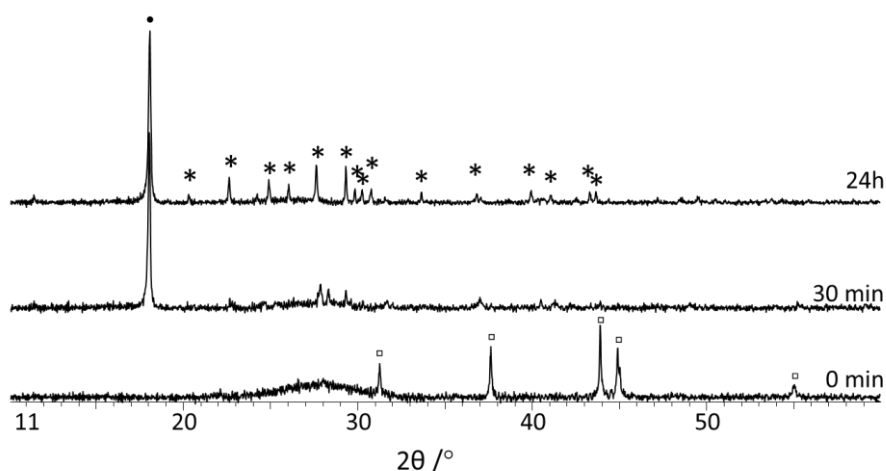


Figure IV-22 : Diagramme DRX de l'échantillon Vh1-20VB à différents temps de traitement thermique sous air à 750°C
(□ VB, ● téflon (support de DRX), * BaCaV₂O₇)

II.2.2. RÉACTIVITÉ LIÉE À LA MATRICE Mg_{1.5-55}

Les figures IV-23 et IV-24 présentent les spectres RMN ¹¹B, ⁵¹V, et ²⁹Si du composite Mg_{1.5-55}-20VB à différents temps de traitement sous air à 750°C.

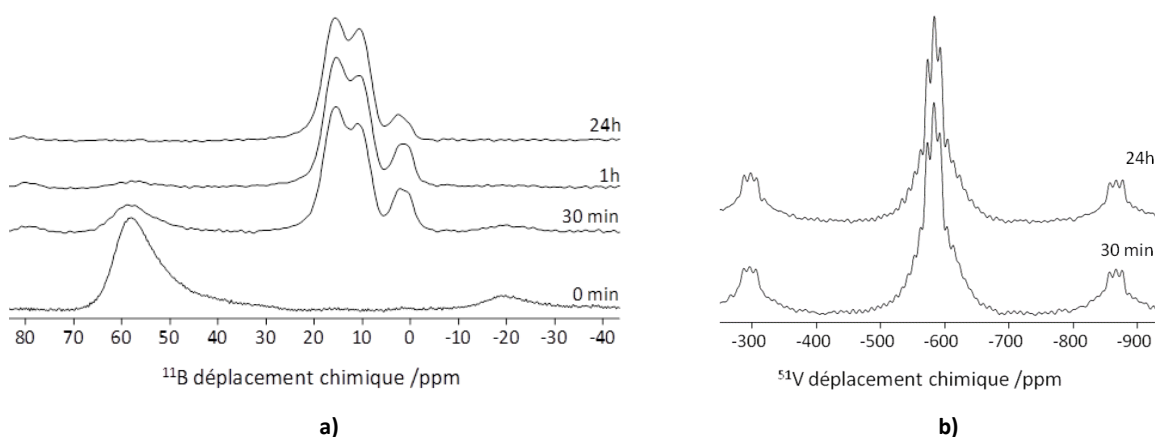


Figure IV-23 : Spectres RMN a) ¹¹B et b) ⁵¹V de l'échantillon Mg_{1.5-55}-20VB traité sous air à 750°C

Comme dans le cas du composite à matrice Vsh1, les données enregistrées permettent de mettre en évidence un changement de l'allure des spectres dès 30 minutes de traitement thermique. Aussi, l'oxydation du bore conduit à la formation d'une espèce B^{III} (résonance à 15,8 ppm), d'une espèce B^{IV} (résonance à 2,4 ppm) ainsi que d'une espèce intermédiaire (résonance à 10,9 ppm). Pour des raisons identiques à précédemment, la présence de ces phases implique une réactivité de l'oxyde B₂O₃ avec la matrice, puisque l'espèce B^{IV} requiert une compensation de charge du B³⁺ par un cation Ba²⁺ issu de la matrice.

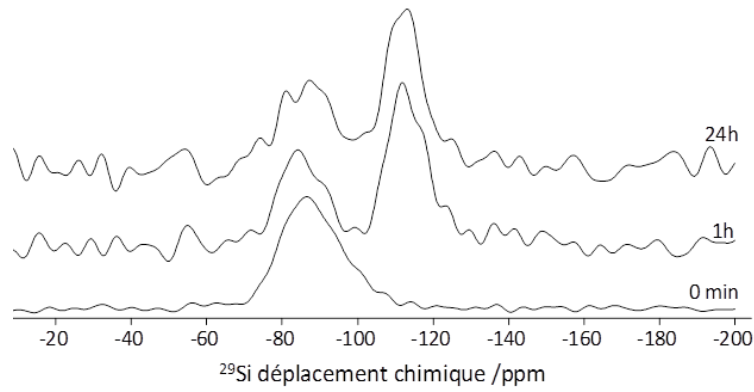


Figure IV-24 : Spectres RMN ^{29}Si de l'échantillon $\text{Mg}_{1.5-55-20\text{VB}}$ traité sous air à 750°C

Les spectres RMN du ^{51}V permettent de mettre en évidence la présence d'un pic centré autour de -583,4 ppm imputable à la formation de la phase $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00-039-1432) identifiée par DRX (Figure IV-25). Le pied large de ce pic pourrait indiquer qu'une partie du vanadium se trouve sous forme amorphe dans l'échantillon, toutefois un élargissement dû à une contribution de vanadium paramagnétique (V ou V^{4+}) pourrait aussi induire cet élargissement.

En RMN du ^{29}Si , nous pouvons observer le déplacement du signal caractéristique du précurseur vers de plus petites valeurs de déplacement chimique (de -85,6 ppm à -112,0 ppm). Cette évolution du signal traduit, en effet, une polymérisation du réseau silicium dans la matrice depuis des espèces Q^1 & Q^2 vers des espèces Q^4 . Celle-ci est certainement induite par la consommation partielle du baryum par V_2O_5 ou impliqué dans la compensation de charge des espèces B^{IV} . La présence d'une faible quantité de SiO_2 cristallin est, de plus, observée par DRX dès 30 minutes de traitement thermique (Figure IV-25), et confirmée par la résonance à -110 ppm en ^{29}Si .

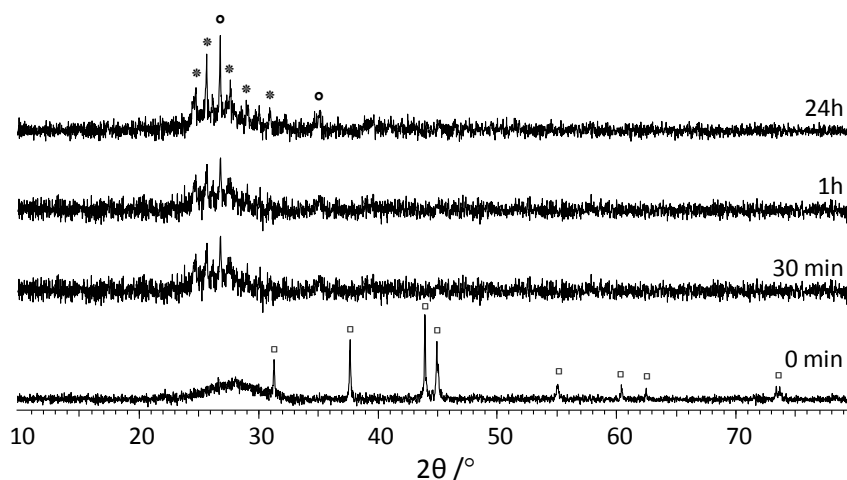


Figure IV-25 : Diagramme DRX de l'échantillon $\text{Mg}_{1.5-55-20\%}\text{VB}$ à différents temps de traitement thermique sous air à 750°C (° VB, ° SiO_2 , * $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$)

II.2.3. RÉACTIVITÉ LIÉE À LA MATRICE C3134

Les échantillons de composite C3134-20VB ont été traités sous air à 630°C, de manière à ne pas dépasser la température de ramollissement dilatométrique de la matrice (T_{rd}). Les figures IV-26 et IV-27 présentent les spectres RMN ^{11}B , ^{51}V , ^{23}Na et ^{29}Si du composite à différents temps de traitement thermique.

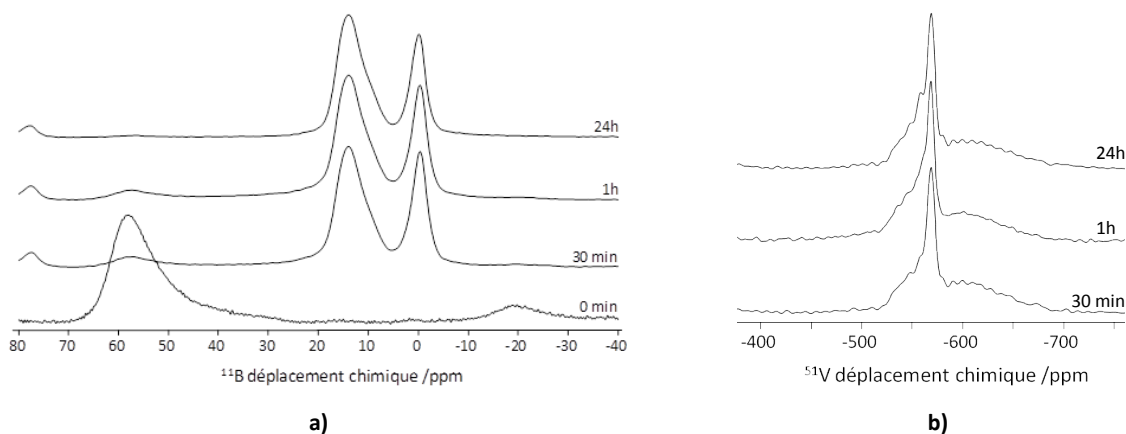


Figure IV-26 : Spectres RMN a) ^{11}B et b) ^{51}V de l'échantillon C3134-20VB traité sous air à 630°C

Nous observons à nouveau la formation dès 30 minutes d'espèces B^{III} et B^{IV} avec un rapport $\text{B}^{\text{III}}/\text{B}^{\text{IV}} \approx 1$, qui va dans le sens d'une réactivité importante de l'oxyde B_2O_3 avec la matrice (présence d'une espèce B^{IV}). En RMN ^{51}V nous retrouvons la présence d'un signal centré à -568,2 ppm, qui correspond aux composés $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00-038-0284) et CaV_2O_6 (JCPDS 01-073-0971) identifiés par DRX (Figure IV-28). La présence d'une phase contenant du tungstène vient d'une contamination issue du broyage mécanique des précurseurs (bol et billes sont en carbure de tungstène).

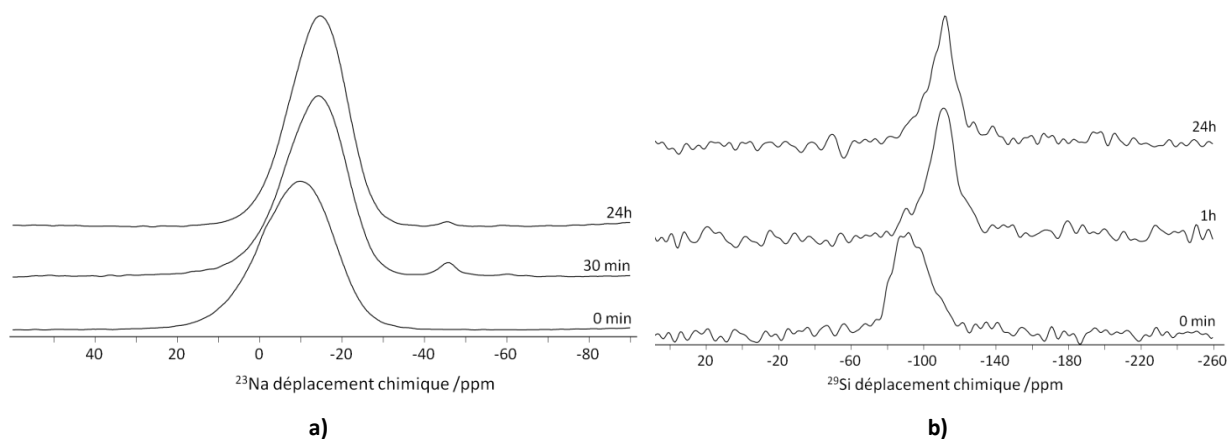
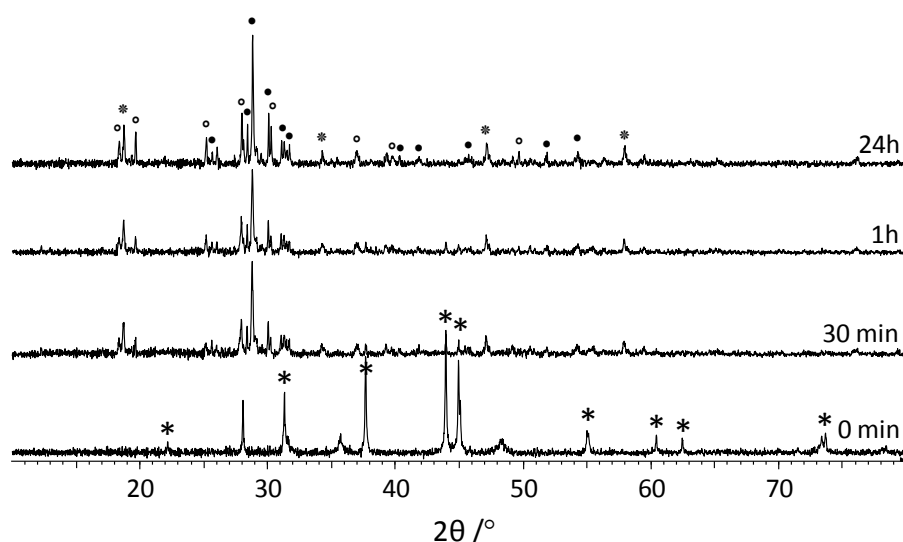


Figure IV-27 : Spectres RMN ^{23}Na et ^{29}Si de l'échantillon C3134-20VB traité sous air à 630°C



**Figure IV-28 : Diagramme DRX de l'échantillon C3134-20VB à différents temps de traitement thermique sous air à 630°C
(* VB, ° CaV_2O_6 , • $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, * CaWO_4)**

Les spectres RMN ^{23}Na et ^{29}Si du composé en cours de traitement, montrent un déplacement des bandes caractéristiques du précurseur vers les plus faibles déplacements chimiques. Nous pouvons noter un affinement progressif des pics avec l'augmentation du temps de traitement thermique. Comme il a été vu dans le cas des autres matrices, ce comportement est probablement dû à la consommation du calcium par réactivité avec les oxydes issus des PA. La diminution de la teneur en Na et/ou Ca dans le réseau vitreux, du fait de la réactivité avec les oxydes de PA, entraîne en effet la polymérisation du réseau silicium.

A noter que, en RMN ^{29}Si , l'ajout de B-O-Si augmente le déplacement chimique, ce qui est contraire à l'effet observé. Toutefois, étant donnée la faible proportion de bore par rapport au silicium, nous pouvons considérer que la réactivité se manifeste principalement avec le bore.

Le déplacement de la résonance des spectres du ^{23}Na (Figure IV-27), a été observé dans des verres d'aluminosilicates [Ant-04], lorsque le rôle du sodium passe de modificateurs à compensateurs des entités Al^{IV} . Cet effet est dû à l'augmentation de la distance moyenne Na-O. Nous pouvons nous attendre à un effet similaire lorsque les ions Na^+ deviennent compensateurs des entités B^{IV} , ce qui témoigne à nouveau de la réactivité du B_2O_3 avec la matrice vitreuse.

II.2.4. RÉACTIVITÉ LIÉE À LA MATRICE G1

La réactivité des oxydes avec la matrice G1 a été étudiée sur des échantillons pulvérulents traités à 570°C. A cette température, en tenant compte de la viscosité des oxydes B_2O_3 et V_2O_5 , une cicatrization plus lente des fissures pouvait être attendue, par rapport à ce qui avait été observé à 750°C avec d'autres matrices. Or, les résultats obtenus par MEBE-HT (Figure IV-18) indiquent que la

cinétique de cicatrisation mesurée pour cette matrice à 570°C est du même ordre de grandeur que la cinétique mesurée dans le cas du composite à matrice Vsh1 traité à 750°C. Les figures IV-29, IV-30 et IV-31 montrent les résultats d'analyse RMN ^{11}B , ^{51}V , ^{27}Al , ^{23}Na et ^{29}Si du composite G1-20VB enregistrés sur le même échantillon traité à 570°C à différents temps. Les pics caractéristiques des espèces B^{III} et B^{IV} , centrés respectivement sur 14,9 ppm et 0,8 ppm, et témoins de la réactivité de B_2O_3 avec la matrice, sont observés sur les spectres RMN du ^{11}B (Figure IV-29).

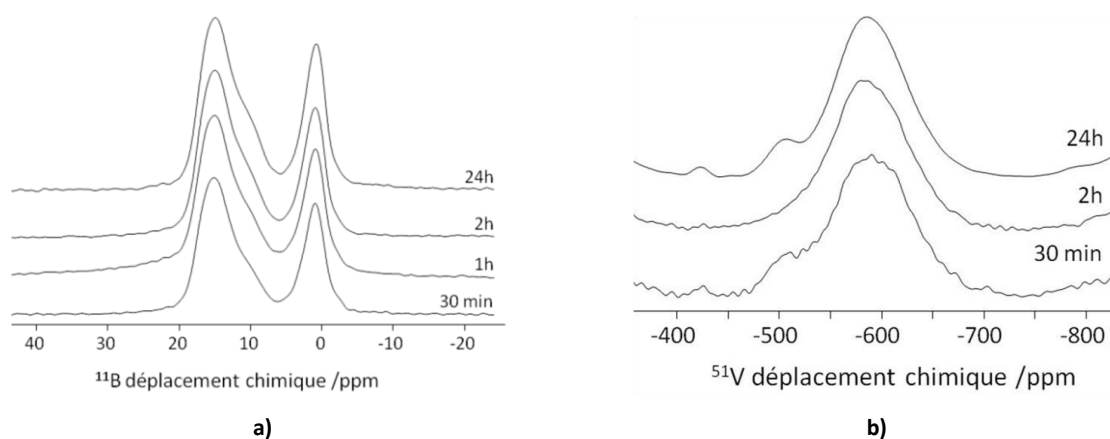


Figure IV-29 : Spectres RMN ^{11}B et ^{51}V de l'échantillon G1-20VB traité sous air à 570°C

Le rapport $\text{B}^{\text{III}}/\text{B}^{\text{IV}}$ montre également que la part de réactivité est importante puisque l'intensité du signal relatif aux espèces B^{IV} est équivalente à celles des espèces B^{III} . Les signaux sont d'intensité quasi équivalente. En RMN des noyaux ^{27}Al , ^{23}Na et ^{29}Si , nous observons le déplacement du signal vers des valeurs de déplacement chimique d'autant plus faibles que le temps de maintien en température de l'échantillon est élevé. Ceci témoigne à nouveau de la polymérisation du réseau vitreux. Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse qui est faite de l'insertion du bore dans la matrice. Ils indiquent clairement qu'à cette température il y a également réactivité entre l'oxyde B_2O_3 et la matrice.

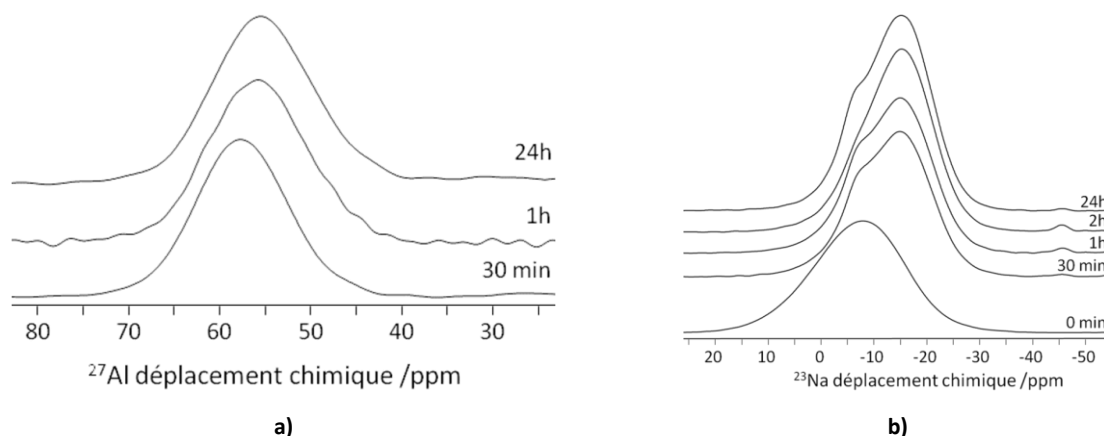


Figure IV-30 : Spectres RMN ^{27}Al et ^{23}Na de l'échantillon G1-20VB traité sous air à 570°C

A l'inverse, en RMN ^{51}V , nous pouvons observer que le signal obtenu est faible et centré sur -587,2 ppm. Il reste large indépendamment du temps de traitement thermique, ce qui indique que le vanadium n'est présent dans cet échantillon qu'à l'état amorphe. De plus, l'absence de raies caractéristiques d'une espèce cristallisée contenant du vanadium sur les diffractogrammes de RX indique que cet élément reste probablement sous la forme oxydée V_2O_5 . Il faut également noter que la forme du pic enregistré en RMN du ^{51}V , n'évolue pas de manière significative en fonction du temps de maintien en température de l'échantillon. Enfin, les spectres enregistrés en RMN du ^{29}Si ne montrent pas d'affinement des pics qui serait alors témoin de la cristallisation du réseau vitreux sous l'effet de la consommation des alcalins. Ceci indique donc que V_2O_5 ne réagit pas avec la matrice G1 à cette température.

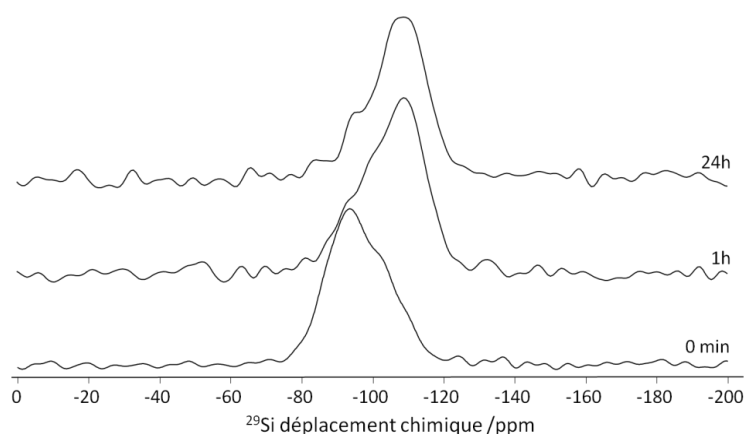


Figure IV-31 : Spectres RMN ^{29}Si de l'échantillon G1-20VB traité sous air à 570°C

Concernant les spectres ^{27}Al et ^{23}Na , nous observons les mêmes effets que pour les autres matrices, sur lesquels nous ne reviendrons donc pas dans la suite.

II.2.5. DISCUSSIONS RELATIVES À LA RÉACTIVITÉ DES OXYDES B_2O_3 ET V_2O_5 AVEC LES DIFFÉRENTES MATRICES EN COURS DE CICATRISATION

Les résultats obtenus indiquent clairement que lorsque les particules actives sont oxydées, B_2O_3 et V_2O_5 , ainsi formés, peuvent réagir avec les éléments présents dans la matrice. Cette réactivité chimique peut être plus ou moins intense en fonction de la température de traitement thermique et des systèmes considérés. Cela génère des différences de vitesses de cicatrisation. La figure IV-32 présente le temps maximal nécessaire à la cicatrisation totale des différents composites à la température d'essai.

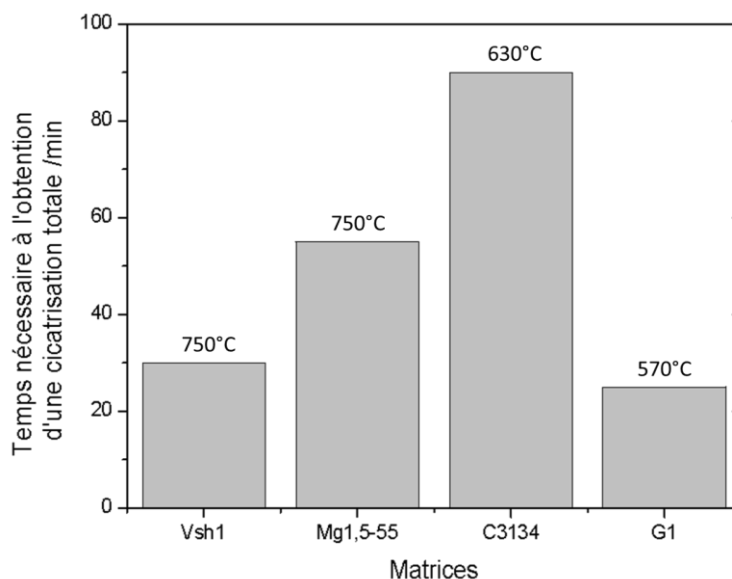


Figure IV-32 : Diagramme en bâtons représentant le temps nécessaire à la cicatrisation des différents composites

Le tableau IV-3 résume les résultats de réactivité décrits dans les sections précédentes (cf. paragraphes II.2.1 à II.2.4).

Tableau IV-3 : Identification par DRX des phases cristallisées au cours de la réactivité des oxydes avec les différentes matrices

Matrices	Température /°C	Réactivité avec le bore	Etat du vanadium	Phases cristallisées majoritaires	Phases cristallisées minoritaires
Vsh1	750	B ^{III} /B ^{IV} en faveur des B ^{III}	Amorphe & cristallisé	BaCaV ₂ O ₇	-
Mg_{1,5-55}	750	B ^{III} /B ^{IV} largement favorable aux B ^{III}	Amorphe & cristallisé	Ba ₂ V ₂ O ₇	SiO ₂
C3134	630	B ^{III} ≡ B ^{IV}	Amorphe & cristallisé	CaV ₂ O ₇	CaV ₂ O ₆
G1	570	B ^{III} ≡ B ^{IV}	Amorphe	-	-

Nous pouvons noter que :

- le bore réagit dans tous les cas avec la matrice impliquée. Cette réaction implique un changement de coordinence de 3 à 4. Les espèces B^{IV} chargées négativement nécessitent alors une compensation de charge assurée par les cations alcalins et alcalino-terreux contenus dans la matrice ;

- V_2O_5 montre une réactivité préférentielle avec les oxydes d'alcalino-terreux BaO et CaO, qui conduit à la formation de vanadates cristallisés ;
- la consommation des ions d'alcalino-terreux par les espèces B^{IV} ou par V_2O_5 induit une polymérisation du réseau silicaté ;

Les différences de vitesses de cicatrisation mesurées (Figure IV-32) s'expliquent dès lors principalement par la réactivité de l'oxyde de vanadium avec les différents éléments présents dans la matrice.

II.3. CONCLUSIONS RELATIVES À L'INFLUENCE DE LA RÉACTIVITÉ DU SYSTÈME SUR LE PROCESSUS DE CICATRISATION

Nous avons pu mettre en évidence, au cours des différentes expériences présentées dans ce mémoire, que les oxydes V_2O_5 et B_2O_3 issus de l'oxydation des différentes particules, présentaient des viscosités très différentes. En l'absence de réactivité avec un élément présent dans la matrice, la cinétique de cicatrisation des fissures augmente lorsque le rapport x/y du mélange $\{xB_2O_3/yV_2O_5\}$ diminue. Néanmoins, nous avons montré que ces oxydes peuvent réagir très rapidement avec certains éléments de la matrice, ce qui conduit à modifier les vitesses de cicatrisation des composites :

- V_2O_5 présente une forte réactivité avec les cations alcalins et alcalino-terreux présents dans la matrice: les modificateurs du réseau sont extraits du réseau vitreux et conduisent à la formation de vanadates ;
- B_2O_3 réagit plus lentement avec les éléments présents dans la matrice et il s'insère dans le réseau pour former un borosilicate [Coi-10] ;
- Plus les oxydes modificateurs de réseau sont disponibles (*i.e.* non intégrés dans la réactivité avec B_2O_3), plus leur capacité de réaction avec V_2O_5 sera élevée ;
- Dans le cas des borures de vanadium VB et VB_2 , la réactivité des deux oxydes avec la matrice est d'autant plus lente que le rapport x/y est grand. Dans ce cas, les oxydes peuvent s'écouler dans les fissures avant de réagir avec la matrice. La viscosité des oxydes (et par conséquent la température) devient le paramètre principal à considérer ;
- Selon la nature de la matrice et de la particule active utilisée, il y a compétition entre vitesse d'écoulement des oxydes dans les fissures (viscosité) et vitesse de réaction avec les éléments de la matrice.

Les effets des différentes particules actives sur la vitesse de cicatrisation d'un composite, compte tenu de la viscosité des oxydes formés et de leur tendance à réagir avec la matrice, sont reportés dans le tableau IV-4. Les valeurs sont données sur une échelle arbitraire de 1 à 4, où 4 marque la prépondérance la plus grande du paramètre considéré. Nous avons vu, par exemple, que la viscosité de V_2O_5 était la plus faible (incrément égal à 1), mais qu'il réagissait vivement avec la matrice vitreuse (incrément égal à 4). Compte-tenu de ce dernier paramètre, la vitesse de cicatrisation de fissures par cet oxyde est légèrement diminuée (incrément égal à 3), comparativement à la vitesse d'écoulement en l'absence de réactivité. Dans le cas de B_2O_3 les tendances sont inversées. La viscosité de cet oxyde est la plus élevée des systèmes considérés, et sa réactivité avec la matrice est importante, ce qui induit une cicatrisation lente des fissures.

Tableau IV-4 : Tendances générales observées en cours de cicatrisation, en fonction des différents paramètres étudiés

Particules actives	V	B	VB	VB ₂
Oxydes formés	V_2O_5	B_2O_3	$\{V_2O_5-B_2O_3\}$	$\{V_2O_5-2B_2O_3\}$
Viscosité des oxydes	1	4	2	3
Réactivité vis à vis de la matrice	4	3	2	1
Cinétique de cicatrisation compte tenu de la réactivité	3	1	4	2

* Les valeurs sont données sur une échelle arbitraire de 1 à 4, où 4 marque la prépondérance la plus grande du paramètre considéré.

En ce qui concerne les particules VB et VB₂, l'effet combiné des deux oxydes est à considérer. La viscosité du mélange est plus ou moins élevée en fonction de la teneur en B_2O_3 . Nous avons vu également que la présence des deux oxydes contribue à ralentir leur réactivité avec la matrice. Ainsi, la cinétique de cicatrisation dépend de cette réactivité et de la viscosité du mélange.

III. OBSERVATION 3D DU PROCESSUS D'AUTO-CICATRISATION

L'étude de la cinétique de cicatrisation des fissures par MEBE-HT ne permet d'accéder qu'aux phénomènes se développant à la surface de l'échantillon. L'une des questions qui se pose est de savoir si ces phénomènes de surface sont représentatifs du comportement du matériau dans le volume du composite lors du processus de cicatrisation. Autrement dit : Est-ce que la cicatrisation s'opère également en fond de fissure lorsqu'elle est observée en surface ? Pour répondre à cette question, la caractérisation d'échantillons préalablement observés en MEBE-HT, pour lesquels le processus de cicatrisation a été stoppé à différentes étapes, a été menée par microtomographie couplée à la microfluorescence et à la microdiffraction X de la ligne ID22 (ESRF) [Mar-12]. Cette ligne de lumière est équipée de deux stations expérimentales et permet des analyses chimiques en

distribution spatiale, corrélées à la morphologie ou avec les orientations cristallographiques de l'échantillon. Un descriptif des dispositifs expérimentaux est donné chapitre II paragraphe II.5. Le couplage des différentes techniques permet d'obtenir une reconstitution en volume d'une zone de fissure, et d'identifier les différentes phases formées en cours de cicatrisation.

III.1. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Les différents composites analysés ont été élaborés comme décrit chapitre II paragraphe II.1, par mélange des précurseurs et densification par traitement thermique. Les échantillons ont ensuite été polis puis indentés à l'aide d'un microduromètre Vickers sous une charge de 2 kg. Après indentation, l'épaisseur des échantillons a été réduite à environ 100 µm pour permettre les analyses à l'ESRF. La figure IV-33 donne une représentation schématique d'un échantillon type dans le cas d'une analyse par microscopie environnementale à haute température, et par les techniques de caractérisation par rayons X de la ligne ID22.

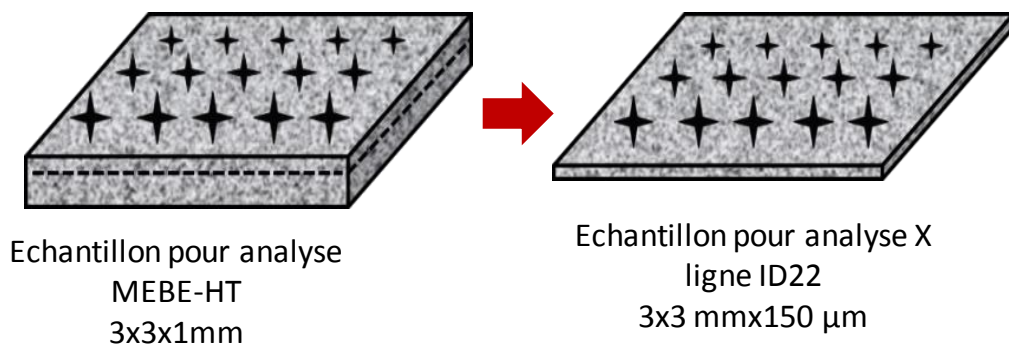


Figure IV-33 : Schéma de la morphologie d'un échantillon dans le cas d'une analyse par MEBE-HT et par rayons X sur la ligne ID22 (ESRF)

III.1.1. TRAITEMENT THERMIQUE DE CICATRISATION

Les traitements thermiques de cicatrisation ont été réalisés *in situ* dans la chambre du MEBE-HT afin d'enregistrer des images de la surface des fissures sélectionnées. Des micrographies (x150) de la surface de l'échantillon ont été prises consécutivement par déplacement mécanique de l'échantillon, puis montées de façon à reconstituer la surface totale de l'échantillon, et permettre le repérage des fissures. La figure IV-34 montre l'exemple de la surface reconstituée d'un composite C3134-20VB, avant et après traitement thermique de cicatrisation.

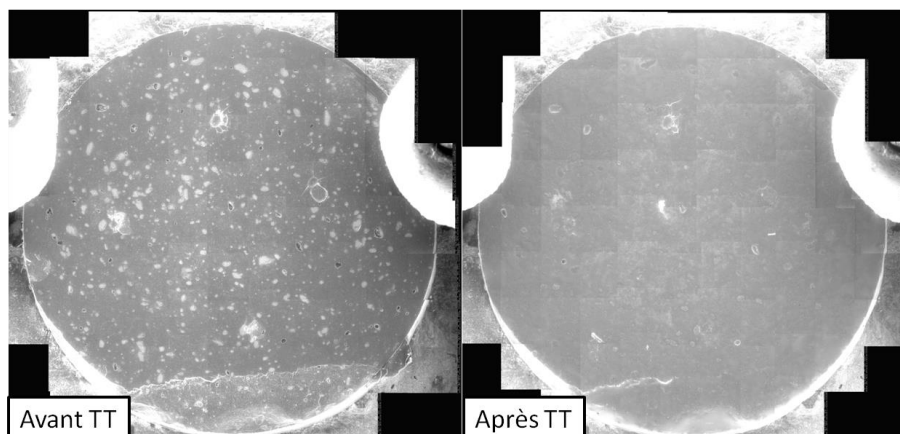


Figure IV-34 : Reconstitution 2D de la surface du composite C3134-20VB avant et après traitement thermique de cicatrisation à 630 sous 750 Pa O₂

Plusieurs traitements thermiques de cicatrisation ont été réalisés :

- Certains échantillons ont été traités jusqu'à observer, en surface, une cicatrisation totale des fissures. De cette façon, les résultats de tomographie X permettent de voir si la fissure présente également une cicatrisation totale en volume ;
- Dans d'autres cas, le traitement thermique de cicatrisation a été volontairement interrompu **avant le comblement total des fissures**, afin d'étudier le mécanisme de cicatrisation en cours dans la profondeur de l'échantillon.

Le tableau IV-5 donne la liste des échantillons analysés et rappelle les températures et conditions de traitement thermique utilisées.

Tableau IV-5 : Echantillons analysés sur la ligne ID22/Conditions de traitement thermique

Echantillons	Températures de cicatrisation /°C	Conditions de traitement
Vsh1-20V	750	Jusqu'à réparation complète
Vsh1-20B	750	Cicatrisation partielle
Vsh1-20VB	750	Cicatrisation complète
Vsh1-20VB	750	Cicatrisation partielle
Vsh1-20VB	750	Cicatrisation complète
Mg _{1.5-55} -20VB	750	Jusqu'à réparation complète
C3134-20VB	630	Jusqu'à réparation complète
G1-20VB	570	Jusqu'à réparation complète

III.1.2. ACQUISITION DES DONNÉES

L'acquisition des données se fait sur un échantillon placé verticalement sur support rotatif (Figure IV-35). Les fissures d'intérêt (suivies par MEBE-HT) ont été, au préalable, identifiées sur l'échantillon par microscopie, à l'aide des clichés MEBE reconstitués (Figure IV-34). La rotation de l'échantillon de 0 à 180° permet une analyse en volume, sur $10 \mu\text{m}^3$ avec une résolution latérale de 25 nm.

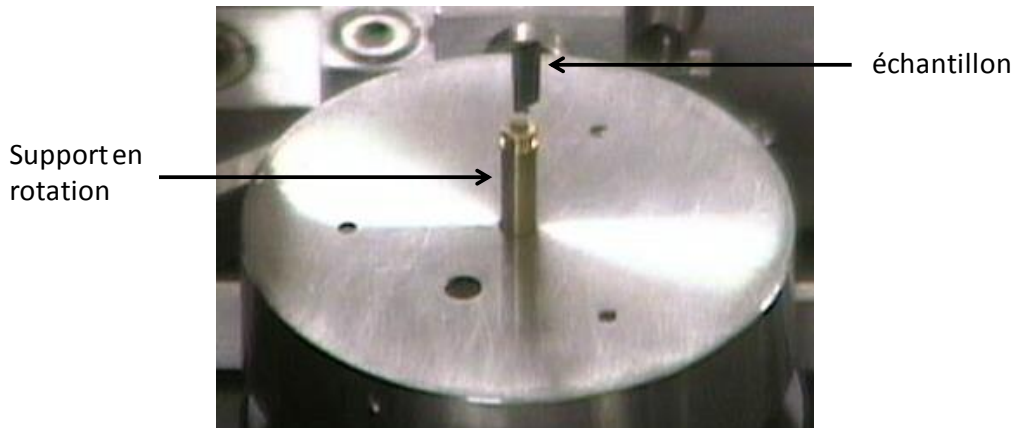


Figure IV-35 : Dispositif de support rotatif de l'échantillon

Les analyses par tomographie X constituent une radiographie d'une section de l'échantillon. La superposition des différentes radiographies enregistrées permet de reconstituer l'échantillon dans son volume [Her-80]. La figure IV-36 présente le volume analysé issu d'une reconstitution 3D à partir des sections verticales et orthogonales à la surface de l'échantillon.

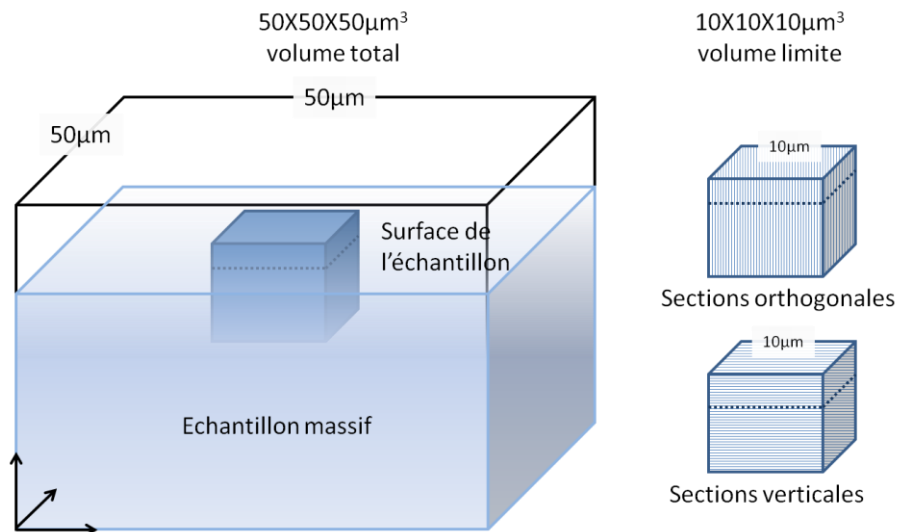


Figure IV-36 : Représentation schématique des sections orthogonales et verticales analysées par tomographie X

Dans le cas des analyses de diffraction et de fluorescence X, les acquisitions sont réalisées point par point dans un plan de l'échantillon. Elles peuvent ensuite être superposées aux images obtenues par tomographie X pour obtenir les données sur une zone choisie du volume d'acquisition. La figure IV-37 donne un exemple de données de diffraction et de fluorescence X obtenues sur une section de volume.

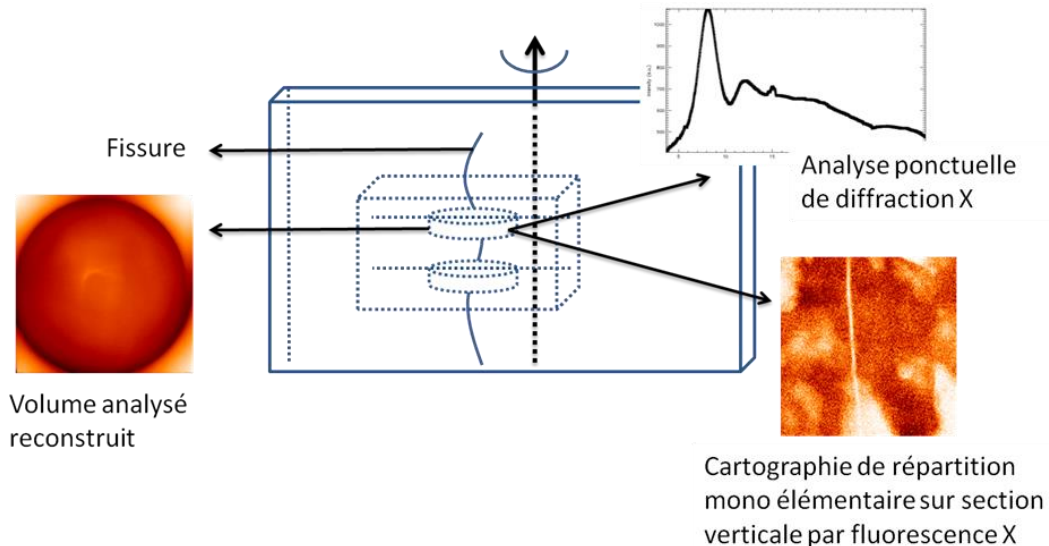


Figure IV-37 : Schéma de la zone d'analyse par diffraction et fluorescence X ; exemples de données obtenues

III.2. MÉCANISME DE CICATRISATION DE COMPOSITES VSH1-20B

Compte tenu du temps nécessaire pour le traitement des données acquises lors des expériences menées à l'ESRF, seuls les premiers résultats concernant le composite Vsh1-20B en cours de cicatrissage seront présentés.

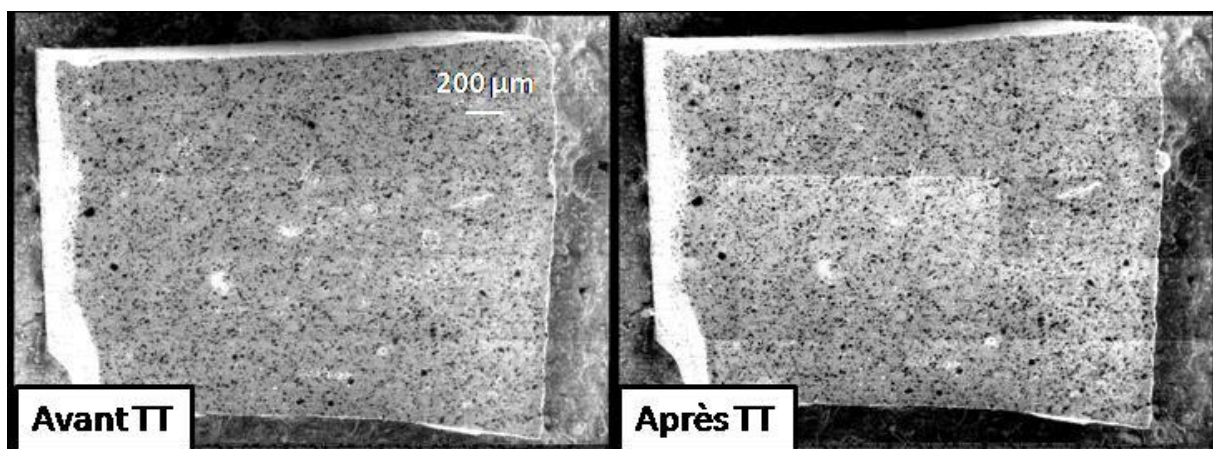


Figure IV-38 : Clichés MEBE reconstitués, de l'échantillon Vsh1-20B avant et après traitement thermique de cicatrissage à 750°C

Les figures IV-38 et IV-39 présentent les clichés MEBE de l'échantillon et de la zone de fissure étudiée par tomographie X, à différents grossissements. La zone bleue (Figure IV-39-a) correspond à la zone suivie par MEBE-HT. Celle-ci est représentée en cours de cicatrisation sur la figure IV-39-b. Il ressort clairement de cette série d'images que les oxydes ont commencé à se former à partir de la particule active pour boucher partiellement la fissure, puis dans un second temps couler dans cette fissure. Cette zone particulière a été étudiée par tomographie X après 2 heures de maintien en température.

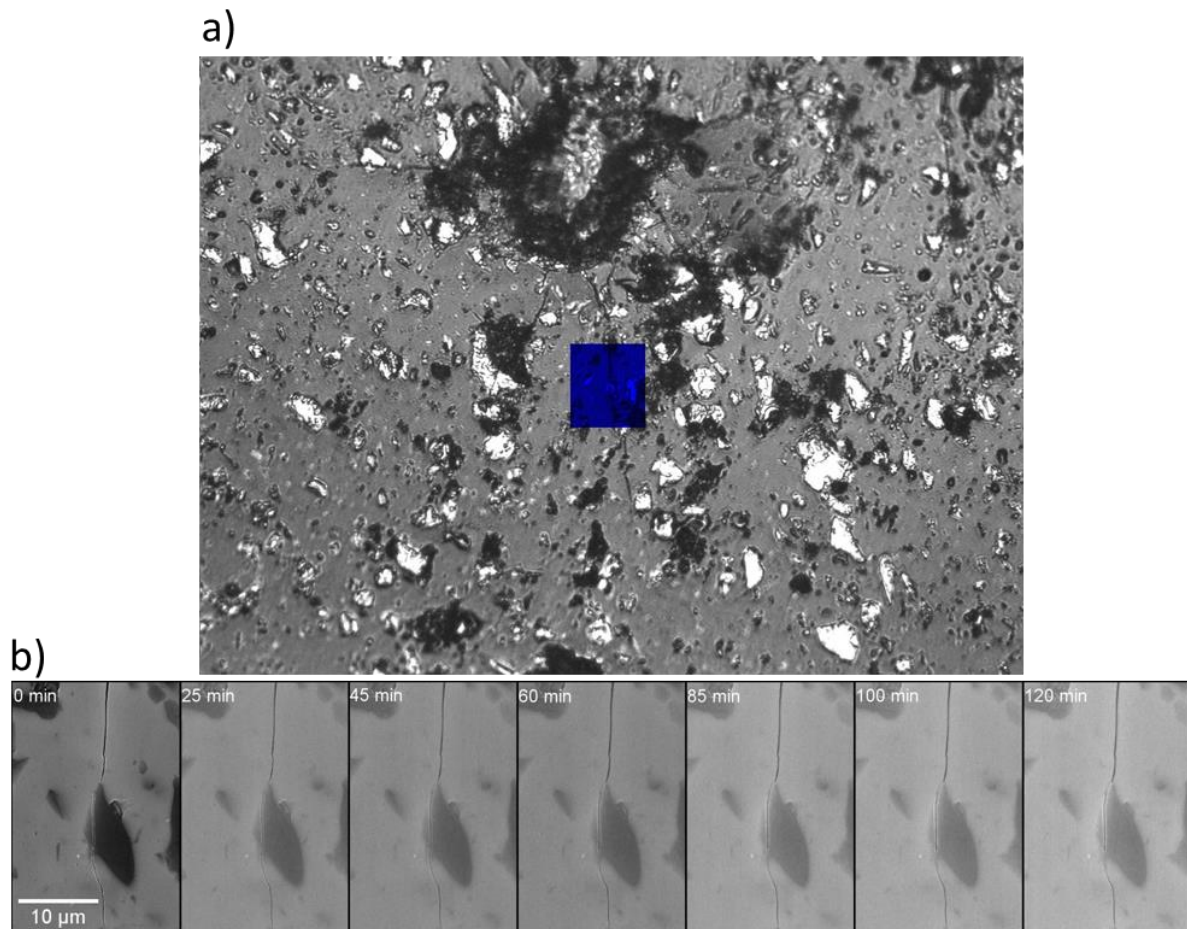


Figure IV-3 : a) micrographie de la zone observée en tomographie X. La zone bleue correspond à la zone suivie au MEBE-HT. b) micrographies de surface de la fissure observée à différents temps de traitement thermique de cicatrisation

La figure IV-40 présente une zone de propagation au cœur du matériau, de la fissure étudiée par MEBE-HT, après reconstitution 3D par tomographie X. Elle présente trois sections extraites à différents angles de rotation sur lesquelles on peut observer la fissure en profondeur de l'échantillon. Nous pouvons noter que celle-ci traverse plusieurs particules de bore. La section de droite permet également de visualiser le comblement partiel de la fissure.

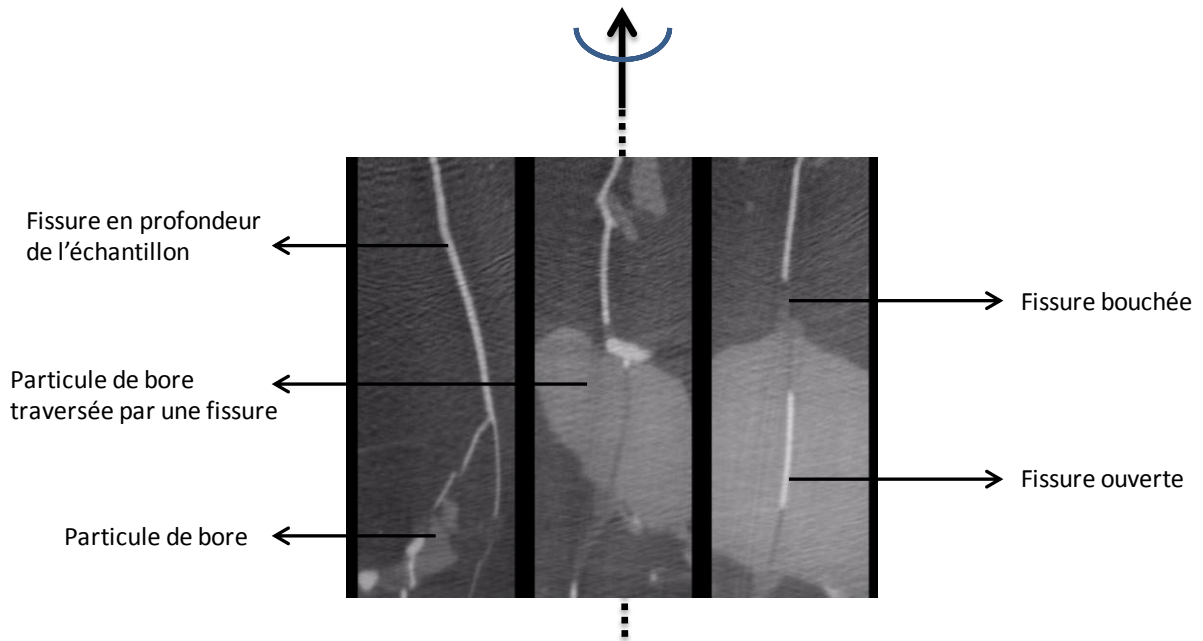


Figure IV-40 : Sections du volume d'analyse sous différents angles de rotation, après reconstitution 3D par tomographie X de la zone de fissure étudiée au cœur du matériau

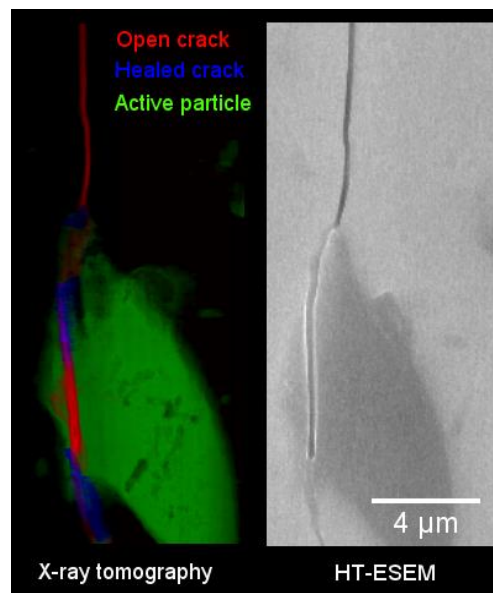


Figure IV-41 : Reconstitution de la zone de fissure observée par MEBE-HT par traitement des contrastes (vue de surface)

Le traitement des sections obtenues par tomographie permet d'identifier les différentes zones d'intérêt (matrice, particules, fissure ouverte, fissure bouchée) par séparation manuelle des contrastes. Ce travail permet de reconstruire en volume chaque zone identifiée. Sur la figure IV-41 les deux images reportées permettent de comparer la photomicrographie obtenue en MEBE-HT avec une reconstruction de la zone étudiée par tomographie X dans la zone proche de la surface de l'échantillon.

Sur cette image, la zone en vert correspond à la particule de bore et en noire à la matrice du composite. Les zones de couleurs rouge et bleu représentent respectivement les parties de fissures ouvertes et cicatrisées. Ces dernières apparaissent clairement aux mêmes endroits sur l'image MEBE-HT, ce qui permet de valider le traitement et l'interprétation des images obtenues par tomographie X.

La figure IV-42 montre une reconstitution de la zone de sub-surface de cet échantillon, observée sous différents angles de rotation (la surface de l'échantillon est sur le côté supérieur de l'image). Ces images permettent de tirer différents enseignements inaccessibles par MEBE-HT.

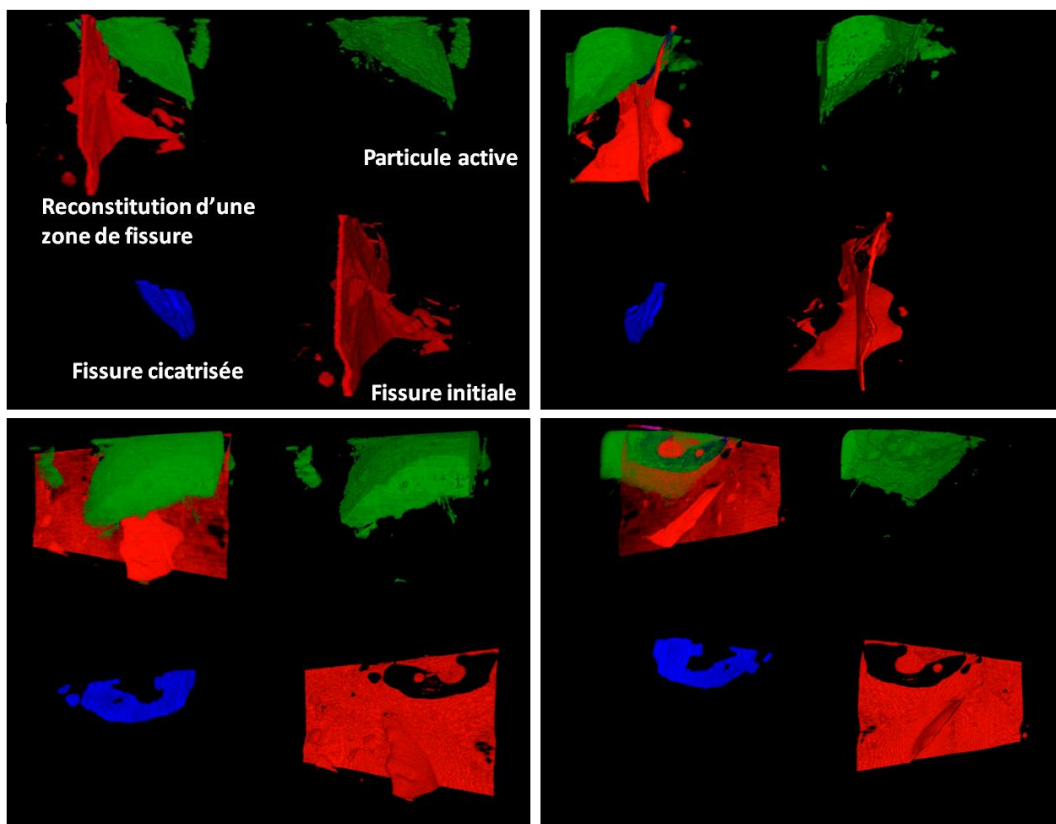


Figure IV-42 : Reconstitution 3D d'une zone de fissure de sub-surface en cours de cicatrisation, à différents angles de rotation suivant un axe vertical

Il ressort clairement que la fissure n'est pas (volontairement) complètement cicatrisée. La zone de cicatrisation reste localisée dans la particule active et dans la zone proche de la particule active. La forme de la partie cicatrisée (en haricot) semble confirmer l'interprétation de la série d'images MEBE-HT (Figure IV-39-b) et le fait qu'après qu'une quantité suffisante d'oxyde fluide se soit formée, celle-ci s'écoule dans la fissure (sous l'effet de la gravité ou plus probablement des forces capillaires). La formation de l'oxyde dans la zone libérée est lente et se traduit par la forme de haricot de la partie

cicatrisée, localisée autour de la particule active. Celui-ci indique que la formation de B_2O_3 est globalement lente et permet d'éliminer l'hypothèse d'un écoulement régulier de l'oxyde formé en fond de fissure au fur et à mesure de sa formation.

Ces reconstitutions volumiques peuvent être couplées aux données de fluorescence X pour déterminer la répartition des éléments dans la zone analysée. Seuls les éléments de numéro atomique $Z > 17$ peuvent toutefois être identifiés. Dans le cas présent (Vsh1-20B), les résultats obtenus montrent les atomes de calcium et de baryum (Figure IV-43). La reconstitution 2D de la zone analysée par fluorescence X et micro-diffraction est présentée sur la figure IV-44.

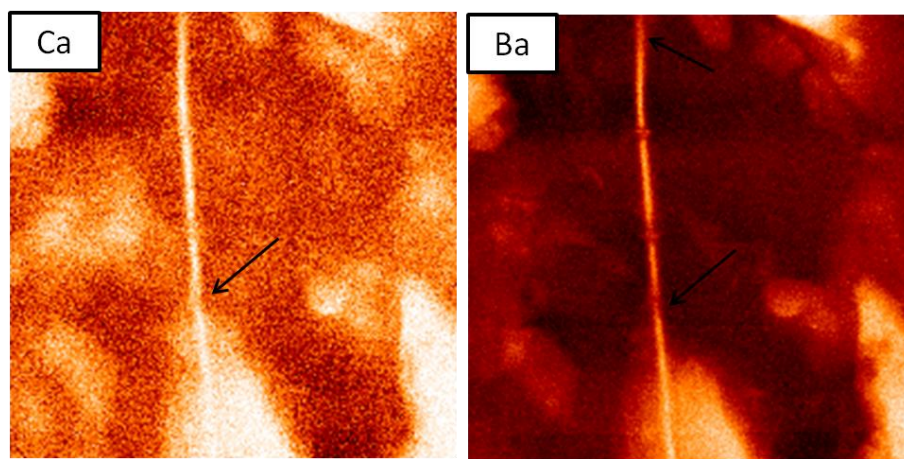


Figure IV-43 : Cartographies 2D de fluorescence X donnant la répartition des éléments calcium et baryum dans la zone de fissure en cours de cicatrisation. Plus une zone est sombre, plus elle est riche en élément considéré

La figure IV-43 donne l'exemple de résultats de fluorescence X sous forme de cartographies de répartition des éléments calcium et baryum sur une section orthogonale de la zone d'intérêt. Les contrastes les plus foncés représentent les zones riches en élément considéré. Les zones blanches représentent, quant à elles, les particules de bore au sein de l'échantillon, ainsi que la fissure. Nous pouvons noter la présence de zones ponctuellement plus foncées à l'intérieur de la fissure. Elles sont repérées par des flèches sur les cartographies (Figure IV-43). L'observation de telles zones enrichies en Ba et Ca au sein de la fissure peut indiquer qu'il y a eu réactivité entre l'oxyde B_2O_3 et la matrice après oxydation, comme vu précédemment par analyses RMN et DRX, paragraphe II. Toutefois, il est important de considérer que l'échantillon a subi une irradiation de 12h lors de l'enregistrement des diffractogrammes. Ainsi, même s'il est difficile de conclure quant à la réactivité de B_2O_3 avec la matrice, nous pouvons noter la présence de baryum et de calcium dans la cicatrisation.

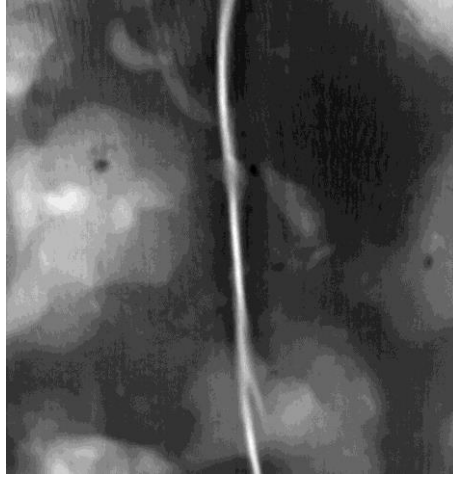


Figure IV-44 : Image reconstruite de la zone analysée par microfluorescence

→ Étude du mécanisme de cicatrisation au cœur du composite

Les résultats présentés ci-dessus indiquent clairement que dans la zone de sub-surface, la cicatrisation des fissures démarre à partir des particules actives pour s'étendre progressivement au cœur du verre. L'objectif est maintenant de déterminer si la cicatrisation peut également avoir lieu dans une zone de la fissure localisée à l'intérieur du composite. Pour cela, une seconde zone d'enregistrement de tomographie X, localisée à environ 50 μm sous la surface de l'échantillon, a été exploitée. Les images obtenues sont reportées sur la figure IV-45, en respectant le même code couleur que celui utilisé précédemment. Il ressort de ces images les informations suivantes :

- La cicatrisation de la fissure ne démarre pas seulement en surface du composite, mais à chaque endroit où une particule active est présente (dans le cas étudié, à environ 30 à 40 μm de la surface de l'échantillon) ;
- L'état d'avancement de la réaction de cicatrisation à partir d'une particule localisée au cœur du composite est tout à fait comparable à celui observé sur une particule qui débouche à la surface de l'échantillon. Ceci valide *à posteriori* la caractérisation de la propriété d'auto-cicatrisation de ces composites par MEBE-HT ;
- La forme de la zone de fissure cicatrisée, en disque percé, indique clairement que l'oxydation de la particule de B démarre en bordure de la particule. L'oxyde B_2O_3 formé se répand autour de cette zone et comble petit à petit la fissure encore ouverte. La présence d'une zone non remplie par B_2O_3 au centre de la particule active indique que la diffusion de l'oxygène au travers de la couche de B_2O_3 formé est lente et qu'elle limite la formation du fluide, et par là-même la cicatrisation de la fissure. La diffusion d' O_2 dans B_2O_3 est dans ce cas le processus limitant de l'auto-cicatrisation. Par ailleurs, lorsque B_2O_3 aura bouché totalement une partie de la fissure, l'oxygène ne pourra plus accéder aux particules situées plus profondément et la

cicatrisation du matériau sera stoppée. Ainsi, même si la fissure n'est pas complètement comblée, la circulation des gaz à travers le réseau de fissures sera stoppée ;

- Le corollaire de ce point est que la **longueur d'efficacité** d'une particule active de bore dans les conditions de l'essai est relativement limitée ;
- La quantité de bore utilisée pour combler une fissure est relativement limitée et une particule active de bore n'est que partiellement oxydée après un cycle d'auto-cicatrisation. Aussi, elle pourra « servir » plusieurs fois de suite pour cicatrifier plusieurs fissures qui la traverseront.

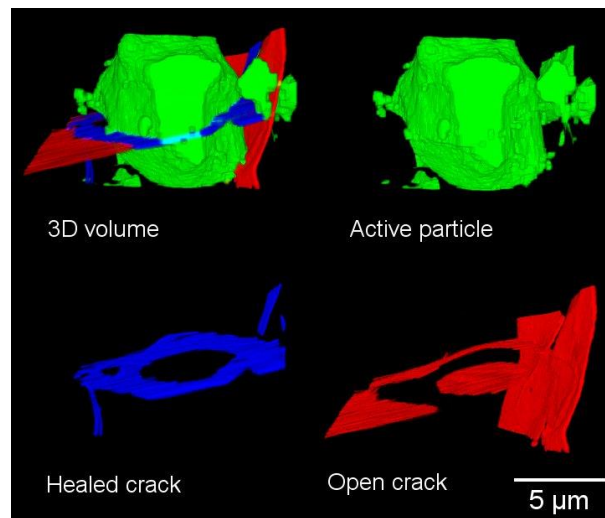


Figure IV-45 : Reconstitution 3D d'une zone de fissure de profondeur en cours de cicatrisation, à différents angles de rotation suivant un axe vertical

→ Étude des composites totalement cicatrisés par tomographie de rayons X

Une étude de la morphologie de composites a été menée sur des matériaux totalement cicatrisés, en particulier le composite Vsh1-20VB. La reconstruction du volume de ce composite traité thermiquement, de manière à ce qu'il apparaisse comme entièrement cicatrisé par MEBE-HT, ne permet plus de visualiser la position des fissures. Ceci indique clairement que les fissures sont complètement remplies par les liquides formés lors du traitement thermique jusqu'à une profondeur de 50 µm dans le matériau (profondeur de la zone observée par tomographie X).

IV. MISE EN ŒUVRE DANS LE CADRE D'UNE APPLICATION INDUSTRIELLE : ÉTANCHÉITÉ D'UNE CELLULE SOFC

Les études précédentes ont montré de très bons résultats quant à la capacité des composites à cicatrifier des fissures micrométriques générées par indentation Vickers. Il apparaît donc intéressant d'évaluer la capacité des composites à cicatrifier des fissures induites par des variations environnementales extrêmes. Dans ce cas, la taille et la morphologie des fissures générées sont totalement aléatoires. La matrice Vsh1 a été élaborée lors de précédents travaux de thèse portant sur la mise en œuvre de joints de scellement de piles à combustible SOFC [Coi-10]. Nous avons donc testé la capacité d'un composite Vsh1-15VB à assurer l'étanchéité du joint, en conditions normales de fonctionnement de la pile. Elle peut être évaluée en mesurant le taux de fuite de gaz en fonction du temps de fonctionnement de la pile.

Les présents tests ont été réalisés en collaboration avec le LITEN/DTBH/LTH CEA Grenoble financés par un projet de maturation OSEO, sur le banc « Baghera » composé d'une machine d'essai mécanique, d'un four et d'une platine d'étanchéité pour cellules cylindriques de taille $\phi_{\text{ext}} = 50$ mm. Le calcul du taux de fuite se fait selon la relation (Eq. IV-1) :

$$F = k \frac{V_0}{2R} \frac{S}{L} \frac{1}{\eta t} (P_2^2 - P_1^2) \quad (\text{Eq. IV-1})$$

Avec, F le taux de fuite en $\text{Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; V_0 le volume occupé par une mole de gaz parfait à la pression atmosphérique (soit $22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); R la constante des gaz parfaits ($8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); η la viscosité dynamique du gaz en $\text{Pa} \cdot \text{s}$ (soit $1,69 \times 10^{-5}$ pour l'air); T la température en K ; P la pression en Pa et k le coefficient de perméation en m^2 .

Dans le but de mettre en évidence le procédé d'auto-cicatrisation après apparition de fissures dans le joint vitreux, plusieurs cycles thermiques ont été réalisés en fonction du temps et de la pression et les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV-46-b. La limite seuil de fuite autorisée est fixée à $10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{min}/\text{mm}$ à 800°C sous 200 mbar.

Après une mise en place, volontairement rapide du joint autour de 850°C pour limiter l'oxydation des particules, la température est stabilisée à 800°C ($\neq T_g$) sous 200 mbar (ΔP au sein de la cellule). Comme le montrent les figures IV-46-a et IV-46-b, l'étanchéité est conservée, ou retrouvée, après deux cycles thermiques ($T_{\text{amb}} \rightarrow 800^\circ\text{C}$) sous 200 mbar. On observe cependant une dégradation du joint à base de Vsh1. Dans ce dernier cas, le taux de fuite mesuré avant et après les deux cycles thermiques, passe de $6 \cdot 10^{-4}$ à $9 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (Figure IV-46-a, courbe bleue).

Pour accélérer la formation de fissures dans le joint à base de Vsh1-15VB (Figure IV-46-b), la ΔP est augmentée à 950 mbar. Une dégradation du joint est observée à 120h à 800°C sous 950 mbar, comme le montre le taux de fuite. A partir de 125h, le joint est remis sous aux conditions normales d'utilisation en pression (200 mbar), ce qui permet au procédé d'auto-cicatrisation autonome de se produire et l'étanchéité totale du joint est retrouvée en quelques heures (à partir de 142h).

Cette suite d'expériences constitue donc une belle démonstration de l'efficacité de l'auto-cicatrisation autonome (sans intervention extérieure), en conditions réelles d'utilisation du matériau.

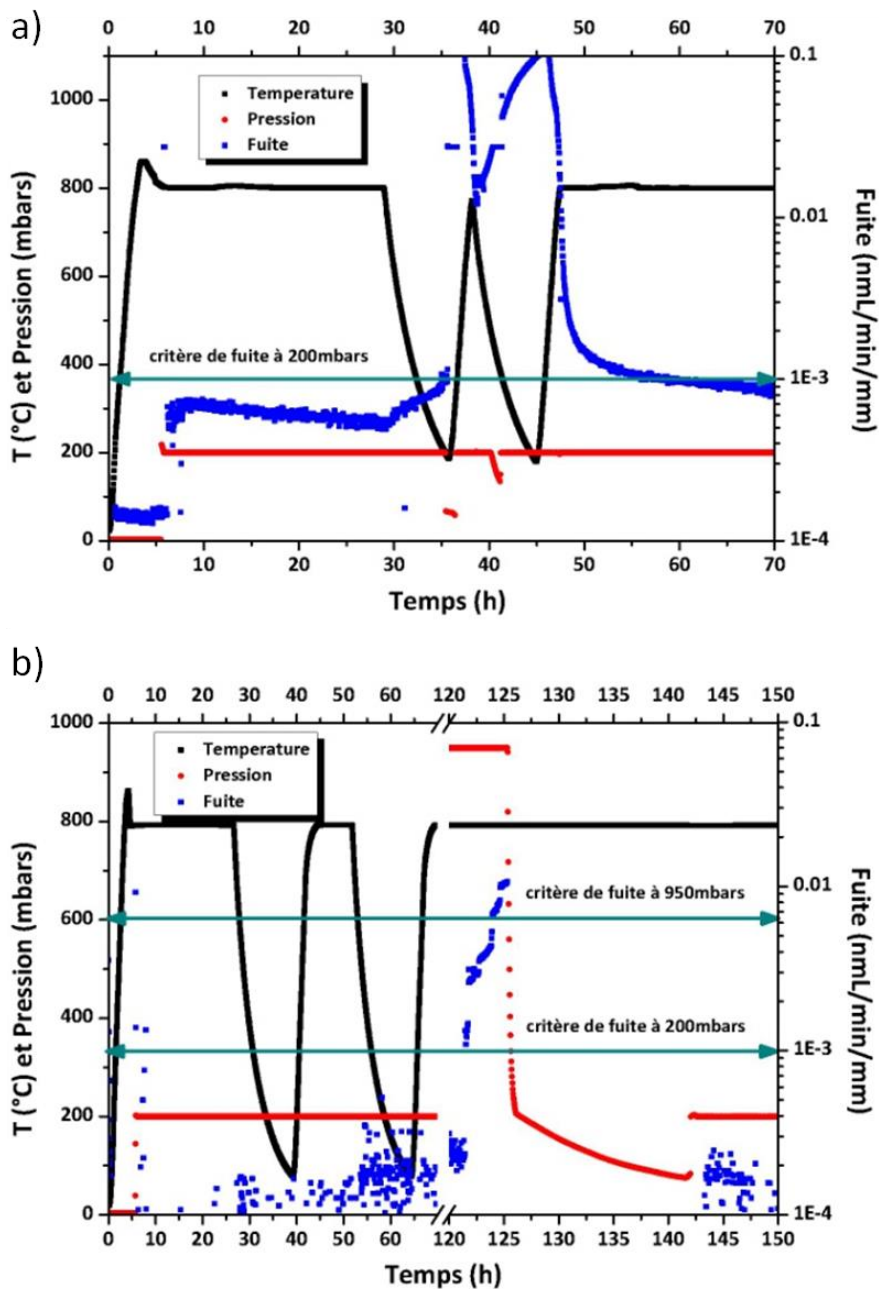


Figure IV-46 : Mise en évidence du taux de fuite en fonction du traitement thermique utilisé pour des joints de scelllements élaborés à base de : a) Vsh1 ; b) composite Vsh1-15VB

Le processus de cicatrisation de matériaux vitreux, à partir de particules menant à la formation des oxydes V_2O_5 et B_2O_3 , a été étudié dans différentes conditions de température, pression partielle d'oxygène, et de compositions chimique de la matrice constitutive du composite. Nous avons pu observer, de façon générale, que la capacité et/ou la vitesse de cicatrisation des microfissures de surface, était influencée par les différents paramètres étudiés. Il ressort de cette étude qu'il y a trois paramètres déterminants :

- le taux d'incorporation de particules actives : il conditionne la probabilité qu'une particule soit au contact d'une fissure, lors de sa formation. Un taux de 20% vol. permet d'assurer une dispersion suffisante de particules pour obtenir une cicatrisation efficace ;
- la température de traitement de cicatrisation : elle permet de diminuer la viscosité des oxydes et d'augmenter ainsi la cinétique de cicatrisation des fissures ;
- la réactivité des oxydes de particules actives avec la matrice :
 - V_2O_5 forme des vanadates avec les cations des modificateurs de réseau
 - B_2O_3 s'insère dans le réseau vitreux pour former des borosilicates
 - la présence simultanée des deux oxydes retarde leur réactivité avec la matrice, la viscosité des oxydes est dans ce cas le facteur dominant la vitesse de cicatrisation

Il faut noter qu'il s'agit de tendances. Il a été vu, par exemple, que selon le système étudié, la réactivité des oxydes de particules actives avec la matrice n'est pas la même. Les différents constituants du composites doivent être adaptés en fonction du matériau à cicatriser, de la température de cicatrisation visée et de l'application souhaitée (qui peut requérir une vitesse de cicatrisation plus ou moins rapide).

Des expériences couplées de microtomographie, microfluorescence et microdiffraction X, nous ont permis de montrer l'oxydation des particules de bore dans une fissure en profondeur d'un composite Vsh1-20B traité à 750°C. Celle-ci entraîne la formation de l'oxyde B_2O_3 en faible quantité, qui agit comme une barrière de diffusion d'oxygène. De ce fait, O_2 ne trouve plus de chemin d'accès pour se propager dans la fissure. L'oxydation partielle de la particule laisse également la possibilité de contribuer à la cicatrisation de nouvelles fissures.

La capacité d'un composite Vsh1-15VB à se cicatriser, après création aléatoire de fissures, a été montrée lors de l'utilisation de ce composite comme joint de scellement de pile à combustible SOFC. Les résultats de mesure de tests d'étanchéité du joint, réalisés au CEA Grenoble, ont montré que la mise en place du processus de cicatrisation autonome permet de retrouver, en quelques heures, une étanchéité totale du joint.

RÉFÉRENCES

- [Ant-04]** Antoni E., Montagne L., Tricot G., Palavit, G., Bernard J. L., *Glass Science and Technology*, 77 (2004) 187-192
- [Ber-04]** Bermatz K., Thèse de doctorat, Université de Pittsburg, (2004)
- [Chu-95]** Chu M.C., Sato S., Kobayashi Y., Ando K., *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 18 (1995) 1019-1029
- [Coil-10]** Coillot D., *Développement du concept d'autocicatrisation pour le scellement à haute température de cellules électrochimiques*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 234 pages (2010)
- [Coi-11]** Coillot D., Méar F.O., Podor R., Montagne L., *Advanced Engineering Materials*, 13 (2011) 426-435
- [Dan-06]** Danek V., *Physico-chemical analysis of molten electrolytes*, Ed. Elsevier B.V. (2006)
- [Gho-09]** Ghosh S.K., *Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies and Applications*, Willey-VCH, Weinheim (2009)
- [Her-80]** Herman G.T., *Image Reconstitution from Projections*, New York: Academic Press (1980)
- [Lar-06]** Lara Lopez C.J., "*Sellos vitroceramicos del sistema RO-BaO-SiO₂ (R=Mg, Zn)*", Thèse de doctorat, Universidad Autonoma de Madrid (2006)
- [Mar-12]** Martinez-Criado G., Tucoulou R., Cloetens P., Bleuet P., Bohic S., Cauzid J., Kieffer I., Kosior E., Labouré S., Petitgirard S., Rack S., Sans J.A., Segura-Ruiz J., Suhonen H., Susini J., Villanova J., *Journal of Synchrotron Radiation*, 19 (2012) 10-18
- [Nad-60]** Nador B., *Nature*, 188, 4745 (1960) 139-140
- [Nak-12]** Nakao W., Abe S., *Smart Materials and Structures*, 21 (2012) 025002
- [Ree-71]** Reed T.B., *Free Energy of Formation of Binary Compounds*, MIT Press, Cambridge, MA (1971)
- [Tak-03]** Takahashi K., Yokouchi M., Lee S.K., Ando K., *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 12 (2003) 2143-2147
- [Yao-01]** Yao F., Ando K., Chu M.C., Sato S., *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 991-997

CHAPITRE V : MATRICES COMPOSITES AUTO-CICATRISANTES POUR APPLICATIONS 1000-1200°C

Dans ce chapitre, nous montrerons la faisabilité de réaliser des composites auto-cicatrisants pour des températures d'applications supérieures à 1000°C :

- **Dans une première partie nous présenterons le choix des matériaux utilisés compatibles avec une application à ces températures, ainsi que le mode d'élaboration de cette nouvelle famille de composites ;**
- **Une seconde partie visera à déterminer la capacité d'auto-cicatrisation de ces composites dans la gamme de températures 1000-1200°C.**

Il a été montré dans le chapitre IV que la cicatrisation autonome de composites à matrice vitreuse pouvait être obtenue dans la gamme de température 500-800°C, à partir de particules actives génératrices des oxydes B_2O_3 et V_2O_5 . Nous avons notamment pu mettre en avant l'efficacité du procédé de cicatrisation lors de la mise en œuvre d'un composite Vsh1-15VB dans le cadre d'applications de joint de scellement de piles à combustible (cf. chapitre IV paragraphe V).

Afin d'étendre le concept d'auto-cicatrisation autonome de matériaux vitreux à de nouvelles applications, nous avons cherché à faire évoluer le système vers une gamme de températures plus élevée ($T > 1000^\circ C$). Le principe de notre démarche a consisté à sélectionner des particules actives et des matrices qui répondent aux contraintes du procédé d'auto-cicatrisation en termes de réactivité et caractéristiques thermiques.

I. SYSTEME D'ÉTUDE

I.1. CHOIX DE LA MATRICE

Le changement de gamme de température par rapport aux études précédentes (Chapitre IV), implique de choisir une matrice plus réfractaire. Rappelons que la propriété de cicatrisation autonome est définie par la température de transition vitreuse de la matrice. Nous avons, pour cela, choisi de travailler sur des composites à base de silice vitreuse. La température de transition vitreuse de la silice est voisine de 1200°C. Ainsi pour rester autonome, les études de cicatrisation de ces composites pourront être réalisées dans la gamme 1000-1200°C.

I.2. CHOIX DES PARTICULES ACTIVES

Faire évoluer le procédé de cicatrisation vers de plus hautes températures implique de reconsidérer également la nature des particules actives. Les composés V, B, VB, et VB_2 étudiés jusqu'alors (cf. chapitre IV) ont des températures d'oxydation trop faibles pour être mis en œuvre dans des applications nécessitant des températures supérieures à 1000°C. Il est, de plus, connu que l'oxyde B_2O_3 présente l'inconvénient de se volatiliser sous atmosphère sèche dès 900°C [Chu-56], [Sou-55], et sous atmosphère humide dès 700-800°C [Wer-06]. Toutefois, nous avons pu montrer l'intérêt de cet oxyde pour la cicatrisation de composites pour des applications entre 500 et 800°C, puisque qu'il permet de former un borosilicate par réactivité avec la matrice vitreuse silicatée. L'utilisation de B_2O_3 pour des applications de cicatrisation à des températures supérieures à 1000°C se retrouve, par ailleurs, dans la littérature. Les principaux travaux à ce sujet montrent principalement l'utilisation de particules de type SiC ou B_4C [Chu-05], [Tho-95], [Vir-01]. La cicatrisation est obtenue via la formation

des oxydes B_2O_3 et SiO_2 qui conduisent, par réactivité avec la matrice à haute température ($\sim 1200^\circ C$), à la formation de silicates ou borosilicates capables d'obstruer les fissures [Vir-01].

Sur la base des travaux décrits dans la littérature [Chu-05], [Tho-95], [Vir-01], et de nos précédentes études (cf. Chapitre IV), nous avons choisi de travailler avec les composés SiB_4 et AlB_2 .

Une étude réactionnelle en température de ces composés a été présentée dans le chapitre III. L'oxydation totale à $1000^\circ C$ des particules de SiB_4 conduit à la formation des oxydes SiO_2 et B_2O_3 . Lors de cette étude, la présence du composé H_3BO_3 , identifiée par DRX (cf. chapitre III figure III-11), ainsi que la perte de masse observée lors du maintien en température, sous air, du composé SiB_4 (cf. chapitre III figure III-16), ont indiqué qu'une part du B_2O_3 formé se volatilise.

L'oxydation à $1000^\circ C$ d' AlB_2 a montré la formation des oxydes Al_2O_3 et B_2O_3 , en équilibre dans une phase liquide riche en B_2O_3 et une phase solide de stœchiométrie $Al_4B_2O_9$ (cf. chapitre III figure III-14). Dans ce cas, il semble que la stabilisation de l'oxyde B_2O_3 dans une phase Al-B-O permette de limiter sa volatilisation (cf. chapitre III figure III-16).

L'écoulement des oxydes issus de l'oxydation de ces particules, a été présenté chapitre III tableau III-2. Il a été montré, lors de ces études, que la part d'oxydes fluides formée à la température de travail ($1050^\circ C$), s'écoule, de façon rapide, dans les fissures. Ainsi, d'après les résultats obtenus, nous pouvons envisager l'utilisation de ces particules pour obtenir la propriété d'auto-cicatrisation de composites massifs matrice/particules actives.

Rappelons que ces expériences ont été menées à partir de particules déposées en surface d'un substrat de quartz préalablement indenté, *in situ* sous oxygène ($750 Pa$).

I.3. ÉLABORATION DES COMPOSITES

Trois compositions différentes ont été étudiées à partir d'une matrice de silice SiO_2 et des particules sélectionnées. La capacité de cicatrisation des composites à haute température sera étudiée sur :

- SiO_2 - SiB_4 : l'oxydation à $1050^\circ C$ des particules de SiB_4 conduit à la formation des oxydes SiO_2 et B_2O_3 ;
- SiO_2 - AlB_2 : l'oxydation des particules d' AlB_2 conduit à la formation des oxydes Al_2O_3 et B_2O_3 pouvant former un composé mixte $Al_4B_2O_9$ et limiter la volatilisation de B_2O_3 ;
- SiO_2 - $\{SiB_4/AlB_2\}$: les particules sont incorporées à la matrice dans un rapport molaire $\{1/1\}$, dans le but d'obtenir la formation d'un alumino-boro-silicate capable de cicatriser les fissures à haute température.

Compte-tenu du caractère réfractaire des matériaux utilisés, les composites à base SiO_2 , SiB_4 et/ou AlB_2 , ont été densifiés par frittage flash (SPS) à 1100°C sous 2,5kN de pression, ce qui garantit un taux de densification proche de 100%. Les données relatives aux précurseurs utilisés, et le principe de la technique de frittage sont présentés dans le chapitre II.

Les poudres ont préalablement été réduites, par broyage mécanique, à une granulométrie de 5 μm , puis mélangées, à un taux de PA de 20% vol. Il est à noter que ce taux d'incorporation a été choisi de façon analogue aux travaux précédents (cf. chapitre IV paragraphe I.2). Il est en accord avec les données de la littérature qui estiment à 20% le taux de particules actives maximum à incorporer pour obtenir une cicatrisation efficace sans influencer négativement les propriétés de la matrice [Chu-95], [Gho-09], [Nak-12], [Tak-03], [Yao-01].

La figure V-1 montre la microstructure des composites a) SiO_2 -20 SiB_4 , b) SiO_2 -20 AlB_2 , c) SiO_2 -20{ SiB_4 / AlB_2 } après densification. Nous pouvons noter la répartition homogène des particules au sein du composite, et l'absence de porosité.

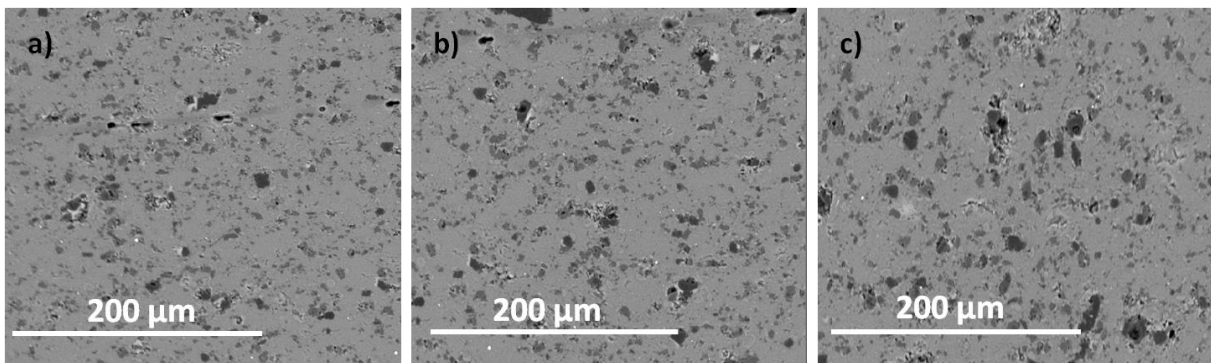


Figure V-1 : Micrographies MEB montrant la microstructure des composites a) SiO_2 -20 SiB_4 , b) SiO_2 -20 AlB_2 , c) SiO_2 -20{ SiB_4 / AlB_2 }, après densification par frittage flash

II. CARACTÉRISATION DE LA PROPRIÉTÉ D'AUTO-CICATRISATION À HAUTE TEMPÉRATURE DES COMPOSITES

II.1. TESTS DE CICATRISATION *EX SITU* PAR MICROSONDE DE CASTAING

Des essais de cicatrisation *ex situ* ont été réalisés sur les différents composites. Ces tests consistent à évaluer la capacité de scellement de deux pastilles composites via l'oxydation des particules, après traitement thermique. La procédure expérimentale est décrite sur la figure V-2 :

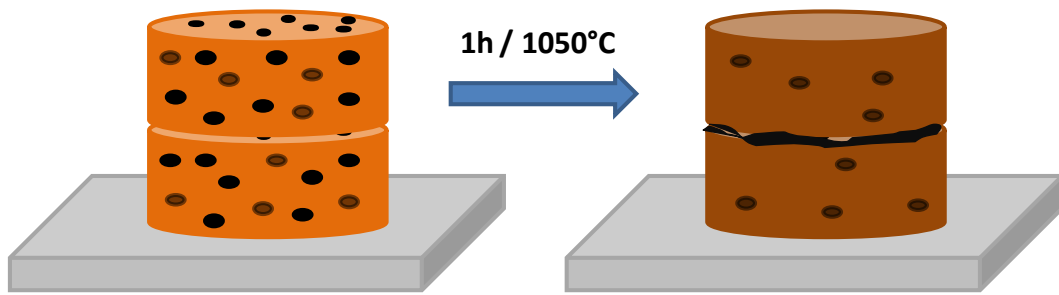


Figure V-2 : Schématisation du protocole de test de cicatrisation *ex situ*

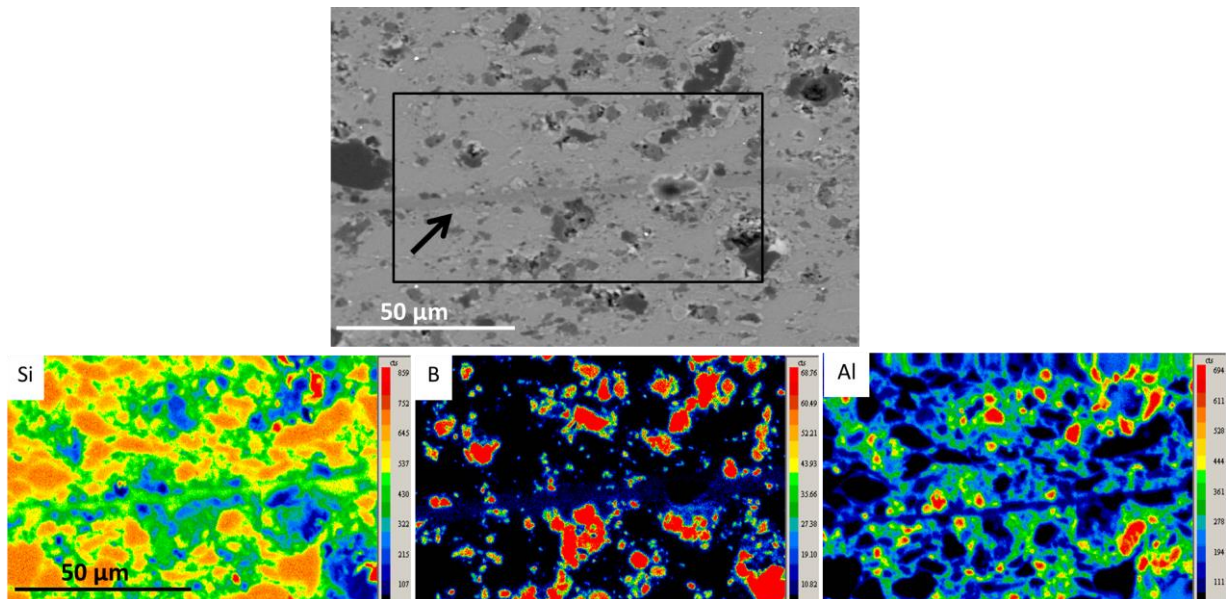


Figure V-3 : Micrographie de la zone de soudure entre deux pastilles de composites $\text{SiO}_2\text{-20AlB}_2$ après 1h de traitement thermique à 1050°C

- deux faces, d'une pastille de composite coupée en deux, ont été polies, puis mises en contact ;
- l'ensemble a été traité thermiquement à 1050°C pendant 1h ;
- après refroidissement, la zone de soudure a été analysée par microsonde de Castaing, afin d'identifier les éléments mis en jeu pour obtenir le scellement. La figure V-3 montre l'exemple de cicatrisation *ex situ* du composite $\text{SiO}_2\text{-20AlB}_2$ après traitement thermique. Nous pouvons voir que la zone de soudure, repérée par une flèche sur la micrographie, apparaît homogène, ce qui montre que le scellement s'est fait de manière efficace. Les cartographies élémentaires montrent la présence des éléments Al, B et Si, dans les pastilles mais également dans la zone de scellement. Bien que le bore soit à la limite de détection par WDS, nous pouvons tout de même remarquer que les trois éléments sont intimement répartis dans la zone de soudure et forment, par réactivité des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et B_2O_3 , un alumino-boro-silicate.

II.2. CINÉTIQUE DE CICATRISATION DES FISSURES MICROMÉTRIQUES PAR MICROSCOPIE ENVIRONNEMENTALE

II.2.1. Tests de cicatrisation *in situ*

Après avoir montré que les systèmes choisis présentaient la capacité de se cicatriser par scellement *ex situ*, la vitesse de cicatrisation a été analysée comme dans le chapitre IV par microscopie environnementale à haute température. Les détails relatifs à la procédure utilisée sont présentés chapitre II paragraphe II.4. Les expériences ont été réalisées *in situ*, à 1050°C, sous une pression partielle d'oxygène de 750 Pa. Les figures V-4, V-5 et V-6 présentent respectivement les micrographies des composites SiO₂-20SiB₄, SiO₂-20AlB₂ et SiO₂-20{SiB₄/AlB₂}, en fonction des temps de traitement thermique.

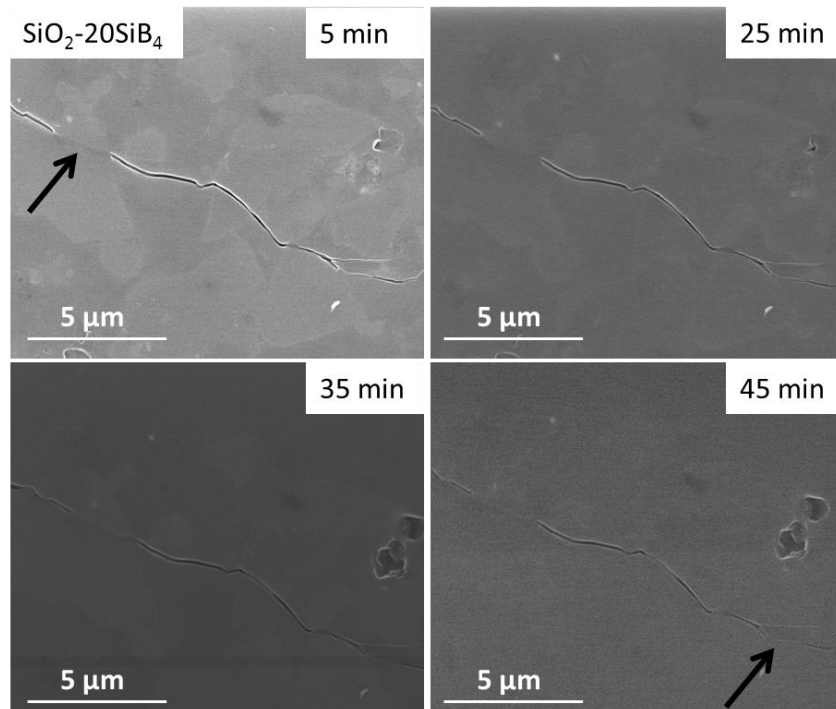


Figure V-4 : Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur SiO₂-20SiB₄ traité *in situ* à 1050°C sous 750 Pa O₂, à différents temps de traitement

Nous pouvons remarquer, dans le cas du composite SiO₂-20SiB₄ (Figure V-4), la formation de fluide, généré par l'oxydation de SiB₄ en SiO₂ et B₂O₃, dès 5 minutes de traitement thermique, dans la fissure. Il semble que ce soit B₂O₃ qui, en premier, comble partiellement la fissure avant de réagir avec SiO₂. Il faudra donc attendre plus de 40 minutes pour observer une évolution du taux de cicatrification (zone en bas à droite sur la micrographie prise à 45 minutes de traitement). Cette évolution lente du fluide dans la cicatrification, témoigne de sa viscosité élevée, due à la présence de SiO₂, puisque B₂O₃ est normalement très fluide à cette température.

Dans le cas du composite $\text{SiO}_2\text{-20AlB}_2$ (Figure V-5), la formation de fluide, généré par l'oxydation d' AlB_2 , n'a pas été clairement observée au niveau de la fissure. Les oxydes Al_2O_3 et B_2O_3 issus de l'oxydation d' AlB_2 vont préférentiellement interagir pour former la phase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, repérée par une flèche sur la micrographie à 30 minutes de traitement thermique. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus chapitre III paragraphe II.2.2., où la phase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ a été identifiée par RMN et confirmée par DRX. Sur la micrographie à 45 minutes de traitement thermique, nous pouvons observer une zone sur laquelle la matrice SiO_2 semble réagir avec $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (zone repérée par une flèche sur la micrographie) et former un alumino-boro-silicate. Rappelons que la présence de silicium a été observée dans la zone de soudure entre deux morceaux de composites $\text{SiO}_2\text{-20AlB}_2$, lors des essais préliminaires de scellement (cf. paragraphe II.1 figure V-3). La matrice vitreuse ainsi formée présente une viscosité trop élevée pour permettre la cicatrisation de la fissure.

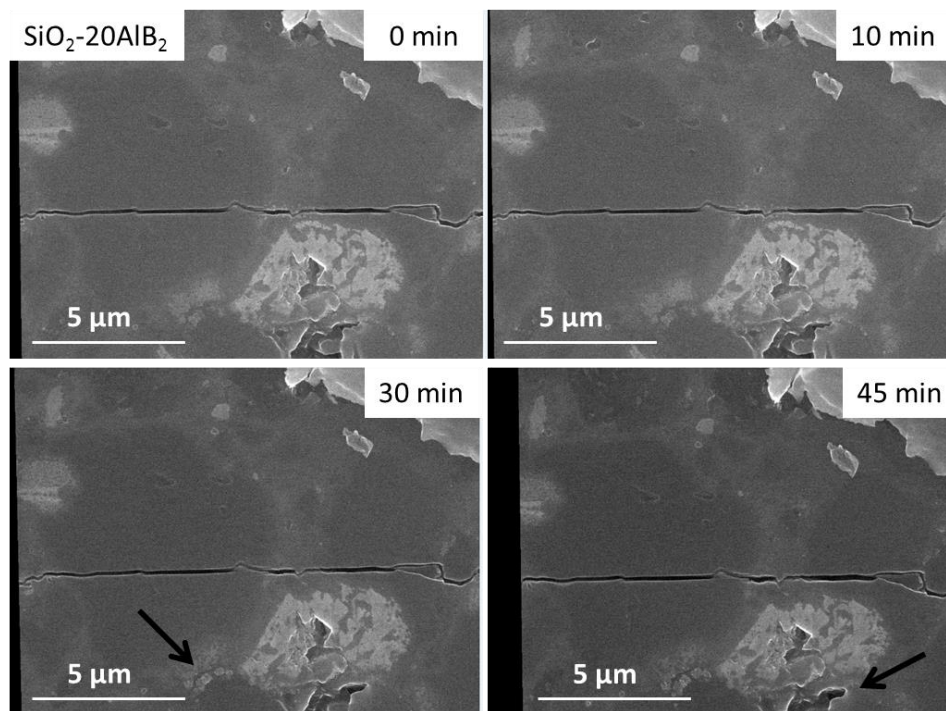


Figure V-5 : Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur $\text{SiO}_2\text{-20AlB}_2$ traité *in-situ* à 1050°C sous 750 Pa O_2 , à différents temps de traitement

Dans le cas du composite $\text{SiO}_2\text{-20}\{\text{SiB}_4/\text{AlB}_2\}$, l'oxydation des phases SiB_4 et AlB_2 conduit, respectivement à la formation de SiO_2 et B_2O_3 et de Al_2O_3 et B_2O_3 . Sur les micrographies de la figure V-6, comme pour le cas du composite $\text{SiO}_2\text{-20SiB}_4$, la formation de fluide est visible dès 10 minutes de traitement thermique à 1050°C et apparaît en grande quantité sur la micrographie à 20 minutes de traitement. Ceci est dû à la présence en grande quantité de B_2O_3 . La formation de la phase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ peut être observée sur la partie droite des micrographies prises à 20 et 40 minutes de traitement

thermique et ainsi limiter la cicatrisation. On a donc un effet combiné de ce que nous avons pu observer dans les deux cas précédents et, au final, formation d'un alumino-boro-silicate.

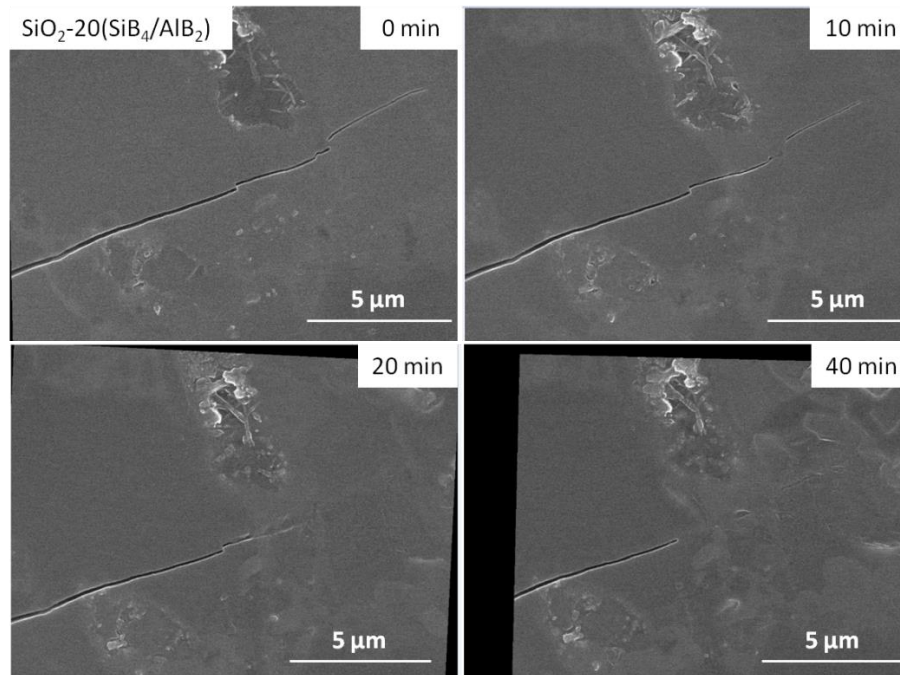


Figure V-6 : Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur $\text{SiO}_2\text{-}20\{\text{SiB}_4/\text{AlB}_2\}$ traité *in situ* à 1050°C sous 750 Pa O_2 , à différents temps de traitement

La figure V-7 présente l'évolution du taux de cicatrisation des composites $\text{SiO}_2\text{-}20\text{SiB}_4$, $\text{SiO}_2\text{-}20\text{AlB}_2$ et $\text{SiO}_2\text{-}20\{\text{SiB}_4/\text{AlB}_2\}$ en fonction du temps à 1050°C . Nous remarquons dans un premier temps que le taux de cicatrisation du composite $\text{SiO}_2\text{-}20\text{AlB}_2$ reste nul pendant toute la durée de traitement thermique (temps d'expérience limité à 1h), comme l'ont montré les micrographies de la figure V-5.

Dans le cas des composites contenant des particules SiB_4 , le début de cicatrisation est observé après quelques minutes de traitement thermique (Figure V-7). Le remplissage des fissures apparait plus rapide dans le cas de la mise en œuvre des particules de SiB_4 que pour le mélange $\{\text{SiB}_4/\text{AlB}_2\}$. Cependant le taux de cicatrisation de ce composite ($\text{SiO}_2\text{-}20\text{SiB}_4$), évolue lentement, tandis qu'une augmentation rapide de celui-ci est obtenue à partir du mélange $\{\text{SiB}_4/\text{AlB}_2\}$. Un taux supérieur à 60% de cicatrisation est atteint après 40 minutes de traitement thermique dans ce cas, contre environ 40% avec les particules SiB_4 utilisées seules. Ceci s'explique par la formation de cristaux $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (repérés sur les micrographies prises à 20 et 40 minutes de traitement thermique, figure V-6).

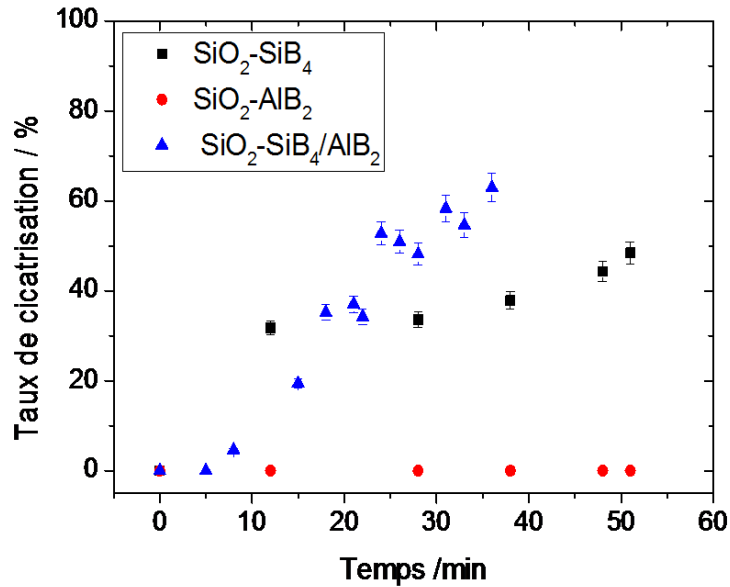


Figure V-7 : Evolution du taux de cicatrisation des composites SiO₂-20PA (avec PA = SiB₄, AlB₂, {SiB₄/AlB₂}) en fonction du temps de traitement *in situ* sous 750 Pa O₂ à 1050°C

II.2.2. Tests de cicatrisation *ex situ*

Des expériences similaires ont été réalisées *ex situ* dans le but d'augmenter les phénomènes d'oxydation des PA par traitement thermique à pression atmosphérique ($P(O_2) = 20.000 \text{ Pa}$). Nous espérons, de ce fait, observer la cicatrisation des composites contenant les particules d'AlB₂.

Les échantillons ont été polis puis indentés comme précédemment. Des micrographies des zones de fissures ont été enregistrées avant traitement thermique, afin de suivre l'évolution d'une même fissure en fonction du temps. Les échantillons ont ensuite été placés dans un four à moufle, préchauffé à 1050°C. Des observations MEBE ont été réalisées à intervalles de temps réguliers. Nous pouvons considérer que le refroidissement rapide du composite en sortie du four, pour permettre la prise des micrographies, agit comme une trempe et permet de figer le système. L'évolution du taux de cicatrisation mesurée en fonction du temps, est donc relative au temps de traitement réel du composite à 1050°C.

Les figures V-8, V-9 et V-10 présentent respectivement les micrographies de surface des composites SiO₂-20SiB₄, SiO₂-20AlB₂ et SiO₂-20{SiB₄/AlB₂}, prises après différents temps de traitement thermique. Nous pouvons voir sur les micrographies de la figure V-8, que la cinétique d'oxydation des particules de SiB₄ est différente. La formation de fluide peut être observée par endroits, dès 2 minutes de traitement thermique. La présence de fluide au niveau de la quasi-totalité des particules, n'est observable qu'après 75 minutes. Comme dans le cas de l'étude *in situ*, le mélange d'oxydes SiO₂-B₂O₃

apparaît très visqueux, comme en témoignent les zones de fluide localisées au niveau des particules. La cicatrisation de la fissure n'est ainsi que partiellement observée.

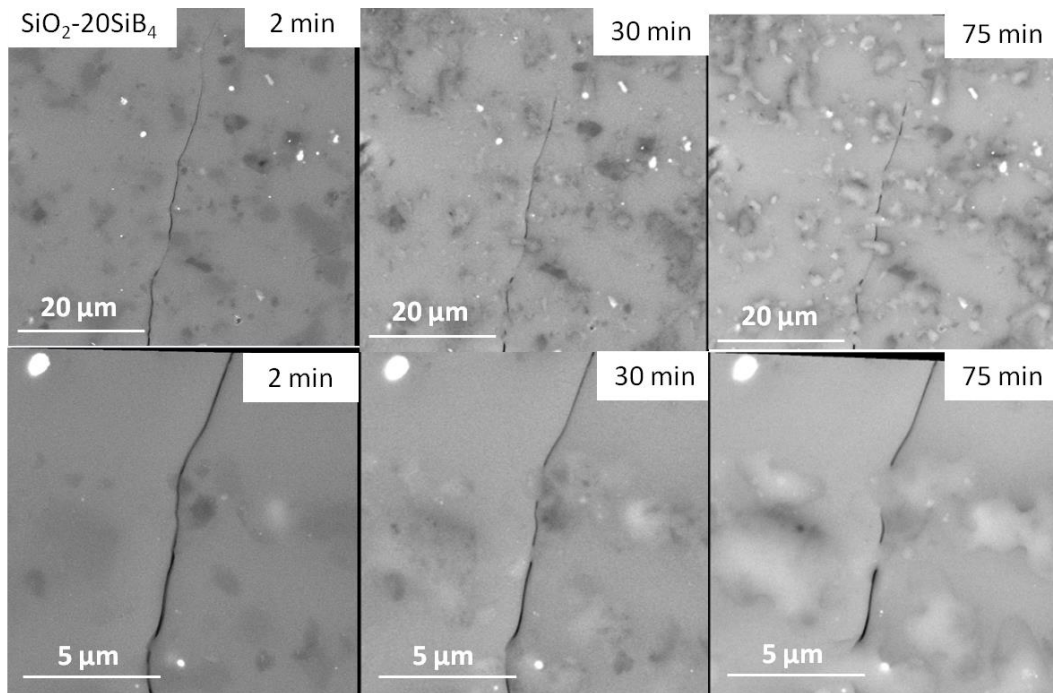


Figure V-8 : Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur un composite $\text{SiO}_2\text{-20SiB}_4$ traité *ex situ* à 1050°C

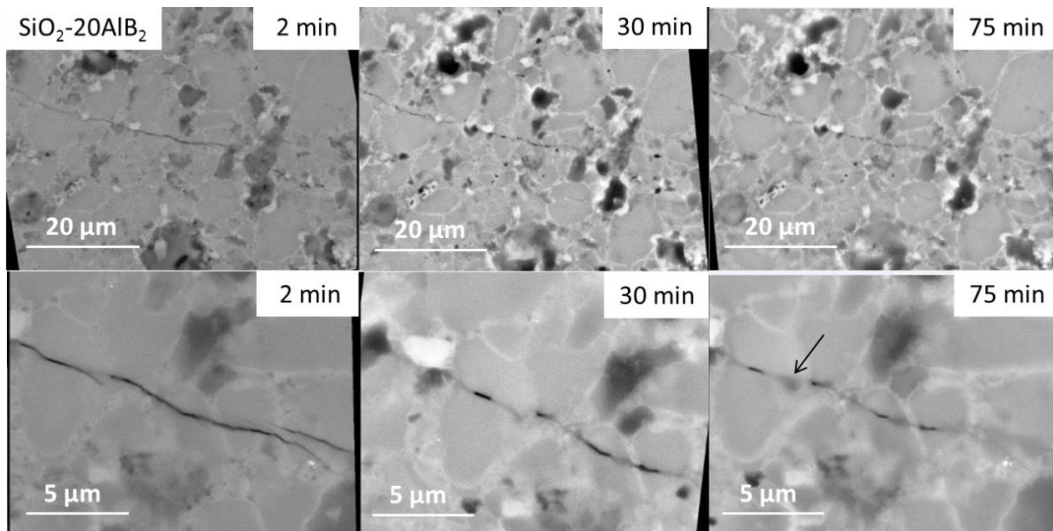


Figure V-9 : Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur un composite $\text{SiO}_2\text{-20AlB}_2$ traité *ex situ* à 1050°C

Les micrographies du composite $\text{SiO}_2\text{-20AlB}_2$ (Figure V-9), montrent la formation de fluide à différents endroits de la surface du matériau, qui permet de combler la fissure observée (la présence de fluide dans la fissure est visible sur les micrographies après 2 et 30 minutes de traitement thermique). Sur la micrographie après 75 minutes de traitement, la présence, en surface de l'échantillon, d'un alumino-boro-silicate issu de la réaction entre Al_2O_3 et B_2O_3 et la matrice SiO_2 peut être observée.

Ceci est en accord avec les observations du paragraphe précédent, et confirment donc nos conclusions.

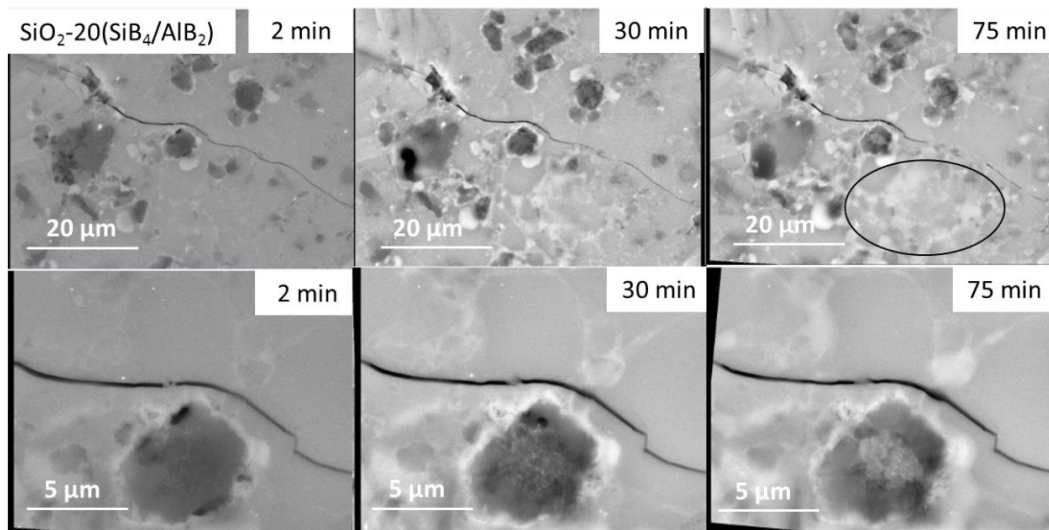


Figure V-10 : Micrographies de la cicatrisation d'une fissure sur un composite $\text{SiO}_2\text{-}20\{\text{SiB}_4/\text{AlB}_2\}$ traité *ex situ* à 1050°C

Dans le cas du composite $\text{SiO}_2\text{-}20\{\text{SiB}_4/\text{AlB}_2\}$, les micrographies de la figure V-10 montrent la formation de fluide autour des particules actives, dès 2 minutes de traitement thermique. Celui-ci est obtenu en grande quantité, comme nous pouvons le voir sur la zone repérée sur la micrographie après 75 minutes de traitement. Néanmoins, l'évolution lente de la cicatrisation entre 30 et 75 minutes témoigne d'une viscosité élevée du fluide, qui s'écoule difficilement dans la fissure.

La figure V-11 présente l'évolution des taux de cicatrisation en fonction du temps de traitement isotherme à 1050°C , des composites $\text{SiO}_2\text{-}20\text{SiB}_4$, $\text{SiO}_2\text{-}20\text{AlB}_2$ et $\text{SiO}_2\text{-}20\{\text{SiB}_4/\text{AlB}_2\}$ obtenus à partir des différentes micrographies présentées précédemment. Nous pouvons observer un début de cicatrisation rapide de chaque composite, dès les premières minutes de traitement thermique *ex situ*. Le taux de cicatrisation évalué tend à se stabiliser après 10 à 15 minutes à 1050°C pour chacun des composites étudiés. Il apparaît également que les PA ne conduisent pas toutes à un bon taux de cicatrisation. Seul le composite $\text{SiO}_2\text{-}20\text{AlB}_2$ permet d'obtenir près de 98% de cicatrisation après 1h30 de traitement thermique à 1050°C . L'évolution du taux de cicatrisation des composites contenant les PA SiB_4 et le mélange stœchiométrique $\{\text{SiB}_4/\text{AlB}_2\}$ montre que le remplissage des fissures est lent, et tend à se stabiliser, respectivement, autour de 50 et 20% de cicatrisation.

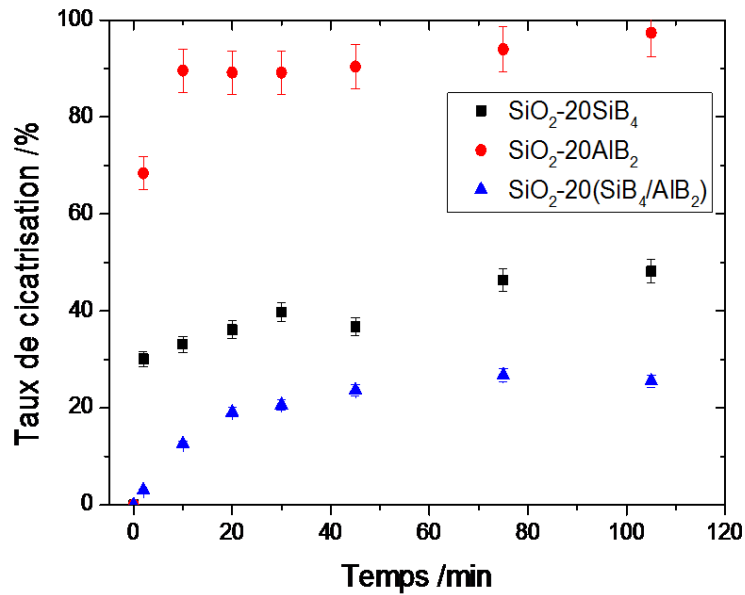


Figure V-11 : Evolution du taux de cicatrization des composites en fonction du temps de traitement thermique *ex situ* à 1050°C

Ces résultats sont différents de ceux obtenus lors du traitement de cicatrization *in situ*, sous 750 Pa d'O₂. Rappelons que dans ce dernier cas, les particules AlB₂ n'ont conduit qu'à la formation d'une très faible quantité de fluide, insuffisante pour observer le remplissage des fissures, et que le meilleur taux de cicatrization a été obtenu avec le mélange de particules.

- La différence de comportement peut s'expliquer, dans un premier temps, par la quantité d'oxygène limitée disponible lors des expériences *in-situ* dans la chambre du MEBE ($P(O_2) = 750 \text{ Pa}$). Dans les conditions *ex situ*, l'oxydation des particules est plus importante, du fait de la pression partielle d'oxygène beaucoup plus élevée ($P(O_2) = 20.000 \text{ Pa}$). Le début de cicatrization est obtenu dès les premières minutes de traitement thermique, alors qu'un temps de retard d'environ 10 minutes a été observé lors des premières expériences ;
- Le fluide formé par oxydation des particules d'AlB₂ est un mélange d'oxydes Al₂O₃ et B₂O₃ en équilibre avec une phase solide de stœchiométrie 2Al₂O₃-B₂O₃. Il est, de ce fait, riche en B₂O₃ et de viscosité suffisamment faible pour permettre de combler les fissures. A noter que la réactivité de ce fluide avec la matrice, pour former un alumino-boro-silicate, n'a été observée qu'après 75 minutes de traitement thermique (Figure V-9). Ainsi, le fluide est resté libre de s'écouler dans la fissure pendant les premiers temps de traitement thermique ;
- Dans le cas du composite contenant les particules de SiB₄, la formation de fluide issue de l'oxydation des particules SiB₄, a été rapide, mais la viscosité de celui-ci est apparue trop élevée pour observer un comblement rapide des fissures. Ces résultats se retrouvent dans la

progression lente du taux d'oxydation en fonction du temps de traitement isotherme, et sont similaires à ceux obtenus dans le cas des expériences menées en *in situ* ;

- Le composite contenant un mélange des deux types de PA, a montré des résultats différents lors des expériences *in situ* et *ex situ*. Il a en effet été vu lors des premières expériences, que le début de cicatrisation des fissures était obtenu après 5 à 10 minutes de traitement thermique lors des expériences menées *ex situ*. Dans le cas des expériences menées *ex situ*, la quantité d'oxygène dans l'air étant beaucoup plus importante, il est normal d'observer une oxydation des particules plus rapide que précédemment. Dans les deux cas, l'oxydation des composites conduit à une quantité importante de fluide. Toutefois, le taux de cicatrisation du composite traité *in situ* augmente progressivement pour atteindre 65% de cicatrisation après 35 minutes de maintien en température (Figure V-7), tandis que, par traitement *ex situ*, le taux de cicatrisation du même composite n'augmente que très peu, et se stabilise autour d'une valeur de 30% de cicatrisation. Cette différence de comportement pourrait être due à une volatilisation de l'oxyde B_2O_3 en présence de l'humidité de l'air dans le cas du traitement *ex situ*.

La capacité d'auto-cicatrisation de composites dédiés à des applications à haute température (> 1000°C), a été étudiée à partir des particules actives SiB_4 et AlB_2 , incorporées dans une matrice SiO_2 . Ces précurseurs ont été choisis pour leurs propriétés thermiques en accord avec la gamme de température visée. Il a été vu, en effet lors d'une étude préliminaire (cf. chapitre III), que ces particules conduisent, par oxydation, à la formation d'oxydes fluides capables de combler des fissures. Le choix des particules est également motivé par la formation potentielle d'oxydes formateurs de verre.

La mise en œuvre de ces particules dans un composite à matrice vitreuse SiO_2 a montré des résultats intéressants quant à leur capacité de cicatrisation. Toutefois, il a été vu que la nature de la particule et les conditions d'expériences jouaient un rôle important dans le comportement de la phase liquide formée, puisque :

- Les particules de SiB_4 conduisent à la formation rapide d'une phase liquide $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ de viscosité élevée qui s'écoule très lentement dans les fissures ;
 - Les oxydes Al_2O_3 et B_2O_3 , issus de l'oxydation des particules AlB_2 , conduisent à la formation d'une phase cristallisée de stœchiométrie $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. La phase Al-B-O permet de limiter la volatilisation de l'oxyde B_2O_3 , comme il a été vu lors de l'étude de variations de masse en fonction du temps de traitement isotherme des particules (Chapitre III, paragraphe II.3.2.). De plus, nous avons pu observer la dissolution de la matrice SiO_2 sous l'effet du fluide qui conduit à la formation d'un alumino-boro-silicate suffisamment visqueux pour figer le système dans les fissures ;
 - L'utilisation des PA en mélange $\{\text{SiB}_4/\text{AlB}_2\}$ conduit à la formation d'une quantité plus importante de fluide que dans le cas des particules seules, attribuée au fait que l'oxydation plus rapide de SiB_4 induit l'oxydation des particules d' AlB_2 .
- Les expériences réalisées *in situ* sous 750 Pa O_2 ont montré une oxydation lente des particules (voire très lente dans le cas des particules AlB_2 pour lesquelles la quantité de fluide formée n'a pas permis d'obtenir le comblement même partiel des fissures) ;
 - Les expériences réalisées *ex situ* ont permis d'accélérer l'oxydation des particules grâce à la quantité d'oxygène disponible (20.000 Pa). Dans ces conditions, le composite $\text{SiO}_2\text{-20AlB}_2$ a montré les meilleurs résultats. Les particules d' AlB_2 ont permis d'obtenir la cicatrisation complète des fissures, dans le temps d'expérience (2 heures) ;

- Dans le cas du composite impliquant les particules SiB_4 , le comportement de cicatrisation de celui-ci n'a pas été significativement influencé par les changements de conditions environnementales ;
- Les particules SiB_4 et AlB_2 , en mélange stœchiométrique dans le composite, ont montré des variations importantes dans l'évolution du taux de cicatrisation en fonction du temps de traitement isotherme à 1050°C *in situ* et *ex situ*. Dans le dernier cas, la rapide stabilisation du taux de cicatrisation autour de 30% (Figure V-12) pourrait s'expliquer par la volatilisation d'une certaine quantité de B_2O_3 sous atmosphère humide, qui laisse un liquide trop visqueux pour pouvoir s'écouler dans les fissures.

RÉFÉRENCES

- [And-04]** Ando K., Kim B.S., Chu M.C., *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 27 (2004) 533-541
- [Chu-05]** Chu M.C., Cho S.J., Yoon K.J., Park K.M., *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (2005) 491-493
- [Chu-56]** Chupka W., Inghram M., Porter R., *Journal of Physics and Chemistry*, 25 (1956) 498-501
- [Chu-95]** Chu M.C., Sato S., Kobayashi Y., Ando K., *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 18 (1995) 1019-1029
- [Gho-09]** Ghosh S.K., *Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies and Applications*, Willey-VCH, Weinheim (2009)
- [Nak-12]** Nakao W., Abe S., *Smart Materials and Structures*, 21 (2012) 025002, 7 pages
- [Lan-70]** Lange F.F., *Journal of the American Ceramic Society*, 53 (1970) 290
- [Sou-55]** Soulen J.R., Sthapitanonda P., Margrave J.L., *Journal of Physics and Chemistry*, 59 (1955) 132-136
- [Tak-03]** Takahashi K., Yokouchi M., Lee S.K., Ando K., *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 12 (2003) 2143-2147
- [Tho-95]** Thompson A.M., Chan H.M., Harmer M.P., *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 567-571
- [Vir-01]** Viricelle J.P., Goursat P., Bahloul-Hourlier D., *Composites Science and Technology*, 61 (2001) 607-614
- [Wer-06]** Wery S., Teyssandier F., *Proceeding : Matériaux 2006, 13-17 Novembre 2006, Dijon, France*
- [Yao-01]** Yao F., Ando K., Chu M.C., Sato S., *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 991-997

CHAPITRE VI : ÉLABORATION DE COUCHES MINCES AUTO-CICATRISANTES

L'objectif de ce chapitre est de réaliser des revêtements multicouches auto-cicatrisants. Pour ce faire, des dépôts de matrices vitreuses et de particules d'intermétalliques ont été réalisés par ablation laser pulsé.

- Une première partie sera consacrée à l'optimisation des paramètres de dépôt en vue d'obtenir les couches souhaitées ;
- Une seconde partie fera l'objet de caractérisations microscopiques et structurales en vue de montrer l'homogénéité du matériau déposé ;
- Une dernière partie constituera une ouverture vers la mise en évidence de la propriété auto-cicatrisante du revêtement multicouche.

Nous avons démontré, dans les chapitres IV et V, la capacité de composites vitreux à s'auto-cicatriser par ajout de particules dispersées au sein de la matrice. La performance du procédé a également été démontrée lors de tests d'étanchéité sur un composite Vsh1-15VB utilisé comme joint de scellement de piles à combustible SOFC (cf. chapitre IV paragraphe IV).

Dans le but de proposer une approche originale de matériaux vitreux auto-cicatrisants jusqu'alors massifs, nous avons cherché à élaborer des revêtements en couches minces. La figure VI-1 schématise ce procédé. Le concept dérive des travaux de Coillot *et al.* [Coi-11] : **A.** des couches alternées de verres et de particules actives sont déposées par ablation laser pulsé (PLD) ; **B.** Lors de l'apparition d'une fissure dans le revêtement verre/VB, l'oxygène de l'air va permettre l'oxydation des particules de VB et conduire à la formation d'oxydes fluides à la température de fonctionnement ; **C.** les oxydes V_2O_5 et B_2O_3 (formateurs de verres) ainsi formés vont pouvoir s'écouler dans la fissure et la cicatriser.

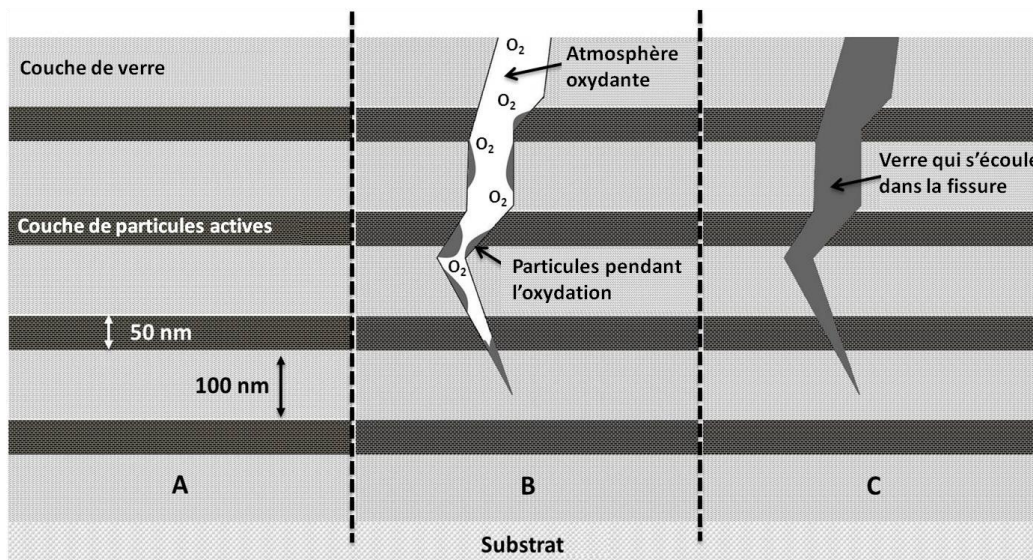


Figure VI-1 : Schématisation du concept d'auto-cicatrisation de composites vitreux en couches minces

L'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide dispose d'un dispositif d'ablation laser, sur le site de l'Université d'Artois. Cette technique est connue pour sa capacité à réaliser des films de stœchiométrie identique à celle de la cible même dans le cas de compositions complexes. Ceci est dû à l'échauffement rapide et intense de la surface de la cible par le faisceau laser (typiquement des températures de l'ordre de 5000K peuvent être atteintes en quelques nanosecondes) [Fäh-96] qui induit la vaporisation de tous les éléments d'une même cible à la même vitesse, indépendamment de leur énergie de liaison. Elle permet ainsi le dépôt en couches minces de nombreux matériaux tels que semi-conducteurs [Smi-65], oxydes [Bay-13], [Chm-04], nitrures [Cra-93], métaux [Lun-95], polymères [Ale-07], [Han-88], etc. La littérature relate toutefois peu de travaux sur le dépôt de matériaux vitreux à matrices oxydes. On y trouve principalement des exemples de chalcogénures

[You-93], phosphates [Taw-09], tellurures [Zha-11], ainsi que l'intérêt de la PLD pour produire des revêtements vitreux biocompatibles pour des applications comme les prothèses médicales [Ber-09].

Ce chapitre constitue une étude exploratoire de la faisabilité de déposer par PLD des verres silicatés et particules d'intermétalliques. Les propriétés des films déposés sont intimement liées aux paramètres de dépôts utilisés. La première partie de ce travail a consisté à définir l'influence des paramètres PLD sur la morphologie et l'épaisseur du dépôt. Nous avons ensuite caractérisé les dépôts par XPS, ToF-SIMS et autres techniques structurales.

I. CONDITIONS D'ÉLABORATION DES DÉPÔTS EN COUCHES MINCES

I.1. CIBLES D'ABLATION

La composition des cibles utilisées pour les dépôts par PLD est rappelée dans le tableau VI-1. Deux types de matrices vitreuses, connues comme verre de scellement pour piles SOFC, ont été utilisés. Une troisième cible concerne l'agent cicatrisant VB. Plus de détails sur la synthèse du verre Vsh1 ainsi que sur l'élaboration des cibles sont présentés dans le chapitre II, paragraphes II.1. et III.1.

Tableau VI-1 : Caractéristiques des cibles de pulvérisation

Cible	Composition mol.%	Densité
G018-311	49,42 SiO ₂ – 14,41 BaO – 18,9 B ₂ O ₃ – 15,97 MgO – 1,31 Al ₂ O ₃	3,82
Vsh1	47,62 SiO ₂ – 28,57 BaO – 14,29 CaO – 9,52 Al ₂ O ₃	3,69
VB	VB	4,59

I.2. PARAMÈTRES DE DEPÔTS

Le principe de la technique de dépôt par ablation laser pulsé est présenté dans le chapitre II, paragraphe III.2. De nombreux paramètres peuvent être ajustés selon la nature du matériau à déposer et les propriétés du film souhaitées [Met-89], [Nor-90] (cf. chapitre I paragraphe III.1.2.1).

Comme point de départ, nous avons fixé les paramètres suivants :

- ✓ la fréquence à 5 Hz
- ✓ la fluence (quantité d'énergie reçue par cm²) à 2 J.cm⁻²

Nous avons fait varier la pression de l'enceinte d'ablation durant le dépôt **P**, la température du substrat **T_{subs}**, la distance cible-substrat **D**, l'énergie du laser **E** et le nombre d'impulsions **N**, afin d'obtenir des caractéristiques de couches satisfaisantes. Nous verrons par la suite comment ces paramètres (Tableau VI-2) influencent les propriétés des couches ainsi déposées : morphologie, épaisseur, composition, homogénéité, structure, etc.

Tableau VI-2 : Paramètres de dépôts en fonction des cibles utilisées

Cible	Pression /mbar	T _{substrat} /°C	Nb d'impulsions	Distance cible- substrat /cm	Energie /mJ
G018-311	10 ⁻² à 10 ⁻⁵	amb - 400	1 000 à 20 000	3,5 - 5,5	225
Vsh1	10 ⁻⁵	amb - 400	1 000 à 20 000	3,5 - 5,5	225
VB	10 ⁻⁵	amb	20 000	3,5	225 à 300

II. INFLUENCE DES PARAMÈTRES PLD SUR LA MORPHOLOGIE ET L'ÉPAISSEUR DU DEPOT

II.1. MORPHOLOGIE DE SURFACE DES COUCHES

La morphologie des films de verre a été étudiée par microscopies à force atomique (AFM) et électronique à balayage (MEB). Les principes d'analyse de ces deux méthodes sont exposés, respectivement, chapitre II paragraphes III.3.1.2 et I.5.1. L'homogénéité de surface des dépôts a été étudiée en fonction de la pression dans l'enceinte d'ablation, de la température du substrat, du nombre d'impulsions et de la distance cible-substrat.

II.1.1. STRUCTURE DU DÉPOT

La figure VI-2 présente des micrographies AFM typiques de la surface d'un dépôt de verre G018-311 (celle-ci est identique dans le cas du dépôt de la matrice Vsh1). Elles montrent un aspect granulaire dû à la formation d'agrégats interconnectés. Celle-ci est reportée dans la littérature par exemple dans le cas de dépôts de verres bioactifs [Ale-01], [Ale-99], [Bao-05]. La surface est surmontée de gouttelettes, dont la formation est connue sous le nom de « phénomène droplets » et est liée à la technique d'ablation laser [Pat-07]. La couche montre un aspect rugueux mais ne laisse pas apparaître de porosité de surface.

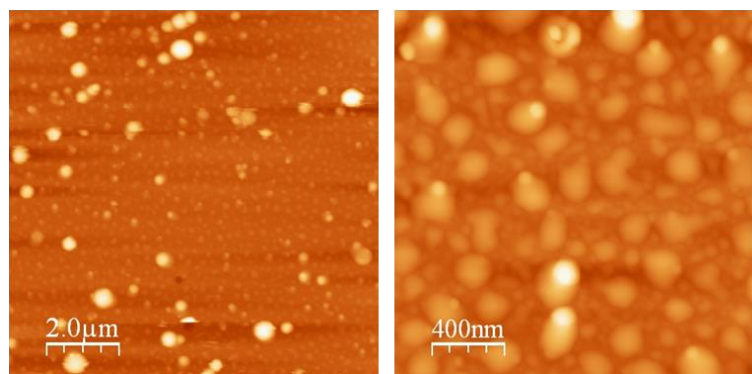


Figure VI-2 : Micrographies AFM de la surface d'un dépôt de verre G018-311

II.1.2. INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE DÉPÔT SUR L'HOMOGENÉITÉ DE SURFACE

Les figures VI-3 à VI-6 présentent les micrographies MEB de surface des différents dépôts en fonction, respectivement, de la pression dans l'enceinte d'ablation, de la température du substrat, du nombre d'impulsions et de la distance cible-substrat. Les observations sont indépendantes de la nature de la cible de verre utilisée.

Nous retrouvons sur l'ensemble des micrographies la même morphologie des films déposés qui se présentent sous forme d'une couche de matière homogène surmontée de gouttes, en quantité plus ou moins importante selon les paramètres de dépôt choisis.

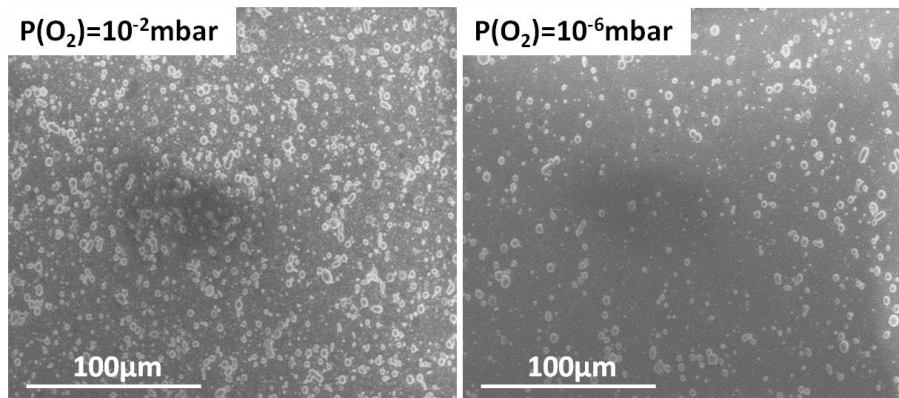


Figure VI-3 : Micrographies de surface d'une couche de verre déposée sous différentes conditions de pression

La figure VI-3 correspond à un dépôt de verre élaboré à faible pression partielle d'oxygène ($P(O_2) = 10^{-2}$ mbar) et sous vide poussé ($P(O_2) = 10^{-6}$ mbar). Les autres paramètres sont fixes ($N = 20.000$, $T_{\text{subs}} = 25^\circ\text{C}$, $E = 225$ mJ, $D = 3,5$ cm). Il apparaît que l'augmentation de pression dans la chambre d'ablation favorise la présence de gouttes en surface. Ceci s'explique par la condensation des espèces gazeuses sous l'effet de la pression de l'enceinte [Zha-08]. Ces gouttes contribuent à augmenter la rugosité de la couche, ce que nous cherchons à éviter pour ne pas induire de porosité entre les différentes couches lors de la conception du revêtement auto-cicatrisant. Pour cette raison, nous avons choisi de poursuivre notre étude en fixant la pression à 10^{-6} mbar pour l'ensemble des dépôts.

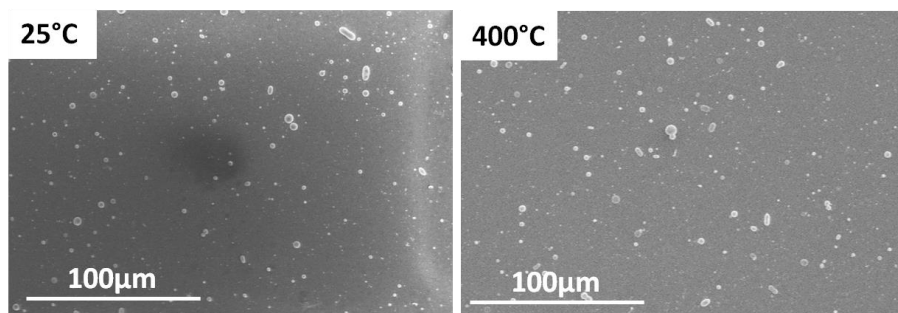


Figure VI-4 : Morphologie de surface de dépôts de verre G018-311 en fonction de la température du substrat Si(100)

La figure VI-4 montre l'influence de la température du substrat sur la morphologie de surface de dépôts de verre G018-311. Généralement, l'augmentation de la température favorise la croissance de couches cristallisées [Cot-94], [Wan-13]. Dans notre cas, aucune formation de cristaux n'a été observée. La morphologie des couches apparaît similaire à 25 et 400°C. Aussi, ce paramètre ne semble pas avoir d'influence sur l'état de surface de nos films.

La figure VI-5 montre l'influence du nombre d'impulsions laser sur la morphologie de surface. Là encore, il ne semble pas influencer drastiquement l'état de surface des matériaux puisque les dépôts se présentent indifféremment sous forme d'une couche rugueuse surmontée de gouttes en proportions équivalentes quel que soit le nombre d'impulsions utilisé.

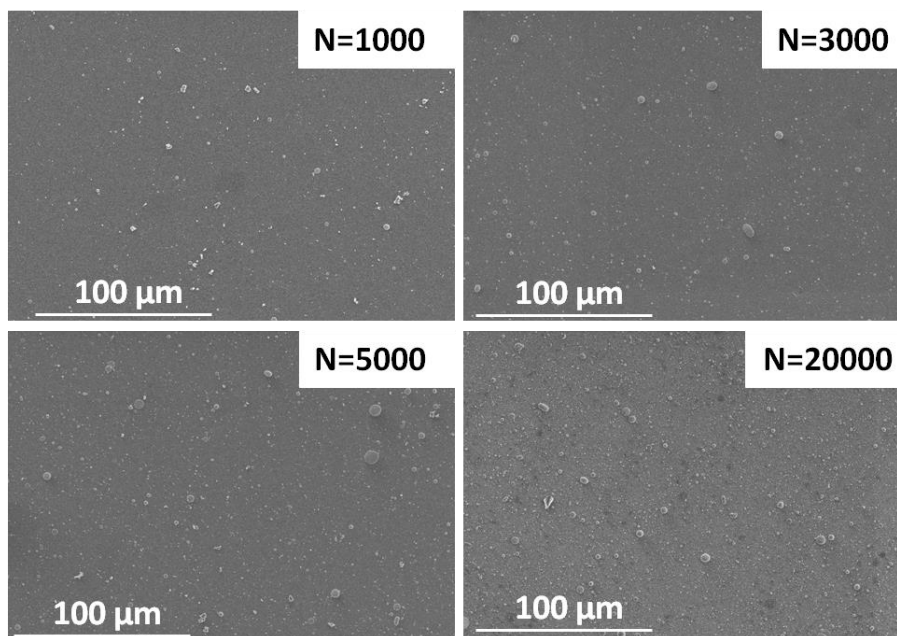


Figure VI-5 : Morphologie de surface des dépôts de verre Vsh1 en fonction du nombre de pulses N

La figure VI-6 montre l'évolution morphologique des dépôts de verre Vsh1 en fonction de la distance cible-substrat pour un nombre d'impulsions égal à 20.000, sur un substrat non chauffé et à une pression d'oxygène égale à 10^{-5} mbar. L'aspect granuleux de la couche est fortement accentué lorsque la distance cible-substrat diminue de 5,5 cm à 3,5 cm, *i.e.* lorsqu'on passe d'une position du substrat en bout de plume, à une position au 2/3 de la plume. Ceci est dû à l'augmentation du flux de matière qui arrive sur le substrat lorsque la distance cible-substrat diminue [Ver-12]. Dans ce cas, une plus grande quantité de matière se recondense sur le substrat, conduisant à la formation de plus gros agrégats. L'augmentation de la distance implique, à l'inverse, la diminution du flux de matière arrivant sur le substrat, et de ce fait, la coalescence des agrégats est plus faible. Il en résulte que l'éloignement du substrat par rapport à la cible conduit à réduire la taille des agrégats et laisse un film plus homogène.

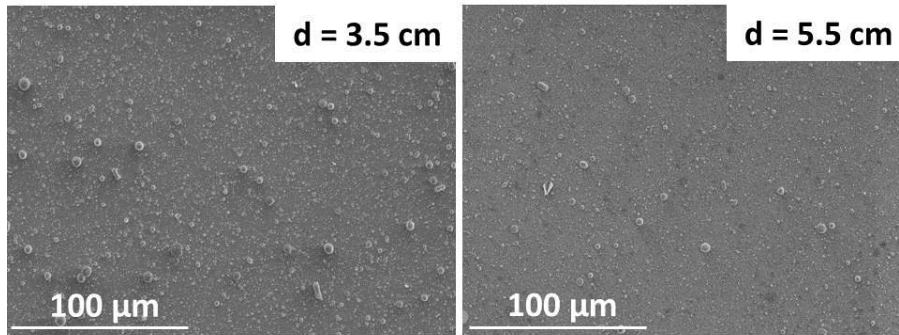


Figure VI-6 : Morphologie de surface de dépôts de verre Vsh1 en fonction de la distance cible-substrat

II.2. MESURES DE L'ÉPAISSEUR

Les épaisseurs de couches déposées ont été évaluées par ellipsométrie spectroscopique. Le principe technologique ainsi que la méthode de détermination de l'épaisseur d'un échantillon en couche mince sont présentés chapitre II paragraphe III.3.1.1.

Tableau VI-3 : Evolution de l'épaisseur des couches déposées en fonction de la distance cible-substrat et du nombre d'impulsions laser

D /cm	Nb. d'impulsions	N° de couche	Epaisseur /nm	
			G018-311	Vsh1
5,5	1000	2	6	16
		3	-	-
	3000	2	13	41
		3	-	-
	5000	2	18	14
		3	-	72 (78% de verre)
7000	2	23	-	
	3	-	-	
20 000	2	117	25	
	3	65 (68% de verre)	126 (83% de verre)	
3,5	20 000	2	200	283
		3	30 (30% de verre)	32 (59% de verre)

Pour rappel, l'échantillon a été décrit comme suit :

- i. le substrat (couche 1) ;
- ii. la couche déposée, représentant un dépôt dense (densité de la cible), (couche 2) ;
- iii. une couche de rugosité (couche 3) modélisée à partir des paramètres de la couche 2, à laquelle est ajouté un pourcentage de vide.

Le tableau VI-3 présente les résultats obtenus en fonction du nombre d'impulsions laser et de la distance cible-substrat, pour les deux cibles de verre étudiées. L'épaisseur de la couche dense (couche 2 dans le modèle), et de la couche de rugosité (couche 3) est reporté, en indiquant, pour cette dernière, le pourcentage de verre qui constitue la couche. Rappelons qu'il s'agit d'estimations à partir de modèles mathématiques en faisant l'hypothèse que la couche est homogène en densité et en composition (cf. chapitre II paragraphe III.3.1.1). Les résultats seront considérés avec une marge d'erreur arbitraire de 5%.

- Si l'on considère l'épaisseur totale du dépôt (couches 2 + 3), il apparaît que celle-ci augmente avec le nombre d'impulsions. Ceci est cohérent puisque cela correspond à augmenter le temps de dépôt et donc la quantité de matière déposée ;
- Si l'on compare maintenant les épaisseurs des dépôts réalisés à 20.000 coups en fonction de la distance cible-substrat, indépendamment de la cible considérée, nous pouvons remarquer (i) que le film est plus épais lorsque le substrat est placé plus proche de la cible; (ii) celui-ci est également plus dense. Ceci rejoint les observations faites par microscopies (Figure VI-6) pour lesquelles la morphologie de surface du dépôt à 3,5 cm témoigne d'un flux plus important de matière recondensée sur le substrat qu'à 5,5 cm. La coalescence des agrégats à faible distance cible-substrat explique les différences de densité observées ; dans le cas inverse la diminution du flux de matière contribue à limiter les phénomènes de coalescence et laisse place à de la porosité intergranulaire ;
- Nous pouvons comparer également les résultats obtenus pour chaque matrice. Ceux-ci sont reportés sur la figure VI-7. Dans les deux cas, la croissance du film apparaît linéaire jusqu'à 5.000-7.000 impulsions. Il apparaît que le transfert des particules de la cible au substrat est plus efficace pour la cible Vsh1 puisque les épaisseurs des films issus de cette matrice sont plus importantes et la progression plus rapide. A plus grand nombre d'impulsions, la croissance d'épaisseur de couche semble ralentir pour atteindre une valeur de 150-170 nm pour Vsh1 à 5,5 cm. Ceci peut s'expliquer par la volatilisation de la matière éjectée. La matrice G018-311 montre, quant à elle, un taux de déposition plus important et une épaisseur de l'ordre de 180 nm à 20 000 coups à 5,5 cm. Les différences de comportement peuvent s'expliquer par une différence d'absorption de l'énergie du laser dans la cible. Plus le matériau est absorbant, plus lente ou difficile est la vaporisation de la matière (faible nombre d'impulsions). Toutefois lorsqu'une importante quantité d'énergie est emmagasinée à sa surface, la matière tend à être éjectée sous forme de particules en fusion, sans être vaporisée [Zha-08]. Ainsi les faibles épaisseurs des films obtenus de l'ablation de la cible

G018-311 pour les faibles nombres d'impulsions connaissent une progression plus importante avec l'augmentation du nombre d'impulsions ;

- Lorsque le substrat est placé à une distance de 3,5 cm de la cible, le dépôt rapide de Vsh1 dès le début du processus d'ablation (faible nombre d'impulsions) conduit à un dépôt plus épais à 20.000 coups que dans le cas de la matrice G018-311 malgré le phénomène observé pour une distance cible-substrat de 5,5 cm.

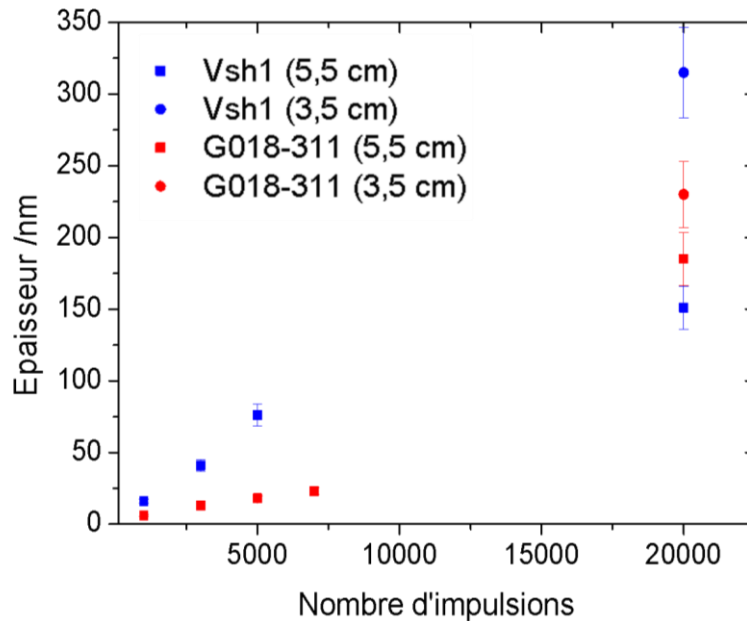


Figure VI-7 : Evolution de l'épaisseur totale (couche 2 + couche 3) déposée en fonction du nombre d'impulsions et de la distance cible-substrat pour chaque matrice

II.3. DISCUSSIONS QUANT À L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES PLD SUR LA MORPHOLOGIE ET L'ÉPAISSEUR DES FILMS DE VERRES

La morphologie et l'épaisseur des films de verres ont montré une importante dépendance aux paramètres de dépôts employés.

Nous avons observé, dans tous les cas, des films de structure granulaire, d'agrégats de matière caractéristique des dépôts de verre par cette technique [Ale-01], [Ale-99], [Bao-05], [Gyo-07], [Pat-07]. La présence de gouttes en surface du dépôt est observée, provenant de l'arrachage de matière en fusion dû à un échauffement local intense au niveau de l'extrême surface de la cible [Zha-08]. Ce phénomène est amplifié par l'augmentation de la pression d'oxygène de l'enceinte d'ablation qui contribue à condenser les espèces gazeuses avant leur dépôt sur le substrat [Fri-93], [Sal-94]. La rugosité se retrouve fortement augmentée par la présence des gouttes, et nous chercherons à limiter ce paramètre dans l'optique de réaliser des dépôts multicouches.

Des dépôts ont été réalisés à température ambiante et $T_{\text{subs}} = 400^{\circ}\text{C}$. Généralement, l'augmentation de la température favorise la cristallisation des films déposés [Cot-94], [Wan-13]. Dans notre cas, aucune influence particulière n'a été observée au niveau de la morphologie de nos échantillons.

L'épaisseur de dépôt a été évaluée en fonction du nombre d'impulsions laser et de la distance cible-substrat. De façon générale, nous avons vu que le rapprochement du substrat vers la cible permet d'augmenter l'épaisseur du dépôt, lié au flux important de matière qui arrive sur le substrat. Il apparait également que celle-ci modifie la morphologie du film obtenu. A faible distance, la plus grande quantité de matière s'interpénètre et conduit à un film dense et rugueux, alors que l'éloignement du substrat permet l'obtention de films plus réguliers mais qui peuvent présenter une porosité plus importante du fait que les agrégats auront moins tendance à se recombinaer.

L'augmentation du nombre d'impulsions conduit à une progression constante de l'épaisseur jusqu'à 5.000 à 7.000 coups. Au-delà, l'augmentation du temps de dépôt contribue à accroître l'échauffement local de la cible et à induire l'arrachage de particules en fusion. Celles-ci tendent à augmenter la quantité de matière déposée ; tendance d'autant plus observée que le matériau est absorbant. L'énergie est tout d'abord emmagasinée dans les premiers temps du dépôt, conduisant à un taux de déposition faible, puis le relargage de l'énergie induit une augmentation plus rapide de l'épaisseur en fonction du nombre d'impulsions [Zha-08].

Finalement, il apparait qu'un compromis entre qualité du dépôt (morphologie de surface) et épaisseur doit être fait. Nous choisirons ici de réduire la rugosité de surface en augmentant la distance cible/substrat ($d=5,5\text{ cm}$) et en travaillant sous vide ($P(\text{O}_2) = 10^{-5}\text{ mbar}$). Un nombre d'impulsions laser de 20 000 permettra d'obtenir les couches les plus épaisses.

III. INFLUENCE DES PARAMÈTRES PLD SUR LA COMPOSITION DU DÉPOT

III.1. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE PHOTOÉLECTRONIQUE X (XPS)

Des mesures par spectroscopie photoélectronique X ont été réalisées afin de déterminer la composition de surface des films en fonction de la nature de la cible, du nombre d'impulsions laser et de la distance cible-substrat. Le principe de la technique et les paramètres de mesure sont présentés chapitre II paragraphe III.3.2.1.

Le tableau VI-4 donne les énergies des bandes caractéristiques de chaque élément dans les différents dépôts, en comparaison avec les énergies des éléments dans la cible. Pour rappel, tous les spectres ont été calibrés par rapport à la raie $\text{Ba}3d_{5/2}$ à 780,5 eV. Les énergies sont données avec une incertitude de $\pm 0,1\text{ eV}$.

Tableau VI-4 : Energies des bandes caractéristiques des éléments sondés

		Energies de liaison (eV)					
Régions	Cibles	d = 5,5 cm			d = 3,5 cm		
		1000 cps	3000 cps	5000 cps	20 000 cps		
Vsh1							
Ba	3d5	780,5	780,5	780,5	780,5	780,5	780,5
O	1s	531,7	531,8	531,7	531,9	531,4	531,9
Ca	2p	347,1	347,4	347,3	347,6	347,5	347,7
Al	2p	74,2	74,4	74,2	74,7	74,4	74,6
Si	2p	102,3	102,2	102,0	102,5	102,3	102,7
G018-311							
Ba	3d5	780,5					780,5
O	1s	532,2					532,0
B	1s	190,5					190,1
Al	2p	74,6					74,6
Si	2p	103,1					103,1
Mg	2p	1304,3					1304,0

La première information importante à retirer de ces résultats est la présence, dans les différents dépôts, de tous les éléments qui composent la cible. Le transfert de nos cibles multi-composants est obtenu quels que soient les paramètres de dépôt choisis.

Dans un second temps, nous pouvons observer également la correspondance des énergies des bandes caractéristiques des éléments sondés entre le matériau cible et le dépôt. La position de ces bandes renseigne sur l'état d'oxydation des espèces. Ainsi il apparaît que celles-ci sont sous la même forme au sein de la cible et dans les films déposés.

Les figures VI-8 et VI-9 présentent les résultats de quantification élémentaire des différents dépôts en fonction de la cible utilisée, du nombre d'impulsions et de la distance cible-substrat. Les résultats sont donnés en quantité relative de chaque élément par rapport au silicium. Le parallèle avec la composition élémentaire de la cible est également présenté.

La figure VI-8 permet de comparer la qualité du transfert en fonction de la cible utilisée. Nous pouvons remarquer que la stœchiométrie du dépôt par rapport au matériau cible est bien respectée dans le cas de la matrice Vsh1. Concernant la matrice G018-311, d'importantes variations de composition sont observées, notamment pour les éléments Ba, B, et Mg. La faible quantité de B dans le dépôt par rapport à la cible peut s'expliquer par sa volatilisation lors du processus d'ablation en conditions de vide poussé. Dans le cas du baryum et du magnésium, nous avons observé par

microsonde de Castaing (Figure IV-10) que les gouttes de surface présentaient une forte concentration en ces éléments.

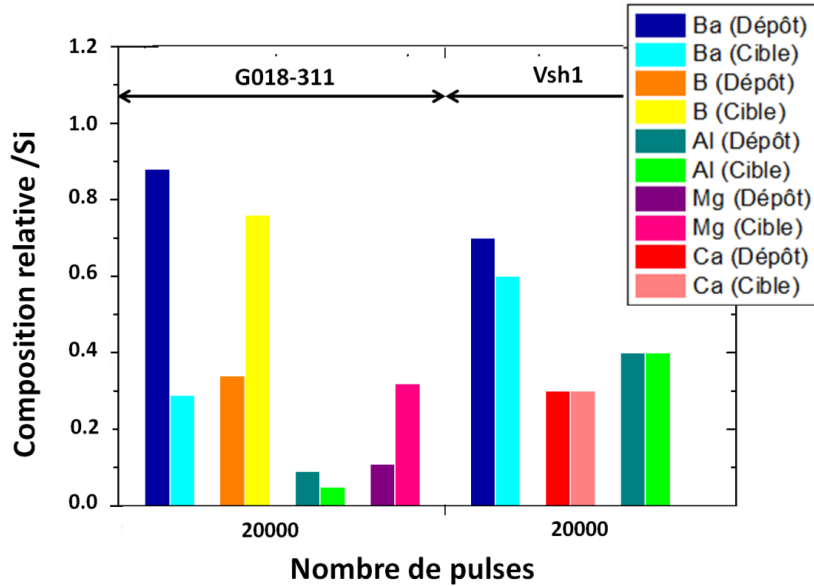


Figure VI-8 : Compositions relatives des films de verres G018-311 et Vsh1, déposés à 20.000 coups et une distance cible-substrat de 5,5 cm, à T_{amb} et $P(O_2) = 10^{-5}$ mbar. Les compositions élémentaires des films sont comparées avec la composition théorique de leur cible respective

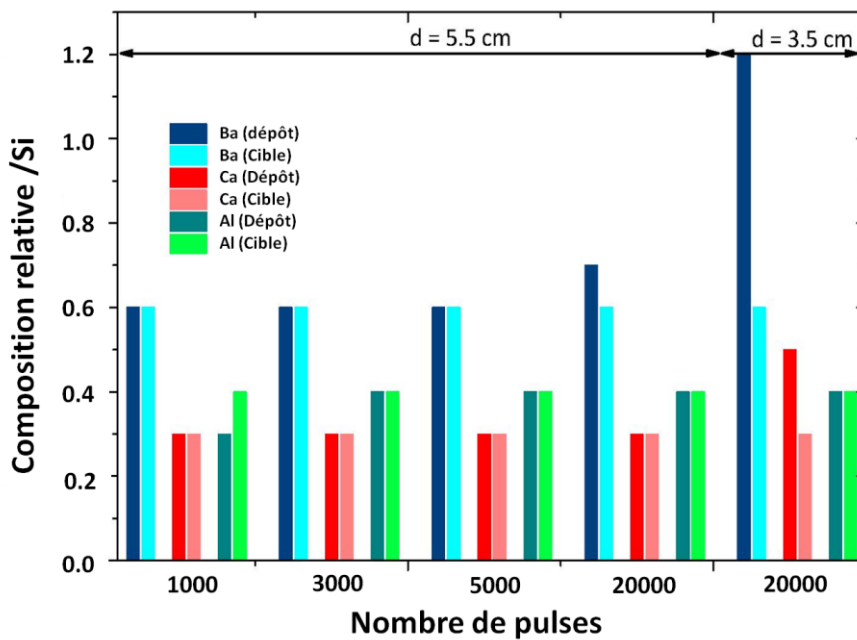


Figure VI-9 : Compositions relatives des films de verres Vsh1, en fonction du nombre d'impulsions laser et de la distance cible-substrat. Les compositions élémentaires des films sont comparées avec la composition théorique de leur cible respective

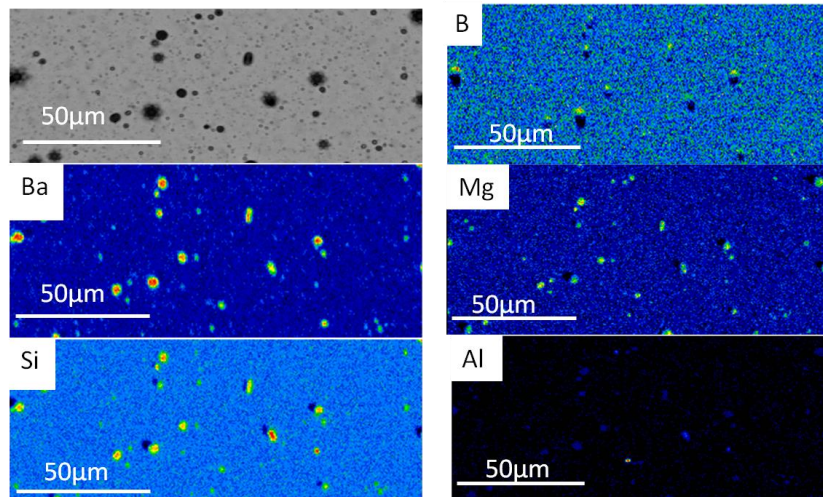


Figure VI-10 : Cartographies de répartition élémentaire d'un dépôt de verre G018-311, à D = 5,5 cm et N = 20.000 cps

La figure VI-9 concerne les dépôts de verre Vsh1 en fonction du nombre d'impulsions et de la distance cible-substrat. A nouveau nous pouvons constater qu'un très bon transfert est obtenu quel que soit le nombre d'impulsions appliqué, pour les dépôts élaborés à une distance de 5,5 cm. Lorsque D diminue, nous retrouvons un enrichissement de la surface en éléments baryum et calcium. Ce résultat n'est pas surprenant puisque nous avons vu que la diminution de la distance cible-substrat contribue à augmenter la présence de gouttes en surface du dépôt. Ce résultat corrobore les observations faites dans le cas du dépôt de la matrice G018-311 (Figure VI-10).

III.2. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES (ToF-SIMS)

L'homogénéité de composition des films de verre a été caractérisée par ToF-SIMS sur un échantillon déposé à 5,5 cm (N = 20 000 cps). L'utilisation de cette technique en parallèle des caractérisations XPS, nous a permis d'établir des profils de composition sur toute l'épaisseur de la couche. Le principe de la technique est présenté chapitre II paragraphe III.3.2.2.

La figure VI-11 présente les résultats obtenus lors de l'analyse en mode spectroscopie. Elles correspondent à l'intensité de chaque élément (nombre d'ions secondaires émis) en fonction du temps de creusée. A noter qu'il s'agit ici d'une analyse qualitative. L'intensité dépend de l'élément considéré. Les profils de courbes sont à considérer mais les intensités entre chaque élément ne sont pas comparables.

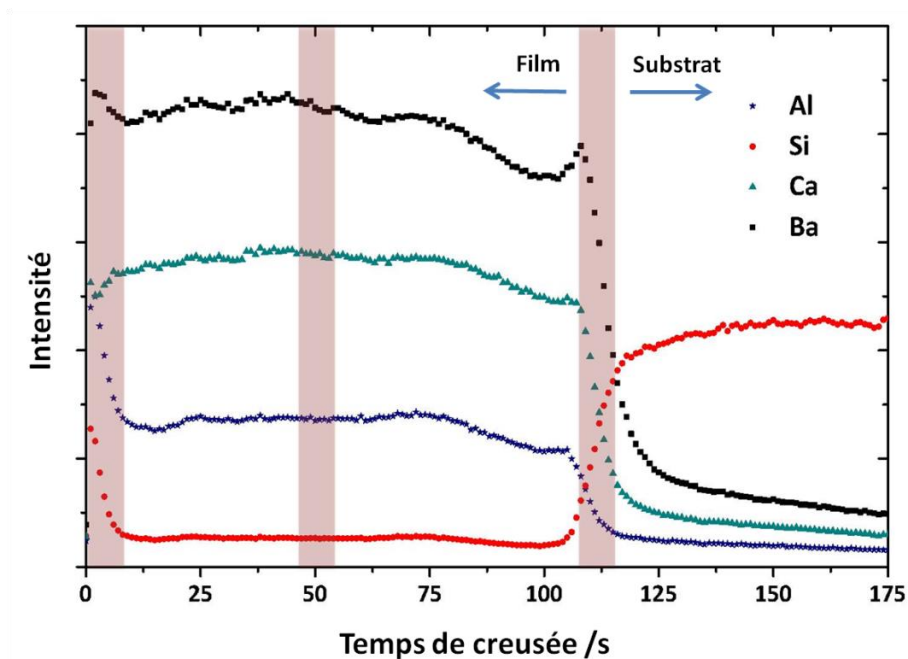


Figure VI-11 : Profil élémentaire de profondeur d'un dépôt de verre Vsh1 sur substrat Si(100), en fonction du temps de creusée

Les courbes obtenues montrent des profils relativement uniformes qui témoignent de l'homogénéité de la couche. Toutefois, les intensités relatives aux éléments baryum, silicium et calcium sont plus grandes en surface de l'échantillon ($t = 0$ à 10s de creusée) que dans le reste de la couche, ce qui signifie que l'élément s'y trouve en plus forte concentration. Ces résultats sont cohérents avec les observations de microscopie (Figures VI-6 et VI-10) qui montrent la présence de gouttes en surface riches en ces éléments. Quelques variations d'intensité peuvent également être observées le long des profils, pour ces mêmes éléments, visibles aux mêmes temps de creusée, qui peuvent également s'expliquer par la présence de gouttes en profondeur de la couche.

Les bandes roses repérées à 0-10s, 45-55s et 110-115s sur la figure VI-11 correspondent respectivement aux zones de surface, milieu de couche et interface dépôt/substrat qui ont été analysées par ToF-SIMS en mode imagerie haute résolution pour établir des cartographies élémentaires et évaluer l'homogénéité du dépôt (Figure VI-12). Elles représentent un plan parallèle à la surface de l'échantillon.

Il apparaît que :

- Pour une même zone, la répartition des éléments est homogène ;
- Les cartographies prises à 0-10s et 45-55s sont équivalentes d'un point de vue répartition des éléments et intensité du signal, ce qui témoigne de l'homogénéité de composition du film tout au long de la couche ;

→ Le substrat utilisé pour le dépôt est un wafer de silicium Si(100). L'intensité du signal du silicium sur les cartographies est du même ordre de grandeur que les autres éléments, que ce soit en surface de l'échantillon (0-10s), en milieu de couche (45-55s) ou à l'approche de l'interface (110-115s). Cela montre que le film de verre est relativement dense sur toute l'épaisseur du dépôt puisqu'il permet de masquer le signal provenant du substrat.

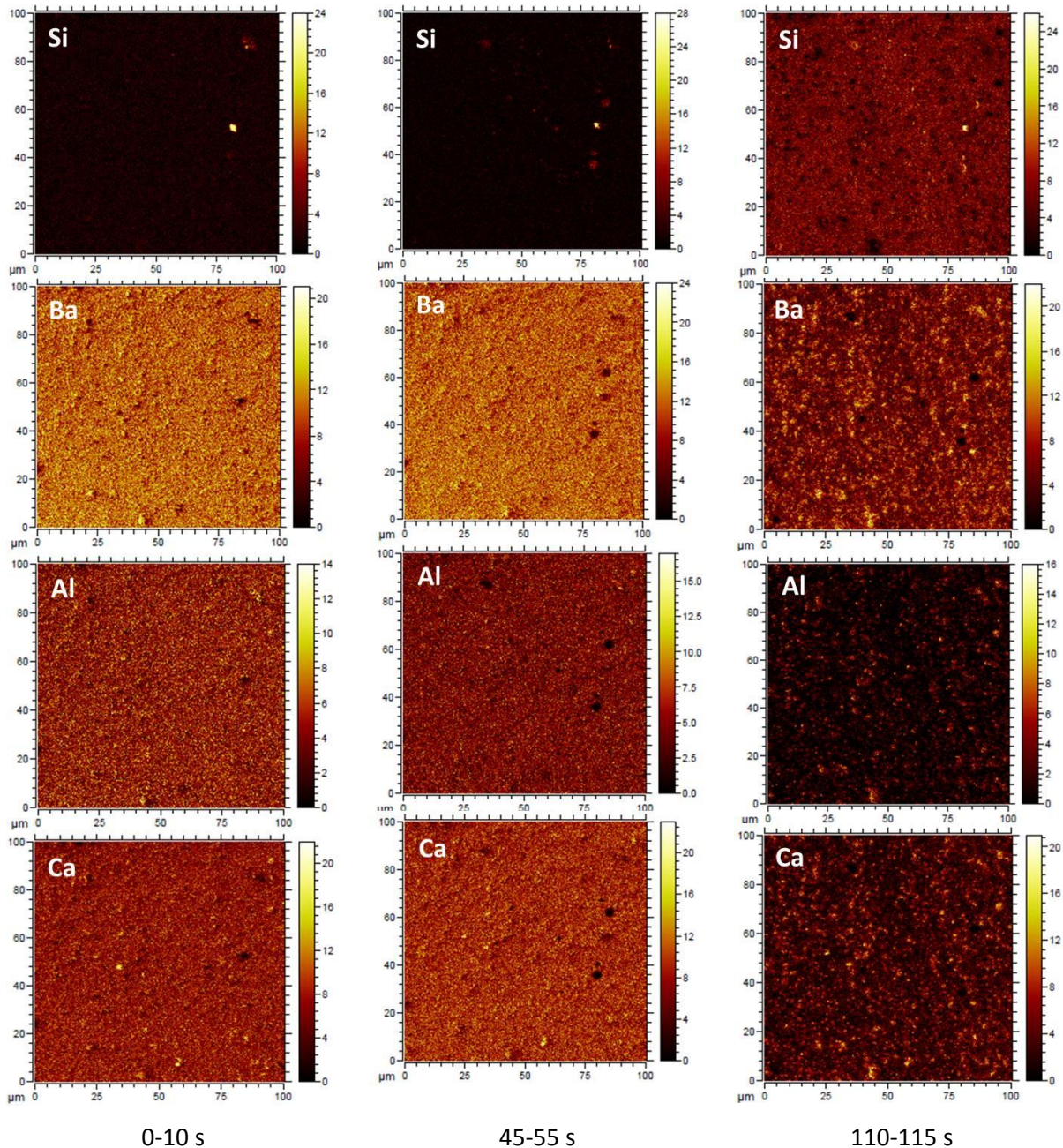


Figure VI-12 : Cartographies élémentaires ToF-SIMS des zones de surface (0-10s), en milieu de couche (45-55s) et à l'interface dépôt/substrat (110-115s). L'échelle donne la concentration relative en unité arbitraire de l'élément dans la zone d'analyse.

La figure VI-13 présente également une analyse élémentaire du dépôt, cette fois dans un plan perpendiculaire à la surface de l'échantillon qui permet d'évaluer la répartition des éléments sur une tranche depuis la surface jusqu'au substrat. Les lignes vertes sur la figure VI-13-a montre les zones analysées. Les résultats présentés correspondent aux traits de repérage verticaux.

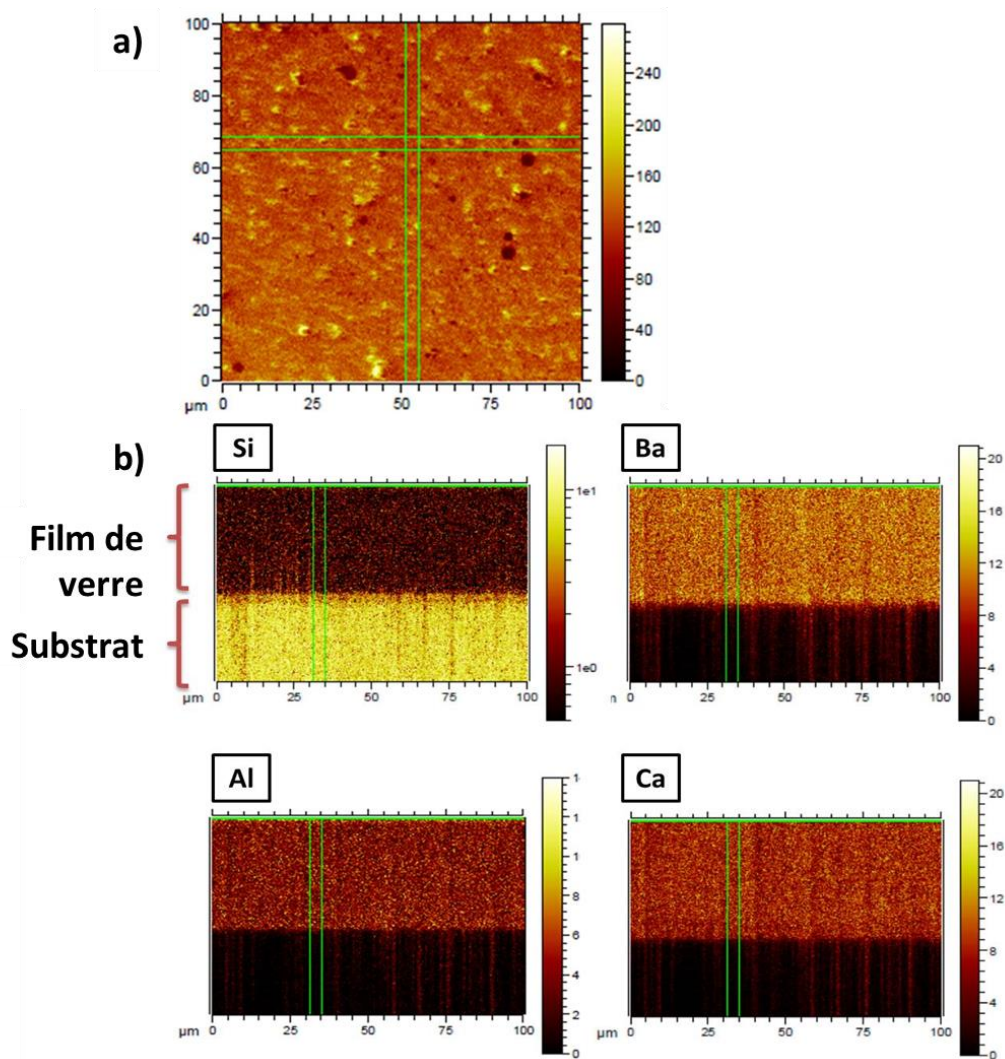


Figure VI-13 : Cartographies élémentaires haute résolution de l'échantillon en coupes. a) Cartographie de surface avec les intensités cumulées, b) Cartographies élémentaires selon le plan yz

Les profils en coupes (Figure VI-13-b) montrent la couche déposée sur la moitié haute des cartographies. Il apparaît à nouveau que les éléments sont répartis de façon homogène sur toute l'épaisseur de la couche.

III.3. CONCLUSIONS QUANT À L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES PLD SUR LA COMPOSITION

La composition des films de verres a été analysée par XPS et ToF-SIMS. Les résultats obtenus ont montré le transfert de chaque élément de la cible vers le substrat. Dans le cas de B, la concentration au sein du dépôt est toutefois inférieure à celle attendue. Celui-ci se sera sans doute évaporé en partie sous l'effet des conditions de vide poussé.

- Aucune influence du nombre d'impulsions sur la composition n'a été observée. Les dépôts de verre Vsh1 ont montré un très bon transfert stœchiométrique de chaque élément quel que soit le nombre d'impulsions utilisé pour une distance $D = 5,5$ cm. Ce paramètre n'a montré une influence que sur l'épaisseur et la densité du dépôt (cf. paragraphe II.2) ;
- L'analyse des profils de concentration réalisés par ToF-SIMS (mode spectroscopie et imagerie haute résolution) a montré une répartition homogène des éléments sur toute l'épaisseur du dépôt ;
- Des variations de la composition de surface ont été mises en évidence dans le cas des dépôts réalisés à $D = 3,5$ cm. Elles s'expliquent par la présence accrue de gouttes riches en Ba et Ca lorsque la distance cible-substrat diminue (cf. paragraphe II.1.2).

Le paramètre à prendre en compte, d'un point de vue stœchiométrique de la composition de la cible dans le dépôt, est la distance cible-substrat. Celle-ci doit être suffisamment grande pour limiter la présence des gouttes de surface. La diminution de l'épaisseur et la porosité engendrée dans ce cas sont toutefois à considérer.

IV. INFLUENCE DES PARAMÈTRES PLD SUR LA STRUCTURE DU DÉPOT

Des caractérisations structurales par spectroscopie infra-rouge en mode de réflexion totale atténuée (ATR) ont été réalisées afin d'évaluer l'effet de la pression sur les connectivités du réseau silicium après déposition. Les détails relatifs à la technique sont présentés chapitre II paragraphe III.3.3.

La figure VI-14 montre les spectres obtenus dans le cas de la matrice G018-311 et des films minces déposés à des pressions différentes. La courbe noire représente la signature spectrale de la matrice. Celle-ci montre : 1) une large bande située entre 1000 et 1200 cm^{-1} qui correspond à des vibrations d'élongations Si-O-Si (s) dans les espèces Q^4 ; 2) une bande à 720 cm^{-1} attribuée à des vibrations de cisaillement Si-O-Si (b) ; 3) une bande située à 910 cm^{-1} correspondant à des vibrations d'élongation dans les groupements silicium liés à un oxygène non-pontant Si-O-NBO (s) (espèces Q^3) ; 4) un

épaulement dans la zone $820-880\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à des vibrations d'élongation dans les groupements silicium liés à deux oxygènes non-pontants Si-O-2NBO (s) (espèces Q^2).

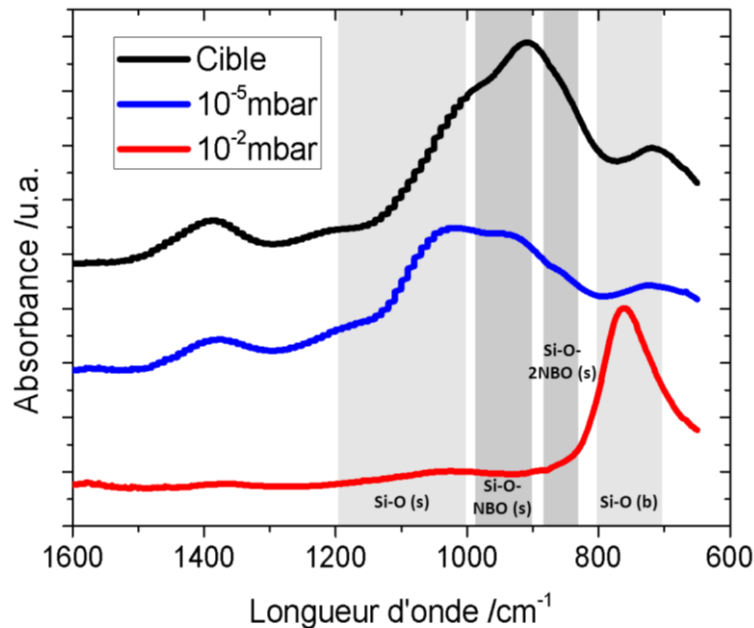


Figure VI-14 : Spectres ATR-FTIR des dépôts de verre G018-311 en fonction de la pression

Les courbes bleue et rouge présentent les spectres des films de verre déposés à une pression de 10^{-5} et 10^{-2} mbar respectivement. Il apparaît clairement que la pression de l'enceinte d'ablation joue un rôle important sur la structure du dépôt :

- A 10^{-2} mbar (courbe rouge), le signal montre principalement la présence d'espèces Q^4 repérées par les modes de vibration de cisaillement (bande intense à 760 cm^{-1}) et les modes de vibration d'élongation (épaulement situé entre 1000 et 1100 cm^{-1}) dans les groupements Si-O-Si ;
- Le dépôt réalisé à 10^{-5} mbar montre une diminution du signal caractéristique des espèces Q^2/Q^3 dans les zones $830-890\text{ cm}^{-1}$ et $900-990\text{ cm}^{-1}$, respectivement.

Ces résultats se retrouvent dans la littérature [Lis-04], [Zha-08], où les auteurs montrent une large variation des spectres FTIR, et notamment des changements structuraux associés à une diminution des espèces Si-O-NBO avec l'augmentation de la pression lors du dépôt. Il apparaît donc que la configuration des liaisons dans la cible n'est pas correctement transférée après dépôt, et tend à montrer une polymérisation du réseau vitreux avec l'augmentation de la pression de l'enceinte.

Les échantillons ont été recuits une heure sous air à 700°C afin de relaxer les contraintes induites lors de l'élaboration. La figure VI-15 montre les spectres infra-rouge de ces mêmes dépôts après recuit, en comparaison avec le signal caractéristique de la cible. Les courbes représentatives des deux dépôts après recuits montrent une allure semblable à celle de la cible. Les bandes caractéristiques des espèces Q^4 (Si-O-Si (s) et Si-O-Si (b)) et Q^2 (Si-O-2NBO) sont clairement identifiées. Il apparaît également que le ratio BO/NBO se rapproche de celui observé dans la cible. Le recuit du dépôt semble ainsi permettre une réorganisation du réseau qui tend à s'orienter vers celui du matériau cible.

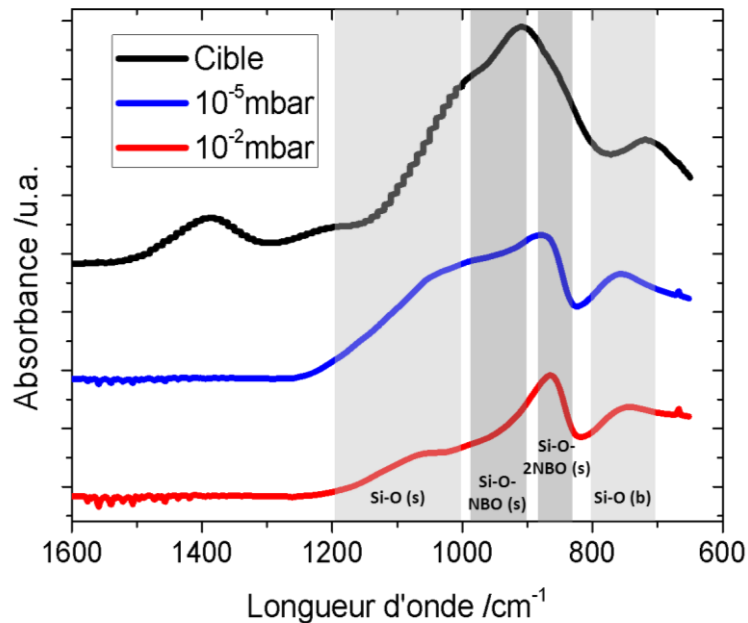


Figure VI-15 : Spectres FTIR des dépôts de verre G018-311 en fonction de la pression, après recuit *ex situ* 1h à 700°C

V. CARACTÉRISATION ACOUSTIQUE DE L'ADHÉRENCE DES COUCHES

Des essais mécaniques, par procédé acoustique, ont été réalisés par la société MENAPIC dans le but de caractériser l'adhérence des films de verre sur le substrat [Mit]. Ils s'appuient sur la détection optique d'effets acoustiques par laser pulsé. Le dispositif utilisé permet l'analyse des propriétés mécaniques d'échantillons en couches minces à l'échelle nanométrique.

La technique de détection fonctionne selon le principe du sonar : une onde acoustique est envoyée à travers l'objet et modifie, au cours de sa propagation, les propriétés optiques des matériaux. On peut alors suivre son trajet dans l'objet considéré et reconstruire sa structure. La mesure s'effectue à partir du nombre de picosecondes que met l'onde acoustique pour traverser les couches. Il est ainsi

possible d'en déduire les propriétés mécaniques comme la vitesse du son sur des temps très courts correspondant à des objets aux dimensions nanométriques.

La figure VI-16 montre les résultats des mesures acoustiques réalisées sur un dépôt de verre Vsh1 sur substrat de silicium, avant et après recuit *in situ* 5 minutes sous vide à 500°C. Le dépôt a été réalisé à $P(O_2) = 10^{-5}$ mbar, $D = 5,5$ cm et $N = 20.000$ cps.

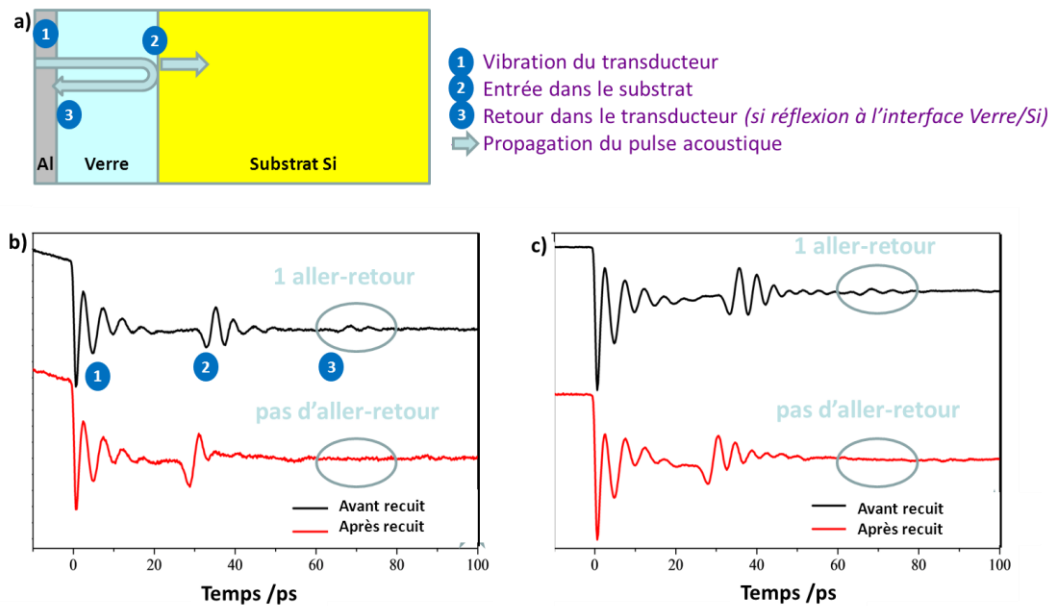


Figure VI-16 : a) Schéma de propagation du pulse acoustique dans l'échantillon ; Signatures acoustiques à la traversée des échantillons avant et après recuit, à une longueur d'onde de b) 750 nm et c) 780 nm

La figure VI-16-a donne une représentation schématique de l'échantillon et du parcours du pulse acoustique qui le traverse. Les figures VI-16-b et VI-16-c présentent la signature du pulse acoustique à la traversée des différentes couches pour chaque échantillon, enregistrée respectivement à 750 et 780 nm. Le temps **1** marque la vibration du transducteur qui transforme le signal optique en signal acoustique ($t = 0$ picosec.). Les premières vibrations sont propres à la traversée du signal dans la couche d'aluminium déposée en surface du film de verre. Ces vibrations sont atténuées lors de la propagation de l'onde acoustique dans la couche de verre. L'interface verre/substrat est repérée par une deuxième série de vibrations caractéristiques de l'entrée d'onde dans le substrat en silicium (**2**). Le temps **3**, repéré dans le cas de l'analyse du dépôt de verre avant recuit (Figure VI-16-b), correspond au signal détecté à l'interface verre/Al dans le cas d'une réflexion d'onde acoustique sur l'interface verre/Si (signal de retour). Ces vibrations caractéristiques d'un aller-retour du signal vers le transducteur ont été mises en évidence à deux reprises, lors de mesures effectuées à 750 nm (Figure VI-16-b) et à 780 nm (Figure VI-16-c), dans le cas du dépôt non recuit. La réflexion du signal

sur une interface indique une mauvaise transmission de l'écho acoustique. Après recuit, celle-ci n'a pas été observée. Dans ce cas, la transmission du signal s'est faite sans perte due à une réflexion à l'interface. Ainsi, il apparaît que l'interface verre/Si est plus « propre » après recuit de l'échantillon. Ces expériences montrent donc que le recuit du dépôt est bénéfique et améliore la tenue mécanique de la couche de verre sur le substrat.

VI. DÉPOT DE PARTICULES INTERMÉTALLIQUES VB

Dans le but de réaliser des composites auto-cicatrisants en couches minces, nous avons étudié la faisabilité de déposer du borure de vanadium par cette même technique. Rappelons que celui-ci est utilisé comme agent de cicatrisation dans le composite à matrice vitreuse.

VI.1. INFLUENCE DE L'ÉNERGIE DU LASER

Les premiers dépôts de borure de vanadium ont été réalisés dans les mêmes conditions de fréquence et d'énergie laser que les matrices vitreuses ($f = 5 \text{ Hz}$; $E = 225 \text{ mJ}$). L'épaisseur mesurée pour un dépôt élaboré à 20.000 coups est d'environ 20 nm. Celle-ci est bien inférieure à l'épaisseur obtenue dans le cas d'un dépôt de verre (200 à 300 nm dans ces conditions). Cette différence s'explique par la nature des matériaux qui présentent des propriétés optiques et thermiques très différentes [She-04]. Lors de l'interaction du laser avec la matière, l'énergie électromagnétique est convertie en excitations électroniques sous la forme de plasmons et d'électrons libres. L'énergie des électrons excités est ensuite transférée au sein du matériau par diffusion thermique. Les métaux et composés intermétalliques possèdent généralement un coefficient de diffusion thermique près de dix fois supérieur à celui d'un matériau oxyde [Doe-04]. De ce fait, une grande partie de l'énergie du laser est perdue par diffusion au sein du matériau. De plus, la densité de puissance laser reçue décroît avec le coefficient de réflexion du matériau [Ric-91]. Une énergie seuil (seuil d'ablation) doit nécessairement être dépassée pour permettre l'évaporation de la matière et créer le plasma [Koo-03], ce qui rend le dépôt de métaux difficile aux basses énergies et basses fluences.

Dans le cas de VB, la plume d'ablation n'a réellement été observée qu'aux énergies laser supérieures à 225mJ (Figure VI-17).

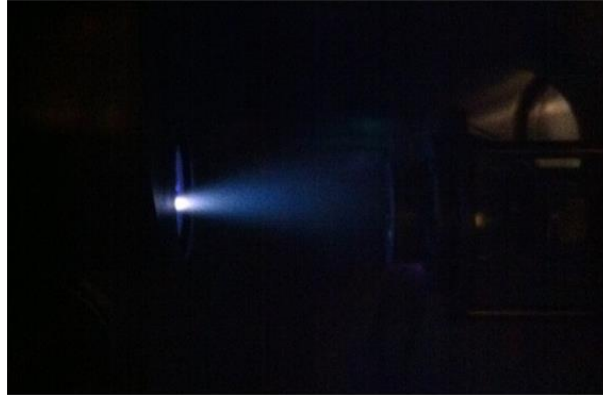


Figure VI-17 : Plume d'ablation issue de l'interaction du laser avec la matrice de VB, obtenue pour $E > 225$ mJ

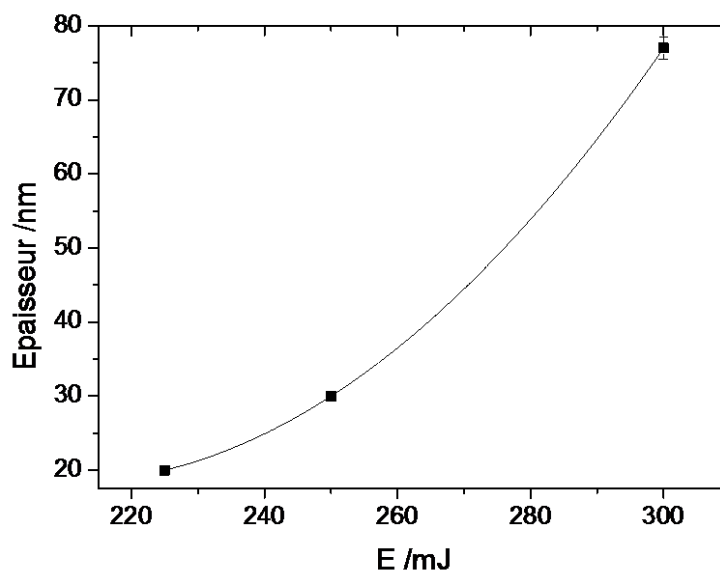


Figure VI-18 : Variation de l'épaisseur du dépôt en fonction de l'énergie du laser

La figure VI-18 présente l'évolution de l'épaisseur des échantillons déposés en fonction de l'énergie du laser. Les paramètres expérimentaux sont reportés dans le tableau VI-5.

Tableau VI-5 : Paramètres de dépôt des films de VB

F /Hz	N	T /°C	P _{O₂} /mbar	d /cm	E /mJ
5	20 000	25	1.10 ⁻⁵	3,5	225-250-300

L'allure exponentielle de la courbe illustre clairement le phénomène de seuil d'ablation. L'épaisseur maximale de VB déposée est de l'ordre de 75 nm à 20.000 coups, dans les conditions limites d'utilisation du laser. La différence observée par rapport aux dépôts de verre, montre bien l'influence de ce paramètre sur la capacité d'ablation des matériaux.

VI.2. PROFIL ÉLÉMENTAIRE PAR TOF-SIMS

La présence du vanadium et du bore dans le dépôt a été étudiée par ToF-SIMS (cf. chapitre II, paragraphe III.3.2.2.).

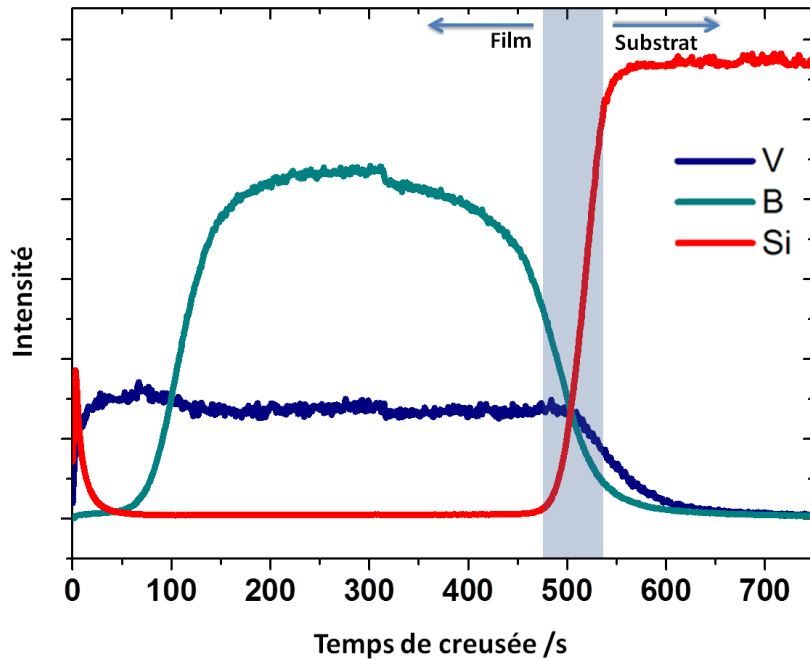


Figure VI-19 : Profil élémentaire SIMS en profondeur du dépôt de VB sur substrat Si(100), en fonction du temps de creusée

La figure VI-19 montre les résultats de profil élémentaire correspondant au film déposé à $N=20.000$ coups, $D = 3,5$ cm et $E = 300$ mJ. Nous pouvons remarquer dans un premier temps que les deux éléments sont bien redéposés puisque leur ionisation a été détectée. La courbe d'intensité relative au vanadium montre une allure régulière sur toute la profondeur de la couche (entre 0 et 475s). Dans le cas du B, celui-ci n'est détecté qu'à partir de 60s de creusée, ce qui indique qu'il n'est pas présent en surface du dépôt. Ces résultats ont été confirmés par XPS. Cet élément peut s'être évaporé en surface, sous l'effet du vide ($P(O_2) = 10^{-5}$ mbar) pendant le dépôt. Le profil en cloche de la courbe indique également que la répartition de cet élément n'est pas totalement homogène sur l'ensemble du dépôt.

La figure VI-20 représente également un profil élémentaire du dépôt après recuit 30 minutes à 500°C sous azote. Il est à noter également que le bore est dans ce cas détecté dès les premières secondes de creusée ce qui indique que celui-ci a migré dans la couche sous l'effet du recuit. Nous pouvons voir également que l'allure générale des profils respectifs de V et B apparaît plus régulière et linéaire qu'avant recuit (Figure VI-20). Ceci témoigne d'une meilleure répartition des éléments au sein de la couche. Les représentations 3D correspondent aux cartographies de répartition élémentaires de

chacun des éléments. Il apparaît effectivement que le bore est réparti de façon régulière dans l'échantillon.

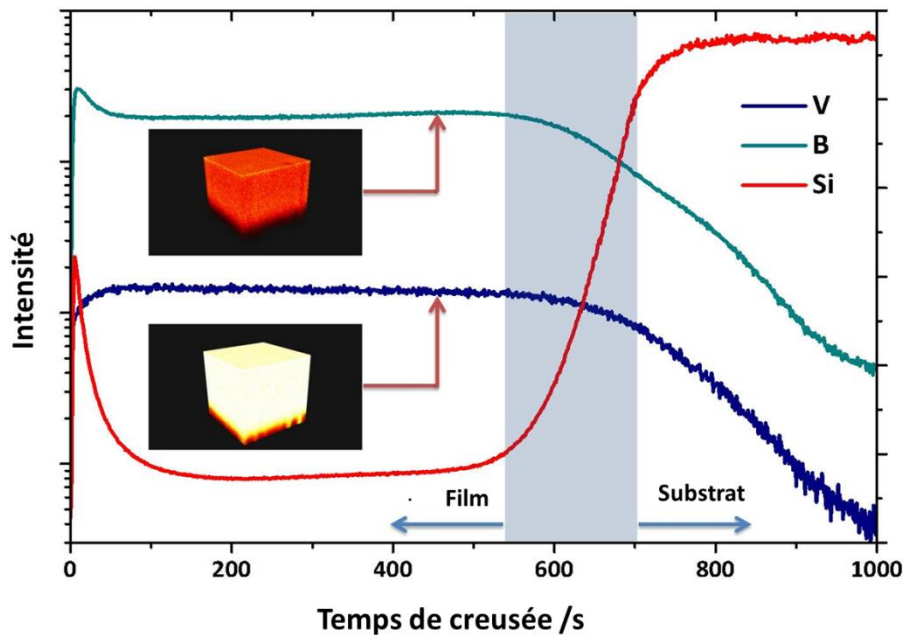


Figure VI-20 : Profil élémentaire de profondeur d'un dépôt de VB sur substrat Si(100), en fonction du temps de creusée et cartographies élémentaires 3D de la zone d'analyse

Si l'on compare les temps de creusée relatifs aux échantillons avant et après recuit, nous voyons que le temps d'érosion t_e de la couche après recuit est supérieur à celui du même échantillon avant recuit (t_e (recuit) = 530s / t_e (non recuit) = 475s), ce qui indique une densification de la couche dû au traitement thermique appliqué.

VII. RÉALISATION DE REVÊTEMENTS AUTO-CICATRISANTS

Dans le but d'obtenir des revêtements auto-cicatrisants, nous avons élaboré des dépôts multicouches de verre et borure de vanadium. Le dispositif d'ablation utilisé est muni d'un porte-cible à quatre positions, ce qui a permis le dépôt alterné de verre et de VB de façon quasi continu. Deux types de revêtements ont été envisagés (Figure VI-21). Le premier est un empilement de trois couches épaisses de type verre/VB/verre. Le second a été élaboré en alternant des couches plus fines, (de l'ordre de 30 nm pour le verre et 2 nm pour le VB). Le motif verre/VB est répété 5 fois. La couche supérieure de verre est plus importante (de l'ordre de 60 nm) pour assurer la protection de la première couche de VB.

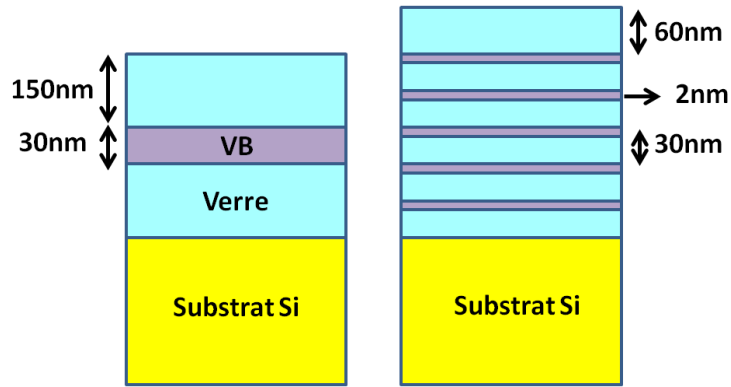


Figure VI-21 : Représentation schématique des deux types de revêtements multicouches élaborés

Le tableau VI-6 présente les paramètres de dépôt pour chacune des couches.

Tableau VI-6 : Paramètres de dépôt pour la réalisation d'un revêtement multicouche auto-cicatrisant

	f /Hz	N	T /°C	P _{O₂} /mbar	d /cm	E /mJ
Dépôt 1						
Vsh1	5	20 000	25	1.10 ⁻⁵	5,5	225
VB					3,5	
Dépôt 2						
Vsh1 couches internes	5	2000	25	1.10 ⁻⁵	5,5	225
VB		2000			3,5	250
Vsh1 couche supérieure		4000			5,5	225

La capacité de cicatrisation de composites massifs Vsh1-VB a été démontrée dans le chapitre IV. Toutefois, l'élaboration de composite en couches minces implique de reconsidérer le système à l'échelle nanométrique.

La procédure générale envisagée pour la caractérisation de la capacité de cicatrisation de ce nouveau composite est la même que précédemment, par suivi de l'écoulement des fluides dans la fissure par microscopie électronique à balayage en mode environnemental à haute température (cf. chapitre II paragraphe II.4).

Afin de générer des fissures à l'échelle nanométrique, nous avons eu recours à une méthode de nanoindentation instrumentée. La profondeur de l'indentation a été fixée à 500nm. L'échantillon a préalablement été métallisé à l'or puis la surface a été quadrillée par lithographie électronique pour permettre le repérage des indentations. La figure VI-22 montre le quadrillage ainsi obtenu en doré. Un second quadrillage est visible en 2nd plan sur la figure correspondant à un premier marquage de lithographie qui a été effacé. Les indentations ont été réalisées dans les cercles dorés.

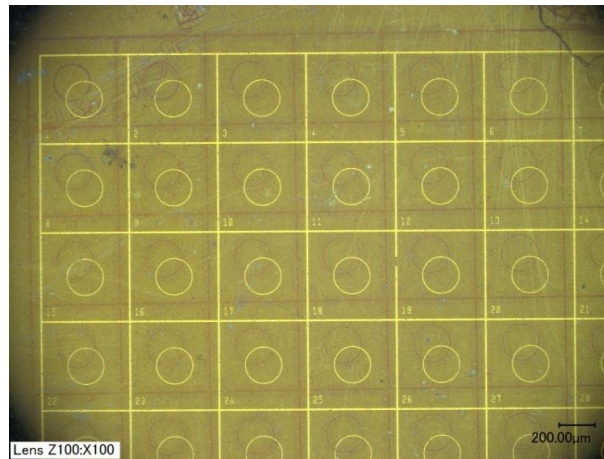


Figure VI-22 : Micrographie optique du quadrillage de lithographie la surface du dépôt tricouche destiné au repérage des nanoindentations

Les résultats de cette étude sont en cours d'acquisition et ne seront donc pas présentés ici. Toutefois, plusieurs interrogations peuvent être soulevées :

- Compte-tenu de la rugosité de la couche de verre, sera-t-il possible d'observer les fissures ?
- La couche de VB étant en profondeur dans le composite, la cicatrisation en surface pourra-t-elle être observée par cette méthode ?
- Si elle ne l'est pas, est-ce que la cicatrisation n'est pas obtenue ou est-ce dû à une quantité insuffisante de matière qui limite l'observation du procédé en surface ?
- Quelle quantité de matière serait suffisante pour obtenir une cicatrisation efficace ?

La technique de dépôt par ablation laser pulsé a montré des résultats prometteurs quant à la possibilité de réaliser des dépôts en couches minces de verre et de borure de vanadium. De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour améliorer la qualité des couches obtenues :

- L'énergie du laser doit être adapté à la nature du matériau pour obtenir un taux de déposition convenable ;
- La distance cible-substrat conditionne la morphologie de la couche. Plus le substrat est placé proche de la cible, plus la croissance du film est importante mais relativement grossière. L'éloignement de la cible permet l'obtention de dépôts plus propres mais au détriment de l'épaisseur ;
- Le nombre d'impulsions permet d'augmenter l'épaisseur du dépôt ;
- L'augmentation de la pression d'oxygène dans l'enceinte d'ablation accroît le phénomène de gouttes de surface et favorise la polymérisation du réseau dans le dépôt.

Les dépôts de verre Vsh1 réalisés à $D = 5,5$ cm, $E = 225$ mJ, $N = 20.000$ et $P(O_2) = 10^{-5}$ mbar, ont montré une très bonne conservation de la stœchiométrie de la cible ainsi qu'une bonne homogénéité de la couche. Un recuit de l'échantillon permet également de retrouver le réseau vitreux de la cible.

Le dépôt de borure de vanadium nécessite des énergies de laser importantes. Dans les conditions employées ici, l'analyse des couches obtenues a montré que le bore ne se dépose pas de façon homogène dans toute l'épaisseur du film. Néanmoins, par recuit, celui-ci semble migrer dans l'ensemble de la couche, donnant un profil de répartition plus homogène.

Une bonne adhérence des dépôts de verre sur un substrat de silicium a été obtenue après recuit.

RÉFÉRENCES

- [Ale-01]** D'Alessio L., Ferro D., Marotta V., Santagata A., Teghil R., Zaccagnino M., *Applied Surface Science*, 183 (2001) 10-17
- [Ale-07]** McAlevy D.D., Haglund R.F., "Resonant Infrared Pulsed Laser Ablation and Deposition of Thin Polymer Films", dans *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*, Ed: R. Eason, John Wiley & Sons (2007) 33-61
- [Ale-99]** D'Alessio L., Teghil R., Zaccagnino M., Zaccardo I., Ferro D., Marotta V., *Applied Surface Science*, 138-139 (1999) 527-532
- [Bao-05]** Bao Q., Chen C., Wang D., Ji Q., Lei T., *Applied Surface Science*, 252 (2005) 1538-1544
- [Bay-13]** Bayart A., Saitzek S., Chambrier M.H., Shao Z., Ferri A., Huvé M., Pouhet R., Tebano A., Roussel P., Desfeux R., *CrystEngComm*, 15 (2013) 4341-4350
- [Ber-09]** Berbecaru C., Alexandru H.V., Ianculescu A., Popescu A., Socol G., Sima F., Mihailescu I., *Applied Surface Science*, 255 (2009) 5476-5479
- [Chm-04]** Chmielowska M., Kopia A., Leroux C., Saitzek S., Kusinski J., Gavarri J.R., dans *Functional Nanomaterials for Optoelectronics and other Applications*, Ed: W. Lojkowski & J. R. Blizzard, Trans. Tech. Publications Ltd., Zurich-Uetikon (2004) 99-100, 235-238
- [Coi-11]** Coillot D., Méar F.O., Podor R., Montagne L., *Advanced Engineering Materials*, 13 (2011) 426-435
- [Cot-94]** Cotell C.M., In: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Eds Chrisey D.B., Hubler G.K., Wiley, Chichester (1994), p. 549
- [Cra-93]** Craciun V., Cracium D., Boyd I.W., *Materials Science and Engineering B*, 18 (1993) 178
- [Doe-04]** Doeswijk L.M., Rijnders G., Blank D.H.A., *Applied Physics*, 78 (2004) 263-268
- [Fäh-96]** Fähler S., Krebs H.U., *Applied Surface Science*, 96-98 (1996) 61-65
- [Fri-93]** Fried D., Kushita T., Reck G.P., Rothe E.W., *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 7810-7818
- [Gou-94]** Goujard S.L., Vandenbulcke, *Ceramic Transactions*, 46 (1994) 925-935
- [Gyo-07]** E. Gyorgy E., Grigorescu S., Socol G., Mihailescu I.N., Janackovic D., Dindune A., Kanepe Z., Palcevskis E., Zdrentu E.L., Petrescu S.M., *Applied Surface Science*, 253 (2007) 7981-7986
- [Han-88]** S. G. Hansen S.G., T. E. Robitaille T.E., *Applied Physics Letters*, 52 (1988) 81-83
- [Koo-04]** Kools J.C.S., Pulsed laser deposition of metals, dans *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Ed. D.B. Chrisey & G.K. Hubler, Wiley-Vch, New-York (2003) p. 455
- [Lee-01]** Lee K.N., Fox D.S., Robinson R.C., Bansal N.P., *High Temperature Ceramic Matrix Composites* (2001) 224-229

- [Lis-04]** Liste S., Serra J., Gonzalez P., Borrajo J.P., Chiussi S., Leon B., Pérez-Amor M., *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 224-228
- [Lun-95]** Lunney J.G., *Applied Surface Science*, 86 (1995) 79-85
- [Mit]** http://www.miti.fr/040_entreprise_accompagnee/fiche.php?id_produit=38&id_niveau=1
- [Mor-95]** Morimoto A., Shimizu T. *Handbook of Thin Film Process Technology*, Eds Glocker D.A., Shah S.I. (1995)
- [Nas-04]** Naslain R., *Composites Science and Technology*, 64 (2004) 155-170
- [Nor-90]** Norton M.G., Carter C.B., *Physica C: Superconductivity*, 172 (1990) 47-56
- [Pat-07]** Patel N., Guella G., Kale A., Miotello A., Patton B., Zanchetta C., Mirengi L., Rotolo P., *Applied Catalysis A: General* 323 (2007) 18-24
- [Ric-91]** Rice R.J., McCreery R.L., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 310 (1991) 127-138
- [Sal-94]** Salek H.F., Morrow T., Graham W.G., Walmsey, *Journal of Applied Physics*, 75 (1994) 1138-1144
- [She-04]** Shen J., Zheng Gai, Kirschner J., *Surface Science Reports*, 52 (2004) 163-218
- [Smi-65]** Smith H.M., Turner A.F., *Applied Optics*, 4 (1965) 147-148
- [Taw-09]** Tawarayama H., Kawazoe H., Hosono H., *Solid State Ionics*, 180 (2009) 556-559
- [Ull-01]** Ullmann T.M., Schmücker, Hald H., Henne R., Schneider H., *High Temperature Ceramic Matrix Composites* (2001) 230-235
- [Ver-12]** Shweta Verma S., Tirumala Rao B., Rai S., Ganesan V., Kukreja L.M, *Applied Surface Science*, 258, 11 (2012) 4898-4905
- [Wan-13]** Wang D.G., Chen C.Z., Ma Q.S., Jin Q.P., Li H.C., *Applied Surface Science*, 270 (2013) 667-674
- [You-93]** Youden K.E., Grevatt T., Eason R.W., Rutt H.N., Deol R.S., Wylangowski G., *Applied Physics Letters*, 63 (1993) 1601-1603
- [Zha-08]** Zhao Y., Song M., Chen C., Liu J., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 4000-4004
- [Zha-11]** Zhao Z., Jose G., Steenson P., Bamiedakis N., Penty R.V., White I.H., Jha A.J., *Journal of Physics: D, Applied Physics*, 44 (2011) 095501-7

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les objectifs de notre travail de thèse étaient : (i) améliorer la compréhension des mécanismes de cicatrisation autonome de matériaux vitreux ; (ii) transposer les connaissances à des applications haute température (1000-1200°C); (iii) étudier la faisabilité d'élaborer des revêtements minces auto-cicatrisants.

Notre étude s'est déclinée comme suit :

1. Étude du procédé de cicatrisation dans la gamme 500-800°C

La capacité de cicatrisation a été étudiée sous l'influence de différents paramètres. Les particules intermétalliques, *e.g.* VB, VB₂, V, B, utilisées sont génératrices des oxydes V₂O₅ et/ou B₂O₃. L'augmentation de la température, de la pression partielle d'oxygène, du taux d'incorporation de particules et/ou de la granulométrie contribue à accélérer la cinétique de cicatrisation. La réactivité des oxydes générés par les particules avec la matrice est apparue comme déterminante et conditionne la capacité et la vitesse de cicatrisation des fissures. Les observations *in situ* par microscopie environnementale ont permis de conclure que :

- V₂O₅, oxyde très fluide à 800°C, s'insère rapidement en fond de fissure, mais forme des vanadates avec les cations des modificateurs de réseau de la matrice vitreuse, ce qui a pour effet de ralentir le comblement des fissures ;
- B₂O₃, de viscosité supérieure à V₂O₅, s'insère progressivement dans le réseau vitreux pour former des borosilicates ;
- la présence simultanée des deux oxydes, générés par VB ou VB₂, retarde leur réactivité avec la matrice ; la viscosité des oxydes est donc un facteur dominant la vitesse de cicatrisation.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La compréhension 3D des mécanismes de cicatrisation des fissures a été étudiée sur un composite Vsh1-20%B traité à 750°C en fonction du temps d'oxydation par microtomographie couplée à la fluorescence et microdiffraction X, sur la ligne ID 22 de l'ESRF. Cette technique a permis de mettre en relief les fissures et particules au sein de la matrice vitreuse. Il a été montré que, dans le cas de la présente composition, l'oxydation du bore (en B_2O_3), en profondeur du composite, agissait comme une barrière de diffusion de O_2 limitant ainsi le chemin d'accès à la cicatrisation de la fissure.

Des essais de cicatrisation en conditions réelles ont été réalisés au CEA Grenoble sur un composite Vsh1-15VB utilisé comme joint de scellement de pile à combustible de technologie SOFC (850°C). Les résultats ont permis de montrer que, après fissures dues aux cycles thermiques, le joint retrouvait ses propriétés d'étanchéité initiales par le biais du processus de cicatrisation autonome. Ces tests prometteurs montrent l'intérêt du procédé et son efficacité.

2. Étude du procédé de cicatrisation dans la gamme 1000-1200°C

Le transfert du procédé d'auto-cicatrisation dans la gamme 500-800°C a été réalisé dans une seconde partie vers de plus hautes températures : 1000-1200°C. Le changement de gamme de température a nécessité de reconsidérer le système d'étude, en particulier la composition de la matrice vitreuse et la nature des particules intermétalliques (SiB_4 , AlB_2).

Les résultats obtenus montrent que :

- Les particules de SiB_4 conduisent à la formation rapide d'une phase $SiO_2-B_2O_3$, limitant ainsi la volatilisation de B_2O_3 , qui s'écoule dans les fissures ;
- L'oxydation des particules d' AlB_2 permet la cicatrisation complète des fissures ;
- Le mélange AlB_2-SiB_4 conduit à la formation d'une phase Al-B-Si-O dont le comportement est fortement dépendant des conditions de cicatrisation ($P(O_2)$).

3. Élaboration de matériaux composites pour revêtements en films minces

L'étude de faisabilité de dépôt de composites vitreux en couches (ultra)minces par ablation laser a constitué une phase innovante de cette étude. En effet, peu de travaux relatent le dépôt de verre d'oxydes par la technique d'ablation PLD. La possibilité d'élaborer des matériaux composites par superposition de couches verre/particules intermétalliques par cette technique constitue deux avancées technologiques :

- le dépôt stœchiométrique de matrice vitreuse de composition complexe par PLD ;
- le dépôt de particules intermétalliques par cette même méthode.

Lors de cette étude, il a été montré que la qualité des couches (verres et/ou particules actives) est influencée par les paramètres de dépôt :

- en fonction du matériau déposé, la couche obtenue est relativement dense et constituée d'agrégats interpénétrés ;
- la technique permet globalement un bon transfert stœchiométrique de chaque élément de la cible. Un léger défaut de bore a toutefois été observé ; les couches restent néanmoins très homogènes en composition ;
- les dépôts de verre présentent une structure amorphe proche de celle de la cible ;
- des analyses acoustiques montrent que le recuit conduit à une meilleure adhésion du film de verre sur le substrat.

PERSPECTIVES ET ORIENTATIONS FUTURES

Après avoir étudié les mécanismes de cicatritions pour des applications 500-800°C, les résultats obtenus ont conduit à envisager la transposition du procédé vers de plus hautes températures 1000-1200°C. Une étude innovante de faisabilité, pour des applications de revêtements auto-cicatrisants, a pu être abordée dans ce travail de thèse et nécessite de plus amples considérations d'optimisation :

- les paramètres de dépôt sont à améliorer afin d'obtenir des couches plus denses et de faible rugosité ;
- la synthèse d'un revêtement multicouche nécessite de caractériser les interfaces verre / particules intermétalliques pour assurer la cohésion de l'empilement ;
- la capacité de cicatrison, de ces composites multicouches, reste à évaluer ;
- en fonction de l'application visée, il sera possible et intéressant de faire évoluer la composition du revêtement multicouche pour en moduler les propriétés, par exemple le coefficient de dilatation.