



HAL
open science

Amélioration de la résistance à la corrosion à haute température de composites à matrice céramique élaborés par voie gazeuse

Karine Grente

► **To cite this version:**

Karine Grente. Amélioration de la résistance à la corrosion à haute température de composites à matrice céramique élaborés par voie gazeuse. Physique [physics]. Université Bordeaux 1, 2004. Français. NNT: . tel-03613007

HAL Id: tel-03613007

<https://hal.science/tel-03613007v1>

Submitted on 18 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2784

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Karine GRENTE**
Ingénieur ENSCI

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSÉE

**Amélioration de la résistance à la corrosion à haute température de composites
à matrice céramique élaborés par voie gazeuse**

Soutenue le 15 janvier 2004

Après avis de :

MM. F. TEYSSANDIER
L. VANDENBULCKE

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. G. DEMAZEAU
A. GUETTE
F. TEYSSANDIER
L. VANDENBULCKE
F. LANGLAIS
F. REBILLAT
R. NASLAIN
S. BERTRAND

**Président
Rapporteur
Examineurs**

Invités

Merci...

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Composites Thermostructuraux de l'Université de Bordeaux. Je remercie Monsieur Roger NASLAIN pour m'avoir accueillie et avoir participé à la soutenance de ma thèse.

Messieurs Francis TEYSSANDIER, Directeur de Recherche au CNRS (Institut de Science et de Génie des Matériaux et Procédés, Perpignan) et Lionel VANDENBULCKE, Directeur de Recherche au CNRS (Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, Orléans) m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Je les remercie pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture de mon mémoire ainsi que pour la pertinence de leur analyse.

Je tiens à remercier Monsieur Gérard DEMAZEAU, Professeur à l'Université de Bordeaux, d'avoir accepté de présider le jury d'examen. Je tiens également à remercier Monsieur Alain GUETTE, Professeur à l'Université de Bordeaux, d'avoir pris part au jury de thèse.

Monsieur Francis LANGLAIS, Chargé de Recherche au CNRS, a dirigé cette étude. Je tiens à le remercier d'avoir su se montrer si disponible et de m'avoir guidé avec des conseils avisés tout au long de mon parcours. Pour ses qualités humaines et le plaisir que j'ai eu à travailler sous sa direction, je lui suis très reconnaissante.

Monsieur Francis REBILLAT, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux, a également participé à l'encadrement de cette thèse. Je tiens à le remercier pour l'aide et les conseils formulés lors de nos discussions ainsi que pour m'avoir fait découvrir le plaisir de l'enseignement.

Ma reconnaissance va également à Snecma Propulsion Solide et plus particulièrement à Monsieur Sébastien BERTRAND pour le soin qu'il a porté au suivi de mon travail ainsi que pour son enthousiasme, ses conseils judicieux et son soutien dans les moments difficiles.

Je remercie également Georges CHOLLON pour les travaux de microspectroscopie Raman ainsi que Xavier BOURRAT et Muriel ALRIVIE pour les travaux de microscopie électronique à transmission.

Parmi les personnes qui ont croisé ma route lors de collaborations extérieures au LCTS, je tiens à remercier Caroline LOUCHET de Snecma Propulsion Solide, Michel LAHAYE et Christine LABRUGERE du CECAMA, Claire MICHELET du CENBG et Claude BERNARD du LTPCM.

Une dédicace spéciale pour les doctorants, membres du laboratoire et stagiaires : Olivia, Sophie, Jeff, Fred, Xav, Gaëlle, Georges, Jean-Marc, Stéphane, Vincent, Julien, Sonia, Soizick... avec lesquels j'ai énormément apprécié de travailler et de ne pas travailler ! Merci pour les fous rires partagés, les discussions qui s'éternisent agréablement, les visites arrosées des châteaux, les p'tits restos bordelais, les excursions estivales et hivernales dans les Pyrénées et tant d'autres moments... Sans oublier les départs express du vendredi vers la gare !!

Mes pensées vont également à ma mère et mon père qui m'ont soutenue pendant toutes ces années et sans qui je n'aurais pas pu aller au bout de mes projets.

Cette thèse t'est dédiée, à toi, Emmanuel, qui a toujours été à mes côtés pour me soutenir, m'encourager.

CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique

1	GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX COMPOSITES	6
1.1	Définition	6
1.2	Comportement mécanique	6
1.3	Les différents types de matériaux composites	9
	<i>1.3.1 Composites à matrice organique</i>	<i>10</i>
	<i>1.3.2 Composites à matrice métallique</i>	<i>10</i>
	<i>1.3.3 Composites à matrice céramique</i>	<i>11</i>
1.4	Quelques modes de fabrication des CMC renforcés par fibres longues	13
2	LE DÉPÔT ET L'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD/CVI)	14
2.1	Les différentes techniques de CVD/CVI	14
2.2	Les mécanismes mis en jeu lors d'un dépôt CVD/CVI	15
2.3	Les deux types de réacteur	17
3	LES PROTECTIONS ANTIOXYDATION ET ANTICORROSION DES CMCS	18
3.1	Protection externe	18
3.2	Protection par des inhibiteurs d'oxydation	21
3.3	Protection interne	22
4	LES COMPOSITES À MATRICE AUTO-CICATRISANTE (CMAC)	22
4.1	Historique des CMAC	22
	<i>4.1.1 Origine de la matrice auto-cicatrisante</i>	<i>22</i>
	<i>4.1.2 Introduction de bore au sein de la matrice</i>	<i>23</i>
4.2	Description des composites étudiés : SiC/C/SiC-B ₄ C-SiBC	25
	<i>4.2.1 Les fibres</i>	<i>25</i>
	<i>4.2.2 L'interphase</i>	<i>29</i>
	<i>4.2.3 La matrice</i>	<i>31</i>
5	LA CICATRISATION SOUS ATMOSPHÈRE OXYDANTE/CORROSIVE A HAUTE TEMPÉRATURE	33
5.1	Description et propriétés sous atmosphère oxydante de la phase oxyde de bore	33
5.2	Comportement de la phase oxyde de bore sous atmosphère corrosive	35
6	PLAN DE L'ÉTUDE	38

CHAPITRE 2 : Etude de la stabilisation de l'oxyde de bore en milieu oxydant humide

1	CHOIX DE L'ELEMENT X STABILISANT L'OXYDE DE BORE	54
1.1	Changement de coordination du bore (mécanisme 1)	54
1.2	Formation d'un composé défini (mécanisme 2)	55
1.3	Autres critères de choix de l'élément X	56
	1.3.1 Capacité d'oxydation de la nouvelle couche	56
	1.3.2 Fluidité de la phase cicatrisante	56
	1.3.3 Dépôt par CVD/CVI de la couche non oxyde contenant l'élément X	57
1.4	Etude bibliographique pour le choix de l'élément X	57
1.5	Choix de l'élément aluminium : X = Al	63
	1.5.1 Formation des composés définis $Al_4B_2O_9$ et $Al_{18}B_4O_{33}$	63
	1.5.2 Introduction de silice (SiO_2) dans le système $B_2O_3-Al_2O_3$	65
	1.5.3 Bibliographie sur des matériaux contenant les éléments aluminium et bore	65
	1.5.4 Bilan sur le choix de l'élément aluminium	67
2	SYNTHESE ET COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE SOUS ATMOSPHERE HUMIDE DES BORATES D'ALUMINIUM	68
2.1	Préparation des vitrocéramiques	68
2.2	Techniques de caractérisation	70
	2.2.1 Diffraction des rayons X	70
	2.2.2 Microscopie électronique à balayage	70
	2.2.3 Analyses par spectrométries Raman et infra-rouge	71
2.3	Caractérisation des vitrocéramiques synthétisées	71
	2.3.1 Système $B_2O_3-Al_2O_3$	71
	2.3.2 Système $B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$	74
2.4	Tests sous atmosphère corrosive à haute température (900°C et 1200°C)	77
	2.4.1 Méthode expérimentale	77
	2.4.2 Tests de corrosion à 900°C	77
	2.4.3 Test de corrosion à 1200°C	79
	2.4.4 Conclusion	83
3	COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE SOUS ATMOSPHERE HUMIDE DE MELANGES NON-OXYDE DANS LE SYSTEME B-Al(-Si)(-C)(-N)	84
3.1	Techniques de caractérisation	84
3.2	Données bibliographiques sur la résistance à l'oxydation des constituants	84
3.3	Test sous atmosphère oxydante sèche	85
	3.3.1 Test à 900°C	85
	3.3.2 Test à 750°C	86
3.4	Test sous atmosphère oxydante humide	88
	3.4.1 Test de corrosion à 900°C	88
	3.4.2 Test de corrosion à 1200°C	89
3.5	Conclusion	91

CHAPITRE 3 : Etude thermodynamique de dépôt de matériaux contenant l'élément aluminium

1	PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE THERMODYNAMIQUE	101
1.1	Choix des précurseurs gazeux	101
1.2	Procédure de calcul	102
2	SYSTÈME $AlCl_3$-BCl_3(-H_2) : DÉPÔT DE AlB_{12}, CO-DÉPÔT AlB_{12}/B	103
2.1	Diagramme de dépôt à P=10 kPa	103
2.2	Rendement en phases solides	103
2.2.1	<i>Influence de l'hydrogène (H_2)</i>	105
2.2.2	<i>Influence de la température et de la pression</i>	105
2.2.3	<i>Influence du rapport $AlCl_3/BCl_3$</i>	108
2.3	Discussion/conclusion	108
3	SYSTÈME $AlCl_3$-BCl_3-NH_3(-H_2) : CO-DÉPÔTS AlN/BN, AlB_{12}/BN	110
3.1	Evolution des diagrammes ternaires de dépôt	110
3.1.1	<i>Influence de l'ajout d'hydrogène (H_2)</i>	112
3.1.2	<i>Influence de la température</i>	112
3.1.3	<i>Influence de la pression</i>	115
3.1.4	<i>Conclusion</i>	120
3.2	Rendement en phases solides et composition des co-dépôts	120
3.2.1	<i>Co-dépôt AlN/BN</i>	120
3.2.2	<i>Co-dépôt AlB_{12}/BN</i>	131
4	CONCLUSION	134

CHAPITRE 4 : Elaboration CVD/CVI

1	INSTALLATION DE CVD/CVI	139
1.1	Réacteur	139
1.2	Obtention du trichlorure d'aluminium (AlCl ₃) gazeux	141
1.2.1	<i>Choix de la méthode</i>	141
1.2.2	<i>Chloruration de l'aluminium</i>	142
1.2.3	<i>Contrôle de la chloruration</i>	143
1.3	Echantillons et configuration dans le réacteur	145
1.3.1	<i>Echantillons</i>	145
1.3.2	<i>Configuration du réacteur et mise en place des échantillons</i>	146
2	CO-DÉPÔT AlN/BN ET DÉPÔT DE AlB₁₂	149
2.1	Bibliographie sur l'élaboration d'un co-dépôt AlN/BN et choix des conditions	149
2.2	Elaboration d'un co-dépôt AlN/BN	150
2.2.1	<i>Résultats expérimentaux</i>	150
2.2.2	<i>Conclusion</i>	156
2.3	Elaboration d'un dépôt de borure d'aluminium (AlB ₁₂)	157
2.4	Conclusion	158
3	ELABORATION DU NITRURE D'ALUMINIUM	160
3.1	Bibliographie sur le nitrure d'aluminium	160
3.1.1	<i>Caractéristiques cristallographiques et physicochimiques</i>	160
3.1.2	<i>Elaboration par dépôt chimique en phase gazeuse (CVD)</i>	162
3.2	Dépôt de nitrure d'aluminium	163
3.2.1	<i>Optimisation de la longueur de dépôt le long de l'échantillon</i>	163
3.2.2	<i>Description de la condition référence</i>	164
3.2.3	<i>Etude paramétrique autour de la condition de référence</i>	169
3.2.4	<i>Conclusion</i>	174
3.3	Infiltration du nitrure d'aluminium	176
3.4	Caractérisations du nitrure d'aluminium choisi pour la CVI	176
3.4.1	<i>Analyses chimiques</i>	176
3.4.2	<i>Microspectroscopie Raman</i>	179
3.4.3	<i>Microscopie électronique à transmission</i>	181
4	ELABORATION DU NITRURE DE BORE (BN) ET DU CARBURE DE SILICIUM (SiC)	185
4.1	Dépôt du nitrure de bore (BN)	185
4.2	Dépôt du carbure de silicium (SiC)	185

CHAPITRE 5 : Comportement sous atmosphère oxydante/corrosive

1	RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'OXYDATION ET LA CORROSION DE AlN, BN ET AlB₁₂	194
1.1	Nitride de bore (BN)	194
1.1.1	<i>Variation de masse sous atmosphère sèche</i>	194
1.1.2	<i>Variation de masse sous atmosphère humide</i>	197
1.2	Nitride d'aluminium (AlN)	197
1.2.1	<i>Variation de masse sous atmosphère sèche</i>	200
1.2.2	<i>Variation de masse sous atmosphère humide</i>	200
1.3	Borure d'aluminium (AlB ₁₂)	202
2	ELABORATION DE MATÉRIAUX SUR SUBSTRATS PLANS ET MINICOMPOSITES	202
2.1	Substrats plans	202
2.2	Minicomposites	203
3	TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	206
3.1	Morphologie et phases cristallines	206
3.2	Spectrométrie d'électrons Auger	206
4	TEST SOUS ATMOSPHÈRE OXYDANTE/CORROSIVE DE DEPOTS SUR SUBSTRAT PLAN	208
4.1	Description de l'ATG	208
4.2	Oxydation et corrosion du dépôt de nitride d'aluminium (AlN)	209
4.2.1	<i>Résultats expérimentaux</i>	209
4.2.2	<i>Conclusion</i>	212
4.3	Oxydation du dépôt de nitride de bore (BN)	214
4.3.1	<i>Résultats expérimentaux</i>	214
4.3.2	<i>Conclusion</i>	215
4.4	Oxydation du bicouche AlN-BN	217
4.4.1	<i>Mécanismes d'oxydation du bicouche AlN-BN à 900°C sous air sec</i>	217
4.4.2	<i>Variation de masse sous atmosphère sèche</i>	218
4.4.3	<i>Résultats expérimentaux</i>	218
4.4.4	<i>Conclusion</i>	220
4.5	Décomposition péritectique de Al ₄ B ₂ O ₉	223
4.5.1	<i>Intérêt</i>	223
4.5.2	<i>Caractérisations</i>	223
4.6	Oxydation du co-dépôt bore-borure d'aluminium (B-AlB ₁₂)	226
4.7	Bilan-discussion	226
5	TEST SOUS ATMOSPHÈRE CORROSIVE DE MINICOMPOSITES	230
5.1	Traction sur minicomposites à température ambiante	230
5.1.1	<i>Description du dispositif</i>	233
5.1.2	<i>Résultats</i>	233
5.1.3	<i>Exploitation des courbes</i>	235
5.2	Test de durée de vie sous atmosphère corrosive à haute température	236
5.2.1	<i>Description du dispositif</i>	236

5.2.2	<i>Résultats</i>	236
5.2.3	<i>Conclusion</i>	242
5.3	Vieillessement sous atmosphère corrosive à haute température après fissuration	243
5.3.1	<i>Démarche expérimentale</i>	243
5.3.2	<i>Résultats des tests de vieillissement</i>	244
5.3.3	<i>Conclusion</i>	245

CONCLUSION GENERALE	252
---------------------	-----

ANNEXES	256
---------	-----

INTRODUCTION GENERALE

Le principe d'un matériau composite est d'associer différents constituants afin d'obtenir des propriétés supérieures à celles des constituants pris séparément [Naslain, 1985]. Les composites à fibres longues de carbone et matrice carbone (notés C/C) ont été initialement développés pour des applications dans le domaine aéronautique et spatial (tuyère de propulseur, bouclier thermiques : corps de rentrée, navette spatiale) [Cavalier] [Awasthi, 1988] puis ils se sont avérés être des matériaux de choix dans les domaines de la friction (frein du Mirage 2000 et des Airbus, frein de Formule 1) et des biomatériaux (prothèse de hanche, ligament de genoux...). Le renfort fibreux a pour rôle de supporter la charge mécanique appliquée au matériau alors que la matrice transmet les efforts aux fibres, donne la forme finale à la pièce et protège le renfort vis à vis du milieu extérieur. Les matériaux C/C combinent les avantages des composites à renfort fibreux, c'est à dire une bonne résistance mécanique et une haute limite élastique, ainsi que les propriétés de réfractarité, de conductivité thermique et de légèreté du carbone graphitique qui présente également un faible coefficient de dilatation. Sous atmosphère neutre ou réductrice, ces composites conservent de bonnes caractéristiques jusqu'à 3000°C [Savage, 1992].

Cependant une sensibilité à l'oxydation dès 400°C [Sheehan, 1987] [Marsh, 1989] [Filipuzzi, 1991] empêche leur utilisation pour une longue durée à haute température sous atmosphère oxydante. Pour de telles conditions, de nombreuses études ont été menées afin de remplacer tout ou une partie du carbone par une céramique de type carbure (SiC [Christin, 1979], B₄C [Hannache, 1985], TiC [Rossignol, 1984a]), nitrure (BN [Hannache, 1984]) ou oxyde (Al₂O₃ [Colmet, 1982], ZrO₂ [Minet, 1990]).

Une première famille de CMCs (« Ceramic Matrix Composite ») constitués de fibres de carbone et d'une matrice céramique est donc née dans le milieu des années 70. Ces composites ont connu un essor considérable puisqu'ils peuvent être utilisés pour des applications sous atmosphère oxydante à haute température pour lesquelles aucun autre matériau (e.g. les alliages réfractaires) ne présente de résistance suffisante. Ils trouveront par exemple leurs applications dans les chambres de combustion, les éléments de turbine, les volets de moteur aéronautique... Les CMCs à matrice carbure de silicium ont notamment été proposés [Christin, 1979] comme éléments thermostrostructuraux pour des applications aéronautiques ou spatiales, en raison notamment de leur bonne résistance à l'oxydation, de leur résistance à la rupture à haute température, de leur résistance au fluage et de leur légèreté.

Le renfort fibreux utilisé a tout d'abord été la fibre de carbone (composites C/SiC) aux propriétés thermomécaniques reconnues. Puis l'émergence des fibres céramiques (carbure de silicium, alumine, silice...) dans les années 80 a permis de développer la famille des CMCs constitués d'un renfort et d'une matrice céramique. Les composites à renfort fibreux carbure de silicium, plus résistant vis à vis de l'oxydation, et matrice carbure de silicium (notés SiC/SiC) sont donc apparus.

Etant donné la grande rigidité et le faible allongement des matrices céramiques, les propriétés mécaniques du composite sont étroitement liées à la nature de la liaison fibre/matrice d'origine chimique (interdiffusion et réaction chimique) et/ou mécanique (fretage thermomécanique et friction). En effet, la contrainte seuil de cisaillement interfaciale (entre la fibre et la matrice) ne doit pas être trop forte afin d'éviter une rupture fragile (comportement proche de celui de la matrice monolithique) mais assez importante pour assurer le transfert de charge de la matrice vers les fibres [Guillaumat, 1994] [Peres, 1988] [Evans, 1994]. C'est pourquoi, la présence d'une interphase adaptée entre fibre et matrice a été recherchée [Aveston, 1971] [Naslain, 1992a]. Il a été établi que la présence d'une interphase de pyrocarbone apporte de meilleures propriétés mécaniques au composite grâce à une liaison fibre/matrice adaptée, en jouant son rôle de déviateur de fissure parallèlement aux fibres [Naslain, 1995].

Ensuite, l'idée de multiplier et d'étendre les zones de déviation de fissures a conduit à la superposition de couches de natures différentes (i.e des séquences) entre la fibre et la matrice. Diefendorf et al. [Diefendorf, 1988] [Boisvert, 1989] ont ainsi ajouté des multicouches carbone/carbure de silicium (C/SiC) (déposés par voie liquide entre des fibres SiC et une matrice SiC) qui ont permis d'améliorer considérablement la ténacité des composites SiC/SiC. Héraud et al. [Héraud, 1989] ont alors envisagé le séquençage total de la matrice au sein d'un composite bidirectionnel SiC/SiC en insérant des matériaux de moindre rigidité tels le pyrocarbone ou le nitrure de bore par infiltration chimique en phase vapeur. La formation d'une matrice séquencée par interposition d'une ou plusieurs couches de plus faible rigidité conduit selon les auteurs : (i) au retard de l'amorçage de la rupture (ii) à l'augmentation de l'énergie de rupture (iii) à la diminution de la sensibilité du composite à l'entaille. Cependant, la sensibilité du pyrocarbone à l'oxygène à partir de 500°C [Sheehan, 1987] [Marsh, 1989] [Filipuzzi, 1991] limite l'utilisation des composites SiC/SiC contenant du pyrocarbone (en tant qu'interphase ou au sein d'un séquençage) pour des applications à haute température sous air dès lors qu'il y a apparition de fissures et donc pénétration d'oxygène.

Afin de limiter ce phénomène, des protections antioxydation [Goujard, 1994a] [Goujard, 1995] [Vandenbulcke, 1996] puis des matrices auto-cicatrisantes séquencées Si-B-C [Carrere, 1996] [Forio, 2000] [Lackey, 1997] [Lamouroux, 1999] couplant les effets bénéfiques de la cicatrisation et de la déviation de fissures ont été développées. Dès 500°C, elles sont capables de produire par oxydation un liquide boré (B_2O_3) en quantité non négligeable et de consommer une quantité importante d'oxygène avant qu'il ait eu le temps de diffuser à cœur du matériau. De plus, ce liquide s'écoule dans les fissures, les colmate et limite la diffusion des espèces oxydantes vers l'interphase et les fibres. Sous atmosphère oxydante sèche, la vaporisation de l'oxyde de bore est significative à partir de 1000°C [Courtois, 1993] [Viricelle, 2001a]. Cependant, la production de silice (SiO_2) par oxydation du SiC (normalement à 1000°C) est activée en présence d'oxyde de bore et conduit à la formation d'un borosilicate ($B_2O_3-SiO_2$) à partir de 800°C. Ce borosilicate à viscosité élevée limite le phénomène de volatilisation (présence de liaisons Si-O-B) et augmente encore l'efficacité de la protection en diminuant le coefficient de diffusion de l'oxygène [Piquero, 1995b] [Guo, 1999] [Viricelle, 2001b]. Une matrice Si-B-C protège donc l'interphase et les fibres d'une attaque par l'oxygène dans une large gamme de température par bouchage des fissures : c'est le phénomène d'auto-cicatrisation.

Cependant les applications de ces composites ont lieu le plus souvent dans des atmosphères corrosives (présence de vapeur d'eau) et sous pression, ce qui affecte leurs performances. En effet, l'oxyde de bore (B_2O_3) est sensible à l'humidité dès la température ambiante et sa réaction avec la vapeur d'eau conduit à la formation d'espèces borées ($H_xB_yO_z$) fortement volatiles. Sous atmosphère humide, la dégradation de la protection interne par volatilisation de l'oxyde de bore devient donc significative dès 500°C [Buchanan, 1993] [Kobayashi, 1995] [Chang, 1971] [Viricelle, 2001a]. La production de silice (par oxydation du SiC) permettant de limiter ce phénomène n'étant suffisante qu'au dessus de 1000°C, l'efficacité de la protection est donc faible pour des températures comprises entre 500°C et 1000°C sous atmosphère humide [Mc Kee, 1986].

La tenue à la corrosion de la phase cicatrisante est donc une propriété essentielle à développer afin d'améliorer la durée de vie de ces matériaux. L'objectif de cette étude est d'ajouter un élément X dans la matrice Si-B-C afin d'améliorer sa tenue à la corrosion à haute température, i.e son rôle de protection du renfort fibreux en augmentant la stabilité chimique de la phase liquide cicatrisante $B_2O_3(-SiO_2)$. Le premier chapitre de ce mémoire se propose de définir plus précisément l'environnement de l'étude.

CHAPITRE 1

Synthèse bibliographique

Ce chapitre introductif est consacré tout d'abord à la présentation des matériaux composites en général puis à la méthode d'élaboration par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) des composites à fibres et matrice céramiques étudiés dans le cadre de ce travail. Ensuite, les différents types de protection antioxydation et anticorrosion ainsi que les composites à matrice auto-cicatrisante (CMAC) seront présentés. Enfin, la problématique de l'étude, à savoir l'importante dégradation de la protection interne du matériau sous atmosphère humide à haute température, sera décrite et sera suivie par le plan du mémoire.

1	GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES	6
1.1	DEFINITION.....	6
1.2	COMPORTEMENT MECANIQUE	6
1.3	LES DIFFERENTS TYPES DE MATERIAUX COMPOSITES	9
1.3.1	<i>Composites à matrice organique</i>	10
1.3.2	<i>Composites à matrice métallique</i>	10
1.3.3	<i>Composites à matrice céramique</i>	11
1.4	QUELQUES MODES DE FABRICATION DES CMC RENFORCES PAR FIBRES LONGUES	13
2	LE DEPOT ET L'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD/CVI).....	14
2.1	LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE CVD/CVI.....	14
2.2	LES MECANISMES MIS EN JEU LORS D'UN DEPOT CVD/CVI.....	15
2.3	LES DEUX TYPES DE REACTEUR	17
3	LES PROTECTIONS ANTIOXYDATION ET ANTICORROSION DES CMCS.....	18
3.1	PROTECTION EXTERNE.....	18
3.2	PROTECTION PAR DES INHIBITEURS D'OXYDATION	21
3.3	PROTECTION INTERNE.....	22
4	LES COMPOSITES A MATRICE AUTO-CICATRISANTE (CMAC).....	22
4.1	HISTORIQUE DES CMAC	22
4.1.1	<i>Origine de la matrice auto-cicatrisante</i>	22
4.1.2	<i>Introduction de bore au sein de la matrice</i>	23
4.2	DESCRIPTION DES COMPOSITES ETUDIES : SiC/C/SiC-B ₄ C-SiBC	25
4.2.1	<i>Les fibres</i>	25
4.2.2	<i>L'interphase</i>	29
4.2.3	<i>La matrice</i>	31
5	LA CICATRISATION SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE/CORROSIVE A HAUTE TEMPERATURE.....	33
5.1	DESCRIPTION ET PROPRIETES SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE DE LA PHASE OXYDE DE BORE	33
5.2	COMPORTEMENT DE LA PHASE OXYDE DE BORE SOUS ATMOSPHERE CORROSIVE.....	35
6	PLAN DE L'ETUDE.....	38

1 GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES

1.1 Définition

Un matériau composite peut être défini comme étant un solide dans lequel au moins deux constituants sont associés en vue de lui conférer à l'échelle macroscopique et au moins dans certaines directions, un « ensemble de propriétés originales » que les constituants pris séparément ne permettent pas d'atteindre [Naslain, 1985]. En effet, les matériaux monolithiques sont souvent limités par une faible ténacité, une fiabilité mécanique insuffisante ou encore un comportement fragile à la rupture. L'introduction d'une seconde phase (renfort) peut améliorer ces propriétés en modifiant la microstructure du matériau. En réalité, les matériaux composites sont très anciens. Il y a plusieurs millénaires, les artisans de l'Egypte ancienne augmentaient les propriétés mécaniques des briques par une adjonction de paille courte à l'argile fraîche. Certains matériaux naturels comme le bois (fibre de cellulose dans une matrice de lignine) et l'os (mélange complexe de collagène et de phosphate de calcium) sont des matériaux composites. De nos jours, le champ d'application des composites ne cesse de s'élargir dans de nombreux secteurs d'activité : articles de sport (raquette de tennis, canne à pêche, vélo...), biomatériaux (prothèse de hanche, ligament de genoux...), systèmes de freinage (frein de Formule 1), stockage et transport de fluides sous pression... Cette étude s'intéresse plus particulièrement aux composites capables de conserver de bonnes propriétés mécaniques à très haute température (matériaux dits thermo-structuraux). L'industrie aérospatiale et aéronautique effectue depuis longtemps des recherches approfondies dans le but de pousser toujours plus loin les limites de ces matériaux.

1.2 Comportement mécanique

Un matériau composite est constitué par l'association d'une matrice qui apporte la résistance chimique du matériau vis à vis de l'environnement extérieur ainsi que la forme finale de la pièce et d'un renfort fibreux qui assure la résistance mécanique. Cet assemblage intime de deux corps de structures différentes dont les qualités individuelles se combinent conduit à un matériau hétérogène dont les performances globales sont améliorées (figure 1). Les propriétés mécaniques d'un composite seront conditionnées par la nature du renfort et de la matrice, par leur proportion respective, par le choix de leur interface ainsi que par leur

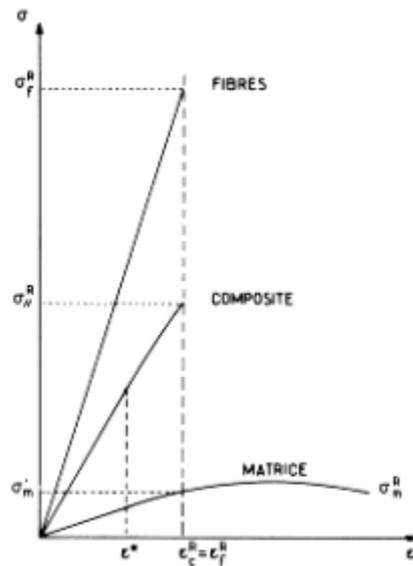


Figure 1 : Représentation schématique de la contrainte σ en fonction de la déformation ε d'une matrice (monolithique), de fibres et du composite obtenu par leur assemblage [Naslain, 1985].

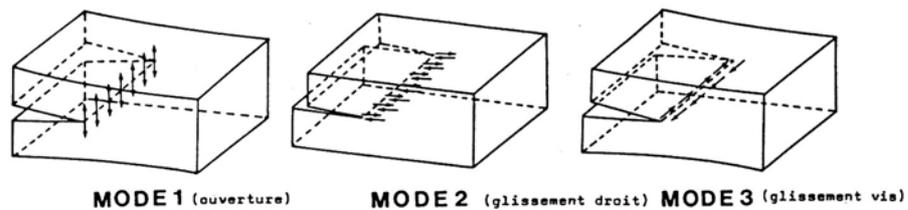


Figure 2a : Les trois modes élémentaires de propagation de fissure [Irwin, 1957].

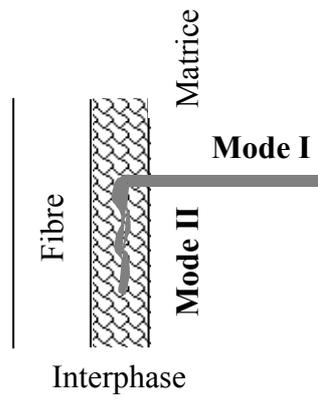


Figure 2b : Représentation schématique de la propagation d'une fissure au sein d'un composite céramique à renfort fibreux.

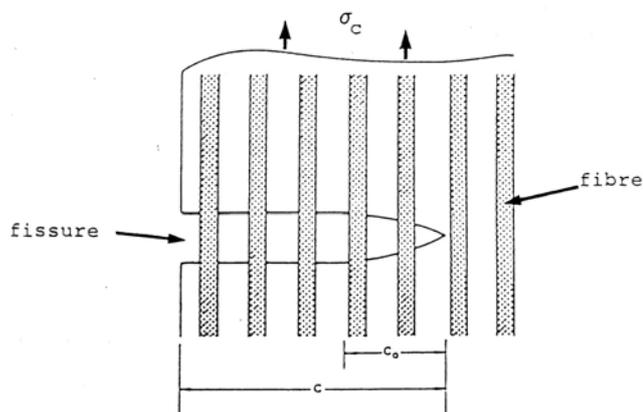


Figure 3 : Représentation schématique d'un pontage de fissure.

mode d'élaboration. Par exemple, dans le cas d'un composite à matrice céramique (CMC) à renfort fibreux, la déformation à la rupture de la matrice peut être inférieure à celle des fibres ($\varepsilon_m^R < \varepsilon_f^R$). Lorsque la déformation du composite atteint la déformation à rupture de la matrice, il y a microfissuration matricielle [Evans, 1994] [Aveston, 1971] et transfert de charge de la matrice vers les fibres. L'interface fibre/matrice joue alors un rôle fondamental. Une liaison trop faible ne permet pas un transfert de charge suffisant de la matrice vers les fibres alors qu'une liaison trop forte conduit à une rupture fragile (rupture mode I). Une liaison adaptée permet de dévier les fissures le long des fibres (mode II) (figure 2a et 2b), de dissiper leur énergie de propagation par création de surface et frottement [Corne, 1992], et de permettre à la matrice de supporter une partie de la charge jusqu'à rupture du composite. Les fissures se propagent ensuite au sein du renfort et le processus de pontage des fibres (figure 3) [Marshall, 1985] permet de limiter l'ouverture des fissures imposée par le chargement grâce à la force de fermeture exercée par les fibres.

1.3 Les différents types de matériaux composites

Les matériaux composites sont constitués par la combinaison d'une matrice de type polymère, métal ou céramique avec une ou plusieurs phases de renforcement dispersées sous forme de fibres ou de particules métalliques, céramiques ou organiques. Les composites isotropes sont constitués d'une dispersion aléatoire d'un renfort dans une phase liante (matrice), c'est le cas des composites particuliers ou à fibres courtes. Par contre, les composites constitués d'un renfort à fibres longues présentent des propriétés anisotropes.

Les composites peuvent donc être classés selon :

- la morphologie des constituants du renfort : particules sphériques ou irrégulières, plaquettes, trichites (monocristaux allongés), fibres courtes ou longues...
- la disposition du renfort : fibres alignées (structure 1D), croisées en deux ou trois dimensions (structure 2D et 3D, tissées), distribution aléatoire...(figure 4)
- la nature de la matrice et du renfort : organique, métallique, céramique.

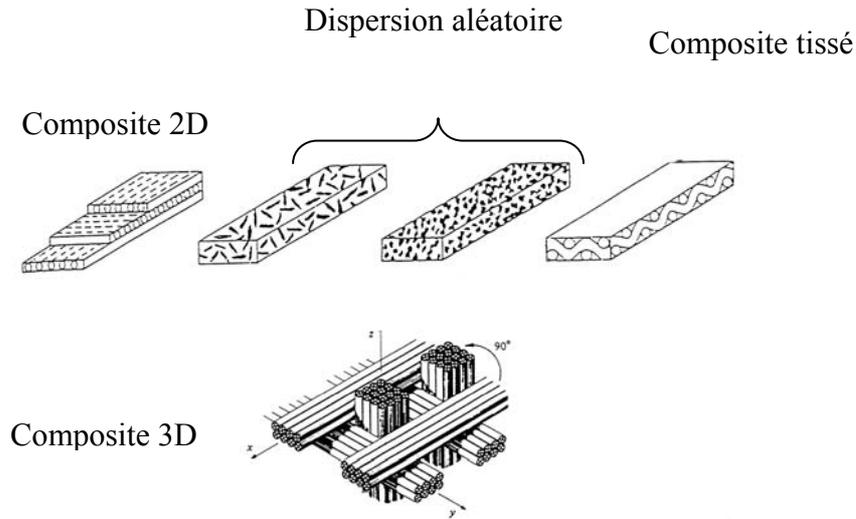


Figure 4 : Différents modes de disposition du renfort dans la matrice [Ko, 1997].

Le choix de la matrice conditionne le procédé de fabrication et ensuite les conditions d'utilisation (température, atmosphère, contrainte...), c'est pourquoi les paragraphes suivants proposent un classement selon la nature de la matrice.

1.3.1 Composites à matrice organique

Ces composites, également appelés FRP « Fiber Reinforced Polymers », sont constitués d'une matrice polymère organique (matrice thermodurcissable ou thermoplastique) renforcée par des fibres de verre, de carbone, de bore... Ces composites très légers et faciles à mettre en œuvre possèdent des caractéristiques mécaniques équivalentes voire supérieures à celles des aciers mais ils ne sont pas résistants à haute température ($T > 350^{\circ}\text{C}$).

1.3.2 Composites à matrice métallique

Ces composites, également notés MMC « Metal Matrix Composite », assurent un très bon transfert de charge et conduisent à des matériaux de haute résistance mécanique avec une ténacité élevée de part leur possibilité de déformation plastique [Naslain, 1985]. Ils sont en général renforcés par des particules oxydes ou par des fibres céramiques (C, B, SiC, Al_2O_3 ...)

Les industries aéronautique, aérospatiale et automobile ont initié de nombreuses recherches dans le domaine des composites à matrice légère (aluminium, titane, magnésium...) dont les intérêts sont le gain de poids, la résistance spécifique et la tenue en température. Cependant leurs capacités sont limitées pour des applications nécessitant le maintien des propriétés mécaniques à très haute température, d'où l'essor des composites à matrice céramique.

1.3.3 Composites à matrice céramique

Les avantages de matériaux céramiques monolithiques sont leur réfractarité, leur rigidité, leur dureté et leur faible masse volumique. Leur principal inconvénient est un comportement mécanique fragile en raison d'un haut module élastique et d'une faible déformation à rupture limitée par la non propagation des dislocations [Naslain, 1985a]. Ces matériaux fragiles sont donc sensibles à l'entaille et aux défauts [Griffith, 1921] [Irwin, 1957]. Cependant, sous forme de composites (notés CMC « Ceramic Matrix Composite ») constitués d'une matrice céramique et d'un renfort, ils conservent leurs avantages et perdent leur comportement fragile. La matrice peut être de type oxyde, i.e matrice verre (silice, borosilicate) ou vitrocéramique (CAS : CaO-Al₂O₃-SiO₂ [Allen, 1993], MAS : MgO-Al₂O₃-SiO₂ [Ricca, 1994], LAS : Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ [Peres, 1985], MLAS : MgO-Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ [Sudre, 1993]), ou de type non-oxyde, i.e matrice carbure ou nitrure (SiC, Si₃N₄...). Le renfort utilisé peut se présenter sous plusieurs formes :

- particules (ZrO₂, TiC, TiB₂, BN...)
- fibres courtes ou trichites (SiC, Si₃N₄, Al₂O₃...)
- fibres longues (SiC, C, SiO₂...).

Pour des applications à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$), la matrice choisie sera de type non-oxyde (carbure ou nitrure). Les fibres oxydes de type silice, mullite ou alumine manquent de stabilité lors des vieillissements à haute température en raison de phénomènes de recristallisation ou de croissance cristalline. Ceci entraîne une chute de leur résistance en traction et limite leur utilisation aux environs de $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$. Les fibres carbone (C) et carbure de silicium (SiC) ont donc été retenues pour le développement de matériaux à haute résistance mécanique à haute température. Un nouveau concept de matériaux dits thermostructuraux, du fait de leur résistance thermique et mécanique, est alors né pour des applications à très haute température (de 400°C à 3000°C) pour lesquelles aucun autre matériau ne présente une résistance suffisante (figure 5). Ces composites sont constitués d'une matrice carbone et d'un renfort carbone à fibres longues (notés C/C) ou d'une matrice céramique et d'un renfort à fibres longues carbone ou céramique (notés CMC).

Les C/C et CMC trouvent d'ores et déjà leurs applications dans les domaines aéronautique et spatial comme volets de moteur d'avion, gouvernes de jet pour la propulsion à poudre, chambres de combustion, éléments de turbine pour la propulsion liquide... (figure 6).

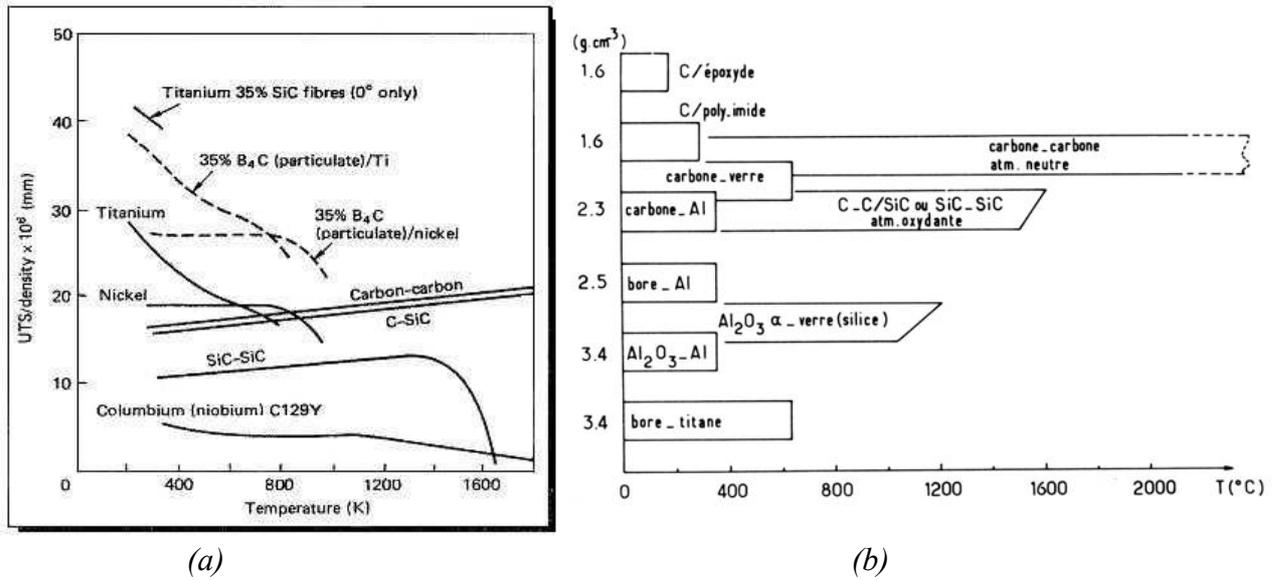
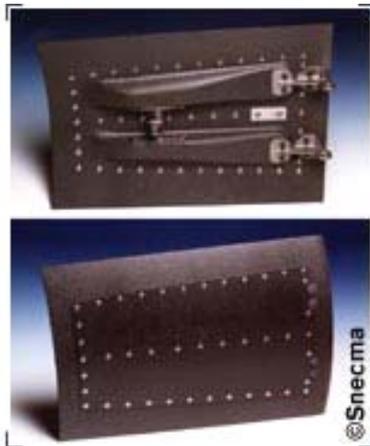


Figure 5 : (a) Force spécifique en fonction de la température pour un certain nombre de matériaux réfractaires [Savage, 1992]

(b) Température d'utilisation et densité de divers matériaux composites synthétiques [Naslain, 1985].



Volets d'avion



Rotor de turbine

Figure 6 : Applications des composites à matrice céramique (CMC) thermostructuraux.

Dans le cadre de cette étude, les matériaux composites étudiés de type CMC seront constitués d'une matrice céramique et d'un renfort à fibres longues carbure de silicium pour des applications à haute température sous atmosphère corrosive.

1.4 Quelques modes de fabrication des CMC renforcés par fibres longues

Il existe différentes méthodes d'élaboration des CMC à fibres longues.

☞ *Pressage à chaud d'un pré-imprégné*

Les fibres ou les tissus de fibres sont imprégnés par une barbotine de la matrice puis enroulés sur un mandrin et séchés. Les « pré-imprégnés » sont coupés à dimension, empilés puis consolidés par pressage à chaud. L'application simultanée d'une pression et d'une température élevée accélère la vitesse de densification et donne un compact dense.

☞ *Infiltration liquide*

La préforme fibreuse est imprégnée par capillarité par un métal en fusion. Dans ce procédé, le contrôle de la viscosité de la matrice liquide est primordiale. L'application d'une pression ou d'un vide poussé peuvent aider l'infiltration. L'avantage de ce procédé est une mise en œuvre relativement rapide et l'obtention d'un matériau à porosité résiduelle faible.

☞ *Liaison par réaction « reaction bonding »*

Cette méthode sera notamment utilisée pour les matrices de carbure et de nitrure de silicium. Une préforme poreuse contenant une charge de carbone est imprégnée avec du silicium qui par réaction formera du SiC. Dans le cas d'une matrice nitrure de silicium (Si_3N_4), le silicium est transformé en nitrure de silicium par un traitement de nitruration entre 1100°C et 1400°C.

☞ *Infiltration sol-gel*

La préforme fibreuse est imprégnée par une solution (ou sol) contenant des composés métalliques (alcoolate, acétate, halogénure... de métal). Ce sol est transformé par une réaction d'hydrolyse en gel qui est alors chauffé pour former un verre, une vitro-céramique ou une céramique.

☞ *Pyrolyse de polymère*

Des précurseurs polymériques peuvent également être utilisés pour former une matrice céramique. Une préforme fibreuse est infiltrée avec des précurseurs fondus type polysilazane ou polycarbosilane. Le précurseur polymérique est alors décomposé thermiquement afin d'obtenir la matrice céramique type Si_3N_4 ou SiC.

☞ *Réaction chimique in-situ (CVI)*

L'infiltration chimique en phase vapeur (CVI, Chemical Vapor Infiltration) consiste à déposer la matrice à partir de gaz réactifs au sein d'une préforme chauffée. Il permet l'utilisation de températures et de pressions relativement basses qui évitent la dégradation des fibres et permet de conserver leurs propriétés mécaniques. Un autre avantage est la possibilité de fabrication de pièces complexes et de grande taille. Ce procédé est largement employé pour l'élaboration de composites thermostrostructuraux, notamment pour ceux de la présente étude.

2 LE DEPOT ET L'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD/CVI)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) permettent de synthétiser de nombreux matériaux (carbures, nitrures, siliciures, oxydes...) sous forme de couches minces.

Le principe des procédés CVD et CVI est de condenser une phase solide sur un substrat à partir d'un mélange gazeux réactif sursaturé. L'activation des réactions de dépôt est généralement d'origine thermique.

2.1 Les différentes techniques de CVD/CVI

A la différence d'un dépôt sur la surface d'un substrat (CVD), la densification d'une préforme fibreuse par infiltration (CVI) implique le transfert des espèces gazeuses au cœur du matériau avant leur réaction à la surface du solide. Il est donc nécessaire de limiter la vitesse des réactions de dépôt par rapport à la vitesse de diffusion des réactifs gazeux afin d'obtenir une densification homogène sans porosité résiduelle importante.

Pour cela, diverses méthodes CVI ont été développées comme l'application d'un gradient thermique (TG-ICVI : Thermal Gradient Isobaric CVI) ou l'application d'un gradient de pression (F-ICVI : Forced-flow Isothermal CVI) [Naslain, 1990] au sein de la préforme qui contraignent les gaz réactifs à traverser le réseau poreux. Le procédé d'infiltration pulsée (P-CVI : Pulsed CVI) qui consiste en une succession de cycles courts d'admission des gaz, de dépôt puis de pompage des gaz permet également une amélioration de la qualité de densification [Dupel, 1993]. En effet, cela permet le renouvellement la phase gazeuse dans la porosité et l'élimination des gaz n'ayant pas réagi. Cependant le procédé généralement développé industriellement demeure l'infiltration à température et pression constantes (I-CVI : Isothermal-Isobaric CVI) [Naslain, 1990] qui sera utilisé dans le cadre de cette étude. Il

conviendra donc de déterminer les conditions expérimentales afin de favoriser le dépôt au cœur de la préforme et d'empêcher la fermeture prématurée des pores.

2.2 Les mécanismes mis en jeu lors d'un dépôt CVD/CVI

Le dépôt chimique en phase gazeuse est un procédé au cours duquel une ou plusieurs espèces gazeuses réagissent sur la surface d'un solide et où un des produits de réaction est une phase solide. Divers phénomènes physico-chimiques interviennent lors de la synthèse d'un matériau par CVD/CVI (figure 7) [Spear, 1989] :

- (1) migration des espèces gazeuses introduites par convection vers la zone chaude du réacteur localisée au niveau du substrat poreux et activation thermique des précurseurs gazeux.
- (2) réactions chimiques homogènes : décomposition des précurseurs gazeux et formation d'espèces réactionnelles intermédiaires.
- (3) diffusion des espèces en surface et au cœur des porosités du substrat.
- (4) réaction hétérogène catalysée par la surface du substrat :
 - adsorption (chimisorption, physisorption) et réaction entre espèces, germination et croissance du film
 - désorption des produits gazeux de la réaction.
- (5) diffusion vers l'extérieur des porosités des produits gazeux de réaction et des réactifs non transformés.
- (6) transport des réactifs non transformés et des produits gazeux de réaction par convection hors de la zone chaude puis vers la sortie du réacteur.

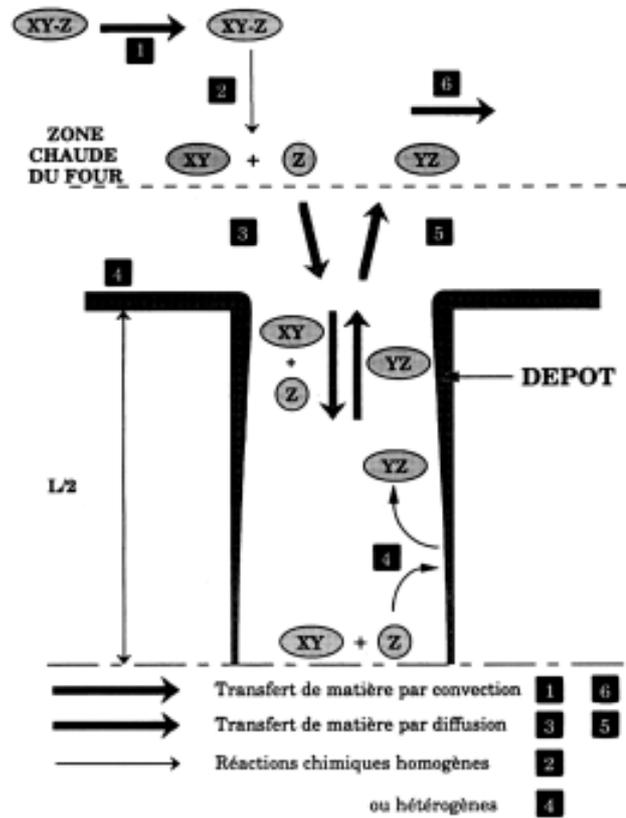


Figure 7 : Phénomènes physico-chimiques qui interviennent lors de la synthèse par CVD/CVI d'un matériau X à partir d'une source gazeuse $XY-Z_{(g)}$ [Spear, 1989].

Dans le cas d'une infiltration au cœur d'une préforme fibreuse, il est donc nécessaire que la cinétique de dépôt soit contrôlée par les réactions de surface (étape 4) et non pas par les étapes de diffusion des gaz (étapes 3 et 5) qui doivent être rapides. Dans le cas contraire, le dépôt se ferait rapidement en surface de la préforme et provoquerait l'obstruction des pores. L'abaissement de la température et de la pression sont favorables au contrôle par les réactions de surface. Dans le cadre de cette étude, l'infiltration sera donc réalisée sous pression réduite, selon la technique dénommée LP-CVD/CVI (Low Pressure-CVD/CVI) et à température réduite ($T \leq 1000^\circ\text{C}$).

2.3 Les deux types de réacteur

Le réacteur de dépôt d'une installation CVD/CVI est parcouru par un flux gazeux constitué des gaz précurseurs du solide à déposer et d'un gaz vecteur (argon ou hydrogène).

Il existe deux types de réacteur :

- les réacteurs à paroi froide associés à un chauffage par induction de courants haute fréquence. La zone chaude est alors localisée sur le substrat, ce qui évite un dépôt sur la paroi du réacteur et limite le risque de nucléation homogène dans la phase gazeuse. Cependant, il peut apparaître un gradient de température et de concentration des réactifs qui empêche un bon contrôle de la composition de la phase gazeuse.

- les réacteurs à paroi chaude associés à un chauffage inductif (substrat placé à l'intérieur d'un suscepteur) ou résistif. La zone chaude est alors étendue à la phase gazeuse qui entoure le substrat, ce qui permet d'obtenir une phase gazeuse homogène.

Dans le cadre de cette étude, le réacteur utilisé est un réacteur à paroi chaude avec chauffage par induction.

3 LES PROTECTIONS ANTIOXYDATION ET ANTICORROSION DES CMCS

De nombreux systèmes de protection contre l'oxydation et la corrosion ont été étudiés afin d'améliorer la durée de vie des CMCS lors d'applications à haute température. Trois types de solutions ont été développées :

- (i) les protections externes qui consistent en des revêtements limitant la diffusion des espèces oxydantes (oxygène, vapeur d'eau) vers la surface du matériau
- (ii) les protections par des inhibiteurs d'oxydation qui ont pour but de bloquer les sites actifs d'oxydation
- (iii) les protections internes qui permettent la cicatrization des fissures du matériau afin de limiter la propagation de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau au cœur du matériau.

3.1 Protection externe

Les applications des composites à matrice céramique se font généralement dans des conditions extrêmes, c'est à dire à très haute température et sous atmosphère oxydante et/ou corrosive (vapeur d'eau, sels alcalins...). De multiples travaux ont donc consisté à développer des revêtements formant une barrière contre l'environnement agressif, dénommés EBC (Environmental Barrier Coatings).

Un tel revêtement doit posséder certaines propriétés afin d'assurer son rôle de barrière contre la diffusion d'espèces oxydantes et/ou corrosives [Lee, 2000] (figure 8) :

- une faible réactivité avec l'environnement agressif
- une faible réactivité avec le substrat afin d'éviter une interaction chimique néfaste
- une faible perméabilité à l'oxygène et/ou la vapeur d'eau afin d'isoler le matériau de l'atmosphère oxydante/corrosive
- une bonne compatibilité thermique (coefficient de dilatation) avec le matériau. Ceci afin d'assurer une bonne adhérence entre le revêtement protecteur et le matériau pour limiter les phénomènes de délamination et de micro-fissuration
- une phase stable dans la gamme de température d'exposition afin d'éviter un changement de volume qui pourrait être néfaste au maintien de la liaison entre le revêtement et le substrat.

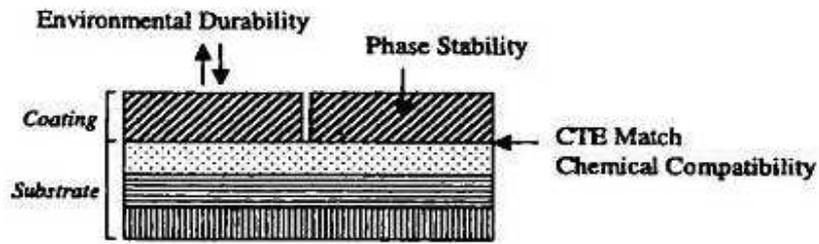


Figure 8 : Caractéristiques d'un matériau utilisé comme revêtement protecteur [Lee, 2000].

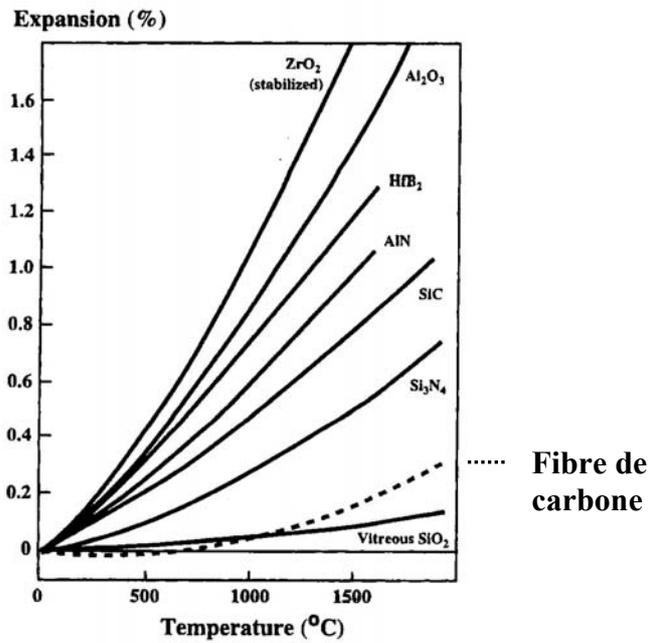


Figure 9 : Comportement en dilatation de matériaux céramiques en comparaison avec des fibres de carbone (%expansion en fonction de la température) [McKee, 2000].

Les revêtements protecteurs couramment utilisés sont des matériaux à base de silicium tels que le nitrure de silicium (Si_3N_4), le disiliciure de molybdène (MoSi_2), la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [Lee, 1996], la cordiérite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) [Ferraris, 2002] ou à base de carbure tels que le carbure de silicium (SiC), d'hafnium (HfC), de chrome (CrC_2), de titane (TiC) [Rossignol, 1984b], de zirconium (ZrC)... D'autres revêtements céramiques sont aussi utilisés : ZrO_2 (zircone) [Minet, 1987], Al_2O_3 (alumine), Al_2TiO_5 , Ta_2O_5 , ZrTiO_4 ... [Stinton, 1991] [Eaton, 2002], Y_2SiO_5 [Webster, 1998], Y_2SiO_5 - SiC et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - SiC [Kato, 2000]. Un système constitué d'une couche interne de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) et d'une couche externe agissant comme barrière thermique (TBC, Thermal Barrier Coating) à base de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ, Ytria Stabilized Zirconia) a également été proposé. Cette barrière thermique empêche la volatilisation de la silice sous atmosphère corrosive à haute température qui conduirait à une couche poreuse d'alumine non protectrice [Lee, 2000].

Cependant, les revêtements appliqués présentent en général des micro-fissurations lorsqu'ils sont soumis à un changement de température. En raison du plus faible coefficient de dilatation d'un matériau composite par rapport à celui des revêtements céramiques utilisés (figure 9). Ce phénomène se produit en général en fin de cycle d'élaboration lors du refroidissement (à partir d'une température élevée d'élaboration, comme cela est le cas lors de dépôt en phase vapeur CVD/CVI). L'oxygène peut alors diffuser au cœur du matériau suite à la défaillance de la protection. Dans le cas de revêtements à base de silicium produisant par oxydation de la silice (SiO_2), une cicatrisation des fissures est possible mais seulement pour des températures supérieures à 1000°C . Pour des températures inférieures la quantité de silice formée reste faible et sa viscosité trop élevée pour permettre l'écoulement dans les fissures.

Des cicatrisants vitreux (verres borés, phosphatés) à bas point de fusion ont alors été appliqués en surface des composites afin d'obtenir un phénomène de cicatrisation dans une plus large gamme de température. De nombreux borures métalliques tels ZrB_2 , HfB_2 , WB , CrB_2 ont été utilisés comme protection pour les matériaux carbonés. Plus récemment, des revêtements à base d'oxydes de bore et de silicium (B_2O_3 - SiO_2) cicatrisants ont été développés [Isola, 1998] [Ferraris, 2000]. Ainsi, un revêtement anti-oxydation constitué d'une couche interne de carbure de silicium et d'une couche externe d'oxyde de bore sur un composite carbone/carbone montre une nette diminution de la gazéification du carbone qui traduit un isolement du matériau vis à vis de l'atmosphère oxydante (figure 10). Des matériaux protecteurs dans les systèmes $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ [Buchanan, 1994] [Piquero, 1995a] [Jeffrey, 1995] [Guo, 1995], SiC/TiB_2 ou $\text{SiC}/\text{TiB}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ [Courtois et al., 1993] ont ensuite montré

leur capacité à produire par oxydation une phase borosilicatée protectrice. Un autre revêtement de type EBC dans le système BaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂ (ou BSAS) appliqué au dessus de la mullite a également prouvé son efficacité comme couche protectrice « imperméable » en améliorant la longévité des matériaux en environnement corrosif [More, 2002]. Par ailleurs, Cairo et al. [Cairo, 2001] ont proposé une protection composée des phases SiC, B₄C et Al₈B₄C₇ (obtenues par un procédé de cémentation à partir d'un mélange de poudres ZrB₂-SiC-Al₂O₃) ; ce système conduit sous atmosphère oxydante à la formation d'un liquide capable de cicatiser les fissures à des températures inférieures à 1000°C.

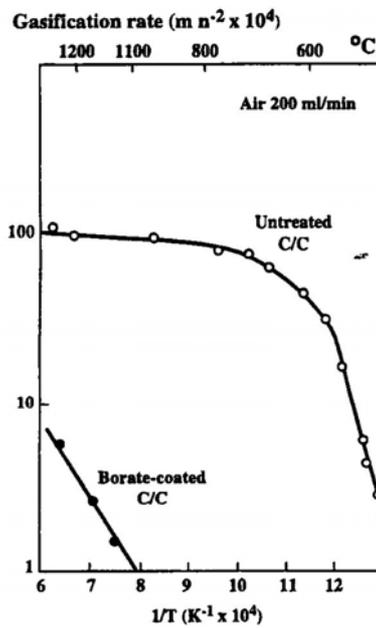


Figure 10 : Vitesse d'oxydation sous air en fonction de $1/T$ (K^{-1}) pour un matériau carbone-carbone non traité et un carbone-carbone revêtu de bore [McKee, 2000].

3.2 Protection par des inhibiteurs d'oxydation

L'application d'inhibiteurs d'oxydation concerne en général un renfort fibreux de type carbone.

L'effet inhibiteur d'oxydation de l'oxychlorure de phosphore (POCl₃) a été montré par Wicke [Wicke, 1955] et McKee [McKee, 1970] sur des matériaux carbonés. Les molécules de POCl₃ forment une monocouche fortement adsorbée à la surface du matériau qui constitue une barrière physique contre l'oxydation du carbone. De même, McKee a montré le blocage

des sites actifs d'oxydation sur les bords des plans carbonés suite à la décomposition vers 500°C d'esters de phosphate ou de phosphite [McKee, 1984]. Des préformes carbonées ont aussi été imprégnées par une solution d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) qui permet de limiter les sites actifs d'oxydation à la surface des fibres par la formation de liaisons C-O-P [Labruquère, 1998].

L'effet inhibiteur d'oxydation du bore sur une surface carbonée a été démontrée par Allardice et Walker [Allardice et Walker, 1970], McKee [McKee, 1983] ou encore Labruquère [Labruquère, 1998]. Au-dessus de la température de fusion de l'oxyde de bore B_2O_3 ($T_f = 450^\circ C$), une phase liquide bloque les sites actifs du carbone et empêche les impuretés catalytiques de mouiller la surface carbonée.

3.3 Protection interne

Contrairement à une protection externe (EBC) sous forme d'un revêtement qui isole la surface du composite de l'environnement corrosif, une protection interne a pour rôle de colmater les fissures à l'intérieur du matériau. Les matériaux composites à matrice carbure de silicium (C/SiC, SiC/SiC) ont été développés dans ce but [Christin, 1979]. Sous atmosphère oxydante à haute température, la matrice est cicatrisée par formation de silice à partir de 1000°C qui obstrue les ouvertures. Par la suite, l'introduction de bore au sein de la matrice SiC a permis l'abaissement de la température de cicatrisation grâce à la formation d'oxyde de bore (B_2O_3) à bas point de fusion ($T_f = 450^\circ C$). Le concept de matrice auto-cicatrisante est alors né avec une matrice contenant plusieurs couches de carbure contenant ou non du bore (SiC, B_xC_y , Si-B-C) capables de produire des phases liquides oxydes dans une large gamme de température. L'origine et l'évolution de ces composites à matrice auto-cicatrisante est détaillée dans le paragraphe suivant.

4 LES COMPOSITES A MATRICE AUTO-CICATRISANTE (CMAC)

4.1 Historique des CMAC

4.1.1 *Origine de la matrice auto-cicatrisante*

Les composites à matrice SiC renforcés par des fibres longues C ou SiC sont des matériaux très prometteurs pour des applications structurales à haute température. Leur durée

de vie sera conditionnée par les phénomènes chimiques d'oxydation de la matrice et des fibres couplés au critère mécanique de rupture des fibres qui évolue avec la diminution de leur section au cours de l'oxydation [Lebrun, 1996].

Le SiC est un carbure réfractaire (température de décomposition à 2700°C) avec un faible coefficient d'expansion thermique ($3,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Au sein des composites, la matrice SiC est fissurée soit à la suite de l'élaboration par relaxation des contraintes résiduelles d'origine thermique soit lors de son utilisation par endommagement mécanique. Elle produit alors par oxydation à haute température un oxyde visqueux (SiO_2) capable d'obstruer les fissures (expansion volumique). La limitation de l'accès de l'oxygène au cœur du matériau, i.e vers les fibres et l'interphase, permet donc d'améliorer la durée de vie du matériau.

Malheureusement, la quantité de silice formée n'est significative qu'à partir de 1000°C et la température nécessaire à un phénomène d'auto-cicatrisation correcte est au minimum de 1360°C [Goujard, 1994a]. L'endommagement du matériau par oxydation/corrosion est alors possible lors de la montée en température de l'ambiante à celle d'utilisation et lors d'utilisation à une température inférieure.

4.1.2 Introduction de bore au sein de la matrice

Afin d'apporter une protection du composite dans une plus large gamme de température, deux autres matériaux céramiques ont été introduits dans la matrice. Tout d'abord l'ajout de carbure de bore (B_xC_y) a apporté une protection aux basses températures. Son oxydation produit l'oxyde B_2O_3 ($T_f = 450^\circ\text{C}$) qui est capable de s'écouler dans les fissures dès 500°C du à sa faible viscosité.

Ensuite, un matériau « SiBC » a été introduit afin de développer une protection aux températures intermédiaires [Goujard, 1994a] [Goujard, 1995]. Ce matériau est constituée de cristallites de SiC entourées par une phase amorphe. Le bore peut être présent soit dans le réseau du SiC soit sous forme d'un carbure de bore amorphe. Il n'y a pas de trace de carbure de bore cristallisé [Carrere, 1996]. L'ouverture d'une fissure au sein de ce matériau conduit à son oxydation à une température d'autant plus faible que la quantité de bore est importante. L'oxyde de bore, en tant que fondant, accélère l'oxydation du carbure de silicium ; ceci conduit à la formation d'un liquide borosilicaté ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) (figure 11) plus protecteur qui limite efficacement la diffusion de l'oxygène. En effet, la présence de silice et la formation de liaisons Si-O-B augmentent la viscosité de la phase cicatrisante et limite la volatilisation de l'oxyde de bore (figure 12) [Guo, 1999] [Viricelle, 2001b] [Piquero, 1995b].

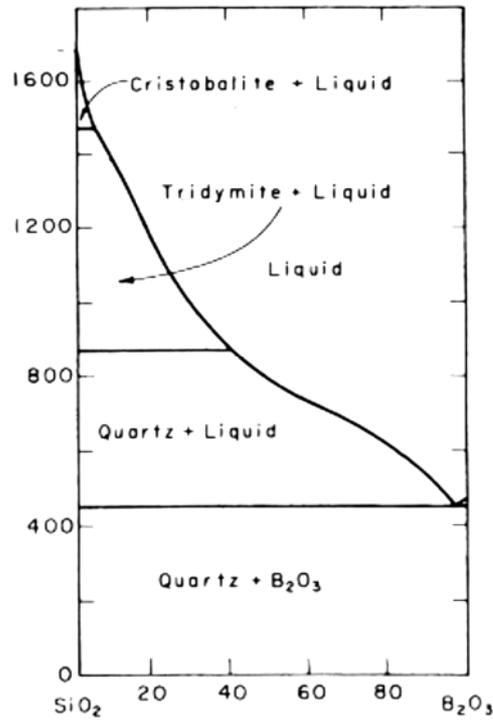


Figure 11 : Diagramme de phase du système SiO₂-B₂O₃ (% massique) [Rockett, 1965].

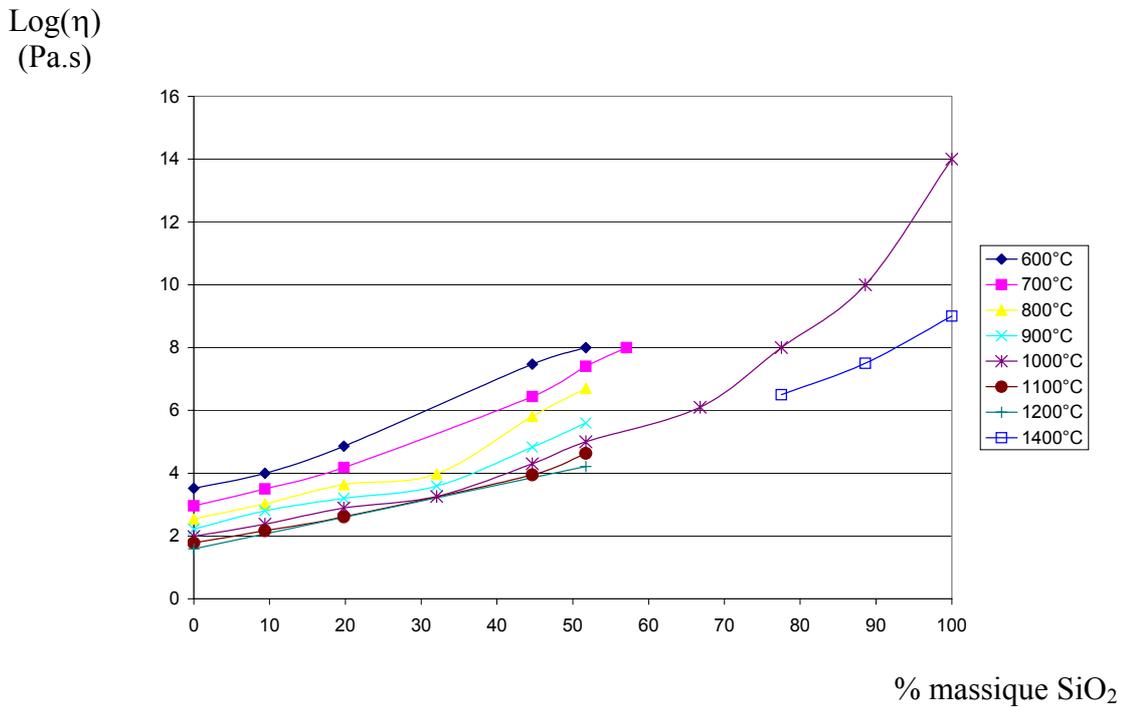


Figure 12 : Variation de la viscosité d'un mélange B₂O₃-SiO₂ en fonction de l'ajout de SiO₂ et de la température [Brückner, 1966] [Riebling, 1964] [Yoshimi, 2002] [Napolitano, 1965].

Les qualités potentielles du matériau SiBC en temps que protection contre l'oxydation [Goujard, 1994b] ayant été démontrées, un système multicouche à base de SiC, B_xC_y et SiBC a été étudié afin d'améliorer encore la résistance à l'oxydation des CMCs [Vandenbulcke, 1996]. L'intérêt de ce système a conduit Snecma Propulsion Solide à développer des matrices multicouches, notamment à travers l'étude du comportement thermomécanique d'un composite contenant une alternance de SiC et de SiBC [Carrere, 1996] puis d'un composite constitué d'une alternance de phases E1 ($SiB_{x_1}C_{y_1}$), E2 ($SiB_{x_2}C_{y_2}$) et SiC [Forio, 2000].

L'architecture multicouche de la matrice permet également : (i) de retarder la rupture des fibres par déviations multiples des fissures matricielles loin du renfort, (ii) d'augmenter le travail à rupture, et (iii) de multiplier les interfaces [Diefendorf, 1988] [Boisvert, 1989] [Heraud, 1989] [Droillard, 1993] [Lackey, 1997]. Afin d'améliorer encore la durée de vie des CMC, d'autres études ont cherché à déterminer la succession optimale des couches ainsi que l'épaisseur la plus adaptée pour chacune d'elle. Une matrice composée de la répétition d'une ou plusieurs séquences élémentaires constituées de couches souples (déviateur) et de couches rigides (cicatrisant) a donc été développée [Lamouroux, 1999]. Cette matrice permet de limiter la propagation des fissures au sein du matériau sous contrainte grâce à leur déviation multiple et de cicatrifier ces fissures grâce à la formation d'un oxyde liquide (figure 13).

4.2 Description des composites étudiés : SiC/C/SiC- B_4C -SiBC

Dans le cadre de notre étude, les composites sont constitués d'un renfort fibreux de carbure de silicium (SiC) et d'une matrice auto-cicatrisante séquencée (SiC, B_xC_y , Si-B-C) avec une interphase pyrocarbone.

4.2.1 Les fibres

Les performances mécaniques d'un composite sont largement dépendantes des propriétés du renfort fibreux qui supporte la charge jusqu'à rupture. Les fibres doivent posséder au mieux une relative stabilité vis à vis de l'environnement, un caractère réfractaire, une certaine rigidité, une faible densité et une bonne compatibilité avec la matrice. De nombreuses études ont été menées en vue d'améliorer les propriétés mécaniques à haute température des fibres en carbure de silicium (SiC). Trois générations de fibres SiC ont ainsi été développées (figure 14).

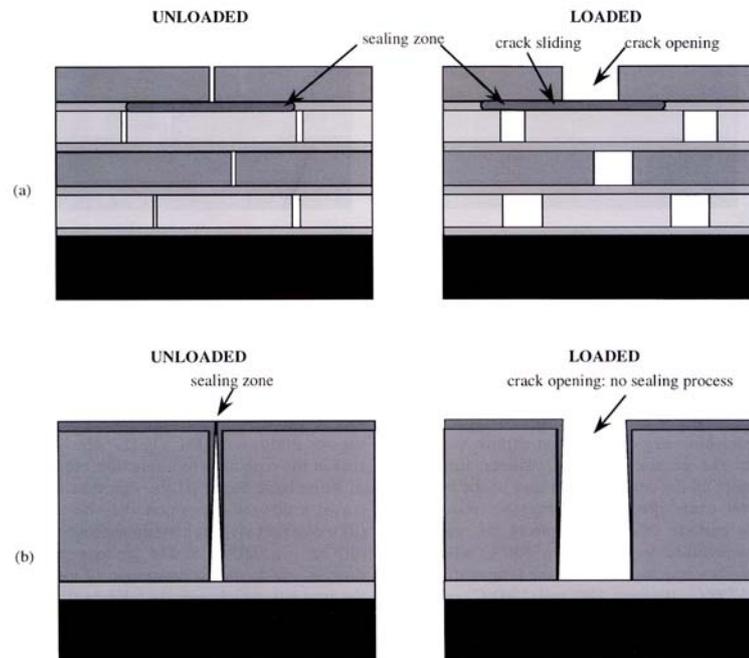


Figure 13 : Représentation schématique de l'ouverture d'une fissure sous charge mécanique et du procédé de cicatrisation dans les composites à matrice céramique (a) multicouche et (b) monocouche [Lamouroux, 1999].

Les premiers travaux concernant la fabrication de fibres SiC à partir du fibrage d'un polymère organosilicié ont été menés à partir de 1975 par S.Yajima [Yajima 1975a] [Yajima 1975b] [Yajima, 1978] [Yajima, 1980]. Initialement, elles étaient constituées de grains de SiC dans une phase amorphe Si-C-O. Le procédé de fabrication de ces fibres dites Nicalon commercialisées par la société Nippon Carbon est le suivant [Takeda, 1999a] (figure 15).

- (i) une étape de filage d'un polycarbosilane (obtenu par décomposition thermique du diméthylchlorosilane) à environ 300°C sous azote permet d'obtenir une fibre organique
- (ii) une réticulation à 200°C sous atmosphère oxydante ménagée apporte une structure tridimensionnelle à l'intérieur de la fibre et la rend infusible.
- (iii) une pyrolyse entre 1100-1300°C sous atmosphère inerte conduit à la fibre SiC finale.

Cependant les fibres Nicalon obtenues sont thermodynamiquement instables et se dégradent rapidement en température en raison d'un fort taux d'oxygène résiduel (11,4% en masse). Les travaux de Takeda et al. donnent un module élastique de 200 GPa avec une résistance à la rupture de 2,8 GPa mais une stabilité thermique limitée à 1300°C [Takeda, 1994] qui conduit à une perte de résistance mécanique à partir de 1500°C.

Afin de maintenir les caractéristiques mécaniques de ces fibres à haute température, les fibres de type Hi-Nicalon avec un taux d'oxygène plus faible (0,4% en masse) ont été développées grâce à une réticulation par un bombardement d'électrons réalisé sous atmosphère exempte d'oxygène. Elles possèdent une meilleure stabilité thermique (1800°C), un plus haut module élastique (280 GPa) ainsi qu'une meilleure résistance au fluage [Takeda, 1994]. Contrairement à la fibre Nicalon, la fibre Hi-Nicalon présente une bonne résistance à la rupture de 2 GPa après exposition à 1500°C et conserve une résistance de 1,4 GPa après 10h à 1600°C sous argon.

Une dernière génération de fibres dites Hi-Nicalon S est apparue avec une résistance à l'oxydation améliorée à 1400°C par rapport aux fibres Hi-Nicalon. En effet, ces fibres sont quasi-stoechiométriques et ne contiennent quasiment plus d'oxygène [Takeda, 1998]. Elles possèdent une meilleure résistance au fluage jusqu'à 1500°C ainsi qu'un module élastique plus élevé (420 GPa) grâce à une taille de cristallites et un degré de cristallisation plus importants [Takeda, 1995].

Les fibres utilisées pour l'élaboration des composites de la présente étude sont de type Hi-Nicalon. Elles sont constituées de nanocristaux de SiC- β ($\cong 5$ nm) et de carbone libre aux

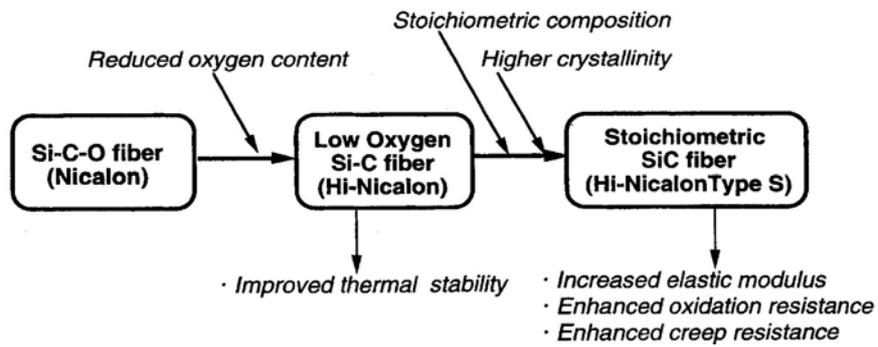


Figure 14 : Représentation schématique de l'amélioration des fibres SiC Nippon Carbon [Takeda, 1998].

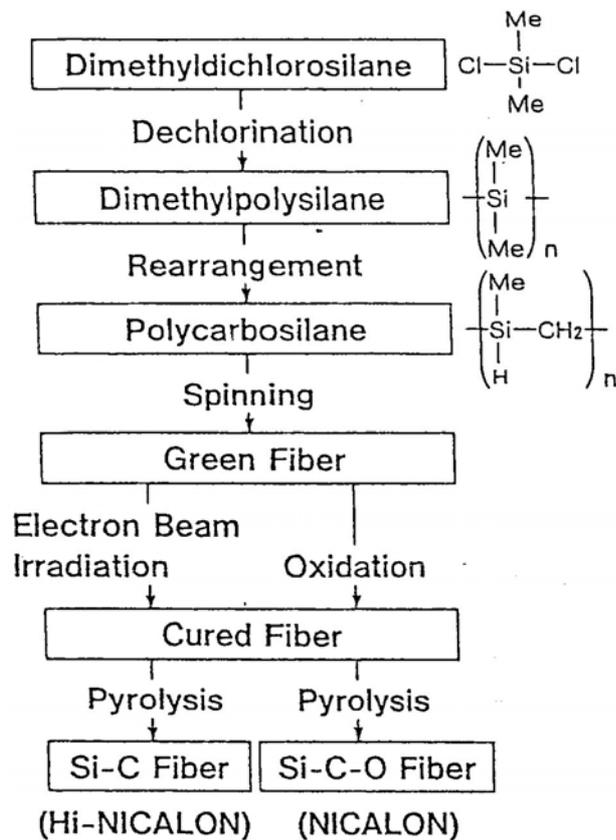


Figure 15 : Procédé de fabrication des fibres Nicalon et Hi-Nicalon SiC dérivées de PCS [Takeda, 1999b].

jointes de grains [Chollon, 1997] [Shimoo, 2001]. Les propriétés des fibres Hi-Nicalon (Nippon Carbon Co, Tokyo Japon) sont les suivantes [Takeda, 1995] :

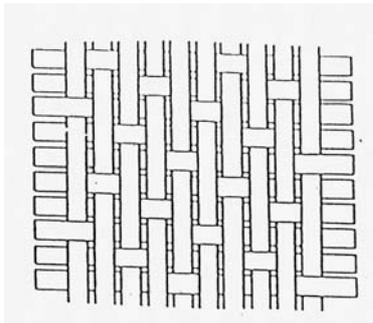
- Rapport C/Si : 1,39
- Masse volumique : $2,74 \text{ g.cm}^{-3}$
- Diamètre : $14 \mu\text{m}$
- Contrainte à la rupture : 2,8 GPa
- Déformation à rupture : 1%
- Module d'Young : 270 GPa.
- Composition chimique : Si 62,4 (wt%) ; C 37,1 (wt%) ; O 0,5 (wt%)

Pour l'élaboration des composites, des préformes fibreuses sont réalisées par tissage [Ko, 1989] [Gay, 1987] de fils (ou mèches) constitués de 500 fibres (figure 16) formant des textures adaptées aux pièces à réaliser en favorisant les directions privilégiées de renfort. Ces préformes sont ensuite densifiées par CVI afin d'obtenir un matériau composite avec le séquençage matriciel voulu (figure 17).

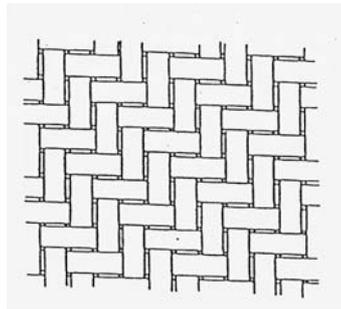
4.2.2 *L'interphase*

La présence d'une couche interfaciale (100 à 500 nm) entre la fibre et la matrice permet d'améliorer la résistance mécanique des composites : elle joue le rôle de fusible mécanique. En effet, si la liaison fibre/matrice est trop forte, le matériau présente un comportement fragile (rupture mode I) et si elle est trop faible, le transfert de charge de la matrice vers la fibre se fait mal et les fibres sont peu sollicitées. Un couplage fibre-matrice correct grâce à la présence d'un matériau compliant appelé interphase permet de dévier les micro-fissures parallèlement aux fibres (mode II), de provoquer une décohésion fibre/matrice et de dissiper leur énergie de propagation [Naslain, 1992a]. Cette interphase permet également d'accommoder les différences entre les propriétés thermomécaniques des fibres et de la matrice. Dans le cas de composites à matrice oxyde, des interphases de type monazite (LaPO_4) ou multicouche alumine/monazite ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$) ont notamment été proposées par Mawdsley et al. [Mawdsley, 2000]. Les interphases les plus utilisées dans le cas de composites à matrice non oxyde sont à base de carbone [Jouin, 1993], de matériaux bore-carbone [Morscher, 1997] [Jacques, 1995], bore-carbone-silicium [Sato, 1999], de nitrure de bore, obtenus par infiltration chimique en phase gazeuse à la surface des fibres [Rebillat, 1998] [Le Gallet, 2001].

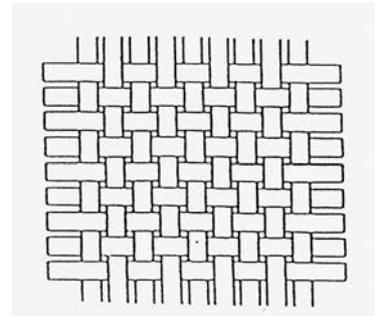
PREFORMES 2D



Satin (de 5)

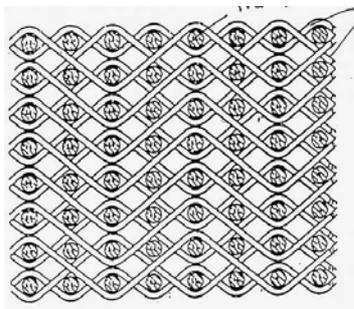


Sergé

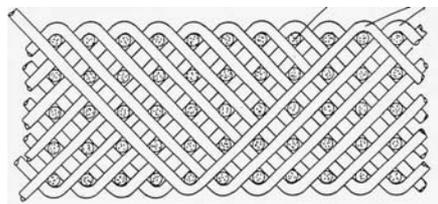


Toile (satin de 2)

PREFORMES 3D



Interlock couches à couches

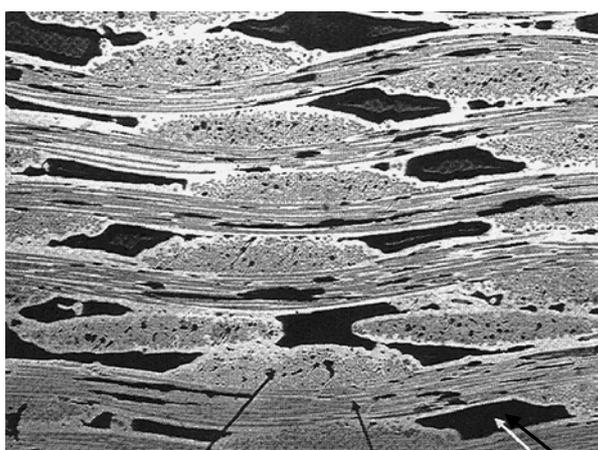


Interlock multicouche

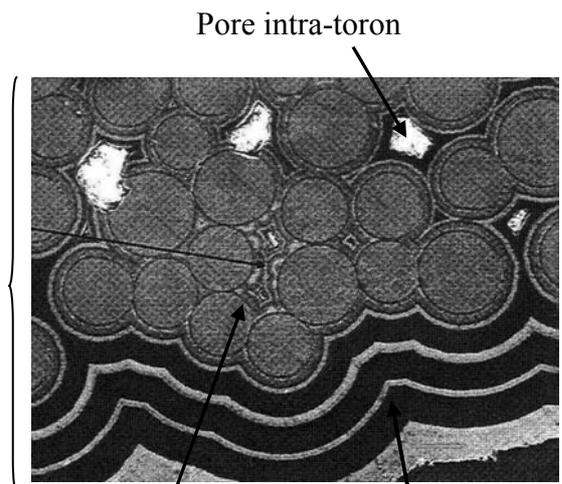


Aiguilletage

Figure 16 : Exemples d'architecture fibreuse de préformes [Gay, 1987] [Ko, 1989].



Fil transverse Fil longitudinal



Matrice intrafil Matrice interfil

Pore inter-toron
(macropore)

Figure 17 : Vue générale d'un composite à renfort fibreux densifié [Carrère, 1996].

Des interphases multicouche séquencées pyrocarbone/carbure de silicium ou nitrure de bore/carbure de silicium réalisée par CVI pulsée permettent encore d'améliorer la résistance à l'oxydation de l'interphase et de provoquer la multi-déviations des fissures [Droillard, 1993] [Naslain, 1993] [Heurtevent, 1996] [Pasquier, 1997] [Bertrand, 1998] [Legallet, 2001].

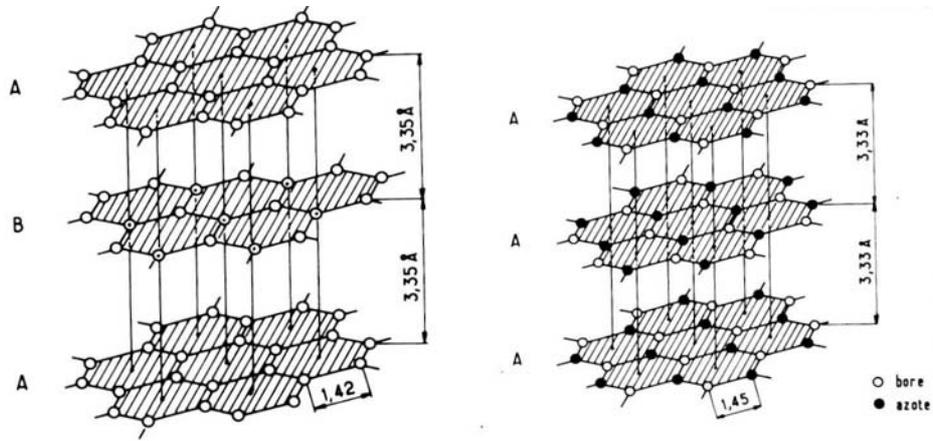
Les composites de la présente étude possèdent une interphase de type pyrocarbone à structure turbostratique, obtenu par craquage d'hydrocarbures gazeux à haute température [Grisdale, 1951]. Cette structure peut être définie par des couches graphitiques empilées parallèlement (structure lamellaire) mais avec un désordre de rotation et d'empilement selon l'axe \vec{c} (figure 18).

Le pyrocarbone réunit les propriétés adaptées au rôle de « fusible mécanique » : une faible résistance en cisaillement ainsi qu'une forte anisotropie mécanique favorisant la déviation de fissures ; il permet un bon transfert de charge de la matrice vers les fibres. Cependant une autre de ses propriétés est sa faible résistance à l'oxydation au-dessus de 400°C [Sheehan, 1987] [Marsh, 1989] [Filipuzzi, 1991] ; une protection efficace contre l'oxydation devra être apportée par la matrice.

4.2.3 La matrice

L'élaboration de la matrice auto-cicatrisante est réalisée par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) du renfort fibreux SiC à une température compatible avec la stabilité des fibres céramiques et à faible pression. Le séquençage de la matrice comportant les différentes couches SiC, B_xC_y, SiBC est réalisé à partir des précurseurs suivants :

- un mélange méthyltrichlorosilane (MTS : CH₃SiCl₃) et dihydrogène (H₂) pour le carbure de silicium (SiC) [Christin, 1979] [Naslain, 1992] [Loumagne, 1995]
- un mélange chlorure de bore (BCl₃), méthane (CH₄) et dihydrogène (H₂) pour le carbure de bore (B_xC_y) [Ducarroi, 1976], [Vandenbulcke, 1985].
- un mélange méthyltrichlorosilane (MTS : CH₃SiCl₃), chlorure de bore (BCl₃) et dihydrogène (H₂) pour le matériau ternaire SiBC [Goujard, 1995] [Goujard, 1994b].



Graphite

Nitride de bore hexagonal

Figure 18 : Représentation des structures cristallines du graphite et du nitrure de bore (BN) [Naslain, 1985b].

5 LA CICATRISATION SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE/CORROSIVE A HAUTE TEMPERATURE

Lorsque le composite est mis sous charge, la matrice séquencée se fissure et les fissures sont déviées le long des interfaces jouant le rôle de fusible mécanique. Tant qu'elles restent ouvertes, l'oxygène diffuse et réagit avec les couches borées ou le carbure de silicium formant une phase liquide $B_2O_3(-SiO_2)$ qui obstruent les ouvertures et limite la diffusion en profondeur de l'oxygène. La durée de vie du matériau est alors augmentée. Cependant, le processus d'auto-cicatrisation de la matrice séquencée présente des limites lors d'applications sous atmosphère corrosive (i.e en présence de vapeur d'eau). Entre 500 et 1000°C (où peu de silice est formée), la phase cicatrisante est rapidement détériorée puisque l'hydratation de B_2O_3 produit des espèces borées $H_xB_yO_z$ volatiles dès les basses températures (400°C). Notre travail consistera à améliorer la stabilité sous atmosphère corrosive dans la gamme de température 500-1000°C de la phase oxyde de bore (B_2O_3) en vue d'améliorer la durée de vie des composites destinés à de hautes performances mécaniques sous atmosphère corrosive. Avant de proposer une méthode adéquate pour limiter sa volatilisation, les paragraphes suivants décrivent le comportement de l'oxyde de bore sous atmosphère oxydante et corrosive.

5.1 Description et propriétés sous atmosphère oxydante de la phase oxyde de bore

Un verre est un solide non cristallin, c'est à dire ne présentant pas de structure ordonnée à longue distance. Il est notamment obtenu en figeant le désordre structural d'un liquide. La structure du verre B_2O_3 observée à température ambiante donne donc des informations sur l'organisation présente dans la phase cicatrisante liquide B_2O_3 obtenue par fusion ($T_f = 450^\circ C$).

L'oxyde de bore (B_2O_3) fait parti des oxydes formateurs de verre (ou vitrifiant) qui forment des réseaux tridimensionnels et peuvent à eux seuls former des verres (tout comme SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5). Les éléments B, Si, Ge, P ne sont pas suffisamment électropositifs pour former des structures ioniques tels que MgO , $NaCl$... et pas assez électronégatifs pour former des liaisons covalentes. En fait, la liaison dans les verres est un mélange de liaison ionique et de liaison covalente avec une structure tridimensionnelle non périodique. L'oxyde de bore est le seul oxyde formateur de verre dans lequel l'élément (bore) formateur de réseau apparaît avec une faible coordination égale à trois : un atome de bore est entouré de trois oxygènes avec un angle de $120^\circ C$ entre les liaisons B-O. Le mode d'enchaînement de ces unités

triangulaires (BO_3) n'est pas encore entièrement élucidé mais il y a une forte présomption pour la formation d'unités boroxols constituées par une association de trois unités (BO_3) (figure 19). Ces unités sont reliées entre elles par les oxygènes d'une manière asymétrique dans les trois directions de l'espace. La structure de l'oxyde de bore se présente sous forme de polyèdres de coordination déformés avec absence d'ordre à grande distance (figure 20). Cette configuration confère à l'oxyde de bore fondu la propriété de passer systématiquement à l'état vitreux au refroidissement [Volf, 1984].

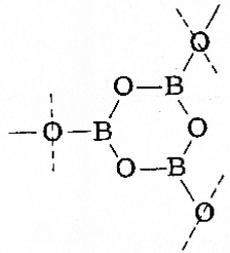


Figure 19 : Anneau boroxol observé dans l'oxyde de bore (B_2O_3) vitreux [Uhlmann, 1983].

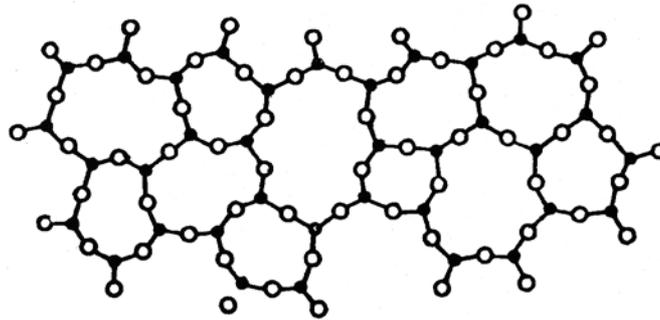


Figure 20 : Groupement d'atomes du type BO_3 suivant un réseau de polygones gauches irréguliers [Pascal, 1961].

Les liaisons B-O (1,38 Å) [Wells, 1982] sont très fortes mais les liaisons entre les unités structurales [BO_n] sont lâches d'où une faible température de fusion ($T_f = 450^\circ\text{C}$) et une viscosité beaucoup plus faible que celle de la silice (SiO_2) [Volf, 1984]. La force de liaison entre unités [BO_n] diminue avec la température, ce qui provoque un affaiblissement de la structure du verre. La diminution de la tension de surface permet alors la diminution de l'angle de contact et conduit à de bonnes propriétés de mouillage de la phase liquide B_2O_3 . Ce relâchement de la structure conduit également à une diminution de la densité de 1,825 à $21,6^\circ\text{C}$ et 1,520 à 900°C [Pascal, 1961]. L'oxyde de bore possède une perméabilité à l'oxygène relativement élevée, elle est encore accrue avec l'augmentation de la température due à la diminution de la viscosité [McKee, 2000] (figure 21).

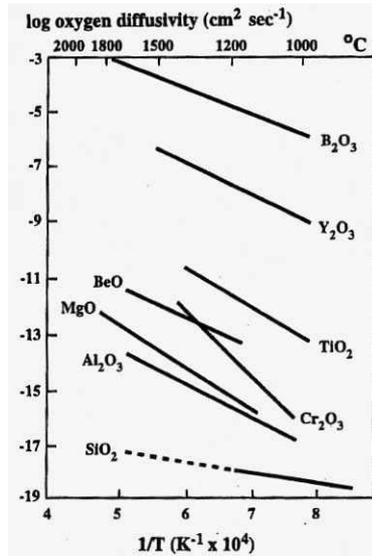


Figure 21 : Variation avec la température du coefficient de diffusion de l'oxygène dans divers oxydes [McKee, 2000].

Ce phénomène est contraire à l'effet recherché qui est de limiter la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau. Cependant, l'oxyde de bore est un des seuls oxydes à bas point de fusion capable d'apporter le phénomène d'auto-cicatrisation dès 500°C. L'oxyde de phosphore (P_2O_5) possède cette caractéristique ($T_f = 580^\circ C$) mais le phosphore présente l'inconvénient d'être pyrophorique. C'est pourquoi l'oxyde de bore demeure la phase cicatrisante la plus utilisée pour les basses températures ($T < 1000^\circ C$).

Il possède une tension de vapeur relativement élevée (figure 22). Sous air sec, l'oxyde de bore liquide se vaporise de manière significative qu'à partir de 900-1000°C sous forme de B_2O_3 , B_2O_2 , BO_2 [Soulén, 1954] [Viricelle, 2001a] [Courtois, 1993] (figure 23). Malheureusement, ce phénomène de volatilisation est largement amplifié en présence de vapeur d'eau et ceci dès les basses températures (500°C).

5.2 Comportement de la phase oxyde de bore sous atmosphère corrosive

En présence de vapeur d'eau, l'anhydride borique (B_2O_3) est converti en espèces borées HBO_2 [éq1], H_3BO_3 [éq2] et $(HBO_2)_3$ [éq3] dès 400°C. Les liaisons B-O-B sont remplacées par des liaisons B-O-H. La vapeur d'eau brise le réseau du verre B_2O_3 et le fragilise. Ces espèces possèdent une forte pression de vapeur saturante (figure 24) et sont responsables de la volatilisation rapide de la phase cicatrisante borée [Kobayashi, 1995] [Buchanan, 1993] [Chang, 1971] [Viricelle, 2001a].

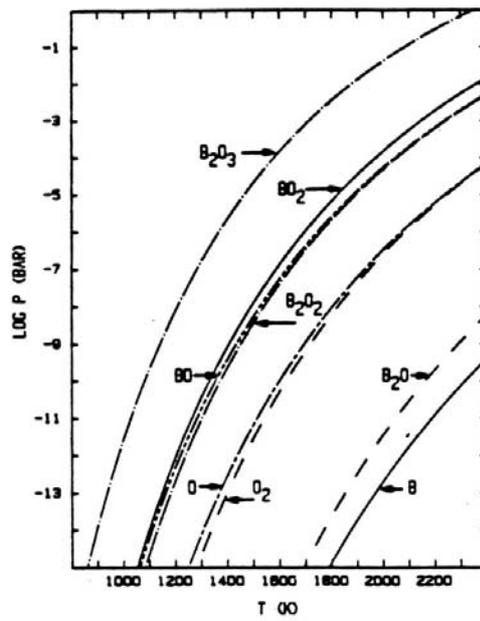


Figure 22 : Tension de vapeur des composés oxyde de bore [Lamoreaux, 1987].

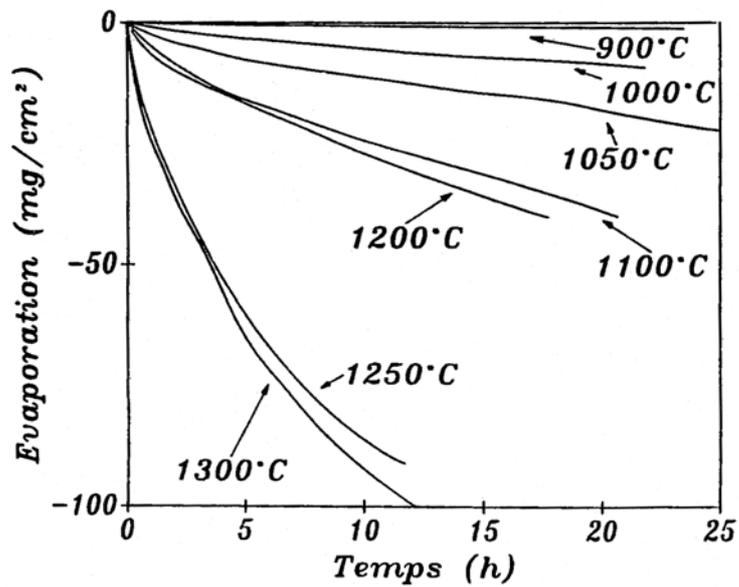


Figure 23 : Vaporisation d'un liquide oxyde de bore (B_2O_3) à plusieurs températures sous oxygène pur (débit de 5l/h) [Courtois, 1993].

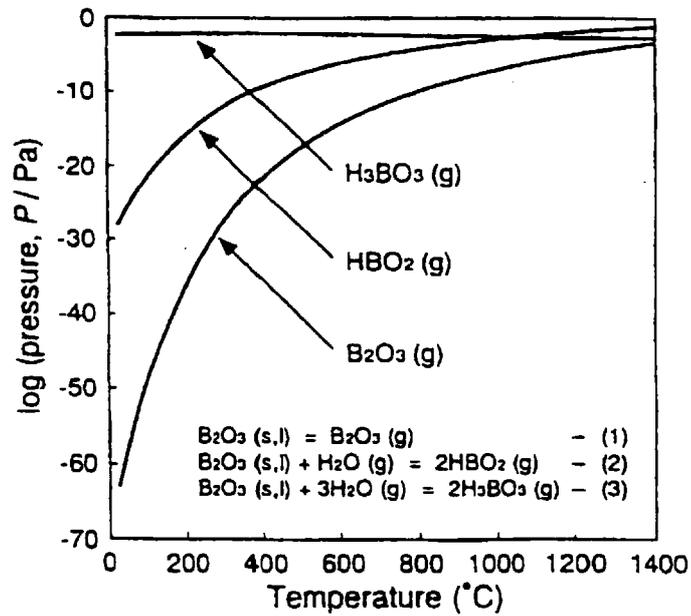


Figure 24: Pression de vapeur de B_2O_3 , HBO_2 et H_3BO_3 selon la température sous atmosphère humide obtenus par calculs thermodynamiques [Kobayashi, 1995].

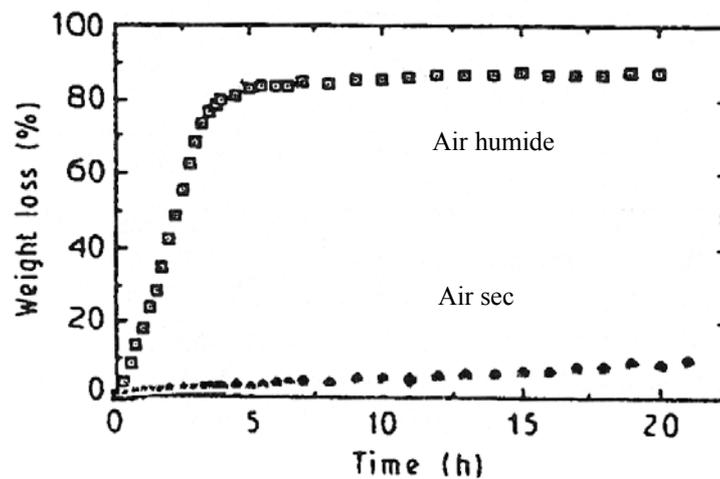
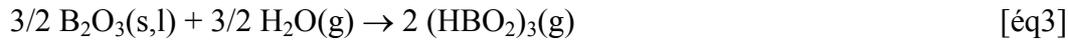
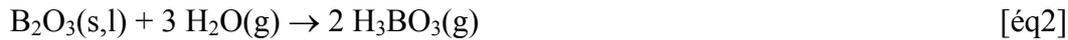


Figure 25 : Perte de masse due à la volatilisation de B_2O_3 en fonction du temps sous air sec et sous air humide (25% de vapeur d'eau) à 1100°C [Buchanan, 1993].



La figure 25 illustre l'augmentation de la perte de masse due à la volatilisation de B_2O_3 en présence d'humidité (comparée à celle sous air sec).

La mise en œuvre d'une phase cicatrisante à base d'oxyde de bore (B_2O_3) pose donc un important problème lors de l'utilisation des composites sous atmosphère humide en raison de sa forte sensibilité vis à vis de la vapeur d'eau dès les basses températures (500°C). Le but de la présente étude est de trouver un moyen d'augmenter la stabilité chimique de la phase borée sous atmosphère humide à haute température.

6 PLAN DE L'ÉTUDE

Ce travail propose d'introduire dans la matrice autocicatrisante Si-B-C un composé (de type X_rM_q) formant par oxydation un oxyde (X_mO_n) qui, en se mélangeant à l'oxyde de bore, le stabilisera vis à vis de la vapeur d'eau. L'ajout initial de ce composé de type X_rM_q se fera au sein du séquençage de la matrice Si-B-C par infiltration chimique en phase gazeuse (CVI).

Dans le chapitre suivant (chapitre deux), la démarche dans le choix de l'élément X est présentée, avec deux mécanismes possibles pour la rétention de l'oxyde de bore. Des critères supplémentaires sont pris en compte (possibilité de dépôt par CVD/CVI, capacité d'oxydation...). Plusieurs éléments X sont étudiés afin de retenir ceux qui méritent une approche expérimentale. Enfin, le choix de cet élément est validé suite à l'étude de la stabilité de mélanges oxydes dans le système $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{X}_m\text{O}_n (-\text{SiO}_2)$ entre 500°C et 1000°C sous atmosphère humide.

Le troisième chapitre est une étude thermodynamique sur les conditions de dépôt par voie gazeuse (CVD/CVI) à haute température de matériaux non-oxyde contenant cet élément X. Il s'agit d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux (composition initiale de la phase gazeuse, température et pression totale) sur la composition de la phase gazeuse et la nature des solides obtenus à l'équilibre. Les résultats de cette approche permettent d'orienter le choix des matériaux à déposer et de préciser les conditions expérimentales de leur élaboration.

Le quatrième chapitre porte sur l'optimisation des paramètres expérimentaux (température, pression, composition de la phase gazeuse) pour l'élaboration CVD de tels matériaux sur substrats plans. Cette optimisation porte également sur des mini-composites afin de prendre en compte l'infiltrabilité (CVI) de ces matériaux. Les dépôts sont systématiquement analysés chimiquement et caractérisés morphologiquement.

Le cinquième chapitre est consacré au comportement à haute température sous atmosphère corrosive de ces dépôts. Leurs vitesses et leurs mécanismes de dégradation sous atmosphère oxydante/corrosive sont étudiés sur substrat plan. Des essais de durée de vie et de vieillissement sous atmosphère corrosive de minicomposites sont présentés afin de conclure sur l'efficacité de cette nouvelle protection.

[Allardice et Walker, 1970] Allardice et Walker, « The effect of substitutional boron on the kinetics of the carbon-oxygen reaction », Carbon, 8, p. 375 (1970).

[Allen, 1993] Allen, Bowen, « Fatigue and fracture of a SiC/CAS continuous fibre reinforced glass ceramic matrix composite at ambient and elevated temperature », Ceramic Engineering&Science proceedings, 07-08/93, p. 265-272 (1993).

[Aveston, 1971] Aveston, Cooper, Kelly, « Single and multiple fracture », IPC Science and Technology Press, Paper 2, p. 15-26 (1971).

[Awasthi, 1988] Awasthi, Wood, « C/C Composite Materials for Aircraft Brakes », Advanced Ceramic materials, Vol.3, N°5 (1988).

[Bertrand, 1998] Thèse « Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (Pyc/SiC)_n et (BN/SiC)_n », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 1927 (1998).

[Bodet, 1993] Bodet, Thèse « Comportement à la rupture à chaud et en fluage, évolution de la microstructure de fibres issues de précurseurs organosiliciés », n°d'ordre 91, Université de Bordeaux I (1993).

[Boisvert, 1989] Boisvert, Hutter, Diefendorf, « Interface manipulation in ceramic matrix composites for improved mechanical performances », Proc.JP, US Conf.Compos.Mater. 4, p. 789-798 (1989)

[Brückner, 1966] Bruckner, « Physikalisch-chemische untersuchungen im system B₂O₃-SiO₂ », Glastechn.Ber.,39 [6], p. 283-293 (1966).

[Buchanan, 1993] Buchanan, Little, «Glass sealants for carbon-carbon composites », Journal of Materials Science, 28, p. 2324-2330 (1993)

[Buchanan, 1994] Buchanan, Little, «Particulate-containing glass sealants for carbon-carbon composites », Carbon, Vol.33, N°4, p. 491-497 (1995).

[Cairo, 2001] Cairo, Graça, Silva, Bressiani, « Functionally gradient ceramic coating for carbon-carbon antioxidation protection », Journal of the European Ceramic Society, 21, p. 325-329 (2001).

[Carrere, 1996] Thèse « Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 1592 (1996).

[Cavalier,] Cavalier, Christin, « Matériaux Composites Thermostructuraux », Techniques de l'ingénieur, Traité Généralités, A 7 804,.

[Chang, 1971] Chang , Wilcox, Material Result Bulletin, 6, p. 1297 (1971).

[Chermant, 1989] Chermant, « Les céramiques thermomécaniques », édition Presse du CNRS (1989).

[Chollon, 1997] Chollon, Pailler, Naslain, Laanani, Monthieux, Olry, « Thermal stability of a PCS-derived SiC fiber with a low oxygen content (Hi-Nicalon) », Journal of Materials Science, Vol 32, p. 327-347 (1997).

[Christin, 1979] Christin, Naslain, Bernard, « A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide-CVD. Application to the CVD infiltration of porous carbon-carbon composites », Proceedings 7th International Conference on CVD, edited by T.O.Sedwick et al., The Electrochemical Society, Pennington, p. 499-514 (1979).

[Christin, 1979] Thèse « Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 641, (1979).

[Colmet, 1982] Colmet, Naslain, Hagenmuller, Bernard, « Thermodynamic and experimental analysis of chemical vapor deposition of alumina from AlCl₃-H₂-CO₂ gas phase mixtures », Journal of the Electrochemical Society, 129 [6], p. 1367-1372 (1982).

[Corne, 1992] Corne, Lamon, « Approche des propriétés de l'interface fibre/matrice dans les composites à matrice céramique : résistance à la décohésion », 8ièmes Journées Nationales sur les Matériaux Céramiques (JNC8), Ecole polytechnique, Palaiseau, 16-18 novembre (1992).

[Courtois, 1993] Courtois, Desmaison, Tawill, « Protection against oxidation of C/SiC composites with a multilayer CVD coating (SiC/TiB₂/Si₃N₄) », Third Euro-Ceramics, Vol.3, Engineering Ceramics, Ed. by P.Duran, and J.F. Fernandez, published by Faenza Editrice Iberica, p. 803-808 (1993).

[Courtois, 1992] Thèse « Protection contre l'oxydation de composites C/siC par dépôt chimique en phase vapeur (TiB_2 , Si_3N_4) », Université de Limoges, n°d'ordre 31 (1992).

[Diefendorf, 1988] Diefendorf, Boisvert, « Processing of polymeric precursor, Ceramic matrix composites », Material Research Society Symposium Proceeding., 120, p. 157-162 (1988).

[Droillard, 1993] Thèse « Elaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencée C/SiC », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 913 (1993).

[Ducarroi, 1976] Ducarroi, Bernard, « Thermodynamic domains of the various solid deposits in the B-C-H-Cl vapor system », Journal of the Electrochemical Society, Vol. 123, n°1, p. 136-140 (1976).

[Dupel, 1993] Thèse « CVD/CVI pulsée du pyrocarbone. Application aux matériaux composites thermostructuraux », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 927 (1993).

[Eaton, 2002] Eaton, Linsey, « Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach », Journal of The European Ceramic Society, 22, p. 2741-2747 (2002).

[Evans, 1994] Evans, Zok, « Review : The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites », Journal of Materials Science, 29, p. 3857-3896 (1994).

[Ferraris, 2000] Ferraris, Montorsi, Salvo, « Glass coatings for SiC_f/SiC composites for high temperature application », Acta.Mater, 48, p. 4721-4724 (2000).

[Ferraris, 2002] Ferraris, Salvo, Smeacetto, « Cordierite-mullite coating for SiC_f/SiC composites », Journal of The European Ceramic Society, 22, p. 2343-2347 (2002).

[Filipuzzi, 1991] Filipuzzi, Thèse « Etude du comportement en environnement oxydant des matériaux composites 2D/SiC », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 593 (1991).

[Forio, 2000] Thèse « Comportement thermomécanique et durée de vie d'un composite 2D SiC/SiC à matrice multicouche et autocicatrisante », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 2171 (2000).

[Gay, 1987] Gay, « Matériaux composites », Traité des Nouvelles Technologies, série mécanique, Editions Hermès (1987).

[Goujard, 1994a] Goujard, Vandenbulke, Tawill, "The oxidation behavior of two and three dimensional C/SiC thermostructural materials protected by chemical vapour deposition polylayers coatings, Journal of Material Science., Vol 29, p. 6212-6220 (1994).

[Goujard, 1994b] Goujard, « Oxidation tests of carbonaceous composite materials protected by Si-B-C CVD coatings », Thin Solids Films, 245, p. 86-97 (1994)

[Goujard, 1995] Goujard, Vandenbulke, Bernard, « On the chemical vapour deposition of Si-B-C-based coatings in various conditions of supersaturation », Journal of the European Ceramic Society, Vol 15, p. 551-561 (1995).

[Griffith, 1921] Griffith, Phil.Trans.Roy.Soc., A221, p. 163 (1921).

[Grisdale, 1951] Grisdale, Pfister, Van Roosbroeck, Bell System Tech.J., 30, p. 271-314 (1951).

[Guillaumat, 1994] Thèse « Microfissuration des CMCs : relation avec la microstructure et le comportement mécanique », Université de Bordeaux I, n°d'ordre1056, (1994).

[Guo, 1995] Guo, Shen, Zheng, « Multilayered coatings for protecting carbon-carbon composites from oxidation », Carbon, Vol.33, n°4, p. 449-453 (1995).

[Guo, 1999] Guo, Song, Liu, Zhang, « Relationship between oxidation resistance and structure of B₄C-SiC/C composites with self-healing properties », Carbon 37, p. 33-40 (1999).

[Hannache, 1984] Hannache, Quenisset, Naslain, Heraud, « Composite materials made from a porous 2D-carbon-carbon preform densified with boron nitride by chemical vapour infiltration », Journal of Materials Science, 19, p. 202-212 (1984).

[Hannache, 1985] Hannache, Langlais, Naslain, « Kinetics of boron carbide chemical vapor deposition and infiltration », Proc.5th European Conference on CVD, (J.O Carlsson et al.eds), Uppsala, p. 219-233 (1985).

[Heraud, 1989] Heraud, Naslain, Quenisset, « Procédé de fabrication d'un matériau composite à matrice céramique à ténacité améliorée », Brevet français n°89 02718 (1989).

[Heurtevent, 1996] Heurtevent, Thèse « Matériaux multicouches nanoséquencés (PyC/SiC)_n. Application en tant qu'interphases dans les composites thermostrostructuraux », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 1476 (1996).

[Irwin, 1957] Irwin, « Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate », Journal of Applied Mechanics., 24, p. 361-364 (1957).

[Isola, 1998] Isola, Appendino, Bosco, Ferraris, Salvo, « Protective glass coatings carbon-carbon composites », Carbon, vol.36, n°7, p. 1213-1218 (1998).

[Jacques, 1995] Thèse « Elaboration et caractérisation de matériaux C(B)-application en tant qu'interphase dans les composites SiC/SiC », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 1398, (1995).

[Jeffrey, 1995] Jeffrey, Fergus, Wayne, Worrell, « Silicon-carbide/Boron- containing coatings for the oxidation protection of graphite », Carbon, vol.33, n°4, p. 537-543 (1995).

[Jouin, 1993] Jouin, Cotteret, Christin, « SiC/SiC interphase : case history », Designing Ceramic interfaces II, Proc.of the 2nd European Colloquium, Edited by Peteves, CEE Joint Res. Center, Petten (NL), p. 191-203, 11-13 Nov (1991).

[Kato, 2000] Kato, Fukasawa, Goto, « Reaction in Y₂SiO₅-SiC and Y₃Al₅O₁₂-SiC in yttrium-silicate / silicon carbide layered composites », Journal of the Ceramic Society of Japan, 108[9], p. 861-864 (2000).

[Ko, 1989] Ko, « Preform fiber architecture for ceramic matrix composites », American Ceramic Society Bulletin, Vol.68 [2], p. 401-414 (1989).

[Ko, 1997] Ko, Du, « Processing of Textile Preforms », Advanced Composites Manufacturing, ed. Gutowski, Chapter 5, p. 157-205 (1997).

[Kobayashi, 1995] Kobayashi, Maeda, Sano, Uchiyama, « Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B₄C-SiC powders », Carbon, Vol 33, N°4, p. 397-403 (1995).

[Labruquère, 1998] Labruquère, Thèse « Protection interne contre l'oxydation des composites carbone/carbone », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 1959, (1998).

[Lackey, 1997] Lackey, Vaidyaraman, More, « Laminated C-SiC matrix composites produced by CVI », *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.80, n°1, p. 113-11 (1997).

[Lamoreaux, 1987] Lamoreaux, hildenbrand, Brewer, « High temperature vaporization behavior of oxides II, Oxides of Be, Mg, Ca, Si, Ba... », *Journal of Physic and Chemistry, Ref.Data*, 16[3], p. 419-443 (1987).

[Lamouroux, 1999] Lamouroux, Bertrand, Pailler, Naslain, Cataldi, « Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites », *Composite Science and Technology*, 59 (1999), p.1073-1085.

[Lebrun, 1996] Lebrun, Lamouroux, Lamon, « Lifetime predictions for ceramic matrix composites at high temperature », *Comptes rendus des dixièmes journées nationales sur les composites (JNC10)*, Volume 3, publiés par D.Baptiste et A.Vautrin, Paris, 29-31 octobre (1996).

[Le Gallet, 2001] Le Gallet, Thèse « L'interphase de nitrure de bore multicouches dans les composites thermostructuraux SiC/SiC », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 2476 (2001).

[Lee, 1996] Lee, Miller, « Oxidation behavior of Mullite-Coated SiC and SiC/SiC Composites under Thermal Cycling between Room Temperature and 1200°C-1400°C », *Journal of the American Ceramic Society*, 79[3], p. 620-626 (1996).

[Lee, 2000] Lee, « Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics », *Surface and Coatings Technology*, p. 133-134, 1-7 (2000).

[Loumagne, 1995] Loumagne, Langlais, Naslain, « Physicochemical properties of SiC-based ceramics deposited by low pressure CVD from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ », *Thin Solids Films*, 254, p. 75-82 (1995).

[Marsh, 1989] Marsh, Ku, « Introduction to Carbon Science », edited by Marsh (1989).

[Marshall, 1985] Marshall, Cox, Evans, « The mechanics of matrix cracking in brittle matrix-fiber composite », *Acta.Metall.*, Vol.33, N°11, p. 2013-2021 (1985).

[Martin, 2003] Thèse « Oxydation/corrosion des matériaux composites SiC/SiC à matrice auto-cicatrisante », Université de Bordeaux I, n°d'ordre, (2003).

[Mawdsley, 2000] Mawdsley, Kovar, Halloran, « Fracture Behavior of alumina/Monazite Multilayer Laminates », Journal of the American Ceramic Society, 83 [4], p. 802-808 (2000).

[Mc Kee, 1986] Mc Kee, Carbon, 24, p. 733 (1986).

[McKee, 1970] McKee, « Effect of absorbed phosphorous oxychloride on the oxidation behavior of graphite », Carbon ,10, p. 491 (1972).

[McKee, 1983] McKee, Spiro, Lamby, « The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons », Carbon, 22, p. 507-511 (1983).

[McKee, 1984] McKee, Spiro, Lanby, « The inhibition of graphite oxidation by phosphorous additives », Carbon, vol.22, n°3, p. 285-290 (1984).

[McKee, 2000] McKee, « Oxidation Protection of Carbon Materials », Sciences of Carbon Materials, Chapter 12 (2000).

[Minet, 1987] Minet, Langlais, Naslain, « On the chemical vapor deposition of zirconia from ZrO₂-H₂-CO₂-Ar gas mixture. II – An experimental approach », Journal of Less-Common Metal, Vol. 132, p. 273-287 (1987).

[Minet, 1990] Minet, Langlais, Naslain, « Chemical vapor infiltration of zirconia within the pore network of fibrous ceramic materials from ZrCl₄-H₂-CO₂ gas mixture », Composite Science and Technology, 37, p. 79-107 (1990)

[More, 2002] More, Toetorelli, Walker, Kimmel, Miriyala, Price, Eaton, Sun, Linsey, « Evaluating environmental barrier coatings on ceramic matrix composites after engine laboratory exposures », Proceedings of ASME TURBO EXPO 2000, June 3-6, Amsterdam (2002).

[Morscher, 1997] Morscher, « Tensile stress rupture of SiCf/SiCm minicomposites with carbon and boron nitride interphases at elevated temperature in air », , Journal of the American Ceramic Society, Vol.80 [8], p. 2029-202 (1997).

[Napolitano, 1965] Napolitano,« Viscosity and density of boron trioxyde », , Journal of the American Ceramic Society, 48 [12], p. 613-616 (1965).

[Naslain, 1985] Naslain, « Introduction aux matériaux composites–2- Matrices métalliques et céramiques », ed. CNRS/IMC, Bordeaux (1985).

[Naslain, 1990] Naslain, Langlais, « Fundamental and Practical Aspects of the chemical Vapor Infiltration of Porous Substrates », High Temperature Science, Vol.27, Humana Press Inc. (1990).

[Naslain, 1992a] Naslain, « Composites SiC/SiC élaborés par CVI : rôle de l'interphase dans le comportement mécanique et effet d'un environnement oxydant », Comptes-Rendus JNC-8, Palaiseau (AMAC, Paris), 16-18 nov (1992).

[Naslain, 1992b] Naslain, « Sic-matrix CVI-composites : Processing, microstructure and mechanical behavior », Composites : Fracture Mechanics and technology, Proceedings of the Int.Symposium, Editors : Mileiko and Tvardovsky, 22-25, p. 347-363, Sept.(1992).

[Naslain, 1993] Naslain, « Fiber-matrix interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI », Composites interface, 1 (1993).

[Naslain, 1995] Naslain, « The concept of layered interphases in SiC/SiC », High-Temperature Ceramic-Matrix composites II : Manufacturing and materials development (A.G.Evans and R.Naslain, eds.), Ceram.trans., 58, p. 23-39 (1995).

[Pascal, 1961] Pascal, « Nouveau traité de chimie minérale sous la direction de Paul Pascal », tome VI, Edition Masson et compagnie (1961).

[Pasquier, 1997] Thèse « Comportement thermomécanique d'un composite type SiC/SiC à interphase séquencée, effet de l'environnement », Université de Bordeaux I, n°d'ordre1727, (1997).

[Peres, 1985] Thèse « Analyse théorique et expérimentale du rôle des paramètres de microstructure sur le comportement des composites à matrice fragile », Université de Lyon, n°d'ordre 88, (1988).

[Piquero, 1995a] Piquero, Vincent, Bouix, « Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers », Carbon, Vol.33, n°4, p. 455-467 (1995).

[Piquero, 1995b] Piquero, Vincent, Bouix, « B₄C+SiC codeposition by RCVD on a graphite substrate », Journal of Material Synthesis Processing, Vol.3, N°4, p. 231-245 (1995).

[Rebillat, 1998] Rebillat, Guette, Espitalier, Debievre, Naslain, « Oxidation resistance of SiC/SiC micro and minicomposites with highly cristallised BN interphase », Journal of the European Ceramic Society, n°18, p. 1809-1819 (1998).

[Ricca, 1994] Ricca, Thèse « L'interphase BN dans les matériaux composites à fibres Si-C-O Nicalon et à matrice vitrocéramique de type MAS », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 996 (1994).

[Riebling, 1964] Riebling, « Structure of borosilicate and borogermanate melts at 1300°C ; a viscosity and density study », Journal of the American Ceramic Society, 47 [10], p. 478-483 (1964).

[Rockett, 1965] Rockett, Foster, « Phase relations in the system boron oxide-silica », Journal of the American Ceramic Society, Vol.48, n°2, p. 75-80 (1965).

[Rossignol, 1984a] Rossignol, Langlais, Naslain, « A tentative modelization of titanium carbide C.V.I within the pore network of two-dimensional carbon-carbon composite preforms », Proc.9th Int.Conf. on CVD, (Mc Robinson and al.eds), the Electrochemical Society, Pennington, p. 596-614 (1984).

[Rossignol, 1984b] Rossignol, Naslain, Hagenmuller, L.heraud, J.J.Choury, Proc. Euro-CVD-III, Neuchâtel, (H.E Hintermann,ed.), LSRH, Neuchâtel, p. 162-168 (1980).

[Sato, 1999] Sato, Morozumi, Funayama, Isoda, « Mechanical properties and oxidation resistance of C-Si-B coated silicon nitride fiber reinforced Si-N-C composites with cross-ply structure », Composites : Part A 30 p. 577-581 (1999).

[Savage, 1992] Savage, « Carbon-Carbon Composites », Chemistry and Industry, p. 525-529, Juillet (1992).

[Sheehan, 1987] Sheehan, « Ceramic coatings for carbon materials », Proceedings of the fourth annual conference on materials technology at Carbondale, Illinois, Etats-Unis, Mai, M.Genisio (1987).

[Shimoo, 2000] « Oxidation of low-Oxygen Silicon Carbide Fibers (Hi-Nicalon) in Carbon Dioxide », Journal of the American Ceramic Society, 84 [12], p. 2975-2980 (2001).

[Siron, 1996] Thèse « Approche micro-macro du comportement mécanique et de la rupture d'un composite carbone/carbone à architecture fibreuse multidirectionnelle », n°d'ordre 1498, Université de Bordeaux I (1996).

[Soulen, 1954] Soulen, Sthapitanonda, Margrave, « Vaporization of inorganic substances : B_2O_3 , TeO_2 and Mg_3N_2 (1) », Department of Chemistry, University of Wisconsin, Vol 59 (1954).

[Spear, 1989] «Thermodynamical modeling of steady state CVD processes», Proc.9th Int.Conf. on CVD, Paris, France, Ed. McRobinson et al., The Electrochemical Society, Pennington, p. 81-97 (1989).

[Stinton, 1991] Stinton, McLaughlin, Riester, « Fabrication and testing of corrosion resistant coatings », HTCMC 3, p. 1146-1153, Japon, 1991.

[Sudre, 1993] Sudre, Passily, Parlier, « Evaluation of thermal residual stresses in SiC/MLAS and SiC/SiC composites by the microindentation push-down test », Ceramic Engineering&Science Proceedings, 07-08/93, p. 180-186 (1993).

[Takeda, 1994] Takeda, Sakamoto, Imai, H.Ichikawa, T.Ichikawa, « Properties of stoichiometric silicon carbide fiber derived from polycarbosilane », Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.15, n°4, p. 133-141 (1994).

[Takeda, 1995] Takeda, Sakamoto, Saeki, Imai, Ichikawa, « High Performance Silicon carbide fiber Hi-Nicalon for ceramic matrix composites », Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.16, n°4 (1995).

[Takeda, 1998] Takeda, Urano, Sakamoto, Imai, « Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S », Journal of Nuclear Materials, 258-263, p. 1594-1599 (1998).

[Takeda, 1999a] Takeda, Sakamoto, Imai, Ichikawa, «Thermal stability of the low-oxygen-content silicon carbide fiber, Hi-Nicalon », Composites Science and Technology, 59, 813-819 (1999).

[**Takeda, 1999b**] Takeda, Imai, Ichikawa, Kasai, Seguchi, Okamura, « Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation curing process », *Composites and Surface Technology*, 59, p. 793-799 (1999)

[**Uhlmann, 1983**] Uhlmann, Kreidl, *Glass Science and technology*, Volume 1, Glass-Forming Systems, p. 162 (1983).

[**Vandenbulcke, 1985**] Vandenbulcke, « Theoretical and experimental studies on the chemical vapor deposition of boron carbide », *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 24, p. 568-575 (1985).

[**Vandenbulcke, 1996**] Vandenbulcke, Goujard, « Multilayer systems based on B, B₄C, SiC and SiBC for environmental composite protection », *Proceedings of the International Conference on Advanced Materials, Beijing, china, « Progress in Advanced Materials and Mechanics »*, p. 1198-1204, August 12-15 (1996).

[**Webster, 1998**] Webster, Westwood, Hayes, Day, Taylor, Duran, Aparicio, Rebstock, Vogel, « Oxidation protection coatings for C/SiC based on yttrium silicate », *Journal of the European Ceramic Society*, 18, p. 2345-2350 (1998).

[**Viricelle, 2001a**] Viricelle, Goursat, Bahloul-Hourlier, «Oxidation behavior of boron carbide based material in dry and wet oxygen», *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.63 p. 507-515 (2001).

[**Viricelle, 2001b**] Viricelle, Goursat, Bahloul-Hourlier, «Oxidation behavior of a multi-layered ceramic-matrix composite (SiC)_f/C/(SiBC)_m», *Composites Science and Technology*, 61, p. 607-614 (2001).

[**Volf, 1984**] Volf, « Chemical Approach to Glass », *Glass Science and Technology* 7, ELSEVIER, p. 158-159 (1984).

[**Wells, 1982**] Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, Oxford science Publications, p. 1066-1067 (1982).

[**Wicke, 1955**] Wicke, 5th Int.Symp.Combustion, New York, Eds.Reinhold, p. 245 (1955).

[**Yajima, 1975a**] Yajima, Hayashi, Omori, « Continuous silicon carbide fibers of high tensile strength », *Chemical Letters*, Vol.9, p. 931-934 (1975).

[Yajima, 1975b] Yajima, Okamura, Hayashi, « Structural analysis in continuous silicon carbide fibers of high tensile strength », Chemical Letters, Vol.12, p. 1209-1212 (1975).

[Yajima, 1978] Yajima, Hasegawa, Okamura, Matsuzawa, « Development of high tensile strength silicon carbide fiber using an organosilicon polymer precursor », Nature, Vol.273, n°5663, p. 525-527 (1978).

[Yajima, 1980] Yajima, Hasegawa, Imura, « Synthesis of continuous silicon carbide fiber. Part 2 : Conversion of polycarbosilane fiber into silicon carbide fiber », Journal of Material Science, Vol.15, p. 720-728 (1980).

[Yoshimi, 2002] Yoshimi, « Oxidation behavior of Mo_5SiB_2 -based alloy at elevated temperatures », Intermetallics, 10, p. 407-414 (2002).

CHAPITRE 2

Etude de la stabilisation de l'oxyde de bore en milieu oxydant humide

Sous atmosphère oxydante humide à haute température, la phase cicatrisante issue de la matrice Si-B-C subit une dégradation importante par transformation de l'anhydride borique (B_2O_3) en hydroxydes fortement volatiles (chapitre 1). Afin de limiter cette volatilisation, il est proposé d'introduire au sein de la matrice un matériau non oxyde contenant un élément X qui par oxydation donnera un composé X_mO_n capable de stabiliser l'oxyde de bore en présence de vapeur d'eau à haute température.

Dans une première partie, deux mécanismes possibles de stabilisation sont étudiés sur la base d'une recherche bibliographique, en vue de sélectionner l'élément stabilisant X. La validation de ce choix fait l'objet des deux parties suivantes qui sont des études expérimentales menées à partir de mélanges de poudres céramiques : tout d'abord une étude du système oxyde $B_2O_3-X_mO_n(-SiO_2)$ avec synthèse de composés et tests sous atmosphère corrosive à haute température ; puis une étude du système non oxyde X-B(-Si)-(C)-(N) avec tests sous atmosphère oxydante sèche et humide à haute température.

1	CHOIX DE L'ELEMENT X STABILISANT L'OXYDE DE BORE	54
1.1	CHANGEMENT DE COORDINATION DU BORE (MECANISME 1).....	54
1.2	FORMATION D'UN COMPOSE DEFINI (MECANISME 2)	55
1.3	AUTRES CRITERES DE CHOIX DE L'ELEMENT X	56
1.3.1	<i>Capacité d'oxydation de la nouvelle couche</i>	56
1.3.2	<i>Fluidité de la phase cicatrisante</i>	56
1.3.3	<i>Dépôt par CVD/CVI de la couche non oxyde contenant l'élément X</i>	57
1.4	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE POUR LE CHOIX DE L'ELEMENT X.....	57
1.5	CHOIX DE L'ELEMENT ALUMINIUM : X = AL	63
1.5.1	<i>Formation des composés définis $Al_4B_2O_9$ et $Al_{18}B_4O_{33}$</i>	63
1.5.2	<i>Introduction de silice (SiO_2) dans le système $B_2O_3-Al_2O_3$</i>	65
1.5.3	<i>Bibliographie sur des matériaux contenant les éléments aluminium et bore (Al, B)</i>	65
1.5.4	<i>Bilan sur le choix de l'élément aluminium</i>	67
2	SYNTHESE ET COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE SOUS ATMOSPHERE HUMIDE DES BORATES D'ALUMINIUM.....	68
2.1	PREPARATION DES VITROCERAMIQUES	68
2.2	TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	70
2.2.1	<i>Diffraction des rayons X</i>	70
2.2.2	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	70
2.2.3	<i>Analyses par spectrométries Raman et infra-rouge</i>	71
2.3	CARACTERISATION DES VITROCERAMIQUES SYNTHETISEES.....	71
2.3.1	<i>Système $B_2O_3-Al_2O_3$</i>	71
2.3.2	<i>Système $B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$</i>	74
2.4	TESTS SOUS ATMOSPHERE CORROSIVE A HAUTE TEMPERATURE (900°C ET 1200°C)	77
2.4.1	<i>Méthode expérimentale</i>	77
2.4.2	<i>Tests de corrosion à 900°C</i>	77
2.4.3	<i>Test de corrosion à 1200°C</i>	79
2.4.4	<i>Conclusion</i>	83
3	COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE SOUS ATMOSPHERE HUMIDE DE MELANGES NON-OXYDE DANS LE SYSTEME B-Al(-Si)(-C)(-N)	84
3.1	TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	84
3.2	DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA RESISTANCE A L'OXYDATION DES CONSTITUANTS UTILISES DANS CETTE ETUDE	84
3.3	TEST SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE SECHE	85
3.3.1	<i>Test à 900°C</i>	85
3.3.2	<i>Test à 750°C</i>	86
3.4	TEST SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE HUMIDE.....	88
3.4.1	<i>Test de corrosion à 900°C</i>	88
3.4.2	<i>Test de corrosion à 1200°C</i>	89
3.5	CONCLUSION.....	91

1 CHOIX DE L'ELEMENT X STABILISANT L'OXYDE DE BORE

Deux approches sont envisagées afin de limiter la volatilisation de l'oxyde de bore à haute température ($> 400^{\circ}\text{C}$) sous atmosphère humide.

1.1 Changement de coordination du bore (mécanisme 1)

Afin de limiter le phénomène de volatilisation, il est possible d'exploiter quelques particularités de l'oxyde de bore (B_2O_3). L'oxyde de bore est le seul oxyde dont l'élément (bore) formateur de verre apparaît avec une faible coordination égale à trois (unités $[\text{BO}_3]$) [Volf,1984]. De plus, le bore diffère des autres formateurs de **réseau en présence de composés contenant des liaisons ioniques**, e.g des oxydes métalliques. En effet, leur présence provoque un changement de coordination du bore de trois à quatre atomes d'oxygène suite à une modification de configuration électronique (interaction donneur/accepteur). La structure de la phase oxyde de bore se transforme alors en une combinaison d'unités $[\text{BO}_3]$ et $[\text{BO}_4^-]$, produisant des polyanions complexes sous forme de chaînes liées dans les trois dimensions (figure 1) [Campa, 1995]. De tels groupements sont comparables à ceux rencontrés dans les composés borates. Ce changement s'accompagne d'une réorganisation du verre conduisant notamment à une augmentation de la densité, de la viscosité et de la température de transition vitreuse. Ce phénomène, appelé « **anomalie du bore** » [Volf,1984], pourrait diminuer la diffusion des espèces oxydantes (O_2 , H_2O), aider à la rétention du bore et limiter la dégradation de la phase cicatrisante.

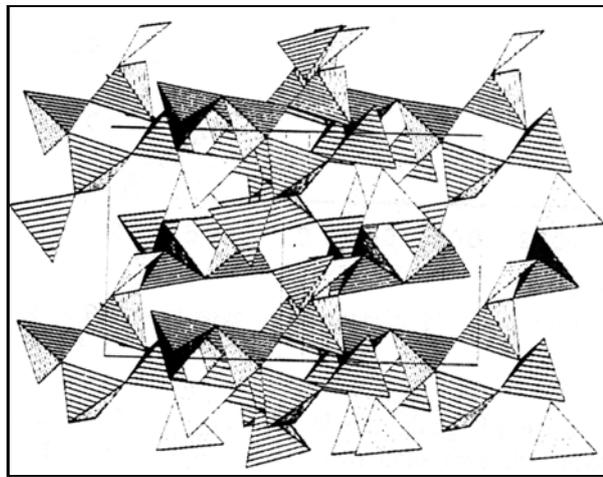


Figure 1 : Perspective selon la direction $[101]$ du réseau boré constitué de tétraèdres BO_4 et de triangles $[\text{BO}_3]$ dans un composé $\text{RNi}(\text{BO}_2)$ [Campa, 1995].

A titre d'exemple, ce changement de structure dans un verre boré en présence d'oxyde de sodium (NaO) est illustré par la figure 2 [Nemilov, 1997].

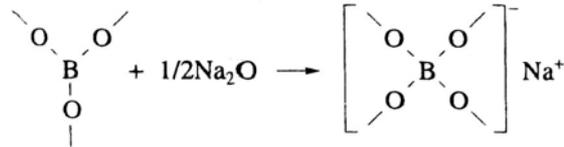


Figure 2 : Transformation d'un atome de bore avec une coordination égale à trois en un atome de bore avec une coordination égale à quatre [Nemilov, 1997].

De même, dans le cas d'un verre sodoborate, l'addition d'oxyde de nickel (NiO) cause des déformations dans la structure [Farouk, 1995]. L'augmentation de la densité du verre, de la température de transition vitreuse et du degré de covalence des liaisons observée à partir d'une certaine concentration d'oxyde de nickel est probablement liée à un changement de structure du verre. Pal et al. [Pal, 1998] ont réalisé une étude structurale sur des verres fer-bore contenant de l'oxyde de nickel (NiO) et de l'oxyde de zinc (ZnO). Des analyses par spectrométrie infrarouge ont montré que le réseau de verre est formé d'unités $[\text{BO}_4^-]$ et $[\text{BO}_3]$ connectées aléatoirement (il n'y avait plus de trace d'unités boroxols $[\text{BO}_3]$ seules).

L'addition d'oxyde de phosphore (P_2O_5) dans un verre borosilicaté permet également la formation d'un réseau local de structure BPO_4 (formation de cristaux de BPO_4) avec changement de coordination du bore de trois à quatre [Adamczyk, 1999] [Youngman, 2000]. Dans cette étude, l'augmentation de la densité est confirmée et conduit à la diminution de la solubilité d'hydrogène moléculaire au sein du réseau du verre.

L'ajout de composés de type oxydes métalliques tels NiO, ZnO, TiO_2 , Cr_2O_3 , GeO_2 , Na_2O ... peut donc avoir pour conséquence une modification de la structure de la phase oxyde de bore et peut-être la création d'un réseau assez rigide pour limiter le phénomène de volatilisation.

1.2 Formation d'un composé défini (mécanisme 2)

La seconde solution consiste à limiter la réactivité de l'oxyde de bore vis à vis de l'humidité par liaison chimique avec un autre composé oxyde X_mO_n . La formation de cristaux de **composés définis de type $a\text{B}_2\text{O}_3-b\text{X}_m\text{O}_n$ plus stables que l'oxyde de bore (B_2O_3)** à

haute température sous atmosphère corrosive pourrait limiter la volatilisation de la phase cicatrisante. La température de fusion ou de décomposition de ces cristaux doit être au moins égale à 1000°C.

La formation d'une vitrocéramique constituée de cristaux de composé défini noyés dans une matrice oxyde de bore permettrait de piéger l'oxyde de bore au sein d'un composé défini $aB_2O_3-bX_mO_n$ et limiter l'accès de la vapeur d'eau et de l'oxygène vers la matrice borée. Lavrenko [Lavrenko, 1997] a par exemple montré que l'oxydation d'un composite particulaire AlN-ZrB₂ conduit à la formation d'une couche dense constituée de cristaux borates d'aluminium ($2Al_2O_3.B_2O_3$, $3Al_2O_3.4B_2O_3$) au sein d'une matrice borée. Cette couche présente une bonne adhésion sur le composite et assure une bonne résistance à l'oxydation du matériau jusque 1400°C. Au sein de composites particuliers AlN-TiB₂, Clédat-Schneider [Clédat-Schneider, 1997] a montré la limitation de l'oxydation active liée à la volatilisation excessive de l'oxyde de bore (obtenu par oxydation de TiB₂) grâce à sa rétention au sein de composés définis borates d'aluminium ($2Al_2O_3.B_2O_3$ et $9Al_2O_3.2B_2O_3$). Wang et al. [Wang, 2000a] [Wang, 2001b] ont également démontré la stabilité sous atmosphère oxydante sèche de composés définis borate de magnésium (Mg₃B₂O₆) et borate d'aluminium ($9Al_2O_3.2B_2O_3$) jusqu'à respectivement 1400°C et 1300°C.

Outre la stabilisation de l'oxyde de bore, l'élément retenu devra satisfaire d'autres critères, liés notamment au procédé d'élaboration et aux conditions d'application du matériau.

1.3 Autres critères de choix de l'élément X

1.3.1 Capacité d'oxydation de la nouvelle couche

Afin de limiter la volatilisation de l'oxyde de bore entre 500 et 1000°C, le matériau contenant l'élément X doit s'oxyder de manière significative en X_mO_n dans cette gamme de température. La température de début d'oxydation ainsi que la vitesse d'oxydation dépendront de l'élément associé à X ainsi que de la taille des grains et de leur orientation cristalline.

1.3.2 Fluidité de la phase cicatrisante

Afin de garder l'efficacité de la cicatrisation du matériau par écoulement d'une phase oxyde au sein des fissures, il est nécessaire de conserver une certaine fluidité à cette phase. L'ajout d'un oxyde métallique (mécanisme 1) ne doit pas conduire à une trop forte augmentation de la viscosité du liquide. Dans le cas du mécanisme 2, le mélange cicatrisant

doit être constitué de cristaux de composé défini associés à une certaine quantité de phase liquide oxyde de bore afin que le mélange puisse obstruer les fissures.

1.3.3 Dépôt par CVD/CVI de la couche non oxyde contenant l'élément X

Le matériau non oxyde X_rM_q sera introduit au sein de la matrice séquencée Si-B-C par infiltration chimique en voie gazeuse (CVI). Ceci implique que :

(i) les précurseurs gazeux de X et de M existent ou puissent être fabriqués.

(ii) les conditions de dépôt du matériau X_rM_q soient compatibles avec les conditions expérimentales couramment utilisées dans le cas d'infiltration de préformes de fibres base SiC, c'est à dire dans la gamme :

$$1 \leq P \leq 10 \text{ kPa}, 600 \leq T \leq 1100^\circ\text{C}.$$

Parmi ces critères supplémentaires pour le choix de l'élément X, la possibilité de dépôt par voie gazeuse est le plus contraignant. Il faut rappeler que le but n'est pas de réaliser un dépôt de surface mais d'infiltrer le matériau X_rM_q au sein de minicomposites. Le choix de l'élément X se fera donc en considérant un dépôt X_rM_q déjà largement étudié dans la littérature.

1.4 Etude bibliographique pour le choix de l'élément X

Une étude bibliographique sur divers systèmes $X_mO_n-B_2O_3$ a été réalisée afin d'établir une liste d'éléments X dont la présence est susceptible de limiter la volatilisation de l'oxyde de bore. Dans le cas d'un changement de coordination du bore (mécanisme 1), des éléments conduisant à des oxydes ioniques ont été envisagés. Dans le cas de la formation de composés définis avec l'oxyde de bore (mécanisme 2), une étude des diagrammes de phases des systèmes $X_mO_n-B_2O_3$ a permis la sélection des éléments susceptibles de former ces composés.

Les éléments envisagés (tableau 1) sont notamment le magnésium, le molybdène, le zinc, le zirconium, le chrome, le nickel, l'aluminium, le titane, le phosphore...

Les éléments de la famille des alcalins (Li, Na...) sont également connus comme ajout dans la fabrication des verres pour abaisser leur sensibilité vis à vis de l'humidité. Ils ont cependant été écartés puisqu'ils peuvent intervenir comme catalyseurs dans les mécanismes d'oxydation des différents constituants des CMC considérés dans cette étude [Cheng, 2002].

Tableau 1 : Liste des éléments X envisagés selon les mécanismes 1 et/ou 2 (*caractère italique et souligné : facteur d'élimination*).

Elément	Mécanisme	Possibilités de dépôt par CVD/CVI d'un composé non oxyde	Choix
Aluminium (Al)	<p>Mécanisme 2 : formation de deux composés coexistant avec une phase liquide</p> <p>$2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ ($T_{décomposition} = 1035^\circ C$)</p> <p>$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ ($T_{décomposition} > 1500^\circ C$)</p> <p>[Phase Equilibria Diagrams] (figure 3)</p> <p>Mécanisme confirmé sous atmosphère sèche par la bibliographie [Lavrenko, 1997] [Clédat-Schneider, 1997] [Wang, 2000]</p>	<p><u>AlN</u> (Température de dépôt : 600-1400°C)</p> <p>➤ Précurseur organométallique : triméthyl aluminium [Azema, 1991], [Jeffrey, 1992]</p> <p>➤ Précurseurs gazeux : $AlCl_3 + NH_3$ [Suzuki, 1987] [Nickel, 1989] [Lee, 1991a] [Goto, 1992] [Khan, 1994] [Casaux, 1997] [Li, 1997] [Armas, 2000] [Nitodas, 2001]</p> <p>$AlBr_3 + NH_3$ [Itoh, 1989] [Pauleau, 1982]</p> <p>➤ Autres précurseurs : NH_4AlBr_4 [Gorodetsky, 1999]</p> <p>Complexe $AlCl_3 \cdot 3NH_3$ [Chu, 1975]</p> <hr/> <p><u>AlN-BN</u></p> <p>➤ Précurseurs gazeux : $AlCl_3 + NH_3 + BCl_3$ [Lee, 1991b]</p> <hr/> <p><u>AlB₁₂</u></p> <p>➤ Précurseurs gazeux : $AlCl_3 + BCl_3$ [Lowe, 1997] [Motojima, 1981]</p>	Retenu
Chrome (Cr)	<p><i><u>pas de composé défini dans le diagramme de phase $CrO_3-B_2O_3-K_2O-Na_2O$</u></i></p> <p><i><u>Cr_2O_3 volatile à partir de 1000°C</u></i> [Graham, 1971]</p>	<i><u>Dépôt peu étudié</u></i>	NON
Cobalt (Co)	<p>Mécanisme 2 : formation d'un composé $xCoO \cdot yB_2O_3$ coexistant avec une phase liquide</p>	<i><u>Dépôt peu étudié</u></i>	NON

Elément	Mécanisme	Possibilités de dépôt par CVD/CVI	Choix
Magnésium (Mg)	<p>Mécanisme 2 : formation de deux composés coexistant avec une phase liquide</p> <p>$MgO \cdot 2B_2O_3$ ($T_f = 1003 \pm 10^\circ C$) $2MgO \cdot B_2O_3$ ($T_f = 1155 \pm 5^\circ C$) [Phase Equilibria Diagrams] (figure 4)</p> <p>Mécanisme confirmé sous atmosphère sèche par la bibliographie [Wang, 2000a] [Wang, 2001b]</p>	<p>➤Précurseurs gazeux :</p> <p><i>Halogénures ($MgCl_2$, $MgBr_2$) très stables</i> (enthalpies libres de réaction ΔG_r sont très négatives [Thermodynamical Data of pure Substances, 1993])</p> <p>→ dépôt CVD difficile</p>	NON
Manganèse (Mn)	<p>Mécanisme 2 : formation de trois composés coexistant avec une phase liquide</p> <p>$MnO \cdot B_2O_3$ ($T_f \approx 750^\circ C$) $MnO \cdot 3B_2O_3$ ($T_f \approx 920^\circ C$) $MnO \cdot 2B_2O_3$ ($T_f \approx 1000^\circ C$) [Phase Equilibria Diagrams] (figure 5)</p>	<i>Dépôt peu étudié</i>	NON
Molybdène (Mo)	<p>Mécanisme 2 : Difficulté de réaction entre Mo_xO_y et B_2O_3 et <i>MoO_3 volatile dès $750^\circ C$</i> [Park, 1999] [Shobu, 1988] [Akinc, 1999]</p>	<p>$MoSi_2$</p> <p>➤Précurseurs gazeux : $MoCl_5 + SiCl_4$, $T_{dépôt} : 1000^\circ C$ [Bobet, 1993]</p> <hr/> <p>MoB_2, Mo_2B_5</p> <p>➤Précurseurs gazeux : $MoCl_5 + BBr_3$, $T_{dépôt} : 1400-1600^\circ C$ [Galasso, 1991] trop élevée</p>	NON
Nickel (Ni)	<p>Mécanisme 1 confirmé par la bibliographie [Farouk, 1995]</p> <hr/> <p>Mécanisme 2: formation d'un composé coexistant avec une phase liquide</p> <p>$3NiO \cdot B_2O_3$ ($T_f = 1339^\circ C$)</p>	<p>➤Précurseurs organométalliques : nickel acetylacetonate</p> <p>Vaporisation à basse pression [Wiley, 1996]</p> <p style="text-align: center;"><i>Trop faible température de dépôt : $350-450^\circ C$</i></p>	NON

Elément	Mécanisme	Possibilités de dépôt par CVD/CVI	Choix
Phosphore (P)	<p>Mécanisme 1 confirmé par la bibliographie [Youngman, 2000] [Adamczyk, 1999]</p> <p>Mécanisme 2 : formation de cristaux BPO_4 [Youngman, 2000] [Adamczyk, 1999]</p>	<p><u>B-P</u> ➤Précurseurs gazeux : $PCL_3 + BCl_3$, $T_{dépôt} : 900^\circ C$ [Labruquère, 1998] $PBr_3 + BBr_3$, $T_{dépôt} : 950^\circ C$ [Kelder, 1989]</p> <p><u>B-N-P</u> ➤Précurseurs gazeux : $PBr_3 + BBr_3 + NH_3$, $T_{dépôt} : 700^\circ C$ [Leparoux, 1996]</p> <p><i>Dépôt instable : phosphore pyrophorique !</i></p>	NON
Titane (Ti)	<p>Mécanisme 1 : limitation de la diffusion de O_2 mais sa présence favoriserait la cristallisation de B_2O_3 (agent nucléant) [Clédat-Schneider, 1997]</p> <p>Mécanisme 2 : pas de composé défini [Phase Equilibria Diagrams] (figure 7)</p>	<p><u>TiB₂</u> ➤Précurseurs gazeux : $TiCl_4 + BCl_3$ pour dépôt de TiB_2, $T_{dépôt} : 900-1000^\circ C$ [Courtois, 1991]</p> <p><u>TiC</u> ➤Précurseurs gazeux : $TiCl_4 + CH_4$ pour dépôt de TiC, $T_{dépôt} : 900-1000^\circ C$ [Galasso, 1991]</p> <p><u>Ti₃SiC₂</u> ➤Précurseurs gazeux : $TiCl_4$, $SiCl_4$ et CH_4, $T_{dépôt} : 1100^\circ C$ [Racault, 1993]</p>	NON
Zinc (Zn)	<p>Mécanisme 2: formation d'un composé coexistant avec une phase liquide $ZnO.B_2O_3$ ($T_f = 982^\circ C$) [Phase Equilibria Diagrams] (figure 8)</p>	<p><u>ZnS et ZnSe</u> [Pickering, 1992] ➤dépôt de ZnS ($T_{dépôt} : 670-735^\circ C$) dépôt de ZnSe ($T_{dépôt} : 650-825^\circ C$)</p> <p><u>ZnTe</u> ➤Précurseurs organométalliques : [Hatanaka, 1997] : faible température de dépôt : $200-350^\circ C$</p> <p><i>Faible température de dépôt et dépôt « exotique »</i></p>	NON

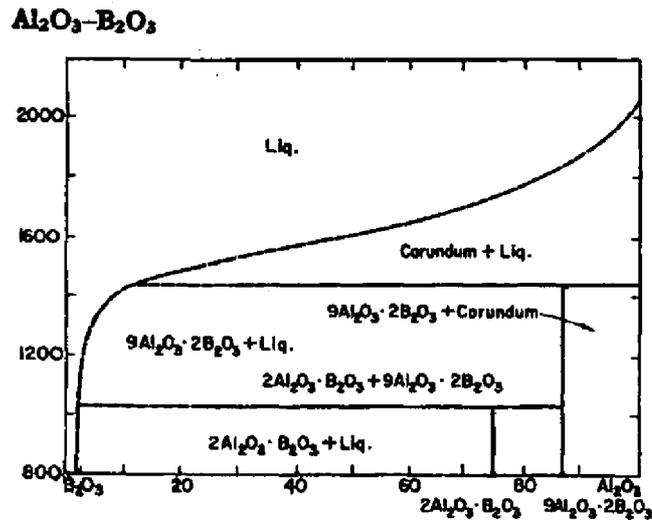


Figure 3 : Diagramme de phase Al_2O_3 - B_2O_3 (%massique) [Phase Equilibria Diagrams]

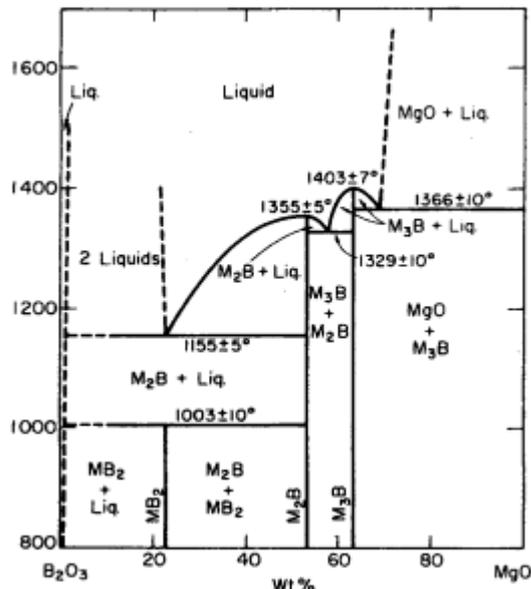


Figure 4 : Diagramme de phase MgO - B_2O_3 (%massique) [Phase Equilibria Diagrams]

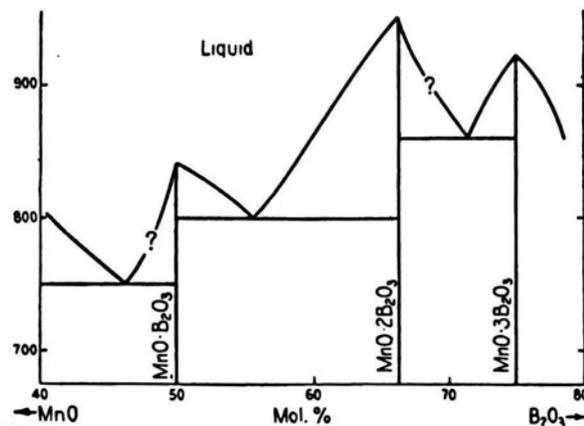


Figure 5 : Diagramme de phase MnO - B_2O_3 (% molaire) [Phase Equilibria Diagrams]

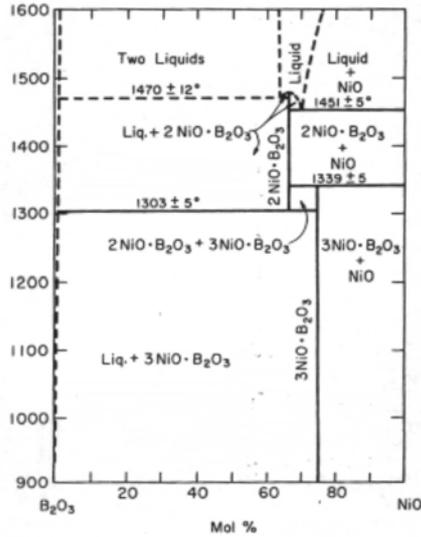


Figure 6 : Diagramme de phase NiO-B₂O₃ (%molaire) [Phase Equilibria Diagrams]

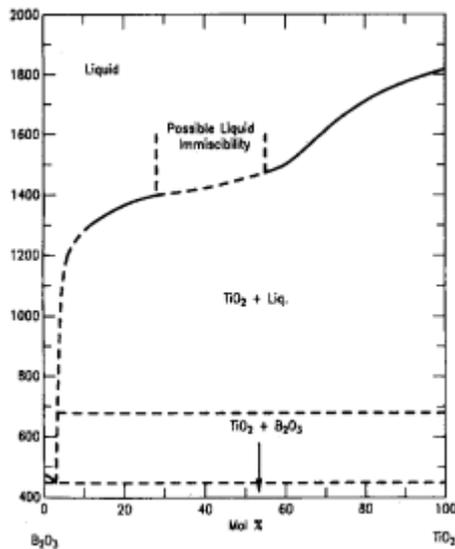


Figure 7: Diagramme de phase TiO₂-B₂O₃ (%molaire) [Phase Equilibria Diagrams]

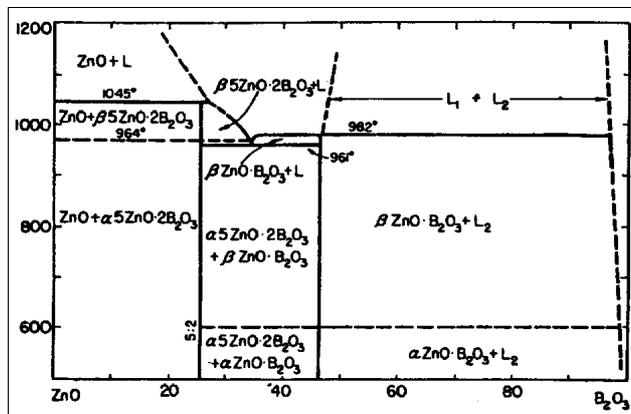


Figure 8 : Diagramme de phase ZnO-B₂O₃ (%massique) [Phase Equilibria Diagrams]

Selon les critères de sélection énoncés précédemment, l'aluminium est le seul élément répondant aux objectifs fixés, à savoir une capacité potentielle à stabiliser l'oxyde de bore (dans ce cas sous forme de composés définis) et la possibilité d'être déposé par voie gazeuse. Les éléments magnésium, nickel, zinc et titane, qui présentent des caractéristiques intéressantes, ont fait l'objet d'une étude sur poudres oxydes (menée parallèlement à celle sur l'élément aluminium) afin d'évaluer leur capacité à stabiliser l'oxyde de bore. Le paragraphe suivant présente d'une manière plus détaillée l'étude bibliographique menée autour de l'élément aluminium retenu dans le cadre de cette étude.

1.5 Choix de l'élément aluminium : X = Al

1.5.1 Formation des composés définis $Al_4B_2O_9$ et $Al_{18}B_4O_{33}$

L'oxydation d'un matériau Al_rM_q conduira à la formation d'alumine (Al_2O_3) capable de réagir avec l'oxyde de bore (B_2O_3) pour donner deux composés définis (diagramme de phase Al_2O_3 - B_2O_3 , figure 3). Pour un pourcentage d'oxyde de bore supérieur à 27% en masse et pour des températures inférieures à 1035°C, une phase liquide riche en oxyde de bore coexiste avec le composé défini $2Al_2O_3.B_2O_3$ [éq1]. A la température de 1035°C, le composé $2Al_2O_3.B_2O_3$ ($Al_4B_2O_9$) présente une fusion de type non congruente et libère un liquide riche en oxyde de bore selon la réaction [éq2] en donnant un second composé défini $9Al_2O_3.2B_2O_3$ ($Al_{18}B_4O_{33}$).



Les borates d'aluminium $2Al_2O_3.B_2O_3$ pourront donc agir comme un «réservoir» en libérant de l'oxyde de bore au-dessus de 1035°C et permettre l'amélioration de la cicatrisation lors de cycles thermiques. En effet, la phase cicatrisante obtenue à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$) devient plus visqueuse car elle s'enrichit en silice (SiO_2) fournie par l'oxydation du carbure de silicium (SiC) et s'appauvrit en oxyde de bore en raison de sa volatilisation. Un apport d'oxyde de bore fluide aidera à son écoulement dans les fissures.

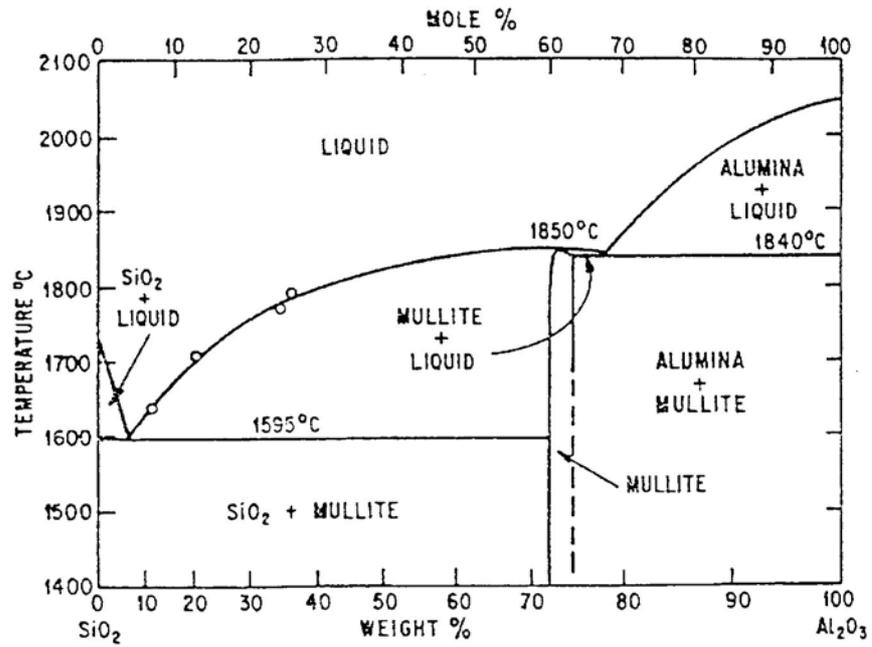


Figure 9 : Diagramme de phase Al_2O_3 - SiO_2 (%massique) [Aramaki, 1962].

Il est à noter que la présence du composé défini $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ en dessous de $1035^\circ C$ dépendra de la composition locale du mélange d'oxydes Al_2O_3 - B_2O_3 . Pour un mélange contenant entre 73% et 88% d'alumine (%massique), il y aura coexistence des composés définis $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ et $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$. Pour un mélange contenant plus de 88%, il y aura coexistence du composé défini $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ et de Al_2O_3 .

Par ailleurs, le borate d'aluminium riche en Al_2O_3 ($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$) se décompose [éq3] à plus haute température ($1400^\circ C$) en libérant une phase liquide riche en oxyde de bore (87% massique en B_2O_3).



1.5.2 Introduction de silice (SiO_2) dans le système B_2O_3 - Al_2O_3

A haute température ($T > 800^\circ C$), le système oxyde constituant la phase cicatrisante issue de l'oxydation de la matrice Si-B-C et de la couche Al_rM_q sera de type SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 . Aucun composé quaternaire dans le système Si-B-Al-O n'a été identifié dans le diagramme de phases ternaire SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 ou d'après les fiches JCPDS de diffraction des rayons X. Seule la phase mullite (xAl_2O_3 - SiO_2 ; $1,5 \leq x \leq 2$) pourrait être formée à haute température en accord avec le diagramme de phase binaire Al_2O_3 - SiO_2 (figure 9) [Aramaki, 1962]. Sa formation [éq4] a en effet été observée suite à un traitement thermique à $1600^\circ C$ d'un composite Al_2O_3 - $Al_4B_2O_9$ infiltré par la silice [Insup Lee, 1999].



La présence des phases cristallines $Al_4B_2O_9$, $Al_{18}B_4O_{33}$ et $Al_6Si_2O_{13}$ (mullite) a également été détectée suite à un traitement thermique à seulement $1000^\circ C$ d'un système SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 issu de la voie sol-gel [Hamsawy, 2001]. La mullite possède des caractéristiques intéressantes : un caractère réfractaire, une faible expansion thermique, une bonne résistance à l'oxydation et de bonnes propriétés mécaniques [Kleebe, 2001]. Sa présence ne sera donc pas préjudiciable pour les propriétés du matériau composite.

1.5.3 Bibliographie sur des matériaux contenant les éléments aluminium et bore (Al, B)

L'oxydation d'un composite particulière AlN - ZrB_2 [Lavrenko, 1997] contenant un faible pourcentage de fer (additif) conduit à la formation d'une couche externe composée

d'une matrice oxyde de bore renforcée par la présence de cristaux colonnaires $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ (dont le réseau est stabilisé par la présence des ions Fe^{3+}) et $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Cette couche dense formée à la surface du composite lui assure une bonne résistance à l'oxydation en limitant l'accès de l'oxygène au cœur du matériau.

L'oxydation d'un composite particulière AlN-TiB_2 entre 900°C et 1000°C conduit également à la formation de borates d'aluminium $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ et $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ sous forme d'aiguilles [Clédât-Schneider, 1997]. Dans le domaine de température 1050°C - 1300°C , seuls les cristaux $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ sont observés en accord avec le diagramme de phase Al_2O_3 - B_2O_3 (figure 3). Dans ce cas, la rétention d'une partie de l'oxyde de bore sous forme de borates d'aluminium cristallisés est mis en avant car elle confère au composite une résistance à l'oxydation satisfaisante jusqu'à environ 1200°C . De plus, ce phénomène de capture de l'oxyde de bore limite la pollution du milieu environnant par ces vapeurs très corrosives. Les travaux de Desmaison et al. [Desmaison, 2000] ont également montré l'intérêt de mettre en contact de l'aluminium avec l'oxyde de bore en comparant le comportement sous atmosphère oxydante de composites particuliers AlN-TiN , AlN-TiB_2 , TiN-TiB_2 . Le piégeage de l'oxyde de bore au sein de cristaux de borates d'aluminium $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ et $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ permet en effet de limiter sa volatilisation.

L'oxydation d'un composé $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ synthétisé à partir d'un mélange de poudres $\text{Al}+\text{B}_4\text{C}+\text{C}$ a été étudié pour des applications en tant que protection contre l'oxydation de réfractaires MgO-C [Wang, 2000a] [Wang, 2000b] [Wang, 2001]. L'oxydation de ce composé conduit à la formation des composés définis $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ et $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ et d'un liquide (B_2O_3) formant une couche protectrice à la surface des grains de $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$. Pour les très hautes températures ($T > 1200^\circ\text{C}$), la phase liquide oxyde de bore devient très volatile, moins visqueuse et la diffusion plus rapide de l'oxygène à travers la couche protectrice est permise. Le gain de masse en fonction du temps observé entre 1400°C et 1500°C reste parabolique. Malgré une surface d'échantillon qui tend à être poreuse en raison de la forte volatilisation de l'oxyde de bore, il apparaît que la diffusion deviendrait plus difficile grâce à l'augmentation de l'épaisseur de la couche oxyde puisque la vitesse d'oxydation du matériau diminue. De plus, il est supposé qu'au-dessus de 1500°C , l'alumine (Al_2O_3) formée en surface selon la réaction [éq3] réagit avec l'oxyde de bore en phase vapeur pour former à nouveau le composé $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. En effet, l'absence de pics caractéristiques d'alumine et la présence de ceux du composé défini $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ sur un spectre de diffraction des rayons X réalisé en surface du matériau, confirme ce processus. Ogawa et al. [Ogawa, 1986] mentionnent également l'amélioration de la résistance à l'oxydation à haute température d'un composite ($\text{C/SiC/B}_4\text{C}$)

obtenu par pressage de poudres grâce à l'ajout d'aluminium (dans ce cas sous forme d'un borure d'aluminium).

Cairo et al. [Cairo, 2001] ont proposé un revêtement céramique dans le système SiC-ZrB₂-Al₈B₄C₇ obtenu par cémentation d'un mélange de poudres ZrB₂(40%massique)/SiC(50% massique)/Al₂O₃(10% massique). Ce revêtement permet la formation d'une protection antioxydation pour des températures inférieures à 1000°C grâce à la formation d'un liquide cicatrisant. Une observation en microscopie électronique à balayage laisse deviner un pontage de deux bords de la fissure par des cristaux en forme d'aiguilles.

1.5.4 Bilan sur le choix de l'élément aluminium

La présence d'aluminium devrait donc permettre la réduction de la volatilisation de l'oxyde de bore (i.e du domaine d'oxydation active) par la fixation d'une grande partie de l'oxyde de bore sous forme de borates d'aluminium cristallisés Al₄B₂O₉ et Al₁₈B₄O₃₃. De plus, la formation de ces composés définis est accompagnée d'une forte expansion de volume, ce qui aidera encore à combler les fissures [Yamashita, 2001].

Cependant, ce phénomène a été observé pour des environnements oxydants exempts de vapeur d'eau. Dans notre cas, les applications visées pour les composites sont effectuées en environnement humide à haute température. Préalablement à l'élaboration de matériaux composites modèles comportant une matrice dans le système Si-B-C-Al-M, il apparaît nécessaire d'étudier la stabilité chimique de ces composés définis sous atmosphère humide à haute température afin de mettre en évidence l'intérêt de l'élément aluminium. Pour cela, le paragraphe suivant propose une étude sur poudres oxydes dans le système B₂O₃(-SiO₂)-Al₂O₃.

2 SYNTHÈSE ET COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE SOUS ATMOSPHERE HUMIDE DES BORATES D'ALUMINIUM

Etant donnée la présence de silicium dans la matrice auto-cicatrisante Si-B-C, les matériaux étudiés seront issus du système $B_2O_3(-SiO_2)-Al_2O_3$. Il s'agira de vitrocéramiques constituées de cristaux de composés définis ($2Al_2O_3.B_2O_3$ et/ou $9Al_2O_3.2B_2O_3$) noyés dans une matrice borée (B_2O_3) ou borosilicatée ($B_2O_3-SiO_2$), vitreuse ou liquide selon la température considérée. Leur comportement à haute température (900°C et 1200°C) sous atmosphère humide (respectivement 30kPa et 50kPa de pression partielle de vapeur d'eau) sera étudié.

2.1 Préparation des vitrocéramiques

L'étude expérimentale vise à déterminer les conditions de formation du composé défini $2Al_2O_3.B_2O_3$ à partir d'un mélange de poudres oxydes en terme de : composition initiale (nécessité d'un excès en oxyde de bore ou non), température minimale (palier de synthèse permettant une cinétique de formation appréciable) et temps de maintien à cette température (pour obtenir une réaction quasi-totale entre Al_2O_3 et B_2O_3). Les poudres utilisées sont : B_2O_3 (Chempur, 99%, amorphe), Al_2O_3 (Aldrich, 99,9%, corundum) et SiO_2 (Chempur, 99,9%, quartz α). Différentes compositions (tableau 2 et 3) sont préparées par pesée puis mélange de poudres à l'aide d'un tourne-jarre. Ces mélanges de poudres oxydes sont placés dans un creuset en platine et traités thermiquement en four à moufle sous air ambiant.

Echantillon	% B_2O_3	% Al_2O_3	% SiO_2	Traitement thermique
1	60%	40%		3h, 900°C
2	60%	40%		3h,250°C+3h,900°C
3	80%	20%		3h,250°C+3h,600°C
4	80%	20%		3h,250°C+3h,700°C
5	80%	20%		3h,250°C+3h,800°C
6	80%	20%		3h,250°C+3h,900°C
7	27%	73%		3h,250°C+3h,900°C
8	60%	20%	20%	3h,250°C+3h,900°C
9	80		20%	3h,250°C+3h,900°C

Tableau 2 : Compositions (%massique) des mélanges préparés et traités thermiquement.

Composition (%massique)	%solide (%massique)	%liquide (%massique)	Etat attendu (%massique)
80% B ₂ O ₃ 20% Al ₂ O ₃	27% solide	73% liquide	Matrice borée : fort excès en B ₂ O ₃ libre
60% B ₂ O ₃ 40% Al ₂ O ₃	51% solide	49% liquide	Matrice borée : excès en B ₂ O ₃ libre
60% B ₂ O ₃ 20% Al ₂ O ₃ 20% SiO ₂	27% solide	73% liquide	Matrice borosilicatée
27% B ₂ O ₃ 73% Al ₂ O ₃	100% solide		Composé défini Al ₄ B ₂ O ₉

Tableau 3 : Proportions des phases liquide et solide présentes en théorie (réaction totale entre Al₂O₃ et B₂O₃) dans les matériaux selon leur composition initiale.

La poudre d'oxyde de bore hygroscopique forme spontanément à température ambiante des espèces borées H_xB_yO_z en surface des grains. Lors du traitement thermique, ces produits à forte pression de vapeur saturante se volatilisent et provoquent une perte de masse en bore. La poudre est donc préalablement déshydratée [éq5] [éq6] [éq7] lors d'une montée lente en température (5°/min) suivie d'un palier pendant trois heures à 250°C avant la montée à haute température.



La perte de masse (essentiellement constituée d'eau et non pas d'espèce borée) au cours du cycle de synthèse du composé défini, est minimisée grâce à ce traitement thermique préalable. La nécessité de ce palier de déshydratation a été montrée par comparaison des pertes de masses issues des échantillons 1 et 2 (tableau 2) :

- une montée rapide (5°/min) à 900°C conduit à une perte de 23% en masse (échantillon 1)
- une montée lente (2°/min) jusqu'à 250°C suivie d'un palier de trois heures à 250°C avant une montée rapide (5°/min) à 900°C conduit à une perte de seulement 5% en masse (échantillon 2).

Le palier de synthèse permettant la réaction entre l'alumine et l'oxyde de bore pour former le composé défini $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ sera réalisé à une température inférieure à 1035°C (température de décomposition péritectique). Cette température de synthèse sera suffisamment élevée pour provoquer la réaction et suffisamment faible pour limiter la volatilisation de l'oxyde de bore et conserver la composition initiale. La fin du cycle de traitement thermique consistera en une trempe à l'eau à partir de 600°C afin de pouvoir extraire le produit formé du creuset de platine.

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Diffraction des rayons X

Suite au traitement thermique de synthèse, les phases cristallisées sont détectées par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractomètre de type $\theta/2\theta$ (Siemens D5000) équipé d'un cercle d'Euler ouvert opère à 40kV et 30mA. Le rayonnement de la raie K_α du cuivre ($\lambda_{\text{Cu}K_\alpha}=0,15405$ nm) est utilisé au cours des mesures. Les analyses sont réalisées sur des échantillons broyés dans un mortier en agate. L'identification des phases cristallines est ensuite réalisée à partir des fiches JCPDS présentées dans le tableau 4.

Composé	Phase cristalline	Numéro de fiche JCPDS
Al_2O_3	Corindon	42-1468
SiO_2	Quartz	33-1161
SiO_2	Cristoballite	39-1425
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Mullite	15-776
$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	Borate d'aluminium	9-158
$9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	Borate d'aluminium	32-3

Tableau 4 : Fiches JCPDS des composés susceptibles d'être présents dans les mélanges d'oxyde préparés.

2.2.2 Microscopie électronique à balayage

La morphologie des matériaux élaborés est caractérisée par microscopie électronique à balayage. Le microscope Hitachi S 4500-1 utilisé est équipé d'un canon à électrons à émission de champ froid qui permet d'obtenir une bonne résolution.

2.2.3 *Analyses par spectrométries Raman et infra-rouge*

Des analyses par spectrométrie Infra-rouge (réflexion totale) et Raman ont été utilisées afin d'étudier la formation d'un verre borosilicaté (présence de liaisons Si-O-B) pour les compositions contenant de l'oxyde de bore et de silice.

2.3 **Caractérisation des vitrocéramiques synthétisées**

2.3.1 *Système $B_2O_3-Al_2O_3$*

Pour des paliers de synthèse à 600°C, 700°C et 800°C pendant trois heures avec une composition initiale 20% Al_2O_3 -80% B_2O_3 (échantillons 3, 4 et 5 respectivement) la réaction entre l'oxyde de bore et l'alumine ne se produit pas de manière significative (figure 10a). Le composé défini $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ ne se forme qu'après un traitement thermique à 900°C pendant trois heures (échantillon 6) comme l'illustre le spectre de diffraction des rayons X correspondant (figure 10b). Le pic large observé autour de $2\theta \approx 20^\circ$ correspond à la phase vitreuse formée par l'excès d'oxyde de bore dans la composition initiale (figure 10b et 10c) par rapport à la composition stœchiométrique du composé défini $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (figure 10d).

Les vitrocéramiques obtenues sont constituées de cristaux de borate d'aluminium ($2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$) sous forme d'aiguilles (leur axe est parallèle à c) noyées dans une matrice d'oxyde de bore (figure 11a). Afin d'observer la distribution des aiguilles, la matrice oxyde de bore est dissoute par attaque avec de l'eau bouillante pendant 40 minutes. Les observations en microscopie électronique à balayage montrent alors de nombreux cristaux enchevêtrés. Par contre, ces cristaux ne semblent pas être attaqués par l'eau chauffée contrairement à la matrice oxyde de bore (figure 11b).

Ces résultats permettent de proposer un cycle de traitement thermique pour la synthèse des vitrocéramiques, c'est à dire un palier de déshydratation à 250°C suivi d'un palier de synthèse pendant trois heures à 900°C (figure 12).

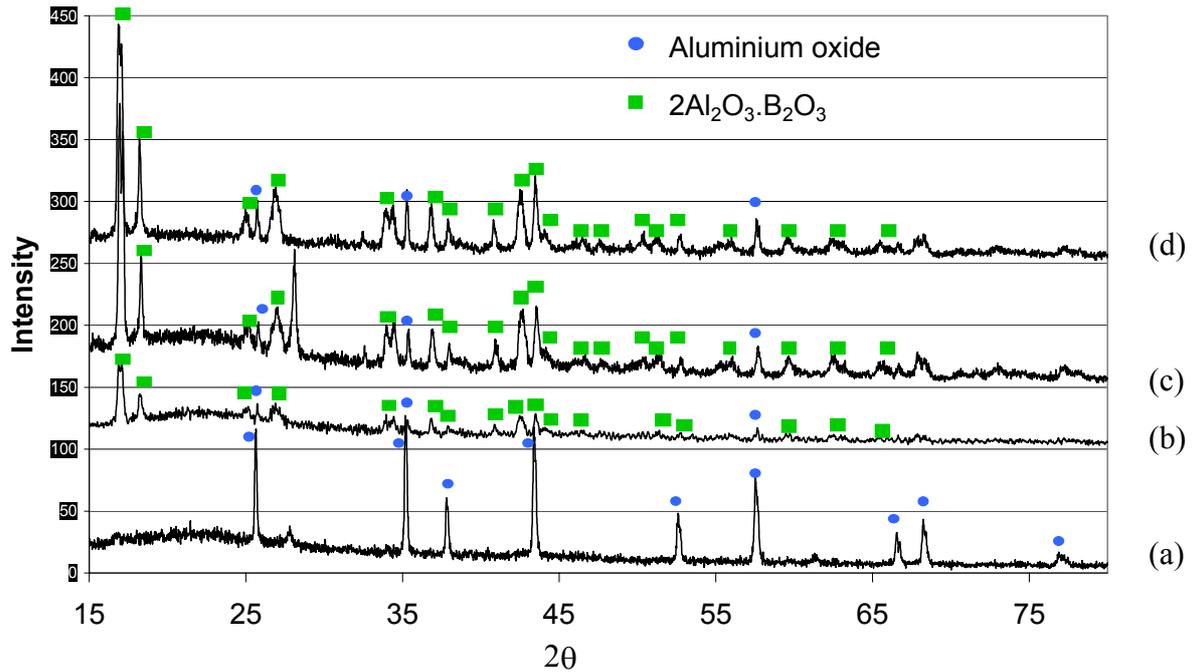


Figure 10 : Superposition des spectres de diffraction des rayons X de mélanges de poudres oxydes traités thermiquement pendant trois heures (a) 20%Al₂O₃-80%B₂O₃ à 800°C (b) 20%Al₂O₃-80%B₂O₃ à 900°C (c) 40%Al₂O₃-60%B₂O₃ à 900°C (d) 73%Al₂O₃-27%B₂O₃ à 900°C.

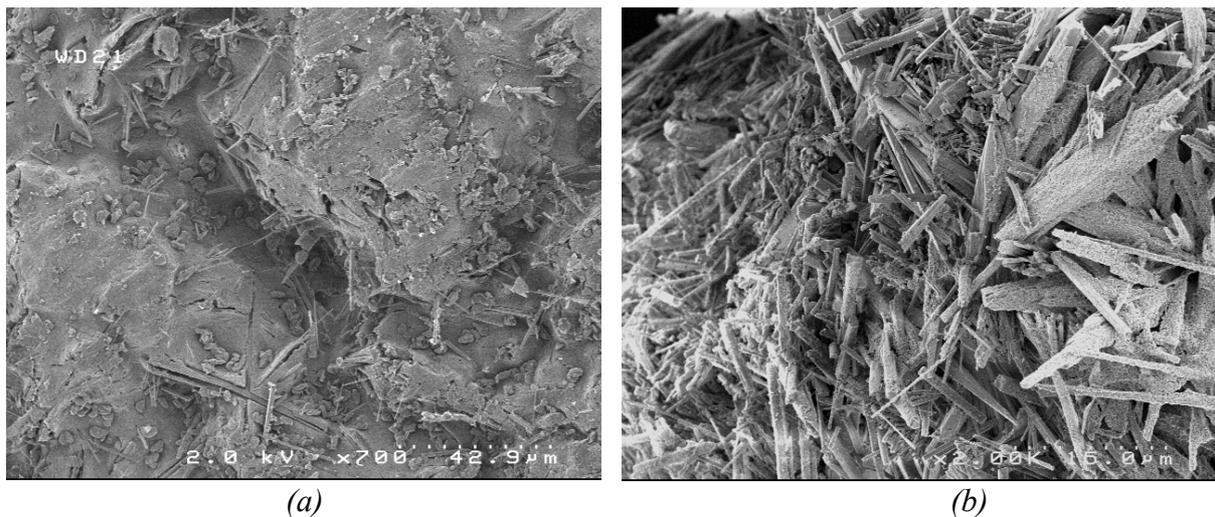


Figure 11 : Micrographies par microscopie électronique à balayage (a) de la vitrocéramique synthétisée à 900°C (b) des cristaux de composé défini Al₄B₂O₉ après dissolution de la matrice oxyde de bore.

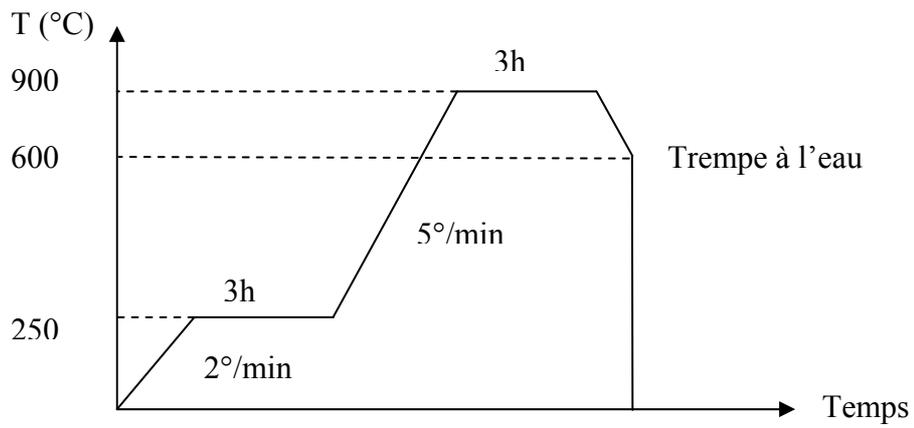


Figure 12 : Représentation schématique du cycle de traitement thermique de synthèse.

2.3.2 *Système B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂*

A haute température, l'oxydation de la matrice séquencée Si-B-C-Al-M conduira à la formation d'un mélange d'oxyde de bore et d'alumine mais aussi à celle de silice. Le comportement sous atmosphère corrosive à haute température de mélanges B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ avec une proportion de silice fixée à 20% (%massique) a donc été étudié.

L'ajout de quartz (SiO₂) dans la composition initiale n'entrave pas la formation du composé défini 2Al₂O₃.B₂O₃ à 900°C. En effet, le spectre de diffraction des rayons X réalisé après traitement thermique d'un mélange 20%Al₂O₃-60%B₂O₃-20%SiO₂ (échantillon 8) montre la présence du composé défini mais l'absence des pics correspondant à la phase cristalline quartz de départ. Il n'est pas observé de pic correspondant à la mullite (3Al₂O₃.2SiO₂), sa température de formation devant être plus élevée [Kleebe, 2001].

Apparemment la silice (SiO₂), initialement cristallisée sous forme quartz α , s'est dissout dans la phase liquide oxyde de bore pour former un liquide borosilicaté. En accord avec le diagramme de phase SiO₂-B₂O₃ [Rockett, 1965] (figure 11, chapitre 1), la présence d'une phase liquide homogène est attendue à haute température pour des compositions à faible teneur en silice (<62% massique à T=900°C).

Par ailleurs, une analyse par spectrométrie Raman (figure 13 (a)) réalisée sur l'échantillon 9 initialement constitué de 80%B₂O₃-20%SiO₂ met en évidence un pic très large et peu intense pour une fréquence correspondant à la forme quartz de la silice. Il est à relier à une importante désorganisation de la structure quartz alors que la température de traitement thermique (900°C) est largement inférieure à celle de la fusion du quartz (T_f=1710°C) ou de sa température de transition vitreuse (T_g=1230-1710°C).

Les résultats d'analyse par spectrométrie infra-rouge (réflexion totale) confirment la formation d'un verre borosilicaté. Le spectre obtenu pour cet échantillon (80%B₂O₃-20%SiO₂) (figure 14) montre l'apparition d'une vibration supplémentaire (autour de 910 cm⁻¹) comparativement aux vibrations observées sur les composés B₂O₃ et SiO₂ ayant subi le même traitement thermique et analysés séparément. Cette vibration peut être attribuée à la présence de liaisons B-O-Si observées dans les verres borosilicatés à 915 cm⁻¹ [Jabra, 1979].

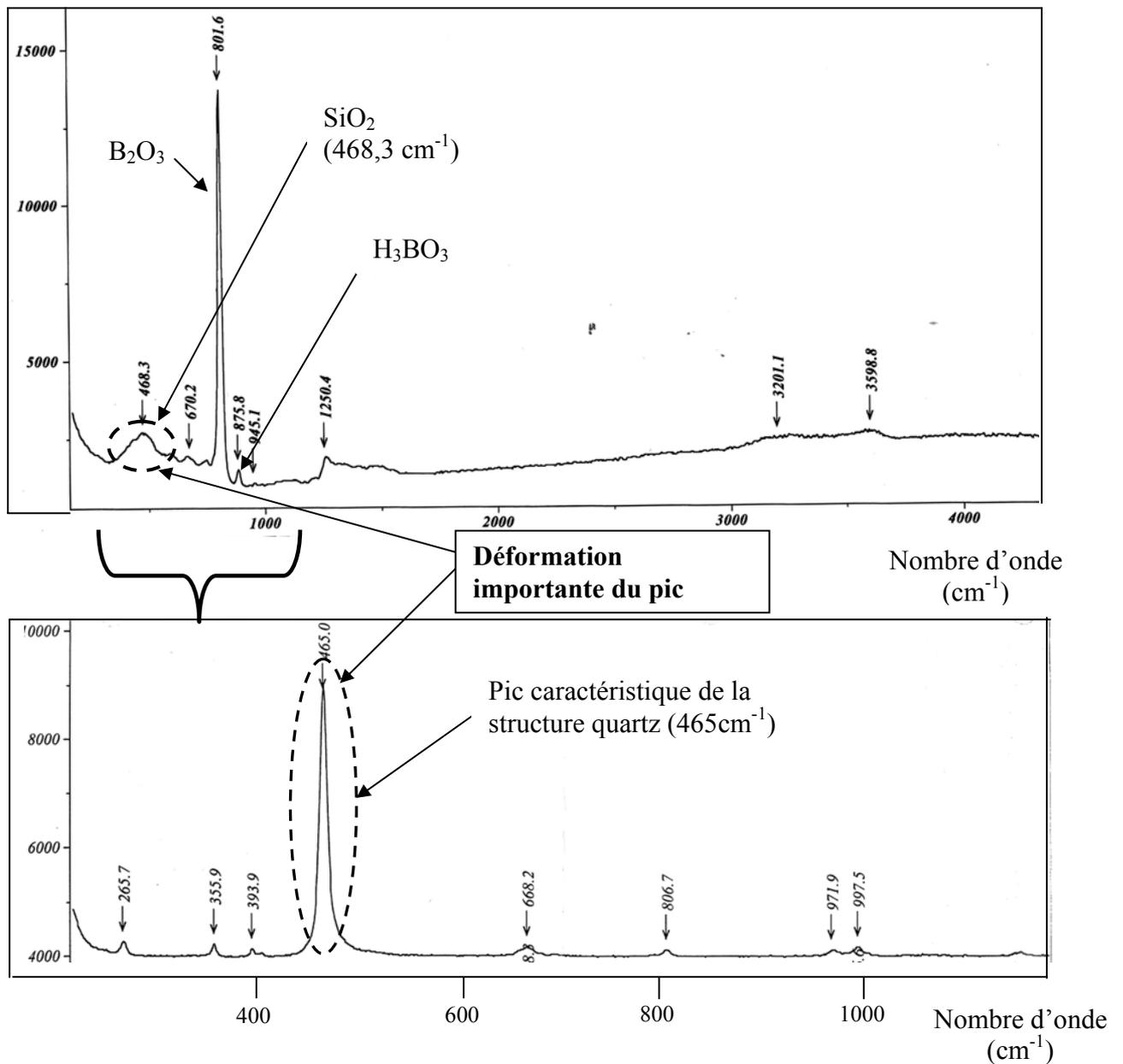


Figure 13 : Comparaison des spectres Raman réalisés sur (a) un mélange 80%B₂O₃/20%SiO₂ (%massique) traitée pendant trois heures à 900°C et (b) une poudre SiO₂ quartz.

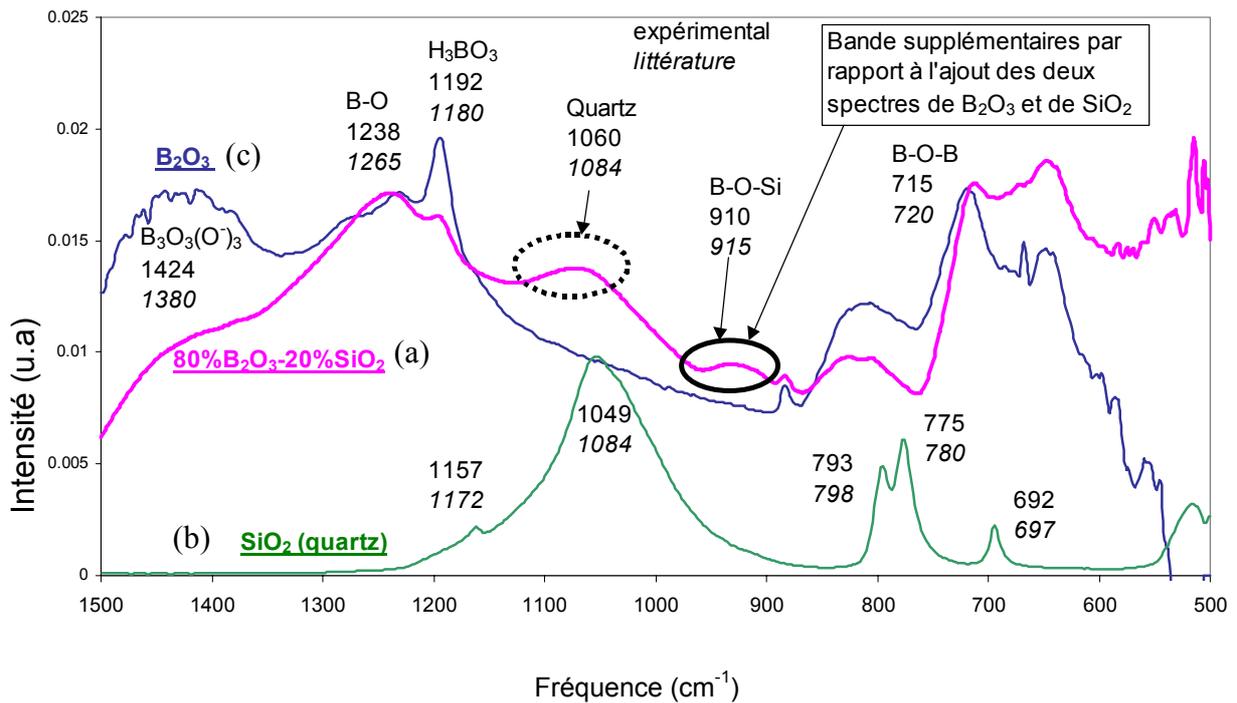


Figure 14 : Superposition des spectres infra-rouge d'échantillons traités pendant trois heures à 900°C
 (a) un mélange 80%B₂O₃/20%SiO₂ (%massique)
 (b) une poudre SiO₂ quartz
 (c) un verre 100% B₂O₃.

Dans le système B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂, l'oxyde de bore pourra être lié chimiquement soit à la silice soit à l'alumine pour former respectivement un liquide borosilicaté et des borates d'aluminium. Par conséquent, la limitation de la volatilisation de l'oxyde de bore sous atmosphère humide à haute température sera certainement améliorée par rapport au système B₂O₃-Al₂O₃.

2.4 Tests sous atmosphère corrosive à haute température (900°C et 1200°C)

2.4.1 Méthode expérimentale

Les vitrocéramiques synthétisées dans les systèmes $B_2O_3-Al_2O_3$ et $B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ sont testées sous atmosphère corrosive à haute température en même temps que des matériaux références, respectivement B_2O_3 et $B_2O_3-SiO_2$. La comparaison des pertes de masse entre une référence sans ajout (Al_2O_3 et/ou SiO_2) et un échantillon avec ajout permettra de conclure sur l'effet protecteur de ce dernier.

Un système de corrosion à haute température sous pression de vapeur d'eau contrôlée a été mise en place (figure 15). Le four de test utilisé est de type tubulaire à chauffage résistif. Il est relié à un système de génération d'air humide. Les échantillons testés sont élaborés dans des nacelles d'alumine selon le cycle de traitement thermique déterminé dans le paragraphe 2.1 puis portés à la température de test (900°C ou 1200°C) sous atmosphère neutre (azote). Le flux de gaz neutre sec est alors converti en flux de gaz humide. Des pressions partielles de vapeur d'eau de 30 kPa à 900°C et 50 kPa à 1200°C sont obtenues par bullage d'air (N_2/O_2) dans de l'eau chauffée ($T=69^\circ C$ ou $81^\circ C$). A la fin du test de corrosion, la descente en température des échantillons est effectuée sous atmosphère neutre (N_2).

2.4.2 Tests de corrosion à 900°C

Les échantillons vitrocéramiques synthétisés sont constitués de cristaux de composé défini $Al_4B_2O_9$ dans une matrice borée (B_2O_3) ou borosilicatée ($B_2O_3-SiO_2$). La masse des échantillons a été mesurée après 20h et 40h de test à 900°C sous atmosphère corrosive (30 kPa de pression partielle de vapeur d'eau).

La figure 16 illustre le pourcentage de perte de masse des échantillons due à la volatilisation de l'oxyde de bore par rapport à la masse initiale d'oxyde de bore en fonction du temps pour différentes compositions.

Pour les compositions sans ajout de silice, la perte de masse par volatilisation est limitée par l'ajout d'alumine (Al_2O_3) en comparaison avec la référence d'oxyde de bore pur (100% B_2O_3). L'alumine est fréquemment ajoutée en petite quantité dans la composition des verres afin d'augmenter leur résistance chimique ainsi que leur viscosité aux basses températures. En effet, l'aluminium agit comme un formateur de réseau et donne une structure polymérisée qui augmente la stabilité des verres [Lewis, 1989]. Cependant dans le cas de notre étude où les proportions en alumine sont importantes, les principales causes de la

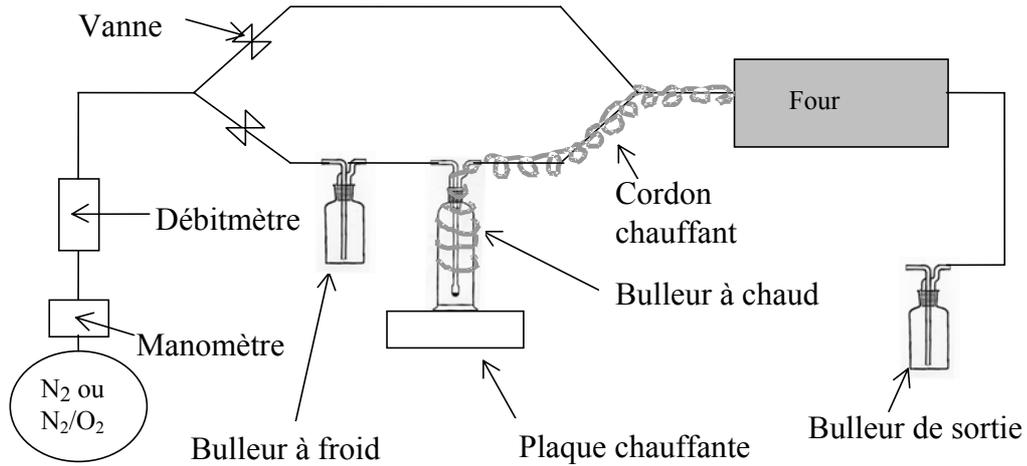


Figure 15 : Représentation schématique du système de vieillissement sous atmosphère corrosive à haute température (900°C ou 1200°C).

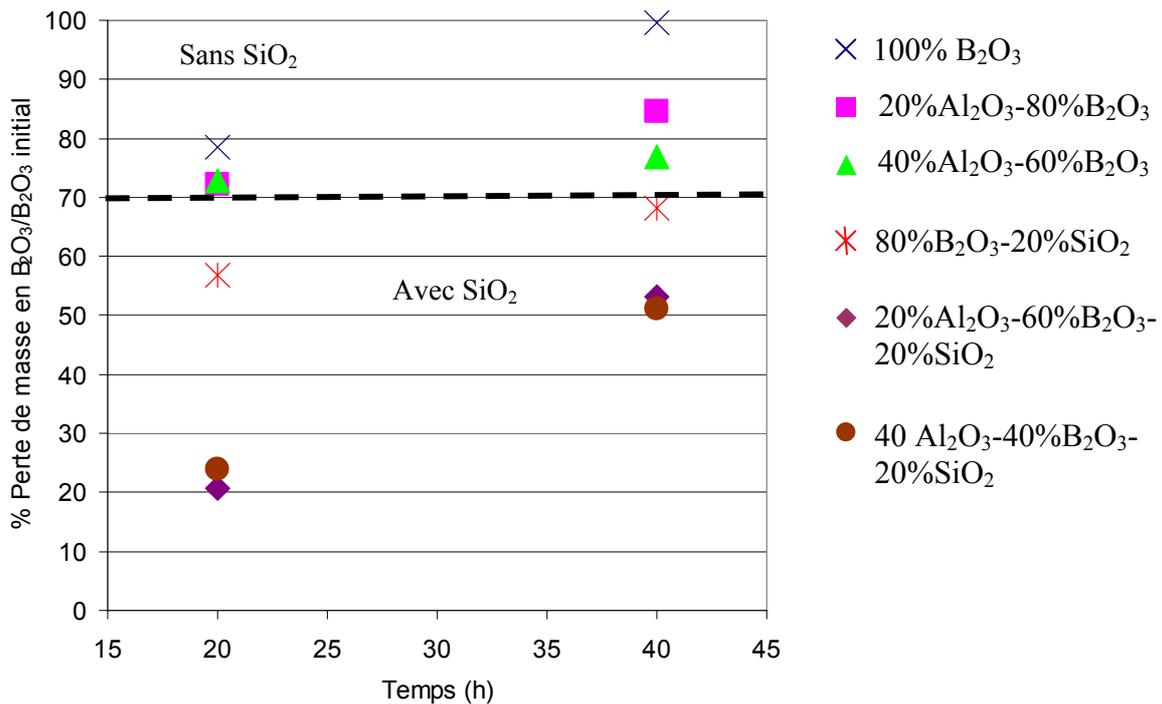


Figure 16 : Tests de corrosion à 900°C sous 30kPa de pression partielle de vapeur d'eau : pourcentage de perte de masse par rapport à la masse initiale d'oxyde de bore (B_2O_3) en fonction du temps pour différentes compositions avec ou sans addition d'alumine (Al_2O_3) et de silice (SiO_2).

limitation de la volatilisation de l'oxyde de bore sont d'une part son piégeage chimique dans les cristaux de borate $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ et d'autre part son emprisonnement physique dans l'enchevêtrement de ces cristaux.

Pour vérifier l'effet du piégeage chimique, un échantillon constitué uniquement de cristaux de composés définis $Al_4B_2O_9$ (sans excès de B_2O_3) ainsi qu'un échantillon référence (100% B_2O_3) ont été testés dans les mêmes conditions que précédemment (900°C, 30kPa de pression partielle de vapeur d'eau). Les pertes de masse en oxyde de bore sont seulement de 0,5% après 20h de test et de 4,9% après 40h de test dans le cas du composé défini alors que celles de la référence sont respectivement de 78,6% et 99,4%. Les cristaux de composés définis $Al_4B_2O_9$ sont donc stables sous atmosphère humide à 900°C. Ceci prouve leur capacité à retenir l'oxyde de bore.

Avec l'addition de silice, la perte de masse est encore limitée par l'augmentation de la viscosité et la formation de liaisons Si-O-B dans la matrice borosilicatée qui stabilise l'oxyde de bore. De plus, par rapport à la référence 80% B_2O_3 -20% SiO_2 la perte de masse est nettement plus faible par ajout d'alumine : 20% d'alumine suffisent à faire passer la perte de masse de 57% à 20%.

2.4.3 Test de corrosion à 1200°C

Les vitrocéramiques issues d'une synthèse à 900°C mais testées à 1200°C ne sont plus constituées de cristaux $Al_4B_2O_9$ mais plutôt de cristaux $Al_{18}B_4O_{33}$ plus riches en alumine (suite à la décomposition péritectique des cristaux $Al_4B_2O_9$ à 1035°C [éq2]).

Les tests de corrosion ont été menés à 1200°C sous 50kPa de vapeur d'eau pendant 30 heures pour les compositions sans ajout de silice et pendant 40 heures pour celles avec ajout de silice. La figure 17 illustre le pourcentage de perte de masse en oxyde de bore correspondant à sa volatilisation en fonction de la proportion d'alumine de la composition initiale avec ou sans ajout de silice. Comme il a été observé précédemment, l'ajout d'une part d'alumine et d'autre part de silice permettent de diminuer la volatilisation de l'oxyde de bore.

La présence du composé défini $Al_{18}B_4O_{33}$ est confirmée par l'analyse en diffraction des rayons X menée sur l'échantillon 40% Al_2O_3 -60% B_2O_3 après le test de corrosion à 1200°C (figure 18a). Afin de confirmer la stabilité du composé $Al_{18}B_4O_{33}$, un échantillon constitué uniquement de cristaux $Al_4B_2O_9$ (synthétisé à 900°C) a été testé à 1200°C sous atmosphère

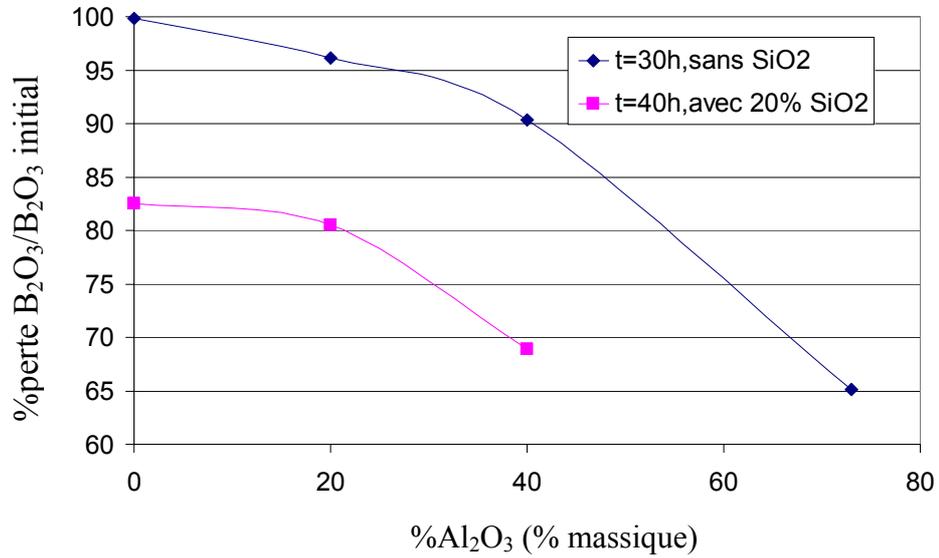


Figure 17 : Résultats des tests de corrosion à 1200°C sous 50kPa de pression partielle de vapeur d'eau : pourcentage de perte de masse par rapport à la masse initiale d'oxyde de bore (B₂O₃) en fonction du pourcentage massique d'alumine (Al₂O₃) introduit dans la composition pour des mélanges sans et avec addition de silice.

corrosive pendant 30 heures. La réaction mise en jeu lors de la décomposition péritectique (en accord avec [éq2], compte tenu de la faible solubilité de l'alumine dans l'oxyde de bore) est proche de :



Or la perte de masse mesurée à l'issue du test correspond à la masse d'oxyde de bore formé lors d'une décomposition péritectique totale selon l'équation [éq7]. Ce résultat montre qu'il n'y a plus de perte de masse en oxyde de bore lorsque le composé $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ se retrouve le seul présent. Ce composé est donc stable sous atmosphère humide à 1200°C.

Pour la composition 40% Al_2O_3 -60% B_2O_3 -20% SiO_2 , les composés $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ et $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ co-existent après le test de 40h à 1200°C (figure 18c) : la transformation péritectique n'est plus totale. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la viscosité due à la présence de silice (20%massique) qui limite la mobilité des atomes. Ainsi la volatilisation de l'oxyde de bore étant limitée, lors de la descente en température ce dernier peut inversement réagir avec le composé $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ pour donner le composé $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Il est également noté que la silice évolue vers la phase cristalline cristoballite (détection par DRX figure 18c). En effet, la bibliographie [Jouenne, 1990] montre une transformation lente du quartz en cristoballite à partir de 920°C en présence de fondants (comme l'est l'oxyde de bore).

A 1200°C, il pourrait y avoir compétition entre la formation du borate d'aluminium $9\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{B}_2\text{O}_3$ et celle de la mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$. Après vérification, le spectre de diffraction des rayons X ne montre pas la présence de mullite ; cependant, les pics du composé défini $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ sont proches de ceux de la mullite. Pour mettre en évidence son éventuelle présence, un échantillon de composition 50% Al_2O_3 -50% SiO_2 (sans oxyde de bore donc sans possibilité de formation du borate d'aluminium) a été testé sous atmosphère humide à 1200°C. L'analyse par diffraction des rayons X ne permet pas de détecter la mullite mais uniquement les phases cristallines corindon et quartz de départ.

Des observations par microscopie électronique à balayage des échantillons de

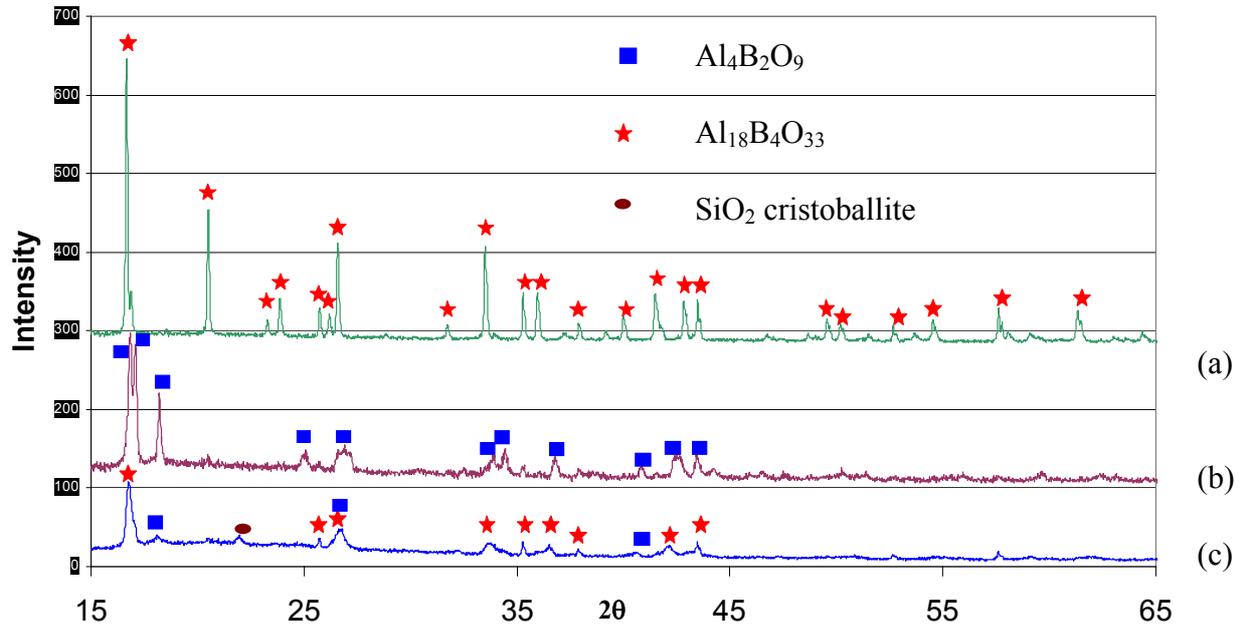


Figure 18 : Superposition des spectres de diffraction des rayons X enregistrés après test sous atmosphère corrosive

(a) à 1200°C pendant 30 heures de la composition 40% Al_2O_3 -60%B $_2\text{O}_3$

(b) à 900°C pendant 40 heures de la composition 40% Al_2O_3 -60%B $_2\text{O}_3$

(c) à 1200°C pendant 40 heures de la composition 40% Al_2O_3 -40%B $_2\text{O}_3$ -20%SiO $_2$.

compositions initiales 40%Al₂O₃-60%B₂O₃ (cristaux Al₁₈B₄O₃₃ avec de l'oxyde de bore résiduel) et 40%Al₂O₃-60%B₂O₃-20%SiO₂ (cristaux Al₁₈B₄O₃₃ et Al₄B₂O₉ dans une matrice borosilicatée) ont été réalisées après des tests à 1200°C sous 50 kPa de pression partielle de vapeur d'eau (figure 19). Les cristaux Al₁₈B₄O₃₃ se présentent sous forme d'aiguilles, similaires à celles des cristaux Al₄B₂O₉.

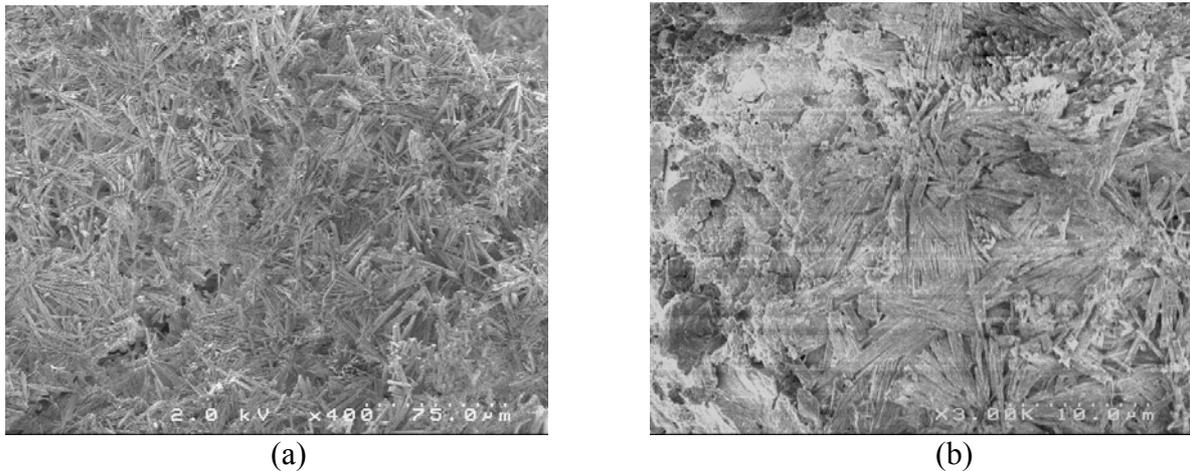


Figure 19 : Micrographies par microscopie électronique à balayage d'échantillons après test sous atmosphère corrosive à 1200°C ($P_{H_2O}=50$ kPa) de compositions initiales : (a) 40%Al₂O₃-60%B₂O₃ (temps=30h) (b) 40%Al₂O₃-40%B₂O₃-20%SiO₂ (temps=40h).

2.4.4 Conclusion

L'ajout d'alumine au sein de la phase B₂O₃(-SiO₂) permet donc de limiter la volatilisation de l'oxyde de bore grâce à sa rétention au sein de borates d'aluminium (Al₄B₂O₉ et Al₁₈B₄O₃₃) stables sous atmosphère humide à haute température. L'ajout d'un matériau non oxyde contenant l'élément aluminium au sein de la matrice Si-B-C pourrait donc permettre de réduire la corrosion active du matériau (volatilisation de l'oxyde de bore) en stabilisant une partie de la phase cicatrisante B₂O₃(-SiO₂).

3 COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE SOUS ATMOSPHERE HUMIDE DE MELANGES NON-OXYDE DANS LE SYSTEME B-Al(-Si)(-C)(-N)

L'élément aluminium pourra être introduit dans la matrice Si-B-C soit sous forme nitrure (AlN), soit sous forme de borures (AlB₂ ou AlB₁₂) permettant une oxydation simultanée de l'aluminium et du bore. Cette étude a donc pour but d'étudier le comportement d'un système non-oxyde B-Al(-Si)(-C)(-N) durant une exposition sous atmosphère oxydante et humide à haute température. Dans un premier temps, les capacités d'oxydation de poudres de nitrure d'aluminium (AlN) et de borure d'aluminium (AlB₂, AlB₁₂) sont comparées sous atmosphère oxydante sèche. Dans un second temps, l'étude de l'oxydation de mélanges de poudres non oxyde dans le système oxyde B-Al(-Si)(-C)(-N) sous atmosphère humide à haute température est réalisée afin de mettre en évidence la formation éventuelle des composés définis Al₄B₂O₉ et Al₁₈B₄O₃₃ et d'en caractériser la morphologie.

3.1 Techniques de caractérisation

Les matériaux testés sont caractérisés par diffraction des rayons X afin d'identifier les phases cristallines en présence (à partir des fiches JCPDS des tableaux 4 et 5). Leurs morphologies sont observées par microscopie électronique à balayage (techniques décrites paragraphe 2.2).

Phase cristalline	Numéro de fiche JCPDS
B ₄ C	-----
AlN	8-262
αSiC	22-1319
AlB ₂	39-1483
αAlB ₁₂	12-640

Tableau 5 : Fiches JCPDS des matériaux utilisés pour la préparation des mélanges de poudres non-oxyde.

3.2 Données bibliographiques sur la résistance à l'oxydation des constituants utilisés dans cette étude

La bibliographie rapporte que l'oxydation du dodécaborure d'aluminium (AlB₁₂) devient notable dès 700-800°C alors que celle du diborure d'aluminium (AlB₂) débute entre

800 et 900°C [McKee, 1986] (figure 20). Dans le cas du nitrure d'aluminium (AlN), l'oxydation est limitée dans cette gamme de température [Sato, 1987].

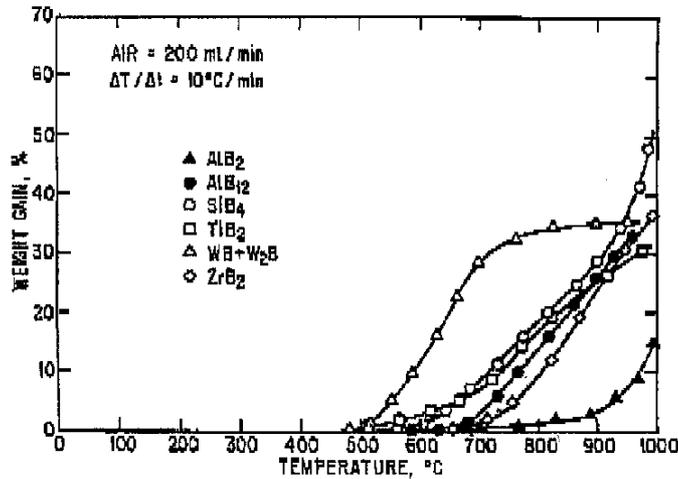


Figure 20 : Comportement à l'oxydation de quelques borures sous air sec (gain de masse en fonction de la température pour une vitesse de montée en température de 10°C/min) [McKee, 1986].

3.3 Test sous atmosphère oxydante sèche

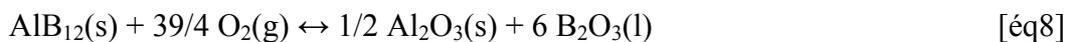
3.3.1 Test à 900°C

Afin d'évaluer les capacités d'oxydation des céramiques sous forme de poudres nitrure d'aluminium (AlN, Chempur, 99%), dodécaborure d'aluminium (AlB₁₂, Cerac, 99%) et diborure d'aluminium (AlB₂, Chempur, 99%), une mesure de prise de masse a été effectuée après deux heures d'oxydation sous air ambiant à 900°C (tableau 6).

	AlB ₁₂	AlB ₂	AlN
Variation de masse (%)	171%	108%	2%
Gain de masse pour une mole oxydée (g.mol ⁻¹)	312 g.mol ⁻¹	72 g.mol ⁻¹	10 g.mol ⁻¹

Tableau 6 : Variation de masse après deux heures d'oxydation sous air ambiant à 900°C

Les réactions d'oxydation mises en jeu sont :



Dans le cas des borures d'aluminium, il apparaît nettement que la prise de masse du dodécaborure d'aluminium (AlB_{12}) est plus importante que celle du diborure d'aluminium (AlB_2). Cet important gain de masse est lié à la formation d'une plus grande quantité d'oxyde de bore (gain de masse pour une mole oxydée plus important pour [éq8] que [éq9]).

Dans le cas du nitrure d'aluminium (AlN), le gain de masse dû à l'oxydation est extrêmement faible. De plus, il est atténué par le dégagement de diazote (N_2). Par contre dans le cas d'un mélange de poudres 50% AlN -50% B_4C , la formation du composé défini $2Al_2O_3.B_2O_3$ est observée de manière non négligeable dans des conditions identiques malgré la faible oxydabilité du nitrure d'aluminium. Il est probable que la présence d'oxyde de bore liquide mouillant les grains de nitrure d'aluminium favorise leur oxydation (par similarité avec le cas de l'oxyde de bore en contact avec du carbure de silicium). La formation du composé défini $Al_4B_2O_9$ est même prédite lors de la seule mise en contact de nitrure d'aluminium et d'oxyde de bore à partir de 800°C en accord avec le diagramme de phase $AlN-B_2O_3$ (figure 21) [Kurita, 1994].

Dans le cas du dodécaborure d'aluminium (AlB_{12}) et d'un mélange 50% AlN -50% B_4C , une analyse par diffraction des rayons X et des observations par microscopie à balayage permettent de montrer la formation de cristaux $2Al_2O_3.B_2O_3$ sous forme d'aiguilles. Ces aiguilles sont de tailles beaucoup plus petites que celles formées à partir des poudres oxydes (figure 22). La quantité de germes de croissance des cristaux doit être supérieure dans le cas des poudres non-oxydes.

3.3.2 Test à 750°C

Pour les borures d'aluminium (AlB_{12} et AlB_2), les précédents résultats obtenus par oxydation pendant deux heures sous air ambiant à 900°C ont été comparés à ceux obtenus à plus basse température (750°C) dans les mêmes conditions (tableau 7).

	AlB_{12}	AlB_2
% Prise de masse	154%	29%

Tableau 7 : Variation de masse des poudres AlB_{12} et AlB_2 après deux heures d'oxydation sous air ambiant à 750°C.

Comme attendue à cette température, l'oxydation est très faible dans le cas du diborure d'aluminium (AlB_2) alors qu'elle est relativement importante pour le dodécaborure d'aluminium (AlB_{12}). et même peu diminuée vis à vis de celle à 900°C.

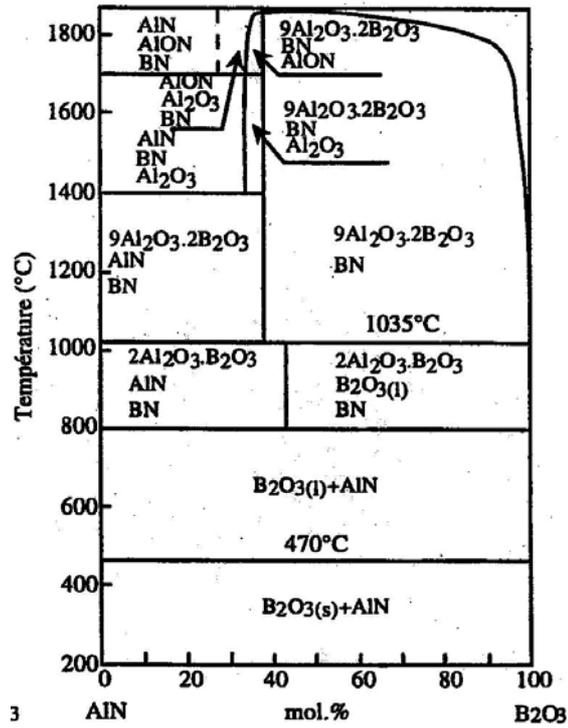


Figure 21 : Diagramme de phase AlN-B₂O₃ (%molaire) [Kurita, 1994].

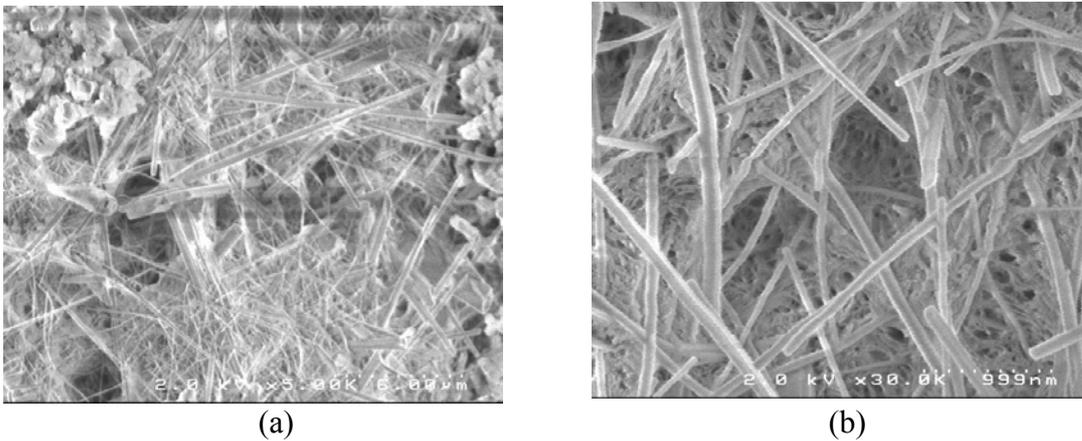


Figure 22 : Clichés par microscopie électronique à balayage de poudres non oxyde (a) 50%AlN-50%B₄C (b) AlB₁₂ après deux heures d'oxydation à 900°C sous air ambiant.

Des observations par microscopie électronique à balayage ainsi qu'une analyse par diffraction des rayons X ont révélé la présence de très nombreux cristaux de composé défini dans le cas du dodécaborure d'aluminium (AlB_{12}). La formation des cristaux à partir de poudres non-oxyde est donc obtenue pour une température inférieure à celle requise à partir d'un mélange de poudres oxydes (respectivement $750^{\circ}C$ contre $900^{\circ}C$). Un borure d'aluminium avec un fort taux de bore tel que le dodécaborure d'aluminium (AlB_{12}) est favorable à la formation du composé défini $2Al_2O_3.B_2O_3$ à plus basse température.

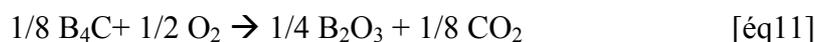
3.4 Test sous atmosphère oxydante humide

Dans le cas d'un mélange de nitrure d'aluminium et de carbure de bore ($AlN-B_4C$), sous atmosphère humide à haute température, la forte vitesse de volatilisation de l'oxyde de bore s'ajoute à la faible capacité d'oxydation du nitrure d'aluminium, ce qui peut empêcher la formation du borate d'aluminium. Un mélange de poudres dans le système $AlN-B_4C(-SiC)$ a donc été soumis à un traitement thermique sous atmosphère humide à $900^{\circ}C$ puis $1200^{\circ}C$. Les matériaux non-oxyde utilisés sous forme de poudres sont : le carbure de bore (B_4C , Chempur, 99%), le nitrure d'aluminium (AlN , Chempur, 99%) et le carbure de silicium (SiC , Chempur, 98,8%).

3.4.1 Test de corrosion à $900^{\circ}C$

Un mélange de poudres 50% AlN -50% B_4C (%massique) est porté à $900^{\circ}C$ sous atmosphère neutre puis maintenu sous atmosphère humide (avec $P_{H_2O}=30 \pm 3$ kPa) pendant 20 heures. La perte de masse mesurée est de 15%. Le spectre de diffraction des rayons X permet de confirmer la formation du borate $2Al_2O_3.B_2O_3$. Par conséquent, à $900^{\circ}C$ sous 30kPa de vapeur d'eau, la vitesse de formation du composé défini $2Al_2O_3.B_2O_3$ est assez rapide vis à vis de celle de la volatilisation de l'oxyde de bore. Les mécanismes suivants peuvent être envisagés :

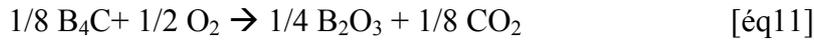
(i) formation des oxydes dans un premier temps :



puis réaction entre oxydes :



et/ou (ii) dissolution du nitrure d'aluminium par l'oxyde de bore :



Les cinétiques de ces réactions [éq10], [éq11] et [éq12] prisent séparément vont influencer le mécanisme de formation du borate d'aluminium, puisque thermodynamiquement [Barin, 1993] toutes ces réactions sont possibles. En effet, les variations d'enthalpie libre des réactions [éq10], [éq11] et [éq12] sont à pression atmosphérique à 900°C :

$$[\text{éq10}] \quad \Delta_r G^\circ_{900^\circ\text{C}} = -459 \text{ kJ/mol}$$

$$[\text{éq11}] \quad \Delta_r G^\circ_{900^\circ\text{C}} = -235 \text{ kJ/mol}$$

$$[\text{éq12}] \quad \Delta_r G^\circ_{900^\circ\text{C}} = -12 \text{ kJ/mol.}$$

Les autres pics présents sur le spectre de diffraction des rayons X correspondent à la phase nitrure d'aluminium non oxydée. Une analyse par diffraction des rayons X réalisée sur une poudre de nitrure d'aluminium seule oxydée pendant 20 heures à 900°C sous atmosphère humide ne montre d'ailleurs pas de raie supplémentaire par rapport au spectre de la poudre brute. L'alumine (Al₂O₃) formée est donc soit amorphe étant donnée la faible température d'oxydation (T<1100°C) soit présente en quantité insuffisante pour être observée malgré un gain de masse de 14,4% à l'issue du traitement.

3.4.2 Test de corrosion à 1200°C

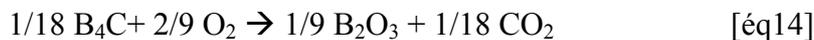
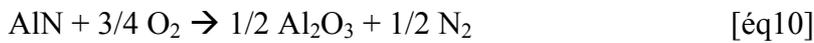
Le tableau 8 présente la composition des différents échantillons testés sous 50 kPa de pression partielle de vapeur d'eau à 1200°C pendant 40 heures.

Echantillon	Composition initiale (% massique)	Variation de masse (%)
10	50%AlN-50%B ₄ C	-34%
11	40%AlN-40%B ₄ C-20%SiC	-13%
12	80%B ₄ C-20%SiC	-46%
13	50%AlN-50%SiC	-----

Tableau 8 : Compositions des mélanges de poudres dans le système AlN-B₄C-SiC testés sous atmosphère humide (50 kPa de pression partielle de vapeur d'eau) à 1200°C.

Etant données la complexité des phénomènes mis en jeu lors de ce test (gain de masse par oxydation, perte de masse par volatilisation) et l'impossibilité de connaître exactement la part de chaque matériau soumis à l'environnement humide, les variations de masse observées ne donnent pas d'indication sur la limitation de la volatilisation de l'oxyde de bore. Par contre, les spectres de diffraction des rayons X des échantillons (a) et (b) à l'issue du test de corrosion montrent une importante formation du composé défini $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ stable à 1200°C sous atmosphère humide. De même qu'à la température de 900°C , deux mécanismes de formation du borate $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ sont proposés :

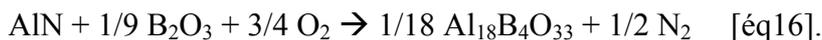
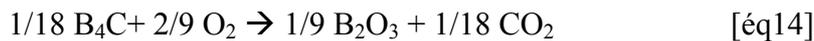
(i) formation des oxydes dans un premier temps :



puis réaction entre oxydes :



et/ou (ii) dissolution du nitrure d'aluminium par l'oxyde de bore :



En effet, thermodynamiquement les réactions décrites par les équations [éq10], [éq14] et [éq15] sont possibles à 1200°C :

$$[\text{éq10}] \quad \Delta_r G^\circ_{1200^\circ\text{C}} = -445 \text{ kJ/mol}$$

$$[\text{éq14}] \quad \Delta_r G^\circ_{1200^\circ\text{C}} = -98 \text{ kJ/mol}$$

$$[\text{éq15}] \quad \Delta_r G^\circ_{1200^\circ\text{C}} = -10 \text{ kJ/mol}.$$

La figure 23 présente les clichés de microscopie électronique à balayage associés à l'échantillon 10 à l'issue du test de corrosion.

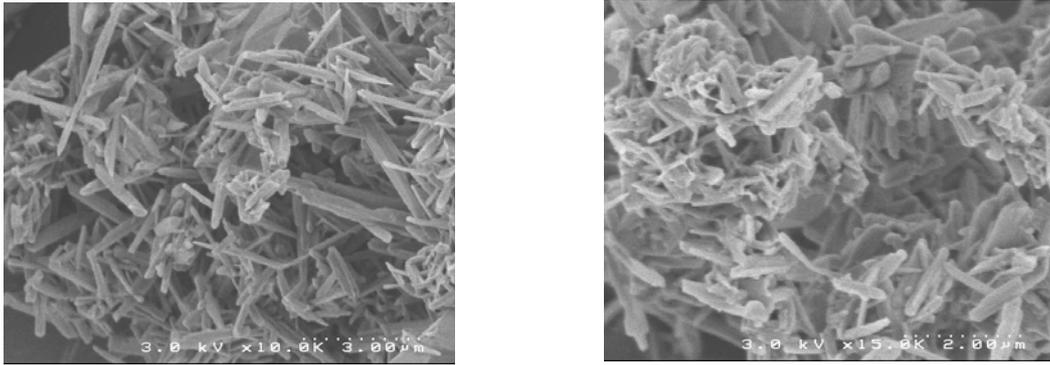


Figure 23 : Micrographies des produits de réaction d'un mélange 50%AlN-50%B₄C traité sous atmosphère humide pendant 40 heures à 1200°C.

La formation de mullite n'a pas été observée par diffraction des rayons X pour les échantillons 11 et 13 à la suite de ces tests. La réaction entre la silice (SiO₂) et l'alumine (Al₂O₃) obtenus par oxydation ne semble pas encore être activée à la température de 1200°C. Par contre, la diffraction des rayons X révèle la présence de silice. Elle est obtenue par oxydation à 1200°C du carbure de silicium (SiC) sous forme cristoballite quadratique (forme basse température de type α).

3.5 Conclusion

Une matrice céramique non-oxyde dans le système Si-B-C-Al-N pourrait donc produire par oxydation une phase cicatrisante à stabilité améliorée par rapport au système Si-B-C grâce à la limitation de la volatilisation de l'oxyde de bore. L'oxyde de bore est en effet piégé au sein de cristaux Al₄B₂O₉ et Al₁₈B₄O₃₃ qui peuvent être formés sous atmosphère corrosive à haute température (conditions réelles d'applications). La présence de silice (SiO₂) permet également de limiter sa volatilisation par augmentation de la viscosité de la phase cicatrisante et formation de liaisons Si-O-B. Ces résultats justifient le choix de l'aluminium comme élément stabilisant au sein d'une matrice auto-cicatrisante de type Si-B-C.

[Adamczyk, 1999] Adamczyk, Handke, Mozgawa, « FTIR studies of $\text{BPO}_4\text{-2SiO}_2$, $\text{BPO}_4\text{-SiO}_2$ and $2\text{BPO}_4\text{-SiO}_2$ joints in amorphous and crystalline forms », *Journal of Molecular Structure*, p. 141-144 (1999).

[Akinc, 1999] Akinc, Meyer, Kramer, Thom, Huebsch, Cook, « Boron doped molybdenum silicides for structural applications », *Materials Sciences and Engineering A*, Vol.261, Issues 1-2, p. 16-23 (1999).

[Aramaki, 1962] Aramaki, Roy, « Revised equilibrium diagram for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ », *Journal of American Ceramic Society*, Vol.45, p. 229-242 (1962).

[Armas, 2000] Armas, Icaza Herrera, Sibieude, « Deposition of aluminium nitride coatings using a cold wall CVD reactor », *Surface and Coatings Technology*, 123, p. 199-203 (2000).

[Azema, 1991] Azema, Durand, Berjoan, Dupuy, Cot, « Oxidation Stages of Aluminium Nitride Thin Films Obtained by Plasma-enhanced Chemical Vapour Deposition », *Journal of the European Ceramic Society*, 8, p. 291-298 (1991).

[Barin, 1993] Barin, « Thermodynamical Data of Pure Substances », Sauert, Schultze-Rhnhof, Sheng, ed. VCH (1993).

[Binary Alloy Phase Diagrams, 1990] Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, ASM international, Materials Park, OHIO, 1, p. 124 (1990).

[Bobet, 1993] Bobet, Thèse « Emploi de MoSiO_2 comme interphase dans les matériaux composites à matrice SiC élaborée par CVD/CVI », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 424 (1993).

[Cairo, 2001] Cairo, Graça, Silva, Bressiani, « Functionally gradient ceramic coating for carbon-carbon antioxidation protection », *Journal of the European Ceramic Society*, 21, p. 325-329 (2001).

[Campa, 1995] Campa, Cascales, Gutierrez Puebla, Mira, Monge, Rasines, Rivas, Ruiz Valero, « Crystal structure and magnetic properties of $\text{CoR}(\text{BO}_2)_5$ (R=Y, Gd) and $\text{NiR}(\text{BO}_2)_5$ (R=Nd, Gd) », *Journal of Alloys and Compounds*, p. 225-229 (1995).

[Casaux, 1997] Casaux, Thèse « Etude des mécanismes de croissance de films polycristallins déposés par dépôt chimique en phase vapeur », p. 55-79, Université de Perpignan, n°d'ordre 195D (1997).

[Cheng, 2002] Cheng, Xu, Zhang, Luan, « Corrosion of a 3D-C/SiC composite in salt vapor environments », Carbon, 40, p. 877-882 (2002).

[Chu, 1975] Chu, Kelm, Jr, « The Preparation and Properties of aluminium Nitride Films », Journal of Electrochemical Society : Solid-State Science and Technology, p. 995-1000 (Juillet 1975).

[Clédât-Schneider, 1997] Clédât-Schneider, Thèse « Elaboration et propriétés de composites particuliers AlN-TiB₂ », Université de Limoges, n°d'ordre 29-1997, (1997).

[Colmet, 1984] Colmet, Thèse « CVD de l'alumine a partir du système AlCl₃-H₂-CO₂. Application au revêtement des carbures cémentés et aux composites fibreux alumine-alumine », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 823, (1984).

[Courtois, 1991] Courtois, Desmaison, Tawill, « Protection against oxidation of C/SiC composites by chemical vapor deposition of titanium diboride : deposition kinetics and oxidation behavior of films prepared from TiCl₄/BCl₃/H₂ mixtures », J.Phys.IV, Colloque C2, suppl.au J.Phys.II, Vol.1, p. 658-664 (sep.1991).

[Desmaison, 2000] Desmaison, Desmaison, Fenard, « High temperature corrosion of polyphase ceramic materials based on borides, carbides and nitrides », La Revue de Metallurgie-SF2M-JA 2000 (2000).

[El-Hakam, 1998] El-Hakam, El-Sharkawy, « Structural characterization and catalytic properties of aluminium borates-alumina catalysts », Materials Letters, 36, p. 167-173 (1998).

[Farouk, 1995] Farouk, Abo-Zeid, Khaled, Kashif, Sanad, « Structure and physical properties of sodium borate glasses containing nickel oxide », Journal of Materials Science : Materials in Electronics Vol.6, Issue 6, p. 393-396 (December 1995).

[Galasso, 1991] Galasso, Chemical Vapor Deposited Materials, ed. CRC Press, Table 1.1, p. 2 (1991).

[Gorodetsky, 1999] Gorodetsky, Zalavutdinov, Zakharov, Hsu, Spitsyn, Bouilov, Stoyan, « AlN films grown on diamond and silicon carbide », *Diamond and Related Materials*, 8, p. 1267-1271 (1999).

[Goto, 1992] Goto, Tsuneyoshi, Kaya, Hirai, « Preferred orientation of AlN plates prepared by chemical vapour deposition of $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3$ system », *Journal of Materials Science*, 37, p. 247-254 (1992).

[Graham, 1971] Graham, Davis, « Oxidation/Vaporization Kinetics of Cr_2O_3 », *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.54, n°2 (1971).

[Hamsawy, 2001] Hamsawy, Ali, « Sol-gel synthesis and crystallisation of aluminium borosilicate », *Ceramics International*, 27, p. 607-613 (2001).

[Handbook of Chemistry, 1990] Handbook of Chemistry, 1st edition 1990-1991, David R.Lide, CRC Press, p. 4-41.

[Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams] Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, Villars, Prince, Okamoto, ASM International, p. 2896 (1995).

[Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams] Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, Villars, Prince, Okamoto, ASM International, Vol.3, p. 2723 (1995).

[Hatanaka, 1997] Hatanaka, Noda, Niraula, Aoki, Nakanischi, « ZnTe and CdTe epitaxial growth by MOCVD using plasma hydrogen radicals », *Chemical Vapor Deposition Proceedings of the Fourteenth International Conference and Euro CVD-11*, ed. Allendorf, Bernard, p. 1027-1033 (1997).

[Insup Lee, 1999] Insup Lee, « Densification of porous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ceramic composites fabricated by SLS process », *Journal of Material Science Letters*, 18, p. 1557-1561 (1999).

[Itoh, 1989] Itoh, Morikawa, Sugiyama, « Growth of aluminium nitride pillar crystals by chemical vapour deposition », *Journal of Crystal Growth* 94, p. 387-391 (1989).

[Jabra, 1979] Jabra, Phalippou, Zarzycki, « Synthèse et caractérisation des verres du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ obtenus par pressage à chaud de gels », *Revue de chimie minérale*, T.16, p. 245 (1979).

[Jeffrey, 1992] Jeffrey, Dupuie, Gulari, « The low temperature catalysed chemical vapor deposition and characterisation of aluminium nitride thin films », *Journal of Vacuum Science Technology*, A10 (1) (Jan/Feb 1992).

[Jouenne, 1990] Jouenne, « *Traité de céramiques et matériaux minéraux* », Edition Septima, Paris, p. 286 (1990).

[Katnani, 1987] Katnani, Papathomas, « Kinetics and initial stages of oxidation of aluminium nitride : thermogravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy study », *Journal of Vacuum Science Technology*, A5(4), p. 1335-1340 (1987).

[Kelder, 1989] Kelder, Goossens, Van Der Put, Schoonman, « Chemical vapour deposition of thin films in the system B-P », *Journal de physique, Colloque C5, supplément au n°5, tome 50*, p. 567-574 (mai 1989).

[Khan, 1994] Khan, Odeh, Meese, Charlson, Stacy, Popovici, Prelas, Wragg, « Growth of oriented aluminium nitride films on silicon by chemical vapour deposition », *Journal of Materials Science* 29, p. 4314-4318 (1994).

[Kim, 1997] Kim, Cheon, « Crystallization and void formation in ZnO-B₂O₃-SiO₂-MgO sintered solder glass » *Journal of Materials Science*, Vol. 32, pp. 1575-1579 (1997).

[Kleebe, 2001] Kleebe, Siegelin, Straubinger, Ziegler, « Conversion of Al₂O₃-SiO₂ powder mixtures to 3 : 2 mullite following the stable or metastable phase diagram », *Journal of the European Ceramic Society*, 21, p. 2521-2533 (2001).

[Kurita, 1994] Kurita, Zeng, Takebe, Morinaga, « Reaction and phase relations in the AlN-B₂O₃ system », *Mater.Trans., JIM*, 35(4), p. 258-261 (1994).

[Kuromitsu, 1992] Kuromitsu, Yoshida, Ohno, Masuda, Kakebe, Morinaga, « Oxidation of sintered aluminium nitride by oxygen and water vapour », *Journal of Ceramic Society of Japan*, 100(1), p. 70-74 (1992).

[Labruquère, 1998] Labruquère, Thèse « Protection interne contre l'oxydation des composites carbone/carbone », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 1959, (1998).

[Lavrenko, 1997] Lavrenko, Panasyuk, Smirnov, « High-Temperature Oxidation of AlN-ZrB₂ Ceramics », *Key Engineering Materials*, Vols. 132-136, p. 1625-1628 (1997).

[Lee, 1991a] Lee, Lackey, Agrawal, « Kinetic and Thermodynamic Analyses of Chemical Vapor Deposition of Aluminium Nitride », Journal of the American Ceramic Society, 74 [8], p. 1821-1827 (1991).

[Lee, 1991b] Lee, Lackey, Agrawal, Freeman, « Simultaneous Chemical Vapor Deposition of Boron Nitride and Aluminium Nitride », Journal of the American Ceramic Society, 74 [10], p. 2649-2658 (1991).

[Lewis, 1989] Lewis, « Glasses and Glass-Ceramics », edition Chapman and Hall (1989).

[Leparoux, 1996] Leparoux, Boussant, Vandenbulcke, « Thermodynamic analyses of the chemical vapor infiltration in the B-N-Si and B-N-P system », Electrochemical Society Proceedings, Volume 97-25, p. 496-503 (1996).

[Li, 1997] Li, Hu, Yuan, Chen, « Study on the mechanism of aluminium nitride synthesis by chemical vapor deposition », Materials Chemistry and Physics, 47, p. 273-278 (1997).

[Lowe, 1997] Lowe, Lau, Sanjurjo, « CVD coatings from the Al-B-Si system on carbon » Surface coatings and Technology 94-95, p. 291-296, (1997).

[McKee, 1986] McKee, «The oxydation of dispersed refractory metal compounds and their behavior as carbon oxidation catalysts », Carbon, Vol.24, No 3, pp. 331-336 (1986).

[Mazzeti, 1926] Mazzeti, Carli, Gazz.Chim.Ital., 56, p. 27 (1926).

[Motojima, 1991] Motojima, Takai, Sugiyama, « Chemical Vapor Deposition of Mixed Phase α AlB₁₂-B », Journal of Nuclear Materials, 98, p. 151-156 (1981).

[Nemilov, 1997] Nemilov, « Viscosity of borate Glass-forming Melts : Specific Features of the BO₄ Tetrahedron as a Kinetic Unit », Glass Physics and Chemistry, Vol.23, N°1, p. 1-26 (1997).

[Nickel, 1989] Nickel, Riedel, Petzow, « Thermodynamic and Experimental Study of High Purity Aluminium Nitride Formation from Aluminium Chloride By Chemical Vapor Deposition », Journal of the American Ceramic Society, 72[10], p. 1804-1810 (1989).

[Nitodas, 2001] Nitodas, « Aluminium nitride synthesis by RPECVD », Journal of Physics IV France, 11 (2001).

[Ogawa, 1986] Ogawa, Yoshida, Kobayaschi, Yamamoto, Japanese Patent application 61-247661.4 November (1986).

[Pal, 1998] Pal, Chakravorty, Bhowmick, « Structure study of iron borate glasses containing NiO and ZnO », Journal of Material Research, Vol.13, Issue 11, p. 3286-3292 (November 1998).

[Pauleau, 1982] Pauleau, Bouteville, Hantzpergue, Remy, « Composition, Kinetics and Mechanism of Growth of Chemical Vapor Deposited Aluminium Nitride Films », Journal of Electrochemical Society : Solid-State Science and Technology, Vol.129, No5, p. 1045-1052.

[Park, 1999] Park, Butt, Castro, Petrovic, Johnson, « Durability of molybdenum disilicide in molten alkali borosilicate glass », Materials Science and Engineering A, vol.261, Issues 1-2, p. 278-283 (1999)

[Phase Equilibria Diagrams] Phase Equilibria Diagrams (Formerly Phase Diagrams for Ceramics), Compiled at the National Institute of Standards and Technology, edited and published by The American Ceramic Society.

[Pickering, 1992] Pickering, Taylor, Goela, Desai, « Effect of process conditions and chemical composition on the microstructure and properties of chemically vapor deposited SiC, Si, ZnSe, ZnS and ZnS_xSe_{1-x} », Chemical Deposition of Refractory Metals and Ceramics II, Materials Research Society, Symposium Proceedings, Vol.250, edition Besmann, Gallois and Warren, p. 145-160 (1992).

[Racault, 1993] Racault, Thèse « Elaboration par voie solide et gazeuse et caractérisation physico-chimique de céramiques à base de Ti₃SiC₂ », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 904 (1993).

[Rockett, 1965] Rockett, Foster, « Phase relations in the system boron oxide-silica », Journal of the American Ceramic Society, Vol.48, n°2, p. 75-80 (1965).

[Sato, 1987] Sato, Haryu, Endo, Shimada, « High temperature oxidation of hot-pressed aluminium nitride by water vapour », Journal of Materials Science, 22, p. 2277-2280 (1987).

[Shobu, 1988] Shobu, Tsuji, Watanabe, « Mechanical properties and oxidation behavior of MoSi₂-MoB₅ composites », Materials Sciences Forum, Vol.34-36, p. 675-679 (1988).

[Suzuki, 1987] Suzuki, Tanji, « CVD of polycrystalline Aluminium Nitride », Proceedings of the Tenth International Conference on Chemical Vapor Deposition, ed. Gallen (Electrochemical Society, Pennington, PA, 1987), p. 1089-1097 (1987).

[Thermodynamical Data of pure Substances, 1993] Thermodynamical Data of pure Substances, Ihsan Barin, ed. VCH (1993).

[Volf, 1984] Volf, « Chemical Approach to Glass », Glass Science and Technology 7, ed. Elsevier, p. 158-208 (1984).

[Wang, 2000a] Wang, Yamaguchi, « Antioxidation Behavior and Effect of $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ added to Carbon-Containing Refractories », Journal of the Ceramic Society of Japan, 108 [9], p. 818-822 (2000).

[Wang, 2001] Wang, Yamaguchi, « Oxidation Protection of MgO-C Refractories by means $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ », Journal of the American Ceramic Society, 84 [3], p. 577-282 (2001).

[Wang, 2000b] Wang, Yamaguchi, « Synthesis of $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ and Its Oxidation Properties in Air », Journal of the Ceramic Society of Japan, 108 [4], p. 375-380 (2000).

[Wiley, 1996] Wiley and Sons, Chemical Vapor Deposition, ed. Powell Oxley Blocher, p. 305-307 (1996).

[Yamashita, 2001] Yamashita, Yamaguchi, « Oxidation of aluminium oxynitride-Boron Nitride (AlON-BN) composite prepared by reaction sintering », Journal of the American Ceramic Society of Japan, 109[2], p. 94-99 (2001).

[Youngman, 2000] Youngman, Aitken, Dickinson, « Multi-nuclear NMR studies of borosilicophosphate glasses and microfoams », Journal of Non-Crystalline Solids, 263&264, p. 111-116 (2000).

CHAPITRE 3

Etude thermodynamique de dépôt de matériaux contenant l'élément aluminium

Afin de former facilement les borates d'aluminium ($2Al_2O_3.B_2O_3$ et $9Al_2O_3.2B_2O_3$) par oxydation de la matrice à haute température, il est nécessaire d'ajouter à la matrice Si-B-C un matériau contenant l'élément aluminium et l'élément bore. Les matériaux envisagés sont de type borures d'aluminium (AlB_2 , AlB_{12}) ou co-dépôt nitrure de bore-nitrure d'aluminium (AlN/BN). La quantité d'études réalisées sur de tels dépôts élaborés par voie chimique en phase gazeuse (CVD) est faible (respectivement [Lowe, 1997] [Motojima, 1981] et [Lee, 1991b]). Une approche thermodynamique a donc été menée dans le précurseur gazeux $AlCl_3-BCl_3(-H_2)$ puis dans le précurseur gazeux $AlCl_3-BCl_3-NH_3(-H_2)$ afin d'évaluer la faisabilité des dépôts recherchés.

1	PRESENTATION DE L'ETUDE THERMODYNAMIQUE.....	101
1.1	CHOIX DES PRECURSEURS GAZEUX	101
1.2	PROCEDURE DE CALCUL.....	102
2	SYSTEME $AlCl_3$-BCl_3(-H_2) : DEPOT DE AlB_{12}, CO-DEPOT AlB_{12}/B	103
2.1	DIAGRAMME DE DEPOT A $P=10kPa$	103
2.2	RENDEMENT EN PHASES SOLIDES	103
2.2.1	<i>Influence de l'hydrogène (H_2)</i>	105
2.2.2	<i>Influence de la température et de la pression</i>	105
2.2.3	<i>Influence du rapport $AlCl_3/BCl_3$</i>	108
2.3	DISCUSSION/CONCLUSION	108
3	SYSTEME $AlCl_3$-BCl_3-NH_3(-H_2) : CO-DEPOTS AlN/BN, AlB_{12}/BN	110
3.1	EVOLUTION DES DIAGRAMMES TERNAIRES DE DEPOT	110
3.1.1	<i>Influence de l'ajout d'hydrogène (H_2)</i>	112
3.1.2	<i>Influence de la température</i>	112
3.1.3	<i>Influence de la pression</i>	115
3.1.4	<i>Conclusion</i>	120
3.2	RENDEMENT EN PHASES SOLIDES ET COMPOSITION DES CO-DEPOTS	120
3.2.1	<i>Co-dépôt AlN/BN</i>	120
3.2.2	<i>Co-dépôt AlB_{12}/BN</i>	131
4	CONCLUSION.....	134

1 PRESENTATION DE L'ETUDE THERMODYNAMIQUE

Le but de cette étude est d'évaluer l'influence des paramètres expérimentaux (température, pression totale et composition initiale de la phase gazeuse) sur la composition des phases gazeuse et solides présentes à l'équilibre. Lors d'un dépôt par voie gazeuse (CVD), le réacteur est un système ouvert et alimenté en continu. Par conséquent, le système est en général hors équilibre, du fait de limitations cinétiques liées aux réactions chimiques. Ce travail permettra donc de dégager uniquement des tendances quant à l'évolution des phases gazeuse et solides afin de définir plus rapidement les conditions expérimentales adaptées à la nature du dépôt recherchée.

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgique (LTPCM ; UMR-56-14) de Grenoble en utilisant un logiciel de minimisation de l'énergie libre de Gibbs totale du système pour différentes compositions initiales, températures et pressions. Dans le cas étudié ici, les données thermodynamiques associées aux borures d'aluminium divergent selon les sources bibliographiques [Janaf, 1971] [Janaf, 1977] [Barin, 1977] [Cost, 1998]. Notre travail s'appuie donc sur les données thermodynamiques les plus récemment établies [Cost, 1998], et des disparités de résultats pourront apparaître par rapport à d'autres études [Twait, 1990] utilisant des données plus anciennes [Barin, 1977].

1.1 Choix des précurseurs gazeux

La croissance de nitrure d'aluminium est réalisable à haute température à partir de différents précurseurs gazeux :

- avec des réactifs organométalliques : triméthyl aluminium [Azema, 1991] [Jeffrey, 1992].

- avec des halogénures : AlBr_3 [Itoh, 1989] [Pauleau, 1982].

AlCl_3 [Goto, 1992] [Li, 1997] [Nickel, 1989] [Khan, 1994] [Li, 1997]
[Riedel, 1991] [Nitodas, 2001] [Lee, 1991a] [Armas, 2000]
[Suzuki, 1987] [Wang, 2000].

- ainsi que d'autres précurseurs : NH_4AlBr_4 [Gorodetsky, 1999]

$\text{Al}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_6$ [Gordon, 1992]

$\text{AlCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ [Yim, 1973] [Chu, 1975].

Le précurseur chloré (AlCl_3) a été préféré aux précurseurs organométalliques relativement coûteux et réactifs voire explosifs au contact de l'air. De plus ils peuvent

conduire au dépôt simultané de carbone [Aspar, 1993]. Les autres précurseurs possèdent une faible pression de vapeur à température ambiante et nécessite un chauffage à plusieurs dizaines de degrés. De plus, le débit gazeux est difficile à contrôler. Dans le cas des halogénures, le laboratoire disposant de ligne de gaz chloré (HCl, Cl₂), le chlorure d'aluminium est préféré au bromure d'aluminium.

Dans le cadre de la présente étude, les précurseurs gazeux choisis pour le dépôt chimique en phase gazeuse des nitrures d'aluminium (AlN) et de bore (BN) ainsi que des borures d'aluminium (AlB₂, AlB₁₂) sont le trichlorure d'aluminium (AlCl₃), le trichlorure de bore (BCl₃), l'ammoniac (NH₃), le dihydrogène (H₂) et l'argon (Ar) si nécessaire.

1.2 Procédure de calcul

Les espèces chimiques susceptibles de se former à partir du système Al-B-N-Cl-H et qui ont été introduites dans les calculs, sont listées en annexe 1. Les calculs ont été effectués dans une gamme de conditions assez large, incluant celles classiquement utilisées en infiltration chimique par voie gazeuse (CVI) : $1 \leq P \leq 10$ kPa, $600 \leq T \leq 1200$ °C. Le nombre de moles initial de réactifs gazeux (AlCl₃ + NH₃ + BCl₃) est choisi égal à un. Les rendements thermodynamiques calculés correspondent au pourcentage de réactif gazeux transformé en phase solide. Ils sont définis comme suit :

$$\eta_{\text{AlN}_{(s)}} = (\text{AlN}_{(s)\text{eq}} / \text{AlCl}_{3(g)\text{in}}) * 100 \quad [\text{éq1}]$$

$$\eta_{\text{BN}_{(s)}} = (\text{BN}_{(s)\text{eq}} / \text{BCl}_{3(g)\text{in}}) * 100 \quad [\text{éq2}]$$

$$\eta_{1\text{AlB}_{12(s)}} = (\text{AlB}_{12(s)\text{eq}} / \text{AlCl}_{3(g)\text{in}}) * 100 \quad [\text{éq3}]$$

$$\eta_{1\text{AlB}_{2(s)}} = (\text{AlB}_{2(s)\text{eq}} / \text{AlCl}_{3(g)\text{in}}) * 100 \quad [\text{éq4}]$$

$$\eta_{2\text{AlB}_{12(s)}} = (12 \text{AlB}_{12(s)\text{eq}} / \text{BCl}_{3(g)\text{in}}) * 100 \quad [\text{éq5}]$$

$$\eta_{2\text{AlB}_{2(s)}} = (2 \text{AlB}_{2(s)\text{eq}} / \text{BCl}_{3(g)\text{in}}) * 100 \quad [\text{éq6}]$$

Les indices « in » et « eq » correspondent respectivement aux nombres de moles introduites dans la phase gazeuse et présentes à l'équilibre. Dans le cas des borures d'aluminium (AlB₂, AlB₁₂) pour lesquels la quantité de bore est supérieure à celle de l'aluminium, il est intéressant de calculer les rendements de dépôt par rapport au trichlorure d'aluminium (AlCl₃) [éq3] [éq4] mais également par rapport au trichlorure de bore (BCl₃) [éq5] [éq6].

2 SYSTEME $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3\text{-H}_2$: DEPOT DE AlB_{12} , CO-DEPOT AlB_{12}/B

Des calculs thermodynamiques ont été réalisés dans le système $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3\text{-H}_2$ afin d'étudier la faisabilité du dépôt de borure d'aluminium (AlB_2 et AlB_{12}) dans le domaine de conditions choisi. Dans un premier temps, un diagramme de dépôt en fonction de la température est déterminé. Ensuite, les rendements et les pourcentages des phases solides présentes dans le co-dépôt sont calculés en fonction des paramètres expérimentaux (taux d'hydrogène, température, pression et rapport entre gaz précurseurs). Tous les pourcentages donnés dans ce paragraphe sont exprimés en pourcentage molaire (%mol).

2.1 Diagramme de dépôt à $P=10\text{kPa}$

Entre 800°C et 1150°C pour une pression de 10 kPa avec un taux d'hydrogène important ($\text{H}_2=1$ mol pour $\text{AlCl}_3 + \text{BCl}_3 = 1$ mol), le diagramme de dépôt prévoit la formation d'un dodécaborure d'aluminium (αAlB_{12}) ou d'un co-dépôt $\text{AlB}_{12}\text{-B}$ ou de bore (B) (figure 1). Le composé diborure d'aluminium (AlB_2) n'apparaît pas même si c'est une phase stable jusqu'à 980°C dans le système Al-B (figure 2).

La phase gazeuse doit contenir un faible pourcentage en trichlorure de bore (BCl_3) afin d'obtenir un dépôt contenant l'élément aluminium (AlB_{12} ou $\text{AlB}_{12}\text{-B}$). Par exemple dans ces conditions, le pourcentage de trichlorure de bore (BCl_3) dans la phase gazeuse ne doit pas dépasser 18,8% pour des températures variant de 800°C à 1150°C . Un pourcentage trop élevé en trichlorure de bore (BCl_3) conduit au dépôt de bore (B) seul.

2.2 Rendement en phases solides

Des calculs de rendement en borure d'aluminium ont tout d'abord été menés pour un rapport $\text{AlCl}_3/\text{BCl}_3$ fixé à 9 (correspondant à la zone de dépôt AlB_{12}) en faisant varier le taux d'hydrogène, la température et la pression. Ensuite, l'influence du rapport ($\text{AlCl}_3/\text{BCl}_3$) sur ce rendement a été étudiée. Les calculs menés par rapport au précurseur gazeux trichlorure de bore (BCl_3) [éq5] (figure 3) montrent des rendements de dépôt $\eta_2\text{AlB}_{12(s)}$ relativement élevés contrairement aux rendements $\eta_1\text{AlB}_{12(s)}$ effectués par rapport au précurseur gazeux trichlorure d'aluminium (AlCl_3) [éq3] (figure 4) puisque :

$$\eta_2\text{AlB}_{12(s)} = 12 * \eta_1\text{AlB}_{12(s)} * \text{AlCl}_{3(g)\text{in}} / \text{BCl}_{3(g)\text{in}} \quad [\text{éq7}]$$

Température (°C)

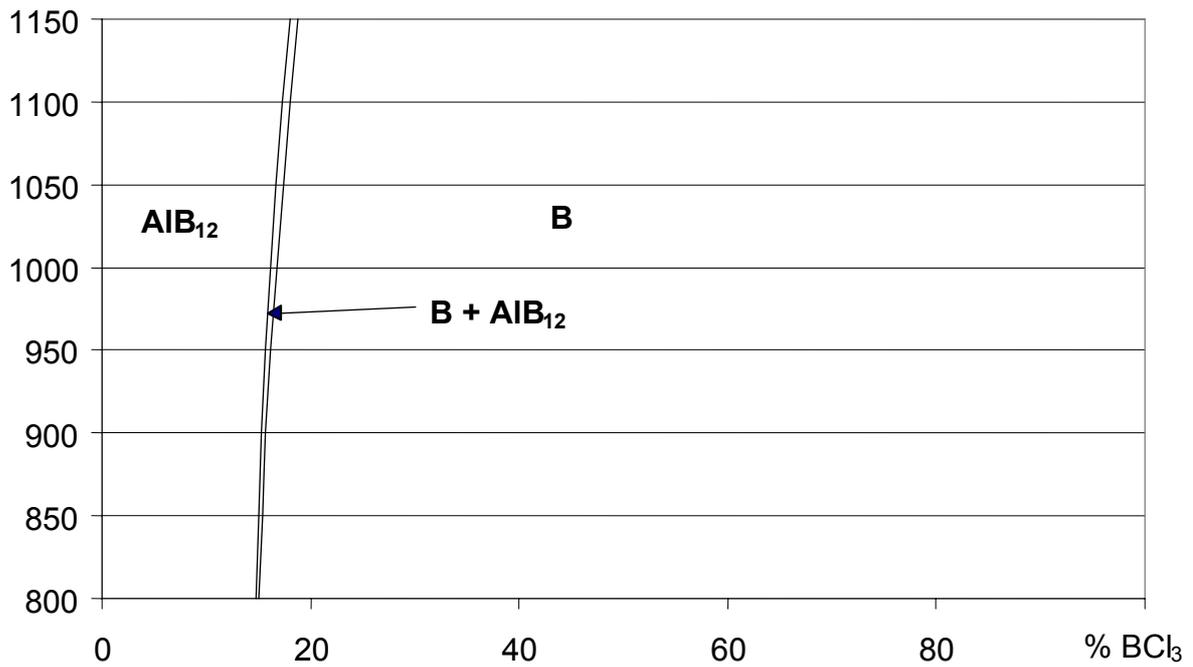


Figure 1 : Diagramme de dépôt dans le système $AlCl_3$ - BCl_3 - H_2 à une pression de 10 kPa avec $H_2=1$ mol et $AlCl_3+BCl_3=1$ mol).

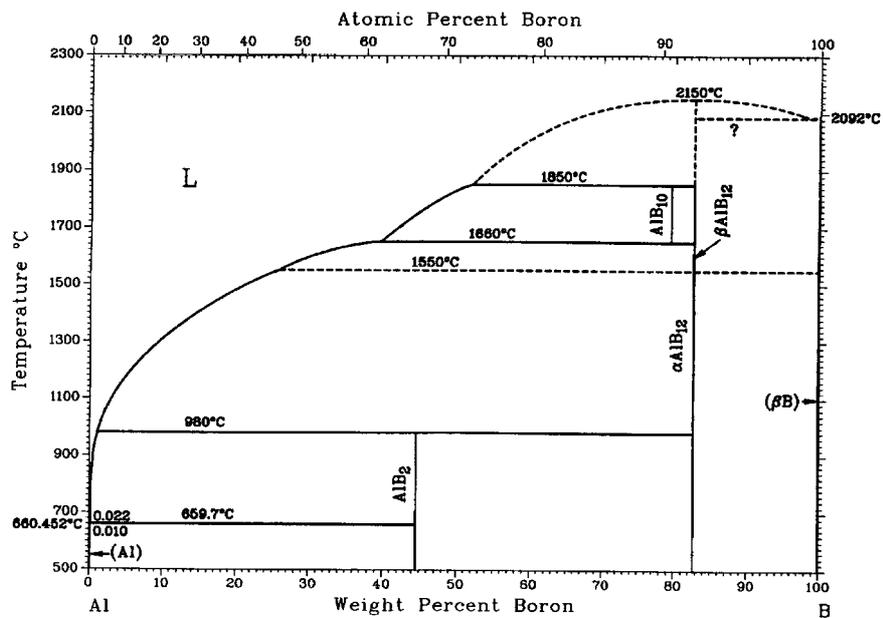
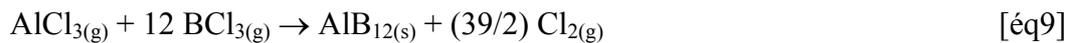
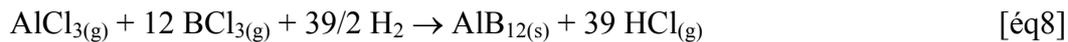


Figure 2 : Diagramme de phase Al-B [Diagramme de phase Al-B, 1990].

Or le dépôt devant contenir la quantité la plus élevée possible en aluminium, il apparaît important de suivre la part du précurseur gazeux d'aluminium qui conduit à un dépôt. Les rendements de dépôt présentés dans cette étude ont donc été calculés par rapport à la quantité de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) gazeux introduit ($\eta_1 \text{AlB}_{12(s)}$).

2.2.1 Influence de l'hydrogène (H_2)

L'influence du taux d'hydrogène a été étudiée pour $T = 1100^\circ\text{C}$ et $P = 0,1 \text{ kPa}$ et 100 kPa . Une quantité minimale d'hydrogène est nécessaire à l'obtention d'un dépôt de borure d'aluminium (AlB_{12}) au détriment du dépôt de bore (figure 4). Plus la pression est élevée, plus la proportion seuil en hydrogène est importante. Ensuite, le rendement de dépôt en AlB_{12} augmente avec le taux d'hydrogène mais il reste faible, inférieur à 1%. La réaction de formation du borure d'aluminium en présence de dihydrogène (H_2) [éq8] est donc plus probable que la réaction sans hydrogène [éq9].



ce qui est confirmé par une enthalpie libre de réaction moins positive :

$$\Delta_r G^\circ_{1100^\circ\text{C}} = 342,382 \text{ kJ/mol pour l'équation [éq8].}$$

$$\Delta_r G^\circ_{1100^\circ\text{C}} = 4362,3 \text{ kJ/mol pour l'équation [éq9]}$$

2.2.2 Influence de la température et de la pression

L'influence des paramètres température et pression a été étudiée avec une mole d'hydrogène et respectivement $P = 10 \text{ kPa}$ et $T = 900^\circ\text{C}$. L'élévation de la température est favorable à l'augmentation du rendement en borure d'aluminium (AlB_{12}) (figure 5). La diminution de pression provoque également une augmentation du rendement de dépôt en borure d'aluminium (AlB_{12}) (figure 6). En effet, la réaction [éq8] se produit avec une augmentation du nombre de moles de gaz ($\Delta v = 7,5$) ; la diminution de pression est donc favorable à la formation du borure d'aluminium (Loi de modération de Le Châtelier). Cependant, dans les deux cas le rendement de dépôt reste encore inférieur à 1% dans la gamme de conditions explorée.

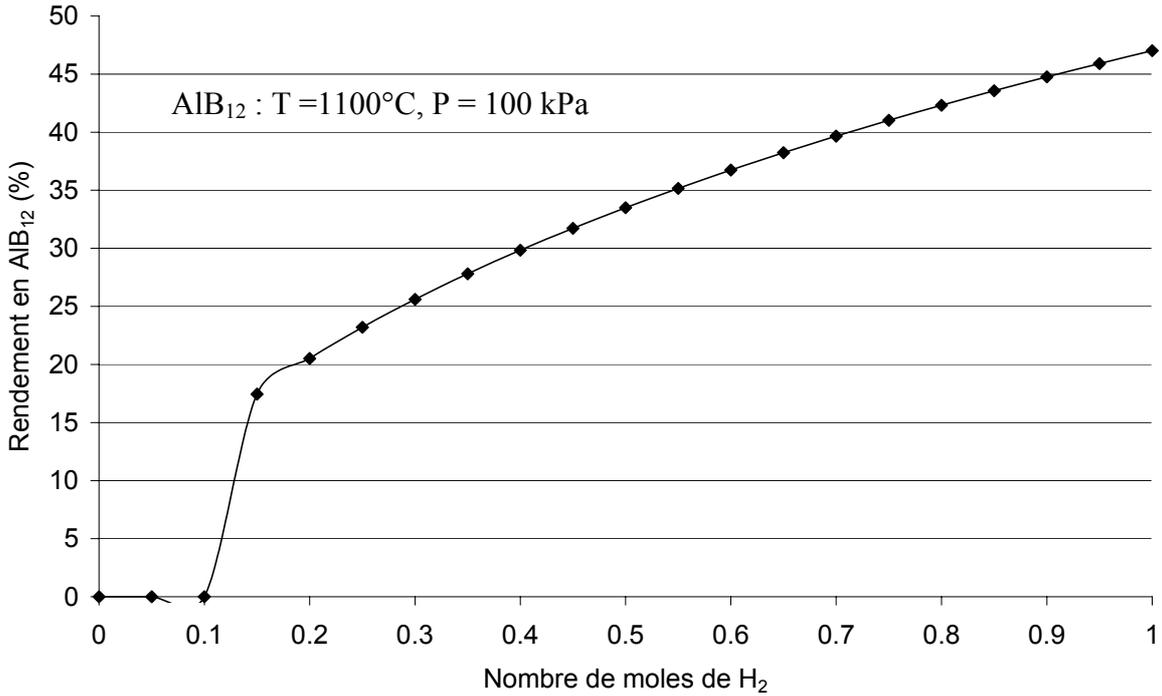


Figure 3 : Influence du taux d'hydrogène sur le rendement en borure d'aluminium (AlB₁₂) calculé par rapport au trichlorure de bore (BCl₃) injecté pour une phase gazeuse initiale comportant 0,9 mol de AlCl₃ et 0,1 mol de BCl₃ à une température de 1100°C et une pression de 100 kPa.

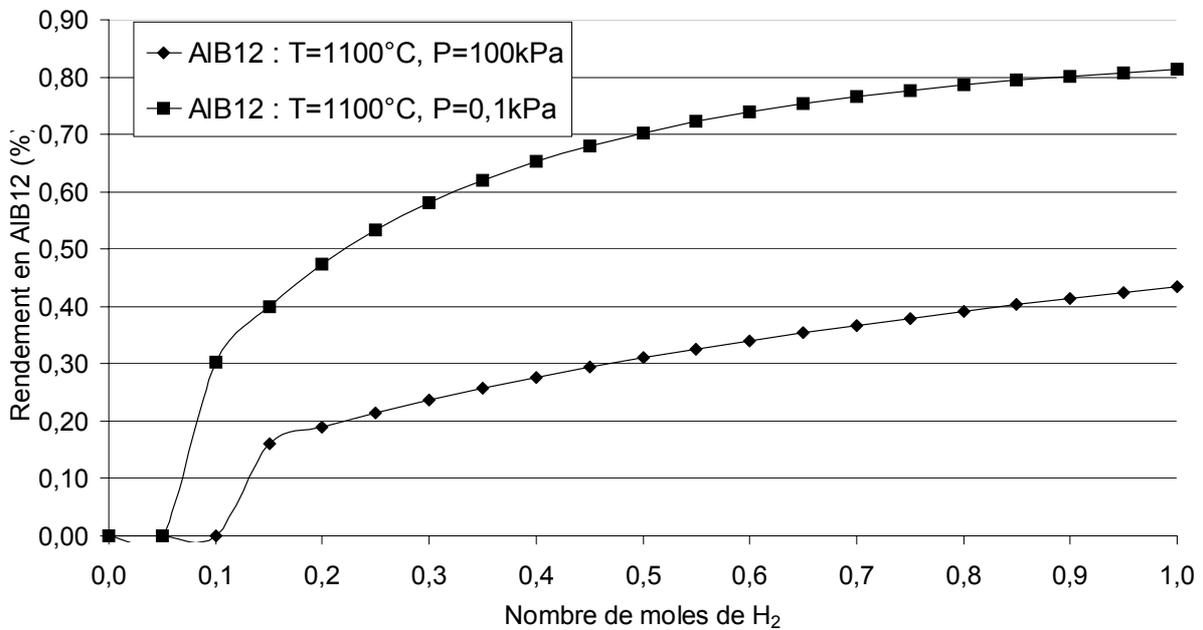


Figure 4 : Influence du taux d'hydrogène sur le rendement en borure d'aluminium (AlB₁₂) par rapport au trichlorure d'aluminium (AlCl₃) injecté pour une phase gazeuse initiale comportant 0,9 mol de AlCl₃ et 0,1 mol de BCl₃ à une température de 1100°C et une pression de 100 kPa ou 0,1 kPa.

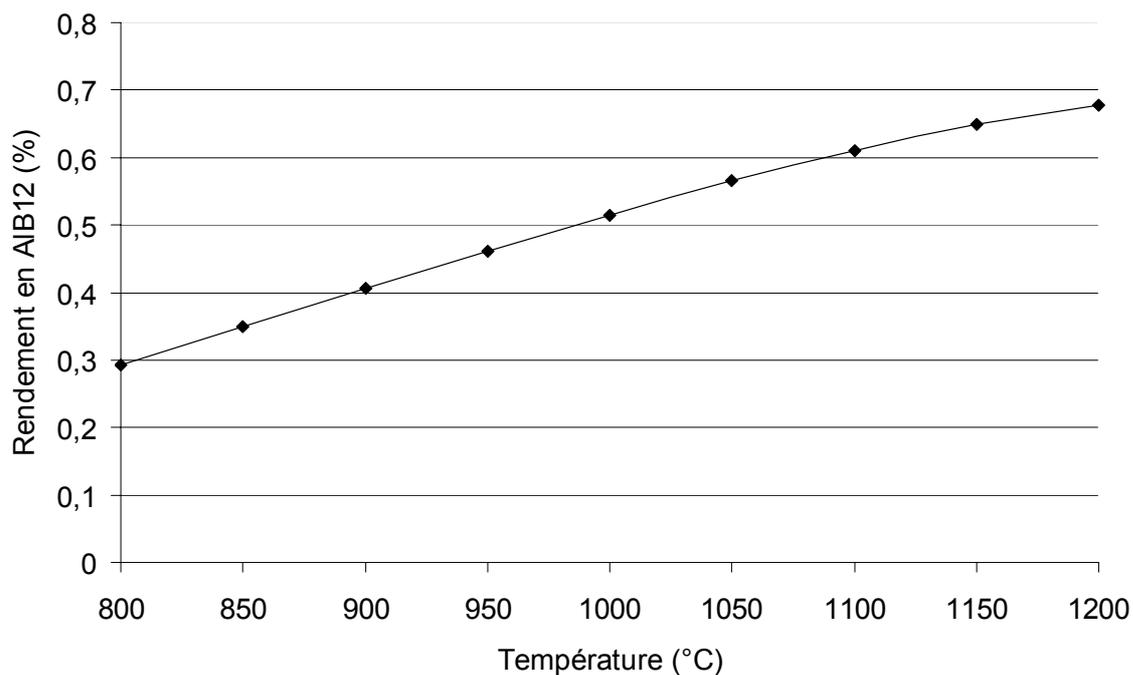


Figure 5 : Influence de la température sur le rendement en borure d'aluminium (AlB_{12}) à une pression de 10 kPa pour une composition initiale de la phase gazeuse fixée à $AlCl_3 = 0,9$ mol ; $BCl_3 = 0,1$ mol et $H_2=1$ mol.

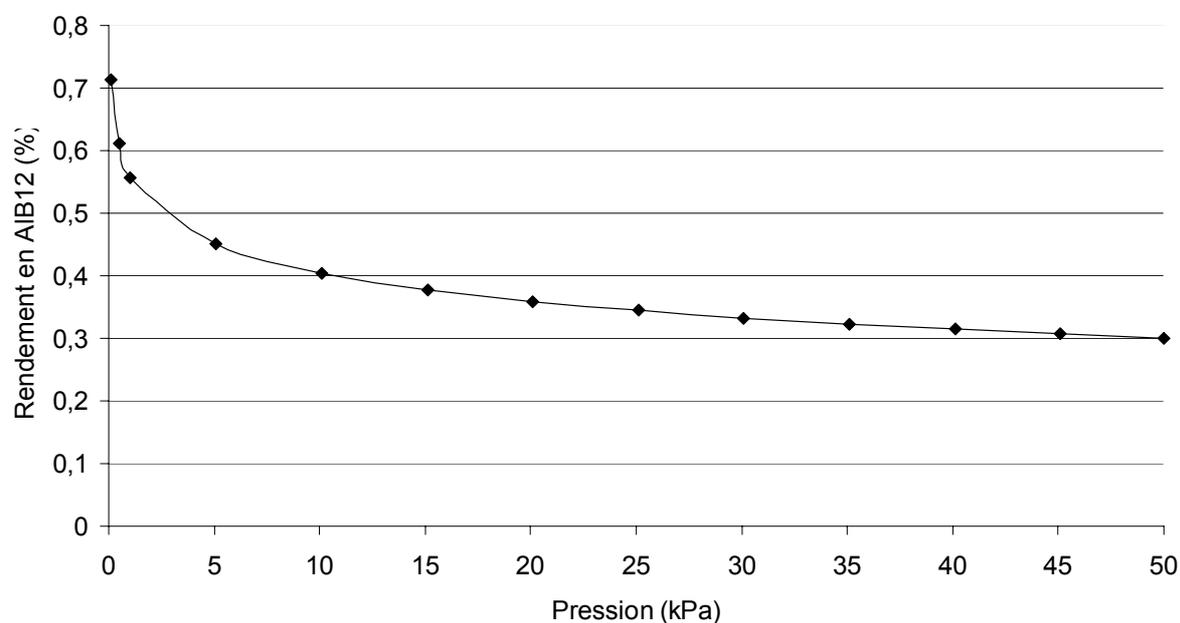


Figure 6 : Influence de la pression sur le rendement en borure d'aluminium (AlB_{12}) à une température de 900°C pour une composition initiale de la phase gazeuse fixée à $AlCl_3 = 0,9$ mol ; $BCl_3 = 0,1$ mol et $H_2=1$ mol.

2.2.3 Influence du rapport $AlCl_3/BCl_3$

Un excès de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) par rapport au trichlorure de bore (BCl_3) est nécessaire au dépôt du borure d'aluminium (AlB_{12}) (figure 7). Pour une température de $1100^\circ C$ et une pression de $0,1$ kPa, le rapport $AlCl_3/BCl_3$ doit être supérieur à $3,55$ pour amorcer un dépôt (rendement non nul). Cependant, ce rendement passe par un maximum proche de ce seuil. Il sera donc nécessaire de doser correctement l'excès de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$). La diminution de la température à une même pression ($0,1$ kPa) ne modifie pas le rapport $AlCl_3/BCl_3$ minimal à partir duquel débute le dépôt du borure d'aluminium (AlB_{12}) mais elle provoque une diminution de son rendement (figure 8). Par contre, une augmentation de la pression à une même température ($900^\circ C$) influence ce rapport en décalant le seuil de dépôt vers un plus fort excès de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) par rapport au trichlorure de bore (BCl_3) et le rendement maximal de dépôt est diminué.

2.3 Discussion/Conclusion

Le composé diborure d'aluminium (AlB_2) n'est pas stable thermodynamiquement dans la gamme de conditions explorées. Seuls les dépôts du composé borure d'aluminium (AlB_{12}) et de l'élément bore sont prévus par le calcul thermodynamique à l'équilibre. Pour le dépôt du borure d'aluminium AlB_{12} , l'ajout de dihydrogène (H_2) est favorable à l'augmentation de son rendement. La présence de dihydrogène semble nécessaire pour réduire les trichlorures d'aluminium ($AlCl_3$) et de bore (BCl_3). L'augmentation de la température et la diminution de pression favorisent également l'augmentation du rendement. En effet, la variation d'enthalpie de la réaction [éq8] ($\Delta_r H$) est positive, ce qui signifie que l'augmentation de température favorise cette réaction. Ensuite, le nombre total de moles de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_2H$, Al_2Cl_6) dans la phase gazeuse augmente avec l'élévation de pression. Ces espèces gazeuses plus stables que le borure d'aluminium à haute température limitent sa formation au profit du dépôt de bore. La réaction [éq8] se produit avec une augmentation du nombre de moles de gaz ($\Delta v = 7,5$); la diminution de pression est donc favorable à la formation du borure d'aluminium (Loi de modération de Le Châtelier). Un excès de trichlorure d'aluminium par rapport au trichlorure de bore est également nécessaire pour obtenir un dépôt du borure d'aluminium et non de bore. En effet, le trichlorure d'aluminium ($\Delta_f G_{AlCl_3} = -514,02$ kJ/mol à $1100^\circ C$) est plus stable thermodynamiquement que le trichlorure de bore ($\Delta_f G_{BCl_3} = -333,36$ kJ/mol à $1100^\circ C$).

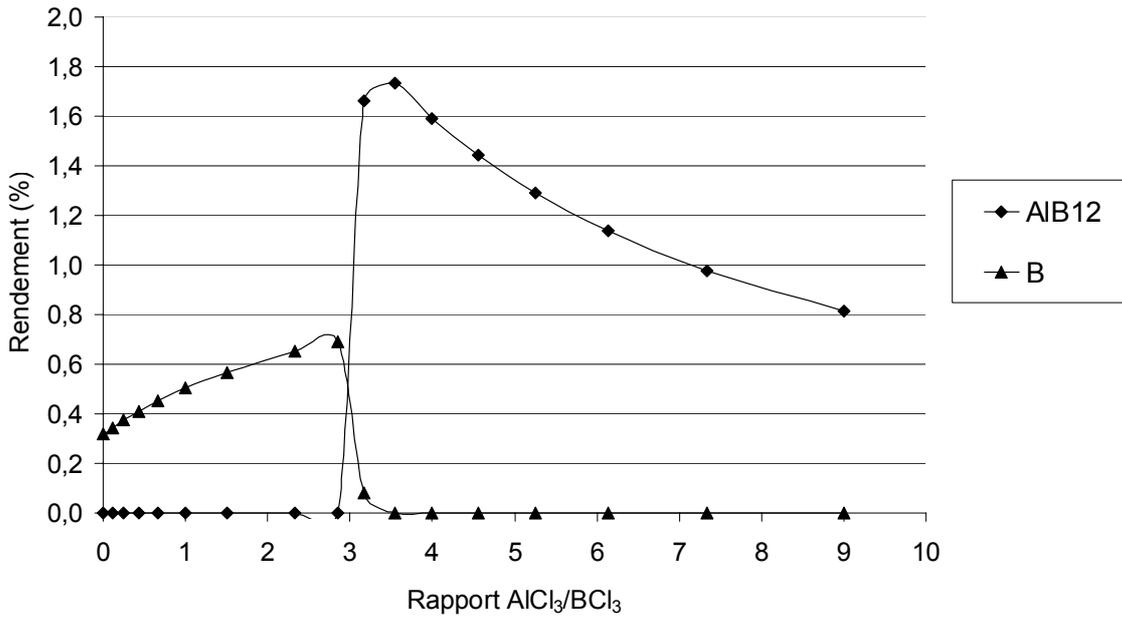


Figure 7 : Influence du rapport $AlCl_3/BCl_3$ sur le rendement en borure d'aluminium (AlB_{12}) et en bore (B) avec $H_2=1$ mol pour une température de $1100^\circ C$ et une pression de $0,1$ kPa.

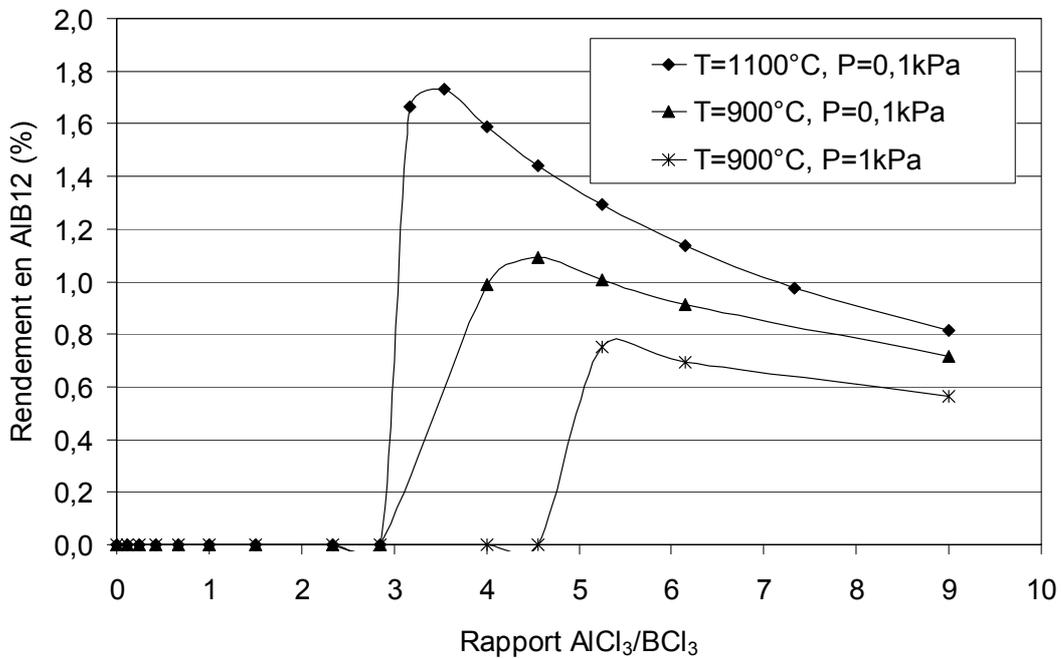


Figure 8 : Influence du rapport $AlCl_3/BCl_3$ sur le rendement en borure d'aluminium (AlB_{12}) avec $H_2=1$ mol pour diverses températures et pressions.

Cependant, les rendements en borure d'aluminium par rapport au trichlorure d'aluminium injecté restent globalement faibles quelles que soient les conditions explorées. Des valeurs plus élevées pourraient être obtenues à très faible pression et très haute température, ce qui est incompatible avec les conditions expérimentales souhaitées. Une étude a donc été réalisée dans le système $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ en vue de déposer des matériaux multiphasés Al-B-N.

3 SYSTÈME $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$: CO-DÉPÔTS AlN/BN , $\text{AlB}_{12}/\text{BN}$

Des calculs thermodynamiques ont été réalisés dans le système $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ afin d'établir l'existence puis les limites du domaine de co-dépôt nitrure d'aluminium-nitrure de bore (AlN/BN) dans le domaine conditions choisi.

Dans un premier temps, différents diagrammes ternaires d'équilibre des phases solides (diagramme de dépôt) ont été tracés en faisant varier les paramètres température, pression et taux d'hydrogène (H_2). Chaque sommet du diagramme représente une espèce précurseur pure. Pour chaque condition température-pression-taux d'hydrogène, les limites des domaines d'existence des phases solides sont déterminées en se déplaçant de 0 à 100% le long du binaire correspondant à deux espèces précurseur et en incrémentant le pourcentage de la troisième espèce par pas de 1%. Il est ainsi possible d'obtenir le pourcentage précis le long du binaire correspondant à l'apparition ou à la disparition d'une phase pour chaque pas de l'incrément. Le report de ces points sur un diagramme ternaire permet de tracer les limites des domaines de dépôt.

Dans un second temps, les rendements [éq1] [éq2] [éq3] et les pourcentages des phases solides présentes dans les co-dépôts ont été calculés afin de connaître l'influence de chaque paramètre (température, pression, taux d'hydrogène et rapport entre gaz précurseurs) sur la faisabilité et la nature des dépôts. Tous les pourcentages donnés dans ce paragraphe sont exprimés en pourcentage molaire (%mol).

3.1 Evolution des diagrammes ternaires de dépôt

La figure 9 représente le diagramme de dépôt pour une température de 900°C , une pression totale de 10 kPa et un précurseur gazeux sans ajout d'hydrogène. Dans ces conditions, le diagramme est caractérisé par une large région de dépôt de nitrure de bore (BN)

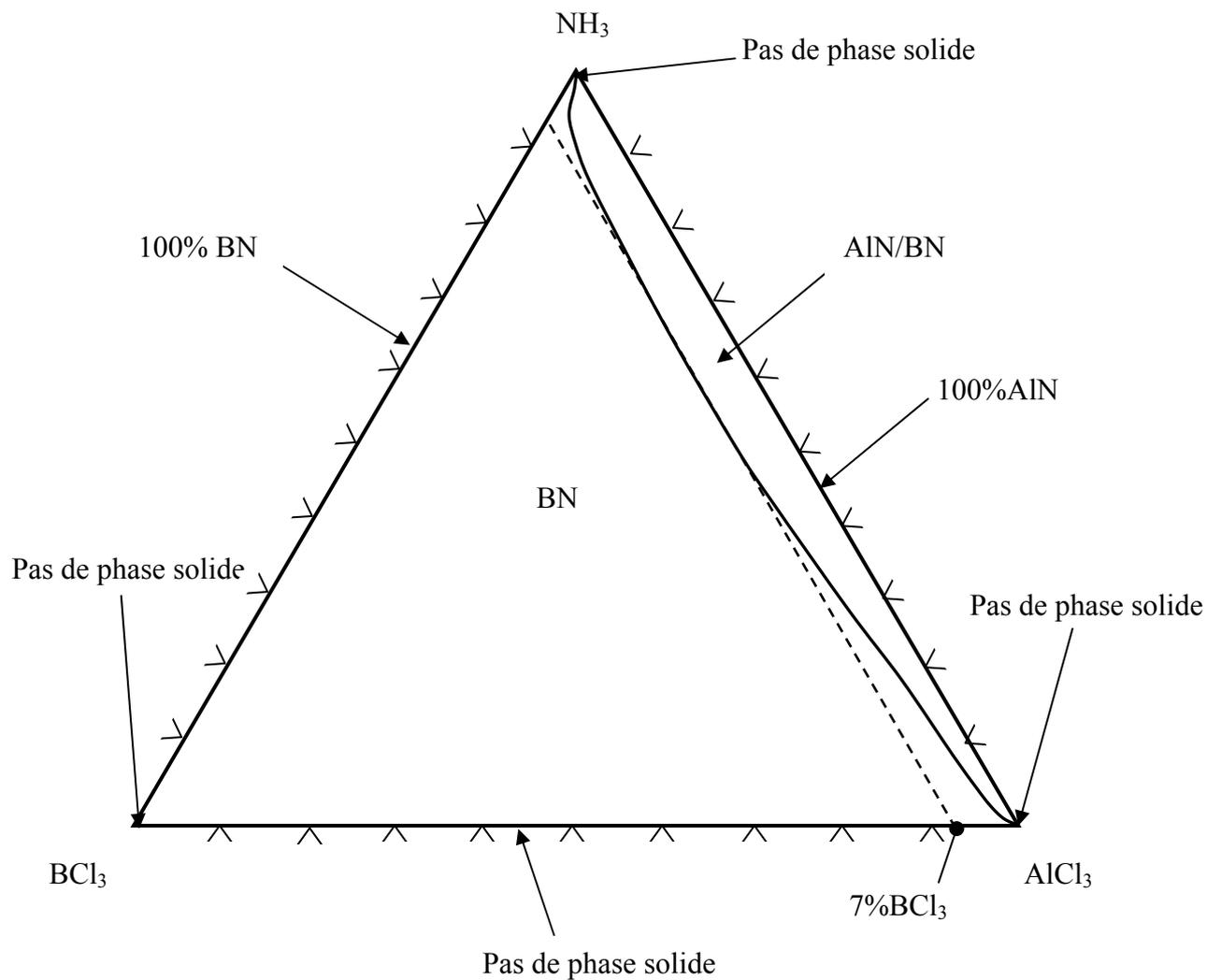


Figure 9 : Diagramme de dépôt pour $T=900^\circ\text{C}$, $P=10\text{ kPa}$ et un précurseur sans ajout d'hydrogène.

et un domaine étroit de co-dépôt nitrure d'aluminium-nitrure de bore (AlN/BN) localisé le long de l'axe binaire $\text{NH}_3\text{-AlCl}_3$. Ce co-dépôt n'est possible que pour des phases gazeuses initiales contenant moins de 7% en trichlorure de bore (BCl_3). Aucune phase solide n'est prédite pour les compositions correspondant aux trois sommets du diagramme (100% AlCl_3 , 100% NH_3 , 100% BCl_3). Le long des lignes $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3$ et $\text{BCl}_3\text{-NH}_3$ ne se déposent respectivement que les phases nitrure d'aluminium (AlN) et nitrure de bore (BN). Aucune phase solide n'est présente à l'équilibre le long de la ligne $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3$. Ceci est en accord avec les équilibres simulés dans le système $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3$ étudié précédemment dans le cas d'un système précurseur sans ajout d'hydrogène.

3.1.1 Influence de l'ajout d'hydrogène (H_2)

Pour une pression de 10 kPa et une température de 900°C, la présence d'hydrogène en quantité non négligeable ($\text{H}_2 = 1$ mol pour $\text{BCl}_3 + \text{AlCl}_3 + \text{NH}_3 = 1$ mol) conduit à un élargissement de la zone de co-dépôt AlN/BN avec une limite en trichlorure de bore (BCl_3) qui augmente à 10% (figure 10).

L'addition d'hydrogène provoque également l'apparition de nouvelles zones de dépôt à deux phases (BN/B, BN/ AlB_{12}) et trois phases (B/BN/ AlB_{12}) au voisinage du binaire $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3$. La présence d'hydrogène dans le mélange gazeux initial sera donc favorable à l'élargissement de l'intervalle des compositions en gaz réactifs conduisant à un dépôt de matériaux contenant l'élément aluminium ($\text{AlB}_{12}/\text{BN}$, AlN/BN).

Ces tendances sont confirmées par la littérature [Twait, 1990], mais avec une différence notable au niveau des domaines proches du binaire $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3$. En effet, l'utilisation de données thermodynamiques différentes (essentiellement pour les borures d'aluminium) entraîne dans notre cas une nette augmentation de la zone de co-dépôt B/BN au détriment des zones de co-dépôt BN/ AlB_{12} et B/BN/ AlB_{12} . Ceci est directement lié au fait que les enthalpies libres de formation des borures d'aluminium choisies sont plus élevées (moins négatives) que celles issues des tables de Barin [Barin, 1997] utilisées par Twait et al..

3.1.2 Influence de la température

Pour une pression de 10 kPa et une phase gazeuse sans hydrogène, l'aire de la zone de co-dépôt AlN/BN diminue légèrement avec l'augmentation de la température (figures 9 et 11). Pour une température de 1100°C et une pression de 10 kPa, cette zone de co-dépôt est

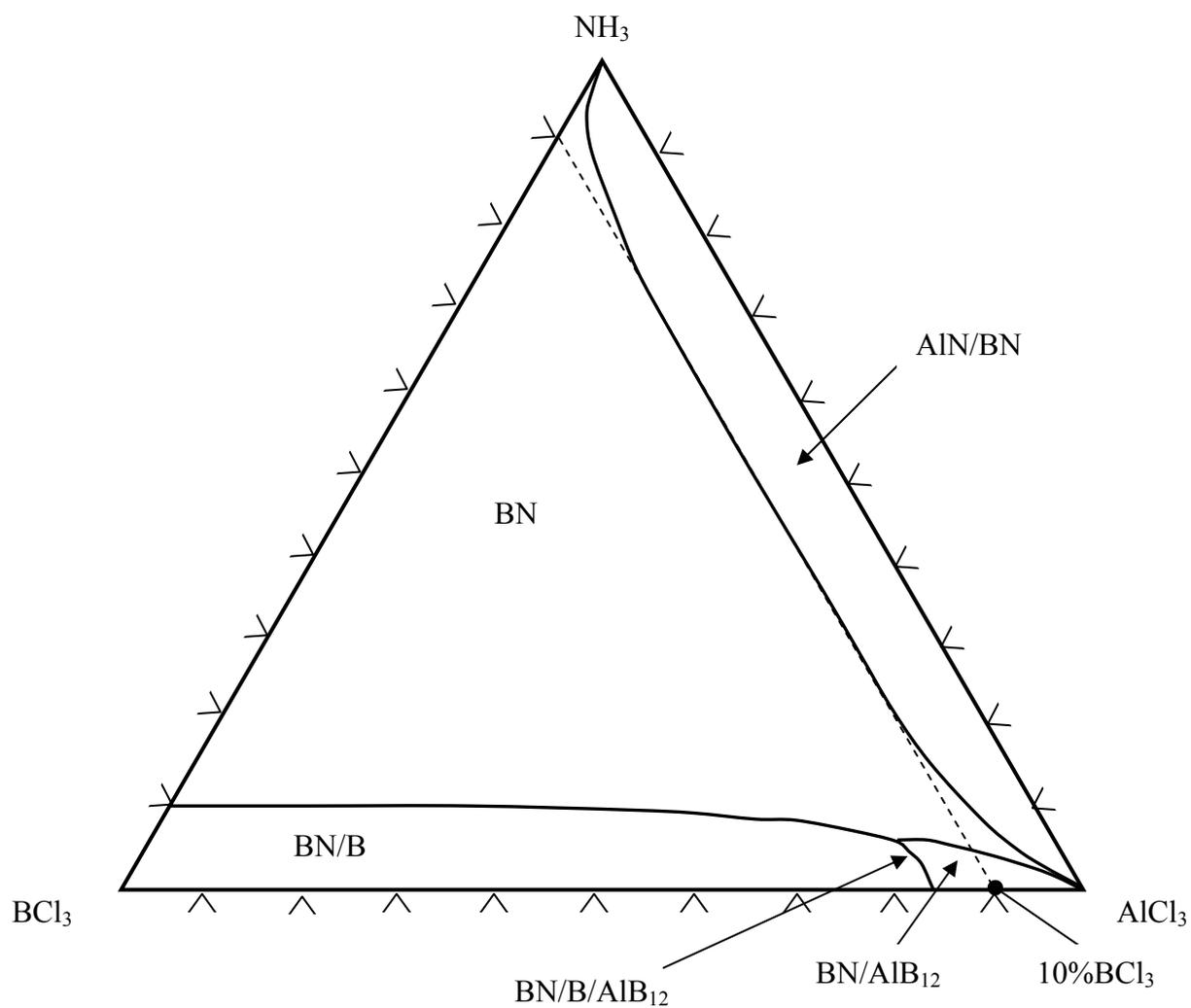


Figure 10 : Diagramme de dépôt pour $T=900^\circ\text{C}$, $P=10\text{ kPa}$ en présence d'hydrogène ($H_2=1\text{ mol}$).

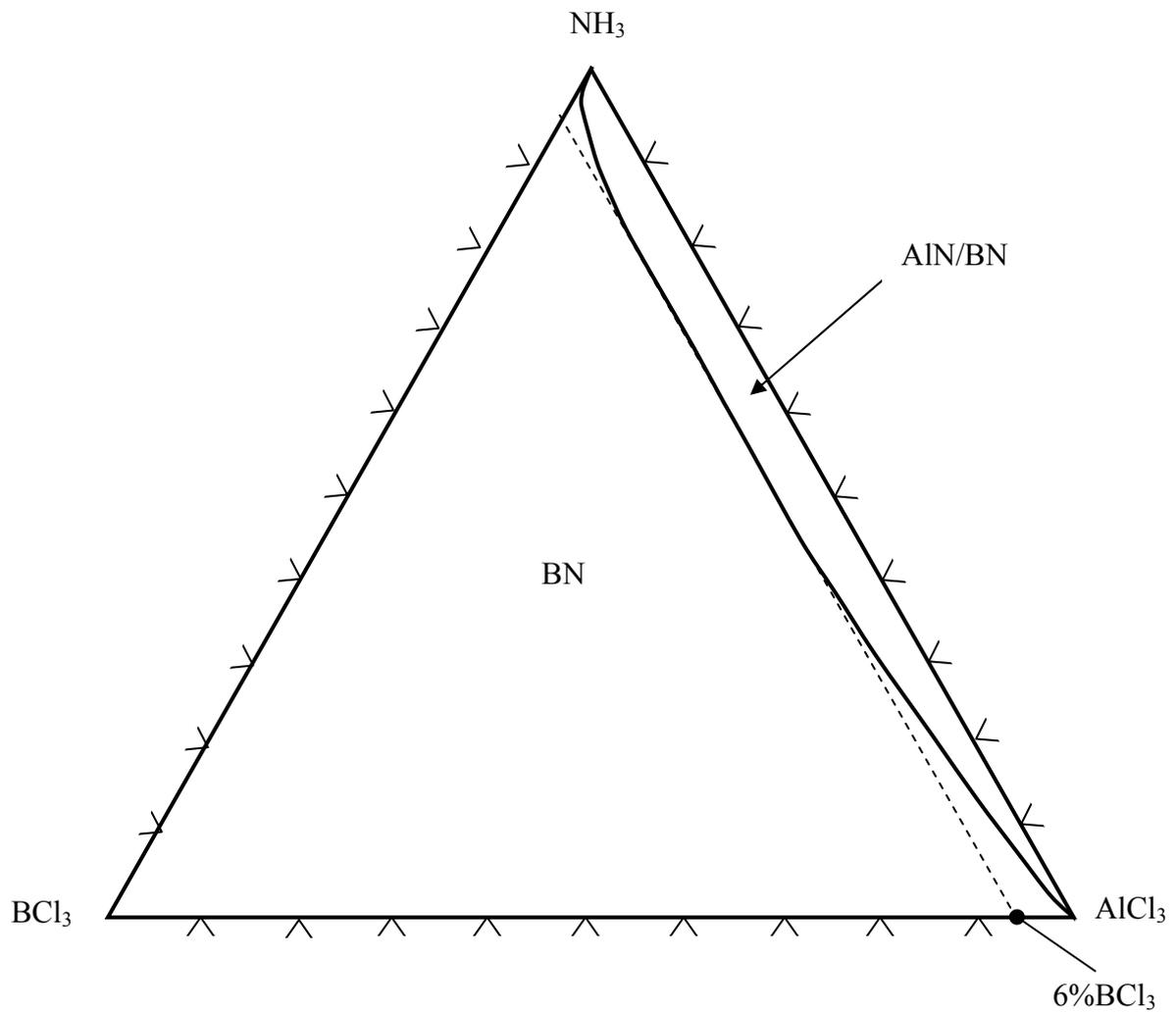


Figure 11 : Diagramme de dépôt pour $T=1100^\circ\text{C}$, $P=10 \text{ kPa}$ et un précurseur sans ajout d'hydrogène.

limitée en largeur, avec un taux maximal de trichlorure de bore (BCl_3) égal à 6% (au lieu de 7% à 900°C). Twait et al. [Twait, 1990] avaient montré que pour des températures plus élevées ($T > 1100^\circ\text{C}$), la zone de co-dépôt AlN/BN ne s'étend plus sur la totalité du binaire $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3$. Les fortes proportions en trichlorure d'aluminium (AlCl_3) empêchent alors la formation du co-dépôt AlN/BN .

En présence d'hydrogène, l'augmentation de la température (figures 12, 10 et 13) a également une faible influence sur l'étendue de la zone de co-dépôt AlN/BN . Pour une pression de 10 kPa, il est observé une légère diminution de la largeur de la zone de co-dépôt, le taux maximum de trichlorure de bore (BCl_3) étant de 10% pour des températures de 727°C et 900°C et de 9% pour une température de 1100°C .

Par contre, au voisinage du binaire $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3$, l'augmentation de la température provoque un net élargissement des domaines de co-dépôt (BN/B , $\text{BN}/\text{AlB}_{12}$, $\text{BN}/\text{B}/\text{AlB}_{12}$) au détriment de celui de dépôt de nitrure de bore (BN).

3.1.3 Influence de la pression

En présence d'hydrogène à 900°C , la diminution de la pression (10 à 0,1 kPa) n'influence quasiment pas l'étendue de la zone de co-dépôt AlN/BN en terme de longueur et de largeur (figures 10 et 14). Par contre, elle provoque un fort élargissement des zones de co-dépôt BN/B , $\text{BN}/\text{AlB}_{12}$ et $\text{BN}/\text{B}/\text{AlB}_{12}$ au détriment de la zone de dépôt de nitrure de bore (BN).

De même à 900°C en l'absence d'hydrogène, les zones de co-dépôt AlN/BN des diagrammes de phase obtenus à 100 kPa et 1 kPa sont quasi-identiques. Par exemple, dans le cas d'une composition initiale comportant 1% de trichlorure de bore (BCl_3), la quantité minimale en ammoniac (NH_3) nécessaire pour obtenir un co-dépôt AlN/BN est de 2,7%. Par contre à une température plus élevée (1100°C), cette limite est de 2,9% ($\%\text{NH}_3$) pour une pression de 100 kPa et augmente à 5,9% ($\%\text{NH}_3$) pour une pression de 1 kPa (figure 15). Ceci se traduit par une diminution de la longueur de la zone de co-dépôt AlN/BN au voisinage du binaire $\text{NH}_3\text{-AlCl}_3$ lorsque la pression diminue à haute température. Twait et al [Twait, 1990] montrent que cet effet s'amplifie aux très hautes températures ($T \gg 1200^\circ\text{C}$). Le couplage haute température et faible pression apparaît donc défavorable à la formation du co-dépôt AlN/BN en limitant sa formation pour les fortes proportions en trichlorure d'aluminium (AlCl_3).

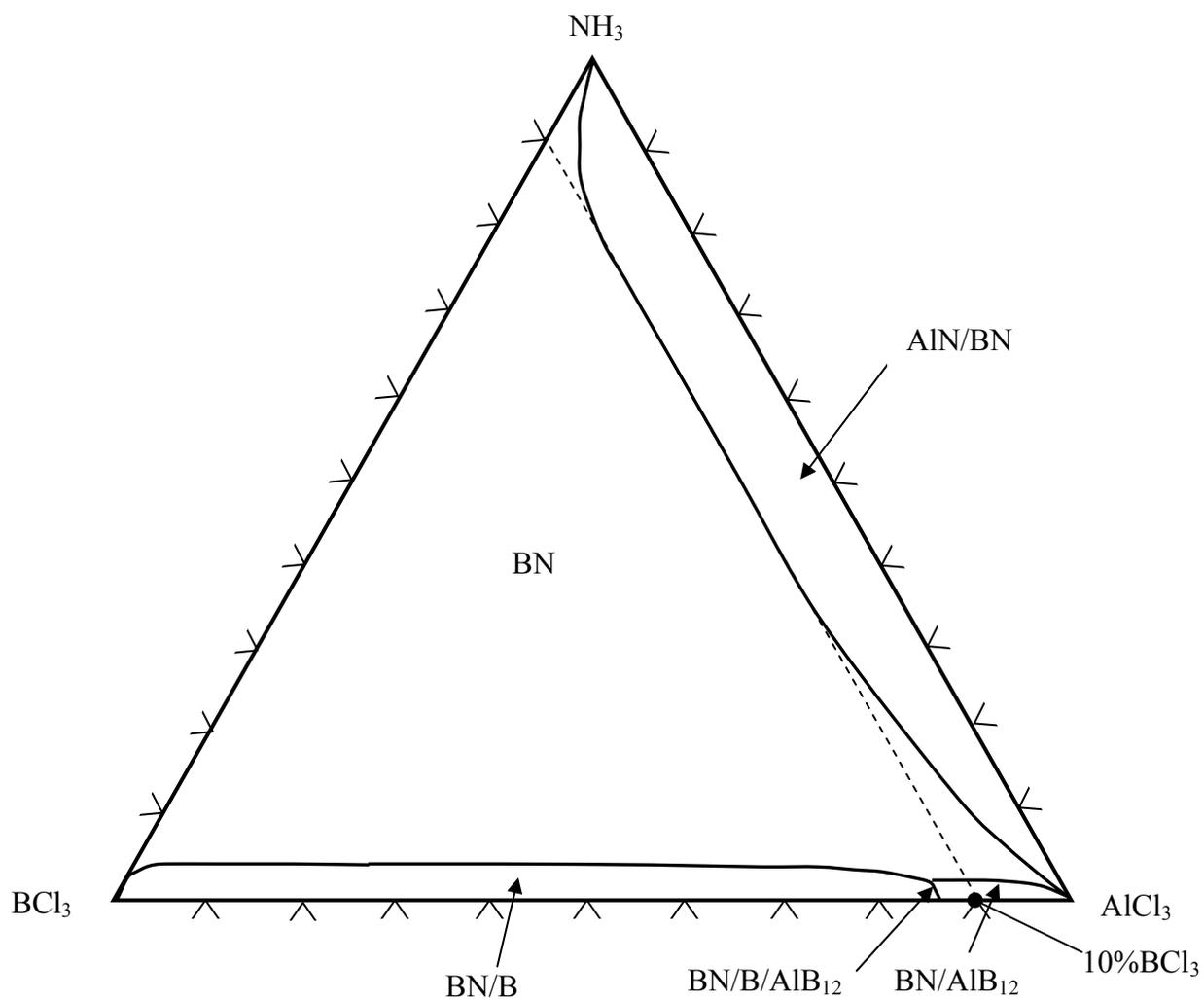


Figure 12 : Diagramme de dépôt pour $T=727^\circ\text{C}$, $P=10\text{ kPa}$ en présence d'hydrogène ($H_2=1\text{ mol}$).

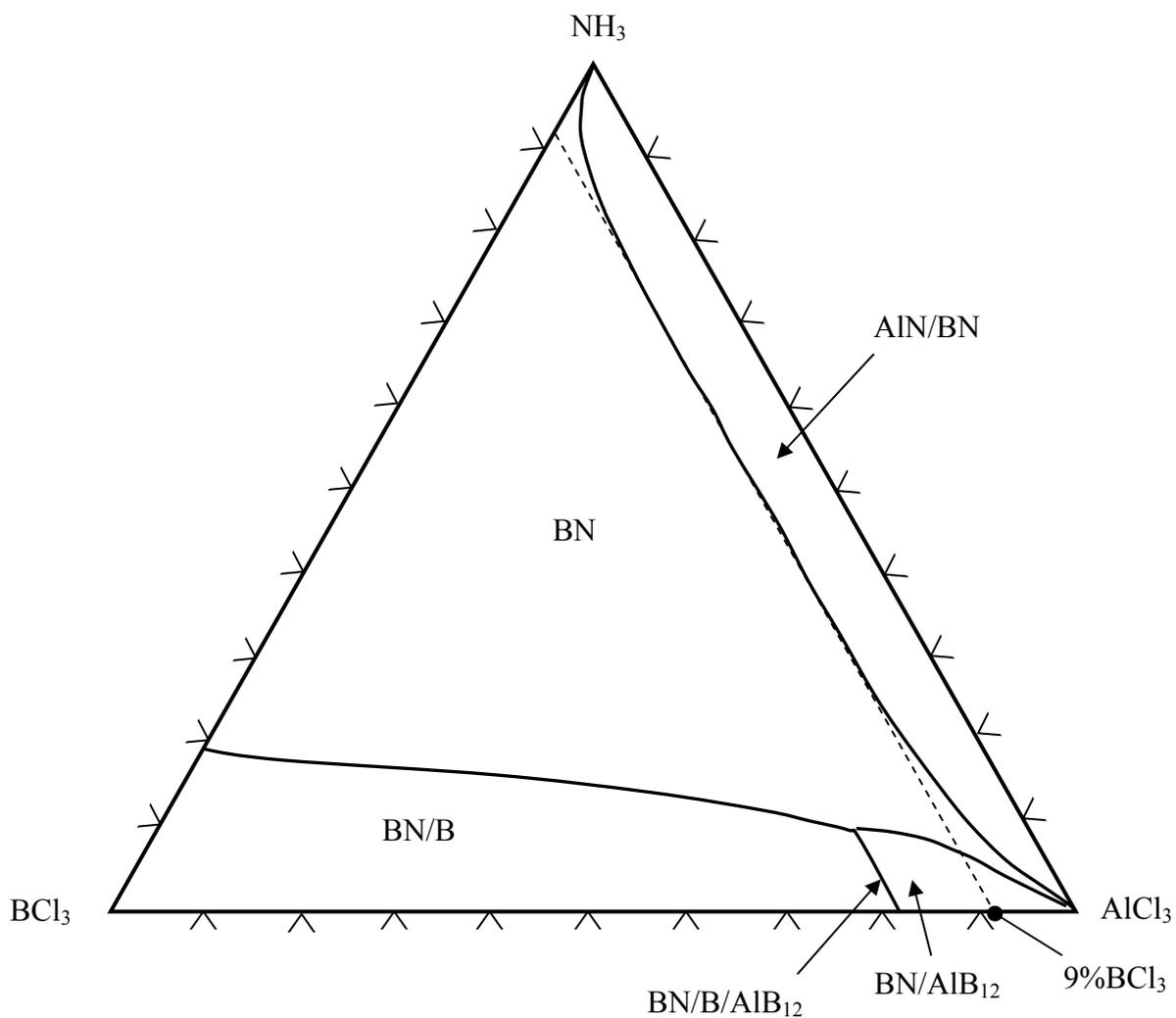


Figure 13 : Diagramme de dépôt pour $T=1100^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ kPa}$ en présence d'hydrogène ($H_2=1\text{ mol}$).

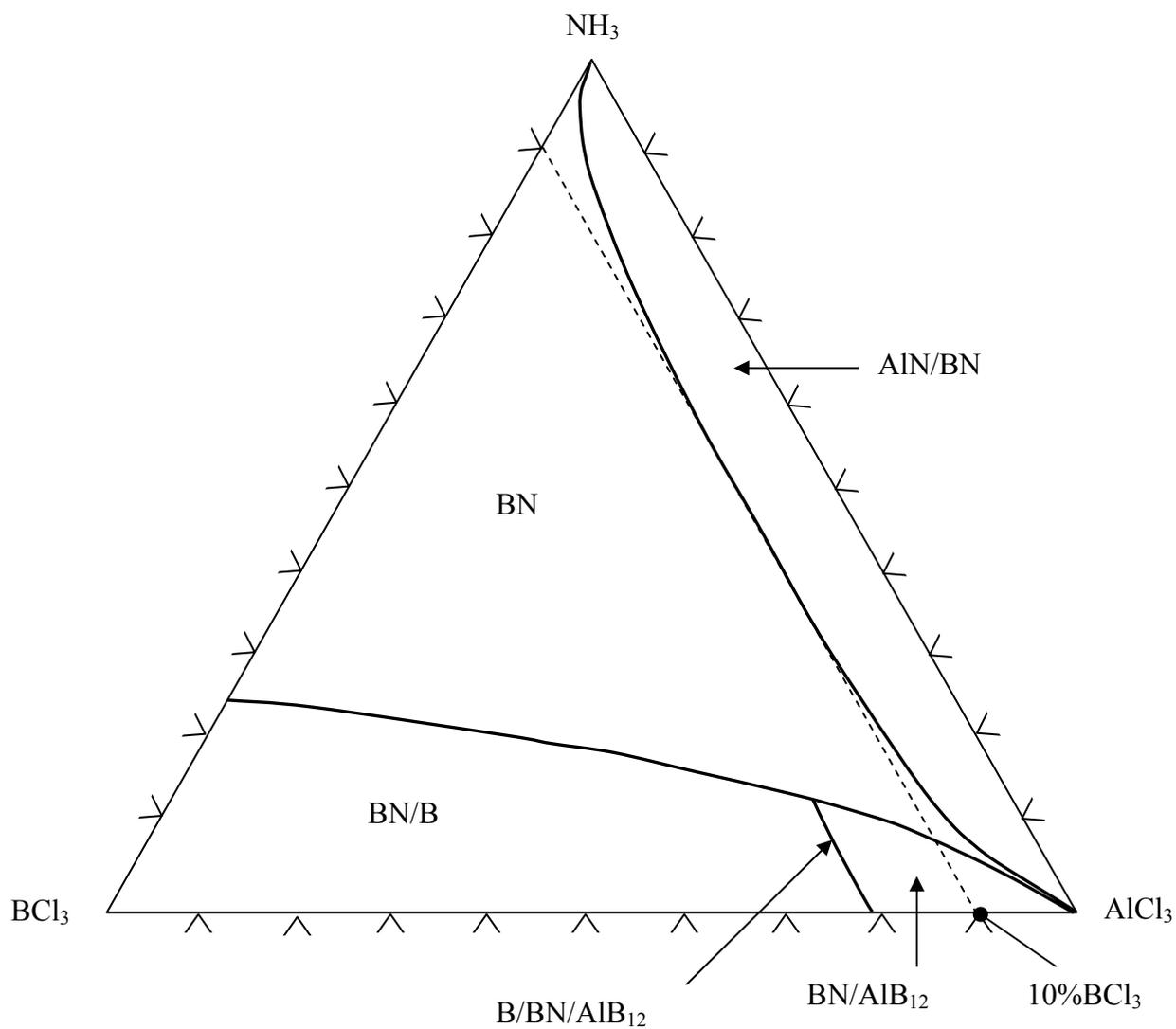


Figure 14 : Diagramme de dépôt pour $T=900^\circ\text{C}$, $P=0,1 \text{ kPa}$, en présence d'hydrogène ($H_2=1 \text{ mol}$).

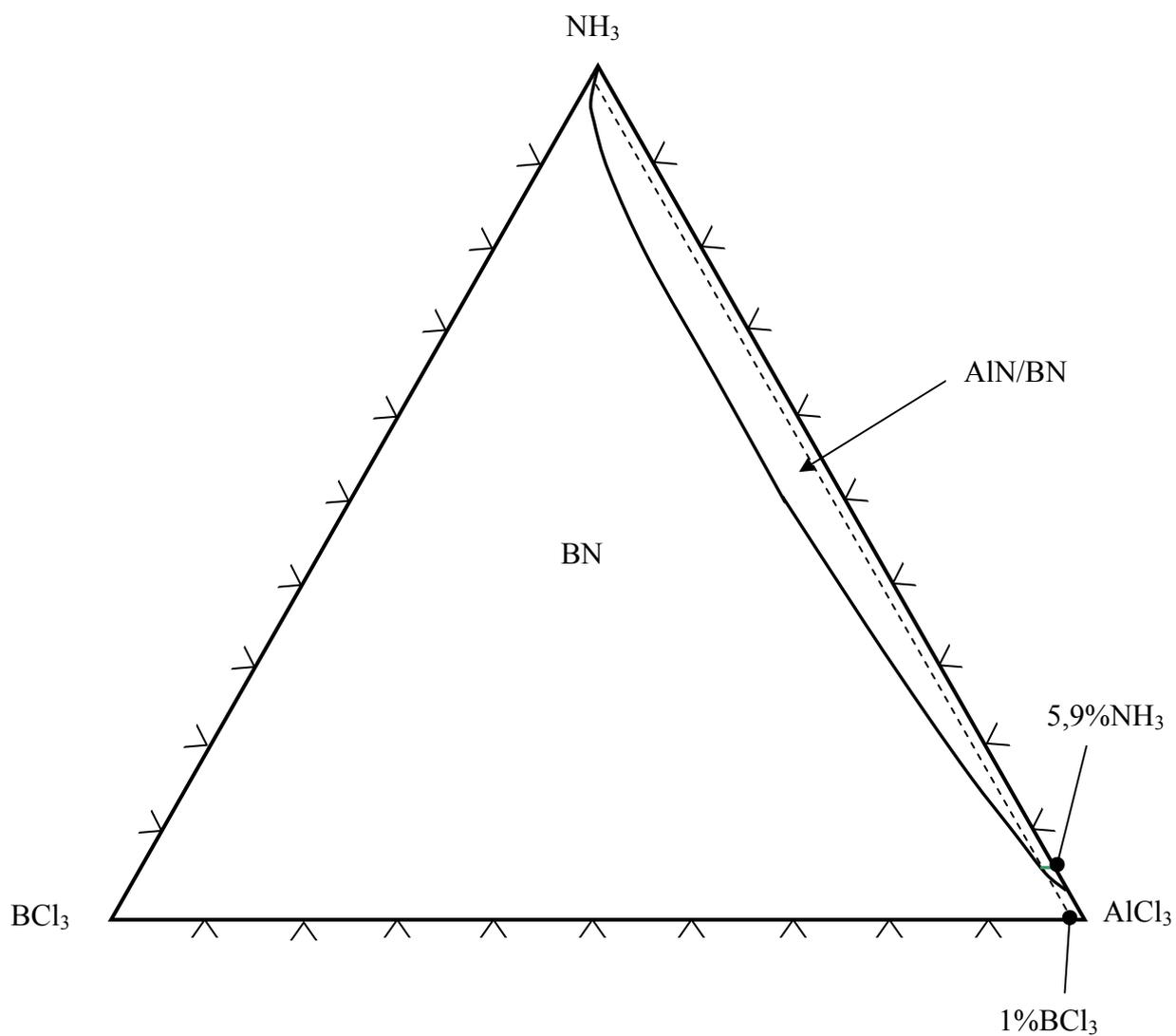


Figure 15 : Diagramme de dépôt pour $T=1100^\circ\text{C}$, $P=1 \text{ kPa}$ et un précurseur sans ajout d'hydrogène.

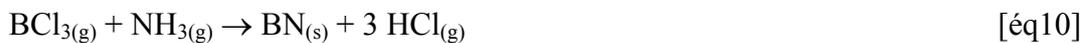
3.1.4 Conclusion

Dans le diagramme ternaire $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3\text{-NH}_3$, le co-dépôt AlN/BN se produit dans un domaine étroit proche du binaire $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3$, i.e pour un mélange pauvre en trichlorure de bore (BCl_3) (en général moins de 10%). L'étendue de ce domaine s'accroît légèrement quand la température diminue ou lorsque la pression augmente à haute température ; elle s'accroît notablement en présence d'hydrogène. Des co-dépôts BN/B , $\text{BN}/\text{AlB}_{12}$ et $\text{BN}/\text{B}/\text{AlB}_{12}$ peuvent se former pour des mélanges pauvres en ammoniac (NH_3) (domaines proches du binaire $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3$). Les domaines de ces co-dépôts n'apparaissent qu'en présence d'hydrogène (H_2) qui est nécessaire pour réduire les trichlorures de bore (BCl_3) et d'aluminium (AlCl_3) en composés covalents borure d'aluminium (AlB_{12}) et bore (B). L'extension de ces domaines s'accroît fortement par augmentation de la température et diminution de la pression.

3.2 Rendement en phases solides et composition des co-dépôts

3.2.1 Co-dépôt AlN/BN

Dans une première partie, des calculs ont été menés pour une composition initiale de la phase gazeuse (appartenant à la zone de co-dépôt AlN/BN) fixée à $\text{AlCl}_3=0,35$ mol, $\text{BCl}_3=0,05$ mol, $\text{NH}_3=0,6$ mol. Cette étude a permis d'évaluer l'évolution du rendement en phases solides ainsi que la composition du co-dépôt AlN/BN en fonction du taux d'hydrogène, de la température et de la pression. Dans la gamme de conditions expérimentales explorée ($1 \leq P \leq 100$ kPa, $600 \leq T \leq 1200^\circ\text{C}$ et $0 \leq \text{H}_2 \leq 1$ mol pour $\text{BCl}_3+\text{AlCl}_3+\text{NH}_3 = 1$ mol), la formation du nitrure de bore (BN) et celle du nitrure d'aluminium (AlN) sont possibles selon les équations de dépôt [éq10] et [éq11].



En effet, les enthalpies libres ($\Delta_r G^\circ$) calculées pour ces deux réactions à 600°C et 1200°C sont négatives :

- pour le nitrure de bore (BN) : $\Delta_r G^\circ_{600^\circ\text{C}} = -158$ kJ/mol et $\Delta_r G^\circ_{1200^\circ\text{C}} = -216$ kJ/mol
- pour le nitrure d'aluminium (AlN) : $\Delta_r G^\circ_{600^\circ\text{C}} = -32$ kJ/mol et $\Delta_r G^\circ_{1200^\circ\text{C}} = -82$ kJ/mol.

Pour le nitrure de bore (BN), le rendement calculé est pratiquement toujours égal à 100%. Ce résultat est en accord avec les travaux de Hannache [Hannache, 1983] qui conclut que le rendement en nitrure de bore reste supérieur à 99% pour un rapport NH_3/BCl_3 supérieur à 1 entre 1000°C et 1200°C (il est indépendant de la température, de la pression totale et du taux d'hydrogène). En effet, l'excès d'ammoniac permet un rendement optimum [Huang, 1999] puisque son appauvrissement dans la phase gazeuse est inévitable par formation du chlorure d'ammonium (NH_4Cl) [Motojima, 1982].

Pour le nitrure d'aluminium (AlN), le rendement est globalement plus faible et dépend largement des conditions imposées pour le calcul. Les figures présentées dans la suite de l'étude présentent donc essentiellement l'évolution du rendement en nitrure d'aluminium.

3.2.1.1 Influence de l'ajout d'hydrogène (H_2)

Dans la gamme de température 800-1200°C, de pression 1-100 kPa et pour la composition indiquée précédemment, la proportion de nitrure d'aluminium dans le co-dépôt AlN/BN croît notablement avec le taux d'hydrogène (figure 16). En effet, le rendement en nitrure de bore (BN) reste constant alors que le rendement en nitrure d'aluminium (AlN) augmente de manière quasi-linéaire avec le taux d'hydrogène (figure 17). Par exemple pour une température de 900°C et une pression de 10 kPa, le pourcentage de nitrure d'aluminium dans le co-dépôt est de 28,5% sans hydrogène alors qu'il augmente à 50% pour un précurseur gazeux contenant 50% d'hydrogène. Le rendement limité en nitrure d'aluminium est lié à la plus grande stabilité de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) par rapport au trichlorure de bore (BCl_3). La présence d'hydrogène permet de réduire les chlorures AlCl_3 et Al_2Cl_6 pour former des sous-chlorures d'aluminium (AlCl_2 , AlCl , AlCl_2H) plus réactifs et donc de faciliter la formation du nitrure d'aluminium.

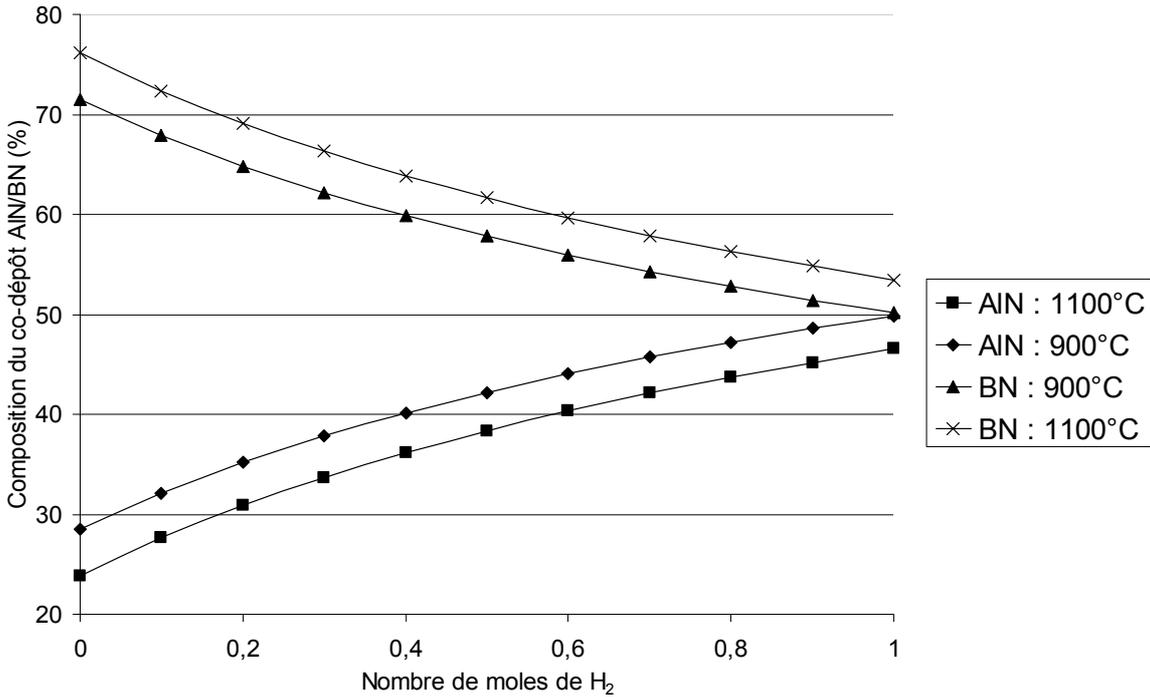


Figure 16: Influence du taux d'hydrogène sur la composition du co-dépôt AlN/BN pour une composition initiale de la phase gazeuse fixée à $AlCl_3=0,35$ mol; $BCl_3=0,05$ mol; $NH_3=0,6$ mol et une pression de 10 kPa pour une température de 900°C ou 1100°C.

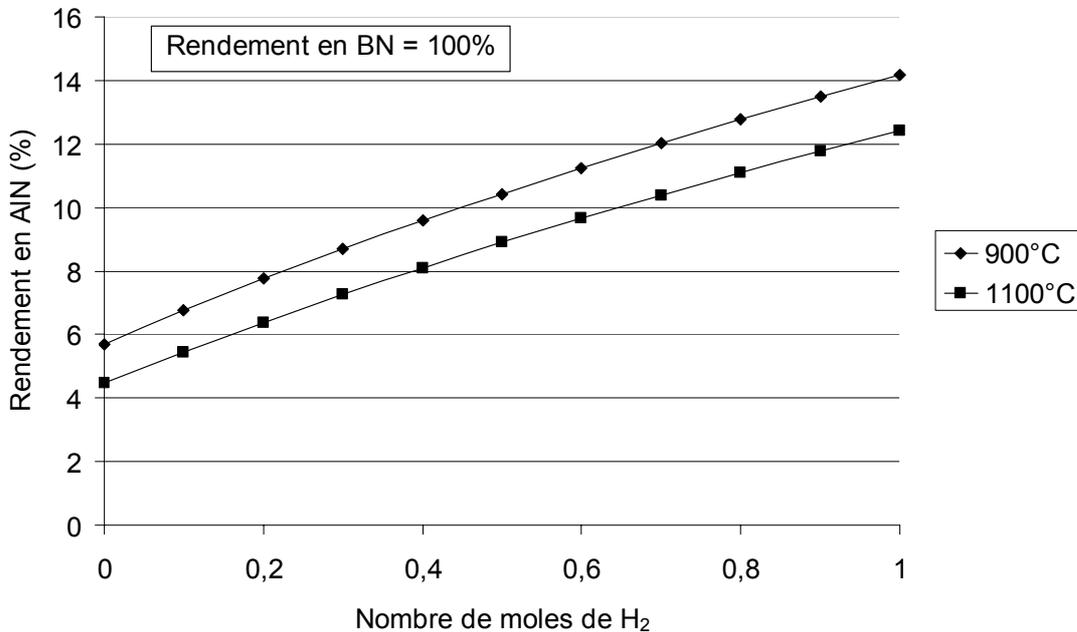


Figure 17: Influence du taux d'hydrogène sur le rendement en nitrure d'aluminium (AlN) pour une composition initiale de la phase gazeuse fixée à $AlCl_3=0,35$ mol; $BCl_3=0,05$ mol; $NH_3=0,6$ mol et une pression de 10 kPa pour une température de 900°C ou 1100°C.

3.2.1.2 Influence de la température et de la pression

L'élévation de température jusqu'à 1000°C provoque une faible diminution du rendement en nitrure d'aluminium (AlN) quelle que soit la pression (1, 10, 100 kPa) et l'ajout d'hydrogène (figure 18). Pour des températures supérieures à 1000°C, l'influence de la température reste faible pour les moyennes et hautes pressions (10 et 100 kPa). Cependant, l'augmentation de la température dans le cas d'une faible pression (1 kPa) conduit à une chute brutale du rendement en nitrure d'aluminium. L'évolution est comparable pour le taux de nitrure d'aluminium dans le co-dépôt (figure 19) puisque le rendement en nitrure de bore reste quasi-identique dans toutes ces conditions. Cette chute de rendement est due à l'augmentation rapide de la quantité du sous-chlorure AlCl gazeux stabilisé à partir de 1000°C uniquement dans le cas d'une faible pression (1 kPa) (figure 20), au détriment de la formation du nitrure d'aluminium solide. Afin de maintenir un rendement correct en nitrure d'aluminium, il faut donc éviter de coupler des conditions de température élevée et de faible pression.

3.2.1.3 Influence du rapport NH₃/BCl₃

Un paramètre majeur permettant de contrôler la proportion de nitrure d'aluminium présent dans le co-dépôt AlN/BN est la quantité de trichlorure de bore (BCl₃) introduite. En effet, il existe une valeur limite relativement faible en pourcentage de trichlorure de bore (%BCl₃) au-delà de laquelle le nitrure d'aluminium ne se dépose plus.

Pour une proportion de trichlorure d'aluminium (AlCl₃) fixée à 0,2 mol à une température de 900°C et une pression de 10 kPa, l'augmentation du rapport NH₃/BCl₃ provoque une nette augmentation du rendement en nitrure d'aluminium (figure 21). En l'absence d'hydrogène, il faut un rapport NH₃/BCl₃ au moins égal à 10 pour obtenir un dépôt de nitrure d'aluminium combiné à celui de nitrure de bore. Un large excès d'ammoniac (NH₃) par rapport au trichlorure de bore (BCl₃) est nécessaire pour obtenir un taux maximal de nitrure d'aluminium à l'équilibre dans le co-dépôt (figure 22).

3.2.1.4 Influence du rapport AlCl₃/NH₃

Pour une proportion de trichlorure de bore (BCl₃) fixée à 0,02 mol ou 0,04 mol, à une température de 900°C et une pression de 10 kPa, le rendement en nitrure d'aluminium tracé en fonction du rapport AlCl₃/NH₃ passe par un maximum pour une faible valeur de ce rapport (généralement inférieure à 1) avant de chuter rapidement lorsque celui-ci augmente (figure 23). Une proportion maximale de nitrure d'aluminium est donc obtenue à l'équilibre pour un léger excès d'ammoniac (NH₃) par rapport au trichlorure d'aluminium (AlCl₃).

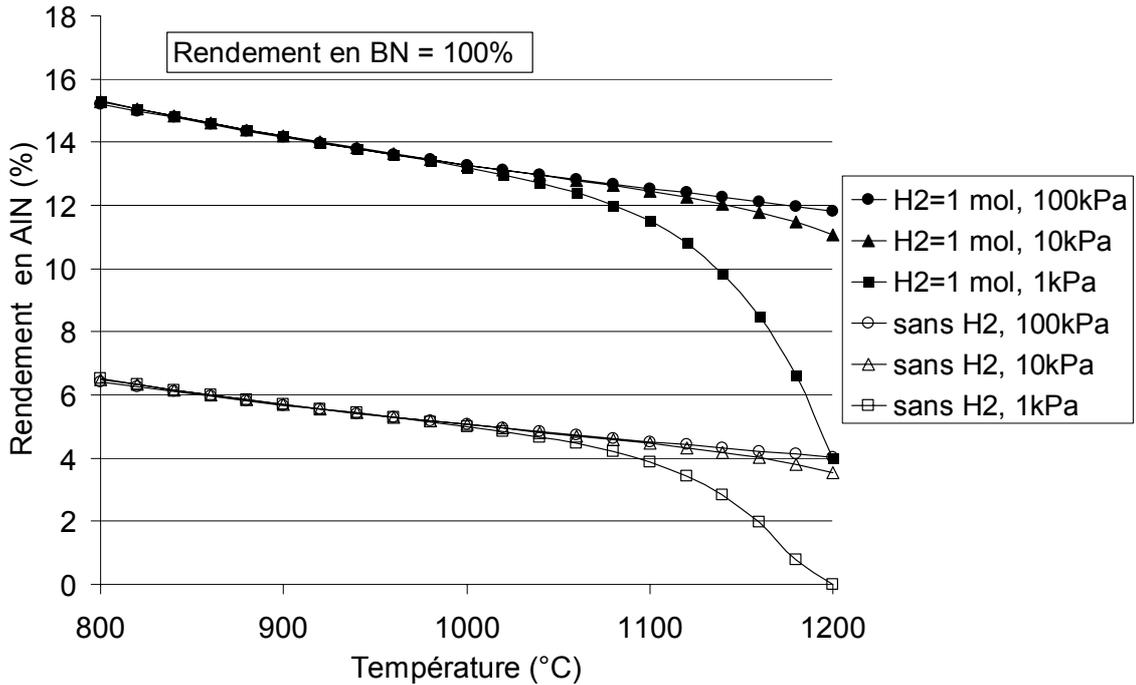


Figure 18 : Influence de la température sur le rendement en nitrure d'aluminium (AlN) pour une composition initiale de la phase gazeuse fixée à $AlCl_3=0,35$ mol; $BCl_3=0,05$ mol; $NH_3=0,6$ mol en fonction de la température pour diverses pressions et $H_2=0$ ou 1 mol.

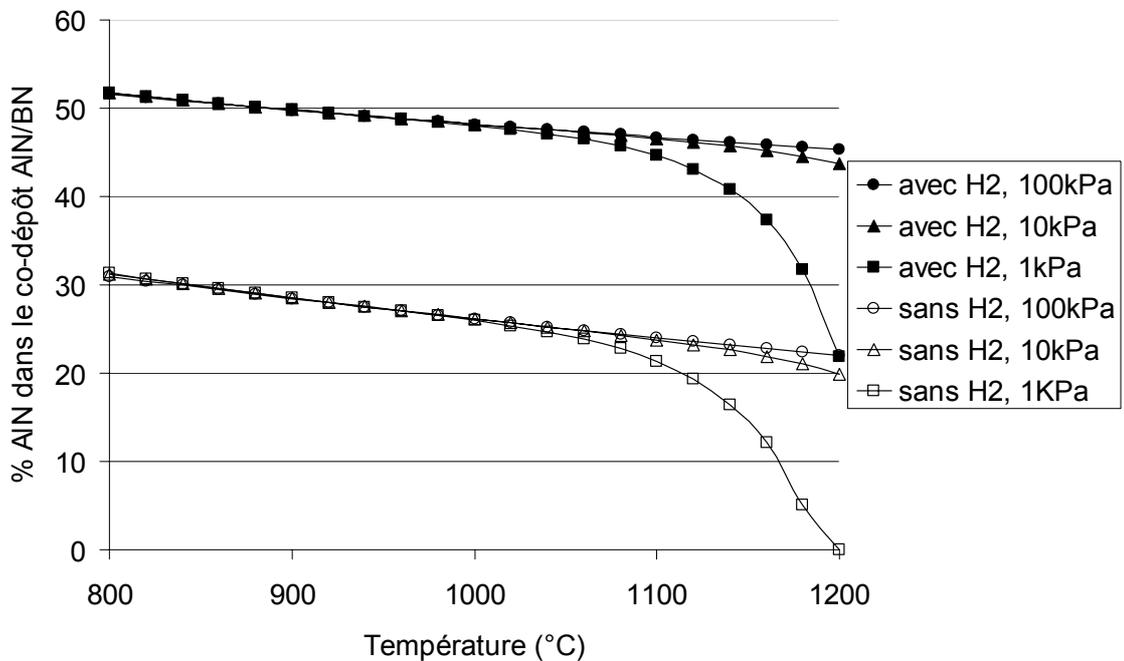


Figure 19: Evolution du pourcentage de nitrure d'aluminium (AlN) dans le co-dépôt AlN/BN pour une composition initiale de la phase gazeuse fixée à $AlCl_3=0,35$ mol; $BCl_3=0,05$ mol; $NH_3=0,6$ mol en fonction de la température pour diverses pressions et $H_2=0$ ou 1 mol.

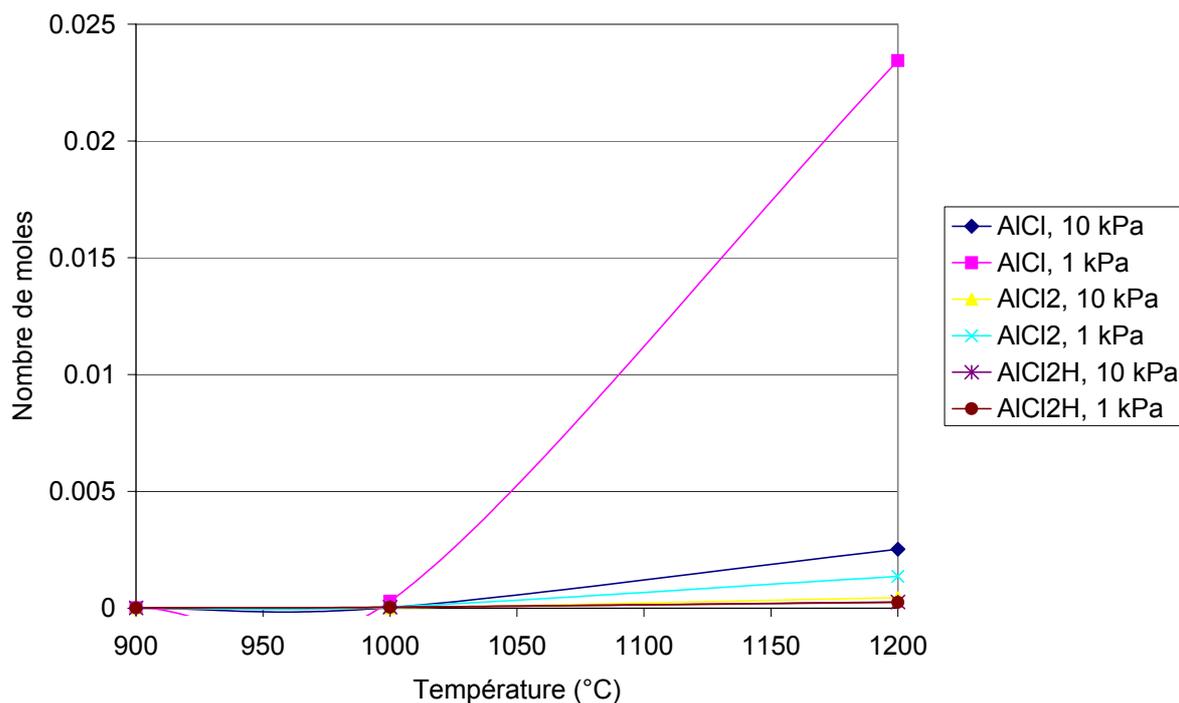


Figure 20 : Evolution des espèces de la phase gazeuse contenant l'élément aluminium en fonction de la température pour une pression égale à 1 kPa ou 10 kPa avec une composition initiale de la phase gazeuse fixée à $AlCl_3=0,35$ mol; $BCl_3=0,05$ mol; $NH_3=0,6$ mol.

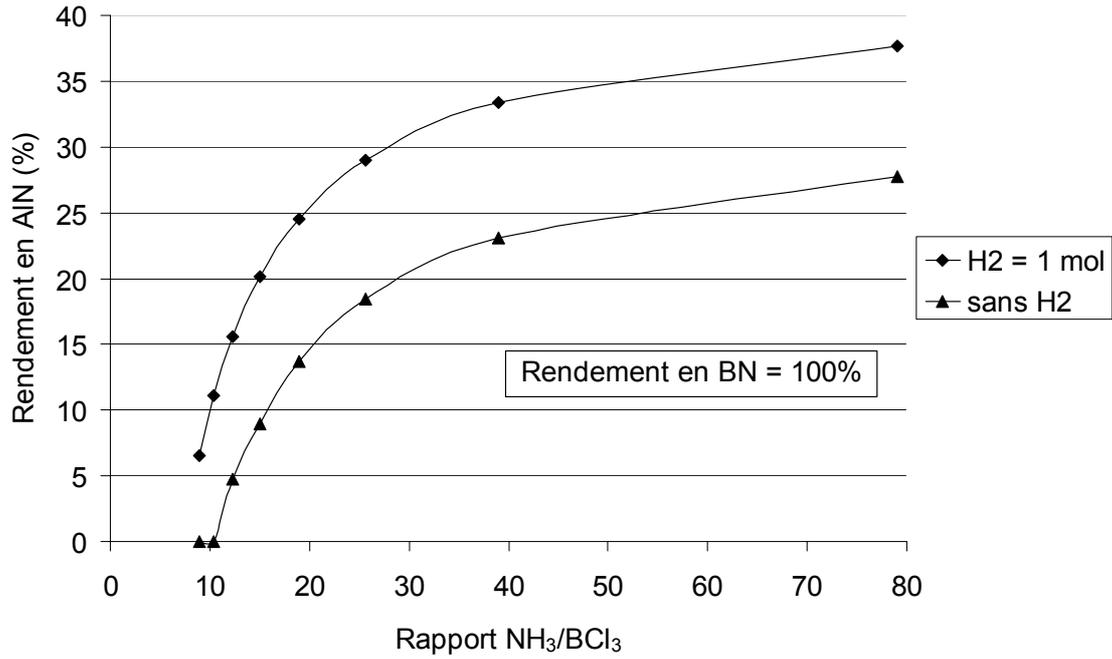


Figure 21 : Evolution du rendement en nitrure d'aluminium (AlN) en fonction du rapport NH_3/BCl_3 pour $AlCl_3 = 0,2 \text{ mol}$ à $T=900^\circ C$ et $P=10 \text{ kPa}$ avec $H_2=0$ ou 1 mol .

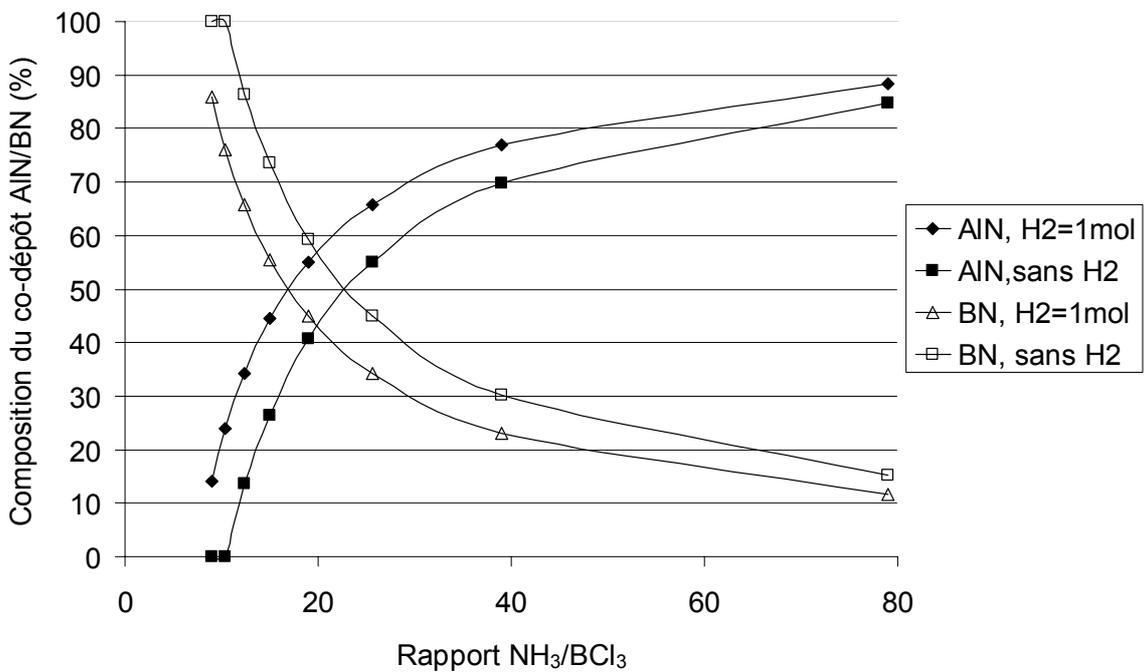


Figure 22 : Evolution de la composition du co-dépôt AlN/BN en fonction du rapport NH_3/BCl_3 pour $AlCl_3 = 0,2 \text{ mol}$ à $T=900^\circ C$ et $P=10 \text{ kPa}$ avec $H_2=0$ ou 1 mol .

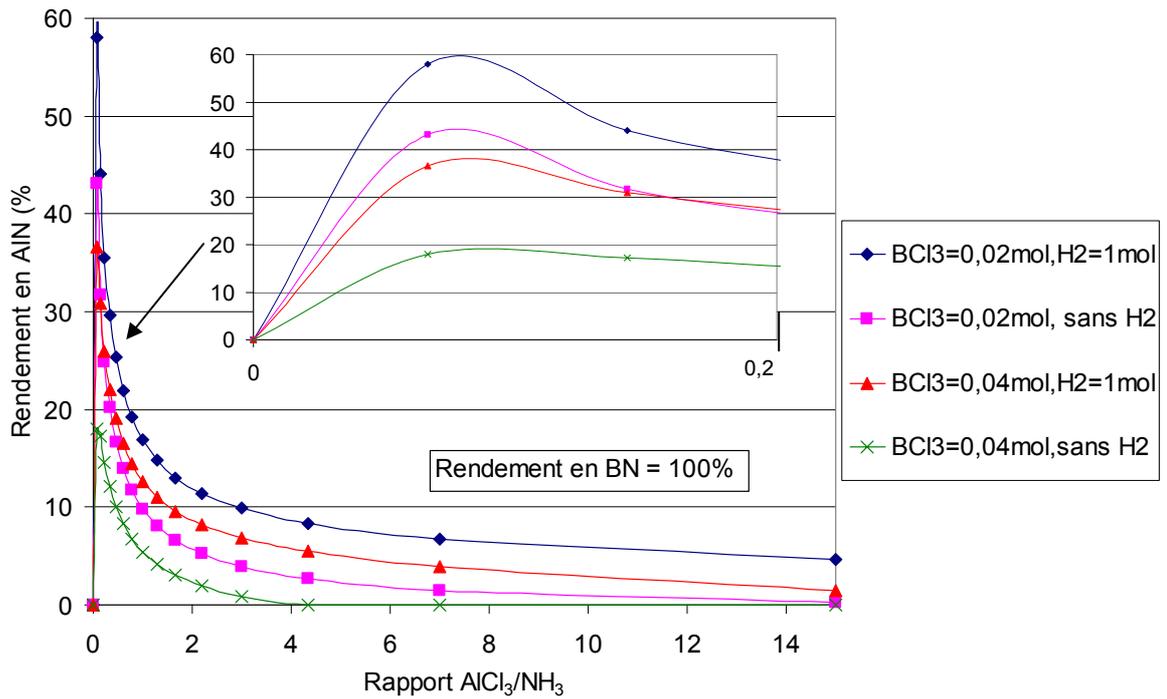


Figure 23 : Variation du rendement en nitrure d'aluminium (AlN) en fonction du rapport $AlCl_3/NH_3$ avec $BCl_3 = 0,02 \text{ mol}$ ou $0,04 \text{ mol}$ à $T=900^\circ C$ et $P=10 \text{ kPa}$.

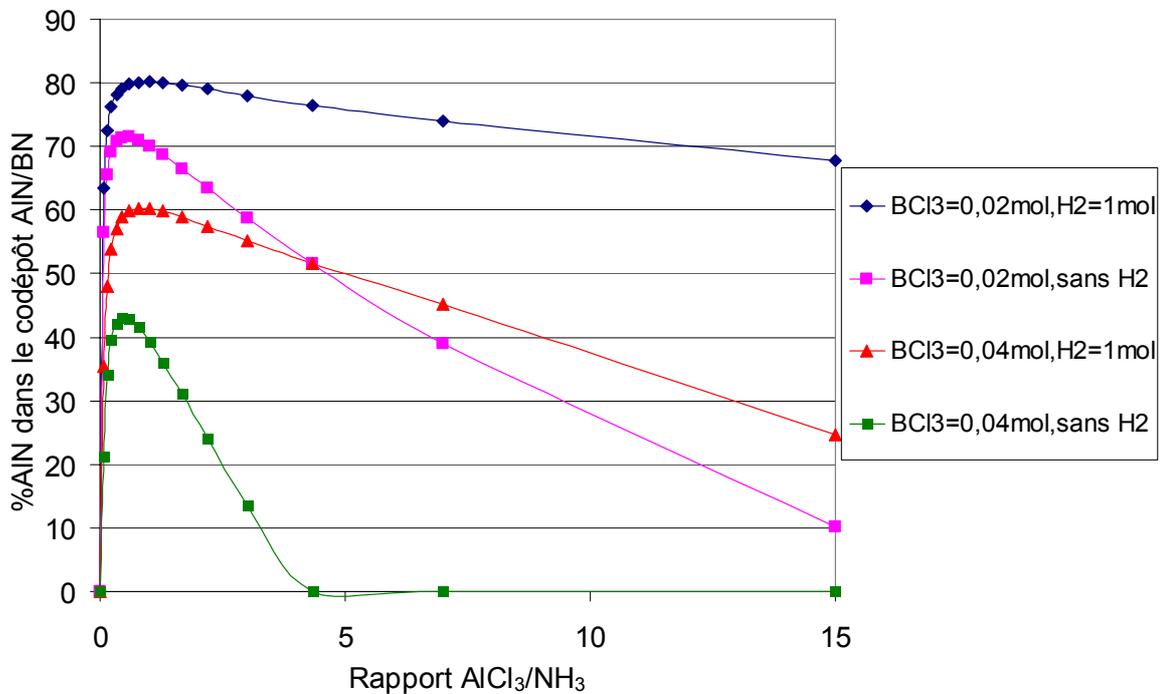


Figure 24: Variation du pourcentage de nitrure d'aluminium (AlN) dans le co-dépôt AlN/BN en fonction du rapport $AlCl_3/NH_3$ pour $BCl_3 = 0,02 \text{ mol}$ ou $0,04 \text{ mol}$ à $T=900^\circ C$ et $P=10 \text{ kPa}$.

L'ajout de trichlorure de bore (BCl_3) provoque une diminution du rendement en nitrure d'aluminium (figure 23) et de la plage des rapports $\text{AlCl}_3/\text{NH}_3$ conduisant à un co-dépôt AlN/BN (figure 24). Par exemple en l'absence d'hydrogène pour une température de 900°C , une pression de 10 kPa et 0,02 mol de trichlorure de bore (BCl_3), le rendement en nitrure d'aluminium devient quasi nul à partir d'un rapport $\text{AlCl}_3/\text{NH}_3$ de l'ordre de 15. Pour 0,04 mol de trichlorure de bore (BCl_3), le dépôt de nitrure d'aluminium est inhibé dès que le rapport $\text{AlCl}_3/\text{NH}_3$ atteint 4. L'ajout d'hydrogène permet de limiter largement cet effet et donc d'élargir la zone de co-dépôt.

Les courbes présentées sur les figures 25 et 26 confirment que l'augmentation de la température, la diminution de la pression à haute température ($T \geq 1100^\circ\text{C}$) et l'ajout de trichlorure de bore (BCl_3) défavorisent la formation du nitrure d'aluminium (AlN) quelque soit la variation du rapport $\text{AlCl}_3/\text{NH}_3$.

3.2.1.5 Influence du rapport $\text{AlCl}_3/\text{BCl}_3$

Pour une quantité d'ammoniac (NH_3) fixée à 0,7 mol à une température de 900°C et une pression de 10 kPa, lorsque le rapport $\text{AlCl}_3/\text{BCl}_3$ augmente, le rendement en nitrure d'aluminium (AlN) croît (figure 27) ainsi que son pourcentage dans le co-dépôt (le rendement en nitrure de bore est constant) (figure 28). L'ajout de trichlorure de bore (BCl_3) limite donc le rendement en nitrure d'aluminium (AlN) et inhibe même son dépôt pour des faibles proportions de trichlorure de bore (BCl_3). La présence d'hydrogène permet de limiter ce phénomène en maintenant un certain rendement en nitrure d'aluminium. Ces résultats confirment la nécessité d'un fort excès de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) par rapport au trichlorure de bore (BCl_3) pour obtenir une proportion importante de nitrure d'aluminium dans le co-dépôt AlN/BN .

3.2.1.6 Bilan

Du fait de la plus grande stabilité thermodynamique du chlorure d'aluminium (AlCl_3) par rapport au trichlorure de bore (BCl_3), le rendement en nitrure d'aluminium (AlN) est toujours inférieur à celui du nitrure de bore (BN) qui reste quasiment égal à 100% dans toutes les conditions considérées.

La présence d'hydrogène permet d'augmenter nettement le pourcentage de nitrure d'aluminium (AlN) dans le co-dépôt AlN/BN en favorisant la réduction du trichlorure d'aluminium (AlCl_3).

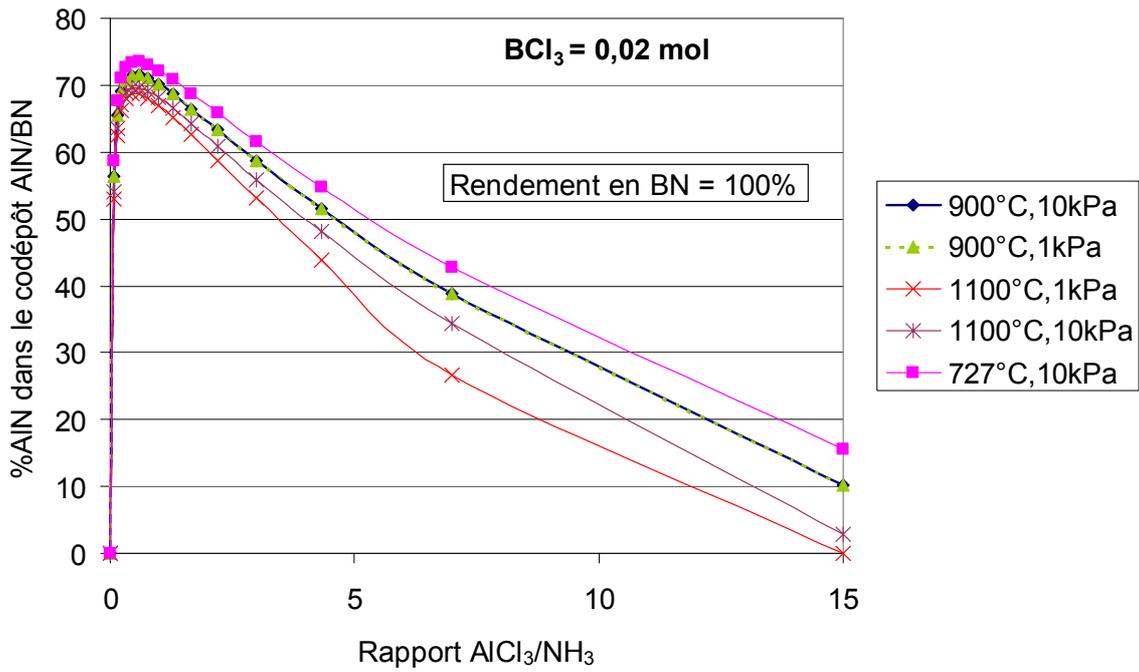


Figure 25 : Evolution du pourcentage de nitrure d'aluminium (AlN) dans le co-dépôt AlN/BN en fonction du rapport AlCl₃/NH₃ pour BCl₃ = 0,02 mol sans hydrogène.

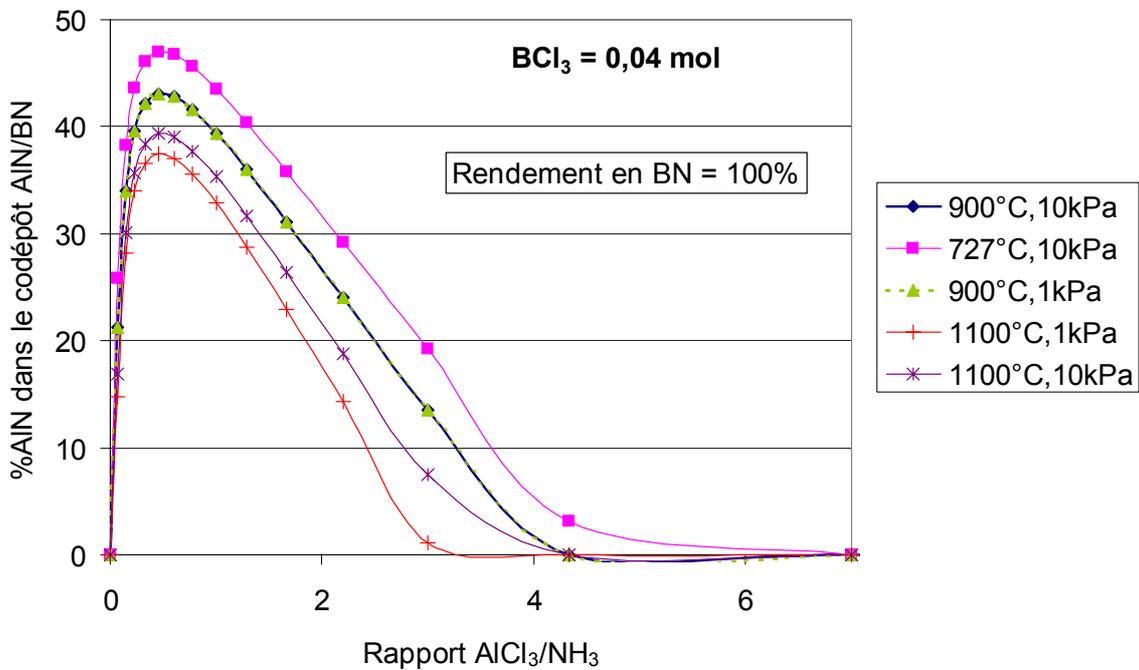


Figure 26 : Evolution du pourcentage de nitrure d'aluminium (AlN) dans le co-dépôt AlN/BN en fonction du rapport AlCl₃/NH₃ pour BCl₃ = 0,04 mol sans hydrogène.

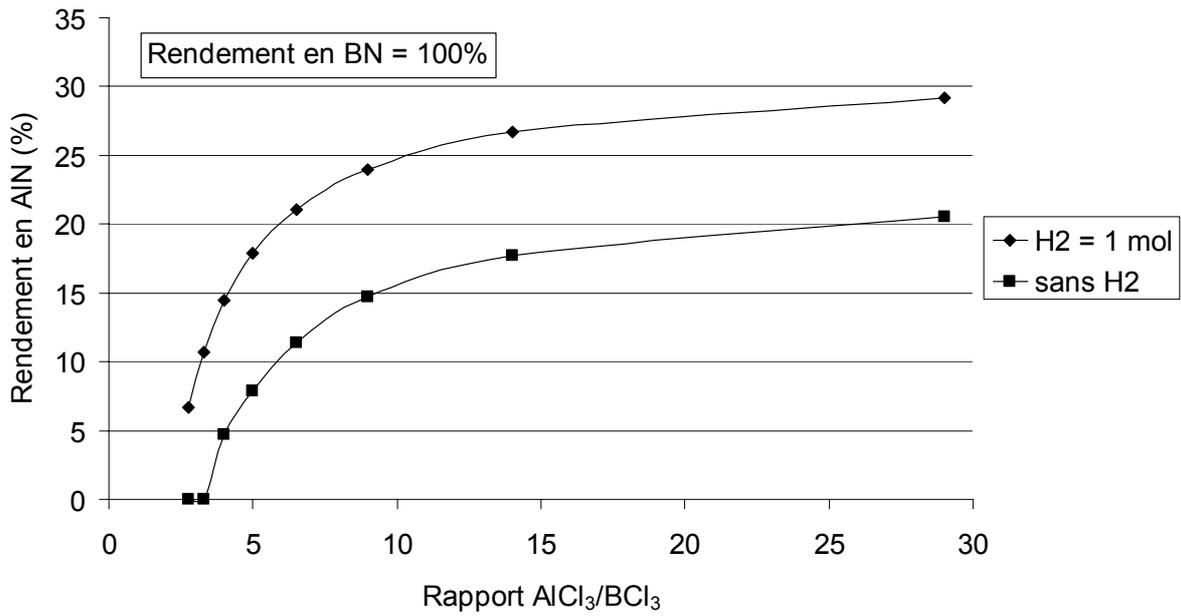


Figure 27 : Variation du rendement en nitrure d'aluminium (AlN) en fonction du rapport $AlCl_3/BCl_3$ pour $NH_3 = 0,7$ mol à $T=900^\circ C$ et $P=10$ kPa.

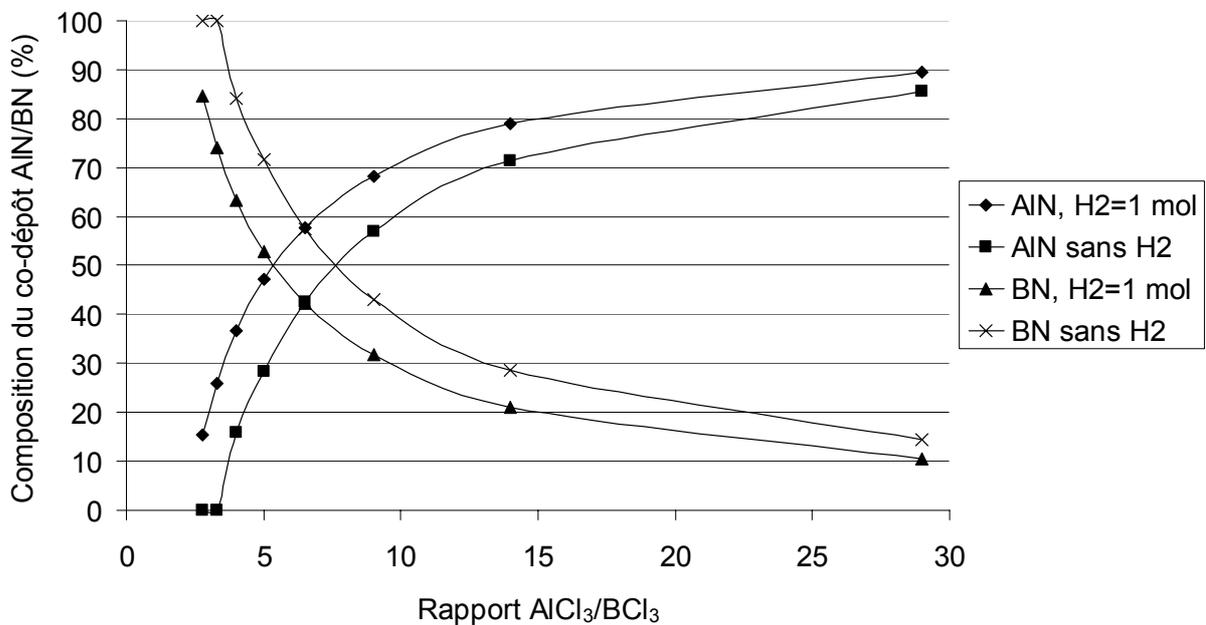


Figure 28 : Evolution de la composition du co-dépôt AlN/BN en fonction du rapport $AlCl_3/BCl_3$ pour $NH_3 = 0,7$ mol à $T=900^\circ C$ et $P=10$ kPa.

Au dessus de 1100°C, l'élévation de température conduit à une diminution du rendement en nitrure d'aluminium uniquement dans le cas d'une faible pression (1 kPa). En effet, une très faible pression à haute température favorise la formation en quantité importante du sous-chlorure AlCl (stable à haute température) au détriment du dépôt de nitrure d'aluminium. Pour des pressions totales supérieures (10 kPa, 100 kPa), la température influence très faiblement ce rendement.

La formation du nitrure d'aluminium est favorisée (i) par un excès d'ammoniac (NH₃) par rapport aux chlorures (AlCl₃ et BCl₃) et (ii) par un excès de trichlorure d'aluminium (AlCl₃) par rapport au trichlorure de bore (BCl₃).

3.2.2 Co-dépôt AlB₁₂/BN

Des calculs ont également été menés à partir d'une composition initiale de la phase gazeuse (appartenant à la zone de co-dépôt AlB₁₂/BN) fixée à AlCl₃=0,9 mol, BCl₃=0,08 mol, NH₃=0,02 mol. L'évolution de la nature des phases solides en fonction de la température, de la pression et du taux d'hydrogène a été suivie dans la gamme de conditions expérimentales explorée (1 ≤ P ≤ 100 kPa, 600 ≤ T ≤ 1200°C et 0 ≤ H₂ ≤ 1 mole pour BCl₃+AlCl₃+NH₃ = 1 mol), le rendement en nitrure de bore calculé [éq2] demeure quasiment constant à 25%. Les figures présentées dans la suite de l'étude présentent donc essentiellement l'évolution du rendement en borure d'aluminium (AlB₁₂) [éq3] par rapport au trichlorure d'aluminium (AlCl₃) introduit. Ensuite, l'influence des proportions des gaz réactifs a été étudiée en fixant la proportion d'un gaz précurseur et en faisant varier les rapports des deux autres.

3.2.2.1 Influence des paramètres (H₂, T, P, rapport entre réactifs)

Pour une température élevée (1100°C) et une faible pression (1 kPa), le rendement en borure d'aluminium (AlB₁₂) augmente avec l'ajout d'hydrogène (figure 29). L'augmentation de la température et la diminution de la pression sont également favorables à son dépôt (figure 30).

Pour une température de 900°C et une pression de 0,1 kPa avec une quantité de trichlorure de bore (BCl₃) fixée à 0,16 mol ou 0,1 mol, l'augmentation du rapport AlCl₃/NH₃ conduit à un meilleur rendement en borure d'aluminium (AlB₁₂) (figure 31). Dans les mêmes conditions de température et de pression, avec une quantité de trichlorure d'aluminium (AlCl₃) fixée à 0,84 mol, l'augmentation du rapport BCl₃/NH₃ permet d'améliorer le rendement en borure d'aluminium (AlB₁₂) (figure 32).

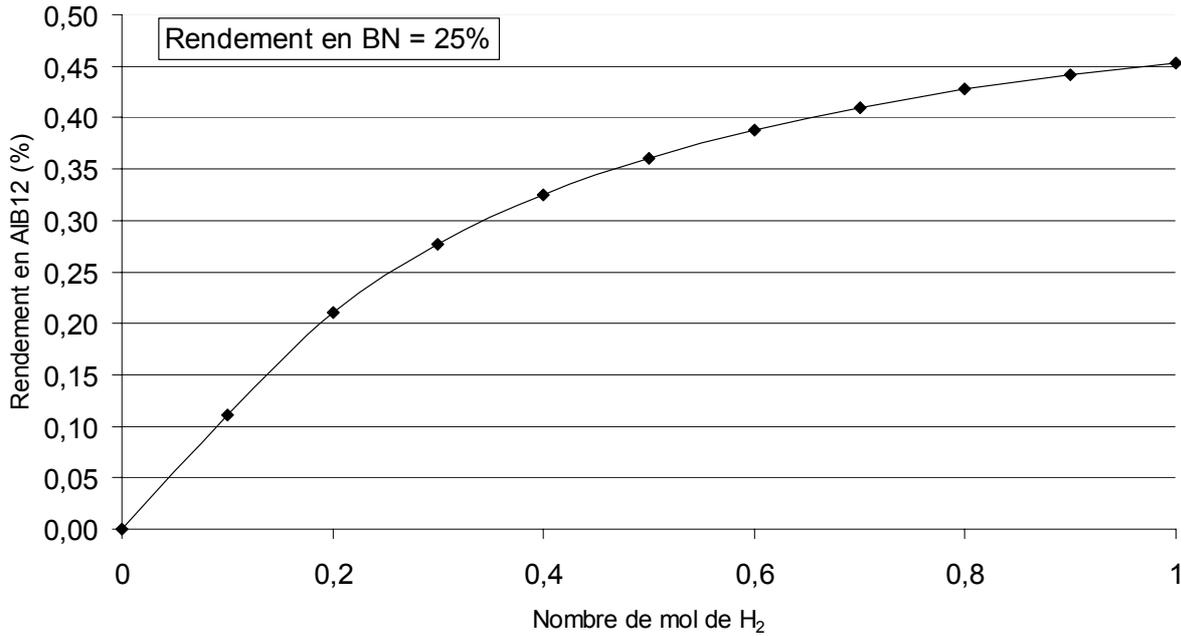


Figure 29 : Influence du taux d'hydrogène sur le rendement en borure d'aluminium (AlB_{12}) pour une composition initiale de la phase gazeuse fixée à $AlCl_3=0,9$ mol; $BCl_3=0,08$ mol; $NH_3=0,02$ mol pour une température de $1100^{\circ}C$ et une pression de 1 kPa.

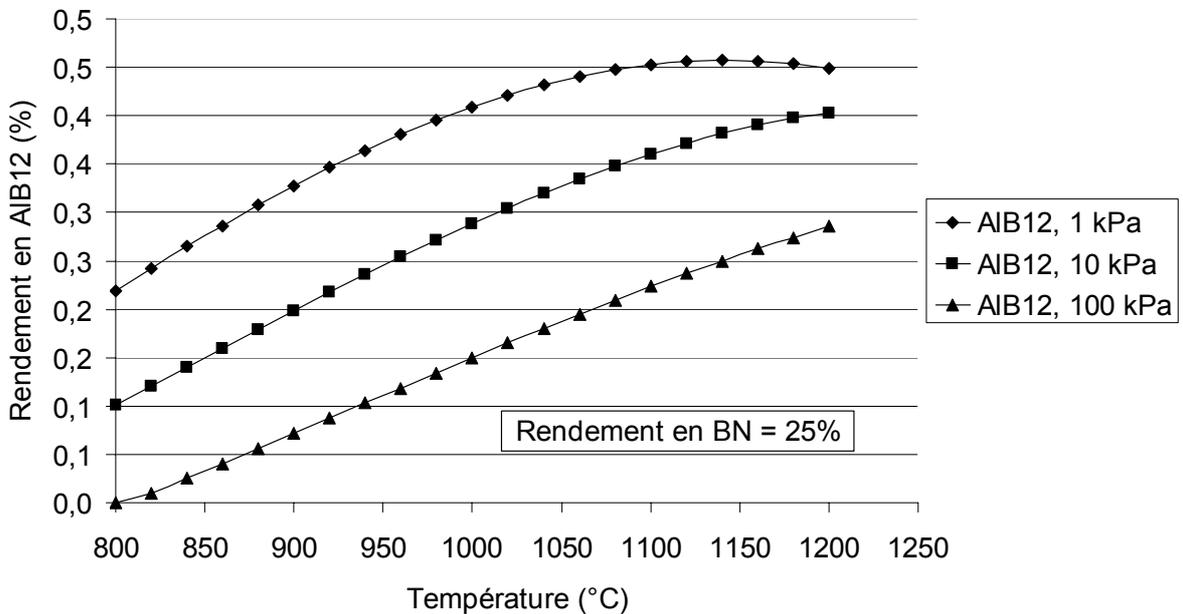


Figure 30 : Variation du rendement en borure d'aluminium (AlB_{12}) en fonction de la température pour diverses pressions et pour une composition initiale de la phase gazeuse fixée à $AlCl_3=0,9$ mol; $BCl_3=0,08$ mol; $NH_3=0,02$ mol et $H_2=1$ mol.

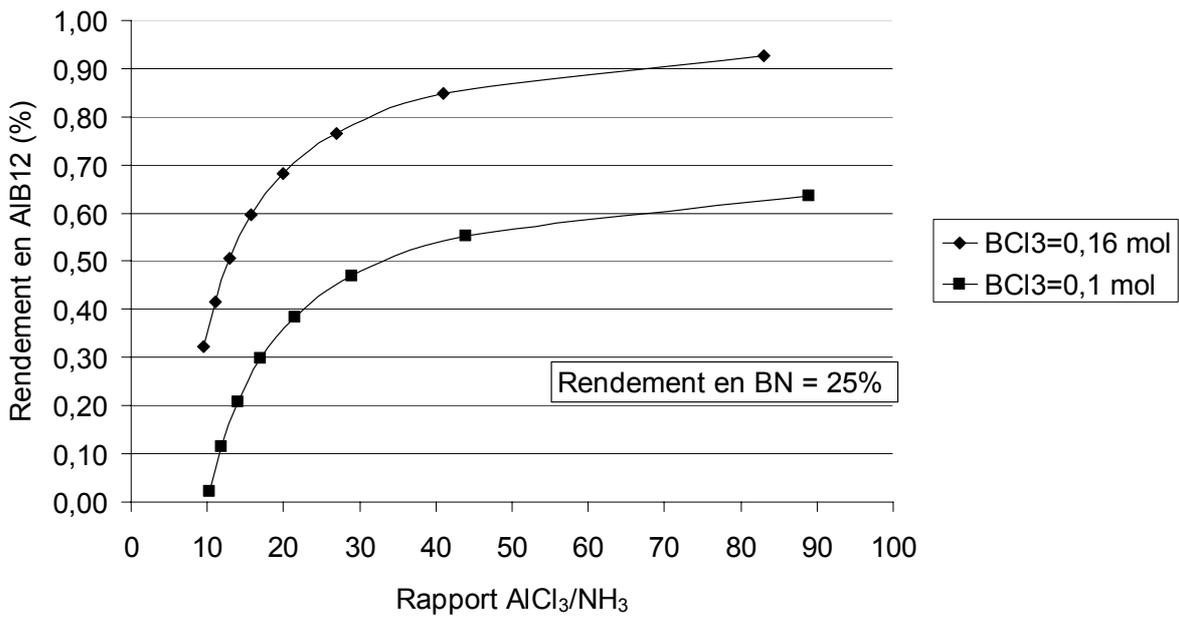


Figure 31 : Evolution du rendement en borure d'aluminium (AlB₁₂) en fonction du rapport AlCl₃/NH₃ pour BCl₃=0,16 mol ou 0,1 mol à T=900°C et P=0,1 kPa et H₂=1 mol.

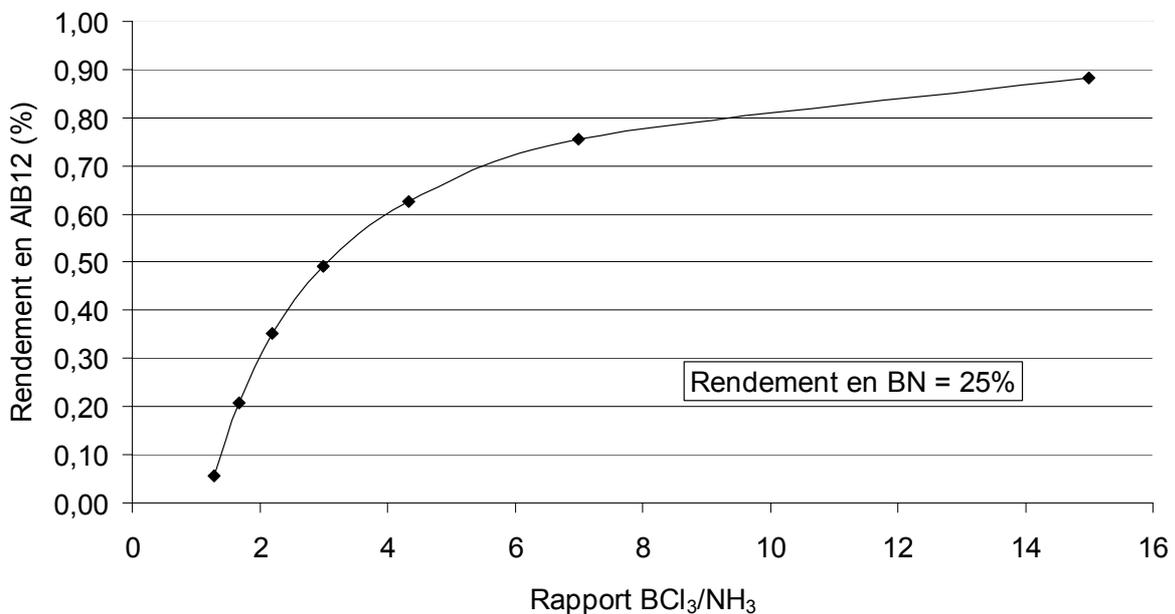


Figure 32 : Evolution du rendement en borure d'aluminium (AlB₁₂) en fonction du rapport BCl₃/NH₃ pour AlCl₃=0,84 mol à T=900°C et P=0,1 kPa et H₂=1 mol.

Pour une température de 900°C et une pression de 0,1 kPa avec une quantité d'ammoniac (NH_3) fixée à 0,2 mol, un excès de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) par rapport au trichlorure de bore (BCl_3) est nécessaire pour obtenir un dépôt de borure d'aluminium (figure 33). En effet, pour les trop faibles rapports $\text{AlCl}_3/\text{BCl}_3$ (<4), il n'y a pas de dépôt de borure d'aluminium (AlB_{12}) puisque la composition de la phase gazeuse conduit à un co-dépôt $\text{BN} + \text{B}$ (figure 14). Mais cet excès ne doit pas être trop important afin de ne pas basculer dans la zone de dépôt de nitrure de bore (BN) uniquement puis de co-dépôt AlN/BN .

3.2.2.2 Bilan

Dans toutes les conditions explorées, le rendement thermodynamique en borure d'aluminium (AlB_{12}) par rapport au trichlorure d'aluminium (AlCl_3) reste faible ($<1\%$). Cependant, il augmente pour des températures les plus élevées, les pressions les plus faibles, pour un excès de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) par rapport au trichlorure de bore (BCl_3) et un excès des chlorures par rapport à l'ammoniac (NH_3).

4 CONCLUSION

L'étude thermodynamique a montré qu'il est théoriquement possible de réaliser un co-dépôt AlN/BN dans la gamme de conditions opératoires souhaitées. Elle a aussi permis d'établir les tendances quant à l'évolution des rendements en nitrure d'aluminium (AlN) en fonction des principaux paramètres : température, pression, composition du mélange gazeux. L'addition d'hydrogène et la présence d'un excès de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) et d'ammoniac (NH_3) par rapport au trichlorure de bore (BCl_3) sont favorables à des co-dépôts à l'équilibre comportant des proportions non négligeables en nitrure d'aluminium. Par contre, la formation du borure d'aluminium (AlB_{12}) seul ou en co-dépôt ($\text{BN}/\text{AlB}_{12}$ ou $\text{BN}/\text{B}/\text{AlB}_{12}$) n'est pas possible avec un rendement appréciable par rapport au trichlorure d'aluminium (AlCl_3) introduit dans les conditions explorées.

Cette étude thermodynamique a donc permis d'orienter notre choix vers l'élaboration d'un co-dépôt (AlN/BN). Par ailleurs, des essais de dépôt de borure d'aluminium (AlB_{12}) sont également envisagés même si la proportion d'aluminium déposé est alors faible par rapport au bore.

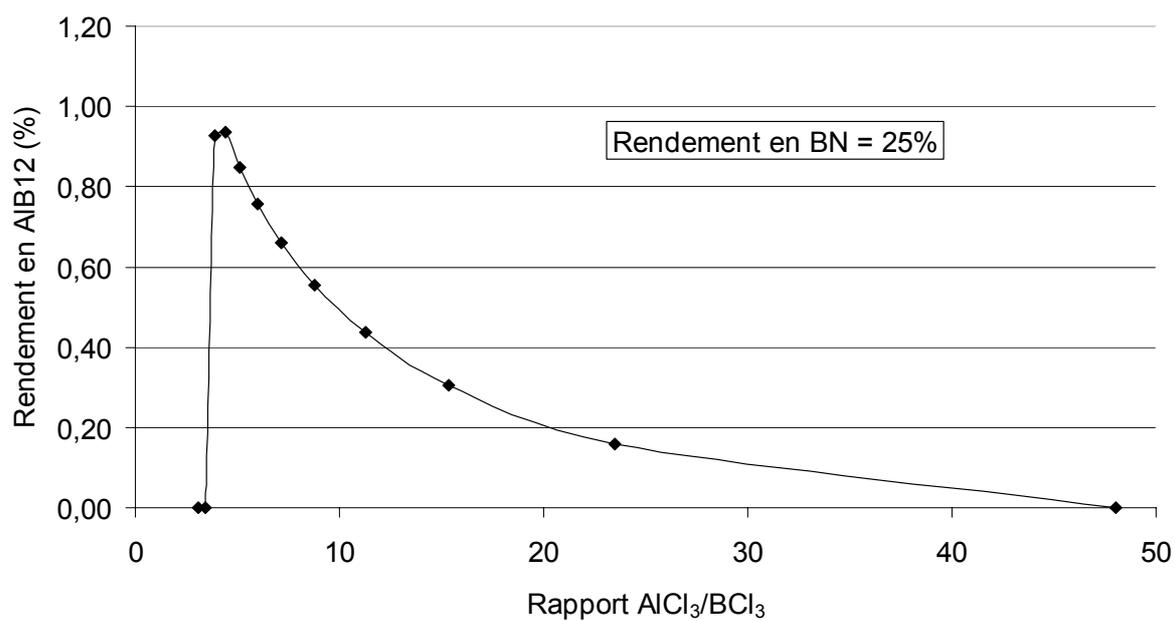


Figure 33 : Evolution du rendement en borure d'aluminium (AlB_{12}) en fonction du rapport $AlCl_3/BCl_3$ pour $NH_3=0,02$ mol à $T=900^\circ C$ et $P=0,1$ kPa et $H_2=1$ mol.

[**Aspar, 1993**] Aspar, Rodriguez-Clemente, Figueras, Armas, Combescure, Journal of Crystal Growth, 129, p. 56 (1993).

[**Barin, 1977**] Sauert, Schultze, Rhonhof, Sheng, Barin Thermochemical Data of Pure Substances, edition VCH (1993).

[**Cost, 1998**] Cost, Thermochemical database of light metal alloys, Vol.2 (1998).

[**Diagramme de phase Al-B, 1990**] Diagramme de phase Al-B, Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, ASM international, Materials Park, OHIO, 1, p. 124 (1990).

[**Hannache, 1983**] Hannache, Naslain, Bernard, « Boron nitride Infiltration of Fibrous Materials from $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ or $\text{BF}_3\text{-NH}_3$ Mixtures : A Thermodynamic and Experimental Approach », Journal of the Less-Common Metals, 95, p. 221-46 (1983).

[**Huang, 1999**] Huang, Pan, Lii, « Investigation of the BN films prepared by low pressure chemical vapor deposition », Surface and Coatings Technology, n°122, p. 166-175 (1999).

[**Janaf, 1971**] JANAF Thermodynamical Tables, 2nd ed., National Standard Reference Data Ser. (U.S., Natl.Bur.Stand.), 37 (1971).

[**Janaf, 1977**] JANAF Thermodynamical Tables, 3rd ed., Parts I and II ; Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14, Supplement No1 (1985).

[**Lee, 1991b**] Lee, Lackey, Agrawal, Freeman, « Simultaneous Chemical Vapor Deposition of Boron Nitride and Aluminium Nitride », Journal of the American Ceramic Society, 74 [10], p. 2649-2658 (1991).

[**Lowe, 1997**] Lowe, Lau, Sanjurjo, « CVD coatings from the Al-B-Si system on carbon » Surface coatings and Technology 94-95, p. 291-296, (1997).

[**Motojima, 1981**] Motojima, Takai, Sugiyama, « Chemical Vapor Deposition of Mixed Phase $\alpha\text{AlB}_{12}\text{-B}$ », Journal of Nuclear Materials, 98, p. 151-156 (1981).

[**Motojima, 1982**] Motojima, Tamura, Sugiyama, Thin Solids Films, Vol. 88, p. 269 (1982).

[**Twait, 1990**] Twait, Lackey, Smith, Lee, Hanigofsky « Thermodynamic Analysis of Chemical Vapor Deposition of BN+AlN Composite Coatings », Journal of the American Ceramic Society, 73 [6], p. 1510-1518 (1990).

Chapitre 4

Elaboration CVD/CVI

Ce chapitre est consacré à l'élaboration de matériaux contenant les éléments aluminium et bore (co-dépôt AlN/BN, AlB₁₂ et multicouche (AlN-BN)_x) par dépôt puis infiltration chimique en phase gazeuse (CVD/CVI). La première étape de cette étude consiste à déterminer des conditions expérimentales conduisant au dépôt (CVD) d'au moins un de ces matériaux de manière homogène (en composition, microstructure, épaisseur) sur une longueur suffisante d'un échantillon plan. Après le choix du matériau et des conditions d'élaboration les plus adaptées, la seconde étape consiste à vérifier l'infiltrabilité (CVI) de ce matériau au sein de minicomposites partiellement densifiés avec la matrice Si-B-C. Les caractéristiques physico-chimiques du matériau retenu seront ensuite étudiées.

1	INSTALLATION DE CVD/CVI.....	139
1.1	REACTEUR.....	139
1.2	OBTENTION DU TRICHLORURE D'ALUMINIUM (ALCL ₃) GAZEUX.....	141
1.2.1	<i>Choix de la méthode.....</i>	<i>141</i>
1.2.2	<i>Chloruration de l'aluminium.....</i>	<i>142</i>
1.2.3	<i>Contrôle de la chloruration.....</i>	<i>143</i>
1.3	ECHANTILLONS ET CONFIGURATION DANS LE REACTEUR	145
1.3.1	<i>Echantillons.....</i>	<i>145</i>
1.3.2	<i>Configuration du réacteur et mise en place des échantillons.....</i>	<i>146</i>
2	CO-DEPOT ALN/BN ET DEPOT DE ALB₁₂.....	149
2.1	BIBLIOGRAPHIE SUR L'ELABORATION D'UN CO-DEPOT ALN/BN ET CHOIX DES CONDITIONS	149
2.2	ELABORATION D'UN CO-DÉPÔT ALN/BN	150
2.2.1	<i>Résultats expérimentaux.....</i>	<i>150</i>
2.2.2	<i>Conclusion.....</i>	<i>156</i>
2.3	ELABORATION D'UN DEPOT DE BORURE D'ALUMINIUM (ALB ₁₂).....	157
2.4	CONCLUSION	158
3	ELABORATION DU NITRURE D'ALUMINIUM	160
3.1	BIBLIOGRAPHIE SUR LE NITRURE D'ALUMINIUM.....	160
3.1.1	<i>Caractéristiques cristalochimique et physicochimique.....</i>	<i>160</i>
3.1.2	<i>Elaboration par dépôt chimique en phase gazeuse (CVD)</i>	<i>162</i>
3.2	DEPOT DE NITRURE D'ALUMINIUM	163
3.2.1	<i>Optimisation de la longueur de dépôt le long de l'échantillon</i>	<i>163</i>
3.2.2	<i>Description de la condition référence</i>	<i>164</i>
3.2.3	<i>Etude paramétrique autour de la condition de référence.....</i>	<i>169</i>
3.2.4	<i>Conclusion.....</i>	<i>174</i>
3.3	INFILTRATION DU NITRURE D'ALUMINIUM.....	176
3.4	CARACTERISATIONS DU NITRURE D'ALUMINIUM CHOISI POUR LA CVI.....	176
3.4.1	<i>Analyses chimiques</i>	<i>176</i>
3.4.2	<i>Microspectroscopie Raman.....</i>	<i>179</i>
3.4.3	<i>Microscopie électronique à transmission (TEM).....</i>	<i>181</i>
4	ELABORATION DU NITRURE DE BORE (BN) ET DU CARBURE DE SILICIUM (SiC).....	185
4.1	DEPOT DU NITRURE DE BORE (BN).....	185
4.2	DEPOT DU CARBURE DE SILICIUM (SiC).....	185

1 INSTALLATION DE CVD/CVI

1.1 Réacteur

Le réacteur CVD/CVI (figure 1) est un four inductif à paroi chaude constitué d'un tube en silice de diamètre intérieur $\Phi = 46$ mm protégé par une enceinte en acier inox double paroi refroidie par circulation d'eau. Le chauffage est réalisé grâce à un suscepteur en graphite épuré induit par une spire en cuivre alimentée par des courants haute fréquence produits par un générateur CELES. Le contrôle de la température en zone chaude s'effectue par un thermocouple de type B relié à un régulateur PID de type EUROTHERM. Les profils de température dans la zone chaude mesurés dans diverses conditions expérimentales (pression, température, débit de gaz) montrent une zone homogène ($\pm 5^\circ\text{C}$) d'une longueur de 3 cm. L'ensemble des débits de gaz est contrôlé par des débitmètres massiques. L'argon (Ar) est utilisé comme gaz diluant si nécessaire.

Pour la formation du nitrure de bore, le réacteur est équipé des arrivées de gaz d'ammoniac (NH_3) et de trichlorure de bore (BCl_3). Pour l'élaboration du carbure de silicium (SiC), le précurseur est le mélange méthyltrichlorosilane (MTS)/hydrogène (H_2). La vapeur de MTS (obtenue par évaporation dans une étuve à 40°C) est mélangée au gaz porteur dihydrogène (H_2) avant son introduction au sein du réacteur.

Pour la formation du nitrure d'aluminium (AlN), les réactifs gazeux utilisés sont l'ammoniac (NH_3) et le trichlorure d'aluminium (AlCl_3). Le trichlorure d'aluminium (AlCl_3) est obtenu par chloruration à chaud de pastilles d'aluminium par le chlorure d'hydrogène (HCl). Le débit du trichlorure d'aluminium est alors contrôlé par celui du chlorure d'hydrogène introduit dans le chlorureur. Une cheminée thermique (en graphite non épuré) a été ajoutée au dessus de la zone chaude du réacteur afin d'éviter la présence de zones froides provoquant la recondensation du précurseur trichlorure d'aluminium (AlCl_3) avant son entrée dans la zone réactionnelle.

Des buses d'injection plus longues dans le cas des chlorures (AlCl_3 et BCl_3) permettent de les injecter directement en zone chaude. En effet, leur mélange avec l'ammoniac (NH_3) en zone froide conduit à la formation de complexes solides (adducts) de type NH_4Cl [éq1] ($T < 400^\circ\text{C}$ [Wang, 2000]) et $\text{AlCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ [éq2] (stable jusqu'à plus de 100°C [Casaux, 1997]). La formation de ces composés se fait au détriment du dépôt de

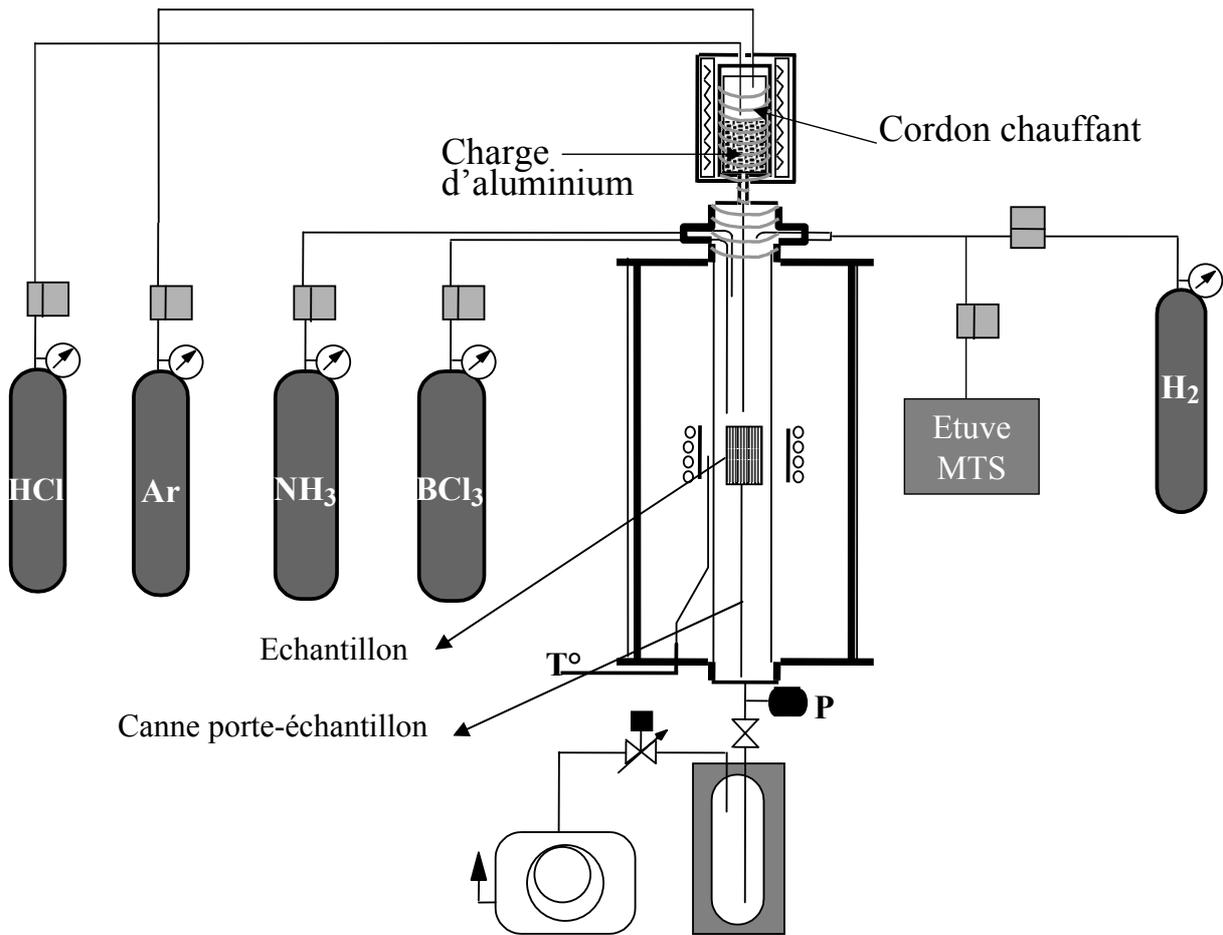


Figure 1 : Schéma de l'installation CVD/CVI.

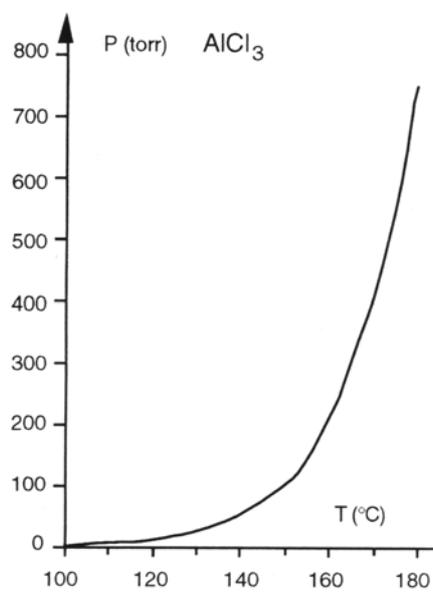
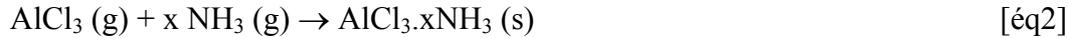


Figure 2 : Tension de vapeur de AlCl₃ en fonction de T (°C) [Henry, 1995].

nitruure d'aluminium en zone chaude.



La pression réduite dans le réacteur est obtenue grâce à une pompe primaire à palettes (ALCATEL). Au niveau de la pompe, une vanne papillon asservie à un régulateur relié à un capteur de pression de type MKS Baratron permet la régulation en pression. Avant d'atteindre le système de pompage, les gaz produits ou n'ayant pas réagi sont condensés dans des pièges cryogéniques (refroidis à l'azote liquide). L'utilisation de ces gaz corrosifs ou inflammables impliquent pour chaque élaboration des contrôles d'étanchéité ainsi que des purges des lignes et des débitmètres massiques.

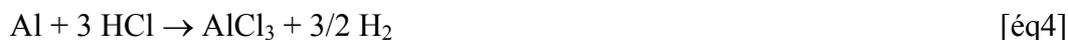
1.2 Obtention du trichlorure d'aluminium (AlCl₃) gazeux

1.2.1 Choix de la méthode

Deux voies sont envisageables pour la synthèse du précurseur chloré de l'aluminium (AlCl₃).

La sublimation d'une poudre de trichlorure d'aluminium (AlCl₃) est une méthode largement rapportée dans la littérature [Lee, 1991] [Lowe, 1997]. Lors de cette sublimation (qui se produit à 180°C) (figure 2), il n'y a pas de contrôle précis du débit qui est souvent connu a posteriori par pesée de l'évaporateur. De plus, du fait de son caractère hygroscopique, le trichlorure d'aluminium en poudre doit être manipulé en boîte sèche pour éviter toute contamination par l'humidité de l'air et il est nécessaire de le chauffer à des températures élevées pour obtenir une tension de vapeur suffisante. Ces raisons nous ont conduit à opter pour la synthèse in-situ du trichlorure d'aluminium par chloruration à chaud.

La chloruration de l'aluminium (Al) peut être obtenue par passage à chaud du dichlore (Cl₂) selon la réaction [éq3] [Motojima, 1981] [Anderbouhr, 1999] ou du chlorure d'hydrogène (HCl) selon la réaction [éq4] [Nitodas, 2000] [Fredriksson, 1993].



Le chlorure d'hydrogène (HCl) a été choisi comme agent de chloruration pour son caractère un peu moins corrosif impliquant des conditions de sécurité moins draconiennes. La réaction [éq4] est totale dans la gamme 250-400°C [Fredriksson, 1993]. La bibliographie mentionne la formation de trichlorure d'aluminium (AlCl₃) à 220°C sur des copeaux d'aluminium [Park], à 200°C sur des pastilles d'aluminium [Haynes, 1999] et encore au-dessus de 250°C sur des granules d'aluminium [Nitodas, 2000].

Il est à noter qu'à basse température, l'espèce majoritairement formée en réalité est le dimère Al₂Cl₆ [Nickel, 1989] selon la réaction [éq5].



Cependant à plus haute température, le dimère Al₂Cl₆ est convertie en AlCl₃ (conversion entre 227°C et 927°C à pression atmosphérique) [Nickel, 1989]. Lin et al. [Lin, 1975] ont également observé la présence de la molécule Al₂Cl₆ à basse température par spectrométrie de masse puis sa décomposition à partir de 500°C et sa disparition à 900°C.

1.2.2 Chloruration de l'aluminium

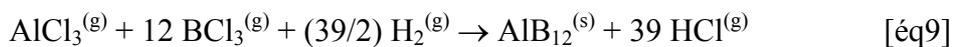
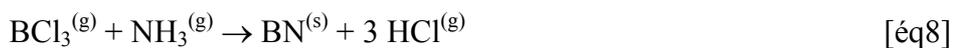
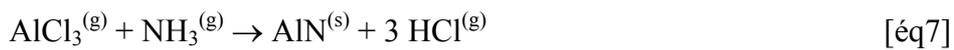
Pour la synthèse du trichlorure d'aluminium (AlCl₃), la charge d'aluminium (pastilles de taille 2-10 mm, Chempur, pureté 99,99%) est placée dans le chlorureur constitué d'un tube inox autour duquel est bobiné un cordon chauffant. Le contrôle de la température du chlorureur (T_c) est assuré par un régulateur PID de type WEST relié à un thermocouple placé le long du chlorureur. Le système mis en place est directement relié au réacteur (figure 1). La pression du réacteur impose donc la pression dans le chlorureur. Les arrivées des gaz chlorure d'hydrogène (HCl) et argon (Ar) sont effectuées par le haut du chlorureur.

Le débit de trichlorure d'aluminium (AlCl₃) produit est calculé, a posteriori, grâce à la variation de masse de la charge d'aluminium pesée avant et après l'étape de chloruration ($\Delta m_{\text{expérimental}}$). La charge d'aluminium étant largement excédentaire par rapport à la quantité de chlorure d'hydrogène (HCl) injectée lors d'une expérimentation, la variation de la quantité d'aluminium n'influe pas sur le rendement de la réaction. La perte de masse théorique ($\Delta m_{\text{théorique}}$) est calculée par rapport à la quantité du chlorure d'hydrogène (HCl) injectée (fixée par son débit). Le rendement de chloruration (en %) est alors donné par :

$$\eta_{\text{chloruration}} (\%) = \frac{(\Delta m_{\text{expérimental}}) [\text{g}]}{(\Delta m_{\text{théorique}}) [\text{g}]} * 100 \quad [\text{éq6}]$$

Un rendement de 100% équivaut à la consommation totale du chlorure d'hydrogène et non à celle de la charge. Le détail du calcul du rendement de chloruration ($\eta_{\text{chloruration}}$) est présenté en annexe 2.

Dans le cas d'une réaction totale, le débit de trichlorure d'aluminium obtenu est égal au tiers du débit de chlorure d'hydrogène imposé (selon la réaction [éq4]). Par ailleurs, une quantité non négligeable de dihydrogène (H_2) est produite (avec un débit égal à la moitié du débit de chlorure d'hydrogène pour un rendement de 100%). Cet hydrogène pourra avoir un impact non négligeable sur le rendement de dépôt comme il a été mis en évidence lors de l'étude thermodynamique dans ce système (chapitre 3). Par contre dans le cas d'une réaction non totale (rendement inférieur à 100%), les quantités de trichlorure d'aluminium et de dihydrogène sont diminuées d'un facteur égal à ce rendement et le chlorure d'hydrogène (HCl) non transformé est directement injecté dans le réacteur. Les réactions globales de dépôt, [éq7] [éq8] [éq9] qui impliquent la formation de chlorure d'hydrogène, pourront donc être défavorisées.



Afin de limiter ce phénomène, les paramètres influençant le rendement de chloruration ont été déterminés ainsi que les conditions expérimentales permettant un rendement acceptable (rendement $\geq 90\%$).

1.2.3 Contrôle de la chloruration

Quatre paramètres majeurs peuvent influencer le rendement de chloruration.

Thermodynamiquement, la réaction de chloruration est défavorisée par l'augmentation de la température ($\Delta H_{[eq4]}$ négatif). Par contre l'équilibre est atteint d'autant plus rapidement que la température est élevée (effet cinétique). Par ailleurs, la conception du chlorureur limite son utilisation à une température maximale de 330°C (température limite de tenue en température des joints du chlorureur). Un profil thermique montre qu'une température de 300°C au niveau des joints équivaut à une température de 340°C dans le chlorureur, ce qui constitue la limite haute acceptable pour le système.

La pression (P) au sein du chlorureur est imposée par celle du réacteur. Dans le cas de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI), les pressions sont relativement faibles ($P < 20$ kPa). Toutefois, une faible pression de travail est défavorable à la chloruration. Tout d'abord, une réduction de pression limite le temps de séjour du chlorure d'hydrogène (HCl) dans le chlorureur et donc son temps de contact avec la charge d'aluminium. D'autre part, la réaction de chloruration se produit avec une diminution du nombre de moles de gaz, ce qui la défavorise en cas de diminution de pression. La pression de travail devra donc être maintenue à une valeur pas trop faible afin d'assurer une bonne chloruration.

Un débit total (Q_{tot}) trop élevé peut également être néfaste à la chloruration puisque les gaz traversent alors le chlorureur trop rapidement (le temps de contact avec la charge est trop faible). La variation du débit total peut s'effectuer de deux manières. La première consiste à faire varier le débit du chlorure d'hydrogène (Q_{HCl}) afin de produire une quantité variable de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$). La seconde consiste à introduire un débit d'argon (Q_{Ar}) plus ou moins important qui permettra une dilution plus ou moins grande des gaz réactifs et une régulation correcte de la pression.

Le rapport des débits de chlorure d'hydrogène et d'argon (Q_{HCl}/Q_{Ar}) peut avoir une certaine influence sur le rendement de chloruration. En effet, une importante dilution à l'argon peut limiter les contacts entre les molécules de chlorure d'hydrogène et la charge et par conséquent limiter la réaction de chloruration. A l'inverse, un trop fort excès de chlorure d'hydrogène peut conduire à une diminution du rendement, sa totale consommation étant difficile.

L'effet de chacun de ces paramètres a été étudié afin de délimiter le domaine de conditions conduisant à un rendement de chloruration acceptable. Le tableau 1 rassemble les résultats de cette étude paramétrique sur le rendement de chloruration.

Paramètre	Conditions fixées	Valeur du paramètre	Rendement
Tc	P = 8 kPa Q _{tot} = 50 sccm Q _{HCl} /Q _{Ar} = 1 (25/25 sccm)	Tc = 290°C	49%
		Tc = 340°C	99%
P	Tc = 340°C Q _{tot} = 50 sccm Q _{HCl} /Q _{Ar} = 1 (25/25 sccm)	P = 2 kPa	5%
		P = 5 kPa	90%
		P = 8 kPa	99%
Q _{tot}	Tc = 340°C P = 5 kPa Q _{HCl} /Q _{Ar} = 1 (25/25 ou 50/50 sccm)	Q _{tot} = 50 sccm	90%
		Q _{tot} = 100 sccm	94%
Q _{HCl} /Q _{Ar}	Tc = 340°C P = 5 kPa Q _{tot} = 100 sccm	Q _{HCl} /Q _{Ar} = 1 (50/50 sccm)	94%
		Q _{HCl} /Q _{Ar} = 0,1 (10/90 sccm)	74%

Tableau 1 : Résultats de l'étude paramétrique sur le rendement de chloruration (%).

La température du chlorureur (**Tc**) sera donc fixée à **340°C** afin d'obtenir un rendement optimum. De plus, des essais réalisés dans les mêmes conditions ont montré une mauvaise reproductibilité pour Tc=290°C alors que pour Tc=340°C l'écart type est de seulement 5% environ.

Une diminution de la **pression** jusqu'à 2 kPa conduit à un rendement catastrophique en trichlorure d'aluminium. La pression au sein du chlorureur (et donc au sein du réacteur) doit être **supérieure ou égale à 5 kPa** afin d'obtenir un rendement d'au moins 90%.

Dans le domaine de conditions testées, l'augmentation du débit total (Q_{tot} jusqu'à 100 sccm) a peu d'influence sur la chloruration (l'écart observé reste dans le domaine d'incertitude). Par contre une trop forte dilution du chlorure d'hydrogène par l'argon (faible rapport Q_{HCl}/Q_{Ar}) diminue le rendement de chloruration.

Il est à noter que le choix des conditions expérimentales de dépôt dans le réacteur pourra amener à travailler dans une autre gamme de débit total (Q_{tot}) et de rapport (Q_{HCl}/Q_{Ar}). Le calcul du rendement de chloruration sera systématiquement effectué après chaque élaboration afin de contrôler l'influence de telles conditions.

1.3 Echantillons et configuration dans le réacteur

1.3.1 Echantillons

Les élaborations ont été réalisées sur trois types d'échantillons :

- des lamelles (70*6*1 mm) de sigraflex (feuilles de graphite compressées). Ces substrats (préparation et mise en place facilitées) seront utilisés pour les caractérisations suivantes :

- l'étude de la structure cristalline et l'orientation préférentielle de croissance des dépôts par diffraction des rayons X (DRX) et microspectroscopie Raman (MSR).
- la détermination de l'épaisseur et de la morphologie des dépôts par microscopie électronique à balayage (MEB)
- le dosage et le profil en profondeur des éléments présents dans les dépôts par microsonde de Castaing (moyenne sur six points) et spectrométrie d'électrons Auger

- des plaquettes (7*5,5*1 mm) de carbure de silicium fritté (SiC, 99,9% ; inerte sous atmosphère oxydante à $T < 1000^{\circ}\text{C}$). Les dépôts sur ces substrats serviront à l'évaluation de leur tenue sous atmosphère oxydante/corrosive à haute température ($T < 1000^{\circ}\text{C}$) par analyse thermogravimétrique (ATG).

- des mini-composites ($l = 70$ mm) densifiés partiellement à Snecma (renfort fibres SiC Hi-Nicalon, interphase de pyrocarbone et matrice Si-B-C : chapitre 1, paragraphe 4.2). Des coupes sur ces minicomposites permettront d'évaluer la capacité d'infiltration (CVI) des matériaux déposés. Par ailleurs, ils seront testés en durée de vie (mise sous charge statique) sous atmosphère oxydante humide à haute température.

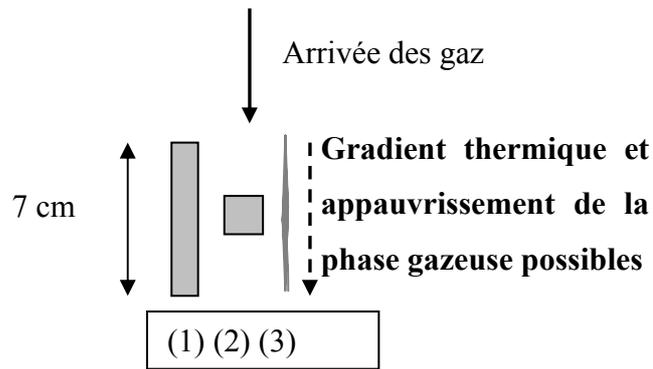
1.3.2 Configuration du réacteur et mise en place des échantillons

L'échantillon est introduit par la base du réacteur. Suivant les conditions expérimentales (température, pression, débit de gaz) et le type d'échantillon (longueur différente), un porte-échantillon (canne graphite placée sur une tige de longueur variable) (figure 1) permet d'ajuster la position de l'échantillon dans le réacteur afin de le placer dans la zone chaude.

Etant donné le diamètre du réacteur et la longueur des minicomposites, ces échantillons sont placés parallèlement à l'arrivée des gaz (figure 3). Par conséquent, ils sont soumis au gradient thermique du réacteur. Un effet d'appauvrissement de la phase gazeuse le long de l'échantillon peut également modifier les caractéristiques du dépôt obtenu. De plus, le réacteur étant à paroi chaude, un appauvrissement supplémentaire de la phase gazeuse résultant d'un dépôt le long des parois du tube (débutant au-dessus de l'échantillon) peut

intervenir. Cet appauvrissement sera différent selon les conditions expérimentales testées (température, pression).

Une des premières étapes de cette étude consiste donc à déterminer des conditions expérimentales conduisant à l'infiltration d'un matériau homogène (épaisseur, microstructure, composition) sur une longueur suffisante.



- (1) Lamelle sigraflex
- (2) Substrat SiC
- (3) Minicomposite

Figure 3 : Disposition des échantillons par rapport aux flux gazeux et au gradient de température dans le réacteur.

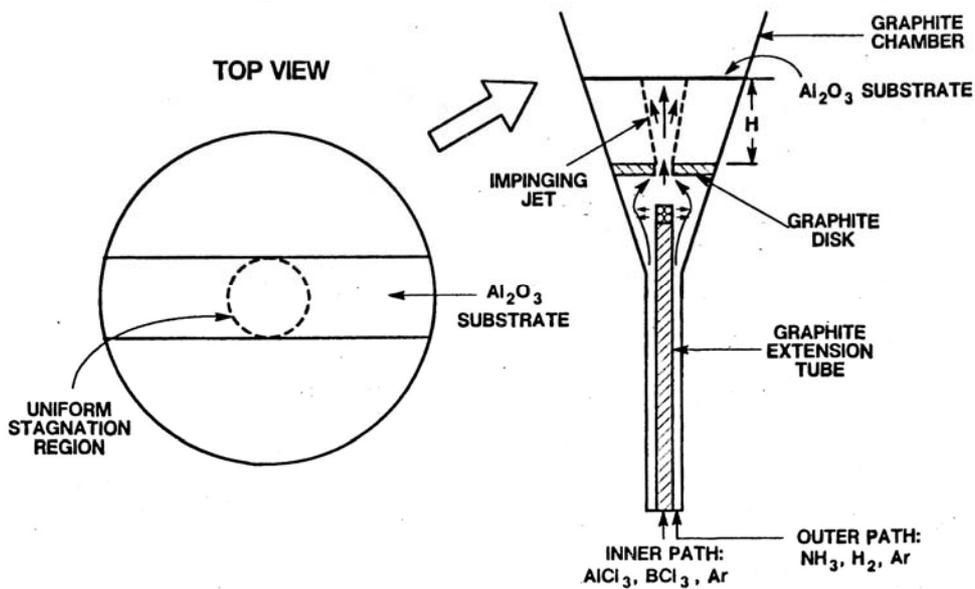


Figure 4 : Configuration d'un réacteur de type « Impinging jet » [Lee, 1991] [Hanigofsky, 1991].

2 CO-DEPOT ALN/BN ET DEPOT DE ALB₁₂

Des essais d'élaboration par CVD d'un co-dépôt AlN/BN et d'un dépôt de borure d'aluminium (AlB₁₂) ont été menés en se basant sur les résultats de l'étude thermodynamique présentée au chapitre 3 et d'études expérimentales présentes dans la bibliographie.

2.1 Bibliographie sur l'élaboration d'un co-dépôt AlN/BN et choix des conditions

L'élaboration d'un co-dépôt AlN/BN par voie gazeuse (CVD) a été étudié par Lee et al. [Lee, 1991] et Hanigofsky et al. [Hanigofsky, 1991] à partir du précurseur AlCl₃-NH₃-BCl₃-Ar-(H₂). Ces auteurs ont travaillé à différentes températures (800 à 1100°C) sous diverses pressions (5 à 20 kPa). Dans leur cas, un réacteur de type « impinging jet » adapté à des études cinétiques a été utilisé (permettant de produire une région uniforme de stagnation des gaz de forme circulaire, figure 4). Le débit total utilisé dans cette configuration est très élevé avec une forte dilution à l'argon (Ar). Les débits sont en moyenne de 2400 sccm d'argon (Ar) avec 30 sccm d'ammoniac (NH₃), 3 sccm de trichlorure d'aluminium (AlCl₃) et 6 sccm de trichlorure de bore (BCl₃) pour Lee et al. [Lee, 1991]. Pour Hanigofsky et al. [Hanigofsky, 1991], ils sont de 2025 sccm d'argon (Ar) avec 50 sccm d'ammoniac (NH₃), 5 sccm de trichlorure d'aluminium (AlCl₃), 30 sccm de trichlorure de bore (BCl₃) et 100 sccm de dihydrogène (H₂).

Les cinétiques de co-dépôt AlN/BN sont très rapides (1µm/min) malgré une dilution très importante à l'argon. La morphologie et la structure cristalline des revêtements AlN/BN sont fortement influencées par la température, la pression et les concentrations en trichlorure d'aluminium (AlCl₃) et en trichlorure de bore (BCl₃). Les conclusions de l'étude paramétrique menée par Lee et al. [Lee, 1991] et Hanigofsky et al. [Hanigofsky, 1991] sont les suivantes :

- l'augmentation du taux de trichlorure d'aluminium (AlCl₃) dans le précurseur gazeux augmente le caractère cristallin du nitrure d'aluminium (AlN) et laisse inchangé ou diminue celui du nitrure de bore (BN). Cette augmentation conduit notamment à la formation de nitrure d'aluminium (AlN) sous forme d'aiguilles dispersées dans un nitrure de bore (BN) amorphe.

- l'augmentation du taux de trichlorure de bore (BCl₃) conduit au dépôt de nitrure d'aluminium (AlN) amorphe et à l'augmentation de la quantité de nitrure de bore (BN) turbostratique. Un excès de trichlorure de bore (BCl₃) est nécessaire pour former un co-dépôt AlN/BN comportant une proportion suffisante de nitrure de bore (i.e équivalente à celle du

nitruure d'aluminium). Ce résultat expérimental, en contradiction avec l'étude thermodynamique menée dans le présent travail (chapitre 3), peut s'expliquer par (i) des limitations cinétiques dans la formation du nitruure de bore (énergie d'activation élevée du processus cinétique) et (ii) une consommation des réactifs soit par la formation d'adducts relativement stables, soit par la de nucléation en phase homogène.

- l'augmentation de la pression (à partir de $T=900^{\circ}\text{C}$) ou de la température (entre 800°C et 1000°C) favorise la croissance des cristaux de nitruure d'aluminium (AlN) sous forme de d'aiguilles selon l'axe \vec{c} (perpendiculairement aux plans (002), orientés parallèlement au substrat). Sur les spectres de diffraction des rayons X des dépôts élaborés à 900°C , lorsque la pression augmente de 5 à 20 kPa, l'aire du pic (002) augmente et les pics (100) et (101) apparaissent. Ceci est significatif d'une augmentation du caractère cristallin du dépôt (sous forme d'aiguilles) et doit être relié à une diminution de la vitesse de dépôt.

- l'augmentation de la température au-dessus de 1000°C entraîne la formation de nucléation en phase homogène et amplifie l'orientation préférentielle du dépôt selon l'axe \vec{c} (perpendiculairement aux plans (002)).

Les conditions expérimentales testées dans le cadre de notre étude s'inspirent davantage de l'étude expérimentale menée par Lee et al. [Lee, 1991] que des tendances dégagées de l'étude thermodynamique.

2.2 Elaboration d'un co-dépôt AlN/BN

2.2.1 Résultats expérimentaux

Le tableau 2 présente les conditions d'élaboration (température, pression, débit de gaz) choisies pour l'obtention d'un co-dépôt AlN/BN. Les débits réels de trichlorure d'aluminium (AlCl_3), de dihydrogène (H_2) et de chlorure d'hydrogène (HCl) introduits dans le réacteur sont calculés a posteriori, une fois connu le rendement expérimental de chloruration. Ce rendement est en moyenne de 85 %. Afin d'améliorer l'homogénéité du dépôt (stagnation des gaz), les échantillons n°1 à n°7 (lamelle sigraflex ou substrat SiC) ont été placés dans une cage de diffusion (cylindre de sigraflex percé de multiples trous) [Le Gallet, 2001] (figure 5). Les échantillons n°8 et n°9 ont été élaborés sans cage de diffusion. Le temps d'élaboration est de deux heures.

n°	T (°C)	P (kPa)	Q _{AlCl₃}	Q _{BCl₃}	Q _{NH₃}	Q _{Ar}	Q _{H₂}	Q _{HCl}
1	900	8	7	10	50	25	11	3
2	800	8	6,8	10	50	25	10,1	4,7
3	800	8	7,5	30	50	25	11,2	2,5
4	800	8	7,2	20	50	25	10,9	3,2
5	800	8	6,9	30	50	150	10,3	4,4
6	800	8	6,7	20	50	225	10	5
7	800	8	1,7	5	12	225	2,6	0,8
8	800	8	1,9	5	12	225	2,8	0,45
9	800	5	1,75	5	12	225	2,6	0,8

Tableau 2 : Conditions expérimentales des échantillons élaborés en vue d'un co-dépôt AlN/BN.

Les conditions expérimentales choisies font appel à un fort excès d'ammoniac (NH₃) par rapport au trichlorure de bore (BCl₃) et au trichlorure d'aluminium (AlCl₃). Un excès de trichlorure de bore (BCl₃) par rapport au trichlorure d'aluminium (AlCl₃) est également choisi (NH₃ >> BCl₃ > AlCl₃).

A 900°C (échantillon n°1), un dépôt de très faible épaisseur est présent sur le substrat. Par contre, une quantité importante de poudre blanche a été formée. Le phénomène de nucléation homogène (phase gazeuse trop réactive) est donc prépondérant dans ces conditions et se fait au détriment du dépôt. Ce phénomène étant largement activé thermiquement, les échantillons suivants ont été élaborés à une température inférieure (800°C au lieu de 900°C).

A 800°C, dans les mêmes conditions de débit et de pression (échantillon n°2), la nucléation en phase homogène est limitée. Un dépôt gris est formé à l'intérieur de la cage de diffusion et sur l'échantillon. Ce dépôt se présente sous la forme de cristaux aciculaires orientés perpendiculairement au substrat avec une base plus dense (figure 6). Des analyses par spectrométrie Raman et diffraction des rayons X montrent la formation de nitrure d'aluminium (AlN) avec une croissance des grains préférentiellement orientée selon l'axe \vec{c} . Le nitrure de bore (BN) cristallisé n'est pas détecté. Une analyse chimique de la surface du dépôt a été réalisée par spectrométrie d'électrons Auger après décapage (tableau 3).

	Aluminium (Al)	Bore (B)	Azote (N)	Oxygène (O)
(%atomique)	38%	10%	27%	25%

Tableau 3 : Pourcentages atomiques des éléments constitutifs de la surface de l'échantillon n°2 obtenus par spectrométrie d'électrons Auger.

Le nitrure de bore (BN) est donc présent en proportion relativement faible sous forme amorphe. Les cristaux de forme aciculaire (aiguilles) sont probablement constitués de nitrure d'aluminium (AlN) et la base du dépôt plus dense contiendrait le nitrure de bore (BN) amorphe. Il faut également noter la présence de l'élément oxygène en quantité non négligeable. Ces dépôts ont sans doute subi une oxydation ou une adsorption d'eau de manière superficielle sous l'effet de l'air ambiant. Etant donné la morphologie en aiguilles du dépôt, le décapage avant l'analyse n'est pas efficace sur toutes les surfaces du dépôt (existence de nombreuses surfaces inaccessibles). De plus, sans traitement de stabilisation supplémentaire, le nitrure de bore est très réactif vis à vis de l'air ambiant (taux d'oxygène piégé pouvant atteindre 30% atomique [Le Gallet, 2001]).

Afin d'accroître le pourcentage de nitrure de bore, le taux de trichlorure de bore (BCl_3) a été augmenté (échantillon n°3). Ceci conduit à une augmentation notable de la nucléation en phase homogène et à un dépôt sous forme nodulaire sur l'échantillon (figure 7). Une analyse par diffraction des rayons X ne révèle pas la présence de phase cristalline. Une analyse par spectrométrie d'électrons Auger réalisée après décapage de la surface du dépôt (figure 8) révèle la présence majoritaire du nitrure de bore (BN) et une faible proportion de nitrure d'aluminium (AlN) (en moyenne 37% de bore et 8% d'aluminium) à l'inverse de l'échantillon n°2. La forte quantité de trichlorure de bore (BCl_3) introduite dans le mélange favorise le phénomène de nucléation homogène et inhibe probablement le co-dépôt de nitrure d'aluminium, comme prévu par l'étude thermodynamique.

Un taux de trichlorure de bore (BCl_3) intermédiaire (20 sccm pour l'échantillon n°4 contre respectivement 30 sccm et 10 sccm pour les échantillons n°2 et n°3) a conduit à un dépôt de très faible épaisseur (irrisation) avec une importante nucléation en phase homogène.

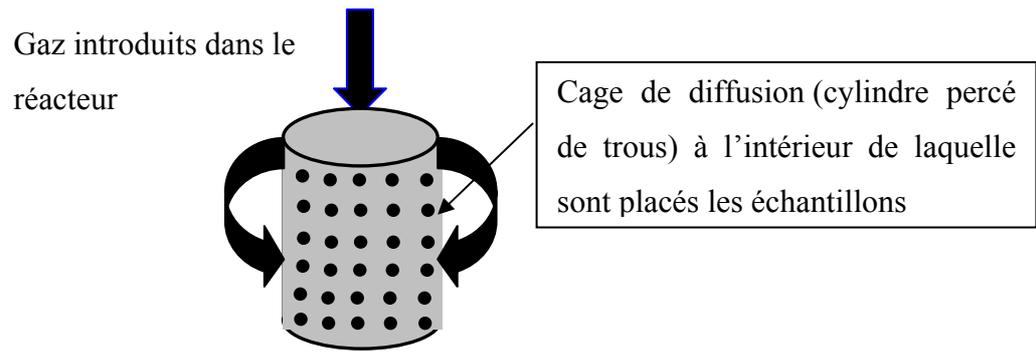


Figure 5 : Schéma d'une cage de diffusion

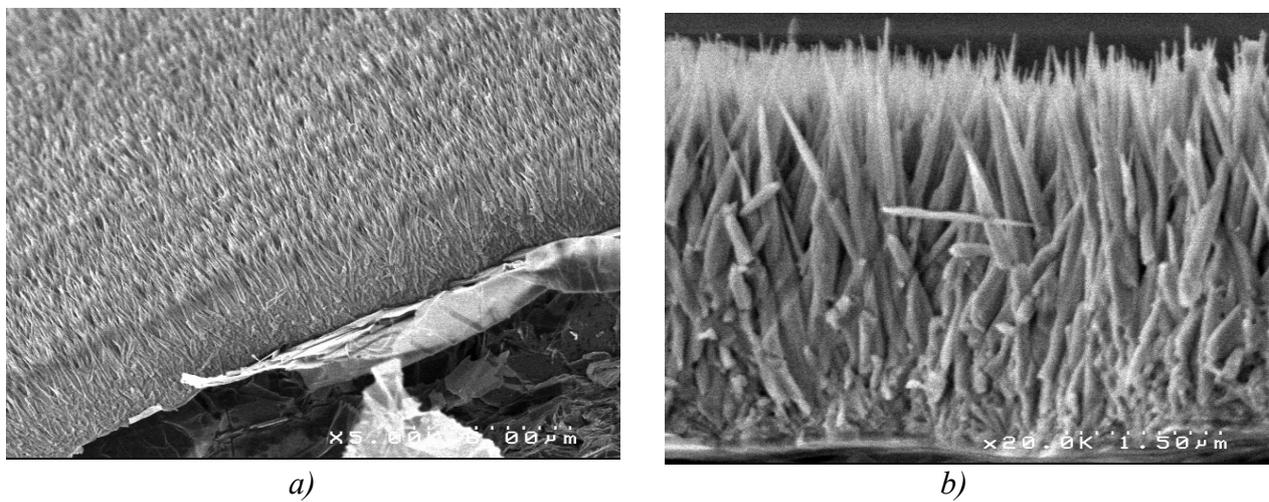


Figure 6 : Clichés de microscopie électronique à balayage de l'échantillon n°2 : a) surface b) coupe.

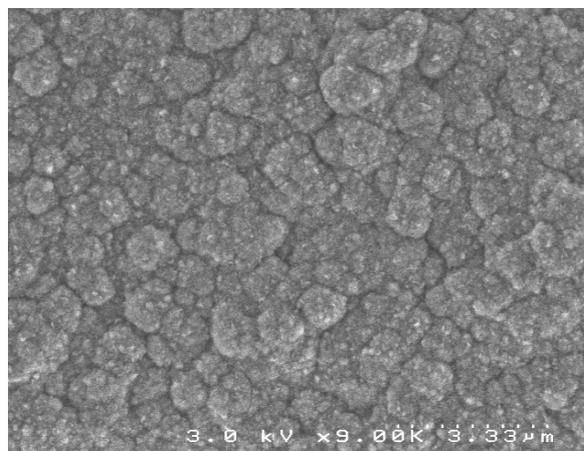


Figure 7 : Cliché de microscopie électronique à balayage de la surface de l'échantillon n°3.

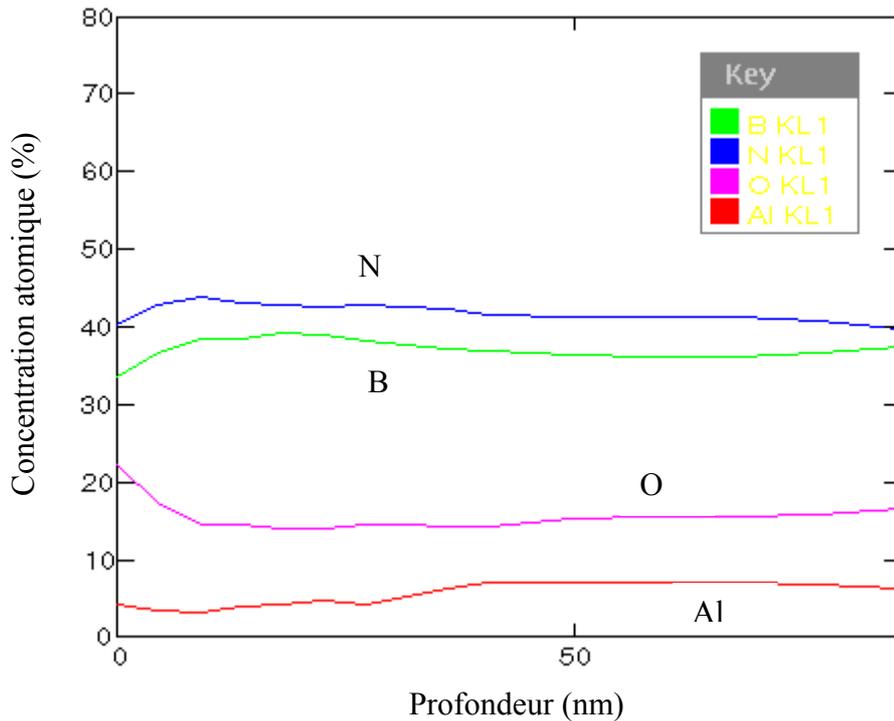


Figure 8 : Analyse par spectrométrie d'électrons Auger de la surface de l'échantillon n°3 (après décapage).

Afin de limiter le phénomène de nucléation en phase homogène, une dilution à l'argon plus importante a été choisie (échantillon n°5) en conservant 30 sccm de trichlorure de bore (BCl_3). La diminution des pressions partielles des gaz réactifs permet de diminuer la réactivité de la phase gazeuse. Comme attendu, la nucléation homogène est limitée mais encore présente. Le dépôt adhérent observé se présente sous forme de nodules assez peu liés entre eux (figure 9). L'analyse par diffraction des rayons X ne révèle pas la présence de phase cristalline. Une analyse chimique par spectrométrie d'électrons Auger révèle la présence d'une forte proportion de bore (55%) pour seulement 29% d'azote. L'oxygène est également présent en quantité non négligeable (16%). Par contre, l'aluminium n'est pas détecté. Ce dépôt est donc constitué de nitrure de bore (BN) avec probablement du bore libre (surstœchiométrie en bore).

Afin d'obtenir une proportion non négligeable de nitrure d'aluminium (AlN) dans le co-dépôt AlN/BN en limitant la nucléation en phase homogène, un dépôt a été réalisé

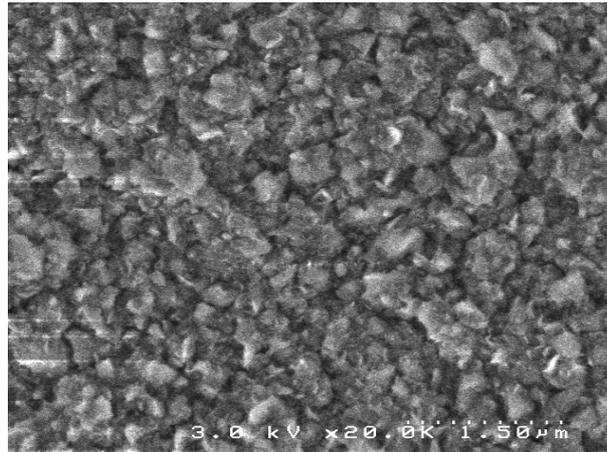


Figure 9 : Cliché de microscopie électronique à balayage de la surface de l'échantillon n°5.

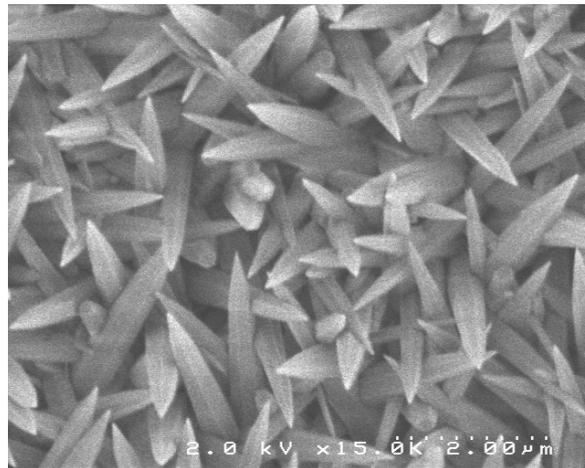


Figure 10 : Cliché de microscopie électronique à balayage de la surface de l'échantillon n°6.

(échantillon n°6) avec un taux de dilution à l'argon important et une proportion moyenne (20 sccm) de trichlorure de bore (BCl_3). Cependant l'analyse par diffraction des rayons X et les clichés de microscopie électronique à balayage (figure 10) de l'échantillon révèlent uniquement la présence de nitrure d'aluminium sous forme de cristaux aciculaires (aiguilles). La nucléation en phase homogène encore présente consomme probablement une quantité importante de trichlorure de bore (BCl_3).

Dans le cas de l'échantillon n°7, la pression partielle des gaz réactifs est encore diminuée en limitant les débits de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) et de trichlorure de bore (BCl_3) tout en conservant un débit d'argon de 225 sccm (forte dilution). La nucléation en phase homogène est largement limitée. Cependant le dépôt (de faible épaisseur) est présent uniquement sur la cage de diffusion et non sur l'échantillon. La consommation de la phase gazeuse pour former un dépôt solide a donc essentiellement lieu au contact du premier substrat rencontré par le flux gazeux, c'est à dire la cage de diffusion.

Pour l'échantillon n°8, la cage de diffusion a été supprimée. Un dépôt adhérent d'une hauteur de 1 cm est observé sur l'échantillon. Cet échantillon (non protégé par la cage de diffusion) est pollué par la poudre issue de la nucléation homogène. Le dépôt est constitué de nitrure d'aluminium et d'une faible proportion de nitrure de bore (9% atomique de bore, 42 % atomique d'aluminium, 40 % d'azote, 6% d'oxygène et 3 % de chlore obtenu par dosage en microsonde de Castaing). La hauteur de dépôt n'est cependant pas suffisante par rapport aux objectifs fixés. La diminution de pression à 5 kPa (échantillon n°9) n'a ensuite pas permis d'étendre la zone de dépôt.

2.2.2 Conclusion

Dans les conditions d'élaborations explorées, la présence de nucléation en phase homogène (poudre blanche) est relativement importante (pollution des échantillons) et non reproductible. Elle augmente avec la proportion de trichlorure de bore (BCl_3) dans la phase gazeuse initiale et avec l'augmentation des concentrations en gaz réactif (faible dilution à l'argon). Des dépôts adhérents sont observés sur les parois extérieures ou intérieures de la cage de diffusion de manière plus ou moins homogène et plus rarement en quantité suffisante sur l'échantillon. Ces phénomènes résultent des cinétiques chimiques rapides propres au précurseur gazeux $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-BCl}_3\text{-Ar-(H}_2\text{)}$. Les espèces réactives de la phase gazeuse sont

consommées avant d'atteindre l'échantillon soit par la formation d'un dépôt au niveau de la cage de diffusion soit sous forme de nucléation en phase homogène.

Les co-dépôts AlN/BN obtenus sont composés soit de nitrure d'aluminium avec une très faible proportion de nitrure de bore soit de nitrure de bore avec une très faible proportion de nitrure d'aluminium.

2.3 Elaboration d'un dépôt de borure d'aluminium (AlB₁₂)

Parmi les borures d'aluminium, le plus riche en aluminium (AlB₂) serait le plus intéressant. Cependant, l'étude thermodynamique menée avec le précurseur gazeux AlCl₃-BCl₃-H₂ (chapitre 3) montre que le diborure d'aluminium (AlB₂) ne peut pas se déposer dans les conditions expérimentales explorées. Le matériau déposé ne peut être qu'un dodécaborure d'aluminium (AlB₁₂) caractérisé par une importante quantité de bore par rapport à l'aluminium. Il est nécessaire de travailler à très haute température (T>1100°C) et avec un rapport BCl₃/AlCl₃ ≤ 1 pour limiter la présence de bore libre [Motojima, 1981]. Par ailleurs, au vu des rares études de CVD des borure d'aluminium, les vitesses de dépôt semblent relativement élevées (≅1 µm/min) [Lowe, 1997] ; de telles vitesses peuvent conduire à des difficultés d'infiltration (CVI).

En tenant compte des conclusions de l'étude thermodynamique et des résultats expérimentaux de la littérature, les conditions expérimentales testées en vue d'un dépôt de borure d'aluminium (AlB₁₂) sont :

$$\begin{array}{l}
 T_d = 1050^\circ\text{C et } P = 5\text{kPa} \\
 Q_{\text{AlCl}_3} = 12,8 \text{ sccm} \\
 Q_{\text{BCl}_3} = 4 \text{ sccm} \\
 Q_{\text{H}_2} = 320 \text{ sccm} \\
 Q_{\text{HCl}} = 10 \text{ sccm}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T_d = 1050^\circ\text{C et } P = 5\text{kPa} \\ Q_{\text{AlCl}_3} = 12,8 \text{ sccm} \\ Q_{\text{BCl}_3} = 4 \text{ sccm} \\ Q_{\text{H}_2} = 320 \text{ sccm} \\ Q_{\text{HCl}} = 10 \text{ sccm} \end{array}} \right\} \text{ rapport AlCl}_3/\text{BCl}_3 = 3,2$$

Les échantillons ont été élaborés sur des lamelles de sigraflex et des substrats SiC sans cage de diffusion. En l'absence d'ammoniac (NH₃), il n'y a plus de nucléation en phase homogène. Le dépôt observé apparaît dense dans son épaisseur (vitesse de dépôt de 2,5 µm/h) et il est constitué de deux phases : une phase d'aspect nodulaire en surface associée à des cristaux facettés (figure 11). La présence du composé borure d'aluminium AlB₁₂ est confirmée par le spectre de diffraction des rayons X (figure 12). Cependant, un dosage par microsonde de Castaing réalisé après décapage de la surface indique une composition

chimique de 96% en bore pour seulement 4% en aluminium (rapport B/Al = 24). Le dépôt est donc constitué de bore libre (phase nodulaire, 92 % molaire) et de borure d'aluminium AlB_{12} cristallisé (cristaux facettés, 8% molaire).

2.4 Conclusion

A partir du précurseur gazeux $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-BCl}_3\text{-Ar-(H}_2\text{)}$, il apparaît particulièrement difficile de déterminer des conditions expérimentales conduisant à un co-dépôt AlN/BN avec des proportions équivalentes en nitrure de bore et en nitrure d'aluminium dont l'épaisseur et l'extension soient suffisantes avec une faible nucléation homogène.

Dans le cas des dépôts obtenus à partir du précurseur gazeux $\text{AlCl}_3\text{-BCl}_3\text{-H}_2$, il est nécessaire d'augmenter la proportion de borure d'aluminium (AlB_{12}) par rapport au bore libre afin de former les borates d'aluminium ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ et $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) par oxydation. Une optimisation des conditions d'élaboration (en terme de pression, de température et de rapport $\text{AlCl}_3/\text{BCl}_3$) devrait permettre d'obtenir un borure d'aluminium AlB_{12} pur. Cependant, il ne sera pas possible pour ce type de matériau d'aller vers des proportions d'aluminium importantes. Au vu de ces divers résultats, notre choix s'est porté vers des matériaux multicouche $(\text{AlN-BN})_n$, plus facilement réalisables et plus modulables, notamment en terme de composition chimique globale (ajustable à partir des épaisseurs des couches élémentaires).

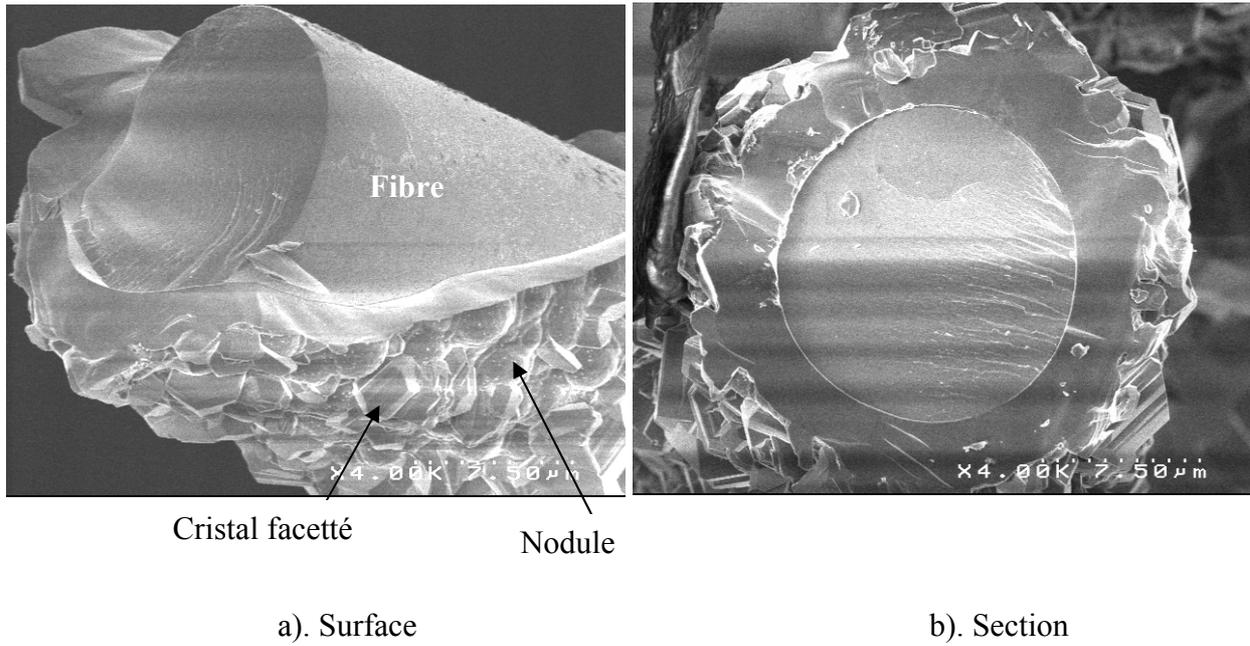


Figure 11 : Cliché de microscopie électronique à balayage du dépôt B-AlB₁₂ élaboré à partir du précurseur gazeux AlCl₃-BCl₃-H₂ à T = 1050°C et P = 5 kPa (t=2h).

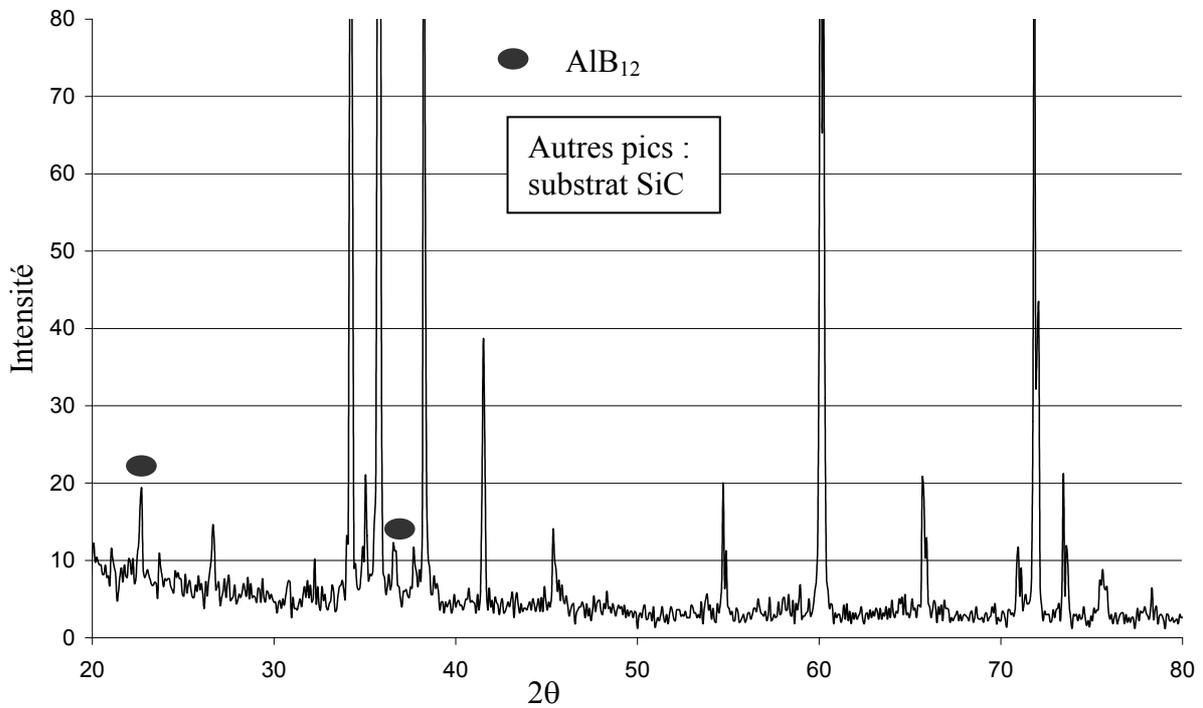


Figure 12 : Spectre de diffraction des rayons X du dépôt B-AlB₁₂ élaboré à partir du précurseur gazeux AlCl₃-BCl₃-H₂ à T = 1050°C et P = 5 kPa.

3 ELABORATION DU NITRURE D'ALUMINIUM

Dans le cas d'un multicouche $(\text{AlN-BN})_n$, le rapport Al/B pourra être modifié en faisant varier les épaisseurs du nitrure d'aluminium (AlN) et du nitrure de bore (BN). Ces variations permettront d'optimiser la résistance à la corrosion de la phase cicatrisante obtenue par oxydation. Les conditions de dépôt du nitrure de bore (BN) dans le réacteur utilisé sont connues [Le Gallet, 2001]. Il s'agit donc maintenant d'élaborer puis d'infiltrer du nitrure d'aluminium (AlN) de manière homogène (épaisseur, microstructure, composition) sur une longueur suffisante de l'échantillon à partir du précurseur gazeux $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-Ar-(H}_2\text{)}$.

3.1 Bibliographie sur le nitrure d'aluminium

Le nitrure d'aluminium (AlN) est un matériau à fort potentiel pour des applications dans les domaines de la micro-électronique, de l'optique et il est aussi considéré comme un matériau structural soit sous forme monolithique soit au sein de composites.

3.1.1 Caractéristiques cristallographique et physicochimique

Le nitrure d'aluminium est une céramique iono-covalente (47% ionique) avec une densité de 3,26 [Taylor, 1960]. Il est le seul composé binaire présent dans le diagramme de phase Al-N (figure 13). Sa structure cristalline peut être décrite de deux manières : un empilement de type wurtzite ou un empilement hexagonal compact d'aluminium de polytype 2H où les atomes d'azote occupent la moitié des sites tétraédriques (figure 14). Ses paramètres de maille sont $a = 0,31114 \text{ nm}$, $c = 0,49792 \text{ nm}$ [Fiche ASTM n°25-1133] et dépendent du taux d'oxygène [Jeffrey, 1956]. En effet, le caractère ionique d'une des liaisons Al-N induit une certaine réactivité du solide avec l'humidité de l'air pour former spontanément en surface une couche d'alumine passivante [Casaux, 1997].

Le nitrure d'aluminium possède une température de décomposition élevée (2400°C). Il est de couleur blanche mais cette couleur est susceptible d'évoluer (vers le gris) en fonction de la nature et de la quantité d'impuretés (carbone, oxygène...). Le nitrure d'aluminium possède également une bonne tenue mécanique (tableau 4).

Il est isolant thermique (conductivité thermique jusqu'à $320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour un monocristal de nitrure d'aluminium [Slack, 1987]) et possède un faible coefficient

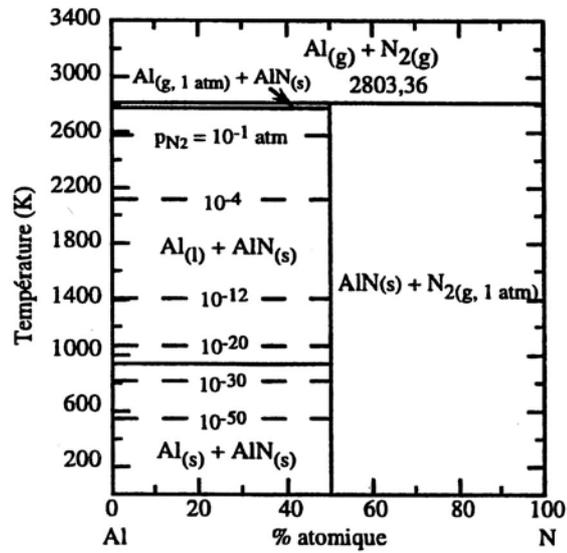
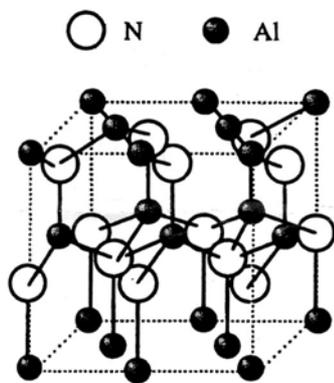
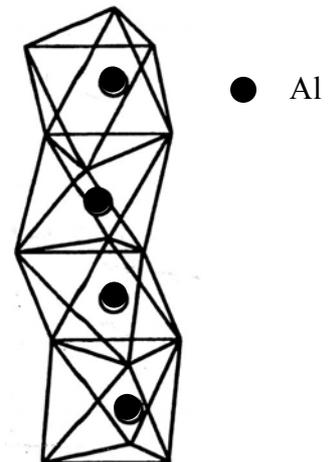


Figure 13 : Diagramme de phase du système Al-N [Ramanathan, 1995].



a). Structure Würtzite [Bellosi, 1993]



b). Empilement des octaèdres d'azote dans le polytype 2H [Dutta, 1992].

Figure 14 : Différentes variétés allotropiques du nitrure d'aluminium.

d'expansion thermique ($\alpha = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à température ambiante). Il est également isolant électrique (résistivité électrique = 10^{14} ohm.m [Li, 1994]).

Propriétés mécaniques	Valeurs
K_{Ic} (Mpa. $\sqrt{\text{m}}$)	2,53
E (Gpa)	130,8
σ_R (Mpa)	238
σ_F 4 points (Mpa)	426
Coefficient de Poisson	0,245

Tableau 4 : Propriétés mécaniques du nitrure d'aluminium [Gerlich, 1986] [Katz, 1993].

3.1.2 Elaboration par dépôt chimique en phase gazeuse (CVD)

A partir du précurseur gazeux $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3$, Arnold et al. [Arnold, 1976] et Lee et al. [Lee, 1991] montrent que la vitesse de dépôt du nitrure d'aluminium augmente avec la température jusqu'à 900°C - 1000°C puis elle diminue à cause du phénomène de nucléation en phase homogène. Le dépôt de nitrure d'aluminium relativement cristallisé jusqu'à 900 - 1000°C tend à devenir plus amorphe au-delà de cette gamme de température. A partir du précurseur gazeux $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$, Susuki et al. [Suzuki, 1987] et Pauleau et al. [Pauleau, 1980] observent un début de nucléation homogène à partir de 1000°C et 650°C respectivement. Cette nucléation en phase homogène peut être réduite en utilisant un réacteur à paroi froide : elle n'intervient alors qu'à partir de 1350°C dans des conditions de faible pression [Armas, 2000].

Une variation de pression à 800°C a peu d'effet sur la vitesse et la morphologie du dépôt. Par contre à 900°C , l'augmentation de la pression au dessus de 5 kPa conduit à une diminution de la vitesse de dépôt à partir du précurseur gazeux $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3$. Ceci est lié à l'augmentation du caractère cristallin du dépôt (et non au phénomène de nucléation en phase homogène) avec une orientation préférentielle selon l'axe \vec{c} (perpendiculairement aux plans (002) parallèles au substrat) de plus en plus prononcée [Lee, 1991]. Khan et al. [Khan, 1994] ont également observé une orientation préférentielle selon l'axe \vec{c} de plus en plus marquée avec l'augmentation de la pression dès 700°C . L'augmentation du taux de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) dans la phase gazeuse initiale conduit également à cette orientation préférentielle [Lee, 1991]. La croissance du nitrure d'aluminium est alors de type colonnaire.

Par contre, dans le cas d'une faible pression ($P = 0,1$ kPa), le spectre de diffraction des rayons X montre une croissance perpendiculaire aux plans (110) et (103). Par ailleurs, la vitesse de dépôt augmente linéairement avec le taux de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) en présence d'un excès d'ammoniac (NH_3) [Suzuki, 1987].

D'un point de vue de la croissance des grains, les détails des relations entre les conditions d'élaboration et l'orientation préférentielle observée demeurent non explicités. Cependant, l'orientation préférentielle perpendiculairement aux plans (002) semble dominer à forte pression [Goto, 1992] [Komiyama, 1985] [Khan, 1994], puis bascule perpendiculairement aux plans (110) et (103) à faible pression [Suzuki, 1987] [Casaux, 1997]. Ce comportement est relativement indépendant du rapport $\text{NH}_3/\text{AlCl}_3$.

3.2 Dépôt de nitrure d'aluminium

Avant de vérifier l'infiltrabilité du nitrure d'aluminium au sein de minicomposites, il est nécessaire de déterminer des conditions expérimentales permettant d'obtenir un dépôt homogène sur la plus grande longueur possible le long de l'échantillon et de limiter le phénomène de nucléation en phase homogène.

3.2.1 Optimisation de la longueur de dépôt le long de l'échantillon

La littérature montre que la plupart des précurseurs gazeux utilisés sont largement excédentaires en ammoniac (NH_3) par rapport au trichlorure d'aluminium (AlCl_3).

Des dépôts ont été élaborés sur des lamelles de sigraflex à une température de 800°C , une pression de 8 kPa et une forte dilution à l'argon (225 sccm) en faisant varier le rapport $\text{NH}_3/\text{AlCl}_3$ de 7,2 à 1,06 (tableau 5). Les résultats obtenus montrent que l'abaissement de la concentration initiale en ammoniac (NH_3) conduit à un allongement sensible de la zone de dépôt homogène, qui passe de 1 à 5 cm. Pour les trois conditions étudiées, la nucléation en phase homogène (épaisseur, microstructure, composition) est faible mais encore présente.

Echantillon	n°1	n°2	n°3
Rapport $\text{NH}_3/\text{AlCl}_3$	7,2	4,6	1,06
Hauteur zone homogène	1 cm	2 cm	5 cm

Tableau 5 : Longueur de la zone dépôt homogène en fonction du rapport $\text{NH}_3/\text{AlCl}_3$.

Dans le cas de notre réacteur à paroi chaude, il est probable que pour des compositions excédentaires en ammoniac (NH_3), le trichlorure d'aluminium (AlCl_3) soit presque totalement consommé avant d'atteindre la zone la plus chaude où le dépôt est souhaité (formation d'un dépôt le long des parois du tube en amont de la zone la plus chaude). La composition initiale choisie comporte donc une quantité équivalente d'ammoniac (NH_3) et de trichlorure d'aluminium (AlCl_3).

3.2.2 Description de la condition référence

L'échantillon de référence est élaboré sur une lamelle sigraflex selon les conditions suivantes :

$$T_d = 800^\circ\text{C} \text{ et } P = 8\text{kPa}$$

$$Q_{\text{NH}_3} = 15 \text{ sccm}$$

$$Q_{\text{AlCl}_3} = 14,1 \text{ sccm}$$

$$Q_{\text{H}_2} = 21,2 \text{ sccm}$$

$$Q_{\text{HCl}} = 7,6 \text{ sccm}$$

$$Q_{\text{Ar}} = 225\text{sccm}$$

$$t = 2\text{h}$$

Cet échantillon a été caractérisé d'un point de vue morphologique (par microscopie électronique à balayage) et structural (par diffraction des rayons X en configuration $\theta/2\theta$ et par microspectroscopie Raman en configuration de rétrodiffusion).

La couleur du dépôt observée le long de la lamelle sigraflex évolue du jaune au gris puis au brun dans la zone chaude. Des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent que ce changement de couleur correspond à un changement de morphologie (figure 15).

La zone de couleur jaune correspond à un dépôt sous forme de grains relativement grossiers disposés de manière désordonnée. La zone grise est caractérisée par un dépôt sous forme d'aiguilles orientées d'une manière aléatoire. La zone brune se présente sous forme d'aiguilles à bout rond orientées perpendiculairement au substrat. Des analyses par diffraction des rayons X et microspectroscopie Raman sur la surface des échantillons ont permis de révéler des orientations cristallines différentes suivant les zones (figure 16).

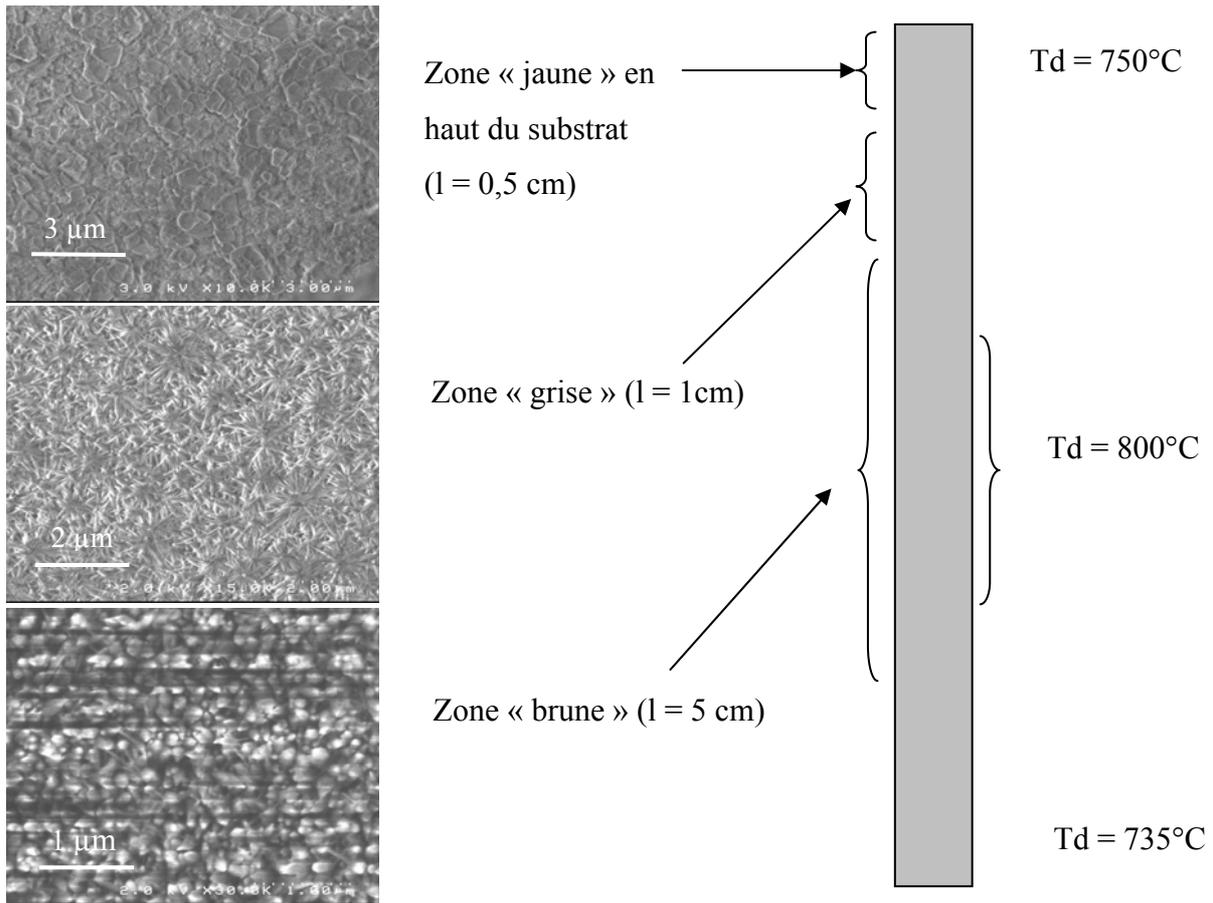


Figure 15 : Clichés de microscopie électronique à balayage du dépôt le long de l'échantillon référence (lamelle sigraflex).

Dans le cas des zones jaune et brune, les spectres de diffraction des rayons X et de microspectroscopie Raman concordent. Pour la zone jaune, ils mettent en évidence un caractère du dépôt plutôt isotrope. Pour la zone brune, les grains de nitrure d'aluminium (AlN) croissent avec une orientation préférentielle très marquée selon l'axe \vec{c} (perpendiculairement aux plans (002) parallèles au substrat). Cette orientation préférentielle est en accord avec l'étude de dépôts élaborés dans cette gamme de température à une pression relativement élevée [Goto, 1992] [Komiyama, 1985]. Le spectre Raman présente des pics à 657 cm^{-1} et à 613 cm^{-1} attribués respectivement aux modes de vibration A1(Lo) et E2 [McNeil, 1993]. Ces deux vibrations (forte intensité du mode E2 et extinction du mode A1) sont caractéristiques d'un dépôt fortement texturé avec croissance des grains préférentiellement selon l'axe \vec{c} de la maille hexagonale du nitrure d'aluminium, en accord avec l'étude menée par Khan et al. [Khan, 1994] à partir du précurseur gazeux $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ à 700°C sous une pression de 26 kPa.

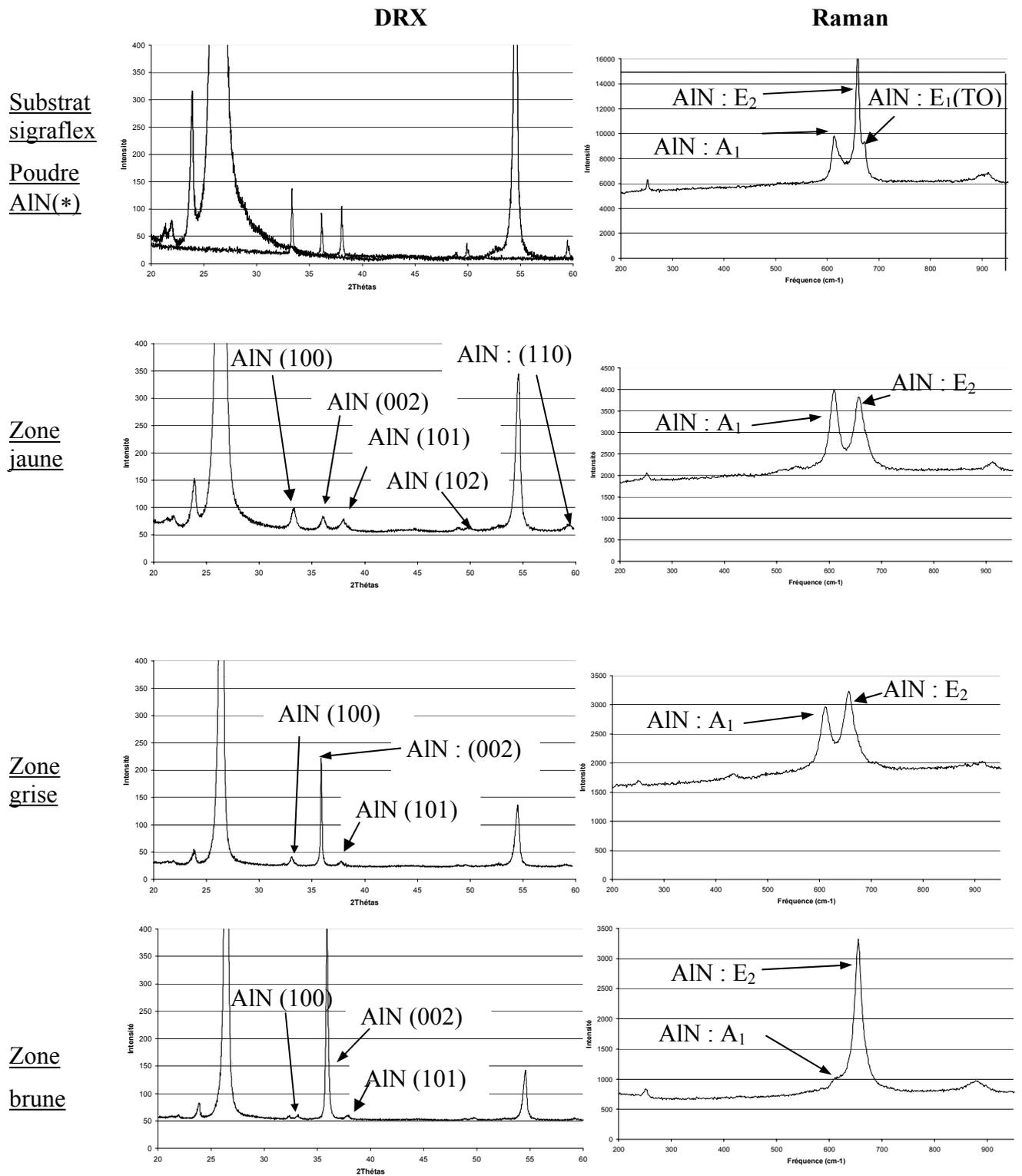


Figure 16 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) et de microspectroscopie Raman des trois morphologies de nitrure d'aluminium observées sur l'échantillon référence.

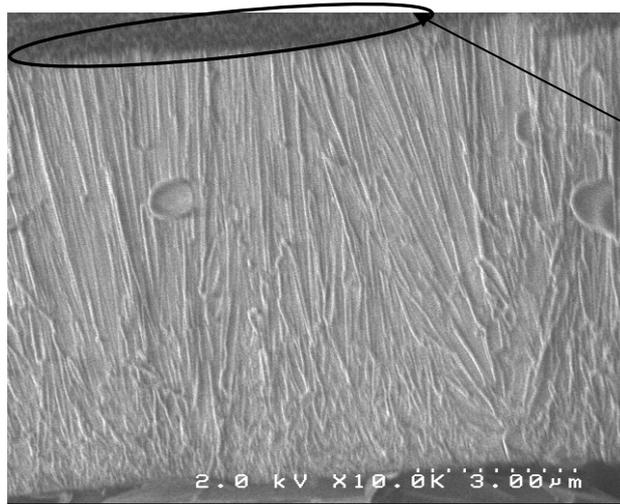
(*) Poudre AlN commerciale Chempur, 99%.

Pour la zone grise, la corrélation entre le spectre de diffraction de rayons X et le spectre Raman est moins évidente. En effet, le spectre de diffraction des rayons X révèle une orientation marquée perpendiculairement aux plans (002) (proche de celle de la zone brune). Par contre le spectre Raman révèle un caractère plus isotrope. Des observations par microscopie à balayage de coupe des dépôts en zone brune (figure 17a) et en zone grise (figure 17b et 17c) permettent l'interprétation de ces résultats. La zone grise présente deux types de morphologie selon la partie observée :

- un dépôt relativement dense à la base avec des d'aiguilles orientées aléatoirement en surface (figure 17b)
- un dépôt avec une croissance de type colonnaire perpendiculairement au substrat (figure 17c) (morphologie proche de celle de la zone brune).

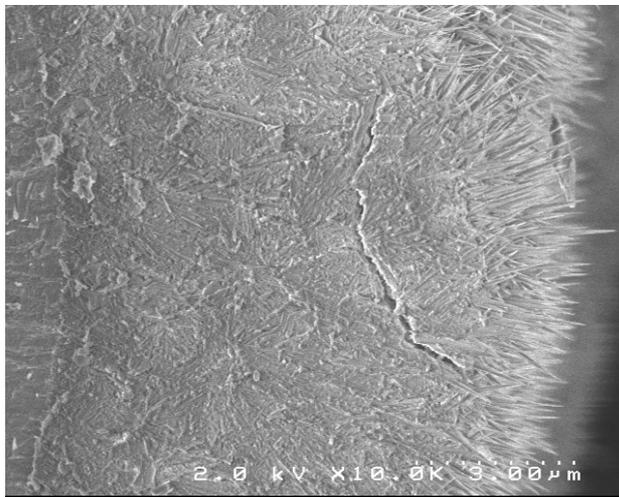
Comme la zone analysée par spectrométrie Raman est locale et limitée à la « surface » du dépôt (épaisseur $< 1\mu\text{m}$), elle révèle donc la présence de nitrure d'aluminium désorienté à la surface du dépôt (figure 17b). La diffraction des rayons X permet une analyse plus globale du dépôt et révèle le caractère colonnaire lié à une croissance perpendiculairement aux plans (002) (figure 17c) dans certaines parties de la zone grise, sans exclure la présence de nitrure d'aluminium désorienté dans d'autres parties.

Dans la zone brune, il est observé une orientation aléatoire des nuclei à la base du dépôt puis une croissance de plus en plus colonnaire (perpendiculairement au substrat) lorsque l'épaisseur augmente (figure 17a). Des dépôts réalisés sur deux substrats de nature différente (sigraflex et carbure de silicium fritté) montrent ce même comportement ; le substrat n'a donc a priori pas d'influence sur l'orientation du dépôt. Dans l'hypothèse d'une croissance compétitive selon deux orientations, l'orientation préférentielle est celle dont la croissance est la plus rapide [Casaux, 1997]. Pour la condition d'élaboration choisie, la direction de croissance $\langle 002 \rangle$ perpendiculaire au substrat apparaît donc la plus rapide puisqu'elle semble bloquer la croissance des cristaux dans les autres directions à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente.

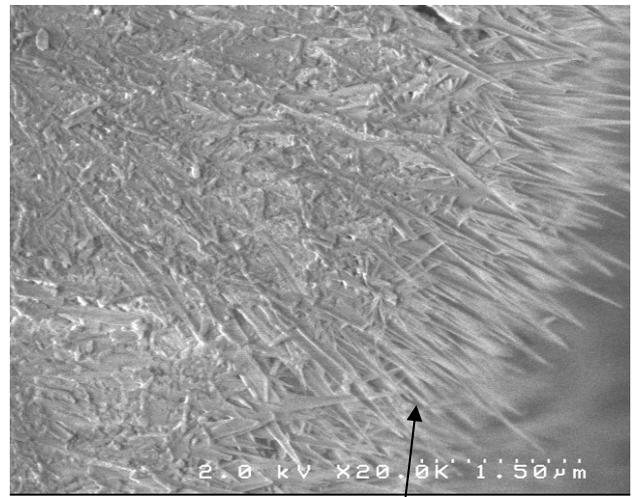


Surface sous forme
d'aiguilles à bout rond

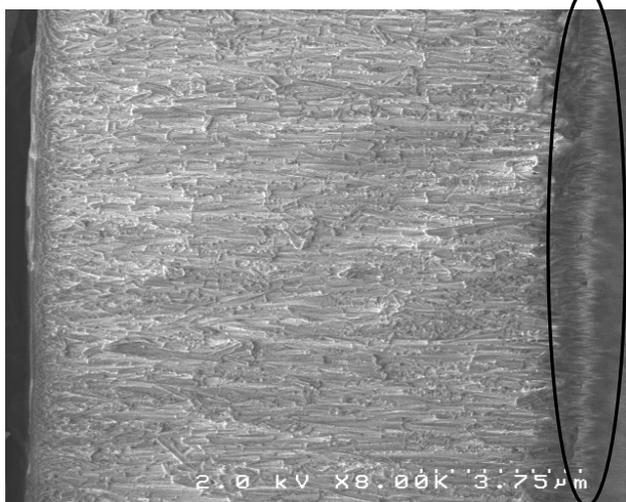
(a)



(b)



Surface sous forme d'aiguilles



(c)

Figure 17 : Clichés de microscopie électronique à balayage de coupes du dépôt référence en zone brune (a) et en zone grise (b) et (c).

3.2.3 Etude paramétrique autour de la condition de référence

Une étude paramétrique (variation de la température, de la pression, du rapport $\text{NH}_3/\text{AlCl}_3$ et du débit d'argon) a été menée autour de la condition de référence (tableau 6). Les échantillons (n°3 à n°10) ont été élaborés sur des substrats de type lamelle sigraflex pendant deux heures. Les épaisseurs des dépôts résultent d'une moyenne sur trois points de l'échantillon. Cette étude a pour but de déterminer les conditions d'élaboration permettant d'obtenir : (i) un dépôt homogène sur la plus grande longueur possible le long du substrat, (ii) peu de nucléation en phase homogène et (iii) une vitesse de dépôt la plus faible possible afin de faciliter l'infiltration du nitrure d'aluminium au sein de minicomposites.

Echantillon	T (°C)	P (kPa)	NH_3 (sccm)	AlCl_3 (sccm)	$\text{NH}_3/\text{AlCl}_3$	H_2 (sccm)	HCl (sccm)	Ar (sccm)
n°3	800	8	15	14,1	1,06	21,2	7,6	225
n°4	700	8	15	14,5	1,03	21,75	6,5	225
n°5	900	8	15	14,6	1,03	21,9	6,1	225
n°6	800	8	15	9,52	1,6	14,28	6,44	225
n°7	800	5	15	12	1,2	17,9	14,2	225
n°8	800	8	15	14	1,07	21	8	425
n°9	800	8	10	13,6	0,73	20,4	9,15	225
n°10	800	10	15	14,1	1,06	21,2	7,65	225

Tableau 6 : Conditions d'élaboration des échantillons.

3.2.3.1 Influence de la température (n°4, n°3 et n°5)

Une très forte augmentation de la nucléation en phase homogène (pollution par une poudre blanche des échantillons) a été observée pour les échantillons élaborés à 700°C et 900°C (échantillons n°4 et n°5) par rapport à celui élaboré à 800°C (échantillon n°3). La plus faible quantité de chlorure d'hydrogène (HCl) injecté dans le réacteur pour les échantillons n°4 et n°5 peut être à l'origine de l'augmentation de ce phénomène. En effet, la présence de chlorure d'hydrogène défavorise la réaction de formation du nitrure d'aluminium [éq7] et diminue donc la réactivité de la phase gazeuse.



D'autres phénomènes peuvent également être pris en compte. A 900°C, la phase gazeuse est plus réactive, ce qui favorise la nucléation en phase homogène (phénomène thermoactif). Dans le cas d'une diminution de la température à 700°C, deux phénomènes peuvent expliquer la présence de nucléation en phase homogène (i) le temps de séjour en zone chaude des réactifs gazeux est plus élevé et (ii) la phase gazeuse qui arrive au niveau du substrat est probablement plus riche en réactif gazeux. En effet, la quantité de réactifs gazeux consommé par les parois du four (dépôt du nitrure d'aluminium possible dès 500°C) avant d'atteindre le substrat en zone la plus chaude est moins importante dans le cas d'une élaboration à 700°C. Ainsi, la nucléation homogène à 700°C est favorisée par l'augmentation de la pression partielle des réactants autour du substrat et par celle de leur temps de contact avec sa surface.

Dans notre configuration, la **température** retenue pour un dépôt avec peu de nucléation homogène est donc de **800°C**.

3.2.3.2 Influence de la pression (n°7, n°3 et n°10)

L'augmentation de la pression de 5 kPa (échantillon n°7) à 8 kPa (échantillon n°3) et à 10 kPa (échantillon n°10) accentue la nucléation en phase homogène. En effet, les collisions entre molécules sont plus fréquentes, ce qui favorise la réactivité en phase homogène. De plus, la quantité de chlorure d'hydrogène (HCl) injectée dans le réacteur est moins importante à 8 kPa et 10 kPa (rendement de chloruration plus élevé) par rapport à 5 kPa.

Par ailleurs, la diminution de pression permet d'allonger la zone de dépôt anisotrope (zone brune). La variation de pression étudiée ne modifie pas de façon importante la morphologie colonnaire des dépôts (figure 18) : une orientation préférentielle suivant l'axe \vec{c} (perpendiculairement aux plans (002) parallèles au substrat) est toujours observée en diffraction des rayons X et confirmée par microspectroscopie Raman (figure 19). Il est simplement observé que l'augmentation de pression totale provoque l'apparition de nouvelles directions de croissance qui se manifestent sur le spectre de diffraction des rayons X par l'apparition des pics (100) et (101) [Lee, 1991].

La vitesse de dépôt passe de 5,75 $\mu\text{m/h}$ pour 5 kPa à 4 $\mu\text{m/h}$ pour 8kPa (non mesurable à 10 kPa car beaucoup de nucléation en phase homogène). La nucléation en phase homogène est probablement majoritairement à l'origine de la diminution de la vitesse de dépôt. D'autre part, l'augmentation de la pression peut favoriser les réactions et la

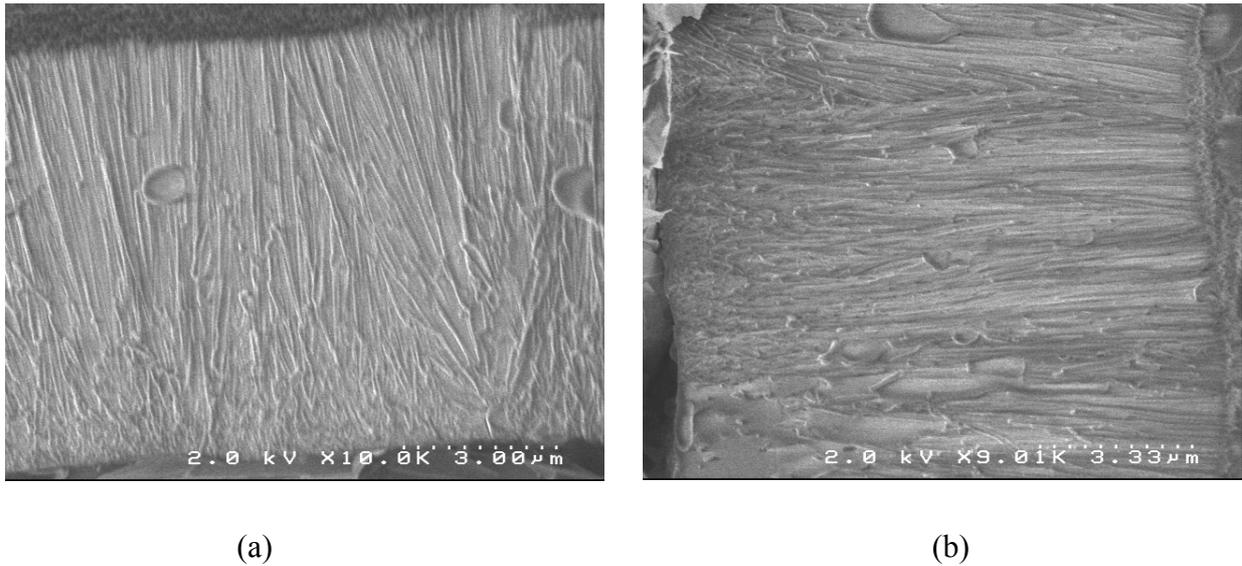


Figure 18 : Clichés de microscopie électronique à balayage de section des échantillons (a) n°3 ($P = 8 \text{ kPa}$,) et (b) n°7 ($P = 5 \text{ kPa}$).

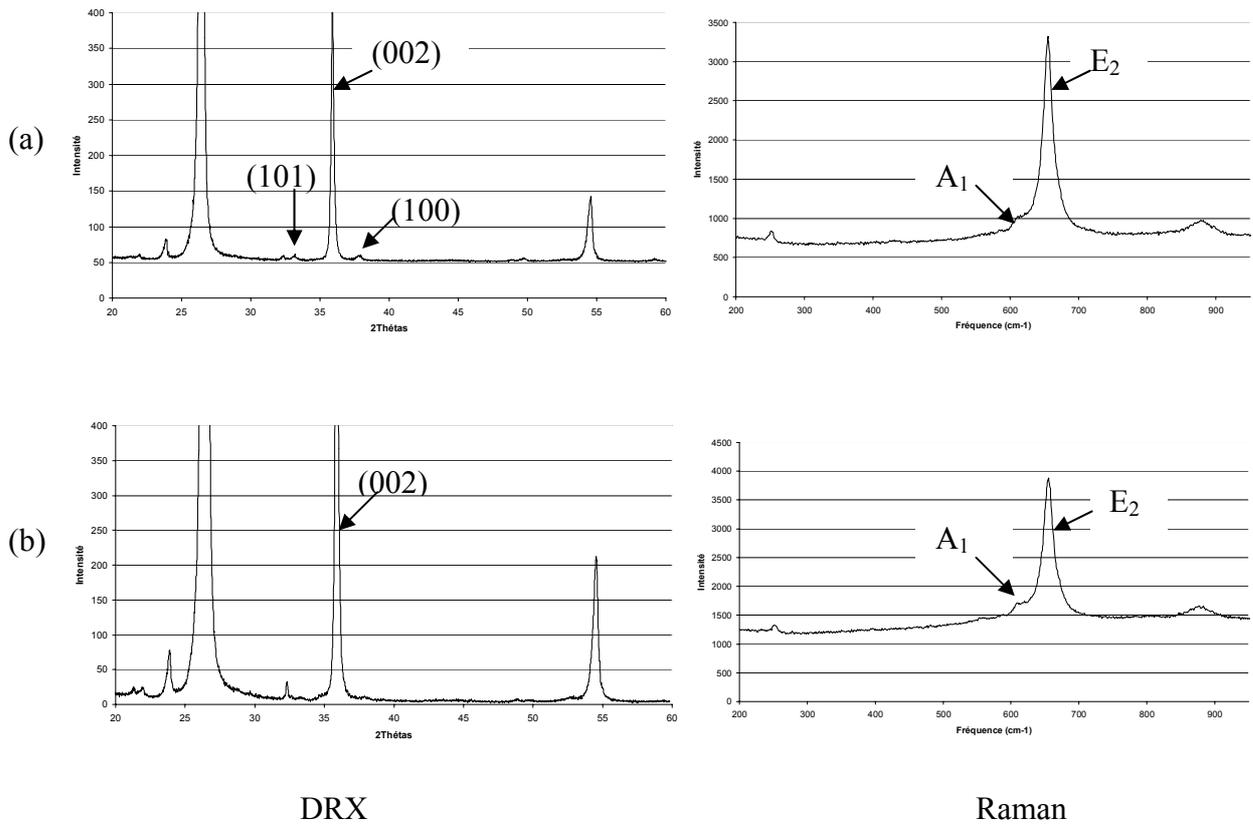


Figure 19 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) et spectres Raman de la surface des échantillons (a) n°3 et (b) n°7.

consommation des réactifs à l'entrée du réacteur (pressions partielles des gaz précurseurs plus importantes), ce qui conduirait à des vitesses de dépôt plus faibles au niveau du substrat par effet d'appauvrissement.

La nucléation en phase homogène étant limitée à faible pression et la taille de la zone homogène augmentée, la pression d'élaboration retenue est de **5 kPa**.

3.2.3.3 Influence du rapport $\text{NH}_3/\text{AlCl}_3$ (n°9, n° 3 et n° 6)

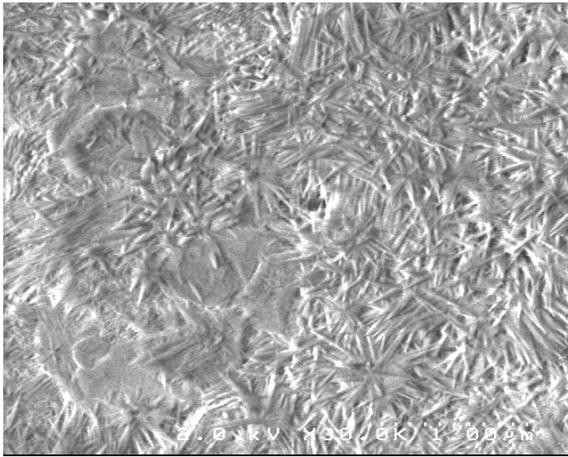
La diminution de la proportion d'ammoniac (NH_3) (dans l'ordre : échantillons n°6, n°3 et n°9) favorise l'alignement des aiguilles perpendiculairement au substrat (respectivement figures 20, 18 et 21). La zone grise de dépôt est éliminée au profit de la zone brune (échantillon n°9). Au contraire, l'augmentation de la proportion d'ammoniac (NH_3) (échantillon n°6) conduit à un important allongement de la zone grise de dépôt ($l = 2 \text{ cm}$) (figure 20) au détriment de la zone brune. Goto et al. [Goto, 1992] mentionnent un dépôt de couleur grise pour des rapports $\text{NH}_3/\text{AlCl}_3$ élevés (échantillon °6) et de couleur brune pour des rapports $\text{NH}_3/\text{AlCl}_3$ plus faible (échantillon n°9).

La vitesse de dépôt dans la zone brune diminue de $5,25 \mu\text{m/h}$ à $4 \mu\text{m/h}$ lorsqu'on passe de l'échantillon n°9 à l'échantillon n°3. Par ailleurs, la nucléation en phase homogène est limitée avec l'augmentation de la proportion d'ammoniac (NH_3). En effet, il est nécessaire de maintenir un certain excès d'ammoniac afin de limiter ce phénomène [Goto, 1992].

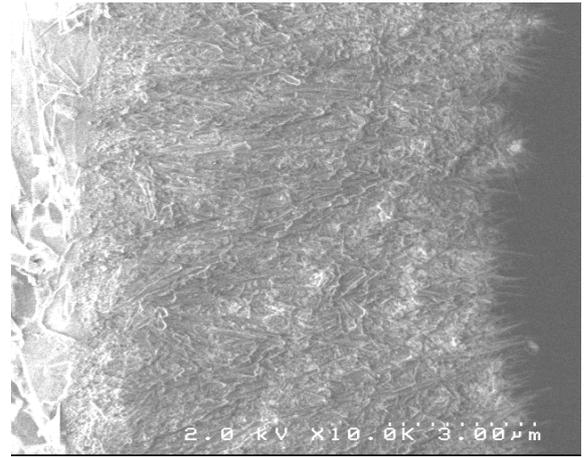
Un **léger excès d'ammoniac (NH_3) par rapport au trichlorure d'aluminium (AlCl_3)** ($\text{NH}_3/\text{AlCl}_3 = 1,06$) sera donc choisi afin de limiter la nucléation en phase homogène tout en conservant une longueur homogène de dépôt suffisante (zone brune anisotrope).

3.2.3.4 Influence du taux de dilution et du débit total (n° 3 et n° 8)

L'augmentation de la dilution et du débit total par l'ajout d'argon en grande quantité (dans l'ordre : échantillon n°3, figure 18a et échantillon n°8, figure 22) a pour effet d'augmenter la longueur de la zone brune. La vitesse de dépôt augmente de 4 à $12,5 \mu\text{m/h}$ quand le débit d'argon passe de 225 à 425 sccm (doublement du débit total et division par deux des pressions partielles des gaz réactifs).

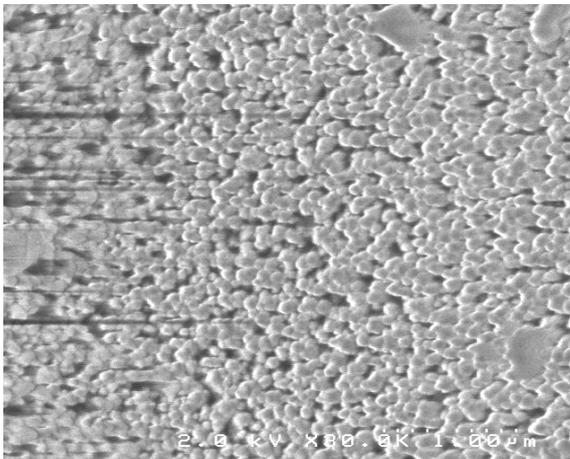


a). Surface zone grise

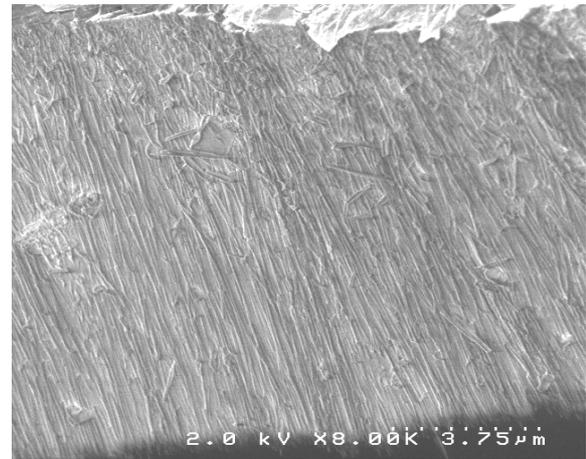


b). Coupe zone grise, e= 8,5 μm

Figure 20 : Clichés de microscopie électronique à balayage de l'échantillon n°6 ($NH_3/AlCl_3 = 1,6$) en zone grise a) surface b) section.



a). Surface zone brune



b). Coupe zone brune, e = 10,5 μm

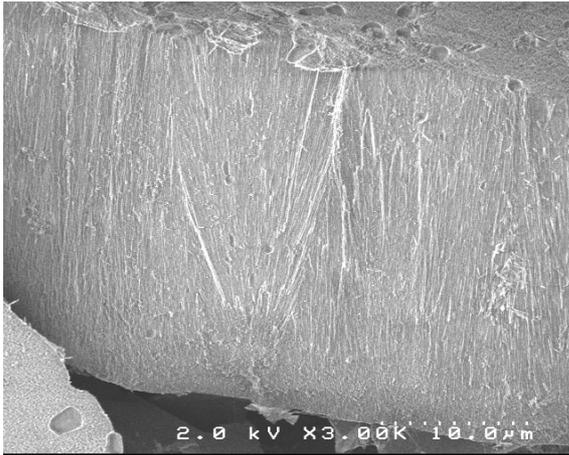
Figure 21 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la surface et coupe de l'échantillon n°9 ($NH_3/AlCl_3 = 0,73$) en zone brune.

L'ajout d'une forte proportion d'argon a permis de diminuer largement la pression partielle des gaz réactifs et de limiter leur temps de résidence dans le réacteur en augmentant le débit total. Ceci conduit à une nette diminution de la nucléation homogène et donc favorise le dépôt. Par ailleurs dans le cas d'un régime cinétique limité par les transferts de masse, la vitesse des transferts de masse et donc la vitesse de dépôt augmentent lorsque le débit total augmente.

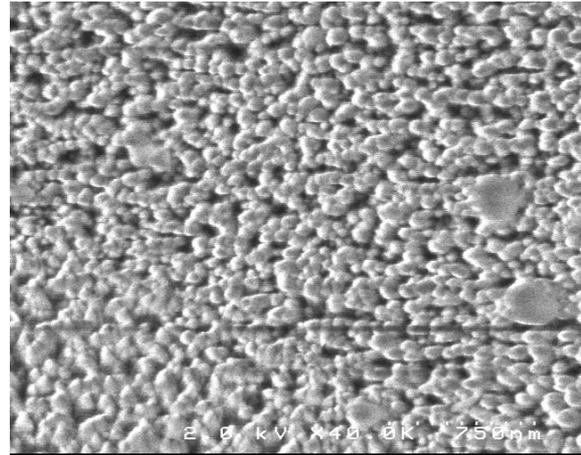
Cependant, l'ajout d'une quantité trop importante d'argon conduit à une vitesse de dépôt élevée qui est néfaste à une infiltration à cœur des minicomposites. Pour maintenir une vitesse de dépôt faible, le **débit d'argon** sera donc limitée à **225 sccm**.

3.2.4 Conclusion

L'étude paramétrique montre que la condition d'élaboration correspondant à l'échantillon n°7 permet un dépôt de nitrure d'aluminium anisotrope (orienté selon l'axe \vec{c}) de manière homogène en épaisseur sur une grande étendue le long de l'échantillon et avec une vitesse de dépôt modérée (5,7 $\mu\text{m/h}$). Avec une vitesse de dépôt plus faible (4 $\mu\text{m/h}$), la condition d'élaboration correspondant à l'échantillon n°3 permet un dépôt homogène en épaisseur sur une hauteur plus faible mais acceptable. Par conséquent, l'infiltrabilité du nitrure d'aluminium (AlN) au sein de minicomposites à partir de ces deux conditions d'élaboration fera l'objet de l'étude du paragraphe suivant.



a). Coupe du dépôt, $e = 25 \mu\text{m}$



b). Surface du dépôt

Figure 22 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la coupe et de la surface de l'échantillon n°8.

3.3 Infiltration du nitrure d'aluminium

Des infiltrations chimiques en phase gazeuse (CVI) de nitrure d'aluminium ont été réalisées au sein de minicomposites selon les conditions d'élaboration des échantillons n°3 et n°7 (cf tableau 6).

Par rapport au dépôt sur substrat plan, la condition d'infiltration n°3 conduit à un dépôt moins homogène sur la longueur du minicomposite avec une alternance de zones grises et brunes, la zone grise devenant majoritaire. Des clichés de microscopie optique sur une section du minicomposite dans la zone grise sont présentés figure 23. L'infiltration du nitrure d'aluminium est relativement homogène en épaisseur au sein du minicomposite.

La condition d'élaboration n°7 conduit à l'infiltration de nitrure d'aluminium sur une longueur de 5 cm avec une unique zone brune et une épaisseur également homogène au sein du minicomposite. Par conséquent, cette condition d'élaboration sera choisie dans la suite de l'étude.

3.4 Caractérisations du nitrure d'aluminium choisi pour la CVI

Le nitrure d'aluminium infiltré selon les conditions d'élaboration n°7 présente une microstructure de type colonnaire avec une orientation préférentielle de croissance selon l'axe \vec{c} .

3.4.1 Analyses chimiques

Des analyses chimiques par microsonde de Castaing (tableau 7) et par spectrométrie d'électrons Auger (figure 24) révèlent respectivement une légère surstoéchiométrie en azote par rapport à l'aluminium et l'homogénéité de la composition du dépôt dans l'épaisseur.

Elément	Al	N	O	Cl
%atomique	47,4	49,7	1,3	1,6

Tableau 7 : Dosage par microsonde de Castaing du dépôt réalisé avec la condition d'élaboration n°7.

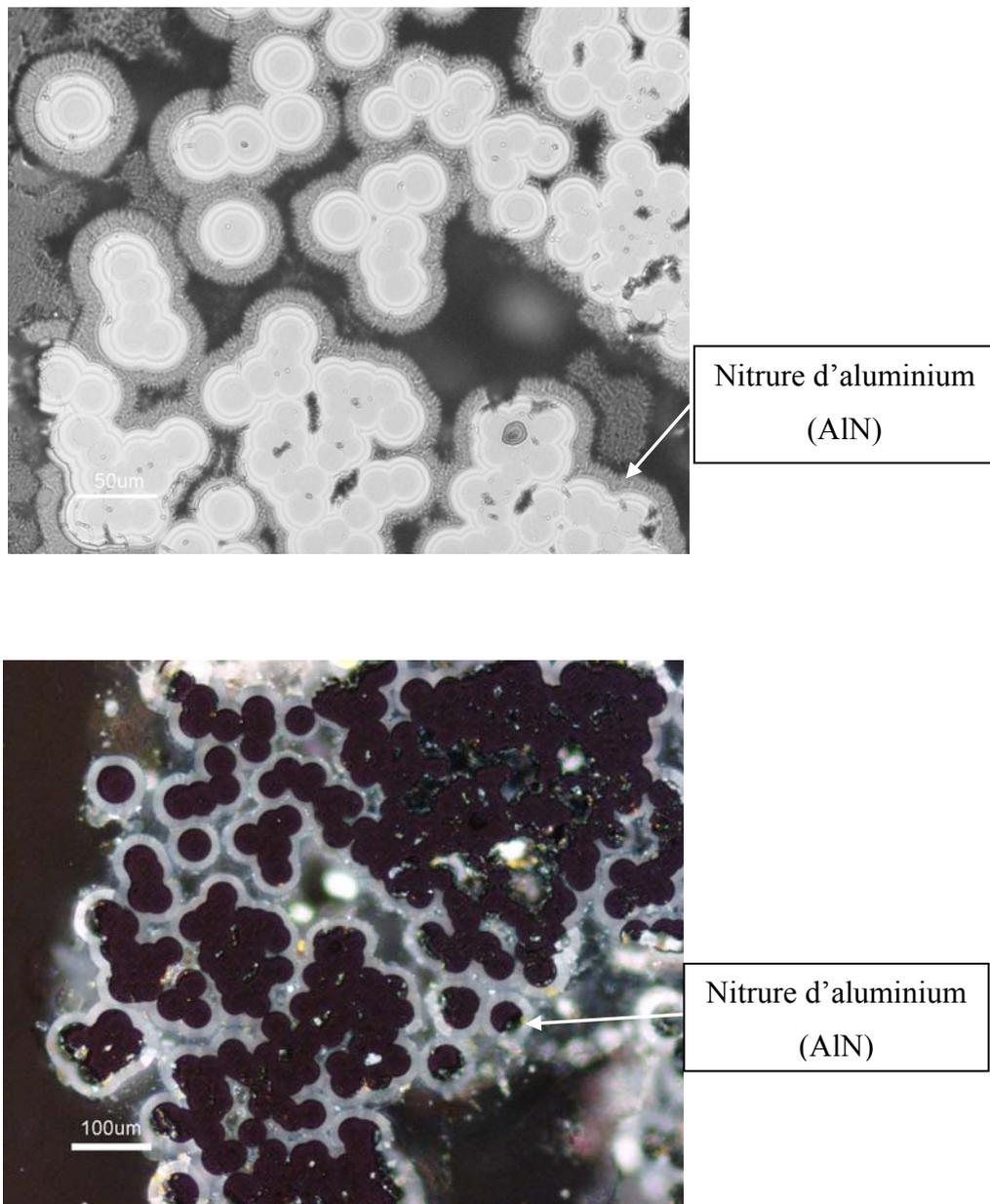


Figure 23 : Clichés de microscopie optique sur une section polie du minicomposite infiltré selon la condition n°3

a) en lumière polarisée (nitrure d'aluminium en gris)

b) en lumière polarisée et analysée (nitrure d'aluminium en couleur claire : les structures cubiques des phases de la matrice Si-B-C sont éteintes alors que la structure hexagonale du nitrure d'aluminium est révélée).

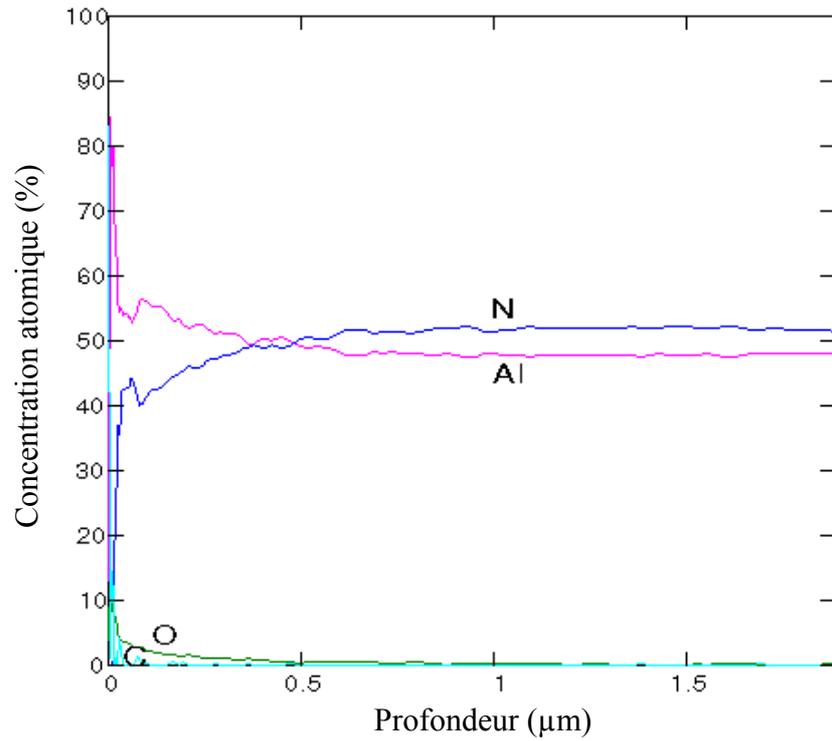


Figure 24 : Profil en profondeur par spectrométrie d'électrons Auger du dépôt réalisé dans les conditions d'élaborations n°7.

Le faible pourcentage d'oxygène présent en surface du dépôt peut être attribué à la réactivité de la surface du nitrure d'aluminium [Sternitzke, 1993] [Cook, 1994] qui conduit à la formation d'une couche d'alumine passivante. Des impuretés chlorées (<2%atomique) issues des précurseurs gazeux ont également été détectées [Goto, 1992].

3.4.2 *Microspectroscopie Raman*

Une étude plus approfondie de la texture du nitrure d'aluminium a également été menée par microspectroscopie Raman (MSR). Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Labram HR (Jobin Yvon, laser He-Ne, $\lambda = 632,8$ nm) en configuration de rétrodiffusion (polarisation parallèle ou perpendiculaire). La résolution latérale du spot laser est de 1-2 μ m et la résolution spectrale de l'ordre de 2 cm^{-1} .

L'annexe 3 présente les conditions expérimentales ainsi que le raisonnement conduit afin d'obtenir les conclusions suivantes. Les spectres Raman en polarisation parallèle confirment une orientation préférentielle de croissance des cristaux selon l'axe \vec{c} (plans (002) des cristaux parallèles au substrat). Cependant, les spectres obtenus en polarisation perpendiculaire indiquent qu'il existe une certaine désorientation des cristallites du dépôt par rapport à leur orientation préférentielle.

Une cartographie dans l'épaisseur du dépôt en section a été réalisée en polarisation parallèle (figure 25). L'analyse révèle que la croissance des cristaux est préférentiellement orientée selon l'axe \vec{c} (plans (002) parallèles au substrat) à la surface du dépôt (mode A1(TO) très intense et mode E2 pratiquement éteint). En revanche au début du dépôt, l'axe \vec{c} des cristaux n'est pas majoritairement orienté perpendiculairement à la surface (l'intensité du mode E2 augmente progressivement de l'extérieur du dépôt vers l'interface avec le substrat). L'orientation préférentielle des cristaux dans le dépôt devient donc de plus en plus marquée au cours de sa croissance, ce qui confirme les observations réalisées par microscopie électronique à balayage sur substrat plan (figure 18b).

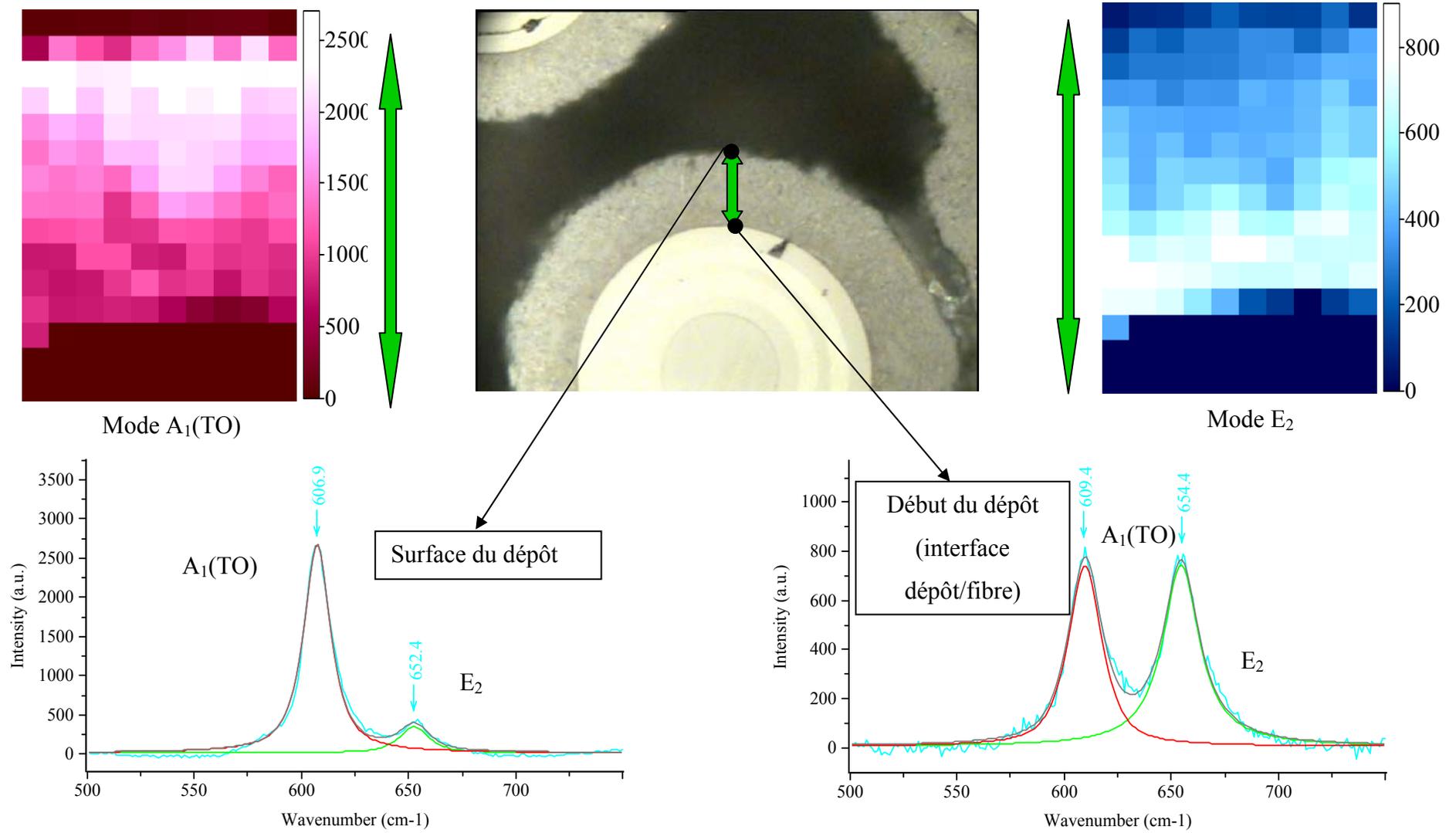


Figure 25 : Cartographie dans l'épaisseur du dépôt de nitrure d'aluminium (polarisation parallèle $X<YY>-X$ pour la position 1).

3.4.3 Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les échantillons n°7 et n°11 (tableau 8) élaborés présentent des morphologies différentes en surface. Leur microstructure a donc été comparée par microscopie électronique en transmission (TEM). La préparation des échantillons a été conduite selon la technique des cross-sections suivie d'un polissage mécanique et d'un amincissement ionique.

Echantillon	T (°C)	P (kPa)	NH ₃ (sccm)	AlCl ₃ (sccm)	NH ₃ /AlCl ₃	H ₂ (sccm)	HCl (sccm)	Ar (sccm)
N°7	800	5	15	12	1,2	17,9	14,2	225
n°11	800	5	15	6,64	2,26	10	30	225

Tableau 8 : Conditions d'élaboration des échantillons n°7 et n°11 analysés par TEM.

Les échantillons n°7 et n°11 devaient être élaborés dans les mêmes conditions mais un problème de chloruration a entraîné un rendement plus faible en trichlorure d'aluminium (AlCl₃) (40% au lieu de 80%) dans le cas de l'échantillon n°11. De plus faibles quantités de trichlorure d'aluminium (AlCl₃) et de dihydrogène (H₂) et une plus grande quantité de chlorure d'hydrogène (HCl) ont donc été injectées dans le réacteur. L'échantillon n°7 présente une surface de couleur uniforme brune alors que l'échantillon n°11 présente une surface d'aspect bicolore (une zone brune similaire à celle de l'échantillon n°7 et une zone transparente) (figure 26). L'analyse TEM a permis de mettre en évidence deux types de texture qui expliquent la différence de coloration.

Dans le cas d'une analyse de la zone optiquement claire, les arcs étendus et ponctués du cliché de DEAS (diffraction électronique à aire sélectionnée) (figure 27) traduisent l'état polycristallin du dépôt avec une désorientation des cristallites les uns par rapport aux autres. Dans le cas de la zone optiquement foncée (échantillon n°7), le cliché de DEAS se limitant à des tâches de diffraction indique une texture très orientée selon l'axe \vec{c} (perpendiculaire aux plans (002)). Par ailleurs, l'image TEM du dépôt confirme une morphologie sous forme d'aiguilles (figure 28). Une analyse de la structure d'une des aiguilles en haute résolution (HR-TEM) (figure 29) confirme leur orientation parallèlement à l'axe \vec{c} de la maille hexagonale du nitrure aluminium. Une analyse élémentaire locale de ces aiguilles par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) révèle très clairement le seuil K de l'azote à 401eV ainsi que le seuil L_{2,3} de l'aluminium (figure 30).

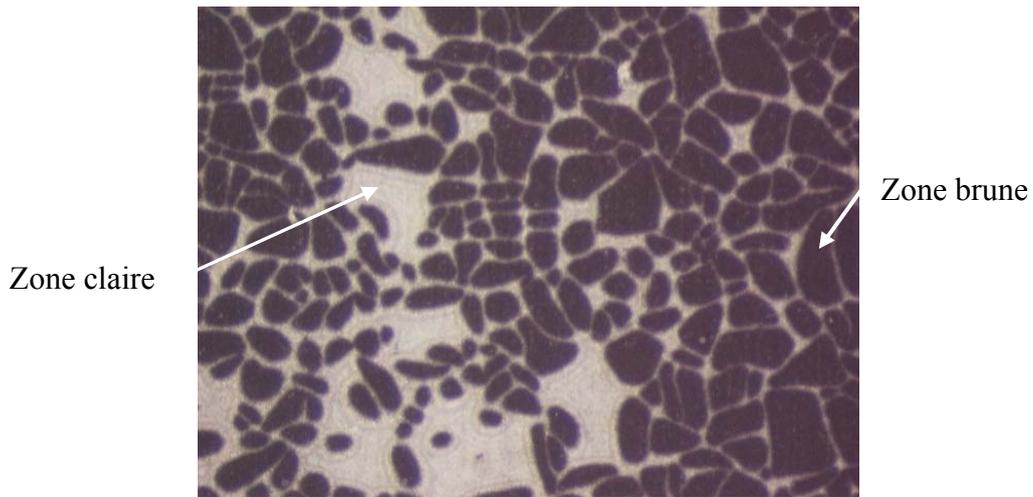


Figure 26 : Micrographie en microscopie optique de la surface de l'échantillon n°11.

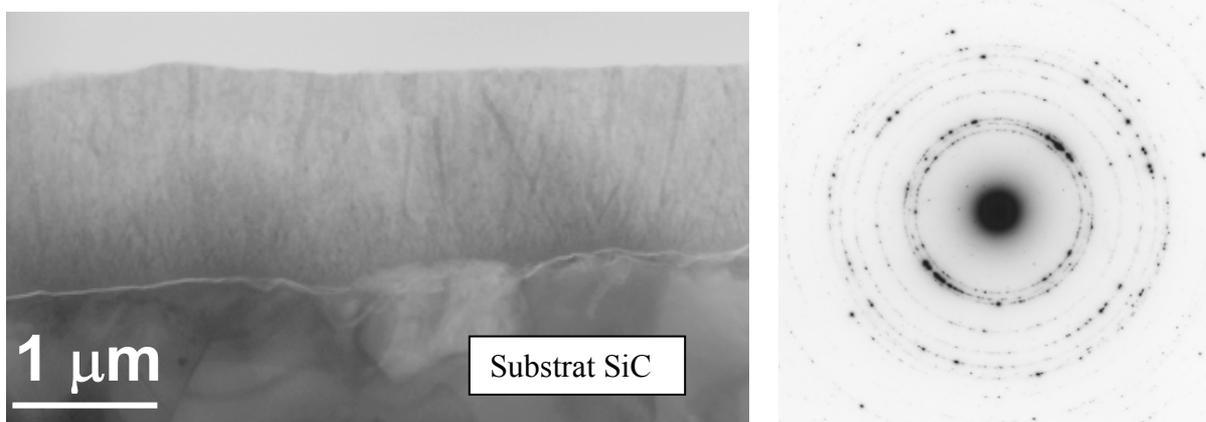


Figure 27 : Micrographie et cliché de DEAS de la surface en zone claire de l'échantillon n°11.

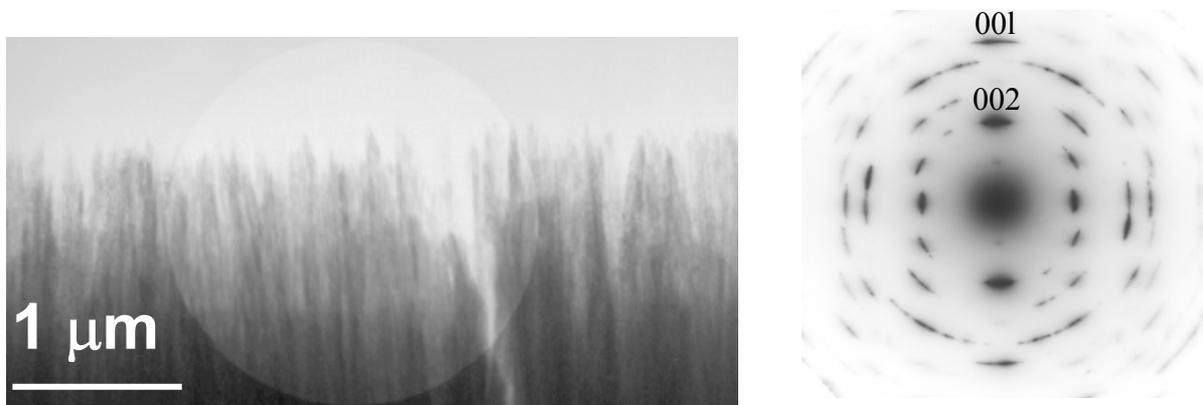


Figure 28 : Micrographie et cliché de DEAS de la surface de l'échantillon n°7 (le cercle surexposé dans la micrographie correspond à la zone sélectionnée pour réaliser la diffraction).

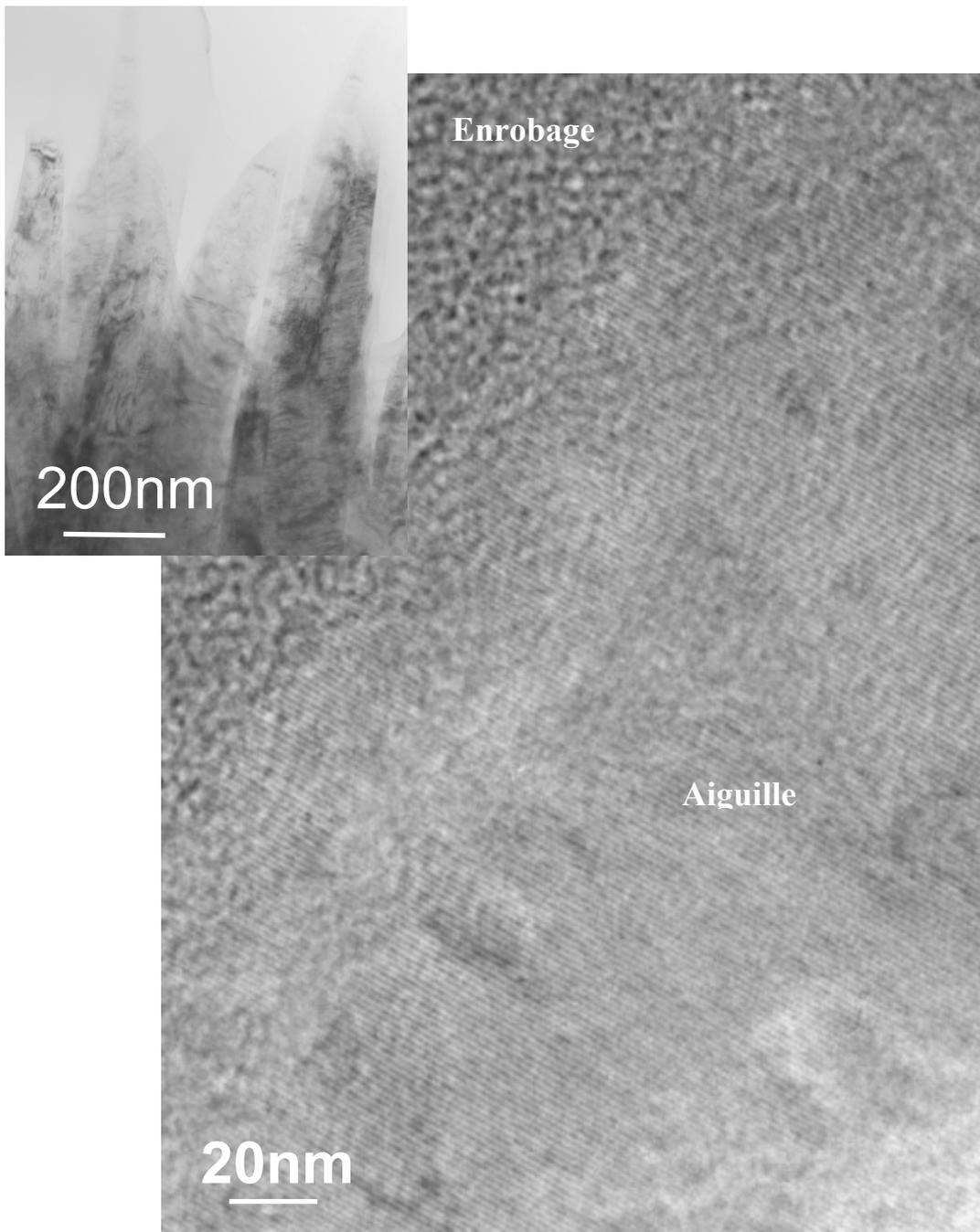


Figure 29 : Image TEM en franges de réseau d'une aiguille à la surface de l'échantillon n°7.

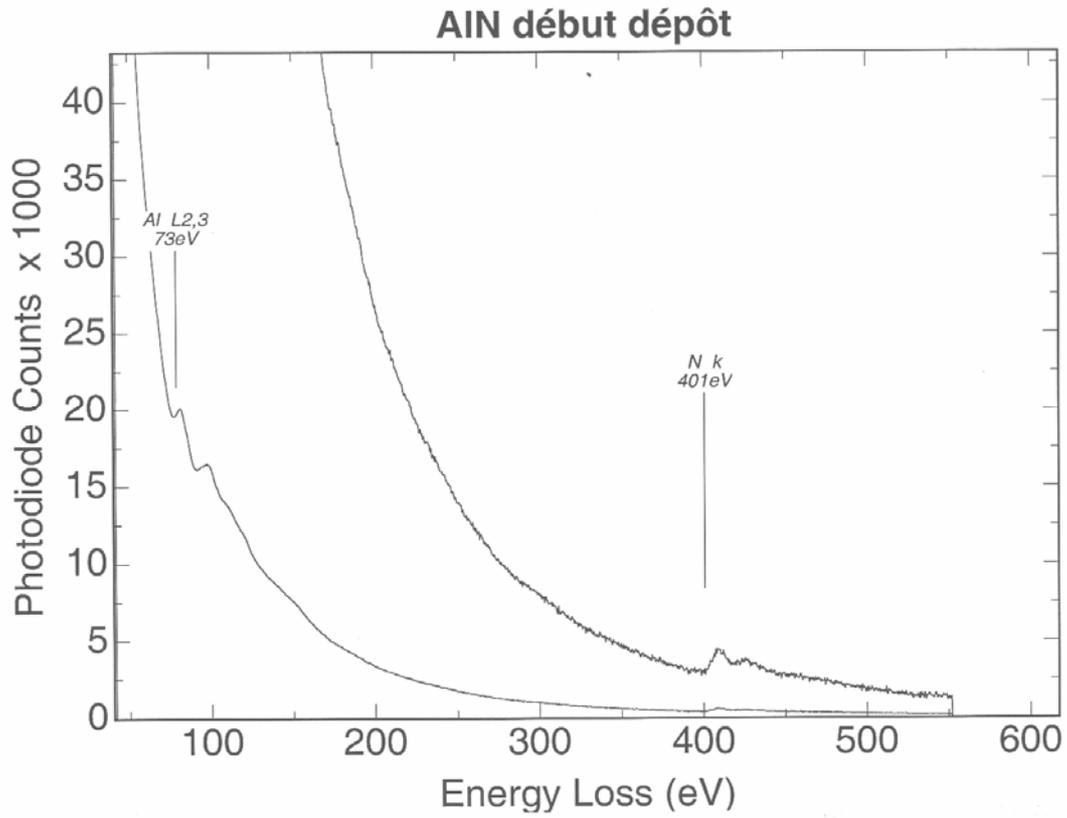


Figure 30 : Analyse EELS de l'échantillon n°7.

4 ELABORATION DU NITRURE DE BORE (BN) ET DU CARBURE DE SILICIUM (SiC)

Le nitrure d'aluminium (AlN) sera associé à du nitrure de bore (BN) au sein d'un multicouche (AlN-BN)_n afin d'améliorer la protection de minicomposites à matrice Si-B-C vis à vis des environnements oxydants et corrosifs à haute température. Le multicouche (AlN-BN)_n sera revêtu d'un dépôt de carbure de silicium (SiC). Les dépôts de nitrure de bore (BN) et de carbure de silicium (SiC) sont élaborés selon les conditions expérimentales mises au point dans le même réacteur que celui utilisé dans la présente étude par Le Gallet [Le Gallet, 2001].

4.1 Dépôt du nitrure de bore (BN)

Le dépôt de nitrure de bore est réalisé à partir du mélange gazeux trichlorure de bore (BCl₃), ammoniac (NH₃), dihydrogène (H₂) et argon (Ar) à une température de 800°C et une pression de 1,3 kPa. Afin d'obtenir un nitrure de bore relativement stable à l'air ambiant, il est nécessaire d'élaborer un composé quasi-stoechiométrique. Pour cela, le nitrure de bore est issu d'une phase gazeuse excédentaire en ammoniac par rapport au trichlorure de bore en accord avec les travaux de Pipel et de Huang. [Pipel, 2000] [Huang, 1999]. Le rapport NH₃/BCl₃ choisi est de 1,3 [Le Gallet, 2001]. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt est de 4,8 μm/h. Ensuite un traitement thermique durant deux heures sous faible pression d'argon à 1000°C [Cholet, 1990] [Leparoux, 1995] est nécessaire à la décomposition et à l'élimination des espèces réactives n'ayant que partiellement réagi lors du processus de dépôt afin de limiter sa réactivité avec l'humidité de l'air. Le nitrure de bore élaboré est amorphe (absence de pic défini en diffraction des rayons X). L'analyse morphologique du dépôt de nitrure de bore (figure 31) montre un aspect lisse en coupe et nodulaire en surface.

4.2 Dépôt du carbure de silicium (SiC)

Le dépôt de carbure de silicium est élaboré à partir d'un mélange gazeux de méthyltrichlorosilane (MTS) et d'hydrogène (H₂), avec un rapport α ($= Q_{H_2}/Q_{MTS}$) égal à 4. La température et la pression d'élaboration sont respectivement de 900°C et de 10 kPa. Une analyse par diffraction des rayons X indique un caractère amorphe. Des analyses du dépôt par spectrométrie Raman et microsonde de Castaing ont montré un excès de silicium avec un

rapport (% atomique) Si/C de 1,1 [Le Gallet, 2001]. La pression relativement élevée d'élaboration favorise un dépôt lisse en coupe (associé à un excès de silicium et à une taille de grains de carbure de silicium réduite) (figure 32) [Loumagne, 1993] et nodulaire en surface. La vitesse de dépôt est de l'ordre de 1,8 $\mu\text{m}/\text{h}$.

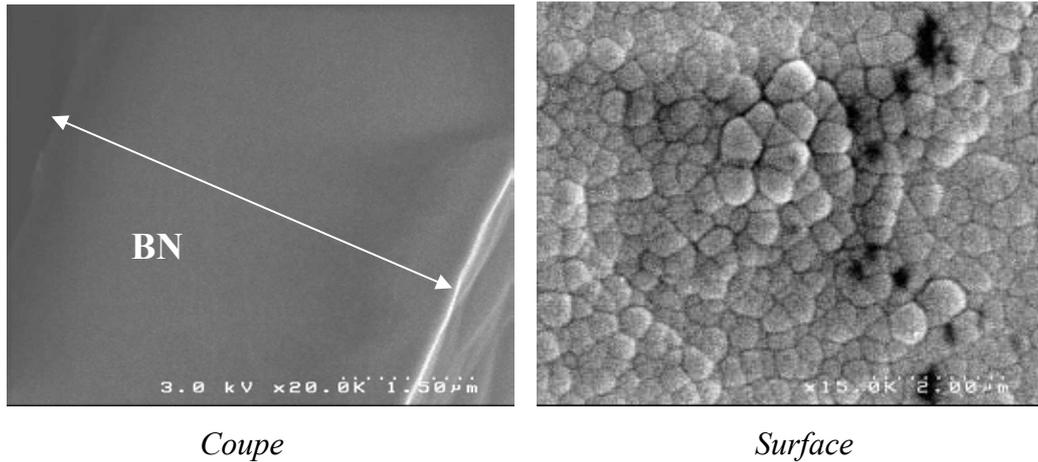


Figure 31 : Clichés de microscopie électronique à balayage du dépôt de nitrure de bore (BN) ($t = 2\text{h}$) élaboré sur substrat plan.

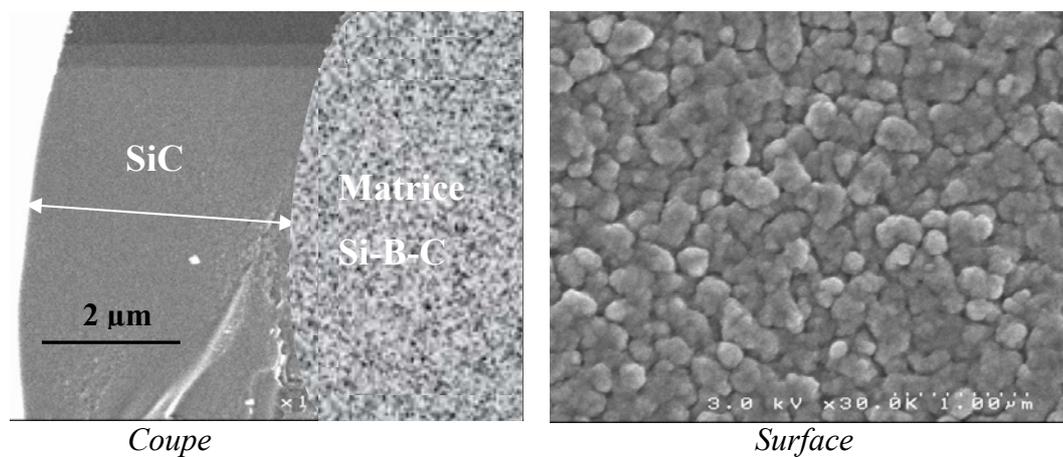


Figure 32 : Clichés de microscopie électronique à balayage du dépôt de carbure de silicium (SiC) ($t = 2\text{h}$) élaboré sur une fibre revêtue de la matrice Si-B-C.

[Anderbouhr, 1999] Anderbouhr, Ghetta, Blanquet, Chabrol, Schuster, Bernard, Madar, « LPCVD and PACVD (Ti,Al)N films : morphology and mechanical properties », Surface and Coatings Technology, 115, p. 103-110 (1999).

[Armas, 2000] Armas, Icaza Herrera, Sibieude, « Deposition of aluminium nitride coatings using a cold wall CVD reactor », Surface and Coatings Technology, 123, p. 199-203 (2000).

[Arnold, 1976] Arnold, Biste, Bolze, Eichhorn, « Chemical and Plasma Chemical Vapor Deposition of Aluminium Nitride Layers », Krist Technology, 11, p. 17-21 (1976).

[Azema, 1991] Azema, Durand, Berjoan, Dupuy, Cot, « Oxidation Stages of Aluminium Nitride Thin Films Obtained by Plasma-enhanced Chemical Vapour Deposition », Journal of the European Ceramic Society, p. 291-298 (1991).

[Bellosi, 1993] Bellosi, Landi, Tampieri, « Oxidation behavior of aluminium nitride », Journal of Material Research, 8 (3), p. 565-572 (1993).

[Bryant, 1977] Bryant, Journal of Material Science, 12, p. 1285 (1977).

[Casaux, 1997] Casaux, Thèse « Etude des mécanismes de croissance de films polycristallins déposés par dépôt chimique en phase vapeur », Université de Montpellier, n° d'ordre 195D (1997).

[Chu, 1975] Chu, Kelm, « The Preparation and Properties of Aluminium Nitride Films », Journal of the Electrochemical Society : Solid-State Science and Technology, p. 995-1000 (1975).

[Cook, 1994] Cook, Wu, Patibandla, Hillig, Hudson, Material Research Society Symposium Proceedings, 335, p. 101 (1994).

[Dutta, 1992] Dutta, Mitra, Radenberg, « Oxidation of sintered aluminium nitride at near-ambient temperatures », Journal of the American Ceramic Society, 75 (11), p. 3149-3153 (1992).

[Fiche ASTM] X-ray Powder Diffraction Files, JCPDS (Swarthmore, USA), 1975, Card n°25-1133.

[Fredriksson, 1993] Fredriksson, Carlsson, Journal of Chemical Vapor Deposition, 1, p. 333 (1993).

[Gerlich, 1986] Gerlich, Dole, Slack, « Elastic Properties of AlN », Journal of Physic and Chemical Solids, Vol. 47, n°5, p. 437-441 (1986).

[Gordon, 1992] Gordon, Riaz, Hoffman, « Chemical Vapor Deposition of aluminium nitride thin films », Journal of Material Research, Vol. 7, n°7, p. 1679-1684 (1992).

[Gorodetsky, 1999] Gorodetsky, Zalavutdinov, Zakharov, Hsu, Spitsyn, Bouilov, Stoyan, « AlN films grown on diamond and silicon carbide », Diamond and Related Materials, 8, p. 1267-1271 (1999).

[Goto, 1992] Goto, Tsuneyoshi, Kaya, Hirai, « Preferred orientation of AlN plates prepared by chemical vapour deposition of AlCl₃ + NH₃ system », Journal of Materials Science, 37, p. 247-254 (1992).

[Hanigofsky, 1991] Hanigofsky, More, Lackey, Lee, Freeman, « Composition and Microstructure of Chemically Vapor-Deposited Boron Nitride, Aluminium Nitride, and Boron Nitride + Aluminium Nitride Composites », Journal of the American Ceramic Society, 74 [2], p. 301-305 (1991).

[Haynes, 1999] Haynes, Cooley, Stinton, Lowden, Lee, « Corrosion-Resistant CVD Mullite Coatings for Si₃N₄ », Ceramic Engineering Science Proceedings, 20 [4] p. 355-62 (1999).

[Henry, 1995] Henry, Thèse « Contribution à l'étude de codépôts de AlN-Si₃N₄ par dépôt chimique en phase vapeur », Université de Montpellier II, numéro d'ordre TS 95.Mon 2H, (1995).

[Itoh, 1986] Itoh, Kato, Sugiyama, Yogyo-Kyokai-Shi, 94, p. 145 (1986).

[Itoh, 1989] Itoh, Morikawa, Sugiyama, « Growth of aluminium nitride pillar crystals by chemical vapour deposition », Journal of Crystal Growth, 94, p. 387-391 (1989).

[Jeffrey, 1956] Jeffrey, Parry, Mozzi, « The wurtzite-type binary compounds : I, Structures of aluminium nitride and beryllium oxide », Journal of Chemistry and Physics, 25, p. 1024-1031 (1956).

[Jeffrey, 1992] Jeffrey, Dupuie, Gulari, « The low temperature catalysed chemical vapor deposition and characterisation of aluminium nitride thin films », *Journal of Vacuum Science and Technology*, A10 (1), Jan/Feb (1992).

[Kaplan, 1994] Kaplan, Gerhardt, « Effect of trace of carbon on the uv-induced behavior of aluminium nitride ceramics », *Journal of Material Research*, Vol. 9, p. 2209-2213 (1994).

[Katz, 1993] Katz, Wechsler, Toutanji, Friel, Leatherman, « Room temperature tensile strength of AlN », *Ceramic Engineering Science Proceedings*, Vol. 14, n°7-8, p. 282-291 (1993).

[Khan, 1994] Khan, Odeh, Meese, Charlson, Stacy, Popovici, Prelas, Wragg, « Growth of oriented aluminium nitride films on silicon by chemical vapour deposition », *Journal of Materials Science*, 29, p. 4314-4318 (1994).

[Komiyama, 1985] Komiyama, Osawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, 24, L795 (1985).

[Lee, 1991] Lee, Lackey, Agrawal, Freeman, « Simultaneous Chemical Vapor deposition of Boron Nitride and Aluminium Nitride », *Journal of the American Ceramic Society*, 74 [10], p. 2649-2658 (1991).

[Lee, 1991a] Lee, Lackey, Agrawal, Freeman, « Preparation of Dispersed Phase Ceramic Boron Nitride and Aluminium Nitride Composite Coatings by Chemical Vapor Deposition », *Journal of the American Ceramic Society*, 74 [9], p. 2136-40 (1991).

[Lee, 1991b] Lee, Lackey, Agrawal, « Kinetic and Thermodynamic Analyses of Chemical Vapor Deposition of Aluminium Nitride », *Journal of the American Ceramic Society*, 74 [8], p. 1821-1827 (1991).

[Le Gallet, 2001] Thèse « L'interphase de nitrure de bore multicouche dans les composites thermostructuraux SiC/SiC », Université de Bordeaux I, n°d'ordre 2476 (2001).

[Li, 1994] Li, Tansley, Chin, « Dielectric properties of AlN films prepared by laser-induced chemical vapor deposition », *Thin Solids films*, Vol. 250, p. 263-267 (1994).

[Li, 1997] Li, Hu, Yuan, Chen, « Study on the mechanism of aluminium nitride synthesis by chemical vapor deposition », *Materials Chemistry and Physics*, 47, p.273-278 (1997).

[Lin, 1975] Lin, Journal of the Electrochemical Society, p. 1405 (1975).

[Lowe, 1997] Lowe, Lau, Sanjurjo , « CVD coatings from the Al-B-Si system on carbon », Surface and Coatings Technology, 94-95, p. 291-296 (1997).

[MacNeil, 1993] McNeil, « Vibrational Spectroscopy of Aluminium Nitride », Journal of the American Ceramic Society, 76 [5], p. 1132-1136 (1993).

[Motojima, 1981] Motojima, K.Takai, K.Sugiyama, « Chemical vapor deposition of mixed phase : α -AlB₁₂-B », Journal of Nuclear Materials, 98, p. 151-156 (1981).

[Nickel, 1989] Nickel, Riedel, Petzow, « Thermodynamic and Experimental Study of High Purity Aluminium Nitride Formation from Aluminium Chloride By Chemical Vapor Deposition », Journal of the American Ceramic Society, 72[10], p. 1804-1810 (1989).

[Nitodas, 2000] Nitodas, Sotirchos, « Chemical Vapor Deposition of Aluminosilicates from Mixtures of SiCl₄, AlCl₃, CO₂, and H₂ », Journal of the Electrochemical Society, 147 (3) p. 1050-1058 (2000).

[Nitodas, 2001] Nitodas, « Aluminium nitride synthesis by RPECVD », Journal of Physics IV 11, France, 11 (2001).

[Park] Park, Kim, Chun, « The effects of reaction parameters on the deposition characteristics in Al₂O₃ CVD », Departement of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology.

[Pauleau, 1978] Pauleau, Hantzpergue, Remy, Bulletin de la Société Chimique de France, 5-6, p. 246 (1978).

[Pauleau, 1980] Pauleau, Bouteville, Hantzpergue, Remy, Cachard, « Thermodynamics and Kinetics of Chemical Vapor deposition of Aluminium Nitride Films », Journal of the electrochemical Society, 127, p. 1532-1537 (1980).

[Pauleau, 1982] Pauleau, Bouteville, Hantzpergue, Remy, « Composition, Kinetics and Mechanism of Growth of Chemical Vapor Deposited Aluminium Nitride Films », Journal of the Electrochemical Society : Solid-State Science and Technology, Vol.129, No5, p. 1045-1052 (1982).

[Ramanathan, 1995] Ramanathan, Bhay, Upadhyaya, Roy, « Oxidation behavior of aluminium nitride powder, Brit.Ceram.Trans, 94 (2), p. 74-78 (1995).

[Riedel, 1991] Riedel, Gaudi, « Formation and Characterization of amorphous Aluminium Nitride Powder and Transparent Aluminium Nitride Film by Chemical Vapor Deposition », Journal of the American Ceramic Society, 74 [6], p. 1331-1334 (1991).

[Slack, 1987] Slack, Tanzili, Pohl, Vadersande, « The intrinsic thermal conductivity of AlN », Journal of Physic and Chemical solids », Vol. 48, n°7, p. 641-647 (1987).

[Sternitzke, 1993] Sternitzke, Journal of The American Ceramic Society, 76 (9), p. 2289 (1993).

[Suzuki, 1987] Suzuki, Tanji, « CVD of Polycrystalline Aluminium Nitride », Proceedings of the Tenth International Conference on Chemical Vapor Deposition, ed. Gallen (Electrochemical Society, Pennington, PA, 1987), p. 1089-1097 (1987).

[Taylor, 1960] Taylor, Lenie, Journal of the Electrochemical Society, 107, p. 308 (1960).

[Wang, 2000] Wang, Wu, Tasi, Liu, « Preparation and characterization of AlN powders in the AlCl₃-NH₃-N₂ system », Journal of Crystal Growth, 216, p. 69-79 (2000).

[Yim, 1973] Yim, Stofko, Zanzucchi, Pankove, Ettenberg, Gilbert, « Epitaxially Grown AlN and Its optical Band Gap », Journal Applied of Physics, 44, p. 292-296 (1973).

Chapitre 5

Comportement sous atmosphère oxydante ou corrosive de matériaux dans le système Al-B-N

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement de matériaux dans le système Al-B-N sous atmosphère oxydante/corrosive à haute température. Dans un premier temps, des dépôts sur substrat plan ont été élaborés afin d'être étudiés dans ces conditions par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette étude pourra aider à conclure quant à la limitation de la volatilisation de l'oxyde de bore (B_2O_3) par formation de borates d'aluminium ($2Al_2O_3.B_2O_3$ ou $9Al_2O_3.2B_2O_3$). Ensuite, des minicomposites infiltrés par des matériaux dans le système Al-B-N seront testés en durée de vie (charge statique) ou vieillissement (sans charge) sous atmosphère corrosive à haute température. La comparaison des résultats de durée de vie avec ceux obtenus pour des minicomposites de référence (sans ajout d'aluminium) permettra d'évaluer le gain d'efficacité apporté à la protection anticorrosion. Les observations morphologiques et les analyses physico-chimiques issues des tests de vieillissement aideront également à cette évaluation.

1	RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'OXYDATION ET LA CORROSION DE AIN, BN ET AIB₁₂	194
1.1	NITRURE DE BORE (BN).....	194
1.1.1	<i>Variation de masse sous atmosphère sèche</i>	194
1.1.2	<i>Variation de masse sous atmosphère humide</i>	197
1.2	NITRURE D'ALUMINIUM (ALN).....	197
1.2.1	<i>Variation de masse sous atmosphère sèche</i>	200
1.2.2	<i>Variation de masse sous atmosphère humide</i>	200
1.3	BORURE D'ALUMINIUM (ALB ₁₂).....	202
2	ELABORATION DE MATERIAUX SUR SUBSTRATS PLANS ET MINICOMPOSITES	202
2.1	SUBSTRATS PLANS.....	202
2.2	MINICOMPOSITES.....	203
3	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	206
3.1	MORPHOLOGIE ET PHASES CRISTALLINES.....	206
3.2	SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER.....	206
4	TEST SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE/CORROSIVE DE DEPOTS SUR SUBSTRAT PLAN	208
4.1	DESCRIPTION DE L'ATG.....	208
4.2	OXYDATION ET CORROSION DU DEPOT DE NITRURE D'ALUMINIUM (ALN).....	209
4.2.1	<i>Résultats expérimentaux</i>	209
4.2.2	<i>Conclusion</i>	212
4.3	OXYDATION DU DEPOT DE NITRURE DE BORE (BN).....	214
4.3.1	<i>Résultats expérimentaux</i>	214
4.3.2	<i>Conclusion</i>	215
4.4	OXYDATION DU BI-COUCHE ALN-BN.....	217
4.4.1	<i>Mécanismes d'oxydation du bicouche AIN-BN à 900°C sous air sec</i>	217
4.4.2	<i>Variation de masse sous atmosphère sèche</i>	218
4.4.3	<i>Résultats expérimentaux</i>	218
4.4.4	<i>Conclusion</i>	220
4.5	DECOMPOSITION PERITECTIQUE DE AL ₄ B ₂ O ₉	223
4.5.1	<i>Intérêt</i>	223
4.5.2	<i>Caractérisations</i>	223
4.6	OXYDATION DU CO-DEPOT BORE-BORURE D'ALUMINIUM (B-ALB ₁₂).....	226
4.7	BILAN-DISCUSSION.....	226
5	TEST SOUS ATMOSPHERE CORROSIVE DE MINICOMPOSITES	230
5.1	TRACTION SUR MINICOMPOSITES A TEMPERATURE AMBIANTE.....	230
5.1.1	<i>Description du dispositif</i>	233
5.1.2	<i>Résultats</i>	233
5.1.3	<i>Exploitation des courbes de traction monotone sur minicomposites</i>	235
5.2	TEST DE DUREE DE VIE SOUS ATMOSPHERE CORROSIVE A HAUTE TEMPERATURE.....	236
5.2.1	<i>Description du dispositif</i>	236
5.2.2	<i>Résultats</i>	236
5.2.3	<i>Conclusion</i>	242
5.3	VIEILLISSEMENT SOUS ATMOSPHERE CORROSIVE A HAUTE TEMPERATURE APRES FISSURATION.....	243
5.3.1	<i>Démarche expérimentale</i>	243
5.3.2	<i>Résultats des tests de vieillissement</i>	243
5.3.3	<i>Conclusion</i>	245

1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'OXYDATION ET LA CORROSION DE AlN, BN ET AlB₁₂

Afin de mieux comprendre le comportement sous atmosphère oxydante/corrosive d'un matériau multicouche (AlN-BN)_x, il est nécessaire de s'intéresser dans un premier temps au comportement des matériaux nitrure d'aluminium (AlN) et nitrure de bore (BN) séparément. Un bref rappel sur le comportement à l'oxydation du borure d'aluminium (AlB₁₂) sera également effectué.

1.1 Nitrure de bore (BN)

La résistance à l'oxydation à haute température du nitrure de bore est directement liée à son degré de cristallisation [Cofer, 1995]. Par exemple, la température de début d'oxydation d'un nitrure de bore turbostratique est d'environ 800°C [Podobeda, 1976] alors que celle d'un nitrure de bore avec un haut degré de cristallisation est d'environ 900°C [Cofer, 1995].

1.1.1 Variation de masse sous atmosphère sèche

La variation de masse observée (figure 1) lors de l'oxydation du nitrure de bore sous atmosphère sèche résulte du bilan en masse entre la formation d'oxyde de bore (B₂O₃) (gain) et le dégagement de diazote gazeux (perte) selon la réaction :



Dans les premiers instants, la vitesse d'oxydation est décrite par une loi linéaire correspondant à la transformation du nitrure de bore (BN) en oxyde de bore (B₂O₃). La cinétique d'oxydation est limitée par les réactions chimiques à l'interface. Elle est ensuite décrite par une loi parabolique qui correspond à une limitation de la diffusion de l'oxygène dans la couche oxyde liquide (la volatilisation de l'oxyde de bore étant négligeable sous atmosphère sèche jusqu'à 950°C) [Cofer, 1995].

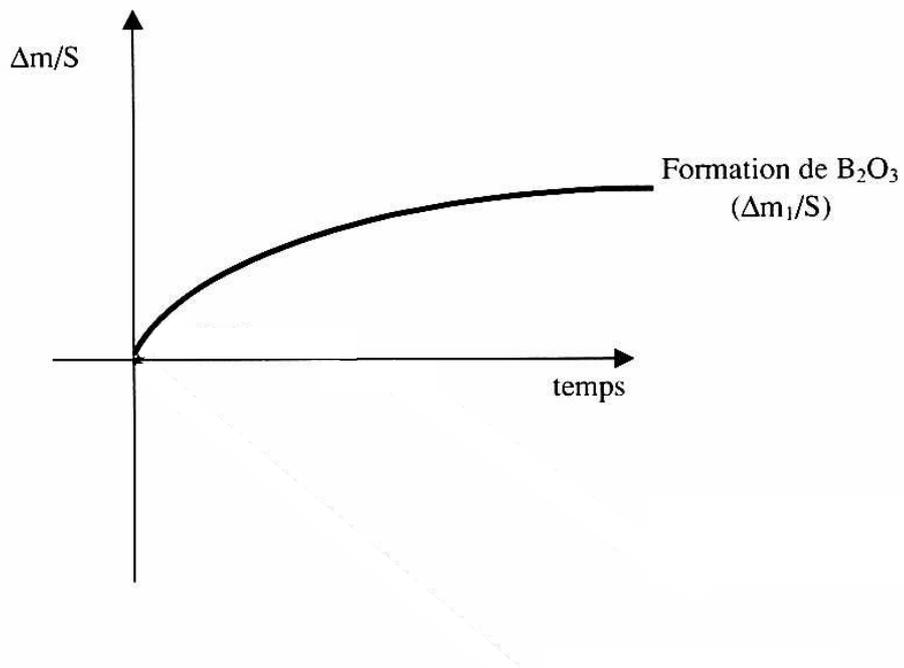


Figure 1 : Représentation schématique de la variation de masse en fonction du temps d'un échantillon de niture de bore (BN) lors de son oxydation sous atmosphère sèche avec formation d'une couche passivante d'oxyde de bore (B_2O_3) à une température inférieure à $950^\circ C$.

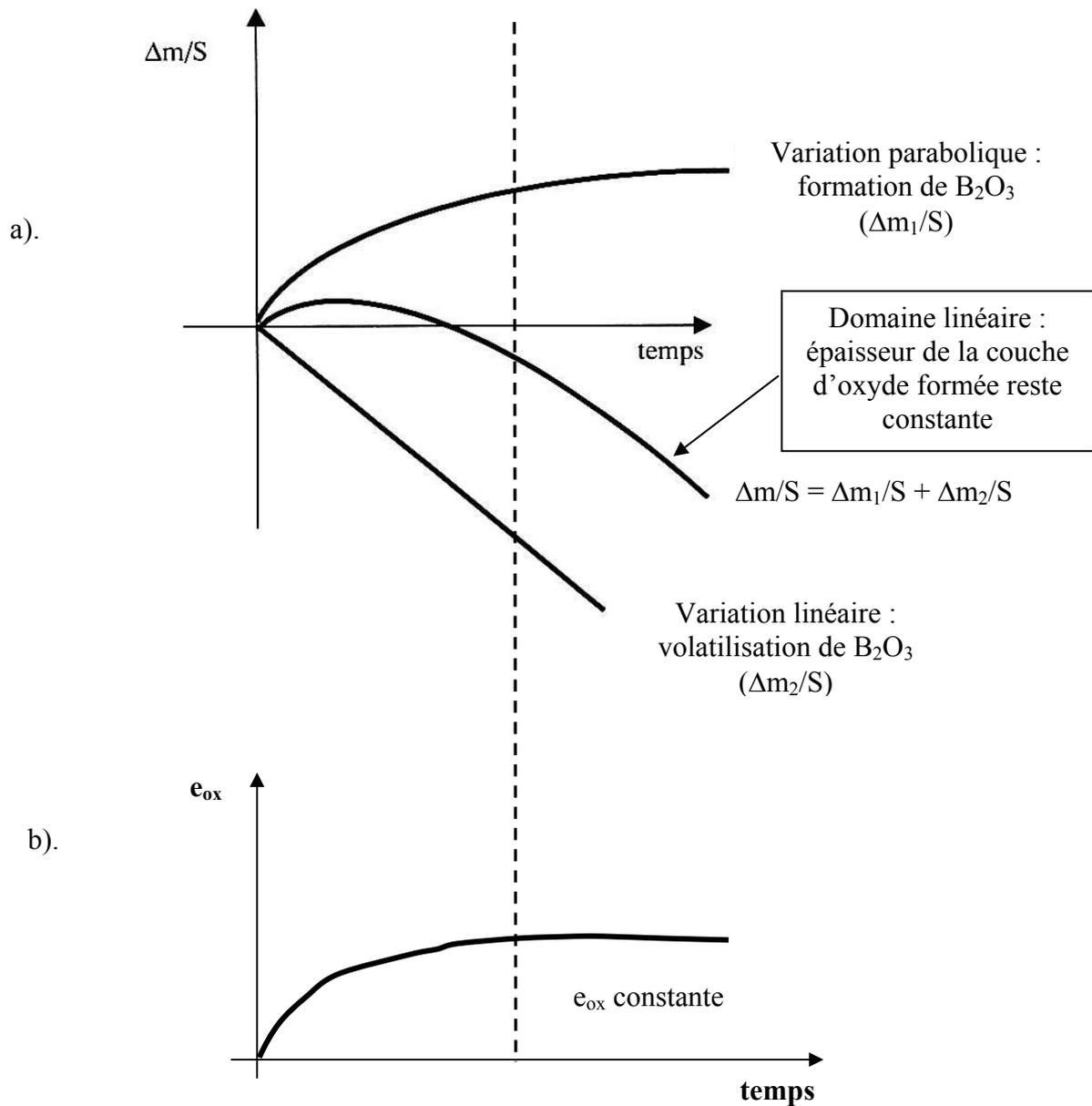


Figure 2 : Représentations schématiques

a). de la variation de masse d'un échantillon de nitrure de bore (BN) en fonction du temps lors de son oxydation sous atmosphère humide à haute température

b). de l'épaisseur (e_{ox}) de la couche d'oxyde de bore (B_2O_3) formée en fonction du temps.

1.1.2 Variation de masse sous atmosphère humide

En présence de seulement 10 à 20 ppm d'eau à haute température, le comportement du nitrure de bore vis à vis de l'oxydation n'est plus parabolique mais devient paralinéaire [Jacobson, 1999]. En effet, sous atmosphère humide à haute température, l'oxyde de bore réagit avec la vapeur d'eau pour former des espèces gazeuses volatiles (H_3BO_3 , HBO_2 , $(HBO_2)_3$, cf chapitre 1 paragraphe 5.2). La volatilisation de l'oxyde de bore devient alors non négligeable dès 600°C sous faible pression partielle de vapeur d'eau. A 900°C, sous 10 kPa de pression partielle de vapeur d'eau (70% N_2 /20% O_2 /10% H_2O) avec un débit total de 2 l/h, la vitesse de volatilisation d'une poudre d'oxyde de bore (B_2O_3) atteint 4,9 mg/cm².h [Martin, 2003].

Le régime d'oxydation observé (figure 2) résulte d'un gain de masse (correspondant à la formation de l'oxyde de bore) représenté par une loi parabolique et d'une perte de masse (due à la volatilisation d'espèces borées) représentée par une loi linéaire. Au début de l'oxydation, l'épaisseur de la couche d'oxyde de bore augmente mais la vitesse de formation de l'oxyde diminue avec le temps. Lorsque cette vitesse égale celle de la volatilisation, le régime d'oxydation est nommé de récession stable : la couche d'oxyde reste constante alors que le matériau est toujours consommé par oxydation. Dans ce cas, la quantité d'oxyde qui se forme à l'interface matériau/oxyde, se volatilise à l'interface oxyde/milieu gazeux.

1.2 Nitrure d'aluminium (AlN)

Selon le mode d'élaboration (pressage de poudre, dépôt par CVD...) et les caractéristiques du nitrure d'aluminium (taille des grains, porosité, taux d'impuretés...), la température de début d'oxydation [éq2] varie entre 800°C et 1200°C.



Le produit d'oxydation obtenu est l'alumine qui se présente sous forme amorphe pour une température inférieure à 1100°C (texture granulaire) et sous forme cristallisée $\alpha-Al_2O_3$ (texture poreuse) pour des températures supérieures [Lavrenko, 1983] [Azema, 1991]. Cependant, les mécanismes de formation de l'alumine sont différents selon les auteurs avec comme principale différence la formation ou non d'une fine couche intermédiaire d'oxynitrure d'aluminium $Al_xO_yN_z$.

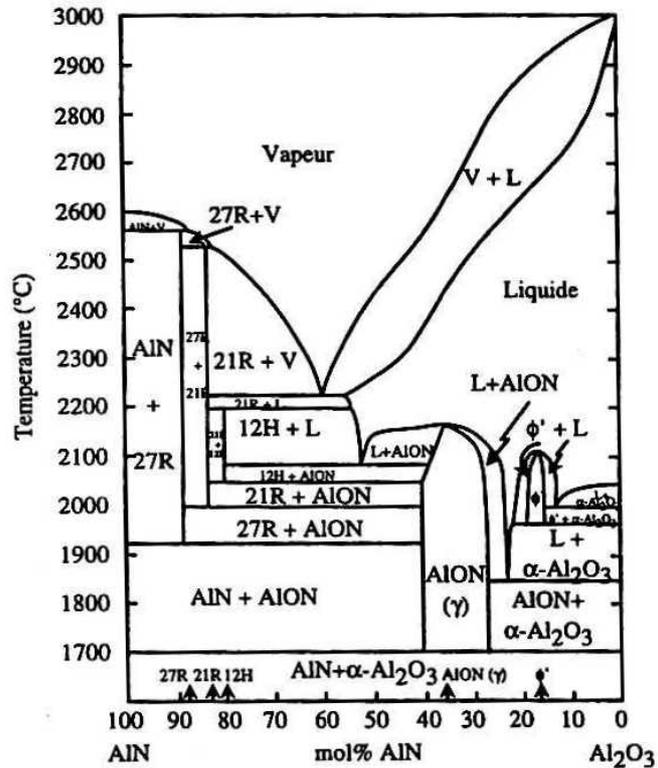
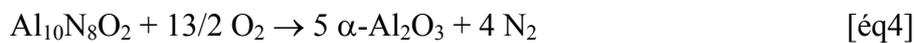


Figure 3 : Diagramme de phase AlN- α Al₂O₃ [Mc Cauley, 1981].

Katnani et al. [Katnani, 1986] et Clédat et al. [Clédat, 1997] ont montré que le processus d'oxydation d'une poudre de nitrure d'aluminium sous air sec passe par une réaction chimique intermédiaire entre 750°C et 900°C qui implique la formation d'oxynitrides. Cette formation précéderait celle de l'alumine. Cette couche d'oxynitrides persisterait en formant une couche interfaciale entre l'oxyde et le nitrure d'aluminium. Au-dessus de 900°C, seule la présence d'alumine serait observée. De même lors de l'oxydation d'une poudre de nitrure d'aluminium, Lavrenko et al. [Lavrenko, 2003] supposent la formation d'alumine amorphe et d'une phase oxynitride $Al_{10}N_8O_2$ jusqu'à 1100°C [éq3]. Pour des températures supérieures, seule l'alumine sous forme cristalline corindum ($\alpha-Al_2O_3$) est détectée [éq4].



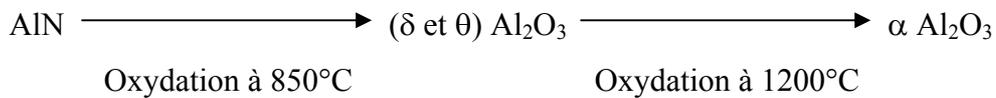
La quantité d'oxynitrides d'aluminium diminuerait au fur et à mesure que la température augmente. La dissolution d'oxygène dans le nitrure d'aluminium constituerait une étape préalable à la croissance d'alumine.

L'oxydation d'un dépôt de nitrure d'aluminium élaboré par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor deposition) conduit à la formation d'un oxynitride dès 600°C [Azema, 1991]. Ensuite jusqu'à 700°C il y aurait présence d'un film oxynitride d'aluminium $Al_xO_yN_z$ d'épaisseur inférieure à 100 nm entre l'oxyde naissant et le nitrure d'aluminium. Au-dessus de 900°C, seule l'alumine est observée.

Par contre, Ansart et al. [Ansart, 1995] sur ce même type de matériau ont montré une solubilité de l'oxygène dans le nitrure d'aluminium jusqu'à une teneur limite de l'ordre de 25% atomique au-dessous de 900°C. Ensuite, il y a apparition d'un mélange biphasé (nitrure d'aluminium et précipitation d'alumine) jusqu'à transformation totale en alumine α à 1200°C. La diffraction des rayons X n'a pas montré la présence d'un composé oxynitride d'aluminium avant l'apparition de l'alumine.

Lejus [Lejus, 1964] et Mc Cauley [Mc Cauley, 1981] ont proposé un diagramme de phase dans le système $AlN-\alpha-Al_2O_3$ pour lequel aucune phase oxynitride n'existe pour une température inférieure à 1600°C (figure 3). Une autre théorie développée par Pascal [Pascal,

1961] propose la formation d'alumine de transition δ et θ préalablement à la formation de l'alumine α :



1.2.1 Variation de masse sous atmosphère sèche

L'étape initiale d'oxydation est contrôlée par les réactions de surface, ce qui se traduit par une loi linéaire pour la variation de masse. Il est à noter que pour des hautes températures (1300°C-1680°C), ce domaine linéaire devient limité. Ensuite, la variation de masse observée résulte du bilan entre le gain de masse dû à la formation d'alumine [éq2] ou d'oxynitride [éq3] et de la perte de masse due au dégagement de diazote gazeux. L'oxydation est alors contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde [Lavrenko, 1983] [Katnani, 1986] qui se traduit par une loi parabolique.

1.2.2 Variation de masse sous atmosphère humide

Long et al. [Long, 1959] rapportent que le nitrure d'aluminium est stable sous air sec et sous air humide en dessous de 700°C, mais il est notablement attaqué à 1000°C. Le degré d'oxydation observé est plus élevé sous air humide que sous air sec.

Sato et al. [Sato, 1987] ont observé que la vitesse d'oxydation d'un matériau nitrure d'aluminium pressé à chaud est accrue par la présence de vapeur d'eau. Sous atmosphère sèche pour une température supérieure à 1100°C, la couche d'alumine formée ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) est dense, la diffusion des espèces gazeuses devient difficile donc les cinétiques deviennent paraboliques. Par contre sous atmosphère humide, cette couche d'alumine est poreuse et la surface du nitrure d'aluminium reste directement exposée à la phase gazeuse. La vitesse d'oxydation est alors contrôlée par les réactions chimiques de surface et les vitesses sont constantes dans le temps (allures quasi-linéaires des courbes entre 1100°C et 1400°C) [Sato, 1987] [Kuromitsu, 1992] (figure 4).

Oxidation atmosphere	P_{O_2}	P_{H_2O} (kPa)
Case A	1.0×10^{-10}	5.0×10^{-2}
Case B	1.0×10^{-10}	8.6×10^{-1}
Case C	1.0×10^{-10}	3.1
Case D	1.0×10^{-10}	8.5
Case E	10	5.0×10^{-2}
Case F	10	8.6×10^{-1}
Case G	10	3.1
Case H	10	8.5

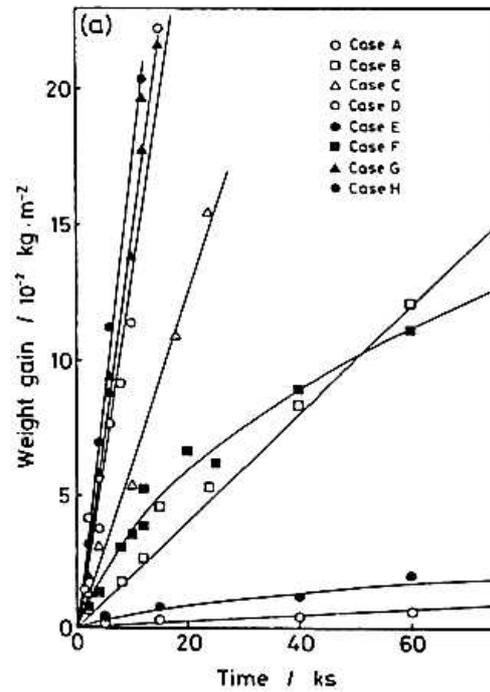


Figure 4 : Oxydation d'un matériau nitrure d'aluminium fritté sous diverses atmosphères oxydantes et corrosives à 1400°C [Kuromitsu, 1992].

1.3 Borure d'aluminium (AlB_{12})

Sous atmosphère oxydante sèche, l'oxydation du dodécaborure d'aluminium (AlB_{12}) devient notable dès 700-800°C [McKee, 1986] (figure 20, chapitre 2). Aucune donnée sur l'oxydation de ce matériau sous atmosphère humide à haute température n'a pu être trouvée.

2 ELABORATION DE MATERIAUX SUR SUBSTRATS PLANS ET MINICOMPOSITES

Les dépôts sur substrat plan (en carbure de silicium) sont destinés à une étude d'oxydation/corrosion à haute température par analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux nitrure de bore (BN), nitrure d'aluminium (AlN) et bicouche AlN-BN. La comparaison de leur comportement pourra aider à conclure quant à la limitation de la volatilisation de l'oxyde de bore (B_2O_3) par formation de borates d'aluminium ($2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ ou $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$).

Après avoir vérifié l'infiltrabilité du multicouche $(AlN-BN)_n$, les minicomposites élaborés seront testés en durée de vie (charge statique) ou en vieillissement (sans charge) à haute température sous atmosphère corrosive. La comparaison des résultats de durée de vie avec ceux obtenus pour des minicomposites de référence (sans ajout d'aluminium) permettra d'évaluer le gain d'efficacité apporté par la présence du multicouche $(AlN-BN)_n$. Les observations morphologiques et les analyses physico-chimiques issues des tests de vieillissement aideront également à cette évaluation.

Les coefficients de dilatation du nitrure d'aluminium, du nitrure de bore et du carbure de silicium sont relativement proches ($\alpha_{AlN} = 4,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{BN} = 3,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{SiC} = 3,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), ce qui limite les problèmes de décohésion.

2.1 Substrats plans

Un revêtement de nitrure d'aluminium (AlN) a été élaboré selon les conditions expérimentales choisies dans le chapitre précédent (cf chapitre 4, paragraphe 3.2.3, tableau 6, conditions n°7). Le dépôt présente une microstructure de type colonnaire avec une orientation préférentielle des cristaux selon l'axe \vec{c} (perpendiculairement aux plans (002), parallèles au substrat).

Un dépôt de nitrure de bore (BN) amorphe a été élaboré selon les conditions expérimentales présentées dans le chapitre précédent (cf chapitre 4, paragraphe 4.1). Son épaisseur est inférieure à 1 μm afin de limiter les phénomènes d'écoulement du liquide oxyde de bore (B_2O_3) qui se formera par oxydation du dépôt lors de l'analyse thermogravimétrique à haute température sous atmosphère oxydante (et rendra difficile l'interprétation des courbes ATG).

Pour le dépôt du bicouche AlN-BN, l'épaisseur du dépôt de nitrure de bore (BN) est inférieure à 1 μm , pour la même raison que précédemment (figure 5). Il est important de noter que l'infiltration des espaces inter-aiguilles du nitrure d'aluminium par le nitrure de bore permet un bon contact entre les constituants.

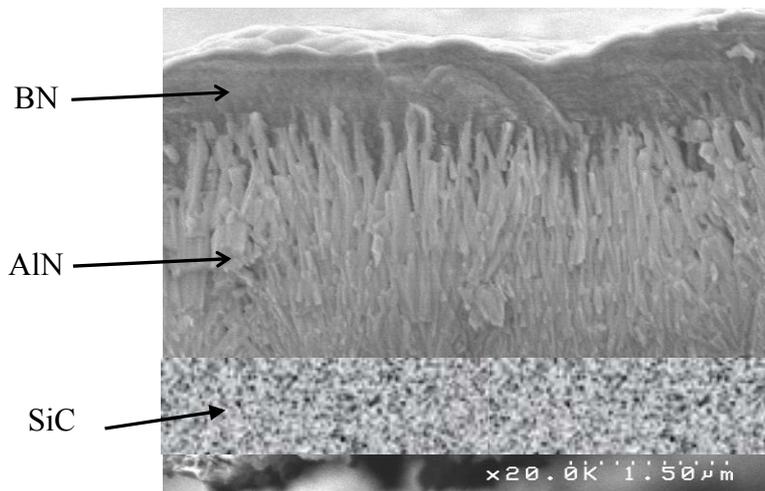


Figure 5 : Cliché de microscopie électronique à balayage du bicouche AlN-BN (section).

2.2 Minicomposites

Un minicomposite « brut » (figure 6) est constitué d'une mèche de 500 fibres de carbure de silicium (SiC Hi-Nicalon) avec une interphase pyrocarbone et partiellement densifiée par une matrice séquencée Si-B-C ($V_f = 60\%$) (cf chapitre 1, paragraphe 4.2).

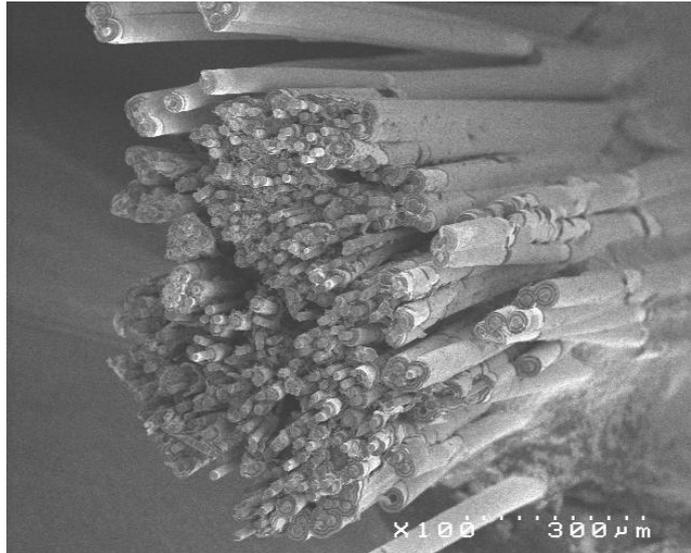


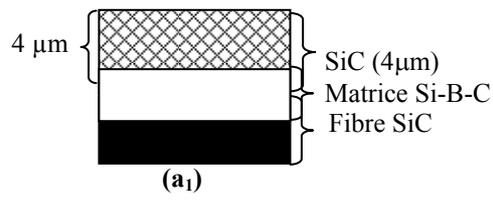
Figure 6 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'une section d'un minicomposite « brut » partiellement densifié par la matrice Si-B-C.

Les minicomposites « bruts » présentent des formes et des masses linéiques (rapport masse/longueur) très disparates du fait de leur élaboration à partir de mèches extraites de tissu. Les minicomposites « bruts » (linéaires et sans foisonnement excessif) sont donc regroupés par paires dont les éléments possèdent un taux massique de matrice équivalent avant l'infiltration supplémentaire de type 1 ou 2 (tableau 1).

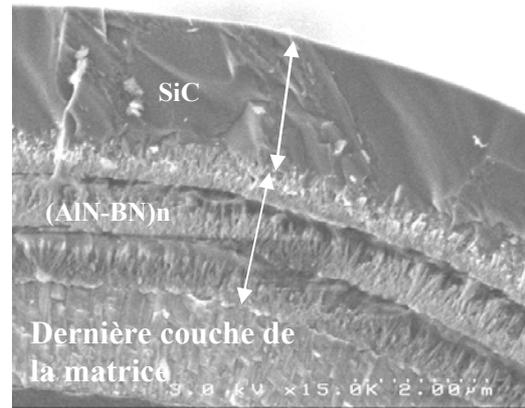
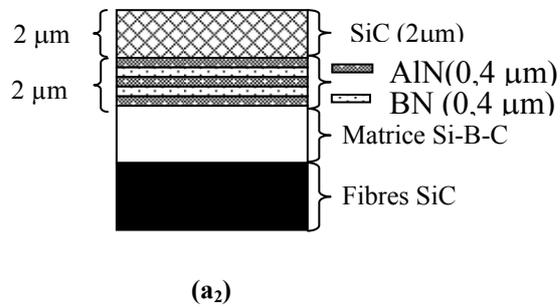
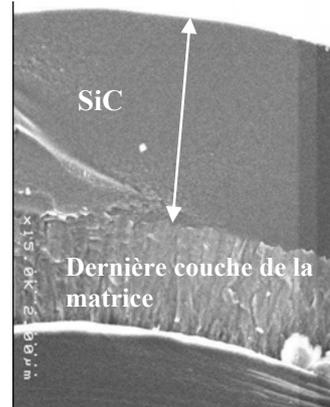
	Infiltration	Description
Minicomposites type 1	Carbure de silicium (SiC) épaisseur : 4 μm	figures 7a ₁ et 7b ₁
Minicomposites type 2	Multicouche (AlN-BN) _n épaisseur : 2 μm + Carbure de silicium (SiC) épaisseur : 2 μm	figures 7a ₂ et 7b ₂
Minicomposites type 3	Multicouche (AlN-BN) _m épaisseur : 1 μm	figures 7a ₃ et 7b ₃

Tableau 1 : Description des minicomposites de type 1, 2 et 3.

D'un point de vue mécanique, les minicomposites de type 1 et 2 sont comparables (taux massique de matrice équivalent). Des essais comparatifs de durée de vie sous charge statique permettront donc d'évaluer l'amélioration de la résistance à la corrosion à haute

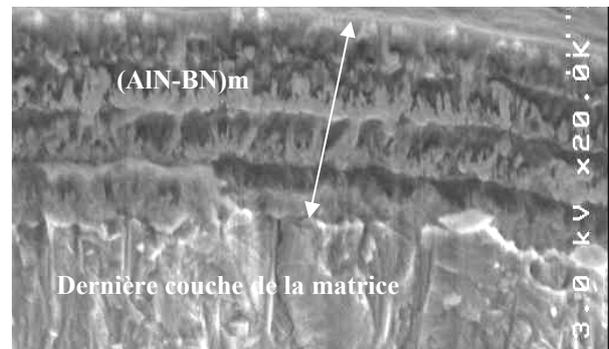
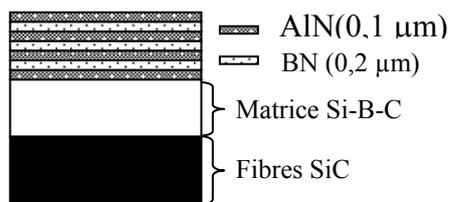


TYPE 2



(b₂)

TYPE 3



(b₃)

Figure 7 : Minicomposites de type 1, 2 et 3

a). Représentation schématique

b). Cliché de microscopie électronique à balayage en section.

température de la phase cicatrisante ($B_2O_3-SiO_2$) grâce à l'ajout de l'élément aluminium. L'observation d'un faciès de rupture (figure 8) obtenue par traction à température ambiante montre que les infiltrations du multicouche $(AlN-BN)_n$ puis du carbure de silicium (SiC) ont été effectuées de manière homogène au sein du minicomposite de type 2.

Les minicomposites de type 3 sont infiltrés avec un séquençage $(AlN-BN)_m$ constitué d'un plus grand nombre de couches avec des épaisseurs de nitrure de bore (BN) et de nitrure d'aluminium (AlN) plus faibles afin d'augmenter leur surface de contact et de faciliter la formation des borates d'aluminium $2Al_2O_3.B_2O_3$ ou $9Al_2O_3.2B_2O_3$ par oxydation. La proportion de nitrure de bore (BN) par rapport au nitrure d'aluminium (AlN) est également plus importante. Par ailleurs, l'absence de la couche de carbure de silicium (SiC) en fin de cycle d'infiltration permettra d'observer plus aisément le changement de morphologie du multicouche $(AlN-BN)_m$ (notamment par microscopie électronique à balayage) suite à son oxydation/corrosion.

3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

3.1 Morphologie et phases cristallines

Des observations en surface et en coupe des échantillons ont été menées par microscopie électronique à balayage (MEB Hitachi S 4500-I) avant et après les tests sous atmosphère oxydante/corrosive à haute température. Elles permettent d'évaluer les épaisseurs de matériau consommé (non-oxyde) et formé (oxyde) ainsi que les modifications de la morphologie des échantillons. Les phases cristallines sont identifiées par diffraction des rayons X (SIEMENS D-500 de type $\theta/2\theta$).

3.2 Spectrométrie d'électrons Auger

L'appareil utilisé est un MICROLAB 310F. La spectroscopie d'électrons Auger est une analyse élémentaire de surface semi-quantitative. Sa résolution latérale est de 5 μm en mode analyse et de 30 à 35 nm en mode de cartographie, sa résolution en profondeur de 5 nm en moyenne. Il est possible de réaliser des profils en profondeur par décapage avec un canon à ion (Ar^+). Cette technique est inadaptée aux matériaux isolants qui nécessitent une métallisation.

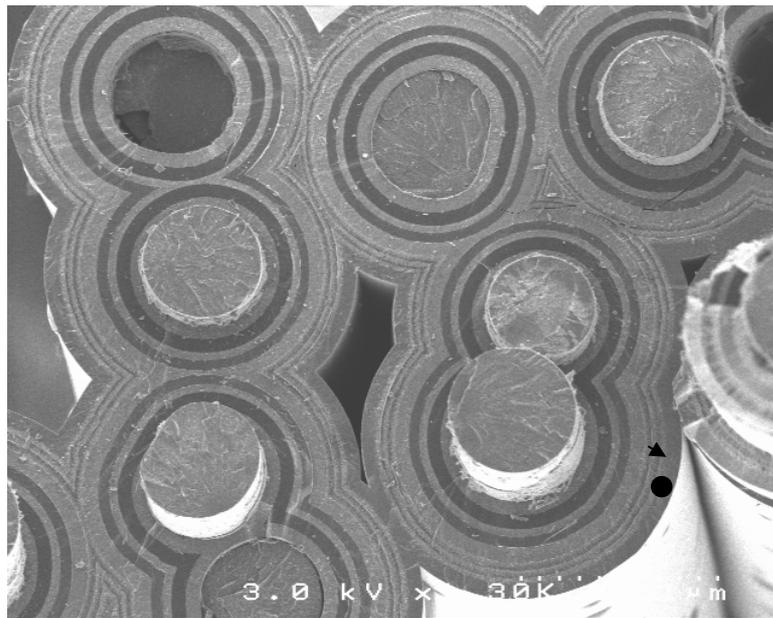
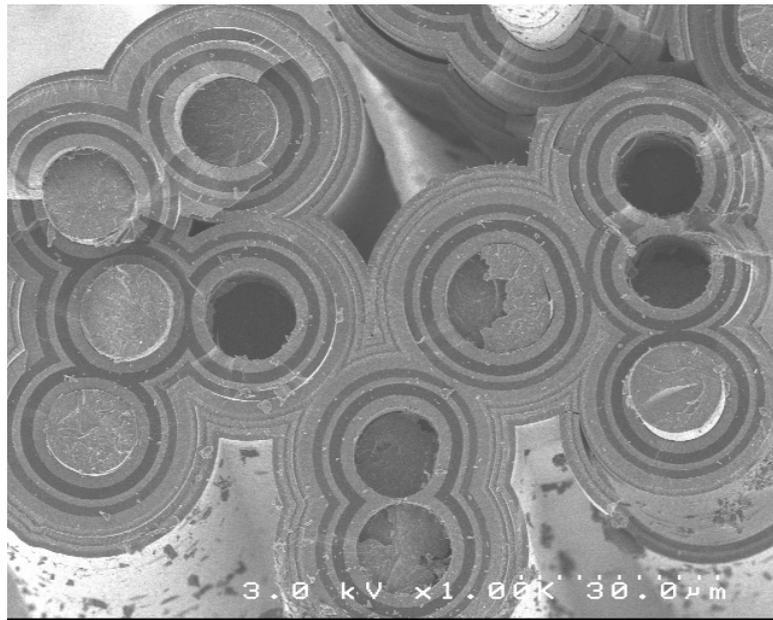


Figure 8 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'un faciès de rupture d'un minicomposite de type 2 après traction à température ambiante.

4 TEST SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE/CORROSIVE DE DEPOTS SUR SUBSTRAT PLAN

4.1 Description de l'ATG

Le dispositif d'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre la variation de masse par unité de surface ($\Delta m/S$) des échantillons sous atmosphère contrôlée pour diverses conditions de température à pression atmosphérique. Les essais ont été menés dans un dispositif (Setsys TG 1600°C) (figure 9) équipé d'une balance d'une précision de l'ordre du microgramme. Les échantillons sont placés dans une nacelle de platine au sein d'un four avec tube en alumine vieilli (afin de limiter la catalyse des réactions d'oxydation par la présence d'impuretés (Na_2O) [Opila, 1995]). La montée et la descente en température des échantillons

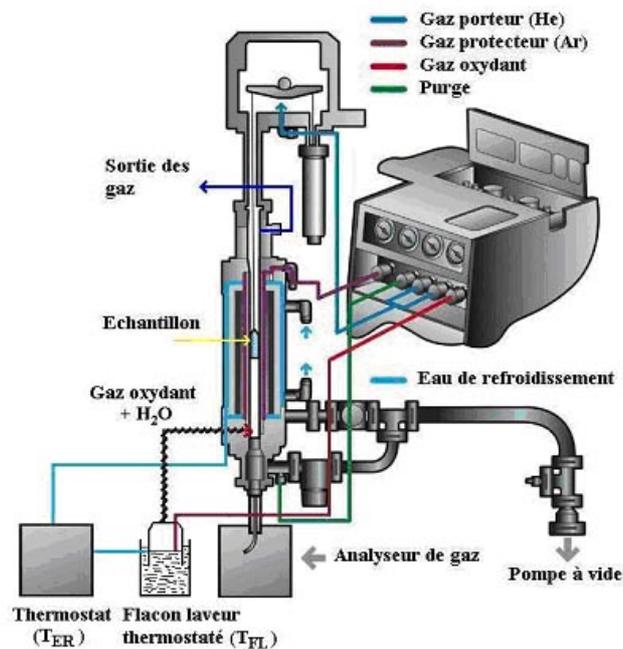


Figure 9 : Schéma du dispositif d'analyse thermogravimétrique (ATG) utilisé.

sont effectuées sous atmosphère neutre (argon). Les mesures sont réalisées lors d'un palier à la température de test sous air sec ou humide (N_2/O_2 ou $N_2/O_2/H_2O$). La pression de vapeur d'eau choisie dans le cadre de cette étude est de 10 kPa (soit 10% d'humidité relative par rapport à la pression de vapeur saturante de l'eau à 100°C à pression atmosphérique), celle de l'oxygène étant maintenue à 20 kPa. Il est à noter que le passage progressif du gaz neutre au gaz oxydant (sec ou humide) au début du palier de température provoque une période transitoire avec une importante perturbation des mesures lors du premier quart d'heure de test (forte prise de masse apparente due à un effet hydrodynamique) qui ne sera pas pris en compte pour le tracé des courbes.

4.2 Oxydation et corrosion du dépôt de nitrure d'aluminium (AlN)

4.2.1 Résultats expérimentaux

Sous air sec à 600°C, la variation de masse est négligeable (figure 10). Le nitrure d'aluminium apparaît quasi-inerte. A 900°C sous air sec, il s'oxyde lentement compte tenu de la faible prise de masse (22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ en 10 heures). Dans les mêmes conditions, la présence d'humidité (10 kPa de pression partielle de vapeur d'eau) active l'oxydation du nitrure d'aluminium avec un gain de masse de 38 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ en 10 heures.

Cependant malgré l'environnement corrosif à haute température, l'oxydation du nitrure d'aluminium élaboré reste limitée. En effet, sa capacité d'oxydation dépend de l'orientation cristalline du dépôt déterminée par les conditions d'élaboration. Dans le cadre de notre étude, le dépôt est fortement texturé avec une croissance selon l'axe \vec{c} de la maille hexagonale du nitrure d'aluminium (perpendiculairement aux plans (002) parallèles au substrat). Or l'oxydation du nitrure d'aluminium est inhibé progressivement à mesure que l'axe \vec{c} des cristaux s'oriente perpendiculairement à la surface [Itoh, 1986]. La densité élevée des plans (002) ainsi que leur caractère polaire pourraient expliquer la forte résistance à l'oxydation [Casaux, 1997].

La caractérisation par diffraction des rayons X de l'échantillon testé sous atmosphère humide à 900°C pendant 25 heures n'a pas révélé la présence d'alumine ou d'oxynitrides cristallins. Un profil de concentrations en profondeur a été réalisé sur cet échantillon par spectrométrie d'électrons Auger (figure 11).

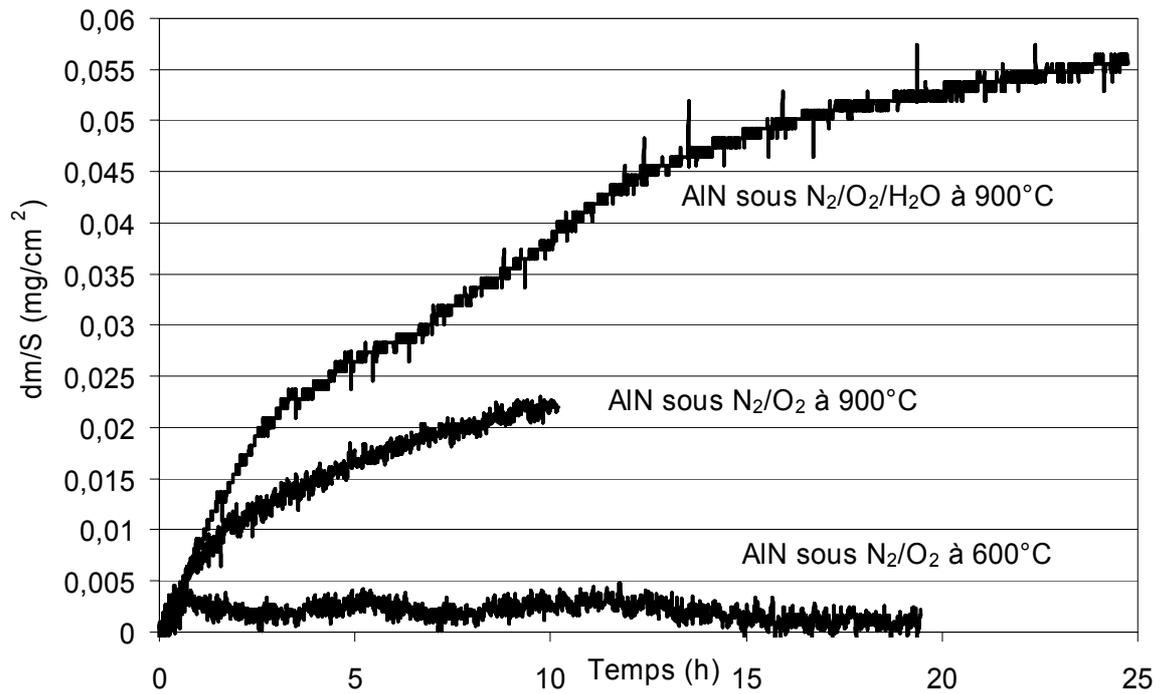


Figure 10 : Influence de la température (600°C et 900°C) et de l'environnement sec ou humide (10 kPa de pression partielle de vapeur d'eau) sur l'oxydation du nitrure d'aluminium élaboré sur substrat plan (avec P_{O_2} constante à 20 kPa).

L'échelle en épaisseur n'est pas correcte, ceci est lié à un effet de charge à la surface de l'échantillon trop isolant. Après le décapage des couches de contamination de surface, la couche analysée est composée de deux atomes d'aluminium pour trois atomes d'oxygène ; cette couche serait donc de l'alumine (Al_2O_3). La couche sous-jacente est constituée d'un atome d'aluminium associé à un atome d'azote, ce qui correspond au dépôt de nitrure d'aluminium non oxydé. Un pic d'oxygène à l'interface entre le dépôt de nitrure d'aluminium et le substrat de carbure de silicium est également observé. Ceci peut s'expliquer par la formation d'une très fine couche de silice (SiO_2) à la surface du substrat en contact avec l'air ambiant avant le dépôt de nitrure d'aluminium.

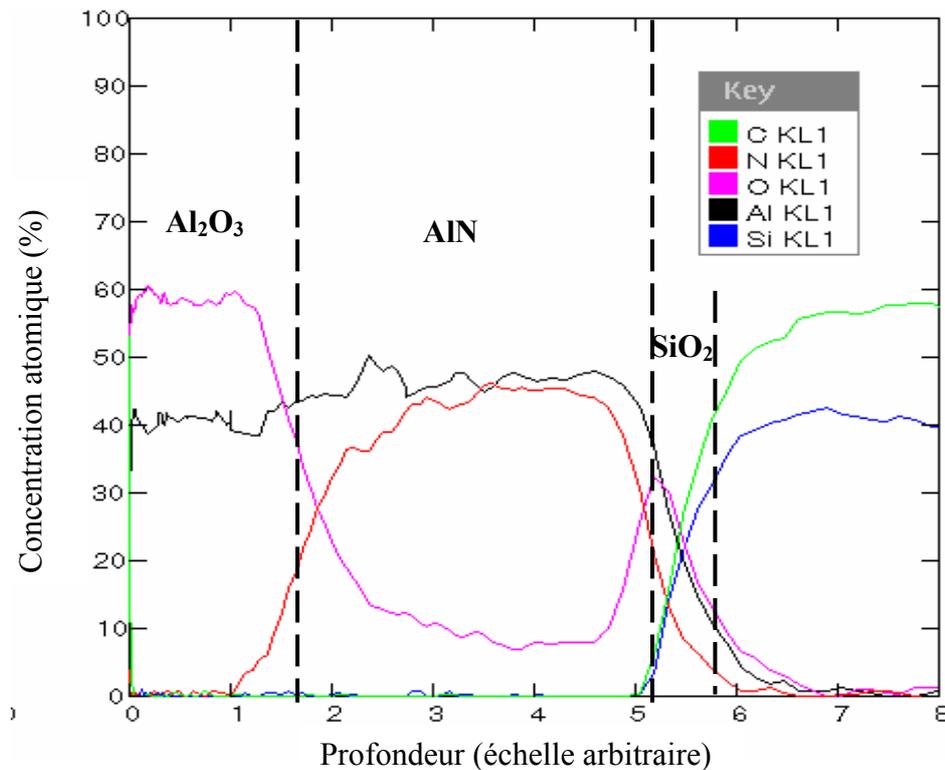


Figure 11 : Profil en profondeur (relative) par spectrométrie d'électrons Auger de l'échantillon de nitrure d'aluminium après 25 heures d'oxydation à 900°C sous atmosphère corrosive (10 kPa de pression partielle de vapeur d'eau).

D'un point de vue morphologique, il n'y a pas de changement notable de la surface de l'échantillon de nitrure d'aluminium avant et après 25 heures d'oxydation sous atmosphère humide à 900°C. En effet, la faible prise de masse ($56 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) correspond à la formation d'une très fine couche d'alumine. Il est possible d'estimer son épaisseur à quelques dizaines de nanomètres (annexe 4), ce qui difficilement observable par microscopie électronique à balayage.

4.2.2 Conclusion

L'oxydation du nitrure d'aluminium élaboré conduit à la formation d'alumine, attendue amorphe, à 900°C avec des vitesses d'oxydation relativement faibles dans les conditions étudiées. Cependant dans les conditions d'application, c'est à dire une infiltration sous forme d'un multicouche $(\text{AlN-BN})_x$ au sein de minicomposites, le nitrure d'aluminium pourra présenter une meilleure capacité d'oxydation. En effet, suite à l'ouverture de fissures au sein du multicouche, les surfaces exposées à l'oxydation ne sont pas les plans orientés perpendiculairement à l'axe \vec{c} du nitrure d'aluminium mais les bords de ces plans (figure 12). La section des dépôts en bord de fissure pourrait apparaître plus sensible à l'oxydation. D'autre part, le mouillage du nitrure d'aluminium par l'oxyde de bore (formé par oxydation du nitrure de bore) pourrait permettre l'activation de son oxydation (par analogie avec le fait que la présence d'oxyde de bore au contact du carbure de silicium facilite largement son oxydation).

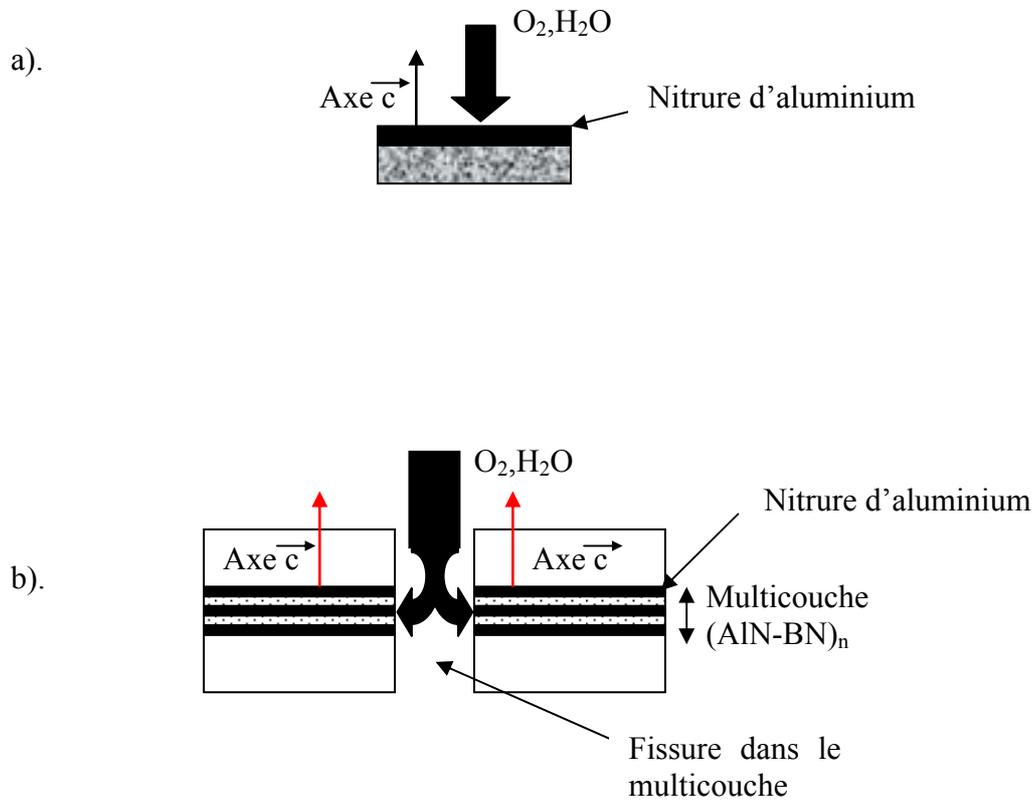


Figure 12 : Représentations schématiques de l'axe \vec{c} de croissance du dépôt par rapport à l'environnement corrosif

a). dans les conditions de tests explorées par analyse thermogravimétrique (ATG)

b). dans les conditions d'applications réelles suite à l'ouverture de fissures dans un multicouche (AlN-BN)_x.

4.3 Oxydation du dépôt de nitrure de bore (BN)

4.3.1 Résultats expérimentaux

Le tracé de la courbe de variation de masse du nitrure de bore oxydé sous air sec à 900°C (figure 13) montre :

- (i) un domaine (1) parabolique avec un gain de masse
- (ii) un maximum sur la courbe (entre (1) et (2))
- (iii) un domaine (2) avec une perte de masse
- (iv) un domaine (3) avec une masse quasi-constante dans le temps.

L'épaisseur du nitrure de bore élaboré a été limitée ($< 1\mu\text{m}$) afin d'éviter les phénomènes d'écoulement de l'oxyde de bore liquide. Par conséquent, le gain de masse (domaine (1) parabolique) traduit rapidement l'oxydation totale du nitrure de bore. En effet, le caractère amorphe du nitrure de bore élaboré à basse température rend le dépôt très réactif vis à vis de l'oxygène à haute température.

Le domaine (2) correspond à une perte de masse due au seul phénomène de volatilisation de l'oxyde de bore (qui devient alors non négligeable par rapport au gain de masse quasi-nul). Au début de ce domaine, la vitesse de volatilisation de l'oxyde de bore (calculée dans la partie linéaire proche du maximum entre 3h et 6h) est de $0,006 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{h}$. Cette valeur est largement inférieure à celle obtenue dans les mêmes conditions à partir d'une poudre d'oxyde de bore ($0,02 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{h}$ [Martin, 2003]). De plus, cette vitesse de volatilisation diminue au fur et à mesure du temps pour devenir quasi-nulle à la fin du test.

Etant donné la faible quantité de nitrure de bore initial, l'épaisseur de liquide oxyde de bore ($e_{\text{B}_2\text{O}_3}$) formé à la surface du substrat est faible. Suite à l'oxydation totale du nitrure de bore, elle devrait être au maximum de $1,47 \mu\text{m}$ [éq6] en se basant sur le nombre de moles de nitrure de bore (BN) [éq5], sans tenir compte de la volatilisation de l'oxyde de bore.

$$n_{\text{BN}} = \frac{m_{\text{BN}}}{M_{\text{BN}}} = \frac{e_{\text{BN}} \times S_{\text{échantillon}} \times \rho_{\text{BN}}}{M_{\text{BN}}} \quad [\text{éq5}]$$

$$e_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{1}{2} n_{\text{BN}} \times M_{\text{B}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{B}_2\text{O}_3} \times S_{\text{échantillon}}} \quad [\text{éq6}]$$

avec $e_{BN} = 0,7 \mu\text{m}$, $S_{\text{échantillon}} = 1 \text{ cm}^2$, $\rho_{BN} = 2,27 \text{ g/cm}^3$, $M_{BN} = 24,8 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{B_2O_3} = 69,6 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{B_2O_3} = 1,520 \text{ g/cm}^3$ à 900°C .

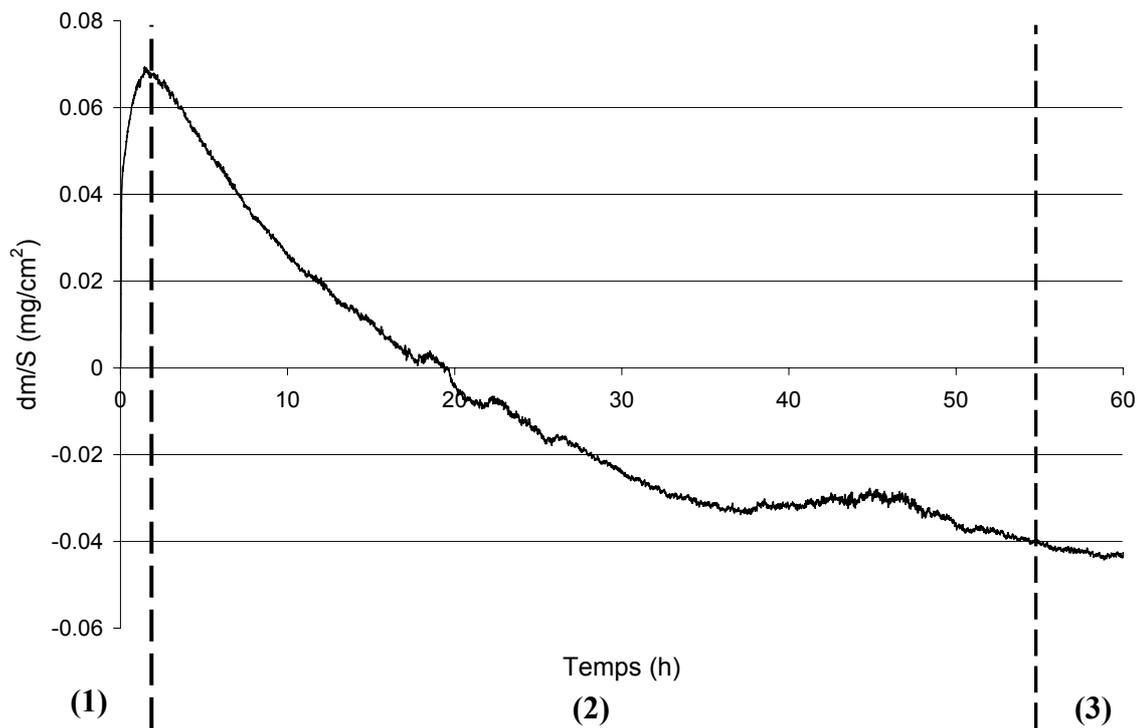
L'épaisseur d'oxyde de bore formée est donc faible et elle diminue au cours du temps à cause du phénomène de volatilisation. Par conséquent, les forces dues aux tensions de surface entre la fine couche de liquide oxyde et le substrat seraient importantes et augmenteraient avec le temps. Ceci expliquerait la faible vitesse de volatilisation de la phase liquide et sa diminution au cours du temps.

Par ailleurs, il est très probable qu'il existe une réaction entre le carbure de silicium (SiC) et l'oxyde de bore (B_2O_3) à 900°C . Une oxydation partielle du substrat avec formation de silice (SiO_2) entraîne la formation de liaisons Si-O-B de plus en plus nombreuses au cours du temps qui limiteraient la volatilisation de l'oxyde de bore.

Dans le domaine (3), la masse est quasi-constante. La perte de masse globale de l'échantillon mesurée à la fin du test est de $0,04 \text{ mg/cm}^2$. Cependant, selon l'équation [éq5], la perte de masse (m_{BN}) due à l'élimination totale du dépôt de nitrure de bore (par oxydation puis par volatilisation totale sous forme d'oxyde de bore) est de l'ordre de $0,16 \text{ mg/cm}^2$. L'oxyde de bore n'est donc pas totalement volatilisé et reste piégé à la surface du substrat probablement par formation d'un liquide borosilicaté. En effet, une observation par microscopie électronique à balayage révèle une surface très isolante (contrairement à celle du substrat carbure de silicium). Il est donc probable que le substrat reste nappé par une fine couche oxyde.

4.3.2 Conclusion

Le nitrure de bore élaboré en fine couche s'oxyde très rapidement mais la volatilisation de l'oxyde de bore est limitée par des phénomènes de tension de surface et/ou de réactivité avec le substrat. Dans le cas du bicouche AlN-BN élaboré, ces phénomènes pourront également intervenir. En effet, la surface mise en jeu est encore plus grande en raison de la morphologie du nitrure d'aluminium sous forme d'aiguilles. L'oxyde de bore pourra réagir ensuite non pas avec le substrat mais avec l'alumine formée par oxydation du nitrure d'aluminium ou directement avec le nitrure d'aluminium sous-jacent afin de former un borate d'aluminium non volatile.



(1) Gain de masse : oxydation du nitrure de bore et volatilisation négligeable de l'oxyde de bore

(2) Perte de masse : volatilisation de l'oxyde de bore

(3) Stabilisation de la masse.

Figure 13 : Variation de masse en fonction du temps d'un dépôt ($<1\mu\text{m}$) de nitrure de bore sous atmosphère oxydante à 900°C .

4.4 Oxydation du bi-couche AlN-BN

Pour observer la formation du borate d'aluminium ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) par oxydation à haute température du bicouche AlN-BN, il est nécessaire de conserver une certaine quantité d'oxyde de bore à la surface du nitrure d'aluminium. Or sous atmosphère humide à haute température, la volatilisation de l'oxyde de bore est largement activée par réaction chimique avec la vapeur d'eau. Par conséquent, l'étude du bicouche AlN-BN sera réalisée sous air sec à 900°C . Les résultats expérimentaux pourront être comparés à ceux obtenus dans les mêmes conditions dans le cas de l'oxydation d'un dépôt de nitrure de bore (BN).

4.4.1 Mécanismes d'oxydation du bicouche AlN-BN à 900°C sous air sec

La figure 14 représente schématiquement le processus d'oxydation mis en jeu lors de l'oxydation d'un bicouche AlN-BN.

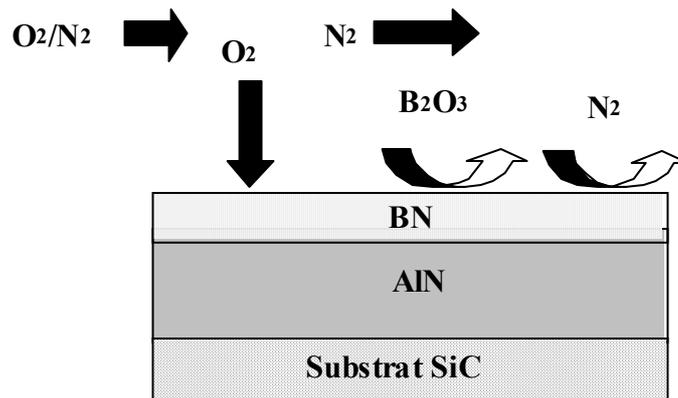
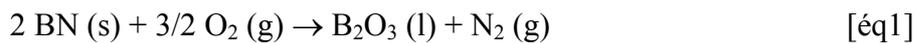


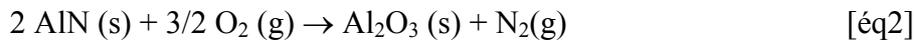
Figure 14 : Schématisation du processus d'oxydation d'un bicouche AlN-BN

Dans un premier temps, le nitrure de bore est oxydé [éq1]. L'oxyde de bore formé se volatilise en faible quantité selon la réaction [éq7].



Lorsque le nitrure de bore est totalement oxydé, l'oxyde liquide est en contact avec le nitrure d'aluminium. La diffusion de l'oxygène vers le nitrure d'aluminium à travers le

liquide permet la formation d'alumine [éq2]. La formation du borate d'aluminium peut alors intervenir [éq8].



La formation du composé défini peut également être issu de la réaction directe entre le nitrure d'aluminium et l'oxyde de bore [éq9].



4.4.2 Variation de masse sous atmosphère sèche

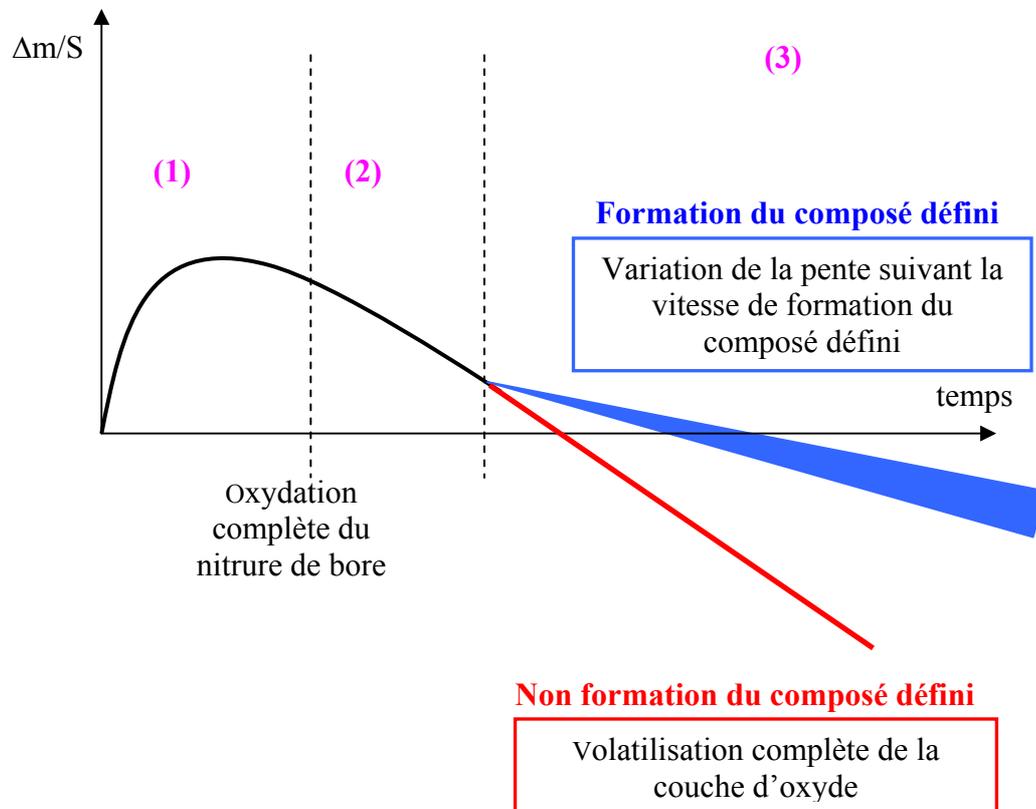
Le processus d'oxydation du bicouche AlN-BN repose sur la superposition de deux phénomènes en compétition : (i) la formation d'oxydes [éq1] [éq2] [éq8] [éq9] et (ii) la volatilisation de l'oxyde de bore [éq7]. Etant donnée la complexité du système étudié, il sera difficile de connaître la contribution de chaque phénomène à la variation de masse globale donnée par l'analyse thermogravimétrique. Cependant il est possible de schématiser les courbes de variation de masse dans le cas d'une complète volatilisation de l'oxyde de bore et dans le cas de sa rétention grâce à la formation du borate d'aluminium (figure 15).

4.4.3 Résultats expérimentaux

Afin d'évaluer la limitation de la volatilisation de l'oxyde de bore, la courbe de variation de masse lors de l'oxydation du bicouche AlN-BN sous air sec à 900°C est comparée à celle du nitrure de bore dans les mêmes conditions (figure 16).

Le maximum semble atteint plus rapidement (Δt) dans le cas du bicouche AlN-BN que dans le cas du dépôt de nitrure de bore seul. Ceci peut être dû à une différence de réactivité vis à vis de l'oxygène des deux dépôts de nitrure de bore élaborés séparément. Cependant, l'incertitude en début d'oxydation liée à la vitesse d'élimination du gaz neutre et celle de l'introduction du gaz oxydant peut être également à l'origine de cet écart.

Au-delà du maximum, les pentes des courbes sont quasi-identiques, ce qui indique une vitesse semblable de volatilisation de l'oxyde de bore. Après 11 heures d'oxydation, une rupture de pente est observée dans le cas du bicouche AlN-BN, avec une perte de masse est plus lente.



- (1) Prise de masse : oxydation du nitrure de bore et faible volatilisation de l'oxyde de bore
- (2) Perte de masse : volatilisation de l'oxyde de bore (absence de compensation par oxydation du nitrure de bore)
- (3) — **—** Rupture de pente dans le cas d'une limitation de la volatilisation de l'oxyde de bore grâce à la formation du borate d'aluminium $Al_4B_2O_9$
- Pas de rupture de pente dans le cas d'une volatilisation continue de l'oxyde de bore.

Figure 15 : Représentation schématique des possibles évolutions de la masse en fonction du temps lors de l'oxydation sous air sec d'un bicouche AlN-BN à haute température.

Après 45h d'oxydation, les courbes montrent une différence de perte de masse (Δm) d'environ $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Ce résultat va dans le sens d'un piégeage d'une partie de l'oxyde de bore dans le cas du bicouche AlN-BN mais il est à noter que cette différence de masse est proche de l'incertitude de mesure de la balance (et des incertitudes liées à la manipulation). De plus, deux phénomènes dont il n'est pas possible d'estimer la contribution peuvent modifier cette différence de perte de masse : (i) l'oxydation du nitrure d'aluminium conduit à un gain de masse avec la formation d'alumine dans le cas du bicouche AlN-BN, ce qui permet d'augmenter cette différence et (ii) dans le cas du dépôt de nitrure de bore, la formation d'un liquide borosilicaté (par réaction de l'oxyde de bore avec le substrat) limite la volatilisation de l'oxyde de bore et induit un gain de masse, ce qui minimise la différence de perte de masse. La rétention de l'oxyde de bore dans le cas du bicouche AlN-BN sera donc uniquement vérifiée qualitativement par des analyses physico-chimiques de l'échantillon testé.

Sur ce bicouche oxydé, une analyse par diffraction des rayons X (figure 17) et des observations par microscopie à balayage (figure 18) indiquent la formation de nombreux cristaux de borate d'aluminium ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$). Par conséquent, la limitation de la perte de masse peut être attribuée à la stabilisation d'une partie de l'oxyde de bore par formation de liaisons chimiques avec l'alumine. La couche oxydée est constituée de gros cristaux en forme de bâtonnets parallèles au substrat sur un lit de plus petits cristaux qui croissent de façon désordonnée (figure 18a et 18b). Cette couche est relativement dense avec probablement de l'oxyde de bore résiduel piégé par effet de tension de surface (figure 18c) et présente quelques zones plus poreuses (figure 18d). Il est intéressant de noter que les gros cristaux n'ont pu croître que par un processus de dissolution de l'alumine dans l'oxyde de bore, suivi d'une précipitation-croissance en phase liquide.

4.4.4 Conclusion

La formation du borate d'aluminium $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_3$ par oxydation à 900°C du matériau bicouche AlN-BN a donc été montrée. Le piégeage de l'oxyde de bore au sein de ce composé défini pourra donc être effectif, notamment sous atmosphère humide à haute température où sa stabilité a été démontrée.

Dans le cas de l'oxydation d'un mélange de poudres 50%AlN-50%B₄C à 900°C , ce composé défini est formé au bout de deux heures (chapitre 2, paragraphe 3.3.1). Dans le cas de l'oxydation du bicouche AlN-BN à 900°C , il est donc possible que sa formation débute dès les premières heures d'oxydation. Expérimentalement par analyse thermogravimétrique, cette la rupture de pente significative de la limitation de la vitesse de volatilisation de l'oxyde de

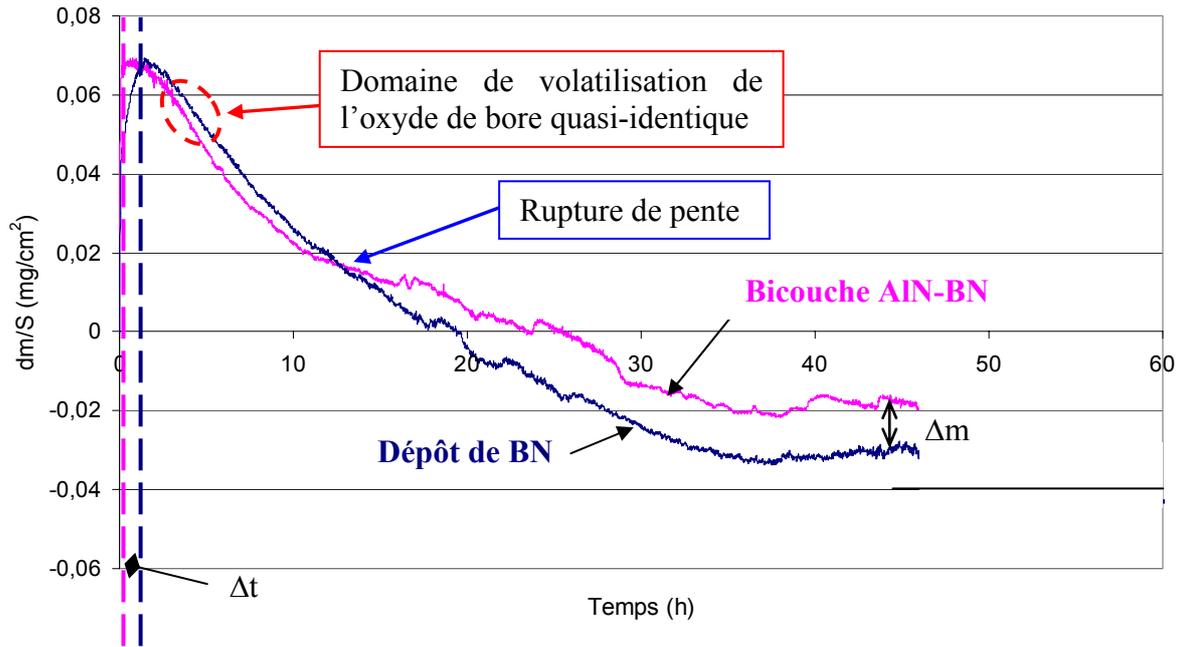


Figure 16 : Superposition des variations de masse en fonction du temps d'un bicouche AlN-BN et d'un dépôt de nitrure de bore oxydés à 900°C sous air sec.

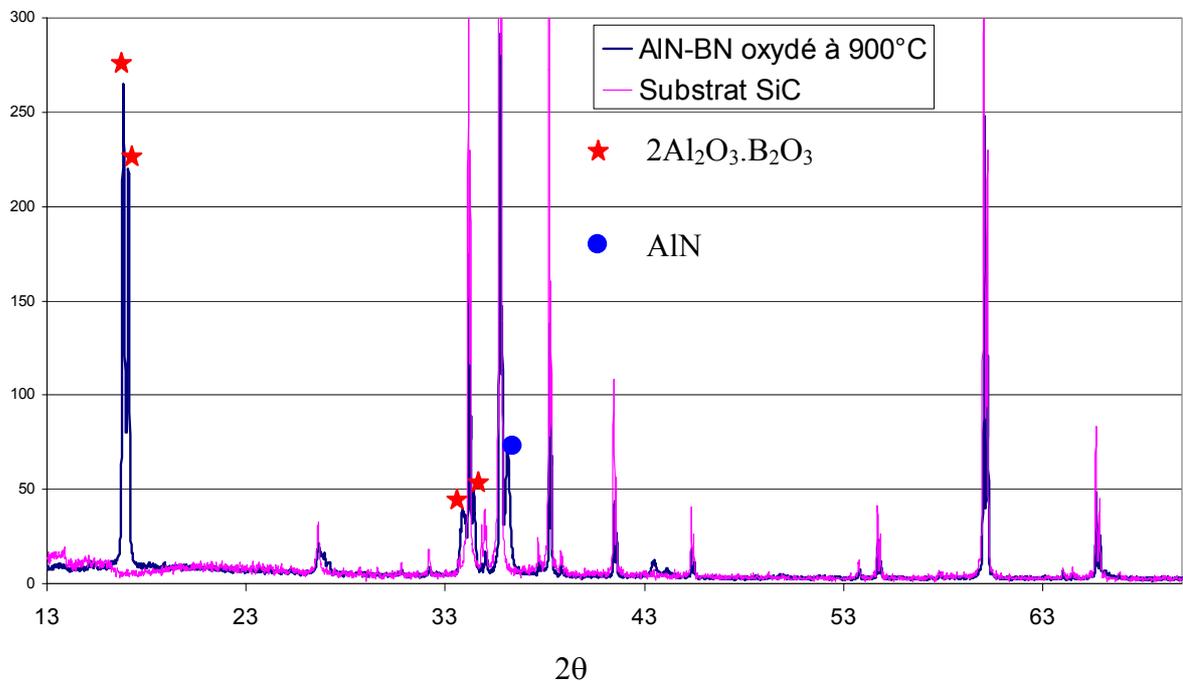


Figure 17 : Spectre de diffraction des rayons X du bicouche AlN-BN après 47h d'oxydation sous air sec à 900°C.

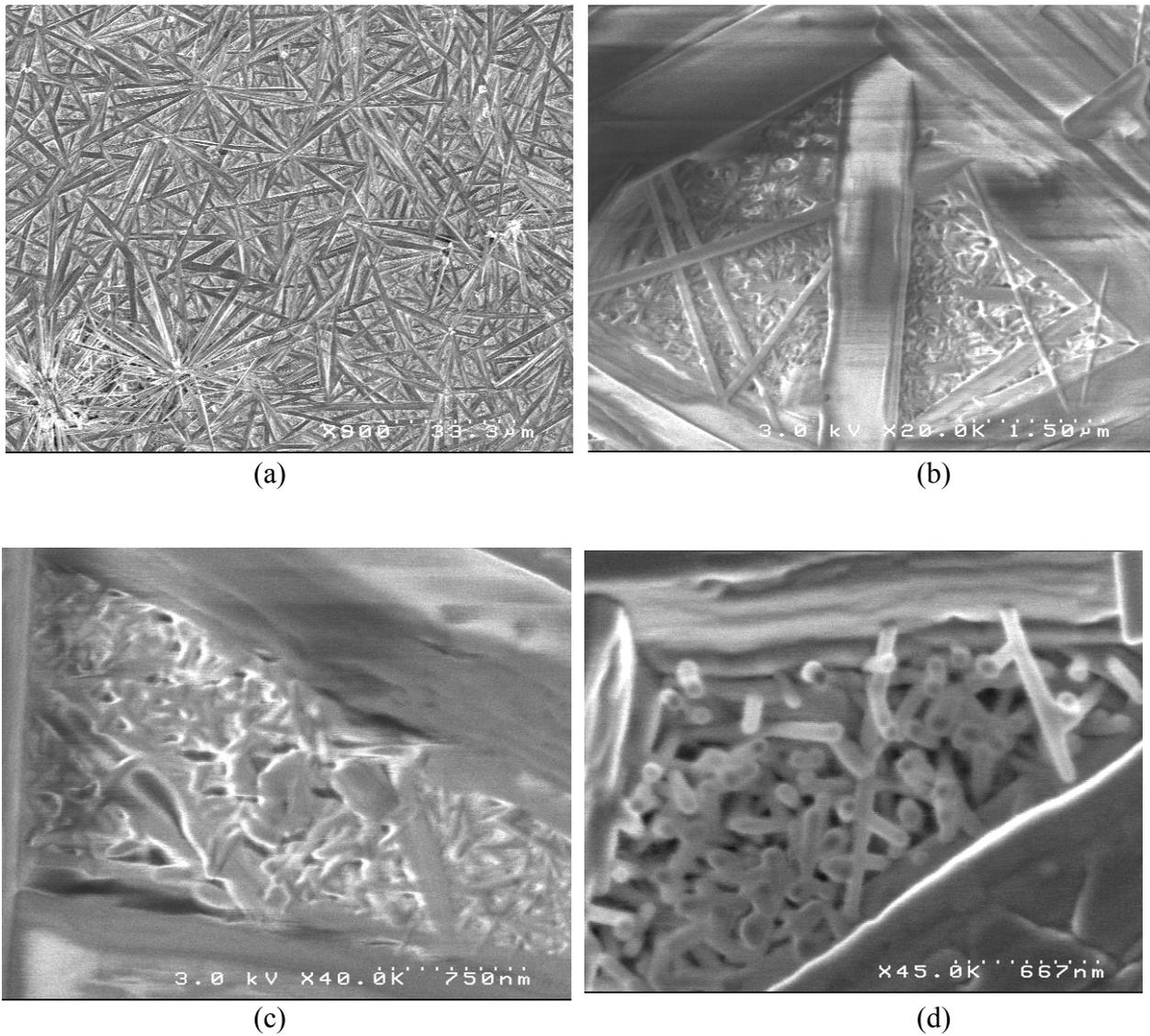


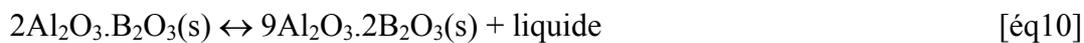
Figure 18 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la surface du bicouche AlN-BN après 47h d'oxydation sous air sec à 900°C.

bore n'est détectable qu'après 11 heures d'oxydation. Il est par conséquent nécessaire de former une certaine quantité de cristaux de composé défini afin d'obtenir une limitation notable de la volatilisation de l'oxyde de bore.

4.5 Décomposition péritectique de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$

4.5.1 Intérêt

D'après le diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (chapitre 2, figure 3), le composé défini $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ se décompose à partir de 1035°C pour former un second composé défini $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ avec libération d'un liquide riche en oxyde de bore suivant la réaction [éq10].



Lors de cycles thermiques au-dessus de 1035°C , la libération de ce liquide permettra d'alimenter la phase cicatrisante du matériau composite en oxyde fluide nécessaire à la cicatrisation. Le liquide libéré est essentiellement constitué d'oxyde de bore (B_2O_3) avec environ 3% d'alumine (Al_2O_3) dissous, ce qui pourra améliorer sa stabilité thermique et chimique. De plus la formation du borate d'aluminium haute température ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) permettra de maintenir emprisonner de l'oxyde de bore sous atmosphère humide à haute température (cf chapitre 2, paragraphe 2.4.3).

Afin d'observer décomposition péritectique, le matériau bicouche AlN-BN préalablement oxydé à 900°C sous air sec (avec formation du composé $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$: paragraphe 4.4) est traité à 1200°C pendant 24 heures sous atmosphère neutre (argon). La variation de masse due à la volatilisation de l'oxyde de bore libéré est difficilement détectable par analyse thermogravimétrique. Etant données les faibles quantités mises en jeu, cette variation reste dans la limite d'incertitude de la balance. L'objectif de cet essai est donc essentiellement de caractériser l'échantillon après traitement thermique, c'est à dire après volatilisation de l'oxyde de bore libéré, pour ne garder que les cristaux du composé $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.

4.5.2 Caractérisations

L'échantillon est couvert d'un film blanc qui se détache du substrat. Le spectre de diffraction des rayons X (figure 19) confirme la présence du composé défini $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ stable pour les températures supérieures à 1035°C (pic simple à $2\theta=16,494^\circ$) mais ne montre apparemment pas la présence d'oxyde de bore vitreux en grande quantité (absence de pic

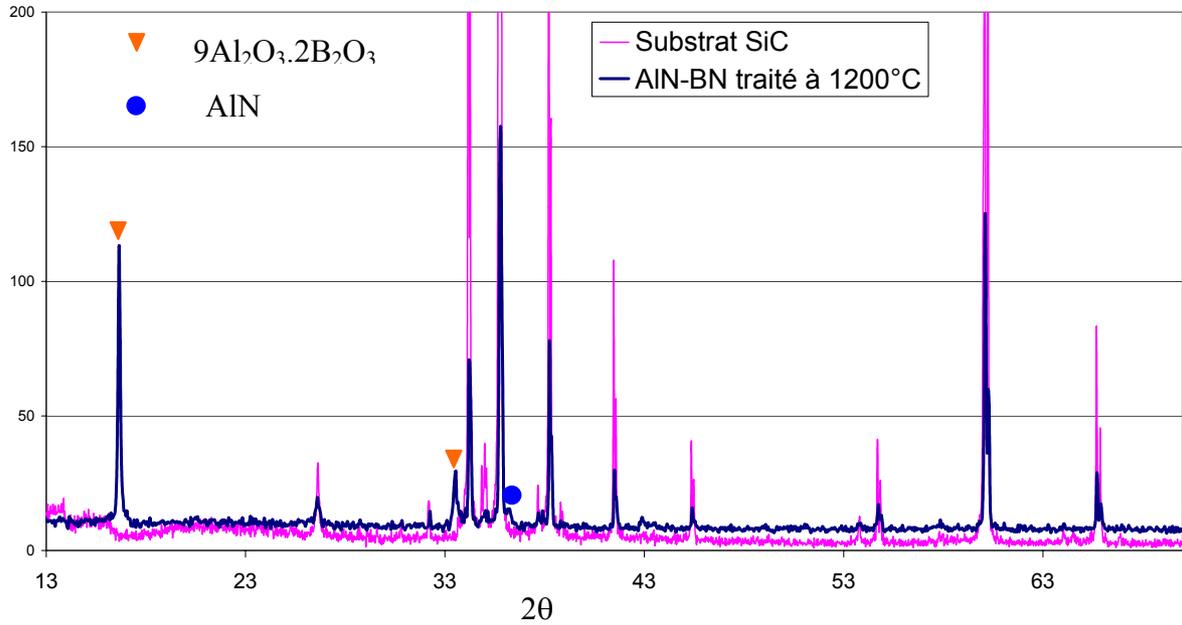


Figure 19 : Spectre de diffraction des rayons X du bicouche AlN-BN après 47h d'oxydation à 900°C et un traitement thermique pendant 24h à 1200°C sous atmosphère neutre.

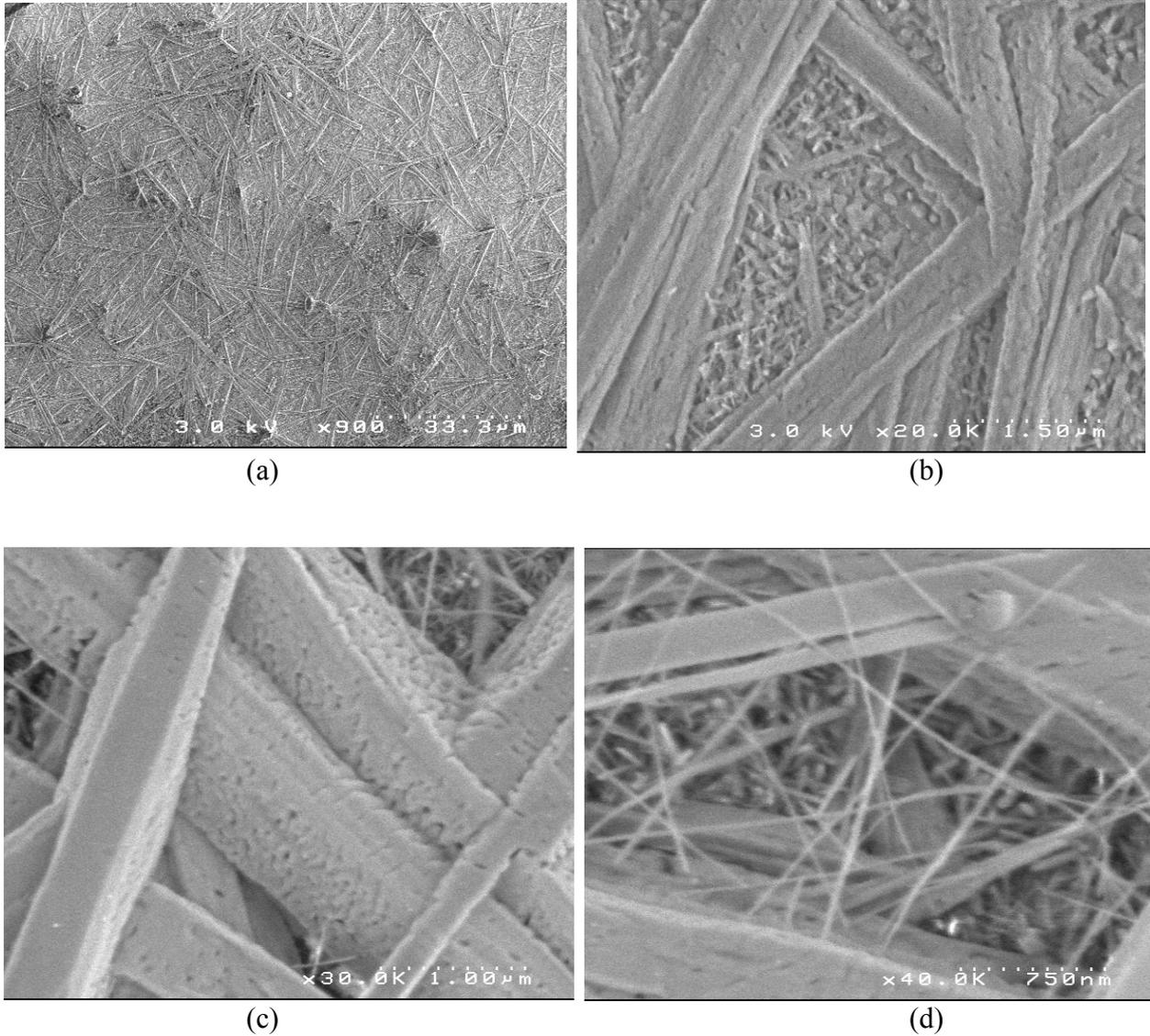


Figure 20 : Clichés par microscopie électronique à balayage de la surface du bicouche AlN-BN après 47h d'oxydation à 900°C et 24h de traitement thermique à 1200°C sous atmosphère neutre.

large autour de $2\theta \approx 20^\circ$) ni celle du composé défini $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (pics proches de $2\theta=16,746^\circ$ et $2\theta=16,939^\circ$).

Les cristaux $Al_{18}B_4O_{33}$ se présentent sous forme d'aiguilles, similaires à celles des cristaux $Al_4B_2O_9$ (figure 20a). De même la surface est constituée de gros cristaux en forme de bâtonnets parallèles au substrat sur un lit de plus petits cristaux qui croissent de façon désordonnée (figure 20b). Les plus gros cristaux ont une texture d'apparence piquetée (non observée sur les cristaux de $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$) (figure 20c).

Comparés aux petits cristaux formés à $900^\circ C$, ceux formés à $1200^\circ C$ sont plus fins et plus pointus (figure 20d). Peu de zones laissent apparaître de l'oxyde de bore résiduel. En effet, l'oxyde de bore libéré lors de la décomposition péritectique a du se volatiliser (à cause de la température élevée du test) ou réagir avec le nitrure d'aluminium sous-jacent.

4.6 Oxydation du co-dépôt bore-borure d'aluminium (B- AlB_{12})

A 600° et $900^\circ C$ sous air sec, les courbes de variation de masse en fonction du temps sont de type parabolique (figure 21). L'oxydation est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde de bore liquide formée.

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon oxydé à $600^\circ C$ sous air sec ne révèle pas la formation du composé défini $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ mais uniquement la présence d'oxyde de bore amorphe (formé probablement par oxydation du bore libre dans le co-dépôt). En effet, la bibliographie rapporte que l'oxydation du borure d'aluminium AlB_{12} devient notable seulement dès $700-800^\circ C$ [McKee, 1986]. Par contre le spectre de diffraction des rayons X (figure 22) ainsi que des clichés de microscopie à balayage (figure 23) de l'échantillon oxydé à $900^\circ C$ sous air sec pendant 47h montre la formation du composé défini $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ en petite quantité et celle d'une grande quantité d'oxyde de bore. La faible proportion de composé défini est liée à la faible proportion d'aluminium initialement présent (environ 4% atomique d'aluminium pour 96% atomique de bore).

4.7 Bilan-Discussion

L'oxydation d'un matériau bicouche $AlN-BN$ permet la formation en grande quantité des composés borates d'aluminium ($2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ et $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$) dont la stabilité a préalablement été démontrée sous atmosphère humide à haute température (respectivement pour $T < 1035^\circ C$ et $T > 1035^\circ C$). La réactivité vis à vis de la vapeur d'eau d'une partie de l'oxyde de bore est ainsi limitée.

Au dessous de 1035°C, les couches oxydes formées sont relativement denses. Au sein de ces couches, les porosités de taille inférieure à 100 nm apparaissent après volatilisation de l'oxyde de bore libre en fin de test. La volatilisation de l'oxyde de bore présent dans ces porosités est probablement limitée par l'effet de tension de surface entre le liquide et les cristaux.

Par ailleurs, dans le cas d'un matériau multicouche, la diffusion de l'oxygène et de la vapeur d'eau vers les couches sous-jacentes pourra devenir plus difficile malgré une surface qui tend à être poreuse. Dans le cadre de l'étude d'un composé $Al_8B_4C_7$ sous atmosphère oxydante à haute température, Wang et al. [Wang, 2000] ont montré la formation d'une couche protectrice initialement constituée de cristaux $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ et $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ et d'une phase liquide (B_2O_3). Pour les très hautes températures ($T > 1200^\circ C$), la phase liquide oxyde de bore devient très volatile et la diffusion plus rapide de l'oxygène à travers la couche protectrice est permise. Cependant, le gain de masse en fonction du temps observé entre 1400°C et 1500°C reste parabolique. Ceci traduit une diminution de la vitesse d'oxydation avec l'augmentation de la couche oxyde formée malgré une surface d'échantillon qui tend à être poreuse (pores de petite taille).

Dans le co-dépôt B-AlB₁₂, il serait nécessaire d'augmenter la proportion d'aluminium afin d'obtenir une protection efficace grâce à la formation en quantité suffisante d'un borate d'aluminium. L'avantage du borure d'aluminium est sa faible température de début d'oxydation ($T \approx 700^\circ C$) par rapport au nitrure d'aluminium ($T \approx 800^\circ C$). Cependant même s'il est possible de réduire la proportion de bore par rapport à celle du borure d'aluminium, le dépôt serait toujours largement excédentaire en bore par rapport à l'aluminium. En effet, la formation du composé défini $Al_4B_2O_9$ requière quatre atomes d'aluminium pour deux atomes de bore. L'avantage d'un multicouche (AlN-BN)_x est de pouvoir faire varier le rapport Al/B afin d'optimiser la protection.

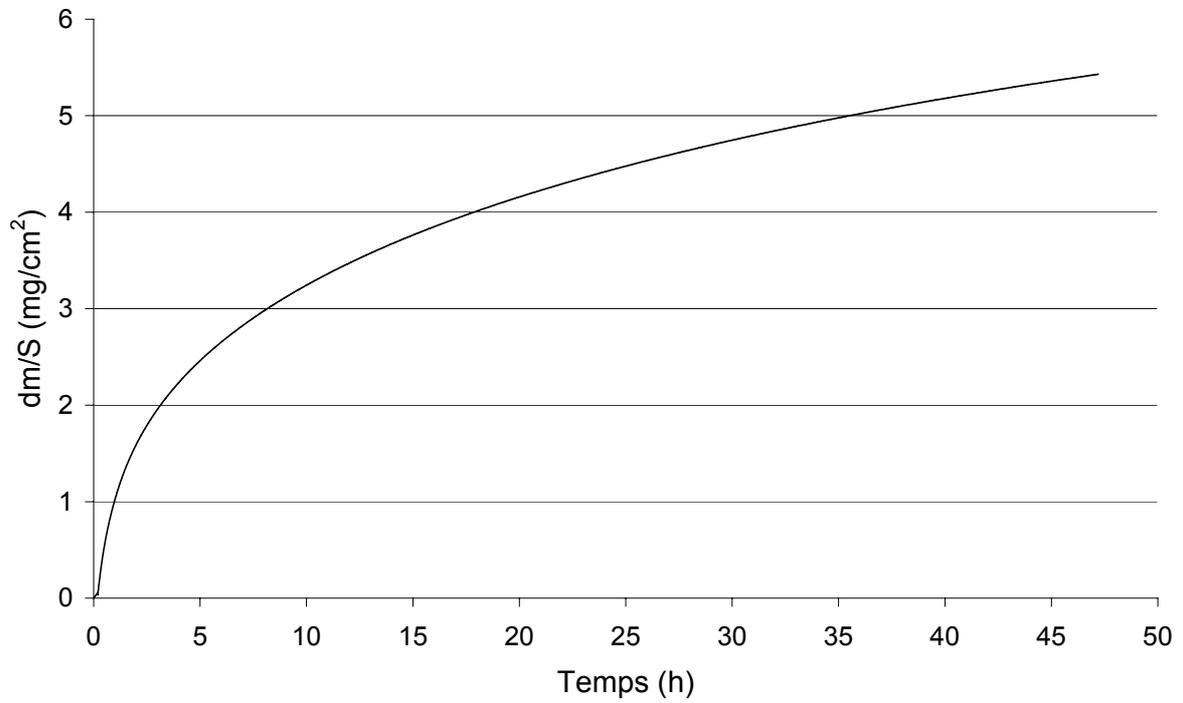


Figure 21 : Variation de masse en fonction du temps de l'échantillon B-AlB₁₂ à 900°C sous air sec.

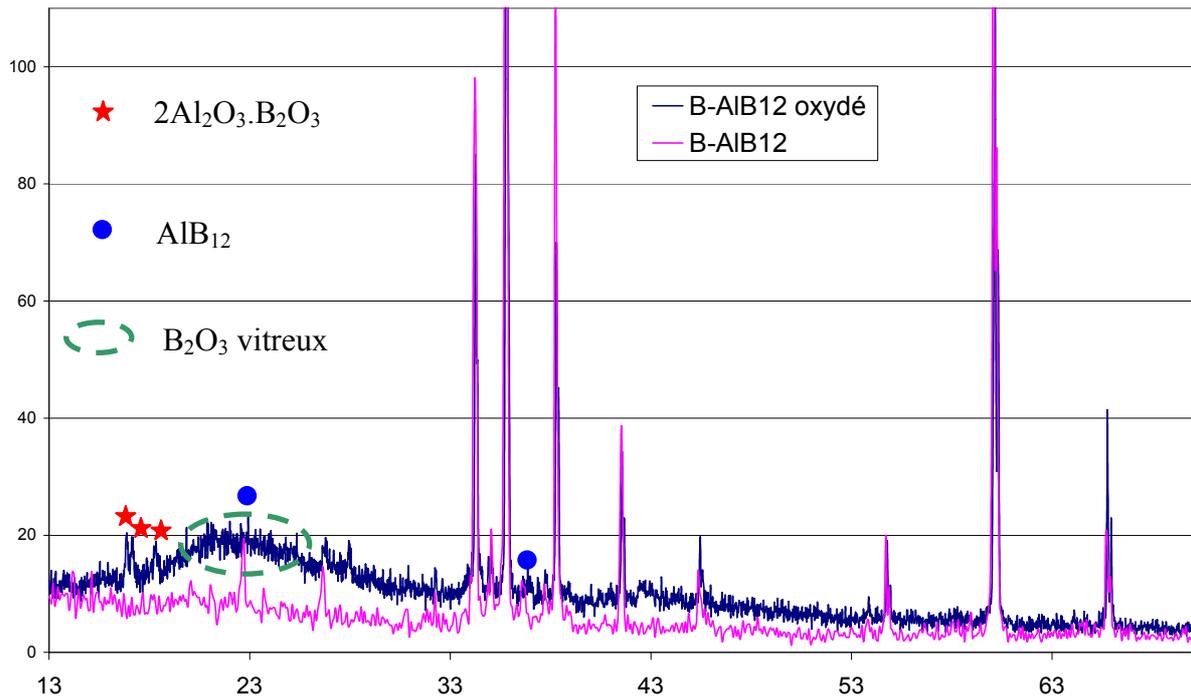


Figure 22 : Superposition des spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon B-AIB₁₂ avant et après 47h d'oxydation à 900°C sous air sec.

Figure 23 : Micrographies par microscopie électronique à balayage de la surface de l'échantillon B-AIB₁₂ avant et après 47h d'oxydation à 900°C sous air sec.

5 TEST SOUS ATMOSPHERE CORROSIVE DE MINICOMPOSITES

Les minicomposites testés en durée de vie, de type 2 et de type 3 contiennent un multicouche contenant du nitrure d'aluminium (AlN) et du nitrure de bore (BN) (respectivement $(\text{AlN-BN})_n$ et $(\text{AlN-BN})_m$, tableau 1, figure 7). Les tests de durée de vie sous atmosphère corrosive à haute température ont pour but d'évaluer l'amélioration de l'efficacité de la phase cicatrisante ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) grâce à la formation des borates d'aluminium ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ou $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$). La croissance sous atmosphère humide des cristaux de borates d'aluminium noyés dans un liquide oxyde de bore au sein de fissures (résultant d'une charge mécanique sous atmosphère corrosive) reste également à explorer.

5.1 Traction sur minicomposites à température ambiante

Préalablement aux tests de durée de vie sous charge statique, il est nécessaire d'étudier le comportement mécanique des minicomposites. Tout d'abord, il faut vérifier que l'ajout du multicouche $(\text{AlN-BN})_n$ au sein de la matrice ne modifie pas notablement le processus d'endommagement à température ambiante de ces minicomposites par rapport aux minicomposites de type 1 (référence SiC) afin de pouvoir effectuer ces tests à contrainte égale (dans le cas contraire, il serait nécessaire de travailler à déformation égale afin de pouvoir comparer les résultats de durée de vie). Ensuite, il faut évaluer la force associée à la limite élastique (F_e) des matériaux. Lors des essais de durée de vie sous charge statique, la valeur de la force appliquée sera fixée à 10% au dessus de la force à la limite élastique des minicomposites afin d'ouvrir des fissures mais de ne pas entraîner la rupture immédiate du matériau. Par ailleurs, les caractéristiques à rupture (F_R et ϵ_R) seront comparées entre les différents types de minicomposites.

Dans le cas d'un composite SiC/SiC à renfort fibreux, la déformation à la rupture de la matrice est inférieure à celle des fibres ($\epsilon_m^R < \epsilon_f^R$). Lorsque la déformation du composite atteint celle à rupture de la matrice, il y a microfissuration matricielle. Les fibres supportent alors localement toute la charge appliquée sur des longueurs de décohesion (l_d) fibres/matrice (figure 24). La rupture intervient ensuite lorsque les fibres ne reprennent plus localement la charge.

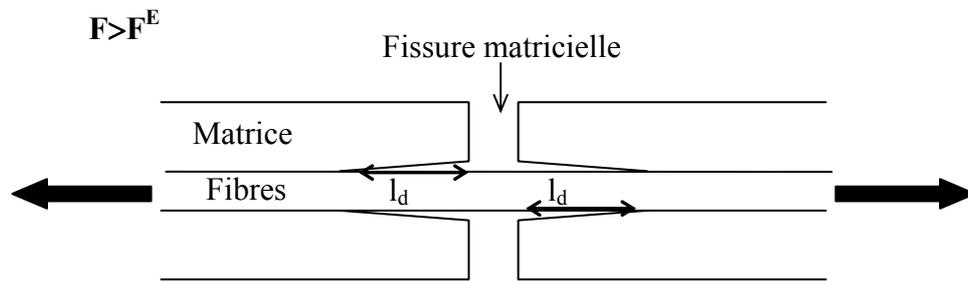


Figure 24 : Endommagement d'un minicomposite.

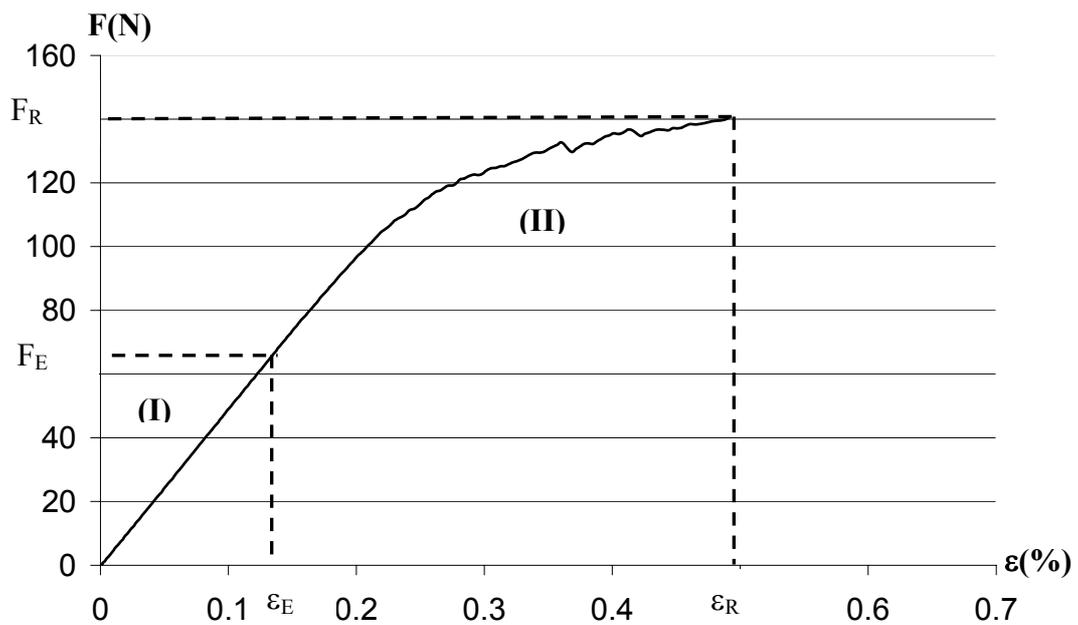


Figure 25 : Courbe de traction obtenue à température ambiante sur un minicomposite (SiC/matrice Si-B-C) « brut » sans infiltration supplémentaire dans le réacteur du LCTS).

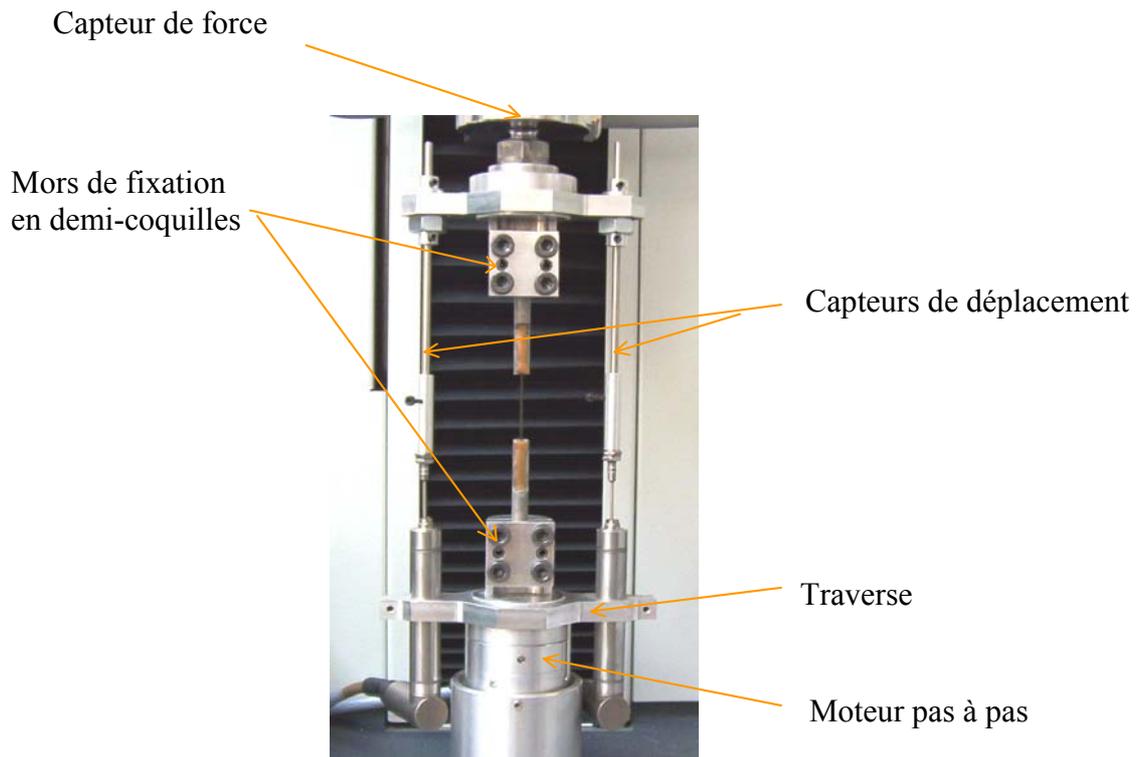
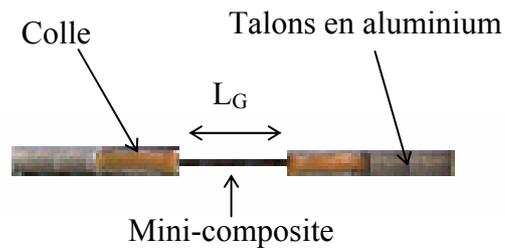


Figure 26 : Dispositif de traction des minicomposites à température ambiante.



L_G : longueur de jauge

Figure 27 : Préparation d'un minicomposite pour l'essai de traction à température ambiante.

La figure 25 présente une courbe Force-Déformation obtenue par traction à température ambiante d'un minicomposite (SiC/matrice Si-B-C) « brut » (sans infiltration supplémentaire). La partie linéaire (**I**) représente la déformation élastique du minicomposite. Il y a une répartition uniforme de la charge appliquée sur la section totale du minicomposite (fibres et matrice). La seconde partie de la courbe (**II**) représente l'endommagement progressif de la matrice jusqu'à rupture.

5.1.1 Description du dispositif

Les essais de traction à température ambiante sur minicomposites sont effectués sur une machine de traction conçue au laboratoire (figure 26). L'équipement est composé de :

- deux capteurs de déplacement (précision 0,1 μ m) qui permettent de vérifier l'alignement de l'échantillon dans l'axe de sollicitation
- d'un capteur de force d'une capacité de 500 N
- d'un moteur pas à pas, permettant le pilotage de la traverse inférieure mobile (vitesse de déplacement de la traverse constante à 0,05 mm.min⁻¹).

Le déplacement est imposé dans l'axe du mini-composite par la traverse inférieure mobile. Les capteurs de déplacement mesurent la déformation du minicomposite et le capteur de force enregistre la force appliquée correspondant au déplacement imposé. La complaisance du système (égale à 0,3 μ m/N) a été déterminée en réalisant des essais à longueur de jauge (L_G) variable. Les minicomposites sont collés dans des talons en aluminium (figure 27) en respectant une longueur de jauge égale à 25 mm. L'utilisation d'un gabarit de collage permet de centrer correctement le minicomposite et limite donc la dispersion issue de la préparation des échantillons.

5.1.2 Résultats

D'un minicomposite à un autre et le long d'un même minicomposite, la section peut évoluer [Forio, 2000] (figure 28). Par conséquent, la force appliquée ne peut pas être convertie en contrainte appliquée sur le minicomposite. Les courbes de traction sont représentées en force en fonction de la déformation ($F = f(\epsilon)$). Ces courbes sont semblables pour les minicomposites de référence (type 1) et les minicomposites avec le séquençage (AlN-BN)_n (type 2) (figure 29).

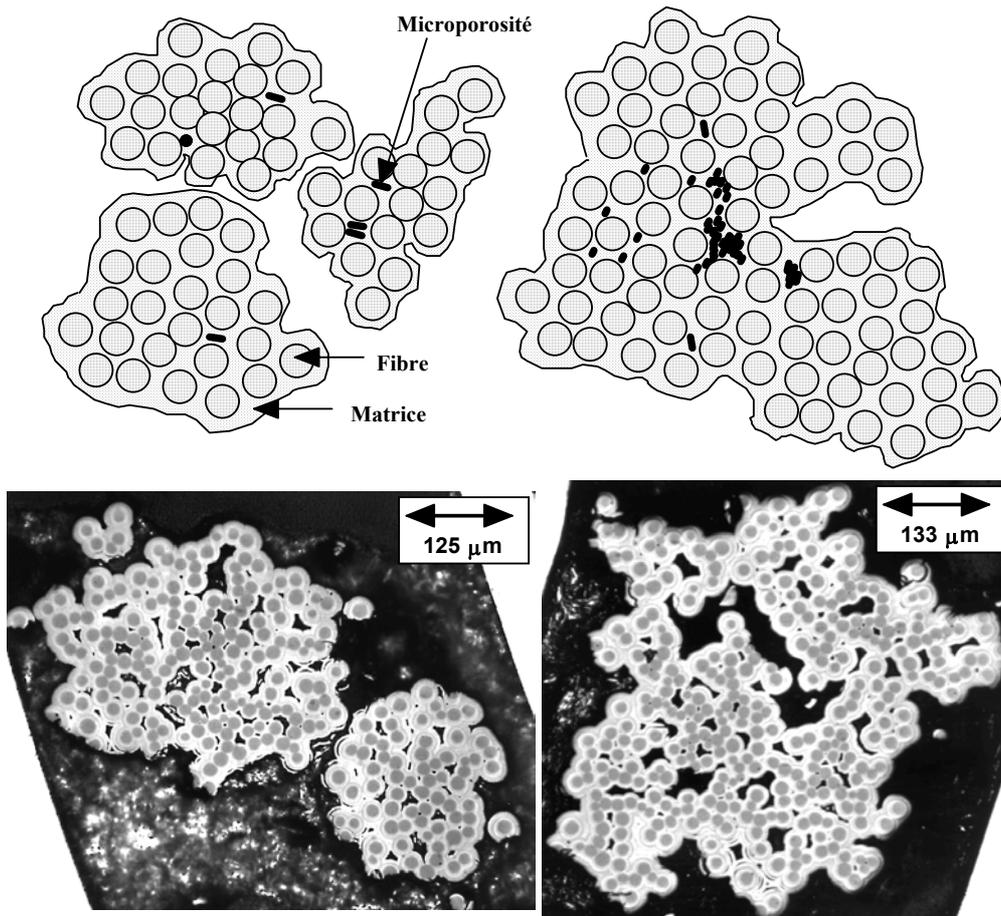


Figure 28 : Différentes sections rencontrées dans les minicomposites [Forio, 2000].

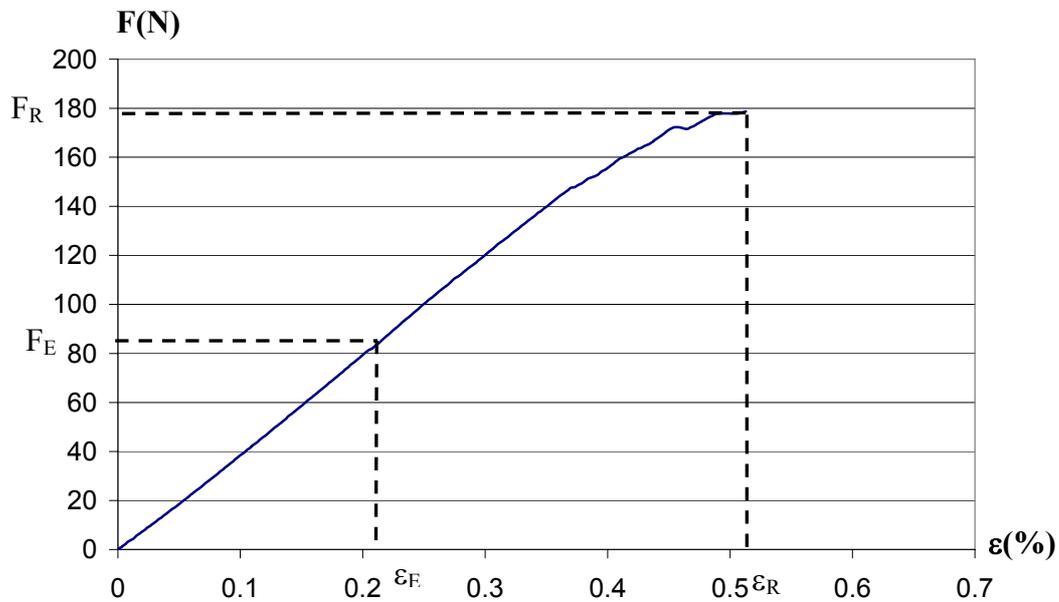


Figure 29 : Courbe Force-Déformation de traction monotone, d'un minicomposite de type 2 (séquençage $(AlN-BN)_n$).

Il est simplement noté une diminution du domaine d'endommagement en comparaison avec les minicomposites « bruts » (figure 25). La fissuration complète de la matrice est obtenue pour un faible incrément de déformation. Par ailleurs, le faciès de rupture des minicomposites présente des fibres déchaussées caractéristique d'une rupture non fragile.

5.1.3 Exploitation des courbes de traction monotone sur minicomposites

Le tableau 2 présente les résultats obtenus pour les différents types de minicomposites. Le taux de matrice indiqué correspond au pourcentage massique de matrice dans le minicomposite « brut » (i.e infiltré uniquement avec une matrice Si-B-C).

Echantillon	Matrice	Taux de matrice	$F_e(N)$	$\epsilon_e(\%)$	$F_R(N)$	$\epsilon_R(\%)$	* $\sigma_{R/500fibres}(MPa)$
1	Si-B-C	72,3 %	66,2	0,14	140,4	0,49	1823
2	Si-B-C	79,8 %	114	0,20	176,3	0,49	2291
3	Si-B-C	80,6 %	105,1	0,17	180,8	0,33	2349
4	Si-B-C + type 1	68 %	84,3	0,20	148,9	0,54	1934
5	Si-B-C + type 1	69,3 %	73,4	0,26	112,1	0,46	1456
6	Si-B-C + type 2	69,3 %	84,3	0,21	178,7	0,51	2322
7	Si-B-C + type 2	69,2 %	70	0,14	151,6	0,38	1969

Tableau 2 : Caractéristiques mécaniques des minicomposites.

Les essais 1, 2 et 3 confirment que les forces à la limite élastique et à la rupture augmentent avec le taux de matrice. Les taux initiaux de matrice (avant infiltration supplémentaire) des échantillons 4, 5, 6 et 7 sont donc pris équivalents afin de pouvoir comparer leurs caractéristiques mécaniques. Malgré un petit nombre d'essais, il est possible d'affirmer que les caractéristiques mécaniques observées (F_R , ϵ_R et en particuliers F_e , ϵ_e) restent du même ordre de grandeur. L'épaisseur du multicouche $(AlN-BN)_n$ ajouté est en effet relativement faible par rapport à l'épaisseur totale de la matrice, ce qui limite son influence sur le comportement mécanique. Les essais de durée de vie pourront donc être effectués à charge équivalente (i.e charge à la limite élastique + 10%), ce qui correspond à :

* $\sigma_{R/500fibres}$ = contrainte équivalente sur une surface de 500 fibres

- une charge de 9,5 kg pour $F_e = 84$ N.
- une charge de 8,5 kg pour $F_e = 73$ N.

5.2 Test de durée de vie sous atmosphère corrosive à haute température

5.2.1 Description du dispositif

Le système expérimental mis en place permet d'exercer une sollicitation mécanique statique dans l'alignement des fibres, à haute température sous atmosphère humide (figure 30). L'air humide est généré par barbotage d'air reconstitué (78% N_2 /22% O_2) dans un réservoir d'eau chauffé grâce à un bain thermostaté ($T = 46^\circ C$). A cette température, l'air saturé à 10 kPa de pression de vapeur d'eau est transporté vers le dispositif de durée de vie. Ce dispositif est constitué d'un four à paroi réfractaire cylindrique muni d'un tube silice (qui limite son utilisation à $1100^\circ C$). Les minicomposites sont collés (ciment de type alumine) dans des tubes d'alumine en qualibrant la longueur de jauge à 25 mm (figure 31) et placés au centre du four. Lorsque la température de test est atteinte, la mise sous charge s'effectue avec précaution (afin d'éviter tout endommagement qui ne soit pas dans l'axe des fibres) grâce à un support mobile équipé d'une vis micrométrique. L'arrivée d'air humide au sein du four est alors déclenchée ainsi que le système d'acquisition du temps à rupture du minicomposite (durée de vie). Au moment où le minicomposite se rompt, la charge appliquée déclenche un capteur en tombant et l'heure précise de la fin d'essai est enregistrée.

5.2.2 Résultats

Les tests de durée de vie sont réalisés à $900^\circ C$ sous 10 kPa de pression partielle de vapeur d'eau à une pression totale de 100 kPa (vitesse des gaz $\sim 2,3$ cm/s en zone froide). Dans ces conditions de test, l'application d'une charge de 9,5 kg (en accord avec les résultats du 5.1.3) s'est avérée trop sévère puisque les durées de vie obtenues n'ont pas excédées 20 minutes. D'un point de vue mécanique, l'endommagement est probablement trop important. La caractérisation morphologique des faciès de rupture montre une disparition importante des couches contenant du bore (présence de vide) dans le séquençage de la matrice Si-B-C pour les minicomposites de type 1 et 2 ainsi que dans le multicouche $(AlN-BN)_n$ pour les minicomposites de type 2. D'un point de vue chimique, les larges fissures matricielles créées représentent sans doute des chemins de diffusion trop larges pour les espèces corrosives (H_2O , O_2) à cœur du matériau ainsi que pour l'évacuation des espèces gazeuses issues de l'oxydation/corrosion (CO_2 , $H_xB_yO_z$). La charge statique à appliquer a donc été fixée à 8,5 kg

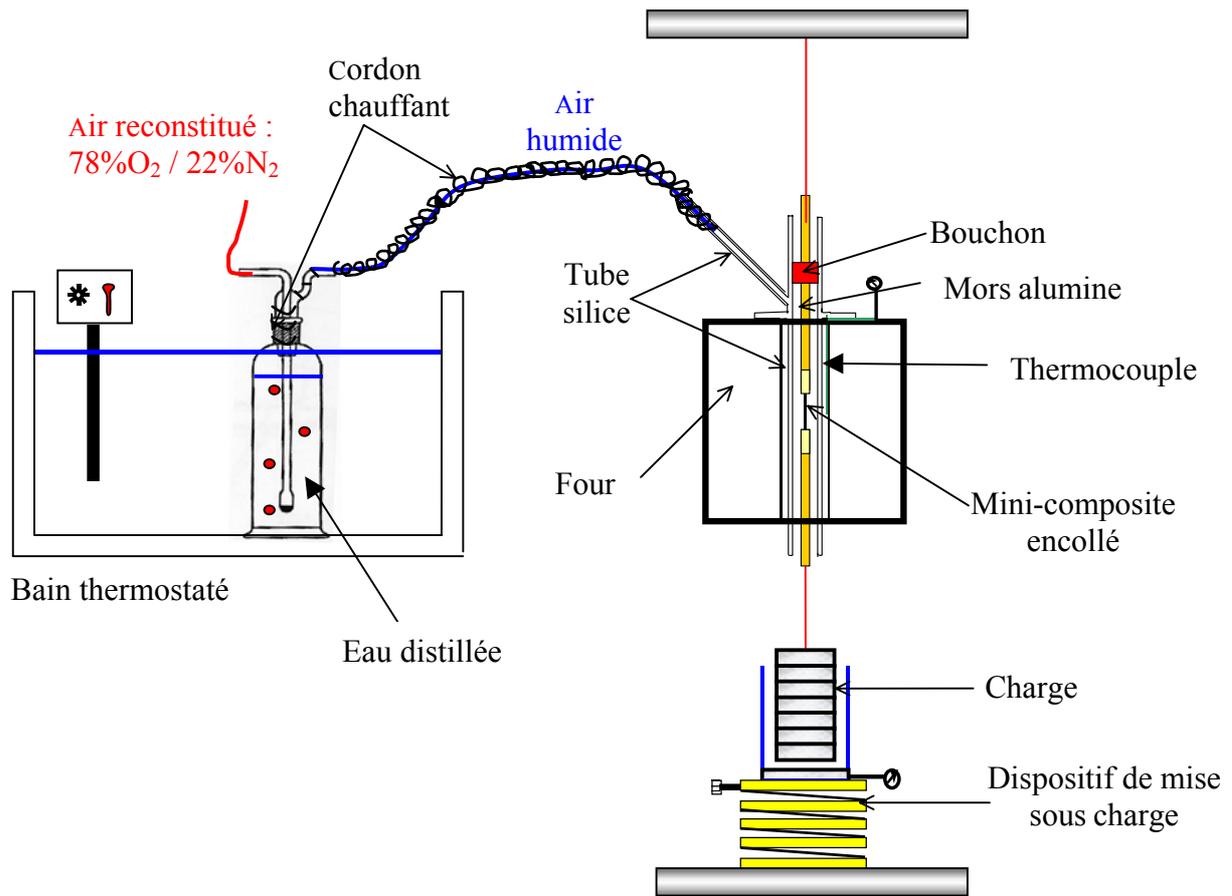


Figure 30 : Dispositif expérimental de test de durée de vie sous atmosphère corrosive à haute température.

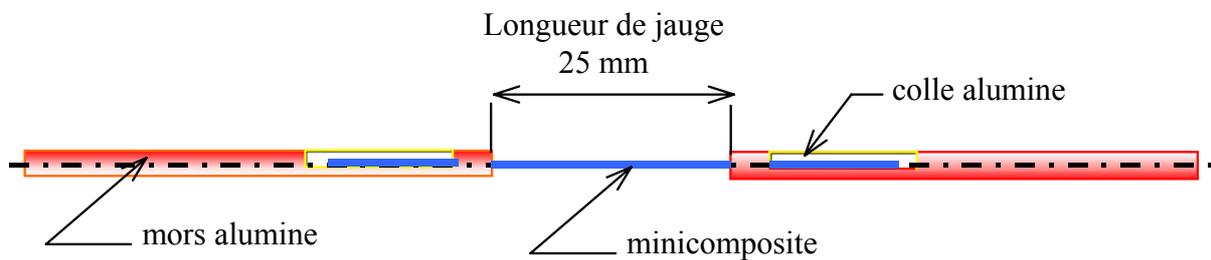


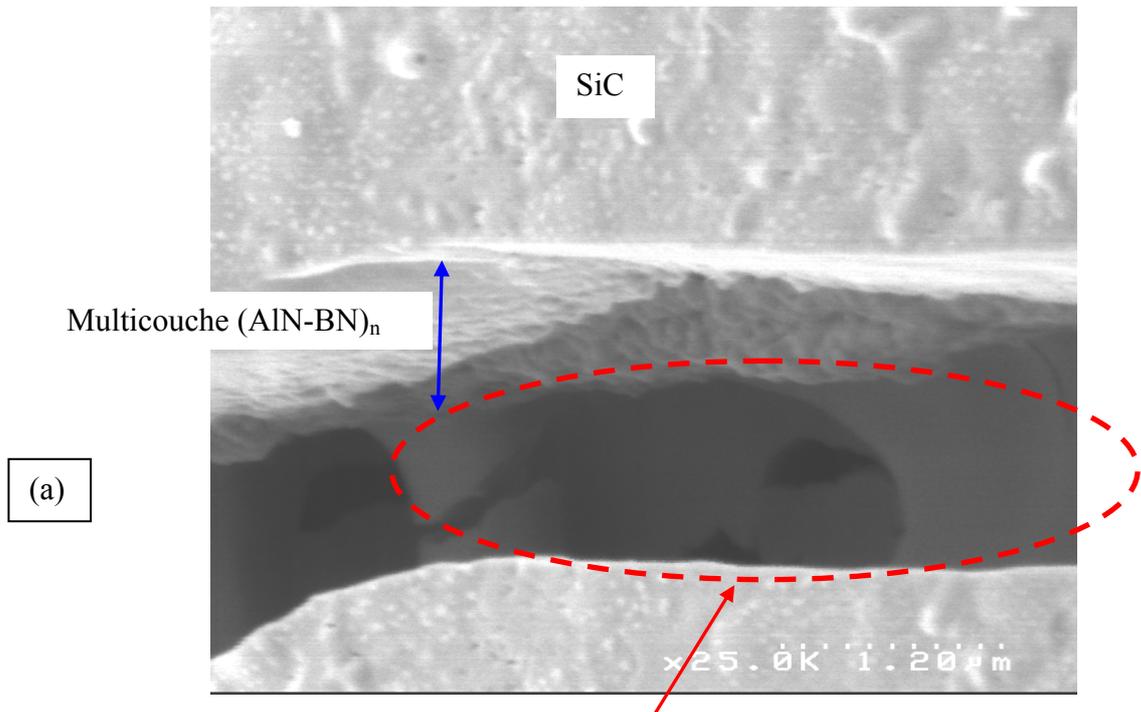
Figure 31 : Préparation du minicomposite pour un essai de durée de vie à haute température.

afin d'obtenir des durées de vie plus élevées qui devraient permettre de dégager une différence de comportement entre les minicomposites de type 1 et de type 2.

Cependant, étant donné le manque de reproductibilité des résultats et le petit nombre d'essais réalisés, aucune tendance du point de vue durée de vie n'a pu être dégagée. Des analyses morphologiques et chimiques sur ces échantillons ont donc été réalisées afin d'observer d'éventuels changements morphologiques qui prouveraient la formation du composé défini $Al_4B_2O_9$ recherché.

Pour les minicomposites de type 1 et 2, les fissures observées à proximité de la zone de rupture ne montrent pas de cicatrisation jusqu'à la surface de l'échantillon (absence de solide vitreux émergeant de la fissure). La matrice Si-B-C capable de produire la phase cicatrisante de type borosilicate ($B_2O_3-SiO_2$) à cette température est couverte respectivement de 4 μm et 2 μm de carbure de silicium. Or sous atmosphère humide à haute température, la phase cicatrisante est appauvrie en oxyde de bore en raison de sa volatilisation. La mobilité de cette phase est alors limitée en raison d'une viscosité plus élevée, ce qui pourrait limiter son ascension dans la fissure jusqu'à la surface (figure 32a). Par ailleurs, la faible proportion de nitrure de bore par rapport au nitrure d'aluminium dans le multicouche $(AlN-BN)_n$ élaboré dans les minicomposites de type 2 semble conduire à la formation d'une quantité d'oxyde de bore insuffisante pour combler la fissure jusqu'à la surface (figure 32b). En effet, il y a consommation de l'oxyde de bore par volatilisation sous forme $H_xB_yO_z$ mais également par formation probable d'un borate d'aluminium. En effet, dans les fissures (figure 33a) ainsi qu'au niveau de zones éclatées du dépôt (figure 33b et 33c), il est observé un changement morphologique avec la présence d'aiguilles orientées aléatoirement (différentes de celles observées pour le dépôt de nitrure d'aluminium) au niveau du multicouche $(AlN-BN)_n$.

Afin de déterminer la composition de ces aiguilles, un dosage par spectrométrie d'électrons Auger a été réalisé (figure 34). Le silicium est absent tout au long du profil et le carbone disparaît dès les premiers nanomètres de décapage. Le carbure de silicium n'est donc pas dans la zone explorée et le carbone présent en surface est associé à de la pollution. Après le décapage de surface, l'azote est également absent, ce qui prouve que ces aiguilles ne sont



Phase cicatrisante (produite par oxydation de la matrice Si-B-C) dans la fissure, loin de la surface

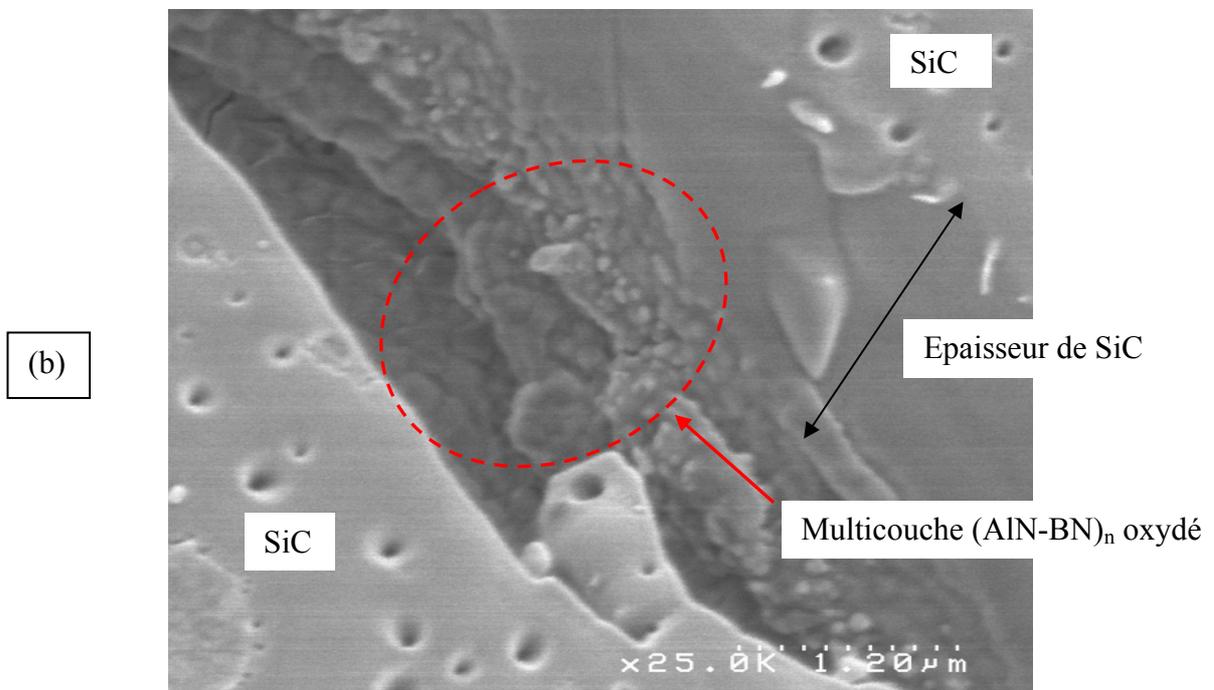


Figure 32a et 32b : Clichés de microscopie électronique à balayage d'un minicomposite de type 2 après 37 heures sous atmosphère corrosive à 900°C avec une charge de 8,5 kg.

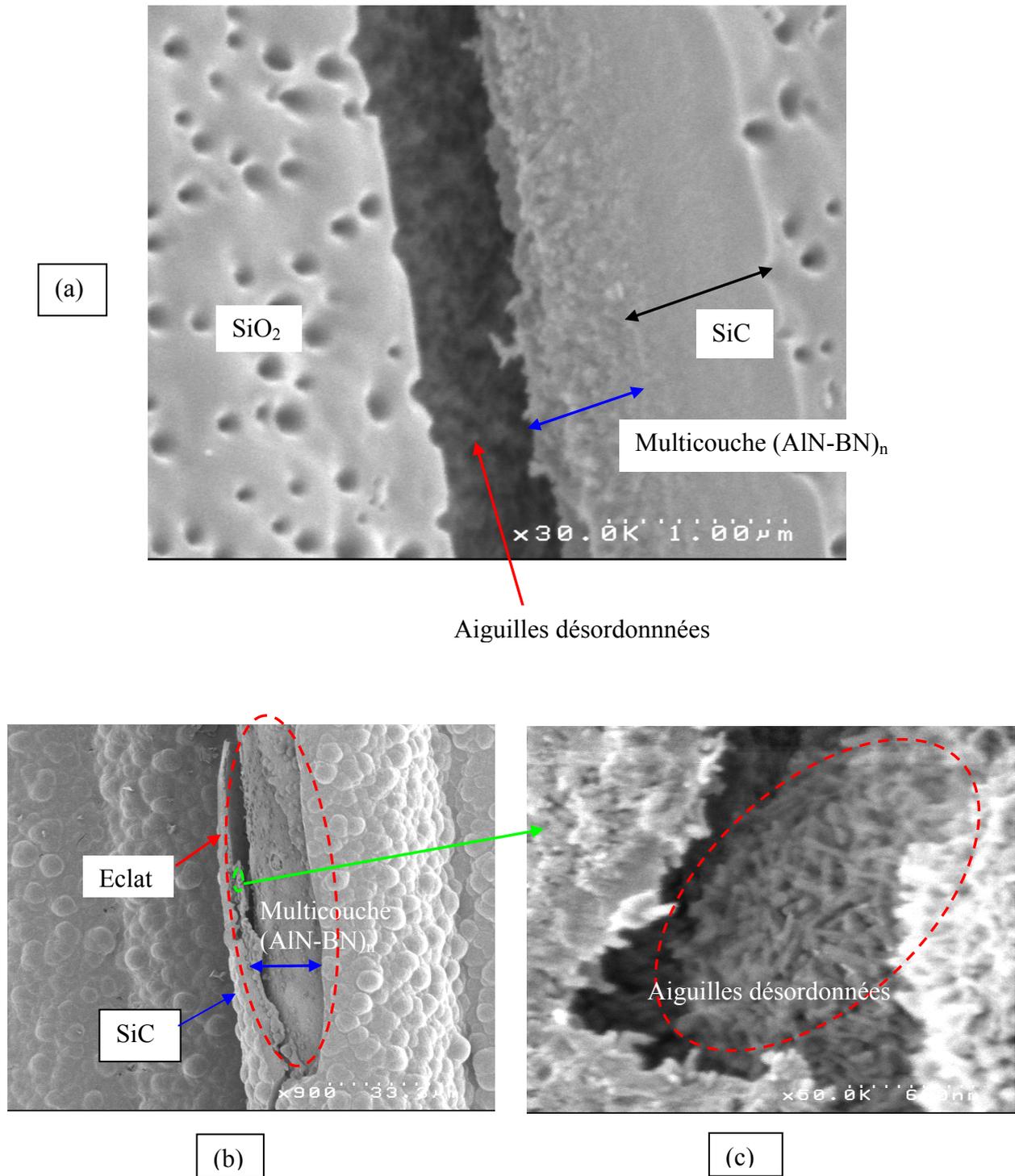


Figure 33 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'un minicomposite de type 2 après 37 heures sous atmosphère corrosive à 900°C avec une charge de 8,5 kg.

- (a) Fissure au sein du multicouche (AlN-BN)_n
- (b) Zone d'éclat
- (c) Agrandissement d'une zone de l'éclat correspondant au multicouche (AlN-BN)_n, montrant la présence d'aiguilles désordonnées.

pas des cristaux de nitrure d'aluminium (AlN). Les trois principaux éléments détectés sont l'oxygène (57% atomique), l'aluminium (30% atomique) et le bore (8% atomique).

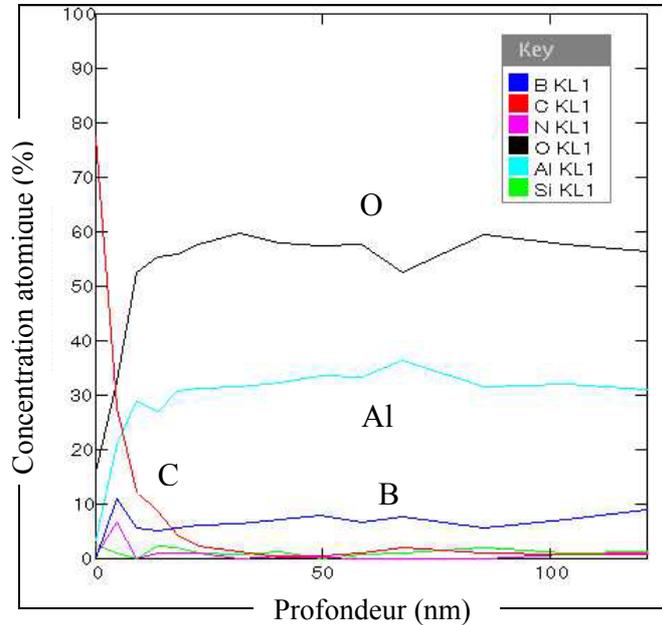


Figure 34 : Profil en profondeur par spectrométrie d'électrons Auger de la zone d'éclat observée figure 34c.

Le tableau 3 présente les rapports atomiques calculés dans le cas de l'alumine (Al_2O_3), du borate d'aluminium ($2Al_2O_3.B_2O_3$) et mesurés dans la zone analysée.

	Rapport Al/B	Rapport Al/O	Rapport B/O
Al_2O_3	///	0,67	///
$2Al_2O_3.B_2O_3$	2	0,44	0,22
zone analysée	3,75	0,53	0,14

Tableau 3 : Rapports atomiques des composés attendus et de la zone analysée.

La zone analysée présente donc un excès d'aluminium par rapport au bore et à l'oxygène et un manque de bore par rapport à l'oxygène, pour considérer que cette zone est constituée uniquement de borate d'aluminium ($2Al_2O_3.B_2O_3$). En formulant le dosage obtenu en composé alumine (Al_2O_3) et oxyde de bore (B_2O_3), la zone analysée comporterait une

proportion de 15 Al_2O_3 pour 4 B_2O_3 soit également 4 borates d'aluminium ($2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3$) pour 7 alumine (Al_2O_3). La zone analysée (en largeur et en profondeur) peut donc être apparentée à un mélange d'alumine et de borate d'aluminium. En effet, l'épaisseur initiale de nitrure de bore étant limitée et la volatilisation de l'oxyde de bore importante, la quantité d'oxyde de bore susceptible de réagir avec l'alumine formée par oxydation du nitrure d'aluminium est faible. La formation du borate d'aluminium a donc probablement lieu sur une couche résiduelle d'alumine. La couche de borate d'aluminium constituée de cristaux enchevêtrée étant poreuse, l'analyse en profondeur prend certainement en compte la couche d'alumine sous-jacente.

Par ailleurs, la surface externe (normalement constituée du carbure de silicium) des minicomposites de type 1 et 2 présente un aspect lisse et de nombreux cratères (figures 33a). Etant donné le caractère amorphe et l'excès de silicium contenu dans ce carbure de silicium, ces cratères sont vraisemblablement issus de la libération de dioxyde de carbone ou de monoxyde de carbone, produits gazeux de l'oxydation.



5.2.3 Conclusion

Plusieurs paramètres difficilement quantifiables peuvent influencer de manière significative la durée de vie des minicomposites :

- l'endommagement préalable à l'étape d'élaboration dans le réacteur (découpage, collage sur cadre)
- le taux de densification (taux massique de matrice)
- l'alignement des fibres (foisonnement, courbure)
- l'endommagement des minicomposites lors de leur mise en place dans le dispositif de durée de vie (collage dans les mors, mise en compression, cisaillement).

Un plus grand nombre d'essais seraient nécessaires à l'observation d'une tendance quant à l'amélioration de la durée de vie des minicomposites grâce à l'ajout du multicouche $(\text{AlN-BN})_n$. Aucune conclusion n'a donc été établie sur ce point. Cependant, des informations

importantes sont issues des analyses morphologiques et chimiques. Tout d'abord, la formation du borate d'aluminium a été observée sous atmosphère corrosive à haute température. Par contre, les fissures ne semblent pas comblées au niveau du multicouche $(\text{AlN-BN})_n$. Ceci est certainement lié au fait que la quantité d'oxyde de bore formé n'est pas suffisante en raison de la trop faible épaisseur de nitrure de bore de départ. En effet, une certaine quantité de liquide (B_2O_3) est nécessaire au transport des borates d'aluminium à partir du multicouche dans les fissures afin de les combler. D'autre part, l'ajout d'une épaisseur de carbure de silicium rend difficile les observations au niveau du multicouche.

5.3 Vieillessement sous atmosphère corrosive à haute température après fissuration

En raison des difficultés énumérées précédemment, les minicomposites de type 3 ont été élaborés. Ils sont constitués de la matrice Si-B-C et d'un multicouche $(\text{AlN-BN})_m$ sans ajout de carbure de silicium. Ce nouveau multicouche possède une alternance de couches plus fines de nitrure d'aluminium et de nitrure de bore avec une quantité plus importante de nitrure de bore. Par contre, étant donnée la différence du taux de matrice (infiltration supplémentaire d'épaisseur plus faible), ces minicomposites ne peuvent pas être comparés aux minicomposites de type 1 du point de vue mécanique et durée de vie. Des tests de vieillissement (sans charge) sous atmosphère humide à haute température ont donc été réalisés sur les minicomposites de type 3 afin d'observer la croissance des cristaux ($2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3$) au sein des fissures.

5.3.1 Démarche expérimentale

Les minicomposites de type 3 sont tout d'abord amenés à rupture sur la machine de traction à température ambiante (cf paragraphe 5.1) pour assurer la formation de fissures matricielles. Ensuite, les tests de vieillissement (sans charge) de ces échantillons sont menés sous atmosphère corrosive (10 kPa de pression partielle de vapeur d'eau) à 900°C pour des vitesses de gaz de 0,2 cm/sec (dispositif d'analyse thermogravimétrique : paragraphe 4.1) ou de 2,3 cm/sec (dispositif de durée de vie : paragraphe 5.2).

5.3.2 Résultats des tests de vieillissement

Les figures 35 et 36-37 présentent les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage sur les échantillons testés respectivement pour des vitesses de gaz de 0,2 cm/sec et de 2,3 cm/sec.

L'absence d'une couche externe de carbure de silicium permet d'observer plus facilement les composés formés par oxydation au niveau du multicouche $(\text{AlN-BN})_m$ (changements morphologiques). Les fissures apparaissent davantage obstruées comparées à celles observées dans le cas des minicomposites de type 2.

A plus faible vitesse de gaz, les fissures sont comblées par de nombreux cristaux aciculaires (aiguilles) et/ou une phase vitreuse (figure 35a à 35f). Etant donnée la morphologie en aiguille de ces cristaux, ils sont apparentés (confirmation par analyse chimique à venir) à des cristaux de borates d'aluminium $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ stables à 900°C sous atmosphère humide (cf chapitre 2, paragraphe 2). L'oxyde de bore (B_2O_3) obtenu par oxydation du multicouche $(\text{AlN-BN})_m$ a dissout l'alumine (Al_2O_3) ou directement le nitrure d'aluminium (AlN) afin de former ces cristaux. La volatilisation de l'oxyde de bore au niveau du multicouche $(\text{AlN-BN})_m$ est donc limitée puisqu'une partie est piégée par liaison chimique.

L'enchevêtrement des cristaux de borates d'aluminium ainsi que la phase vitreuse résiduelle (retenue sous sa forme liquide à haute température par tension de surface) forment un bouchon qui pourrait fortement limiter la diffusion des espèces oxydantes (O_2 , H_2O) à cœur du minicomposite. Malgré la volatilisation de l'oxyde de bore qui rendra progressivement poreux ce bouchon, il est probable que la diffusion des espèces oxydantes à travers ce réseau solide poreux soit rendue plus difficile. Wang et al. [Wang, 2000] ont d'ailleurs montré que l'augmentation de l'épaisseur d'une couche protectrice constituée de cristaux $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ et $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (après volatilisation totale de B_2O_3 libre) entraîne la diminution de la vitesse d'oxydation à cœur d'un matériau composite particulière.

Par conséquent, la volatilisation de l'oxyde de bore formé au niveau des couches de la matrice Si-B-C sous-jacentes pourra être également diminuée en limitant l'accès de la vapeur d'eau vers ces couches et en limitant la surface d'oxyde de bore directement en contact avec l'environnement corrosif (il est « protégé » par la couche de cristaux enchevêtrés présente en surface).

A plus forte vitesse de gaz (figures 36a, 36b, 36c), le composé obstruant les fissures est différent et se présente d'une manière générale sous forme filamentaire conduisant à un bouchon relativement dense. Probablement due à l'expansion volumique lors de sa formation, cet enchevêtrement de filaments émerge généralement à la surface des fissures. Lorsque cette phase n'est pas encore débouchante, les filaments sont observés à l'intérieur de la fissure ainsi qu'une phase vitreuse (fluide à haute température et probablement constituée de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) qui nappe les bords de fissures (figures 36d). Les analyses chimiques (spectrométrie d'électrons Auger) de ce matériau sont en cours. Par ailleurs, dans certaines zones, les fissures

sont obstruées par un solide vitreux contenant quelques cristaux sous forme d'aiguilles (figures 37a, 37b, 37c) présentant des similitudes avec les observations effectuées à plus faible vitesse de gaz.

5.3.3 Conclusion

A partir du multicouche $(\text{AlN-BN})_m$, la formation au sein des fissures de cristaux de borate d'aluminium $(2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3)$ noyés dans une matrice vitreuse est plus marquée lorsqu'un contact plus intime entre les éléments bore et aluminium existe (couches de nitrure d'aluminium et de nitrure de bore plus fines) et lorsqu'il y a une plus grande quantité de nitrure de bore par rapport au nitrure d'aluminium. L'avantage d'un matériau multicouche est en effet de pouvoir optimiser le rapport Al/B.

La formation de ce composé défini à l'intérieur des fissures permet de réduire la volatilisation de l'oxyde de bore formé au niveau du multicouche $(\text{AlN-BN})_m$ par piégeage chimique et emprisonnement physique. Par ailleurs, elle permet probablement de limiter la volatilisation de l'oxyde de bore issu de l'oxydation des couches de la matrice Si-B-C sous-jacentes en limitant l'accès de la vapeur à cœur du matériau et en diminuant la surface d'oxyde de bore directement en contact avec l'environnement corrosif.

La morphologie du composé majoritairement formé suite au test de corrosion avec une vitesse de gaz élevée est totalement différente. L'enroulement de filaments à l'intérieur et à la surface des fissures assurent probablement aussi une limitation de la diffusion des espèces oxydantes à cœur du matériau. Cependant, des analyses chimiques en cours sont nécessaires à l'identification du matériau formé. Des impuretés supplémentaires ou une circulation des gaz différente dans le dispositif de test en durée de vie peuvent également être à l'origine de cette différence de morphologie.

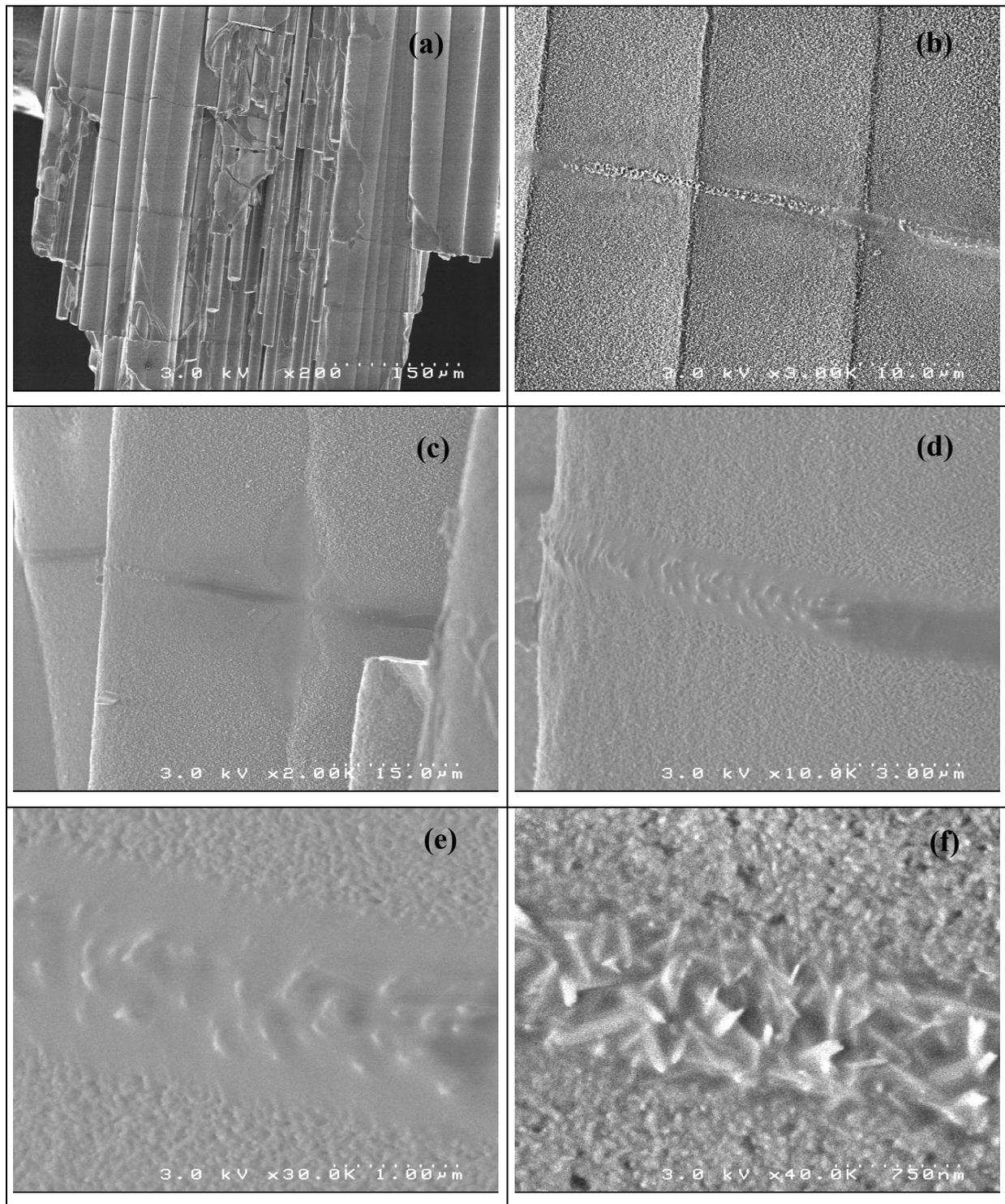


Figure 35 : Micrographies (obtenues par microscopie électronique à balayage) représentatives de la surface des minicomposites de type 3 après fissuration matricielle et vieillissement (sans charge) sous atmosphère humide (10 kPa de pression partielle de vapeur d'eau) à 900°C pour des vitesses de gaz de 0,2 cm/sec.

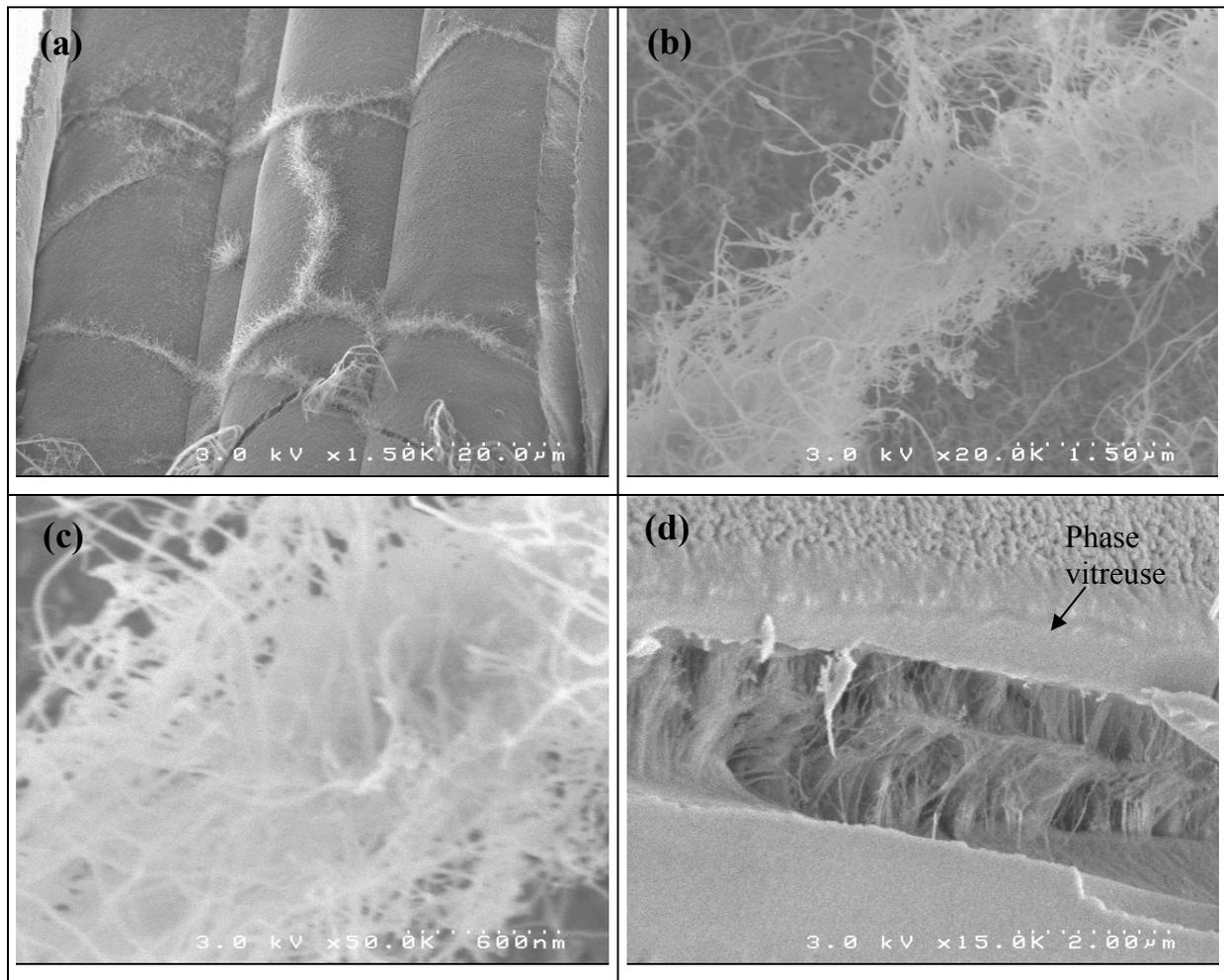


Figure 36 : Micrographies (obtenues par microscopie électronique à balayage) représentatives de la surface des minicomposites de type 3 après fissuration matricielle et vieillissement (sans charge) sous atmosphère humide (10 kPa de pression partielle de vapeur d'eau) à 900°C pour des vitesses de gaz de 2,3 cm/sec.

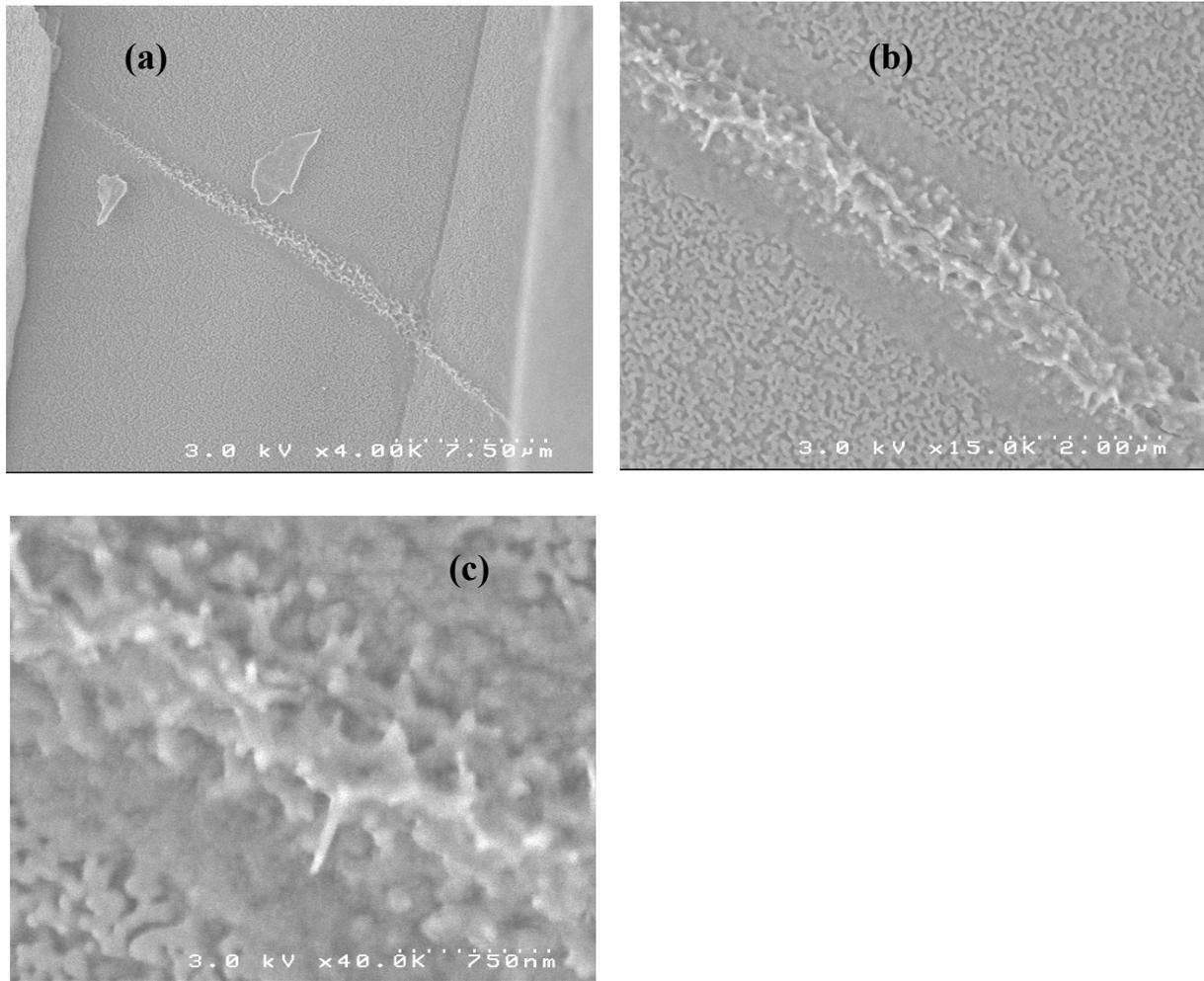


Figure 37 : Micrographies (obtenues par microscopie électronique à balayage) d'une zone particulière d'un minicomposite de type 3 après fissuration matricielle et vieillissement (sans charge) sous atmosphère humide (10 kPa de pression partielle de vapeur d'eau) à 900°C pour des vitesses de gaz de 2,3 cm/sec.

[Ansart, 1995] Ansart, Ganda, Saporte, Traverse, « study of the oxidation of aluminium nitride coatings at high temperature », *Thin Solids Films*, 260, p. 38-46 (1995).

[Azema, 1991] Azema, Durand, Berjoan, Dupuy, Cot, « Oxidation Stages of Aluminium Nitride Thin Films Obtained by Plasma-enhanced chemical Vapor Deposition (PECVD) », *Journal of the European Ceramic Society*, 8, p. 291-298 (1991).

[Casaux, 1997] Thèse « Etude des mécanismes de croissance de films polycristallins déposés par dépôt chimique en phase vapeur », Université de Montpellier, n° d'ordre 195D (1997).

[Clédat-Schneider, 1997] Clédat-Schneider, Thèse « Elaboration et propriétés de composites particuliers AlN-TiB₂ », Université de Limoges, n° d'ordre 29-1997 (1997).

[Cofer, 1995] Cofer, Economy, « Oxidative and hydrolytic stability of boron nitride. A new approach to improving the oxidation resistance of carbonaceous structures », *Carbon*, Vol. 33, N°4, p. 389-395 (1995).

[Forio, 2000] Thèse « Comportement thermomécanique et durée de vie d'un composite 2D SiC/SiC à matrice multicouche et autocicatrisante », Université de Bordeaux I, n° d'ordre 2171 (2000).

[Hatwar, 1988] Hatwar, Pian, « Surface studies of aluminium nitride films », *Material Research Society Symposium Proceedings*, 121, p. 557-560 (1988).

[Huang, 1999] Huang, Pan, Lii, « Investigation of the BN films prepared by low pressure chemical vapor deposition », *Surface and Coatings Technology*, n°122, p. 166-175 (1999).

[Itoh, 1986] Itoh, Kato, Sugiyama, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94, p. 145 (1986).

[Jacobson, 1999] Jacobson, Morscher, Bryant, Tressler, « High temperature oxidation of boron nitride : II, boron nitride layers in composites », *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.82, N°6, p. 1473-1482 (1999).

[Katnani, 1986] Katnani, Papathomas, « Kinetics and initial stages of oxidation of aluminium nitride : thermogravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy study », *Journal of Vacuum Science Technology*, A 5 (4), Jul/Aug (1987).

[Kuromitsu, 1992] Kuromitsu, Yoshida, Ohno, Masuda, Takebe, Morinaga, « Oxidation of sintered aluminium nitride by oxygen and water vapor », Journal of the Ceramic Society of Japan, 100 [1], 9. 70-74 (1992).

[Lavrenko, 1983] Lavrenko, Alexeev, « Oxidation of sintered aluminium nitride », Ceramics International, Vol. 9, n°3, p. 80-82 (1983).

[Lavrenko, 2003] Lavrenko, Desmaison, Panasyuk, Desmaison-Brut, « Oxidation resistance of AlN-(TiB₂-TiSi₂) ceramics in air up to 1450°C », Journal of the European Ceramic Society, 23, p. 357-369 (2003).

[Lejus, 1964] Lejus, Revue Internationale des Hautes Températures et Réfractaires, 1 (1964).

[Long, 1959] Long, Foster, Journal of the American Ceramic Society, 42, p. 53 (1959).

[Mc Cauley, 1981] Mc Cauley, Corbin, High temperature reactions and microstructures in the Al₂O₃-AlN system, Progress in Nitrogen Ceramics, edition Riley, Nato ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, E65, p. 111-118 (1983).

[Motojima, 1982] Motojima, Tamura, Sugiyama, Thin Solids Films, Vol. 88, p. 269 (1982).

[Martin, 2003] Martin, Rebillat, Guette, « Oxidation behavior of a multilayered (Si-B-C) ceramic in a complex atmosphere N₂/O₂/H₂O », Proceedings ECS (2003).

[Opila, 1995] Opila, « Influence of alumina reaction tube impurities on the oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide », Journal of the American Ceramic Society, 78[4], p. 1107-1110 (1995).

[Pascal, 1961] Pascal, Aluminium : Nouveau traité de chimie minérale, tome VI, édition Masson et Cie, Paris, p. 2770 (1961).

[Pipel, 2000] Pipel, Woltersdorf, Dietrich, Stöckel, Weise, Marx, « CVD-coated boron nitride on continuous silicon carbide fibers : structure and nanocomposition », Journal of the European Ceramic Society », Vol. 20, p. 1837-1844 (2000).

[Podobeda, 1976] Podobeda, Tsapuk, Buravov, « Oxidation of boron nitride under nonisothermal conditions », traduit de Porshkovaya Metallurgiya, Vol. 165, N°9, p. 44-47 (1976).

[Sato, 1987] Sato, Haryu, Endo, Shimada, « High temperature oxidation of hot pressed aluminium nitride by water vapour », Journal of Materials Science, 22, p. 2277-2280 (1987).

[Wang, 2000] Wang, Yamaguchi, « Synthesis of $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ and Its Oxidation Properties in Air », Journal of the Ceramic Society of Japan, 108 [4], p. 375-380 (2000).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études menées au laboratoire visant à améliorer la durée de vie des composites à matrice céramique autocicatrisante (Si-B-C) et fibres en carbure de silicium (SiC). Il concernait plus spécifiquement l'amélioration de la résistance à la corrosion de la phase cicatrisante oxyde de bore (B_2O_3) entre 500°C et 1000°C.

Les composites à matrice autocicatrisante (CMAC) conservent de bonnes propriétés mécaniques sous atmosphère oxydante à haute température. Cependant, leur protection interne est rapidement dégradée sous atmosphère humide à haute température par volatilisation de l'oxyde de bore sous forme d'espèces $H_xB_yO_z$ entre 500°C et 1000°C. Afin de stabiliser l'oxyde de bore vis à vis de la vapeur d'eau, il a été envisagé d'introduire dans la matrice Si-B-C un élément X qui était à déterminer.

Une étude bibliographique et des travaux expérimentaux sur la résistance à la corrosion menés à haute température sur des mélanges de poudres oxydes $B_2O_3-X_mO_n(-SiO_2)$, ont permis de retenir l'élément aluminium comme élément stabilisant. La réactivité de l'oxyde de bore (B_2O_3) vis à vis de l'humidité est limitée grâce aux liaisons chimiques avec l'alumine (Al_2O_3), permettant la formation de cristaux de borates d'aluminium ($Al_4B_2O_9$ pour $T < 1035^\circ C$ et $Al_{18}B_4O_{33}$ pour $T > 1035^\circ C$). D'une part, l'oxyde de bore est piégé chimiquement au sein de ces cristaux stables sous atmosphère humide à haute température. D'autre part, il est emprisonné physiquement dans l'enchevêtrement de ces cristaux qui limitent également l'accès de la vapeur d'eau.

L'ajout d'alumine (Al_2O_3) combiné à l'ajout de silice (SiO_2) permet encore d'amplifier ce phénomène. En effet, par rapport à un matériau référence 80% B_2O_3 -20% SiO_2 , l'ajout de 20% d'alumine (Al_2O_3) suffit à faire passer la perte de masse due à la volatilisation de l'oxyde de bore de 57% à 20% après 20 heures de vieillissement sous atmosphère corrosive à 900°C.

Par ailleurs, au-dessus de 1035°C, les cristaux $Al_4B_2O_9$ présentent une fusion de type non congruente avec formation de cristaux $Al_{18}B_4O_{33}$ et libération d'un liquide riche en oxyde de bore. La formation de ces cristaux permettra de maintenir l'emprisonnement d'une partie l'oxyde de bore sous atmosphère humide à plus haute température. De plus, lors de cycles

thermiques au-dessus de 1035°C, la libération de ce liquide permettra d'alimenter de nouveau la phase cicatrisante du matériau composite.

Par la suite, l'étude de l'oxydation/corrosion de mélanges de poudres non-oxyde dans le système B-Al(-Si)(-C)(-N) sous atmosphère humide à haute température a permis de mettre en évidence la formation des composés définis $Al_4B_2O_9$ et $Al_{18}B_4O_{33}$ et d'en caractériser la morphologie. Une matrice céramique non-oxyde dans le système Si-B-C-Al(-N) produirait donc par oxydation une phase cicatrisante à stabilité améliorée sous atmosphère corrosive par rapport au système Si-B-C grâce à la limitation de la volatilisation de l'oxyde de bore.

Pour l'infiltration par voie gazeuse (CVI) de l'élément aluminium au sein de la matrice Si-B-C, les matériaux envisagés ont été dans un premier temps de type borures d'aluminium (AlB_2 , AlB_{12}) ou co-dépôt nitrure d'aluminium-nitrure de bore (AlN/BN). Une étude thermodynamique a donc été menée respectivement avec les précurseurs gazeux $AlCl_3$ - BCl_3 - (H_2) et $AlCl_3$ - BCl_3 - NH_3 - (H_2) afin de déterminer théoriquement leur faisabilité dans la gamme de conditions opératoires souhaitées ($1 \leq P \leq 10$ kPa, $600 \leq T \leq 1200$ °C).

Dans de telles conditions, la formation du diborure d'aluminium (AlB_2) n'est pas possible et celle du borure d'aluminium (AlB_{12}) seul ou en co-dépôt (BN/ AlB_{12} ou BN/B/ AlB_{12}) est difficilement réalisable avec un rendement appréciable par rapport au trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) introduit. Par contre, il est théoriquement possible de former un co-dépôt AlN/BN. L'addition d'hydrogène et la présence d'un excès d'ammoniac (NH_3) et de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) par rapport au trichlorure de bore (BCl_3) sont favorables à des co-dépôts AlN/BN comportant à l'équilibre des proportions non négligeables en nitrure d'aluminium.

Cependant, d'un point de vue expérimental, il est apparu difficile d'obtenir un co-dépôt AlN/BN contenant des proportions équivalentes en nitrure de bore et nitrure d'aluminium sur une surface suffisante d'échantillon avec peu de nucléation en phase homogène. Par ailleurs, des tentatives d'élaboration de borure d'aluminium (AlB_{12}) ont conduit à un dépôt avec une faible proportion de ce composé cristallisé et d'une forte proportion de bore amorphe. Une optimisation des conditions d'élaboration (en terme de pression, de température et de rapport $AlCl_3/BCl_3$...) aurait pu permettre d'obtenir un borure d'aluminium AlB_{12} pur. Cependant, il a été choisi d'orienter la présente étude vers l'infiltration d'un matériau multicouche $(AlN-BN)_x$ qui a été plus rapidement réalisable et qui

présente l'avantage de pouvoir moduler les proportions de bore et d'aluminium en jouant sur l'épaisseur respective des couches.

Des conditions expérimentales ont été déterminées afin de déposer sur substrat plan puis d'infiltrer au sein de minicomposites du nitrure d'aluminium (AlN) de manière homogène (en épaisseur, en composition et en microstructure) sur une longueur suffisante avec peu de nucléation en phase homogène. Le nitrure d'aluminium élaboré présente une microstructure de type colonnaire avec une orientation préférentielle de croissance selon l'axe \vec{c} de la maille hexagonale. Une étude plus approfondie de la texture du nitrure d'aluminium menée par microspectroscopie Raman (MSR) a montré que l'orientation préférentielle des cristaux dans le dépôt devenait de plus en plus marquée au cours de sa croissance. Par ailleurs, les conditions d'infiltration du nitrure de bore (BN) dans le réacteur utilisé étaient connues [Le Gallet, 2001]. Des dépôts sur substrat plan puis des infiltrations de minicomposites par un multicouche (AlN-BN)_x ont donc été réalisées.

Dans la suite du travail, le comportement sous atmosphère oxydante/corrosive à haute température de ces matériaux a été étudié.

La comparaison des analyses thermogravimétriques obtenues lors de l'oxydation à 900°C d'un matériau nitrure de bore (BN) et d'un bicouche AlN-BN tendent à prouver une limitation de la volatilisation de l'oxyde de bore pour ce dernier. L'oxyde de bore est piégé chimiquement par formation de borates d'aluminium $Al_4B_2O_3$ et physiquement dans l'enchevêtrement de ces cristaux. La formation du borate $Al_{18}B_4O_{33}$ avec libération d'oxyde de bore a également été observée par traitement thermique à 1200°C.

Des vieillissements de minicomposites infiltrés avec deux types de multicouches (AlN-BN)_x (préalablement fissurés jusqu'à rupture) ont été menés sous atmosphère corrosive à 900°C. La formation au sein des fissures de cristaux de borate d'aluminium ($2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$) noyés dans une matrice vitreuse est facilitée: (i) lorsque les couches de nitrure d'aluminium et de nitrure de bore sont plus fines (contact plus intime entre les éléments bore et aluminium) et (ii) lorsqu'un léger excès de nitrure de bore est introduit par rapport au nitrure d'aluminium.

La formation de ce composé défini à l'intérieur des fissures permet de réduire la volatilisation de l'oxyde de bore formé au niveau du multicouche (AlN-BN)_m. Par ailleurs, indirectement, elle permet probablement de limiter aussi celle de l'oxyde de bore issu de l'oxydation des couches de la matrice Si-B-C sous-jacentes en limitant l'accès de la vapeur à cœur du matériau et en diminuant la surface d'oxyde de bore directement en contact avec l'environnement corrosif.

Des tests de durée de vie (charge statique permettant l'ouverture de fissures) sous atmosphère corrosive à haute température de minicomposites avec et sans infiltration d'un multicouche $(\text{AlN-BN})_m$ auraient été nécessaires pour conclure de manière catégorique quant à l'amélioration de la durée de vie des minicomposites contenant l'élément aluminium. Dans le cadre de cette étude, des limitations expérimentales n'ont pas permis pour le moment de réaliser un nombre suffisant d'essais comparables.

Un certain nombre de perspectives peuvent être envisagées à la suite de ce travail :

✂ la réalisation des tests de durée de vie sous atmosphère corrosive à haute température de minicomposites infiltrés par un multicouche $(\text{AlN-BN})_x$ afin de conclure quant à l'amélioration de la protection interne du matériau.

✂ la variation du rapport aluminium/bore en modifiant les épaisseurs des couches dans le séquençage $(\text{AlN-BN})_x$ afin d'optimiser les performances de la protection interne.

✂ l'optimisation du placement d'un ou de plusieurs multicouche $(\text{AlN-BN})_x$ au sein du séquençage de la matrice Si-B-C afin d'exploiter le potentiel de ce multicouche. Tout d'abord, la présence d'un tel matériau au niveau des couches externes de la matrice permettrait de créer un bouchon stable sous atmosphère humide à haute température qui limiterait l'accès des gaz corrosifs vers l'intérieur du matériau. La couche oxyde solide qu'il formerait à l'intérieur et en front de fissure permettrait également de limiter la surface de contact entre l'environnement corrosif et la phase cicatrisante provenant des couches sous-jacentes de la matrice. La présence d'un tel matériau au niveau des couches profondes proches de la fibre permettrait de limiter le contact entre l'oxyde de bore et la fibre qui pourrait amener une dégradation du renfort (B_2O_3 est un fondant du SiC). En effet, le bouchon relativement dense de cristaux de borate d'aluminium permettrait d'empêcher l'écoulement de l'oxyde de bore provenant des couches externes dans la fissure vers les fibres.

✂ l'optimisation des conditions d'élaboration par CVD/CVI du borure d'aluminium (AlB_{12}) afin de réaliser également des tests de durée de vie de minicomposites sous atmosphère corrosive à haute température. Ce dépôt permettrait notamment la formation du borate d'aluminium $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_3$ à partir de 700°C au lieu de 800°C pour le multicouche $(\text{AlN-BN})_m$ actuellement élaboré.

✂ l'étude thermodynamique puis expérimentale de dépôt CVD/CVI d'un matériau dans le système Si-B-Al-(C). L'étude sur poudres oxydes du chapitre 2 montre en effet une forte limitation de la volatilisation de l'oxyde de bore dans le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ANNEXE 1

DONNEES THERMODYNAMIQUES

GAZ

	HF/J.mol-1	S/J.K-1mol-1
Al	3.3000000E+05	1.6455400E+02
Al2	5.0920000E+05	2.4300900E+02
AlCl	-5.1007000E+04	2.2795799E+02
AlCl2	-2.4087400E+05	2.9036899E+02
AlCl3	-5.8450500E+05	3.1440302E+02
Al2Cl6	-1.2955300E+06	4.7560901E+02
AlClH	1.0522000E+04	2.5723199E+02
AlClH2	-1.0634500E+05	2.5109500E+02
AlCl2H	-3.5127900E+05	2.8875601E+02
AlH	2.4925000E+05	1.8786000E+02
AlH2	2.7677400E+05	2.1331200E+02
AlH3	1.2889400E+05	2.0657401E+02
AlN	4.3882900E+05	2.2843401E+02
Ar	0.0000000E+00	1.5484200E+02
B	5.6500000E+05	1.5343500E+02
B2	8.3617300E+05	2.0206200E+02
BCl	1.7257500E+05	2.1324100E+02
BCl2	-6.0890000E+04	2.7119699E+02
BCl3	-4.0296100E+05	2.9017801E+02
B2Cl4	-4.8911000E+05	3.5895901E+02
BClH	1.3082000E+05	2.4046600E+02
BClH2	-8.0853000E+04	2.3435300E+02
BCl2H	-2.4811100E+05	2.6826999E+02
BH	4.4612400E+05	1.7183400E+02
BH2	3.1828800E+05	1.9355099E+02
BH3	8.8000000E+04	1.8768500E+02
B2H6	3.6600000E+04	2.3249100E+02
B5H9	7.3220000E+04	2.7542899E+02
B10H14	4.7279199E+04	3.5218100E+02
BH6N	-1.1500000E+05	2.4086600E+02
B3H6N3	-5.1003000E+05	2.8873401E+02
BN	5.6412800E+05	2.1277699E+02
C1	1.2130200E+05	1.6518900E+02
C12	0.0000000E+00	2.2307899E+02
C1H	-9.2310000E+04	1.8690100E+02
H	2.1799900E+05	1.1471800E+02
H2	0.0000000E+00	1.3067999E+02
HN	3.5843300E+05	1.8122400E+02
HN3	2.9400000E+05	2.3933099E+02
H2N	1.9000000E+05	1.9499100E+02
H2N2_1,1N2H2	2.8396200E+05	2.2822900E+02
H2N2_CIS	2.4788500E+05	2.1842700E+02
H2N2_TRANS	2.1185900E+05	2.1832800E+02
H3N	-4.5940000E+04	1.9276801E+02
H4N2	9.5180000E+04	2.3846400E+02
N	4.7268700E+05	1.5329800E+02
N2	0.0000000E+00	1.9161099E+02
N3	4.3600000E+05	2.2306599E+02

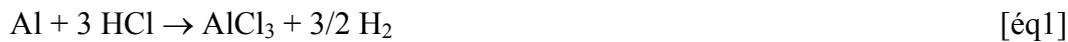
SOLIDES

	HF/J.mol-1	S/J.K-1mol-1
AlB12<ALPHA>	-1.9829070E+05	6.5413612E+01
AlB12<BETA>	-7.5292237E+04	1.3276381E+02
AlB2	-8.5808764E+04	-5.3692357E+00
AlN	-3.1798061E+05	2.0160924E+01
B105<BETA_RHOMBO_B>	-2.8652488E-02	6.1949966E+02
BN<BN_HP4>	-2.5060000E+05	1.0368990E+01
AlCl3	-7.0563200E+05	1.0928600E+02
AlH3	-1.1400000E+04	3.0040001E+01
B5H9	4.2844000E+04	1.8433000E+02
B10H14	-2.8870000E+04	1.7656500E+02
ClH4N	-3.1455300E+05	9.4860001E+01
H4N2	5.0626000E+04	1.2154400E+02

ANNEXE 2

CALCUL DU RENDEMENT DE CHLORURATION

Le débit du trichlorure d'aluminium (AlCl_3) est connu, a posteriori, grâce au calcul du rendement de chloruration ($\eta_{\text{chloruration}}$) de la réaction [éq1]. Ce rendement est calculé par rapport à la concentration du chlorure d'hydrogène (HCl) injecté dans le réacteur au cours de l'élaboration (un rendement de 100 % équivaut à la consommation totale du chlorure d'hydrogène (HCl) et non à celle de la charge introduit en excès).



Le **débit massique d'aluminium** $Q_m(\text{Al})$ peut s'écrire :

$$\begin{aligned} Q_m(\text{Al}) &= 26,9 * Q_n(\text{Al}) && \text{(en fonction du débit molaire d'Al)} \\ &= 26,9 * Q_n(\text{HCl}) / 3 && \text{(d'après [éq1] supposée totale)} \\ &= 9 * (P/RT) * Q_v(\text{HCl}) \end{aligned}$$

avec Q_m : débit massique [g/min], Q_n : débit molaire [g/mol] et Q_v : débit volumique [m^3/min], P : pression de travail [Pa], T : température [K], R : constante des gaz parfait.

Le rendement de chloruration (en %) est calculé selon :

$$\eta_{\text{chloruration}} (\%) = \frac{(\Delta m_{\text{expérimental}})}{(\Delta m_{\text{théorique}})} = \frac{(\Delta m_{\text{expérimental}})}{Q_m(\text{Al}) * t}$$

avec t : temps de chloruration [min].

ANNEXE 3

ORIENTATION PREFERENTIELLE DE CROISSANCE DES CRISTAUX DE NITRURE D'ALUMINIUM DETERMINEE PAR MICROSPECTROSCOPIE RAMAN (MSR).

L'effet Raman repose sur la diffusion inélastique de la lumière par la matière (changement de longueur d'onde). Les énergies mises en jeu par la diffusion Raman résultent de vibrations collectives des atomes du solide. Des analyses en polarisation ont été effectuées afin d'identifier la symétrie des différents modes Raman observés. Elles sont définies selon la notation $A\langle BC\rangle D$ où :

- A représente la direction du vecteur d'onde incident
- B représente la direction de polarisation du laser incident (perpendiculaire à A)
- C représente la direction de polarisation de la lumière diffusée (=B si analyse parallèle)
- D représente la direction du vecteur d'onde diffusé (direction de la lumière diffusée=-A).

Les axes du repère du laboratoire sont notés XYZ (figure A_{4.1}). La direction du vecteur d'onde incident (=direction du laser incident) est fixe et parallèle à l'axe X. La polarisation du laser incident est également fixe et suivant l'axe Y. En mode de rétrodiffusion, les deux configurations d'analyse parallèle $X\langle YY\rangle-X$ et perpendiculaire $X\langle YZ\rangle-X$ à la polarisation incidente ont été étudiées.

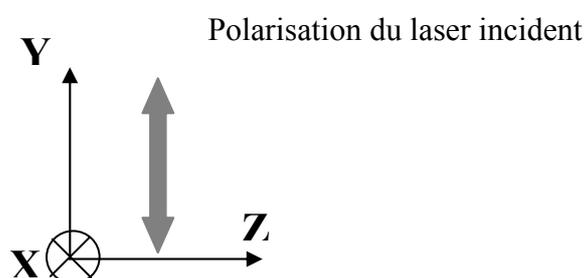


Figure A_{4.1} : Repère du laboratoire et orientation du laser incident.

Les axes du repère du cristal analysé sont notés xyz (figure A_{4.2}). Dans le cas du nitrure d'aluminium, l'axe c de la maille hexagonale est fixée parallèlement à l'axe z dans le repère (xyz) du cristal.

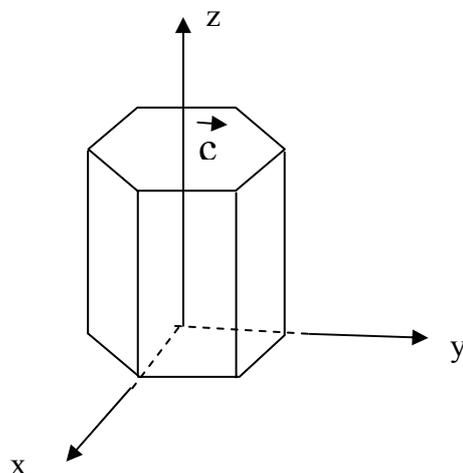


Figure A_{4.2} : Repère xyz du cristal.

Un tableau de règles de sélection (issu du calcul des intensités à partir des matrices Raman des différents modes de vibration) donne l'intensité des phonons en fonction de l'orientation du cristal (tableau A.1) [McNeil, 1993].

			$I(A_1(TO))$	$I(A_1(LO))$	$I(E_1(TO))$	$I(E_2)$
Orientation (1) du cristal		(//) $x\langle zz\rangle-x$	b^2	0	0	0
		(⊥) $x\langle zy\rangle-x$	0	0	c^2	0
Orientation (2) du cristal		(//) $x\langle yy\rangle-x$	a^2	0	0	d^2
		(⊥) $x\langle yz\rangle-x$	0	0	c^2	0
Orientation (3) du cristal		(//) $z\langle xx\rangle-z$	0	a^2	0	d^2
		(⊥) $z\langle xy\rangle-z$	0	0	0	d^2

Tableau A_{4.1} : Intensité des phonons Raman pour les différentes faces du cristal du nitrure d'aluminium (a, b, c et d sont des constantes issues des matrices Raman).

Le substrat étudié est une fibre de SiC Hi-Nicalon revêtue d'un dépôt de matrice Si-B-C puis d'un dépôt de nitrure d'aluminium. Les analyses en polarisation ont été effectuées dans trois directions de croissance du dépôt par rapport au repère du laboratoire (figure A4.3). Les positions 1 et 2 sont équidistantes du substrat, approximativement au milieu de l'épaisseur de dépôt. La position 3 correspond à la surface du dépôt.

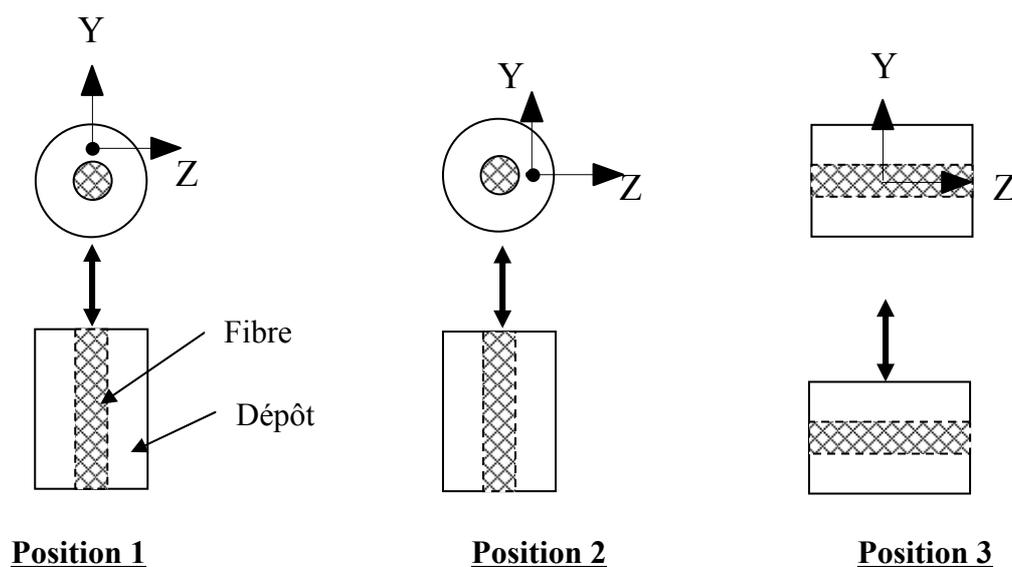


Figure A4.3 : Représentation schématique des trois positions d'analyse correspondant aux trois directions de croissance du dépôt par rapport au repère XYZ.

La figure A4.4 présente les spectres obtenus en polarisation parallèle $X\langle YY\rangle-X$ pour ces trois positions. La modification de la direction du dépôt (par rapport au repère XYZ) induit une modification de l'intensité des phonons. Les cristallites de nitrure d'aluminium présentent donc une orientation préférentielle qu'il est possible de déterminer en corrélant les directions de croissance et les orientations du cristal.

Le mode E_2 est présent dans les positions 2 et 3 alors qu'il est absent en position 1. Selon le tableau de sélection, la position 1 correspond donc à l'orientation (1) du cristal.

Le mode $A_1(TO)$ est visible (avec des intensités différentes) pour les positions 1 et 2. En revanche, il est pratiquement éteint pour la position 3. Le mode $A_1(LO)$ apparaît plus particulièrement pour la position 3. Par comparaison avec le tableau de sélection, l'orientation des cristaux est donc de type (3) et de type (2) respectivement dans les positions 3 (présence

des modes $A_1(\text{LO})$ et E_2 , absence du mode $A_1(\text{TO})$) et 2 (présence des modes $A_1(\text{TO})$ et E_2). La présence d'un pic $A_1(\text{TO})$ de faible intensité pour la position 3 est probablement due à une légère désorientation de l'axe c des cristallites par rapport leur orientation préférentielle.

Cette analyse montre clairement que les cristaux de nitrure d'aluminium croissent avec un axe c parallèle à la direction du dépôt. Une cartographie des modes $A_1(\text{TO})$ et E_2 réalisée en polarisation parallèle $X\langle YY\rangle-X$ confirme cette orientation préférentielle de croissance (figure A4.5).

Les spectres obtenus en polarisation perpendiculaire $X\langle YZ\rangle-X$ pour ces trois positions (figure A4.6) indiquent que certains modes demeurent présents avec une plus ou moins faible intensité alors qu'ils devraient être totalement éteints pour des orientations particulières du cristal (e.g, le mode $A_1(\text{TO})$ est dans tous les cas interdit en configuration $X\langle YZ\rangle-X$). Ceci confirme qu'il existe une certaine désorientation des cristallites du dépôt par rapport à leur orientation préférentielle (la quasi-absence des modes TO en position 3 confirme toutefois l'orientation préférentielle de l'axe c des cristaux suivant l'axe X incident).

Une cartographie dans l'épaisseur du dépôt a été réalisée en polarisation parallèle $X\langle YY\rangle-X$ pour la position 1 (figure A4.7). L'analyse révèle que le mode $A_1(\text{TO})$ est très intense à la surface du dépôt alors que le mode E_2 est pratiquement éteint (faible intensité), ce qui correspond aux règles de sélection pour une orientation du cristal de type (1) (orientation préférentielle de croissance des cristaux parallèlement au substrat). En revanche, l'intensité du mode $A_1(\text{TO})$ augmente progressivement de l'extérieur du dépôt vers l'interface avec le substrat. Au début du dépôt, l'axe c des cristaux n'est donc pas majoritairement orienté perpendiculairement à la surface. L'orientation préférentielle des cristaux dans le dépôt devient donc de plus en plus marquée lors de sa croissance.

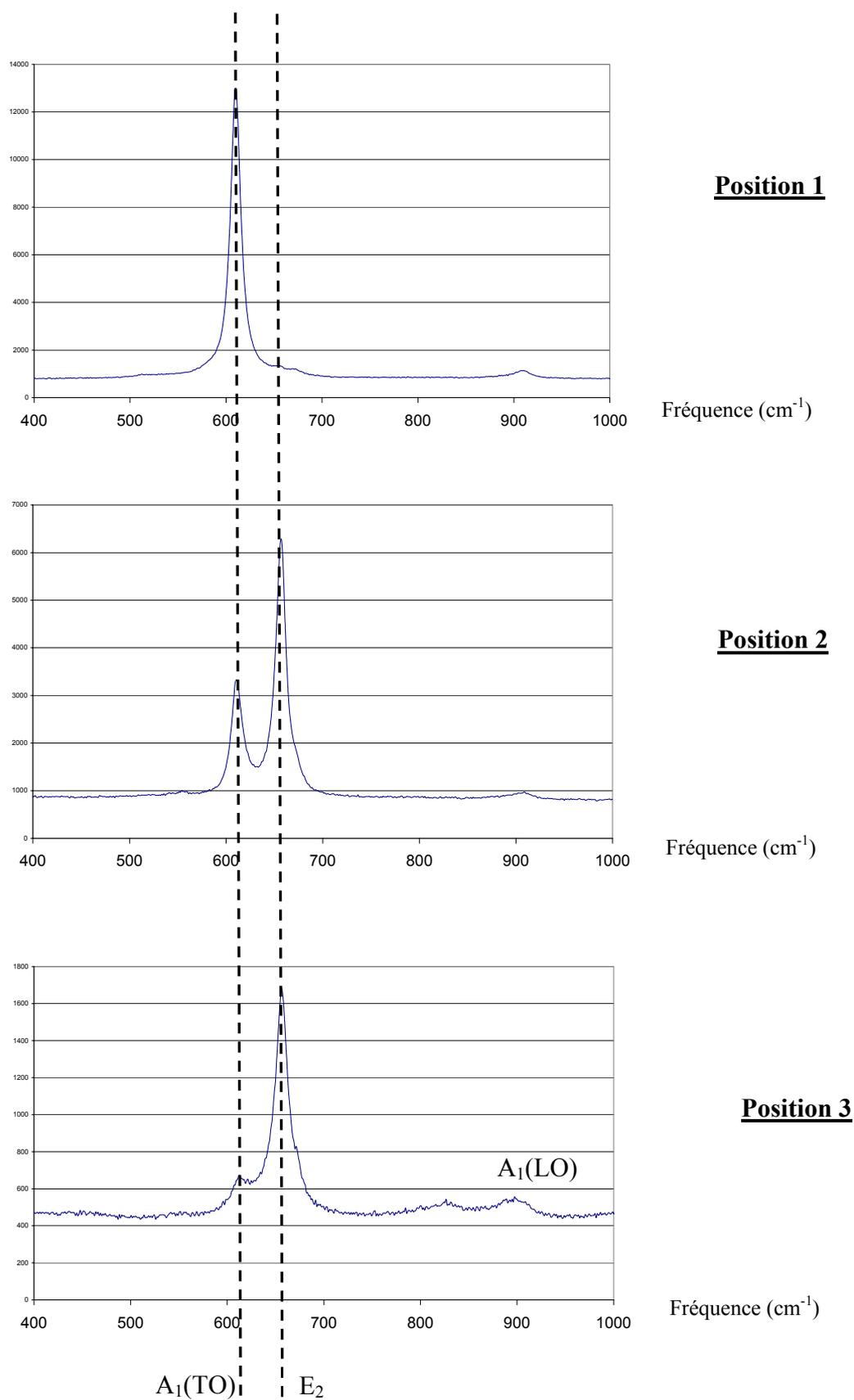


Figure A.4 : Spectres Raman obtenus en polarisation parallèle $X\langle YY\rangle-X$ pour les trois positions du dépôt par rapport au repère XYZ.

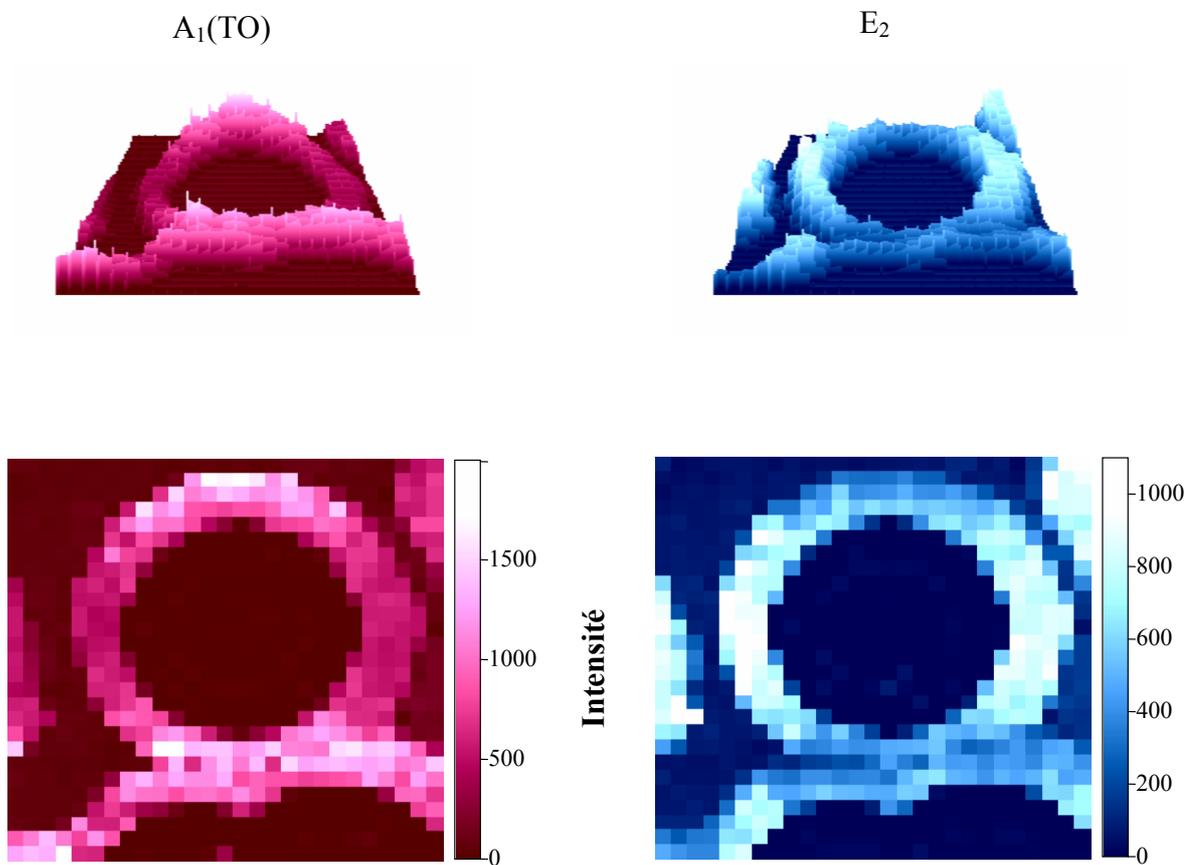
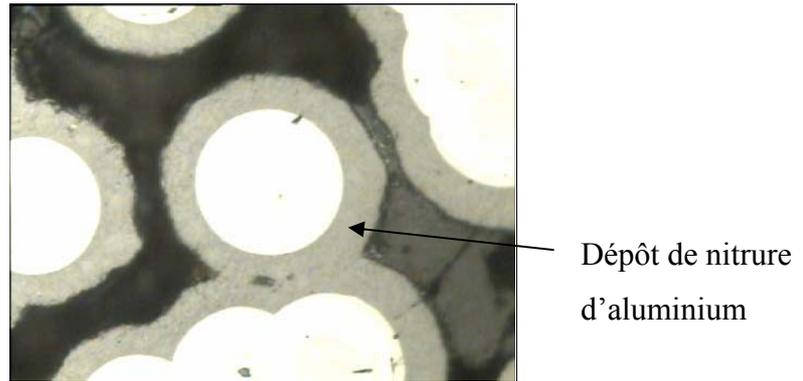


Figure A_{4.5} : Cartographie des modes $A_1(TO)$ et E_2 effectuée en polarisation parallèle $X<YY>-X$ sur le dépôt de nitrure d'aluminium autour de la fibre.

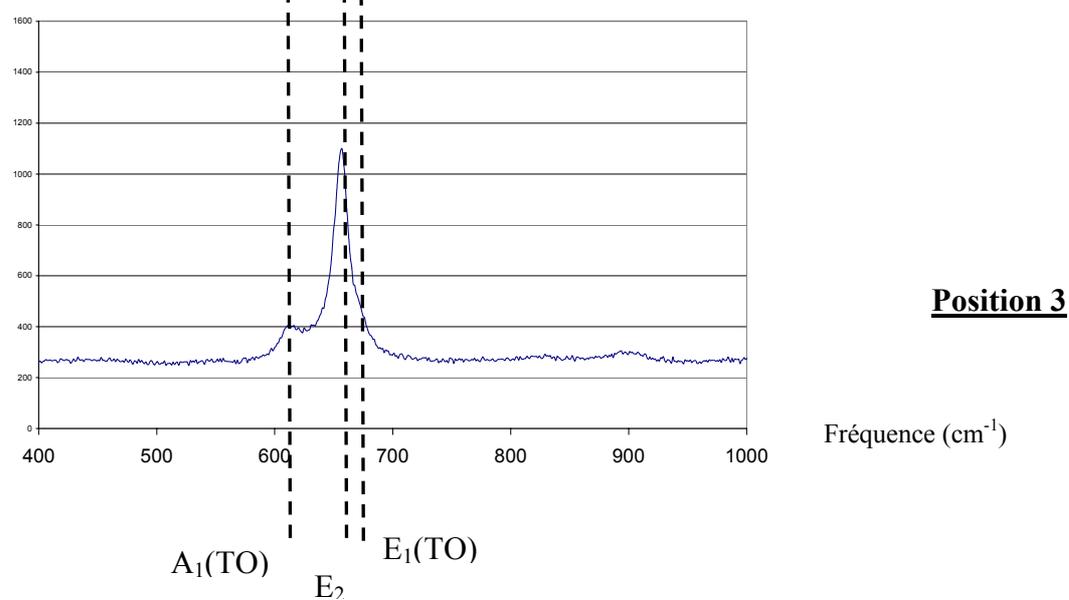
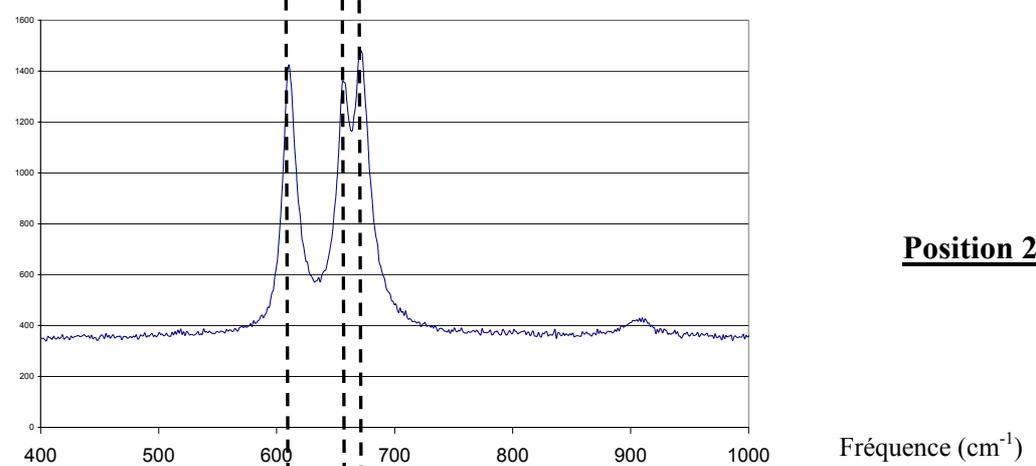
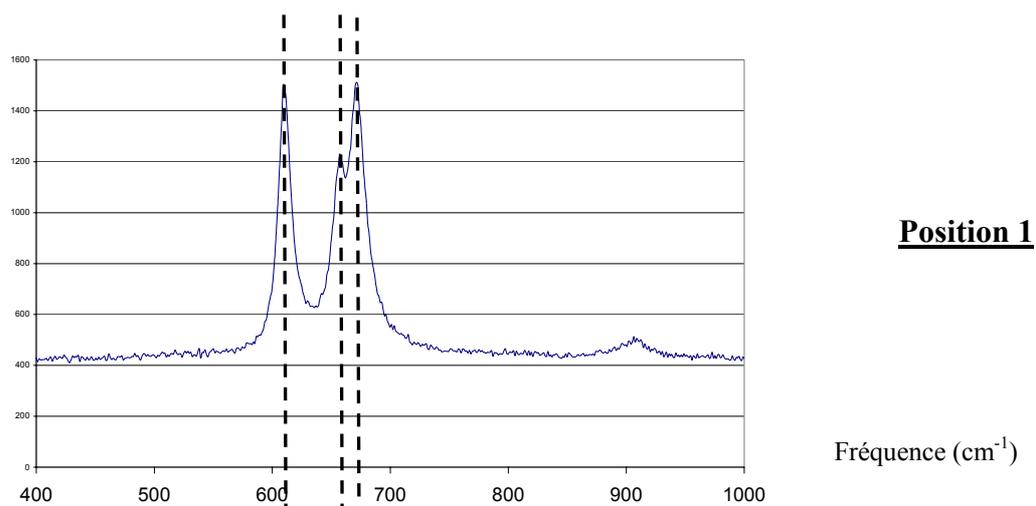


Figure A4.6 : Spectres Raman obtenus en polarisation perpendiculaire $X\langle YZ\rangle-X$ pour les trois positions du dépôt par rapport au repère XYZ.

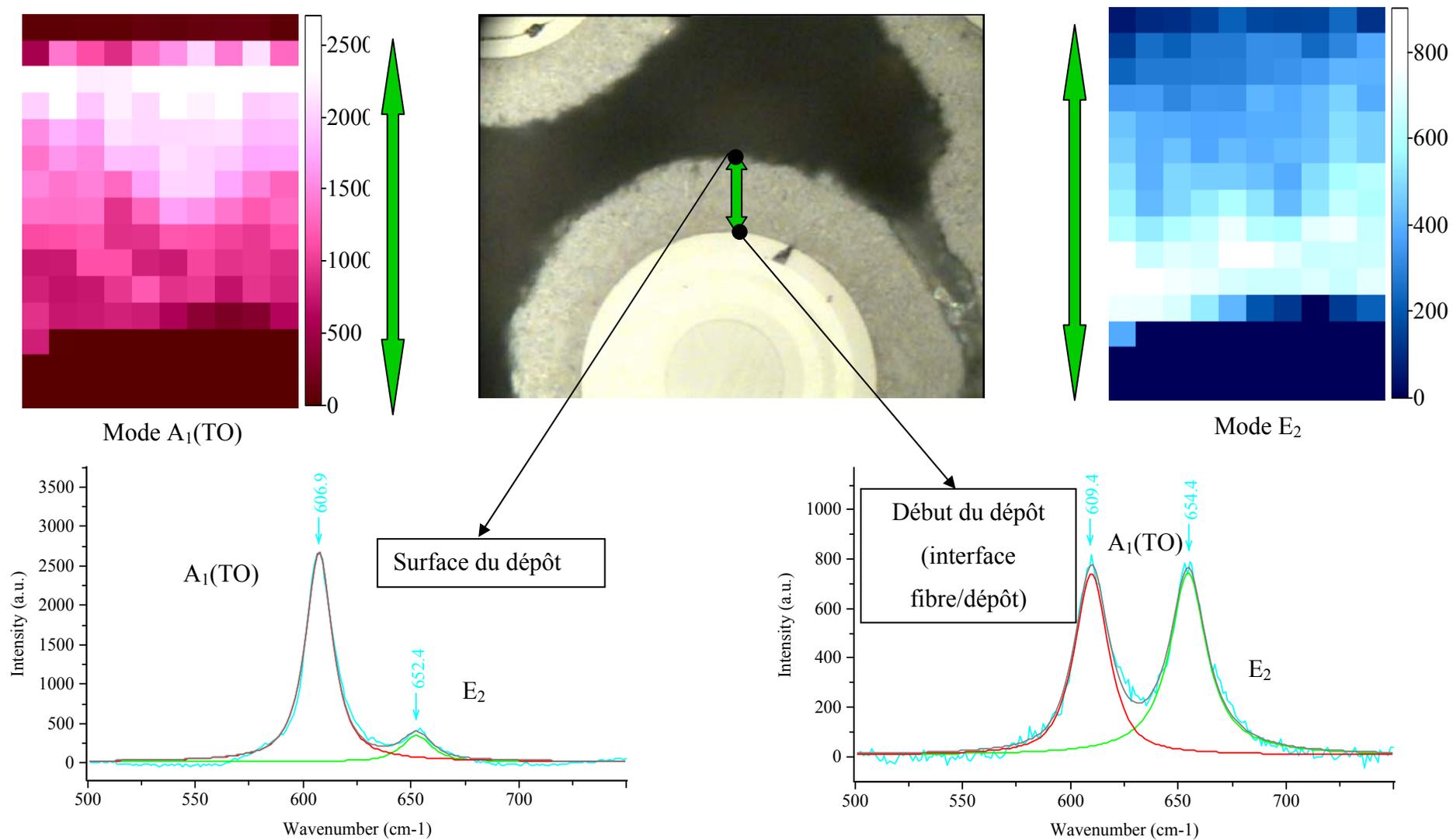


Figure A4.7 : Cartographie dans l'épaisseur du dépôt réalisée en polarisation parallèle $X\langle YY\rangle-X$ pour la position 1.

ANNEXE 4

CALCUL DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'ALUMINE FORMÉE

La variation de masse due à l'oxydation d'une mole de nitrure d'aluminium ($\Delta m_{1 \text{ mol AlN oxydé}}$) selon la réaction [éq1] est de 10 g selon le bilan massique [éq2].



$$\Delta m_{1 \text{ mol AlN oxydé}} = 3/2 \times M_{\text{O}} - 1 \times M_{\text{N}} = 10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [\text{éq2}]$$

avec $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{N}} = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le nombre de moles de nitrure d'aluminium oxydé ($n_{\text{AlN oxydé}}$) est donné par :

$$n_{\text{AlN oxydé}} = \frac{\Delta m_{\text{AlN}}}{\Delta m_{1 \text{ mol AlN oxydé}}} \quad [\text{éq3}]$$

La masse d'alumine formée ($m_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ formée}}$) est alors donnée par l'équation [éq4] :

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ formée}} = \frac{n_{\text{AlN oxydé}}}{2} \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad [\text{éq4}]$$

En considérant la densité de l'alumine proche de celle sous la forme corindon, il est possible d'évaluer une épaisseur d'alumine ($e_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) à la surface du substrat plan :

$$e_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ formée}}}{\rho_{\text{corindon}} \times S_{\text{échantillon}}} \quad [\text{éq5}]$$

avec $\rho_{\text{corindon}} = 3,97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $M_{\text{Al}} = 26,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $S_{\text{échantillon}} = 1 \text{ cm}^2$.

La prise de masse observée au bout de 25 heures sous atmosphère humide à 900°C est de $\Delta m_{\text{AlN}} = 56 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Elle correspondrait à la formation d'une couche d'alumine de 320 nm sur une surface plane de 1 cm². Cependant, la surface développée due à la morphologie sous forme d'aiguilles du nitrure d'aluminium est au moins 10 fois supérieure à la surface initiale. Par conséquent, la couche d'alumine formée doit être de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Résumé. Les composites à renfort fibreux SiC et matrice Si-B-C sont développés en tant que matériaux thermostructuraux pour des applications aéronautiques ou spatiales. La matrice auto-cicatrisante Si-B-C protège les fibres d'une attaque par l'oxygène en colmatant les fissures grâce à la formation d'un oxyde visqueux (B_2O_3 pour $T < 1000^\circ C$ et $B_2O_3-SiO_2$ pour $T > 1000^\circ C$). Cependant, sous atmosphère humide, la volatilisation de l'oxyde de bore (B_2O_3) sous forme d'espèces $H_xB_yO_z$ est très importante entre $500-1000^\circ C$. L'objectif de ce travail est d'ajouter un élément au sein de la matrice afin d'augmenter la stabilité chimique du composé B_2O_3 pour des températures inférieures à $1000^\circ C$ sous atmosphère humide. Une étude réalisée sur des vitrocéramiques synthétisées à partir de poudres dans le système B-O-Al(-Si) montre l'efficacité de la stabilisation de B_2O_3 en présence d'aluminium dans les conditions voulues. La volatilisation de B_2O_3 est limitée grâce à la formation du composé défini $Al_4B_2O_9$ (pour $T < 1035^\circ C$). Des composites modèles non-oxyde contenant l'élément aluminium sont élaborés par voie gazeuse. En accord avec les contraintes thermodynamiques et expérimentales, le choix s'oriente vers l'infiltration d'un multicouche $(AlN-BN)_x$ au sein de la matrice Si-B-C. Ces matériaux composites sont caractérisés en durée de vie sous charge statique à haute température en atmosphère corrosive. La formation du composé défini $Al_4B_2O_9$ observée dans les fissures à partir de l'oxydation du multicouche permet de réduire la volatilisation de B_2O_3 . Par ailleurs, elle permet probablement de limiter celle du B_2O_3 issu de l'oxydation des couches de la matrice Si-B-C sous-jacentes en limitant l'accès de la vapeur d'eau à cœur du matériau et en diminuant la surface de B_2O_3 directement en contact avec l'environnement corrosif. Cependant, un plus grand nombre d'essais comparatifs est nécessaire pour conclure catégoriquement en faveur de l'amélioration de la durée de vie de ces nouveaux matériaux composites.

Improvement of the high temperature corrosion resistance of ceramic matrix composites processed from the vapour phase

Abstract. Si-B-C matrix composites reinforced by SiC fibers are under development as thermostructural materials for aerospace applications. The self-healing matrix protects the fibers against an oxygen attack thanks to the formation of a viscous oxide (B_2O_3 at $T < 1000^\circ C$ and $B_2O_3-SiO_2$ at $T > 1000^\circ C$) which seals off the cracks. Nevertheless, the volatilization of B_2O_3 is enhanced under moisture atmosphere between $500-1000^\circ C$ because of the formation of volatile $H_xB_yO_z$ species. The aim of this work is to stabilize B_2O_3 at temperatures under $1000^\circ C$ in water vapor by addition of an element into the matrix. A study on glass-ceramics prepared by mixing powders in the B-O-Al(-Si) system shows the reduction of boron oxide volatilization in those conditions with aluminium addition. This phenomenon is due to the formation of the $Al_4B_2O_9$ compound obtained at temperatures under $1035^\circ C$. Non-oxide model composites, which contain aluminium, are prepared from the vapour phase. According to the thermodynamic and experimental studies, $(AlN-BN)_x$ multilayers are chosen to be infiltrated within the Si-B-C matrix. The lifetime of those composite materials is characterised under static load at high temperature in corrosive atmosphere. The $Al_4B_2O_9$ compound formed by the multilayer oxidation is observed in the cracks. This compound is able to stabilize boron oxide in water vapor at high temperature. The volatilization of B_2O_3 in the underlying layers is also reduced thanks to the limitation of the water vapor access in the heart of the material and thanks to the limited surface of B_2O_3 exposed to the corrosive environment. Nevertheless, more comparative tests are necessary in order to conclude on the better lifetime of those new composite materials.

Mots-clés. Volatilisation de l'oxyde de bore – Borate d'aluminium – Dépôt chimique en phase vapeur – Nitrure d'aluminium – Multicouche – Corrosion – Durée de vie.

Discipline. Sciences chimiques.

Laboratoire des Composites Thermostructuraux

UMR 5801 CNRS-SAFRAN-CEA-UB1, Université de Bordeaux 1
3 Allée de La Boétie, 33600 Pessac, France