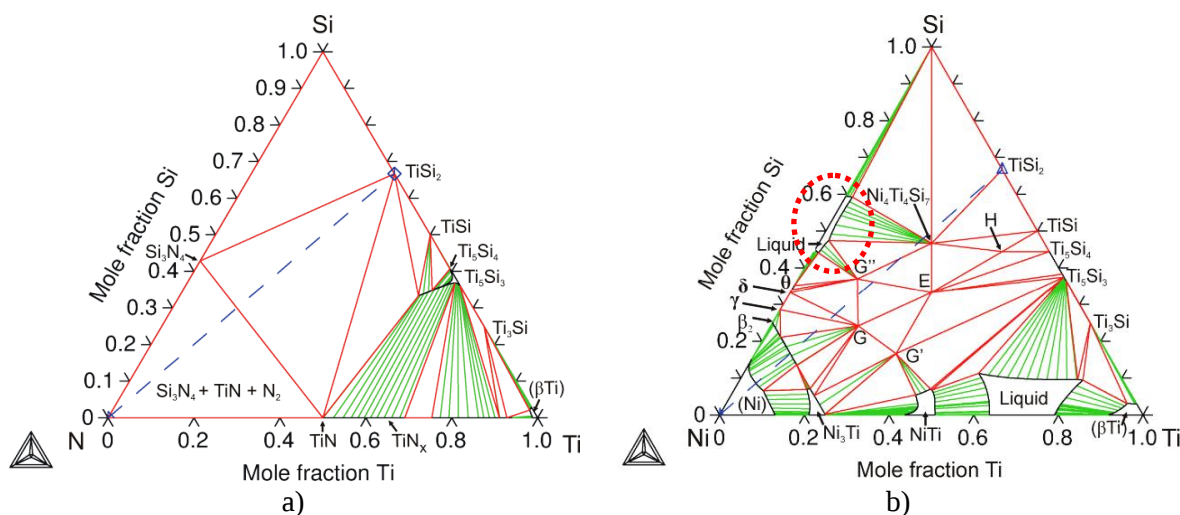


Effet d'un additif métallique sur la nitruration de TiSi_2 pulvérulentJérôme ROGER¹, Laurence MAILLE¹, Laurine NOUVIAN¹¹ Université de Bordeaux, CNRS, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, UMR 5801, 33600 Pessac, France**Résumé :**

Le procédé proposé par Peter Greil [1] consistant à combiner la pyrolyse d'une résine précéramique et l'expansion volumique induit lors de la réaction d'une charge pulvérulente avec un gaz est une voie pouvant générer la matrice céramique d'un composite fibreux. Ainsi, l'expansion volumique attendue de l'ordre de 60% générée lors de la nitruration d'une poudre de TiSi_2 en TiN et Si_3N_4 par réaction avec le diazote est une solution particulièrement intéressante (Fig. 1a) [2]. Cependant, il s'est avéré que la formation du Si_3N_4 est lente même à 1100°C , limite de stabilité des fibres de la préforme [3]. C'est pourquoi, l'amélioration de la nitruration d'une poudre TiSi_2 par addition de nickel a été examinée. La démarche consiste ici à améliorer la diffusion chimique et la conversion en nitrures par la formation d'une phase liquide, mise en évidence sur la Figure 2b, initiée par la présence de l'additif métallique. Les proportions de métal testées ont été comprises entre 2,5 et 25%mol., la balance étant TiSi_2 . Les traitements thermiques isothermes ont été effectués à 1100°C jusqu'à 40 heures sous flux d'azote à pression atmosphérique. Une amélioration de la conversion est effectivement obtenue pour des compositions contenant 10.0; 12.5 et 15.0%mol. de nickel avec formation de Si_3N_4 (66%vol.), TiN (26%vol.) et $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ (8%vol.) [4]. Les analyses thermogravimétriques de ces trois compositions ont montré l'existence de trois étapes successives pendant la conversion [5] : pendant la première étape, les grains de TiSi_2 et de nickel réagissent pour former le composé de $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ avec une prise en masse très faible correspondant un processus contrôlé par la nucléation et la croissance des nitrures. Pendant la deuxième étape, la cinétique du processus de nucléation et la croissance des nitrures est fortement accrue par la présence de la phase liquide. Un ralentissement des cinétiques est mesuré pendant la troisième étape en raison d'une limitation de la conversion par diffusion de l'azote à travers la couche de nitrures formée.

Figure 1: Diagrammes de phases calculés à 1100°C : a) N-Ti-Si [2] et b) Ni-Ti-Si [4].

- [1] P. Greil, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995) 835
- [2] S. Sambasivan, W.T. Petuskey, J. Mater. Res. 9 (1994) 2362
- [3] J. Roger, L. Maillé, M.A. Dourges, J. Solid St. Chem., 212 (2014) 134
- [4] T. Tokunaga, K. Hashima, H. Ohtani, M. Hasebe, Mater. Trans. 45 (2004) 1507
- [5] J. Roger, L. Nouvian, Y. Le Petitcorps, L. Maillé, J. Alloys Compds., 724 (2017) 249