



HAL
open science

**Elaboration et caractérisation de matériaux C(B) :
application en tant qu'interphases dans les composites
SiC/SiC**

Sylvain Jacques

► **To cite this version:**

Sylvain Jacques. Elaboration et caractérisation de matériaux C(B) : application en tant qu'interphases dans les composites SiC/SiC. Matériaux. Université Bordeaux 1, 1995. Français. NNT : . tel-03615432

HAL Id: tel-03615432

<https://hal.science/tel-03615432v1>

Submitted on 21 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.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par M . **Sylvain JACQUES**

Ingénieur E.S.E.M.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

ELABORATION ET CARACTERISATION DE MATERIAUX C(B)
APPLICATION EN TANT QU'INTERPHASES DANS LES COMPOSITES SiC/SiC

Soutenue le : 20 décembre 1995

Après avis de : MM. M. DUCARROIR.....
J. LAHAYE.....

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. J. SEVELY.....
R. NASLAIN.....
M. DUCARROIR.....
J. LAHAYE.....
S. GOUJARD.....
A. GUETTE.....
F. LANGLAIS.....

Président
Rapporteur
Examineurs

Cette étude a été menée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR 47 ; CNRS-SEP-UB1), dirigé par Monsieur le Professeur Roger NASLAIN, que je remercie pour m'y avoir accueilli.

Monsieur M. DUCARROIR, Directeur de Recherche au CNRS (Institut de Science et de Génie des Matériaux et Procédé. Odeillo/Perpignan), m'a fait l'honneur de juger ce travail. Je le prie d'accepter l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur Jacques LAHAYE, de l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de Mulhouse, m'a fait l'honneur d'évaluer ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur Jean SEVELY, Directeur de Recherche au CNRS au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales de Toulouse, a accepté de présider mon jury de thèse. Je lui adresse mes remerciements les plus sincères.

Monsieur Stéphane GOUJARD, Ingénieur à la SEP, a suivi avec intérêt cette étude et m'a fait le plaisir de participer à mon jury de thèse. Je l'en remercie chaleureusement.

Monsieur Alain GUETTE, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux I, m'a guidé et encouragé en dirigeant cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour ses conseils et ses qualités humaines.

Monsieur Francis LANGLAIS, Chargé de Recherche au CNRS, m'a également aidé à mener à bien cette thèse en la dirigeant. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour sa disponibilité et ses qualités scientifiques.

Je remercie Monsieur Xavier BOURRAT, Chargé de Recherche au CNRS, pour m'avoir initié à la microscopie électronique en transmission ainsi que pour ses conseils et son aide précieuse dans l'interprétation des résultats.

J'adresse mes remerciements à Monsieur C. GUIMON, Directeur de Recherche au CNRS au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau et à Mademoiselle Christine LABRUGERE pour les analyses en spectroscopie des photoélectrons.

Je remercie les techniciens du LCTS, Monsieur Gilles BONDIEU pour ses conseils techniques en CVD et Madame Muriel ALRIVIE pour sa contribution dans la préparation des lames minces pour la microscopie électronique en transmission.

Je remercie Monsieur Michel LAHAYE, Ingénieur au département de microanalyse du CUMENSE de l'Université de Bordeaux I, pour les analyses en spectrométrie des électrons Auger.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire pour la bonne ambiance de travail et l'aide qu'ils m'ont apportée. Je m'adresse notamment à mes camarades Béatrice TROUVAT, Andreï JOSIEK, Olivier FERON, Philippe CARRERE, Franck LAMOUREUX, Hubert TENAILLEAU et plus particulièrement à mon collègue de bureau Francis REBILLAT pour les discussions profitables que nous avons eues ensemble.

J'associe à ces remerciements, Madame Florence CROIZER, Mademoiselle Cécile DUPOUY et Madame Josette FORGET, secrétaires au LCTS, pour leur aide et leur sympathie.

Je remercie enfin la Société Européenne de Propulsion et le Centre National de la Recherche Scientifique pour leur soutien financier sous la forme d'une bourse de recherche grâce à laquelle cette étude a été menée.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE	1
1. LES COMPOSITES STRUCTURAUX.....	1
1.1. Généralités	1
1.2. Les composites à matrice céramique	2
1.3. Elaboration des CMC	3
2. LE DEPOT ET L'INFILTRATION EN PHASE VAPEUR	3
3. LES COMPOSITES SiC/SiC	5
3.1. Les fibres	5
3.2. La matrice	6
3.3. Comportement mécanique des SiC/SiC	7
3.4. L'interphase	8
4. Le microcomposite	8
5. Le pyrocarbone.....	9
5.1. Structure.....	9
5.2. Elaboration	11
5.3. Oxydation	11
6. LES MATERIAUX RELEVANT DU SYSTEME CARBONE-BORE.....	12
7. OBJECTIFS ET CONTENU DU PRESENT MEMOIRE.....	13

SYNTHESE DES PRINCIPAUX RESULTATS

I. LPCVD ET CARACTERISATION DE MATERIAUX C(B).....	19
I.1. Elaboration des matériaux.....	19
I.2. Caractérisation chimique	20
I.2.1. Composition.....	20
I.2.2. Etude des liaisons chimiques du bore par XPS	20

I.3. Caractérisation structurale.....	21
I.3.1. Anisotropie	21
I.3.2. Structure par diffraction des rayons X	22
I.3.3. Microscopie électronique en transmission en haute résolution.....	23
I.4. Résistance à l'oxydation	25
I.5. Conclusion	26

II. LES MATERIAUX C(B) EN TANT QU'INTERPHASES DE MICROCOMPOSITES SiC/SiC	27
II.1. Procédures expérimentales.....	27
II.1.1. Elaboration des microcomposites	27
II.1.2. Caractérisation mécanique.....	28
II.1.3. Appareillage de mesure des durées de vie sous charge à l'air en température des microcomposites	28
II.1.4. Méthode pour réaliser des lames minces de microcomposites en coupe longitudinale.....	29
II.2. Etude sur les microcomposites à interphase uniforme.....	30
II.2.1. Comportement mécanique	30
II.2.2. Résistance à l'oxydation.....	32
II.3. Microcomposites à interphases à gradient de composition.....	34
II.3.1. Comportement mécanique	34
II.3.2. Résistance à l'oxydation.....	35
II.4. Présence d'une phase nano-cristallisée dans les interphases	37
II.5. Conclusion.....	38

III. ELABORATION ET CARACTERISATION DE COMPOSITES 2D SiC/SiC A INTERPHASE C(B) A GRADIENT DE COMPOSITION.....	40
III.1. Introduction	40

III.2. Procédure expérimentale	40
III.3. Résultats.....	42
III.3.1. Caractérisation de l'interphase par SEA	42
III.3.2. Tests de traction à l'ambiante	42
III.3.3. Résistance à l'oxydation	42
III.3.4. Caractérisation par MET des composites	43
III.3.4.1. - L'interphase du composite	43
III.3.4.1.1. - Fonds clairs contrastés et EELS	43
III.3.4.1.2. Haute Résolution	45
III.3.4.2. - L'interphase sans matrice	46
III.3.4.2. - Localisation des déviations de fissures	
matricielles	47
III.3.4.3. L'interphase après vieillissement	47
III.4. CONCLUSION	48
 CONCLUSION GENERALE.....	 53

ANNEXES

PUBLICATION I

LPCVD AND CHARACTERIZATION OF BORON-CONTAINING PYROCARBON MATERIALS

1. INTRODUCTION	59
2. EXPERIMENTAL	60
2.1. Pyrocarbon CVD	60
2.2. Characterization.....	61
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	64

3.1. Growth rate	64
3.2. Chemical analysis.....	64
3.3. Microstructural analysis	65
3.4. Oxidation resistance.....	69
CONCLUSION.....	70

PUBLICATION II

C(B) MATERIALS AS INTERPHASES IN SiC/SiC MODEL MICROCOMPOSITES

1. INTRODUCTION	75
2. EXPERIMENTAL	76
2.1. preparation of microcomposites	76
2.2. Characterization.....	77
3. RESULTS.....	78
3.1. Interphases with uniform compositions.....	78
3.1.1. Mechanical behaviour	78
3.1.2. Behaviour under oxidizing conditions	79
3.2. Interphases with variable composition	79
3.2.1. AES depth profiling	79
3.2.2. Mechanical behaviour.....	80
3.2.3. Behaviour under oxidizing conditions.....	80
4. DISCUSSION.....	81
4.1. Mechanical behaviour.....	81
4.2. Oxidation resistance.....	82

PUBLICATION III

CHARACTERIZATION OF SiC/C(B)/SiC MICROCOMPOSITES BY TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY

1. INTRODUCTION	87
2. EXPERIMENTAL	87
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	89
3.1. Single-layered interphase	89
3.2. Multi layered interphase.....	90
3.3. Uncontrolled crystal growth.....	91
3.4. Ageing treatment in air.....	92
4. CONCLUSION	93

PUBLICATION IV

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF 2D SiC/SiC COMPOSITES WITH COMPOSITION GRADED C(B) INTERPHASE

1. Introduction	99
2. Experimental.....	99
3. Results and discussion.....	101
3.1. AES interphase characterization	101
3.2. Ambient tensile tests.....	101
3.3. Oxidation resistance.....	102
3.4. TEM characterization of 2D SiC/C(B)/SiC composites.....	103
3.4.1. C(B) interphase in the composite.....	103
3.4.2. C(B) interphase prior to matrix infiltration	104
3.4.3. Localization of the matrix cracks deviations.....	105
3.4.4. C(B) interphase after ageing test	106
4. Conclusion	107

INTRODUCTION GENERALE

1. LES COMPOSITES STRUCTURAUX.....	1
1.1. Généralités	1
1.2. Les composites à matrice céramique	2
1.3. Elaboration des CMC	3
2. LE DEPOT ET L'INFILTRATION EN PHASE VAPEUR	3
3. LES COMPOSITES SiC/SiC	5
3.1. Les fibres	5
3.2. La matrice	6
3.3. Comportement mécanique des SiC/SiC	7
3.4. L'interphase	8
4. Le microcomposite	8
5. Le pyrocarbone.....	9
5.1. Structure	9
5.2. Elaboration	11
5.3. Oxydation	11
6. LES MATERIAUX RELEVANT DU SYSTEME CARBONE-BORE.....	12
7. OBJECTIFS ET CONTENU DU PRESENT MEMOIRE.....	13

INTRODUCTION GENERALE

1. LES COMPOSITES STRUCTURAUX

1.1. Généralités

L'essor de l'industrie aérospatiale et ses besoins en matériaux de structure combinant légèreté (faibles densités) et robustesse (rigidité, résistance à la rupture, à la fatigue ou au fluage) ont conduit au développement des matériaux composites.

Les matériaux composites sont, par définition, formés de plusieurs constituants différents dont l'association confère à l'ensemble des propriétés améliorées par rapport à celles de chaque constituant pris séparément [1].

Les composites structuraux sont généralement constitués d'un renfort fibreux, formant une armature qui constitue le squelette de l'ensemble, et d'une matrice qui lie entre elles les fibres et répartit les efforts ; celle-ci joue également un rôle de protection vis à vis du renfort.

Dans les plus répandus (90 % des applications) sont associées une matrice en résine organique (époxyde ou polyester) et des fibres de verre, de carbone, de polyamide . . . Leurs propriétés mécaniques sont équivalentes ou supérieures à celles des meilleurs aciers pour une densité 4 fois plus faible. Ils trouvent donc de nombreuses applications en construction aéronautique, navale, automobile, pour la fabrication d'articles de sport . . . Cependant, du fait de leur faible stabilité thermique, leur emploi est limité aux applications à **basse température** ($< 300^{\circ}\text{C}$).

Pour les applications à **moyenne température** ($< 800^{\circ}\text{C}$), on a recours à l'utilisation de matrices métalliques moins denses que les superalliages, tels que les alliages à base d'aluminium ou à base de titane. Mais, se posent alors des problèmes de compatibilités chimiques et thermomécaniques avec la plupart

des renforts fibreux. De plus, leur difficulté d'élaboration et le coût élevé des éléments qui les constituent limitent leur industrialisation.

Pour de plus **hautes températures** d'utilisation ($> 800^{\circ}\text{C}$), en raison de leur excellente réfractarité, leurs hauts modules d'élasticité, leur dureté élevée et leur bonne inertie chimique combinés à leurs masses volumiques relativement faibles (par rapport à celles des métaux), les céramiques apparaissent comme les matériaux de matrice les mieux adaptés. Leur association avec un renfort fibreux (au sein d'un composite) permet de pallier à leur principal inconvénient : leur fragilité. Ainsi, les composites à matrice céramique (CMC) peuvent être envisagés à terme pour la fabrication de pièces de moteur thermique ou d'engins spatiaux.

1.2. Les composites à matrice céramique

Les premiers CMC ayant bénéficié d'un développement industriel sont les composites **carbone/carbone** (fibres et matrice en carbone). En raison de leurs excellentes propriétés thermomécaniques en atmosphère neutre ou réductrice et de leur légèreté, ils sont utilisés par exemple comme cols ou divergents de tuyères de moteur de fusée ou boucliers thermiques de corps de rentrée. Leur coefficient de friction élevé à chaud, ou leur biocompatibilité ont également permis leur utilisation dans les systèmes de freinage ou en tant que prothèses médicales. Cependant, le champ d'application des carbone/carbone est limité par leur faible résistance à l'**oxydation** qui, à l'air, débute **dès 450°C** .

Pour pallier cet inconvénient, il a été proposé dans un premier temps de remplacer la matrice carbone par une matrice plus résistante à l'oxydation i.e. carbure (SiC [2], TiC [3] ou B_4C [4]), nitrure (BN [5] ou Si_3N_4) ou oxyde (Al_2O_3 [6] ou ZrO_2 [7]). De plus, de nouvelles fibres céramiques performantes ont également été développées et commercialisées (carbure de silicium, alumine, nitrure de silicium...), ce qui a permis de réaliser de nouvelles

combinaisons fibre/matrice pouvant être utilisées à haute température en atmosphère oxydante.

1.3. Elaboration des CMC

L'élaboration d'une matrice céramique réfractaire au sein d'une préforme constituée de fibres longues a lieu généralement soit par voie liquide soit par voie gazeuse.

Dans le cas de la voie liquide, un précurseur organo-métallique ou un hydrosol (procédé sol-gel) est utilisé pour imprégner la préforme, qui est ensuite réticulée ou séchée. Le pré-imprégné ainsi réalisé est traité thermiquement pour obtenir la céramique finale.

Dans le procédé permettant l'élaboration d'une matrice solide à partir d'espèces gazeuses, la densification de la préforme se fait par infiltration chimique en phase vapeur (**CVI** -*Chemical Vapour Infiltration*-) technique dérivée du dépôt chimique en phase vapeur (**CVD**, -*Chemical Vapour Deposition*-). Ces procédés permettent d'obtenir des matériaux très purs dont les caractéristiques physico-chimiques (morphologie, structure, composition, propriétés mécaniques . . .) peuvent être contrôlées en modifiant les paramètres d'élaboration (pression, température, composition de la phase gazeuse).

2. LE DEPOT ET L'INFILTRATION EN PHASE VAPEUR

Dans la technique **CVD**, un ou plusieurs gaz sont mis en contact avec la **surface** de la pièce à **recouvrir** (substrat). Le chauffage du substrat provoque une réaction chimique conduisant à la formation d'un dépôt solide. La chambre de dépôt est une enceinte ouverte aux deux extrémités, parcourue par le flux gazeux constitué d'un gaz vecteur entraînant le ou les gaz précurseurs du solide.

Dans le cas des **réacteurs à parois froides**, seul le substrat est chauffé directement par exemple par induction ce qui limite les réactions en phase homogène et les dépôts sur les parois du réacteur, mais provoque de forts gradients de température et donc de forts courants de convection. Dans le cas des **réacteurs à parois chaudes**, le chauffage est obtenu par rayonnement ce qui porte les parois et le substrat à des températures élevées voisines. Ce type de réacteur, utilisé dans l'industrie, permet d'obtenir une phase gazeuse homogène mais le dépôt simultané sur les parois provoque une consommation accrue des gaz.

Le **mécanisme** du dépôt CVD mettant en jeu des processus physico-chimiques complexes peut être décrit par la succession d'étapes représentées à la figure 1 [8,9] :

1. Transport par convection forcée des gaz jusqu'à la zone de réaction.
2. Réactions chimiques en phase homogène entre les molécules initiales conduisant à la formation d'espèces intermédiaires.
3. Transport par diffusion à travers la couche limite des espèces réactives vers la surface du substrat.
4. Réactions chimiques hétérogènes au contact du substrat :
 - (a) adsorption des espèces réactives,
 - (b) réactions à la surface entre espèces adsorbées ou entre espèces adsorbées et espèces présentes dans la phase gazeuse initiale,
 - (c) désorption des produits gazeux de réaction.
5. Transport par diffusion des produits gazeux à travers la couche limite.
6. Transport par convection forcée des produits de réaction et des gaz qui n'ont pas réagi vers la sortie du réacteur.

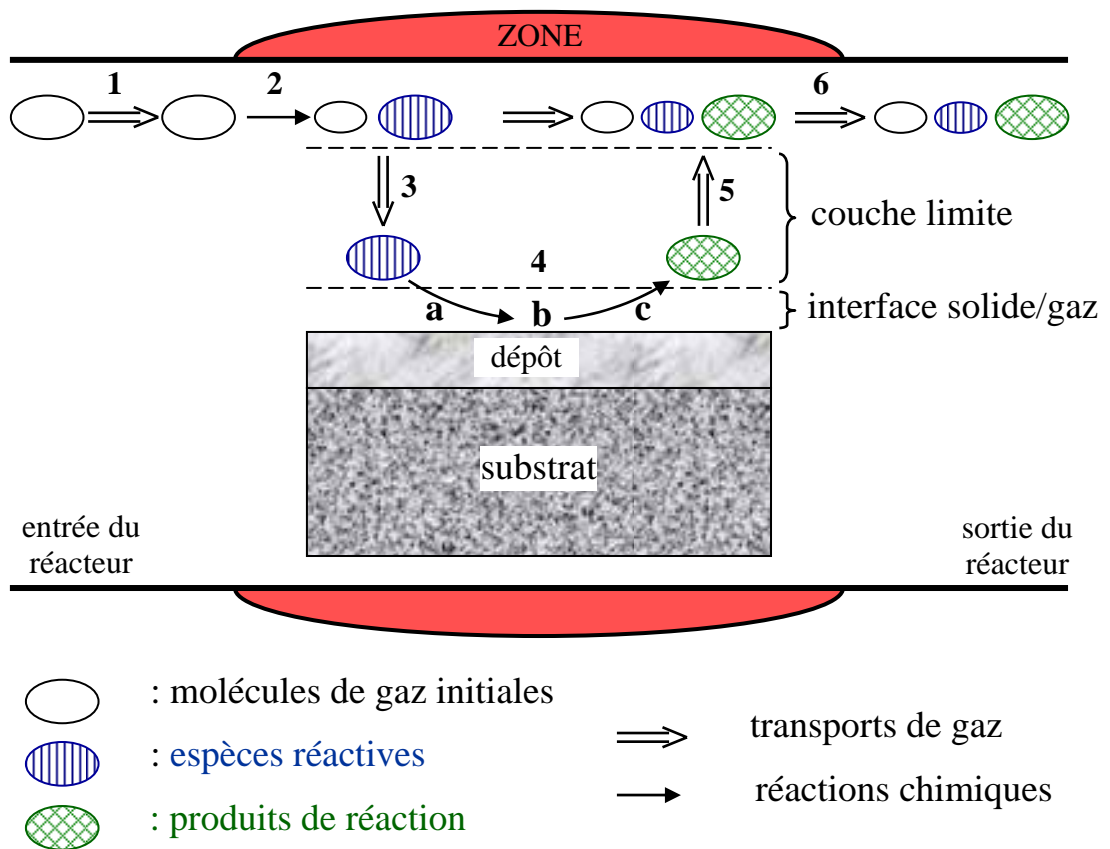


Fig. 1 : Schéma de principe du processus de dépôt CVD.

La vitesse globale de dépôt est déterminée par celle de l'étape la plus lente, appelée **étape limitante**. Ainsi, le processus peut être contrôlé soit par les processus physiques (transferts de masse aux étapes 1, 3, 5 et 6) soit par des processus chimiques (étapes 2 et 4). Dans le premier cas, le système est dit en **régime diffusionnel**. Dans le deuxième cas, le système est dit en **régime chimique**.

Le régime chimique en phase hétérogène est favorisé dans des conditions de basse pression (LPCVD, *-Low Pressure Chemical Vapour Deposition-*) (typiquement < 50 kPa), de basse température (typiquement < 1200°C) et de débits gazeux assez élevés pour permettre un apport de matière suffisant. Il permet l'obtention de films denses et homogènes ou l'**infiltration de substrats poreux (CVI)**, tels les préformes fibreuses, en donnant aux espèces réactives le temps de diffuser au cœur de la porosité avant de réagir et de provoquer son obstruction. Dans ces conditions, le système chimique est loin de l'équilibre et il ne peut plus être décrit de façon rigoureuse par des études thermodynamiques.

En CVI isotherme et isobare (ICVI), les vitesses lentes de réaction impliquent des infiltrations sur de longues durées pour la densification complète d'une préforme fibreuse. Cependant, dans les réacteurs à parois chaudes, l'infiltration simultanée de nombreuses pièces de géométrie complexe est possible.

3. LES COMPOSITES SiC/SiC

3.1. Les fibres

La fibre couramment utilisée comme renfort des composites SiC/SiC est la fibre **Nicalon**⁽¹⁾ dont le diamètre moyen est d'environ 14 µm. Elle est élaborée

⁽¹⁾ de Nippon Carbon, Tokyo

par "filage/réticulation à l'oxygène/pyrolyse" d'un précurseur organométallique de type polycarbosilane (PCS). Il s'agit principalement d'une structure métastable de nano-cristaux de SiC β de 2 à 3 nm de diamètre emprisonnés dans une phase amorphe d'oxycarbure de silicium $\text{SiC}_{1-x/4}\text{O}_{x/2}$ comportant des agrégats de carbone libre polyaromatique [10,11]. La présence d'une fine couche de silice est également observée en extrême surface de fibre. Les caractéristiques mécaniques de ces fibres ($E \approx 200$ GPa, $\sigma_R \approx 2500$ MPa), associées à une faible densité ($d = 2,55$), et une bonne tenue à l'oxydation et à une utilisation aisée sous forme de mèches multifilamentaires et de tissus, expliquent la place qu'elles occupent dans les CMC. Cependant, du fait de la présence d'oxygène, ces fibres sont instables au-delà de 1000°C sous atmosphère inerte ou sous vide [12,13] : l'oxygène de la fibre est éliminé sous forme CO et SiO, laissant une structure microporeuse. A partir de 1300°C , cette évolution s'accompagne également d'une croissance des grains de SiC β . Cette dégradation thermique entraîne une dégradation importante des propriétés mécaniques de la fibre.

Dans le composite **2D SiC/SiC**, le renfort fibreux est classiquement constitué de couches de tissus bidirectionnels empilées les unes sur les autres. L'épaisseur de chaque couche est d'environ 0,3 mm. Chaque fil comporte environ 500 fibres Nicalon. Cette architecture permet d'obtenir un taux de fibres dans le composite de 40 % environ.

3.2. La matrice

La matrice SiC est infiltrée par CVI à l'intérieur de la préforme fibreuse à partir d'un mélange gazeux constitué de méthyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3 ou MTS) et d'hydrogène [14]. Ce procédé d'élaboration conduit généralement à la variété allotropique β de SiC (structure cristallographique cubique à faces

centrées type blende) dans laquelle les plans atomiques de grande compacité (111) s'empilent parallèlement à la surface de la fibre. Comparé aux fibres, le carbure de silicium possède une rigidité supérieure ($E \approx 400$ GPa), mais une contrainte à rupture plus faible ($\sigma_R \approx 600$ MPa). La résistance à l'oxydation est élevée : à l'air, pour une température pouvant atteindre 1500-1600°C, il se forme une couche de silice protectrice (régime d'oxydation passive). Le carbure de silicium est réfractaire en atmosphère inerte jusque vers 2400-2500°C.

3.3. Comportement mécanique des SiC/SiC

Dans les composites céramique/céramique comme les SiC/SiC, en raison de sa fragilité, la contrainte à rupture de la matrice est plus faible que celle des fibres pour une rigidité supérieure. De ce fait, lorsque le composite est sollicité mécaniquement, la matrice commence à se fissurer avant les fibres.

Si la **liaison entre les fibres et la matrice** est trop **forte**, les toutes premières fissures matricielles se propageront en mode I jusqu'aux fibres, entraînant la rupture prématurée de celles-ci et donc du composite. Les fibres n'assurent pas alors leur rôle de renfort et le comportement du composite reste fragile (Fig. 2.a).

Si la liaison fibre/matrice est très **faible**, les fissures provenant de la matrice seront déviées du mode I en mode II à l'interface fibre/matrice préservant les fibres mais provoquant de fortes décohésions entre les deux matériaux. Le transfert des efforts entre la fibre et la matrice n'est plus assuré et la déformation à rupture du composite tendra vers celle plus importante de la fibre mais la contrainte à rupture globale de celui-ci demeurera faible (Fig. 2.b).

Il est donc nécessaire de **contrôler cette liaison** de manière à obtenir le comportement schématisé à la figure 2.c qui permet d'atteindre une contrainte à rupture plus élevée.

3.4. L'interphase

L'interposition **entre la fibre et la matrice** d'une fine couche d'une phase supplémentaire (épaisseur inférieure à 1 μm) de faible rigidité et de faible résistance au cisaillement, appelée **interphase**, permet d'optimiser l'intensité du couplage fibre/matrice [15-17].

L'interphase joue ainsi le rôle de fusible mécanique Elle permet la multifissuration de la matrice et la déviation des fissures matricielles avant que celles-ci n'atteignent la fibre. Le comportement du composite présente alors une longue phase d'endommagement avant rupture.

En raison de l'**anisotropie** de ses propriétés physiques due à une structure cristalline lamellaire (avec des liaisons faibles entre les feuillets atomiques et fortes dans les feuillets atomiques), le **carbone** à structure graphitique est le matériau d'interphase couramment utilisé dans les SiC/SiC. Il est déposé sur les fibres selon le procédé CVD/CVI avant l'élaboration de la matrice ; il prend alors le nom de pyrocarbone. Les composites à fibres Nicalon, matrice carbure de silicium et comportant une telle interphase sont notés SiC/C/SiC ou SiC/PyC/SiC.

4. LE MICROCOMPOSITE

Le microcomposite SiC/PyC/SiC est un composite **modèle** à une dimension constitué d'une seule fibre Nicalon recouverte d'une interphase en pyrocarbone et d'une matrice en carbure de silicium (Fig. 3). Il représente la

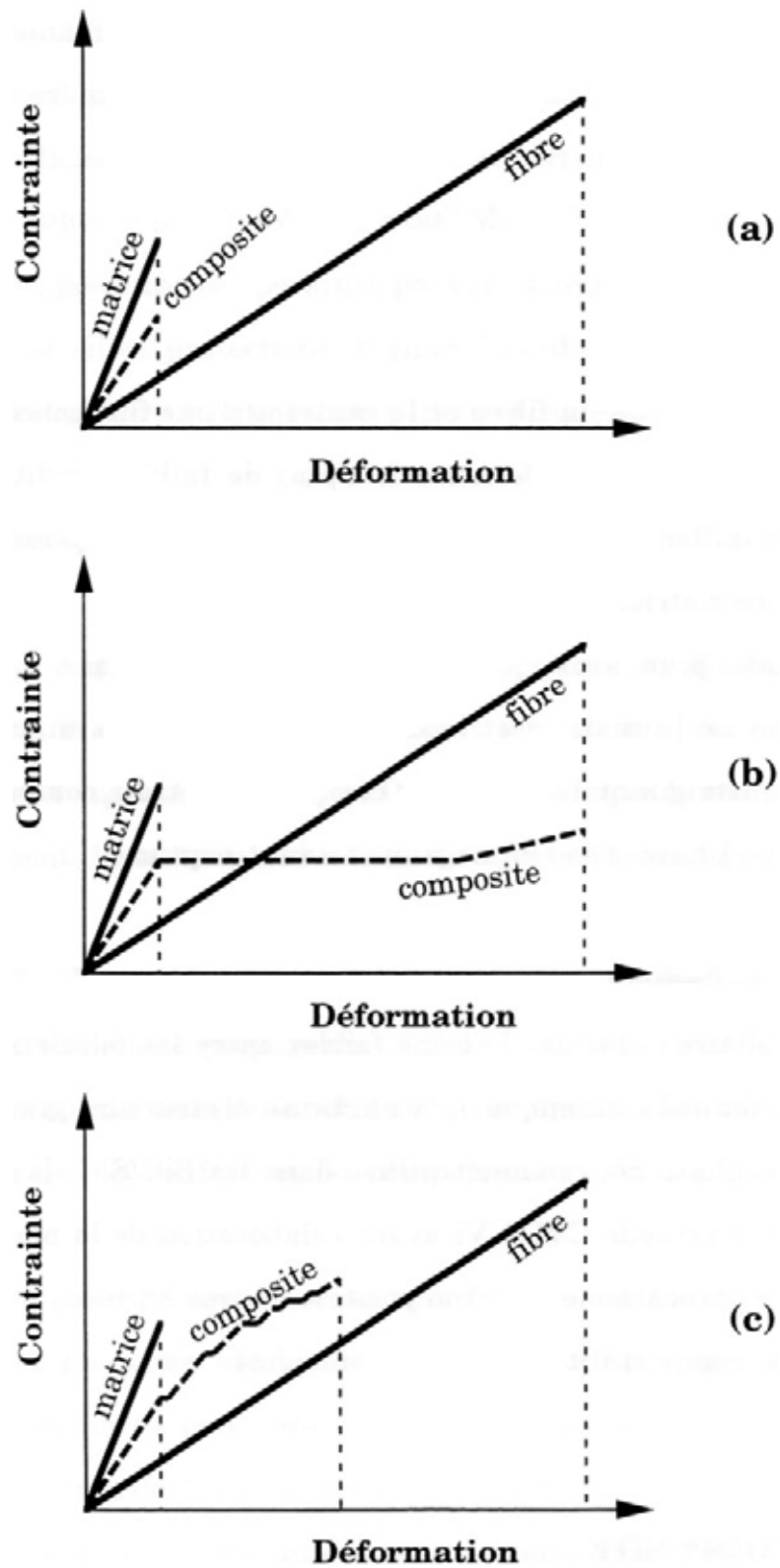


Fig. 2 : Représentation schématique des courbes de contrainte-déformation en traction de matériaux composites du type SiC/SiC selon l'intensité de la liaison fibre/matrice : (a) forte ; (b) faible ; (c) intermédiaire.

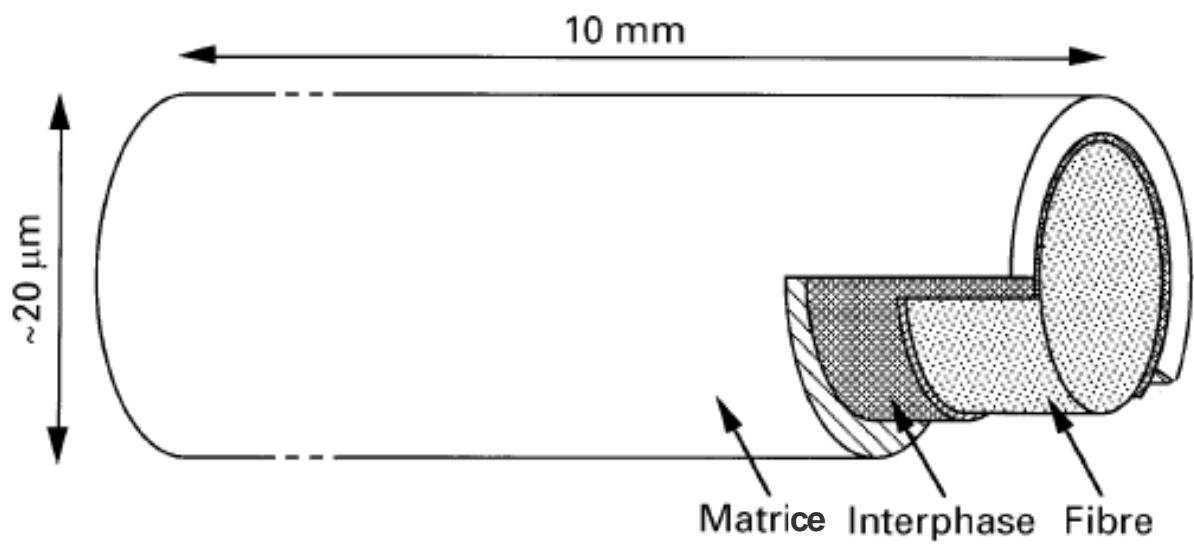


Fig. 3 : Représentation schématique d'un microcomposite obtenu par CVD.

cellule la plus élémentaire du composite. Lorsque l'épaisseur de la matrice et de l'interphase est voisine de $3\ \mu\text{m}$, la fibre représente, à la dispersion de son diamètre près, une fraction volumique de 50 % et le microcomposite peut permettre d'approcher en partie le comportement du composite 2D réel.

Il a l'avantage de pouvoir être obtenu facilement par CVD et non par CVI puisque ici il n'y a pas de porosité à infiltrer. Ainsi, l'élaboration de la matrice SiC est environ 100 fois plus rapide que pour les 2D SiC/SiC élaborés par CVI. Son comportement mécanique et par conséquent le rôle de l'interphase peuvent être étudiés en utilisant un test de traction mono-filamentaire conventionnel [18,19].

5. LE PYROCARBONE

5.1. Structure

Le cristal de **graphite** comporte des feuillets constitués d'atomes de carbone formant des plans parallèles (plans 002) empilés suivant une succession alternée ABAB (Fig. 4). Cette séquence correspond à un décalage (orthogonalement à l'axe c) de 142 pm (une longueur de liaison C-C intrafeuille) du plan B par rapport au plan A de sorte que le centre de chaque hexagone de A est au-dessus d'un atome de B, et inversement. Les feuillets sont liés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals et sont distants de 335 pm (d_{002}). Les liaisons intrafeuillets sont quant à elles de type covalente donc fortes.

Le **pyrocarbone** possède comme le graphite une structure lamellaire, mais, en raison de rotations aléatoires dans le plan des feuillets, l'ordre de l'empilement (suivant l'axe c) n'est conservé que sur des courtes distances

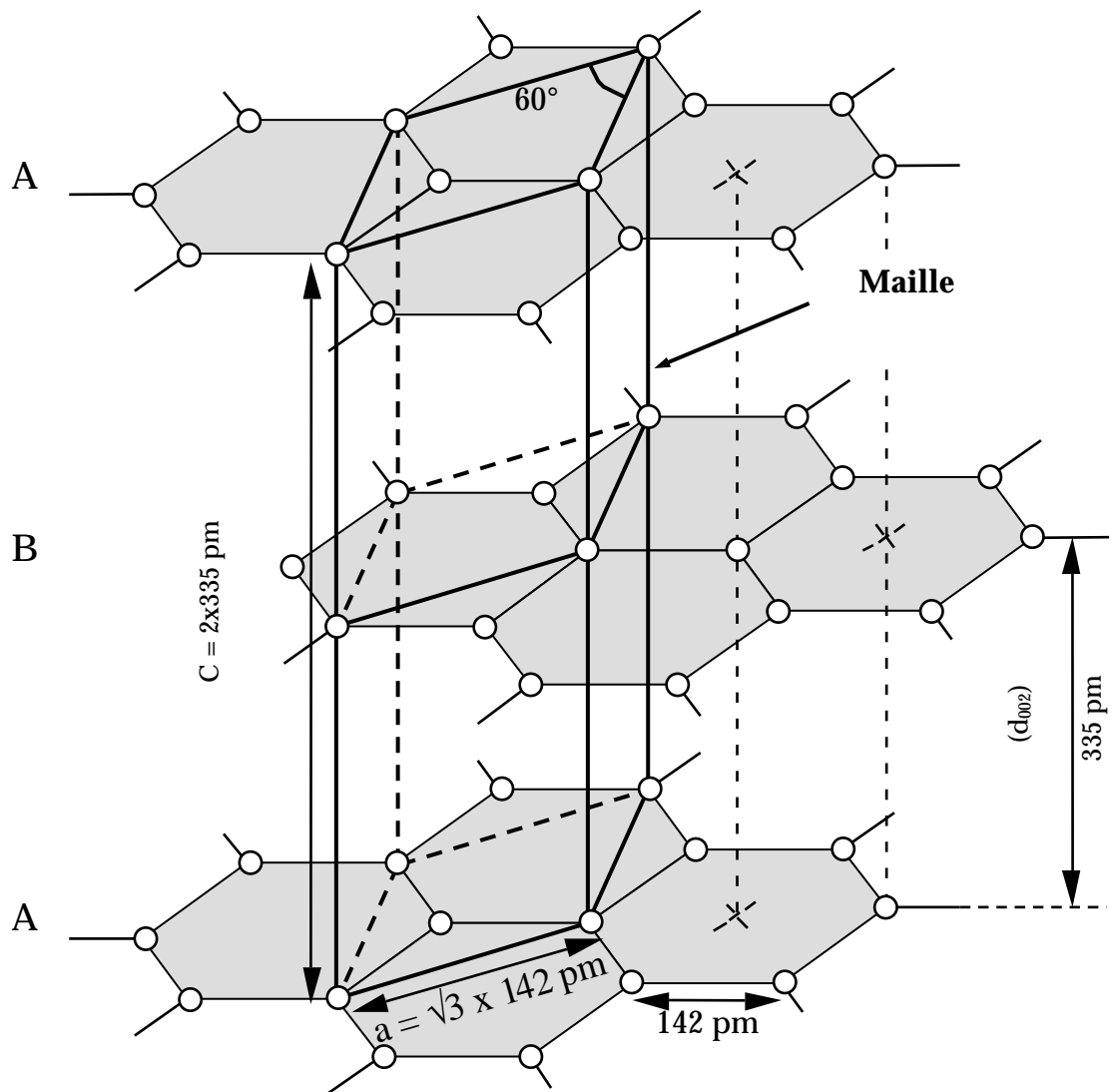


Fig. 4 : Structure cristalline du graphite.

(quelques nanomètres). Il en résulte que les couches ne sont rigoureusement parallèles qu'à courte distance et ont tendance à être distordues. Le carbone est dit alors "turbostratique". Les empilements élémentaires parfaits sont appelés USB (Unité Structurale de Base), les éléments de volume où les feuillets sont quasiment plans et parallèles sont appelés "cristallites". L_a et L_c définissent le diamètre moyen et l'épaisseur moyenne des cristallites.

La désorientation moyenne des USB traduit le degré d'anisotropie ou l'organisation du pyrocarbone. En règle générale, la désorganisation d'un pyrocarbone se traduit par des empilements de feuillets de petites tailles et des distances moyennes (d_{002}) entre les couches atomiques importantes. Pour la plupart des pyrocarbones la distance moyenne d_{002} est de l'ordre de 345 pm mais elle peut atteindre des valeurs supérieures à 360 pm. Leur porosité est souvent faible. La texture peut être d'aspect colonnaire ou feuilleté.

En chauffant certains carbones turbostratiques au-delà de 1000°C, il se produit une réorganisation structurale. Les USB tendent alors à se réorienter suivant la même direction et à s'empiler, ce qui augmente l'épaisseur des cristallites et l'anisotropie ; alors que la distance d_{002} diminue. La recristallisation complète en graphite peut ainsi être obtenue en poursuivant le traitement thermique jusqu'à des températures supérieures à 3000°C [20]. De tels carbones sont dits "graphitables" et présentent le plus souvent déjà un caractère anisotrope avant le traitement thermique.

D'une manière générale et théorique, pour pouvoir être utilisé en tant qu'interphase dans les composites SiC/SiC, le pyrocarbone doit être le plus anisotrope possible avec les feuillets orientés parallèlement à la surface de la fibre. Ainsi, les liaisons fortes intrafeuillets permettent de bloquer la progression des fissures matricielles avant qu'elles n'atteignent la fibre en mode I, et les liaisons faibles interfeuillets permettent leur déviation mode I/mode II

au sein de l'interphase parallèlement aux fibres où l'énergie de fissuration est dissipée.

5.2. Elaboration

La formation du pyrocarbone par craquage d'hydrocarbures gazeux (méthane, propane...) est un phénomène très complexe.

Il résulte d'un mode de croissance hétérogène (gaz-solide : étape 4 figure 1) mais souvent initié en phase gazeuse homogène (étape 2 figure 1). Au cours de ces étapes a lieu l'élimination de l'hydrogène. Les espèces réactionnelles intermédiaires peuvent être très nombreuses. Leurs proportions relatives -comme les analyses par spectrométrie de masse de la phase gazeuse ont pu le montrer [21]- dépendent des paramètres d'élaboration et de l'importance relative de chaque étape [22].

Selon les cas, les espèces intermédiaires peuvent être des hydrocarbures légers (comme l'acétylène, l'éthylène,...) qui peuvent réagir directement avec la surface du substrat. Si les réactions en phase homogène sont plus avancées, la cyclisation et l'aromatization des espèces conduisent à la formation de molécules de plus grande taille (cyclohexène, benzène, hydrocarbures polyaromatiques . . .) qui se déposent par condensation [23-25]. Ainsi, suivant les conditions opératoires, les microstructures des pyrocarbures peuvent être variées[26].

5.3. Oxydation

Comme pour les composites C/C, le principal inconvénient de l'utilisation du carbone comme interphase dans les composites SiC/SiC est sa **résistance à l'oxydation limitée**. Il s'oxyde activement à l'air dès 450°C en produisant du

CO et/ou du CO₂ gazeux. Lorsque la matrice est fissurée par une mise en charge, il se crée, par l'intermédiaire de ces fissures, des chemins d'accès de l'oxygène vers l'interphase. Pour des températures inférieures à 1000°C, la cinétique d'oxydation du SiC est lente et la formation de silice fortement visqueuse à ces températures ne permet pas de protéger rapidement l'interphase en bouchant ces chemins d'accès. L'interphase est alors rapidement consommée et le transfert de charge correct matrice/fibre n'est plus assuré.

Pour augmenter la résistance à l'oxydation du pyrocarbone, **l'ajout de bore** au carbone a été proposé. Celui-ci permet en effet, en présence d'oxygène la formation d'un oxyde de bore B₂O₃ visqueux dès 480°C qui bloque les sites actifs à la surface du carbone et forme une couche protectrice mobile jouant le rôle de barrière de diffusion [27-30].

6. LES MATERIAUX RELEVANT DU SYSTEME CARBONE-BORE

Le **carbure de bore** possède un large domaine d'homogénéité du côté pauvre en carbone du diagramme d'équilibre du système carbone-bore à température ambiante. Ce domaine, où la structure du carbure de bore est rhomboédrique, est situé de part et d'autre du composé défini B₁₃C₂. Sa composition atomique s'étend entre 8,8 et 20,0 % de carbone [31] et correspond à une stoechiométrie allant de B_{10,4}C à B₄C.

Le carbure de bore peut-être obtenu par LPCVD à des températures inférieures à 1500°C à partir du système BCl₃/hydrocarbure/H₂ où le BCl₃ est réduit par H₂ [32-34]. Cette technique, dans laquelle le système est hors équilibre, a permis à Lartigue [35] de montrer la possibilité de déposer du carbure de bore dans un second domaine d'homogénéité de composition atomique en carbone comprise entre environ 2 et 4 % situé de part et d'autre du composé défini B₅₀C₂ à structure quadratique.

Les carbures de bore sont, immédiatement après le diamant et le nitrure de bore cubique, les matériaux les plus **durs** connus et ne possèdent **pas d'anisotropie** particulière. Ce ne sont donc pas, à priori, des matériaux susceptibles de jouer le rôle d'interphase.

Du côté du **domaine riche en carbone**, Lowell a montré que le taux maximum de substitution du carbone par le bore dans le graphite n'est que de 2,35 at. % à 2350°C [36].

Mais, plus récemment, en utilisant la technique LPCVD, il a été rapporté que le taux de substitution du carbone par le bore dans le pyrocarbone pouvait être bien supérieur et pouvait conduire à la formation de composés définis tels que BC₅ [37] ou même BC₃ [38,39] gardant la structure du pyrocarbone.

Ainsi les matériaux relevant de ce domaine du système carbone-bore (notés C(B)) pourraient jouer le rôle d'interphase en ayant une tenue à l'oxydation améliorée (grâce à la présence du bore) par rapport à celle du pyrocarbone pur.

7. OBJECTIFS ET CONTENU DU PRESENT MEMOIRE

Ce travail a eu comme objectifs (i) de réaliser des matériaux C(B) par voie gazeuse, (ii) de les caractériser sur le plan physico-chimique, (iii) d'étudier leur aptitude à jouer le rôle d'interphase dans les composites SiC/SiC et (iv) de tester leur résistance à l'oxydation lorsqu'ils sont ainsi utilisés.

La première partie de l'étude porte sur l'élaboration par voie gazeuse de matériaux C(B) à taux de bore variable suivie d'une caractérisation physico-chimique fine de ces matériaux (composition, micro- et nano-structure, résistance à l'oxydation). La deuxième partie étudie l'intérêt de ces matériaux en tant qu'interphase dans des composites modèles 1D (microcomposites) : leur

comportement mécanique à l'ambiante ainsi que leur durée de vie en atmosphère oxydante à haute température et sous charge sont identifiés pour diverses compositions chimiques (interphases homogènes) et divers agencements (interphases à gradient de composition); ces propriétés sont interprétées grâce à une approche microstructurale détaillée de la zone interfaciale. Dans une dernière partie, une interphase à gradient de composition est sélectionnée et mise en oeuvre par CVI dans un composite 2D SiC/SiC dont les propriétés mécaniques et de durée de vie sont étudiées.

L'essentiel des résultats obtenus est présenté dans un chapitre de synthèse suivi par une annexe comportant quatre projets de publications dans des revues internationales.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Naslain, "Introduction aux matériaux composites. 2-Matrices Métalliques et Céramiques", Ed. de CNRS/IMC, Bordeaux, 1985.
- [2] F. Christin, R. Naslain et C. Bernard, "A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide-CVD. Application to the CVD infiltration of porous carbon-carbon composites", Proc. 7th Int. Conf. on CVD, (T.O. Sedgwick et al., eds.), The Electrochem. Soc., Princeton, pp 499-514, (1979).
- [3] J.Y. Rossignol, F. Langlais, R. Naslain et C. Bernard, "A tentative modelization of titanium carbide CVI within the pore network of two-dimensional carbon-carbon composite preforms, Proc. 9th Int. Conf. on CVD, (Mc.D. Robinson et al., eds), The Electrochem. Soc., Pennington, pp 596-614, (1984).

- [4] H. Hannache, F. Langlais et R. Naslain, "Kinetics of boron carbide chemical vapor deposition and infiltration", Proc. 5th European. Conf. on CVD, (J.O. Carlsson et al., eds), Uppsala, pp 219-233, (1985).
- [5] H. Hannache, R. Naslain et C. Bernard, "Boron nitride chemical vapor 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", J. Less-Common Met., 95, pp 221-246, (1983).
- [6] R. Colmet, R. Naslain, P. Hagenmuller et C. Bernard, "Thermodynamic and experimental analysis of chemical vapor deposition of alumina from $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{-CO}_2$ gas phase mixtures", Proc. 8th Int. Conf. on CVD, (J.M. Blocher et al., eds), The Electrochem. Soc., Pennington, pp 17-31, (1981).
- [7] J. Minet, F. Langlais et R. Naslain, "On the chemical vapor deposition of zirconia from $\text{ZrO}_2\text{-H}_2\text{-CO}_2\text{-Ar}$ gas mixture II : An experimental approach", J. Less-Common Met., 132, pp 273-287, (1987).
- [8] K.E. Spear, "Thermochemical modeling of steady state CVD processes", Proc. 9th Int. Conf. CVD, Paris, France (1989), (Mc D. Robinson C.H.J. van den Breckel, G.W. Cullen, J.M. Blocher, Jr. et P. Rai-Choudhury eds.), The Electrochem. Soc., Pennington, pp 81-97, (1989).
- [9] C.E. Morosanu, "Thin films in chemical vapor deposition", Elsevier Ed., Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, (1990).
- [10] L. Porte et A. Sartre, "Evidence for a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fibre", J. Mater. Sci., 24, pp 271-275, 1989.
- [11] C. Laffon, A.M. Flank, P. Lagarde, M. Laridjani, R. Hagege, P. Olry, J. Cotteret, J. Dixmier, J.L. Miquel, H. Hommel et A.P. Legrand, "Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-Ray diffractometry and some additional methods", J. Mater. Sci., 24, pp 1503-1512, (1989).

- [12] T. Mah, N.L. Hecht, D.E. McCullum, J.R. Hoenigman, H.M. Kim, A.P. Katz et H.A. Lipsitt, "Thermal stability of SiC fibres (Nicalon)", *J. Mater. Sci.*, 19, pp 1191-1201, (1984).
- [13] T.J. Clark, R.M. Arons, J.B. Stamatoff et J. Rabe, "Thermal degradation of Nicalon SiC fibers", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 6 (7-8), pp 576-588, (1985).
- [14] R. Naslain, J.Y. Rossignol, P. Hagenmuller, F. Christin, L. Heraud et J.J. Choury, "Synthesis and properties of new composite materials for high temperature applications based on carbon fibers and C-SiC or C-TiC hybrid matrices", *Rev. Chim. Min.*, 18, pp 544-564, (1981).
- [15] R.J. Kerans, R.S. Hay, N.J. Pagano et T.A. Parthasarthy, "The role of the fiber-matrix interface in ceramic composites", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68 [N° 2], pp 429-442, (1989).
- [16] R. Naslain, "Fiber-matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI", *Proc. 4th Int. Conf. on Composite Interfaces (ICCI-IV)* (Cleveland, OH, May 1992), in press.
- [17] A.G. Evans, J.B. Davis et F.W. Zok, "The role of interfaces in fiber-reinforced brittle matrix composites", *Compos. Sci. Technol.*, 42, pp 3-24, (1991).
- [18] J. Lamon, C., Rechiniac N. Lissart et P. Corne, "Determination of interfacial properties in ceramic matrix composites using microcomposites specimens", *Proc. 5th Euro. Conf. on Composite Materials (ECCM-5)*, Bordeaux, France, 7-10 April 1992, A.R. Bunsell, J.F. Jamet and A. Massiahet eds., EACM-CEC, pp 895-900, (1992).
- [19] J. Lamon, F. Rebillat et A.G. Evans, "Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [N° 2], pp 401-405, (1995).
- [20] A. Oberlin, J. Goma et J.N. Rouzaud, "Techniques d'étude des structures et textures (microtextures) des matériaux carbonés", *Journal de chimie physique*, 81 [N° 11/12], pp 701-710, (1984).

- [21] F. Fau-Canillac, F. Carrere, A. Reynes, C. Vahlas et F. Maury, "Mass spectrometric study of the gas phase during chemical vapor deposition of pyrolytic carbon", *Journal de physique*, C5, 5, pp 89-96, (1995).
- [22] W.V. Kotlensky, "Deposition of pyrolytic carbon in porous solids", *Chem. Phys. Carbon*, 9, pp 173-262, (1973).
- [23] R.J. Diefendorf, "The deposition of pyrolytic graphite", *J. Chim. Phys.*, 57, pp 815-821, (1960).
- [24] P. Dupel, "CVD/CVI pulsée du pyrocarbone. Application aux matériaux composites thermostructuraux", Thèse N° 927, Université de Bordeaux I, (1993).
- [25] P. Lucas et A. Marchand, "Pyrolytic carbon deposition from methane : an analytical approach to the chemical process", *Carbon*, 68 [N° 1], pp 207-219, (1990).
- [26] H.O. Pierson et M.L. Lieberman, "The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers", *Carbon*, 13, pp 159-166, (1965).
- [27] D.J. Allardice et P.L. Walker, Jr., "The effect of substitutional boron on the kinetics of carbon-oxygen reaction", *Carbon*, 8, pp 375-385, (1970).
- [28] D.W. McKee, C.L. Spiro et E.J. Lamby, "The effect of boron additives on the oxidation behavior of carbons", *Carbon*, 22 [N° 6], pp 507-511, (1984).
- [29] P. Ehbürger, P. Baranne et J. Lahaye, "Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide", *Carbon*, 24 [N° 4], pp 495-499, (1986).
- [30] R.A. Lowden, K.L. More, O.J. Schwarz and N.L. Vaughn, "Improved fiber coatings for Nicalon/SiC composites", *Proc. HT-CMC 1, 6th Euro. Conf. on Composite Materials (ECCM-6)*, Bordeaux, France, 20-24 September 1993, R. Naslain, J. Lamon and D. Doumeingts eds., Woodhead Publishing LTD, pp 345-352, (1993).
- [31] M. Bouchacourt, F. Thevenot et J. Ruste, *J. Less. Comm. Met.*, 59, pp 139-152, (1978).

- [32] K. Ploog, "Composition and structure of boron carbides prepared by CVD", *Journal of Crystal Growth*, 24/25, pp 197-204, (1974).
- [33] L. Vandenbulcke et G. Vuillard, "Composition and structural changes of boron carbides deposited by chemical vapour deposition under various conditions of temperature and supersaturation", *Journal of the Less-Common Metals*, 82, pp 49-56, (1981).
- [34] Hannache, "CVD du nitrure et du carbure de bore. Application aux matériaux composites céramique céramique", Thèse d'Etat N° 813, Université de Bordeaux I, (1984).
- [35] S. Lartigue et G. Male, "Contribution to the study of tetragonal compounds in the boron carbon system" *Journal of Materials Science Letters*, 7, pp 153-156, (1988).
- [36] C.E. Lowell, "Solide solution of boron in graphite", *J.Am. Ceramic. Soc.*, 50 [N° 3], pp 142-144, (1967).
- [37] B.M. Way, J.R. Dahn, T. Tiedje, K. Myrtle et M. Kasrai, "Preparation and characterization of B_xC_{1-x} thin films with the graphite structure", *Phys. Rev. B : Condens. Mater.*, 46 [N° 3], pp 1697-1702, (1992).
- [38] J. Kouvetakis, R.B. Kaner, M.L. Sattler et N. Bartlett, "A novel graphite-like material of composition BC_3 , and nitrogen-carbon graphites", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp 1758-1759, (1986).
- [39] L.E. Jones, D.A. Fecko et P.A. Throver, "The structure and oxidation behavior of a novel carbon compound, BC_3 ", *Proceedings V Int. Conf. Carbon' 92*, Essen, Germany, pp 917-919, (1992).

SYNTHESE DES PRINCIPAUX RESULTATS

I. LPCVD ET CARACTERISATION DE MATERIAUX C(B).....	19
I.1. Elaboration des matériaux.....	19
I.2. Caractérisation chimique.....	20
I.2.1. Composition.....	20
I.2.2. Etude des liaisons chimiques du bore par XPS	20
I.3. Caractérisation structurale.....	21
I.3.1. Anisotropie	21
I.3.2. Structure par diffraction des rayons X	22
I.3.3. Microscopie électronique en transmission en haute résolution.....	23
I.4. Résistance à l'oxydation	25
I.5. Conclusion	26
II. LES MATERIAUX C(B) EN TANT QU'INTERPHASES DE MICROCOMPOSITES SiC/SiC	27
II.1. Procédures expérimentales.....	27
II.1.1. Elaboration des microcomposites	27
II.1.2. Caractérisation mécanique.....	28
II.1.3. Appareillage de mesure des durées de vie sous charge à l'air en température des microcomposites	28
II.1.4. Méthode pour réaliser des lames minces de microcomposites en coupe longitudinale.....	29
II.2. Etude sur les microcomposites à interphase uniforme.....	30
II.2.1. Comportement mécanique	30

II.2.2. Résistance à l'oxydation	32
II.3. Microcomposites à interphases à gradient de composition.....	34
II.3.1. Comportement mécanique	34
II.3.2. Résistance à l'oxydation	35
II.4. Présence d'une phase nano-cristallisée dans les interphases	37
II.5. Conclusion.....	38

III. ELABORATION ET CARACTERISATION DE COMPOSITES

2D SiC/SiC A INTERPHASE C(B) A GRADIENT DE COMPOSITION.....	40
III.1. Introduction	40
III.2. Procédure expérimentale	40
III.3. Résultats.	42
III.3.1. Caractérisation de l'interphase par SEA	42
III.3.2. Tests de traction à l'ambiante	42
III.3.3. Résistance à l'oxydation	42
III.3.4. Caractérisation par MET des composites	43
III.3.4.1. - L'interphase du composite	43
III.3.4.1.1. - Fonds clairs contrastés et EELS	43
III.3.4.1.2. Haute Résolution	45
III.3.4.2. - L'interphase sans matrice	46
III.3.4.2. - Localisation des déviations de fissures matricielles	47
III.3.4.3. L'interphase après vieillissement	47
III.4. Conclusion	48

SYNTHESE DES PRINCIPAUX RESULTATS

I. LPCVD ET CARACTERISATION DE MATERIAUX C(B)

I.1. Elaboration des matériaux

L'appareillage utilisé pour l'élaboration des matériaux est représenté schématiquement à la figure 1. La pression totale P est maintenue dans le réacteur à une valeur constante de 1,0 kPa. Le système gazeux choisi est C_3H_8 - BCl_3 - H_2 , le propane et le trichlorure de bore étant des gaz précurseurs du carbone et du bore, l'hydrogène étant un gaz vecteur et réducteur de BCl_3 . Le débit d'hydrogène est fixé à 200 sccm (standard cm^3min^{-1} , i.e. à $P = 101$ kPa et $T = 293$ K) et le débit total des gaz précurseurs à 80 sccm. La composition initiale de la phase gazeuse est définie par le paramètre $\alpha = 100 \times \frac{Q(BCl_3)}{Q(C_3H_8) + Q(BCl_3)}$. Cinq valeurs du paramètre α ont été retenues entre 0 et 85 %. La température T d'élaboration a été choisie à $950^\circ C$, à la fois suffisamment élevée pour favoriser l'anisotropie et suffisamment basse pour assurer l'homogénéité en épaisseur et en composition des dépôts. La longueur de la zone isotherme ($T \pm 3^\circ C$) où sont placés les substrats est d'environ 8 cm. Les matériaux sont élaborés sur des fibres Nicalon ou sur des substrats plans en carbure de silicium. L'épaisseur des matériaux déposés est évaluée en mesurant le diamètre des fibres avant et après dépôt. La vitesse de dépôt des cinq types de matériaux C(B) élaborés (numérotés de I à V) est reportée au tableau I en fonction de α . Celle-ci augmente rapidement avec la teneur en BCl_3 jusqu'à $\alpha = 70$ %. Cette activation peut être attribuée à un appauvrissement local de H_2 qui réagit avec BCl_3 pour former du bore ; cet appauvrissement diminue l'effet inhibiteur de ce gaz vecteur sur la pyrolyse du carbone. La diminution de la

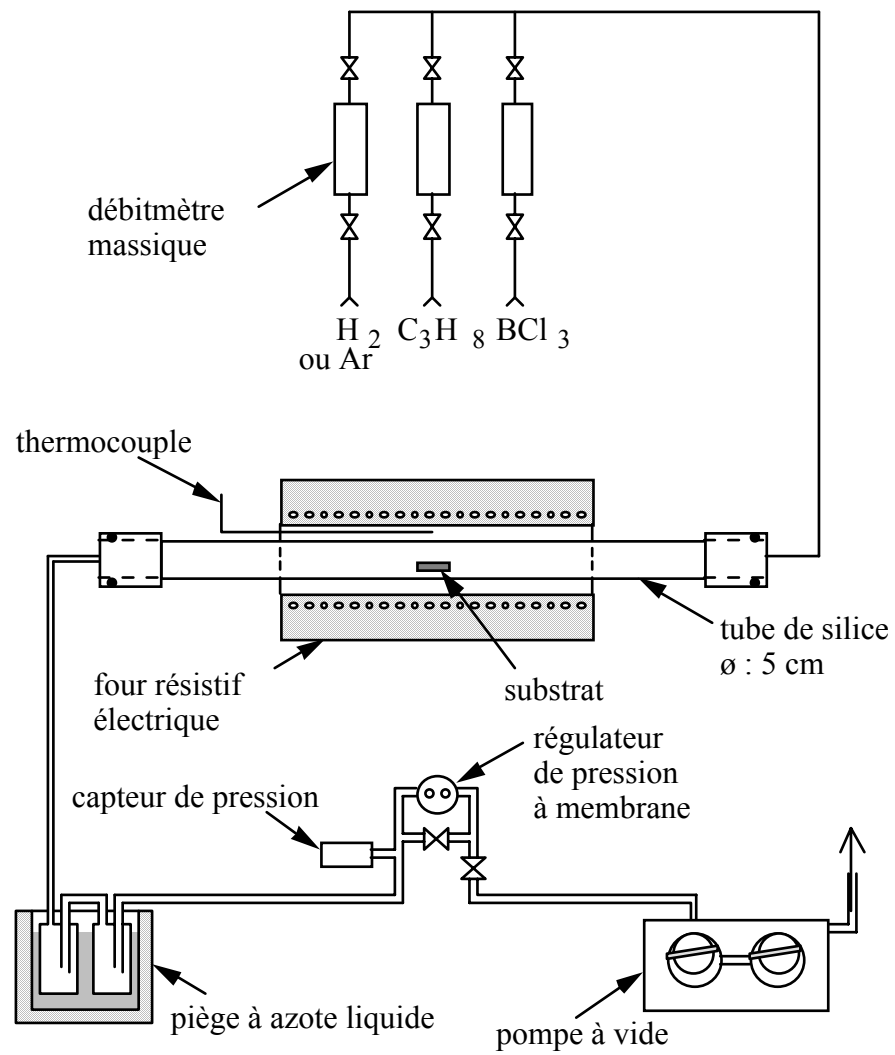


Fig. 1 : Appareillage utilisé pour la CVD des matériaux C(B) (schéma).

vitesse de dépôt pour α supérieur à 70 % peut être attribuée à un appauvrissement de la phase gazeuse en propane.

I.2. Caractérisation chimique

I.2.1. Composition

La composition des matériaux C(B) déposés sur substrats plans a été mesurée par microsonde X (EPMA - *Electron Probe For Micro-Analysis*). La teneur en bore des dépôts augmente avec le paramètre α et atteint 33 % (matériau V) pour $\alpha = 85$ % (Tableau 1). L'homogénéité de la composition dans l'épaisseur des dépôts réalisés sur fibres a été vérifiée par spectrométrie d'électrons Auger (SEA) en découpant le matériau pendant l'analyse à l'aide d'un canon à ions Ar^+ (Fig. 2). L'oxygène n'est détecté dans aucun dépôt.

I.2.2. Etude des liaisons chimiques du bore par XPS

L'étude de la nature des liaisons chimiques du bore contenu dans les matériaux C(B) a été réalisée par spectroscopie des photoélectrons (XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy*) sur échantillons plans. Aucun décapage à l'aide d'ions argon n'a été utilisé afin de ne pas modifier les liaisons chimiques. Les pics du bore B1s dans les matériaux II à V ainsi que celui du bore élémentaire servant d'étalon et dont l'énergie de liaison est mesurée à 187,0 eV, sont reportés à la figure 3. Les quatre pics présentent des composantes identiques, dont seules les intensités relatives diffèrent. La composante à faible énergie (a) est mesurée à $186,5 \pm 0,1$ eV et peut être attribuée à des atomes de bore élémentaire. La légère différence ($\sim 0,5$ eV) avec le bore étalon peut provenir de la dispersion dans le matériau (clusters de taille réduite) qui influe sur la position du niveau de Fermi. Les deux composantes suivantes (b) et (c)

α (%)	0	30	50	70	85
matériau C(B)	I	II	III	IV	V
vitesse de dépôt ($\mu\text{m/h}$)	0,1	1,2	6,0	10,5	6,6
teneur en bore (at. %)	0	8,3 ($\pm 0,5$)	15,1 ($\pm 0,7$)	20,0 ($\pm 0,8$)	33 ($\pm 1,5$)

Tableau 1 : Vitesses de dépôt et composition des cinq matériaux C(B).

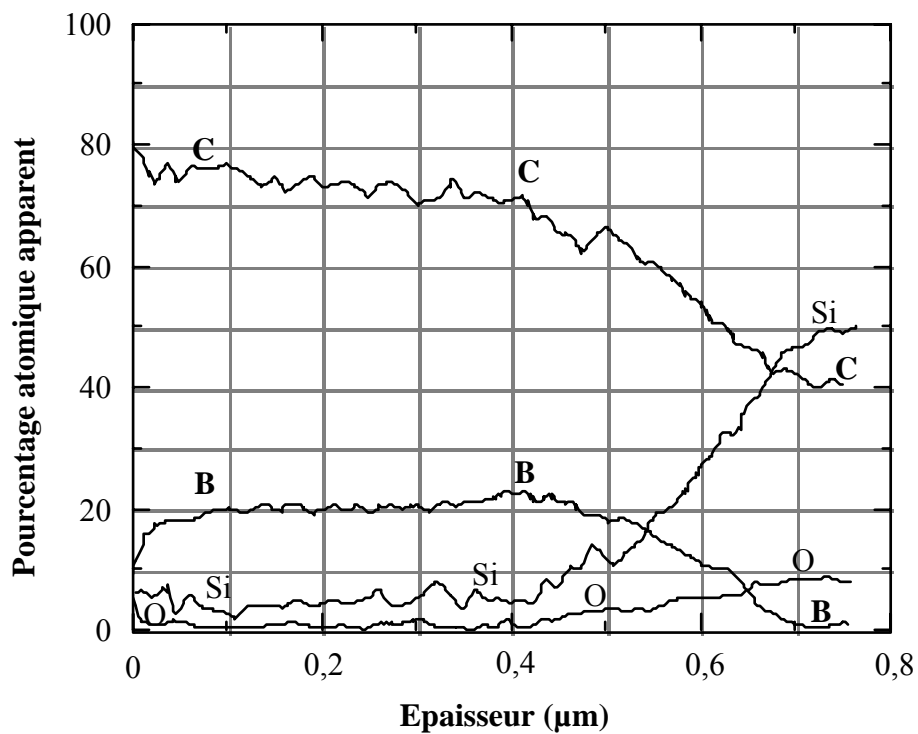


Fig. 2 : Profils de concentration atomique obtenus par spectroscopie d'électrons Auger pour un dépôt C(B) de type IV de 0,5 μm d'épaisseur sur fibre Nicalon.

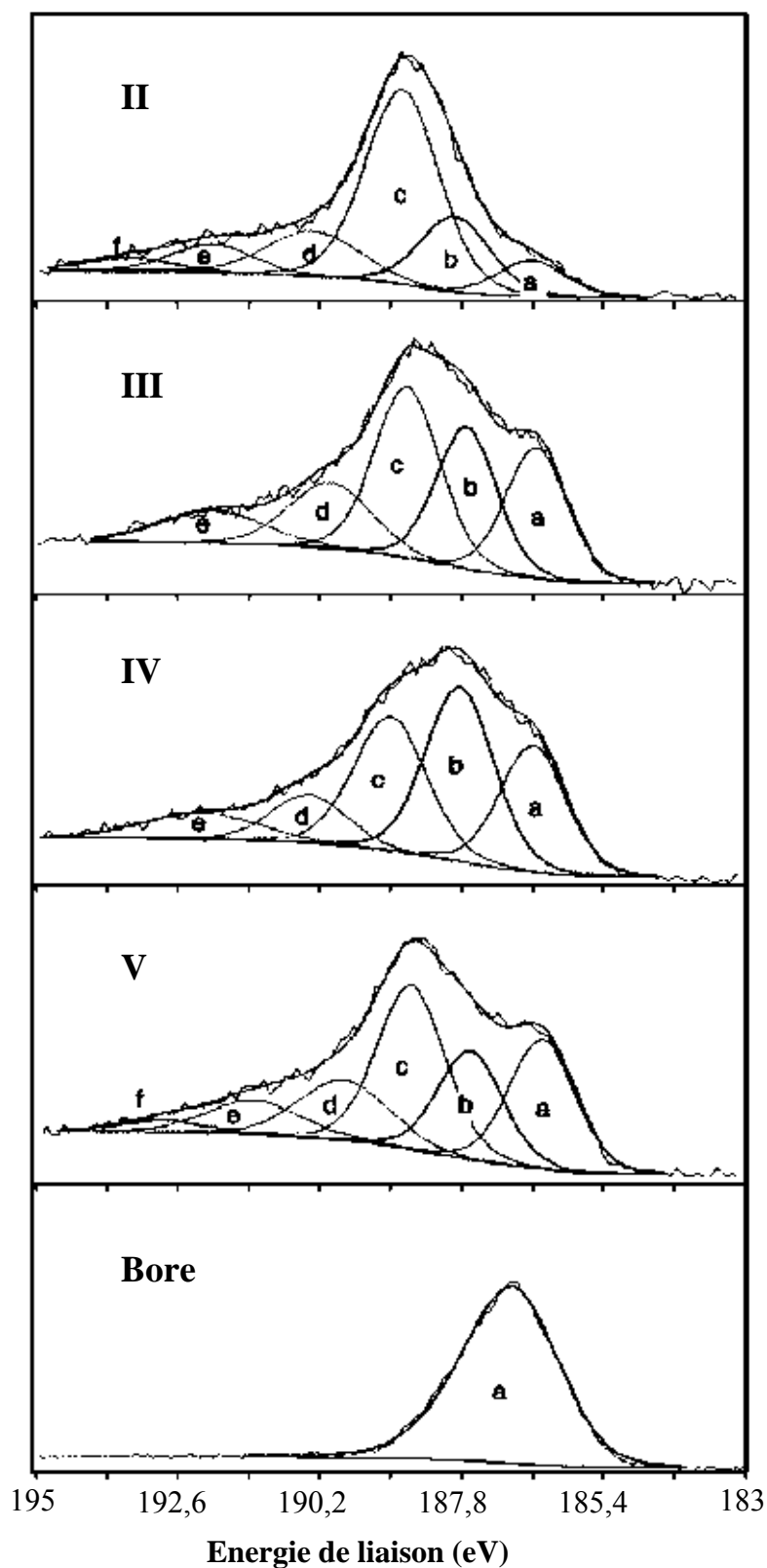


Fig. 3 : Pics XPS B1s déconvolués des dépôts C(B) II à V et du bore élémentaire comme standard.

($187,8 \pm 0,1$ eV et $188,8 \pm 0,1$ eV) peuvent être respectivement associées à un carbure de bore (type B_4C) et à des atomes de bore inclus dans la structure du pyrocarbone (bore de substitution) comme le proposent Cermignani *et al.* [1]. Les composantes de plus haute énergie (d), (e) et (f) correspondent à des atomes de bores de plus en plus oxydés : BC_2O à $190,0 \pm 0,1$ eV, BCO_2 à $192,0 \pm 0,1$ eV et B_2O_3 à $193,2 \pm 0,1$ eV. L'existence de ces atomes de bore partiellement oxydés est due à la très grande réactivité du bore vis à vis de l'oxygène (rappelons que l'XPS est une méthode d'analyse de surface extrêmement sensible aux diverses contaminations). Ils ne sont présents qu'à l'extrême surface des échantillons comme l'indiquent les analyses SEA. Seules les trois premières composantes sont représentatives des matériaux C(B). Aux composantes (b) et (c) correspond une composante du carbone C1s à $282,6 \pm 0,1$ eV, le carbone graphitique étant associé à une énergie de liaison de 284,0 eV. Le tableau 2 donne à titre de comparaison les teneurs des différents types d'atomes de bore pour les quatre matériaux étudiés. Le bore du dépôt II est inclus en majorité dans le réseau graphitique. Les dépôts III et IV possèdent une proportion croissante de bore élémentaire et de B_4C . Le dépôt V à forte proportion de bore montre une composante (c) a priori intense si l'on considère son évolution dans les dépôts II, III et IV (Fig. 3).

I.3. Caractérisation structurale

I.3.1. Anisotropie

L'anisotropie des matériaux C(B) a été mesurée sur des sections transversales polies des dépôts réalisés sur fibres Nicalon en microscopie optique en lumière polarisée. Ces mesures consistent à tourner l'analyseur par rapport au polariseur du microscope pour obtenir l'angle d'extinction (A_e) de la croix de Malte observée sur les dépôts anisotropes. Il a été montré dans le cas

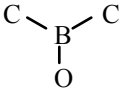
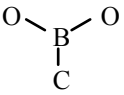
Matériau C(B)	II	III	IV	V
(a) bore (%)	8	20	23	23
(b) B ₄ C (%)	18	24	32	19
(c) B-C dans la structure graphitique (%)	48	32	27	31
(d)  (%)	14	15	10	15
(e)  (%)	8	9	8	9
(f) B ₂ O ₃ (%)	4	0	0	3

Tableau 2 : Proportions des composantes B1s pour les matériaux C(B) II à V.

de pyrocarbones purs que plus A_e est grand, plus le matériau est anisotrope [2]. L'anisotropie des matériaux a également été déterminée en mesurant les angles d'orientation (AO) des arcs 002 par analyse d'image des clichés obtenus en diffraction à aire sélectionnée (DAS) en microscopie électronique en transmission (MET) (Fig. 4) selon la méthode décrite en référence [3]. Dans ce cas, plus AO est petit, plus le matériau est anisotrope. Les résultats sont reportés au tableau 3. Ils montrent une bonne concordance entre les deux types de mesures. L'introduction de 8 % de bore dans le pyrocarbone (dépôt II) permet d'améliorer considérablement l'anisotropie du matériau, alors que pour des teneurs en bore supérieures, l'anisotropie se dégrade. Ainsi, le dépôt I (pyrocarbone pur) et le dépôt III (15 % at. B) présentent des degrés d'anisotropie voisins ; les dépôts IV (20 % at. B) et V (33 % at. B) peuvent être considérés comme isotropes : la croix de Malte n'est plus observée en lumière polarisée, et en DAS les arcs 002 forment un anneau continu pour le dépôt IV et un halo diffus pour le dépôt V.

I.3.2. Structure par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) obtenus pour les matériaux C(B) sont typiques de carbones turbostratiques sauf dans le cas du dépôt V où un halo est observé à la place du pic 002 confirmant le caractère quasi-amorphe de ce matériau observé en DAS. Les données obtenues à partir de ces diagrammes (i.e. distances réticulaires d_{002} et épaisseurs des cristallites L_c déduites des largeurs à mi-hauteur (FWHM – *Full Width at Half-Maximum*) du pic 002 en utilisant la formule de Scherrer) sont reportées au tableau 4. L_c présente un maximum d'environ 10 nm pour l'échantillon II confirmant son état de cristallisation élevé concordant avec sa forte anisotropie. La distance d_{002} atteint un minimum de 337 pm proche de celui du graphite pour l'échantillon III. Lorsque le taux de bore augmente de 8 à 15 % (II à III),

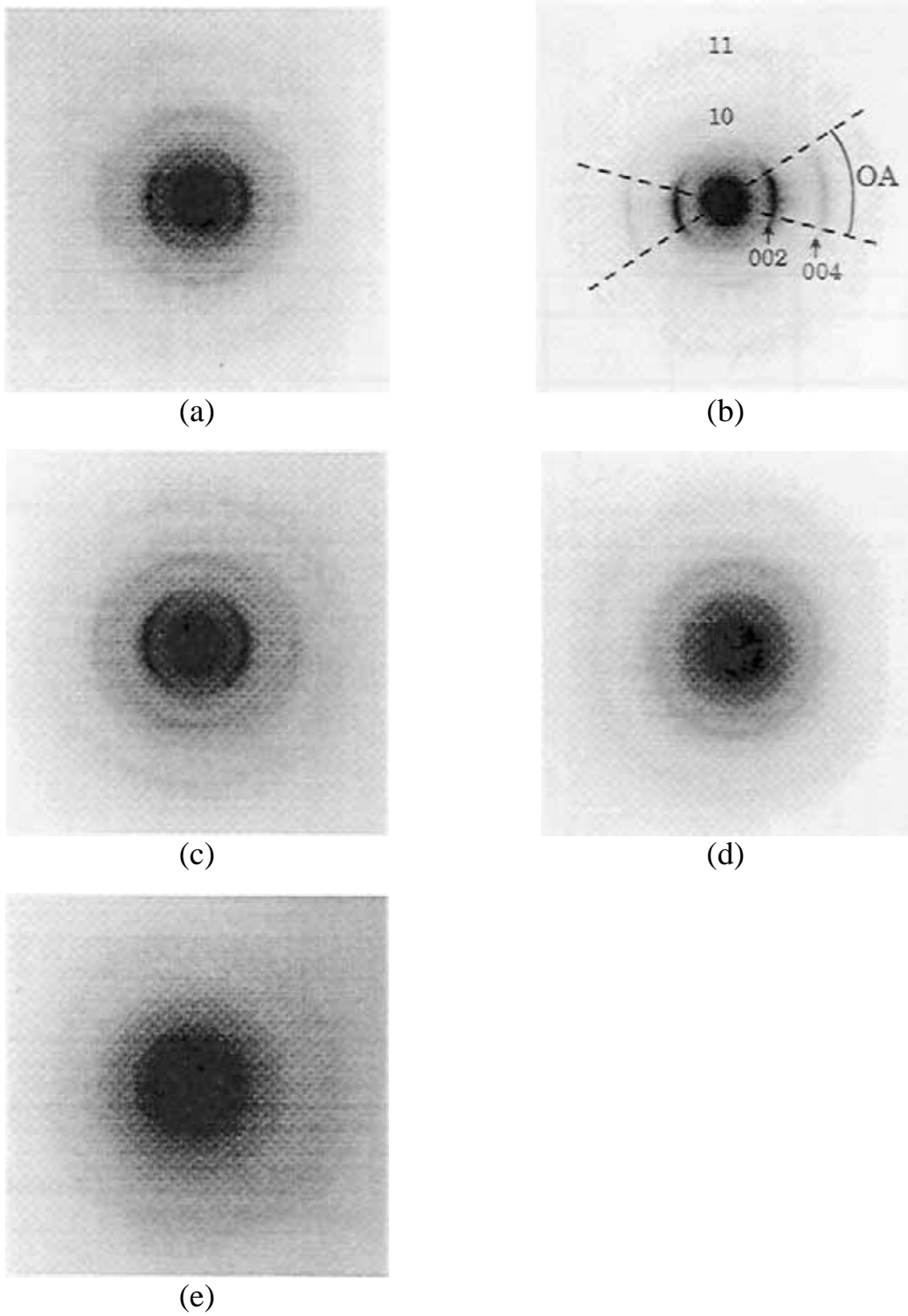


Fig. 4 : Spectres DAS-MET : (a) matériau I, (b) matériau II, (c) matériau III, (d) matériau IV et (e) matériau V.

Matériaux C(B)	I	II	III	IV	V
Ae (°)	10	19	11	/	/
AO (°)	94	72	107	/	/

Tableau 3 : Angle d'extinction (Ae) optique mesuré en lumière polarisée et angle d'orientation (AO) mesuré dans les arcs 002 des diagrammes MET-DAS pour les matériaux C(B).

Matériaux C(B)	I	II	III	IV	V
FWHM (002) (°)	1,6	0,8	1,0	~ 5	~ 10
L _c (nm)	5,3	10,7	8,5	~ 1,7	~ 1
d ₀₀₂ (pm)	346	339	337	341	~ 367

Tableau 4 : Largeur à mi-hauteur (FWHM), L_c, et d₀₀₂ mesurés à partir du pic 002 en diffraction des rayons X pour les matériaux C(B) étudiés.

l'anisotropie et l'ordre turbostratique diminuent, tandis que le degré de graphitisation (rapprochement des plans atomiques) augmente légèrement comme dans le cas de l'étude de Way *et al.* [4]. Une compétition entre (i) l'amélioration de l'ordre local des empilements de couches de carbone et (ii) la dégradation du degré d'organisation à plus grande échelle semble se produire. Le matériau IV est beaucoup moins organisé avec une distance d_{002} plus grande et une taille de cristallite beaucoup plus faible. Cette amorphisation se poursuit quand la teneur en bore est augmentée de 20 à 33 % (halo à $d_{002} \approx 367$ pm pour le dépôt V). Ce dernier résultat peut également expliquer l'importance relative de la composante (c) observée pour le matériau V sur le spectre XPS (Fig. 3), une quantité plus grande de bore pouvant être incorporée dans le réseau du carbone très mal organisé, soit par substitution, soit par intercalation. En outre, la petite taille des cristallites permet un nombre d'atomes de bore présents au voisinage de leur périphérie plus grand, ce qui contribue également à augmenter la composante (c).

I.3.3. Microscopie électronique en transmission en haute résolution

Des lames minces des matériaux C(B) ont été observées en MET en haute résolution. La figure 5 montre les clichés représentatifs des cinq matériaux.

Pour le matériau I (pyrocarbone pur), les franges de réseau 002 présentent un faible contraste dû à des empilements de couches atomiques fortement inclinées par rapport aux conditions de Bragg. Le nombre de couches dans les empilements est en moyenne relativement petit. Ce matériau est typique d'un pyrocarbone peu organisé obtenu classiquement à relativement basse température (950°C).

L'image en haute résolution du matériau II (8 % at. B) montre des franges ayant un fort contraste et des tailles importantes d'empilements de couches sur toute la zone observée. Ce résultat confirme la forte anisotropie du matériau.

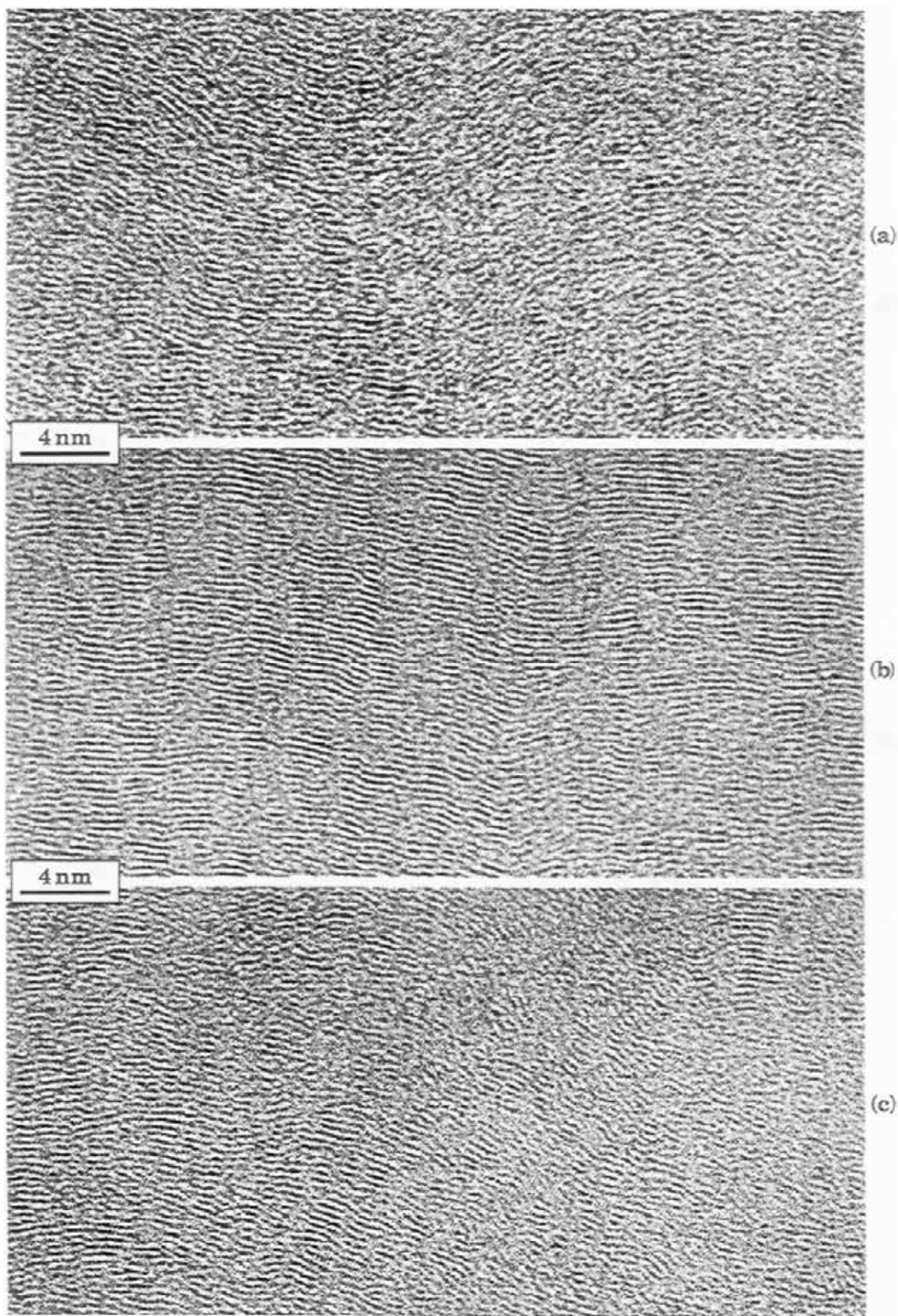


Fig. 5 : Images MET en haute-résolution : (a) matériau I, (b) matériau II, (c) matériau III, (d) matériau IV et (e) matériau V.

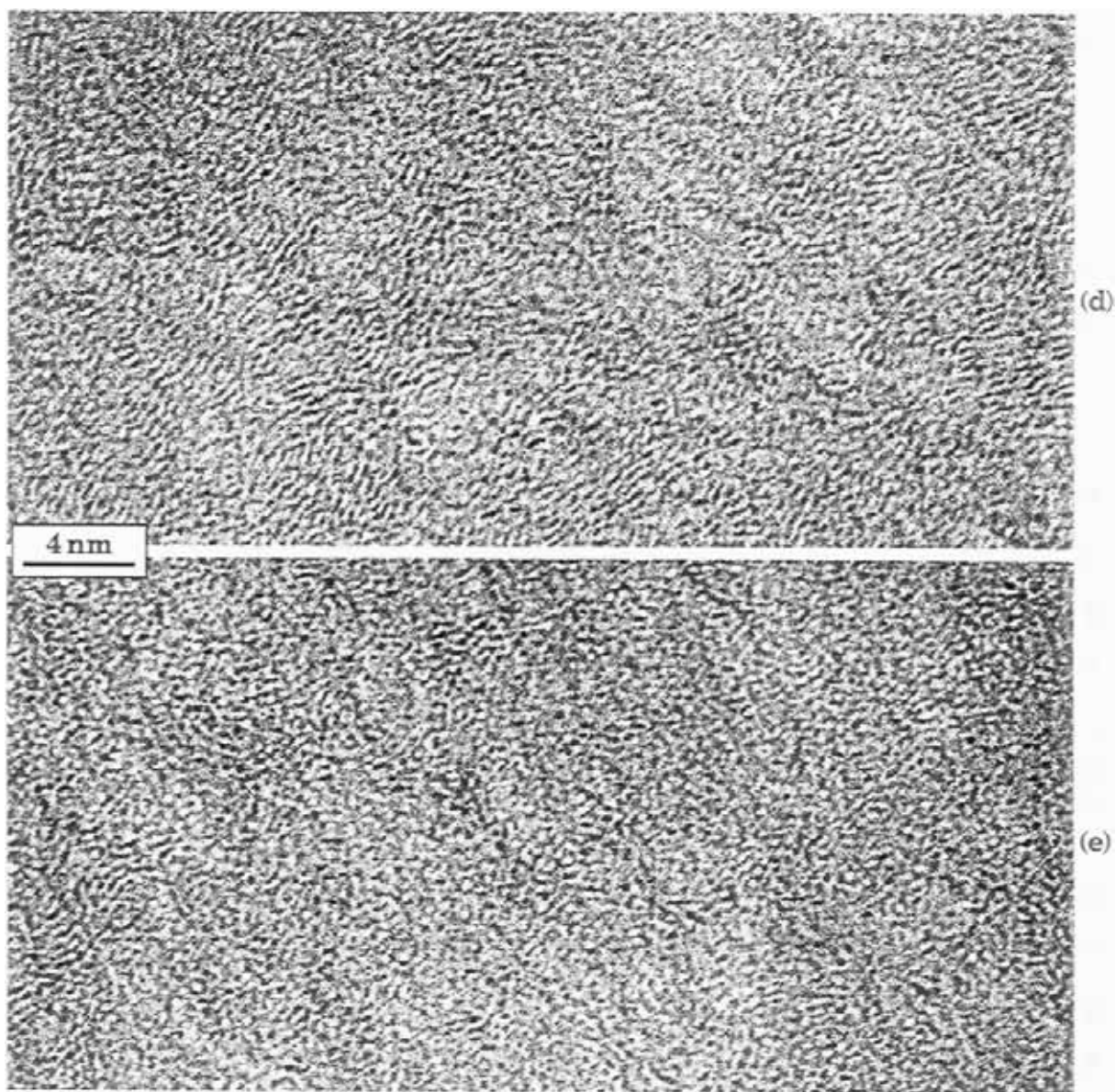


Fig. 5 (suite)

Les matériaux III, IV et V semblent être constitués d'un mélange de pyrocarbone et de matériau amorphe avec des proportions différentes selon les cas.

Dans le cas du matériau III (15 % at. B), le contraste des franges est plus marqué que celui du matériau I malgré une anisotropie similaire plutôt faible. Le nombre moyen de couches atomiques dans un empilement est voisin de celui observé pour le matériau II mais la longueur des franges est plus faible. Les régions sans frange ne sont pas très étendues, mais elles caractérisent l'existence d'un matériau amorphe plutôt qu'une inclinaison des couches atomiques par rapport aux conditions de Bragg 002. Ces parties amorphes du matériau III, qui peuvent être associées aux composantes (a) (bore élémentaire) et (b) (bore type B₄C) observées en XPS, pourraient limiter la croissance latérale des couches de carbone graphitique.

Le matériau IV (20 % at. B) apparaît très faiblement organisé avec de grandes zones amorphes et de petits empilements de couches désorientés les uns par rapport aux autres.

Dans le cas du matériau V (33 % at. B), un aspect quasi-amorphe avec quelques rares empilements précaires est observé. Néanmoins, une grande quantité de très petits empilements de couches (très inclinés par rapport à l'angle de Bragg et ne conduisant donc pas à la formation de frange de réseau) peut expliquer l'incorporation d'un grand nombre d'atomes de bore dans le carbone type sp², comme cela est observé par XPS (Fig. 3).

Une représentation schématique résumant les nano-structures des cinq matériaux étudiés est donnée à la figure 6.

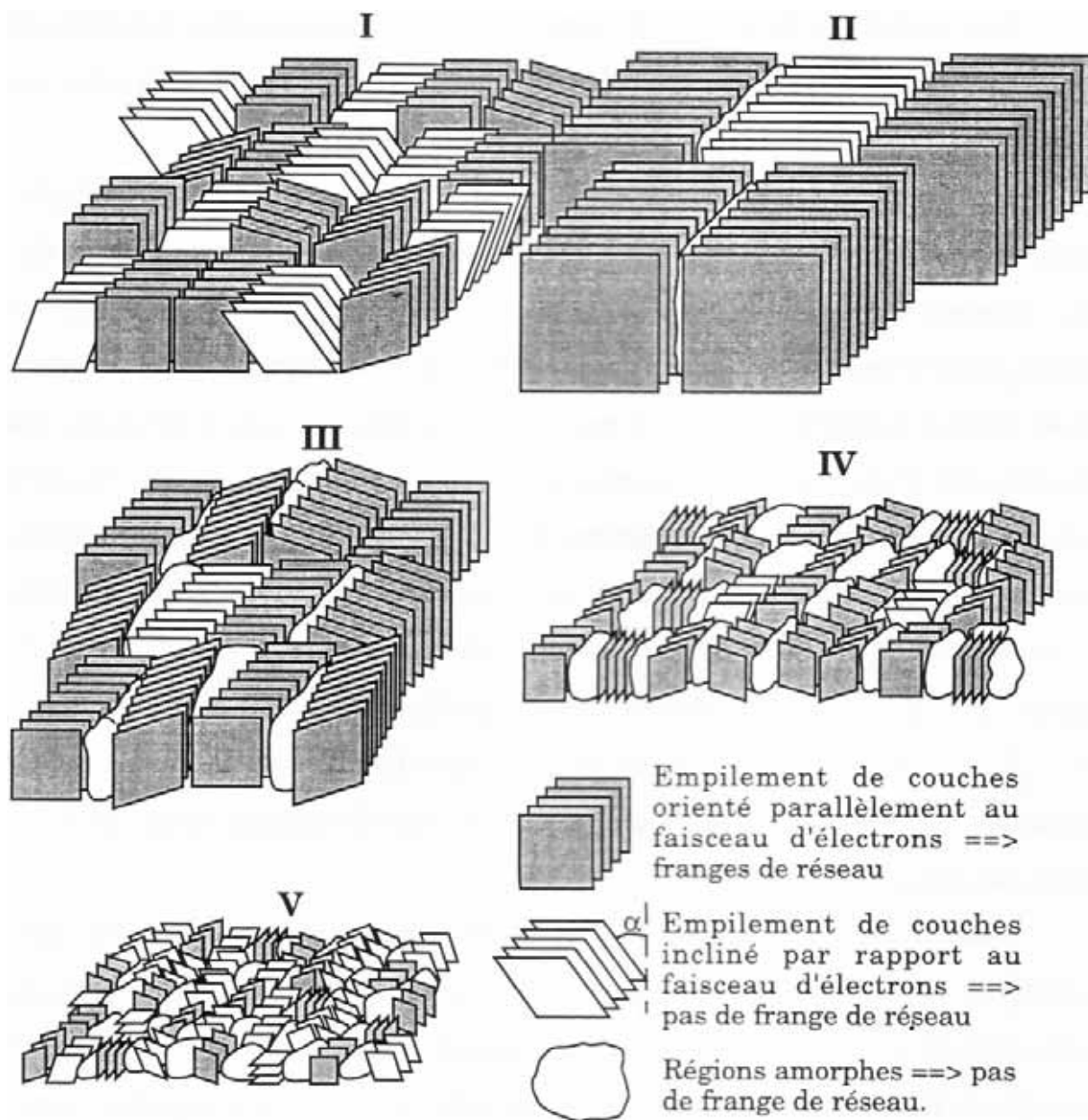
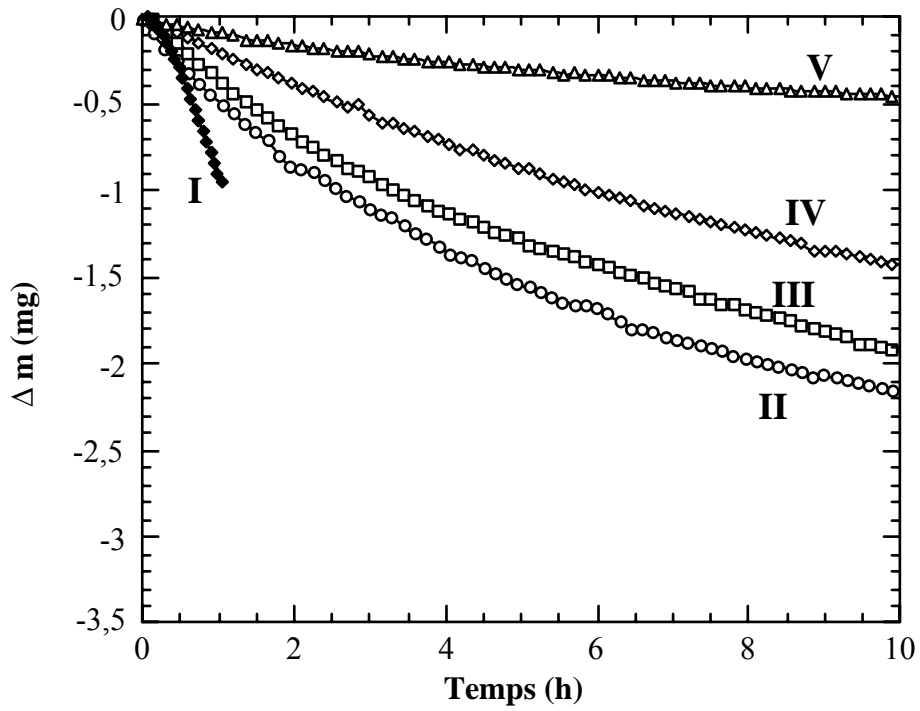


Fig. 6 : Représentation schématique des nano-structures des matériaux C(B).

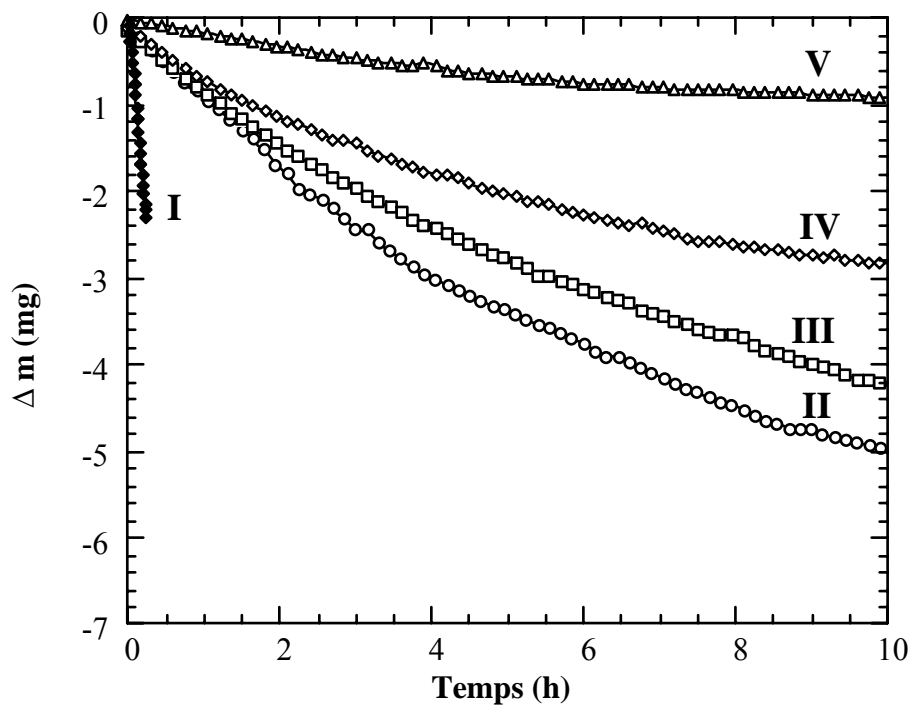
I.4. Résistance à l'oxydation

Des tests d'oxydation ont été réalisés sur les matériaux C(B) déposés sur des substrats plans en SiC (en forme de parallélépipède rectangle de dimensions $1,5 \times 1,0 \times 0,2 \text{ cm}^3$) par analyse thermogravimétrique (ATG) en air sec avec un débit de 500 sccm à la pression atmosphérique. L'étude a eu lieu dans un four vertical à paroi chaude en alumine ($\text{Ø} 20 \text{ mm}$) à 700 et 800°C. Les échantillons étaient suspendus à une microbalance par l'intermédiaire d'une fibre en SiC ($\text{Ø} 100 \text{ }\mu\text{m}$).

La figure 7 présente les pertes de masse en fonction du temps pour les différents matériaux C(B). Une comparaison directe des variations de masse brutes est possible car chaque échantillon présente la même surface exposée. Plus la teneur en bore est élevée, moins les pertes de masse sont importantes en raison d'une formation d'oxyde de bore croissante. Mais les courbes ATG reflètent les variations de masse globales des échantillons, ce qui inclut à la fois la perte due à la gazéification du carbone et le gain en oxygène lié à la formation d'oxyde de bore. Pour évaluer l'effet protecteur du bore vis à vis du carbone, les variations de masse dues à la gazéification du carbone seule ont été déduites des pertes de masse globales expérimentales en faisant les hypothèses suivantes : (1) les matériaux étudiés ne contiennent que du carbone et du bore d'après les analyses effectuées ; (2) leur composition est homogène sur toute la surface ; (3) la consommation de chaque élément est proportionnelle à son pourcentage atomique ; (4) le bore s'oxyde en B_2O_3 qui ne se volatilise pas dans les conditions de cette étude. Les détails des calculs sont donnés en annexe du premier projet de publication de ce mémoire. Les résultats sont reportés à la figure 8. Un rôle de protection marqué du bore vis à vis du carbone est mis en évidence même pour les faibles teneurs. Cet effet est plus important à 800°C qu'à 700°C. Mais il semble similaire pour tous les matériaux C(B) testés. Dans le cas du dépôt II, la résistance à l'oxydation améliorée par rapport à celle du

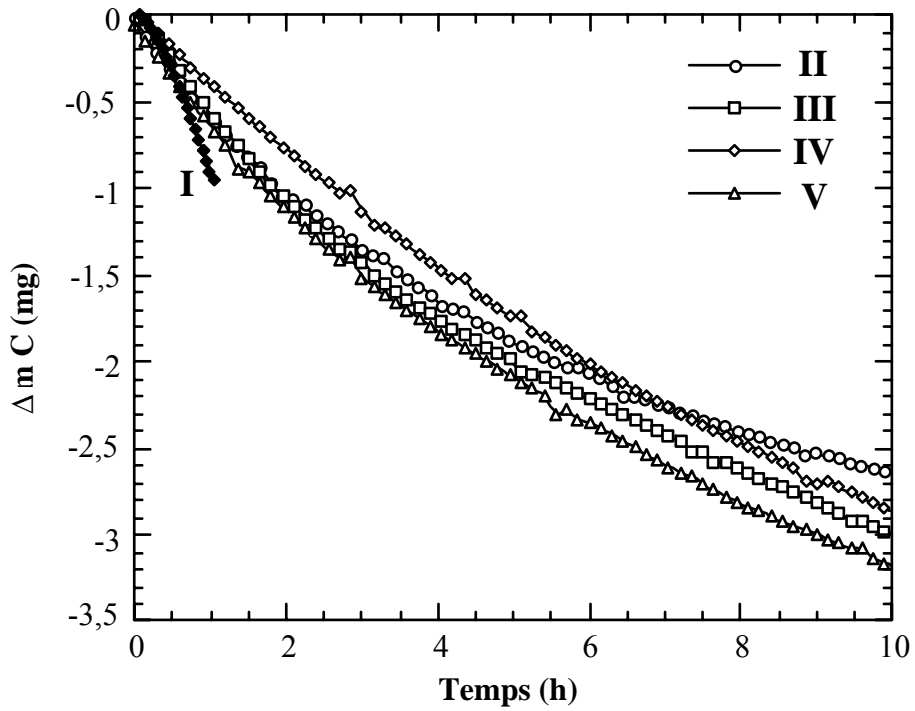


(a)

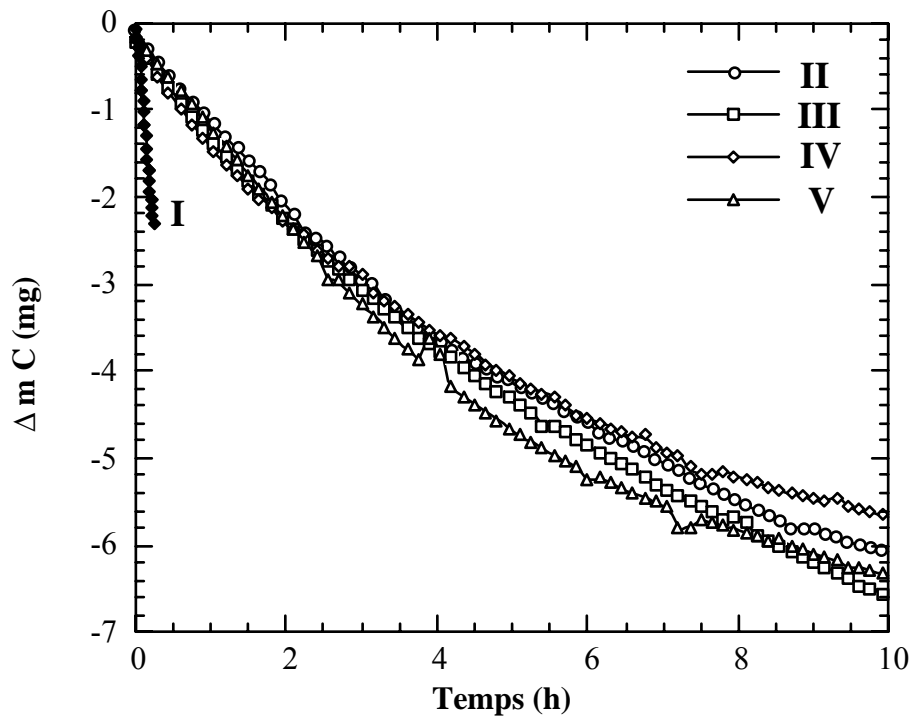


(b)

Fig. 7 : Variations de masse globales en fonction du temps pour les matériaux C(B) à 700°C (a) et 800°C (b).



(a)



(b)

Fig. 8 : Variations de masse calculées dues au départ du carbone seul en fonction du temps pour les matériaux C(B) à 700°C (a) et 800°C (b).

pyrocarbone peut être attribuée à (i) une diminution du nombre de sites actifs due au meilleur état de cristallisation et (ii) une inhibition de ces sites par les atomes de bore qui engendrent la formation d'une couche d'oxyde de bore stable. Lorsque le taux de bore croît (depuis le matériau II au matériau V), le nombre de sites actifs (ou sites d'oxydation potentiels) augmente en raison de la dégradation du degré d'organisation mais leur inhibition reste possible par la formation d'une couche d'oxyde de bore uniforme de plus en plus épaisse.

I.5. Conclusion

L'association de différentes techniques de caractérisation (EPMA, DRX, microscopie optique, XPS et MET) a permis de déterminer l'influence de la concentration en bore (jusqu'à 33 % at.) sur les nano-structures de pyrocarbones contenant du bore élaborés par LPCVD. Une grande partie des atomes de bore est insérée dans le réseau du pyrocarbone ce qui accroît fortement son anisotropie et son degré de cristallisation pour les faibles concentrations (e.g. 8 % at. B). Les atomes de bore restant appartiennent à des régions amorphes riches en bore qui limitent le degré d'anisotropie. Ces parties amorphes sont de plus en plus abondantes lorsque la teneur en bore totale augmente. Des mesures par ATG ont montré une amélioration de la résistance à l'oxydation de ces matériaux comparée à celle du pyrocarbone pur.

II. LES MATERIAUX C(B) EN TANT QU'INTERPHASES DE MICROCOMPOSITES SiC/SiC

II.1. Procédures expérimentales

II.1.1. Elaboration des microcomposites

Les fibres Nicalon utilisées pour la fabrication des microcomposites SiC/SiC ont reçu un pré-traitement dont le but est d'augmenter l'intensité de la liaison fibre-interphase (en éliminant la couche de silice présente à la surface de la fibre) [5]. Les interphases ont été déposées sur les fibres en utilisant les conditions d'élaboration des matériaux C(B) définies au chapitre I. Les durées d'élaboration ont été adaptées aux différentes vitesses de dépôt en fonction du paramètre α de façon à obtenir une épaisseur totale d'interphase de 0,4 à 0,5 μm . La matrice SiC a été ensuite réalisée à la même température (950°C) à partir du système précurseur gazeux classique $\{\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2\}$. Son épaisseur est de 2,5 μm .

Cinq lots de microcomposites à interphases uniformes correspondant aux matériaux I (0 % B), II (8 % at. B), III (15 % at. B), IV (20 % at. B) et V (33 % at. B) ont ainsi été réalisés.

Quatre lots de microcomposites à interphases dont la composition varie à travers l'épaisseur ont été également préparés :

- (i) interphase A dans laquelle la teneur en bore augmente par paliers depuis la fibre jusqu'à la matrice,
- (ii) interphase A' identique à l'interphase A mais comportant une couche supplémentaire dont la teneur en bore atteint une valeur plus élevée près de la matrice,

- (iii) interphase A⁻¹ identique à l'interphase A mais le gradient de composition est inversé,
- (iv) interphase B dans laquelle la teneur en bore change alternativement de 0 à 20 at. %.

Ces quatre interphases sont décrites schématiquement à la figure 9. Elles sont constituées d'une succession de couches (n^{os} 1, 2, 3, 4 et 5) des différents matériaux C(B) I, II, III, IV et V. Elles sont obtenues en changeant par paliers le paramètre d'élaboration α en cours d'expérience.

II.1.2. Caractérisation mécanique

Une vingtaine de microcomposites par lot ayant une longueur de jauge de 10 mm ont été testés en traction à température ambiante selon une procédure de traction monofilamentaire développée au laboratoire par Villeneuve [6].

II.1.3. Appareillage de mesure des durées de vie sous charge à l'air en température des microcomposites

Pour étudier la tenue à l'oxydation des interphases des microcomposites, un test spécifique a été développé dans lequel les microcomposites sont soumis à un vieillissement thermique sous charge constante. La procédure consiste à placer les microcomposites (ayant également une longueur de jauge de 10 mm) dans une enceinte chauffante spécialement conçue (Fig. 10). Chaque microcomposite est maintenu verticalement dans la zone chaude entre deux filaments en SiC CVD (\varnothing 100 μ m) par collage avec un ciment alumine. Les lests (de 15 à 40 g selon la contrainte voulue et les diamètres des microcomposites) sont accrochés très doucement aux extrémités basses des filaments en SiC CVD dans la zone froide. Quand la température a atteint la consigne (de 600°C à 700°C), la durée de vie (i.e. le temps avant rupture) de

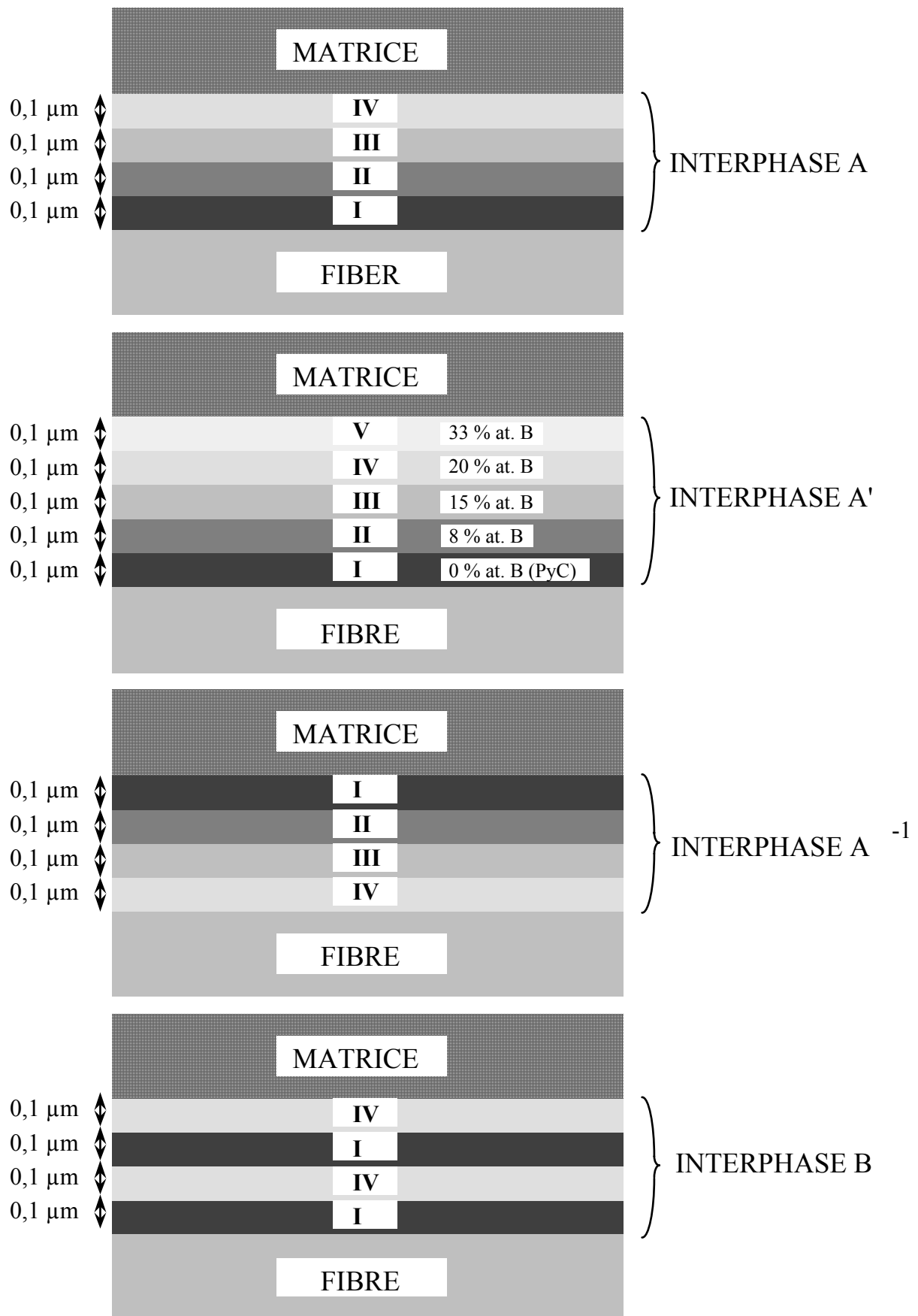


Fig. 9 : Représentation schématique des interphases à composition variant dans l'épaisseur.

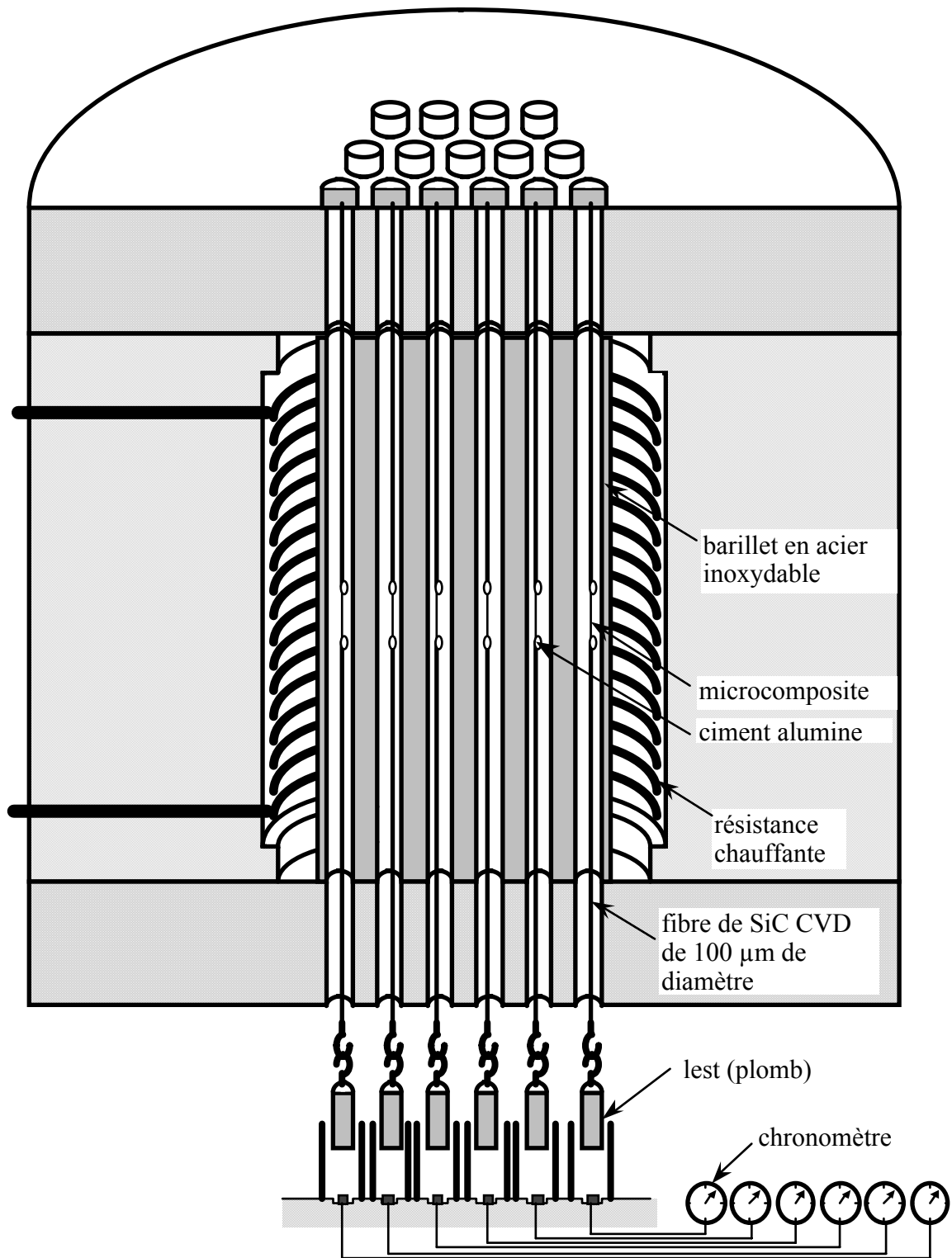


Fig. 10 : Schéma de l'appareillage de mesure des durées de vie à l'air en température sous charge des microcomposites SiC/SiC.

chaque microcomposite est automatiquement mesurée au moyen d'un système de détection de chute des lests connecté à des chronomètres.

II.1.4. Méthode pour réaliser des lames minces de microcomposites en coupe longitudinale

Etant donné leurs dimensions, un moyen pour comprendre les phénomènes intervenant dans les interphases des composites -au cours de sollicitations mécaniques et/ou sous conditions d'oxydation-, peut être l'observation par MET (microscope électronique en transmission) [5]. Pour cela, il a été nécessaire de développer une technique pour réaliser des lames minces de microcomposites en coupe longitudinale.

L'ensemble de la préparation s'effectue sous loupe binoculaire. Quelques microcomposites (au minimum trois) sont alignés le plus parallèlement possible, sans nécessairement se toucher, sur un support en silicone. Chaque microcomposite doit avoir une longueur minimale de 3 mm. Une goutte de résine époxyde* est alors déposée délicatement sur l'ensemble en prenant soin de conserver l'alignement des microcomposites sur le support (voir figure 11.a).

Les microcomposites et la résine sont ensuite recouverts par un deuxième support en silicone. Le tout est alors placé dans une étuve à 160°C pendant deux heures. Une légère pression comprime l'ensemble pendant toute la durée de la cuisson (figure 11.b).

Une fois la cuisson terminée, les deux supports en silicone sont décollés l'un de l'autre et on récupère alors une fine plaque de résine durcie incluant les microcomposites (figure 11.c). L'épaisseur de cette plaque est de l'ordre du diamètre des microcomposites (~20 µm).

* colle VISHAY-MICROMESURES, Référence M 610.

La plaque contenant les microcomposites est ensuite collée sur une grille porte-objet en cuivre de diamètre 3 mm possédant une fente rectangulaire (figure 11.d). Les parties débordant éventuellement de la grille sont découpées au scalpel. La préparation est alors amincie aux ions à température ambiante.

Cette méthode permet ainsi de combler exactement les espaces séparant deux microcomposites adjacents par de la résine qui va protéger les surfaces latérales en évitant leur décapage trop rapide et éviter que le microcomposite soit taillé en pointe par les ions Ar^+ .

Des lames minces de microcomposites ayant subi un test de traction à l'ambiante jusqu'à la rupture ou ayant été vieillis sous charge à l'air à 600°C ont ainsi été réalisées. De nombreuses déviations de fissures matricielles ont pu ainsi être observées au MET en fond clair contrasté au sein d'interphases uniformes et à gradients de composition. Ces fissures ne sont pas des artefacts dus à la préparation des échantillons car les observations réalisées dans des conditions identiques sur microcomposites non tractés n'ont jamais permis de les mettre en évidence. De plus, de la résine utilisée pour les préparations est couramment observée, infiltrée dans les fissures matricielles, prouvant que celles-ci étaient présentes avant l'amincissement.

II.2. Etude sur les microcomposites à interphase uniforme

II.2.1. Comportement mécanique

Les caractéristiques mécaniques moyennes à température ambiante de chaque lot de microcomposites à interphase uniforme sont reportées au tableau 5. La figure 12 présente une courbe contrainte-déformation typique pour chaque composition d'interphase. D'une façon générale, les résultats

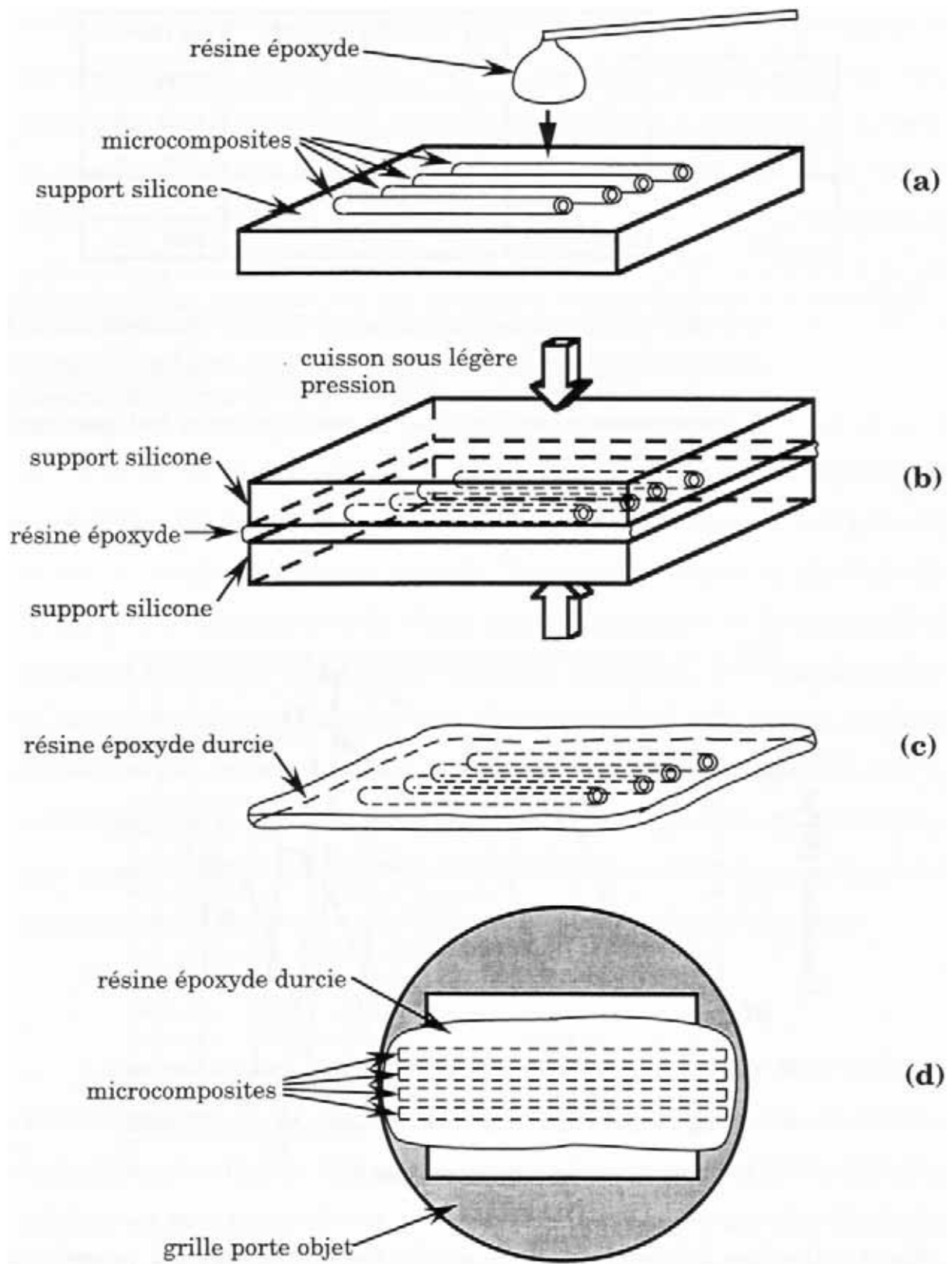


Fig. 11 : Méthode de préparation pour l'amincissement par bombardement ionique des microcomposites en coupe longitudinale.

	ϵ_{LL} (%)	σ_{LL} (MPa)	ϵ_R (%)	σ_R (MPa)
Lot I (PyC)	0,31 (0,06)	851 (159)	1,24 (0,61)	1594 (372)
Lot II	0,25 (0,07)	750 (113)	0,97 (0,58)	1351 (378)
Lot III	0,22 (0,03)	639 (104)	0,54 (0,18)	922 (88)
Lot IV	0,19 (0,04)	550 (120)	0,51 (0,12)	985 (96)
Lot V	0,22 (0,06)	635 (156)	0,45 (0,11)	968 (144)

Tableau 5 : Caractéristiques moyennes en traction des microcomposites SiC/SiC. I : interphase pyrocarbone ; II to V : interphases C(B) uniformes à taux de bore croissant. ϵ_{LL} et σ_{LL} sont les déformations et contraintes en limite de linéarité, ϵ_R et σ_R sont les déformations et contraintes à rupture. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

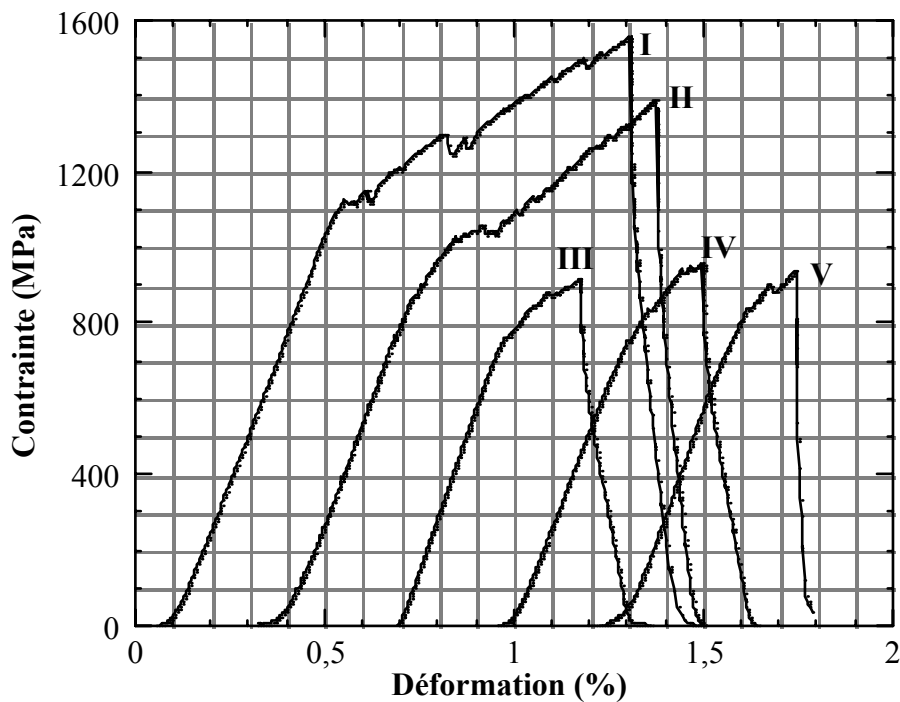


Fig. 12 : Courbes déformation-contrainte de traction typiques à température ambiante de microcomposites SiC/SiC suivant les différentes sortes d'interphases C(B) uniformes (pour la clarté de la figure les courbes ont été décalées horizontalement).

mettent en évidence l'influence néfaste de l'ajout de bore dans l'interphase sur les propriétés mécaniques des microcomposites à température ambiante. Cette diminution des caractéristiques mécaniques semble régulière lorsque la teneur en bore croît jusqu'à 15 % at. puis semble se stabiliser pour 20 et 33 % at. puisqu' un comportement vraiment fragile n'est jamais observé. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Lowden *et al.* [7] et de Kmetz *et al.* [8]. Le pyrocarbone pur (interphase I) confère aux microcomposites les meilleures caractéristiques mécaniques malgré son faible degré d'organisation. Ainsi, la comparaison entre le pyrocarbone pur (I) et les matériaux C(B) testés (II ou III à organisations supérieures ou égales à celle de pyrocarbone) montre que l'anisotropie cristalline et le caractère de fusible mécanique ne sont pas, dans ce cas, forcément directement corrélés. Ceci peut s'expliquer (i) par l'insertion du bore en substitution dans le réseau carboné (interphase II) qui, même si elle demeure faible par suite d'une limite de solubilité basse, peut modifier l'intensité des liaisons inter-feuillets atomiques (ii) par l'apparition d'agrégats de plus en plus importants de type B/B₄C amorphes (interphases III à V) qui contribuent au moins localement à diminuer la compliance du matériau et, par conséquent, à diminuer la capacité de ces matériaux à limiter la propagation des fissures vers la fibre par rapport au pyrocarbone pur.

L'observation des déviations de fissures matricielles par MET permet de mieux comprendre ces différents comportements. Ainsi, comme le montrent typiquement les figures 13.a et 13.b pour les interphases I et II, les déviations ont lieu au sein même de ces interphases ; il est à noter que des décohésions interphases/fibres n'ont jamais été observées. Ces observations sont en accord avec les bonnes propriétés mécaniques obtenues pour ces microcomposites ($\bar{\sigma}_R \approx 1600$ MPa pour le lot I et $\bar{\sigma}_R \approx 1350$ MPa pour le lot II).

La figure 13.c montre le chemin suivi par une des rares fissures ayant pu être observée dans le cas des microcomposites à interphase type IV testés en traction. La fissure traverse entièrement l'interphase qui ne joue pas ici le rôle de fusible mécanique et bute contre la surface de la fibre. La "rareté" des fissures matricielles observables dans ce cas peut s'expliquer par les propriétés mécaniques médiocres de ces microcomposites (contrainte à rupture moyenne : 985 MPa). En effet, les premières fissures matricielles qui apparaissent en cours de traction n'étant pas déviées conduisent ici le plus souvent à la rupture prématurée de la fibre au premier défaut critique et donc à celle du microcomposite.

II.2.2. Résistance à l'oxydation

En raison de la dispersion statistique des résultats obtenus, le comportement des microcomposites soumis à un vieillissement thermique à l'air sous charge est présenté en portant pour chaque lot le pourcentage de microcomposites non rompus en fonction du temps (figure 14). Ainsi, plus la résistance à l'oxydation est élevée, moins les microcomposites ont tendance à se rompre et donc moins le pourcentage de microcomposites non rompus diminue dans le temps. Ce test permet donc une simple comparaison relative des différents lots entre eux mais n'est pas une mesure absolue de la durée de vie d'un type particulier de microcomposite. Pour cela, une contrainte de 600 MPa, à la fois proche des limites élastiques et suffisamment faible pour pouvoir tester dans les mêmes conditions tous les matériaux élaborés, a été choisie.

A 700°C et sous contrainte de 600 MPa (Fig. 14), l'augmentation de la teneur en bore dans l'interphase améliore clairement sa résistance à l'oxydation. En effet, alors que tous les microcomposites à interphase en pyrocarbone pur

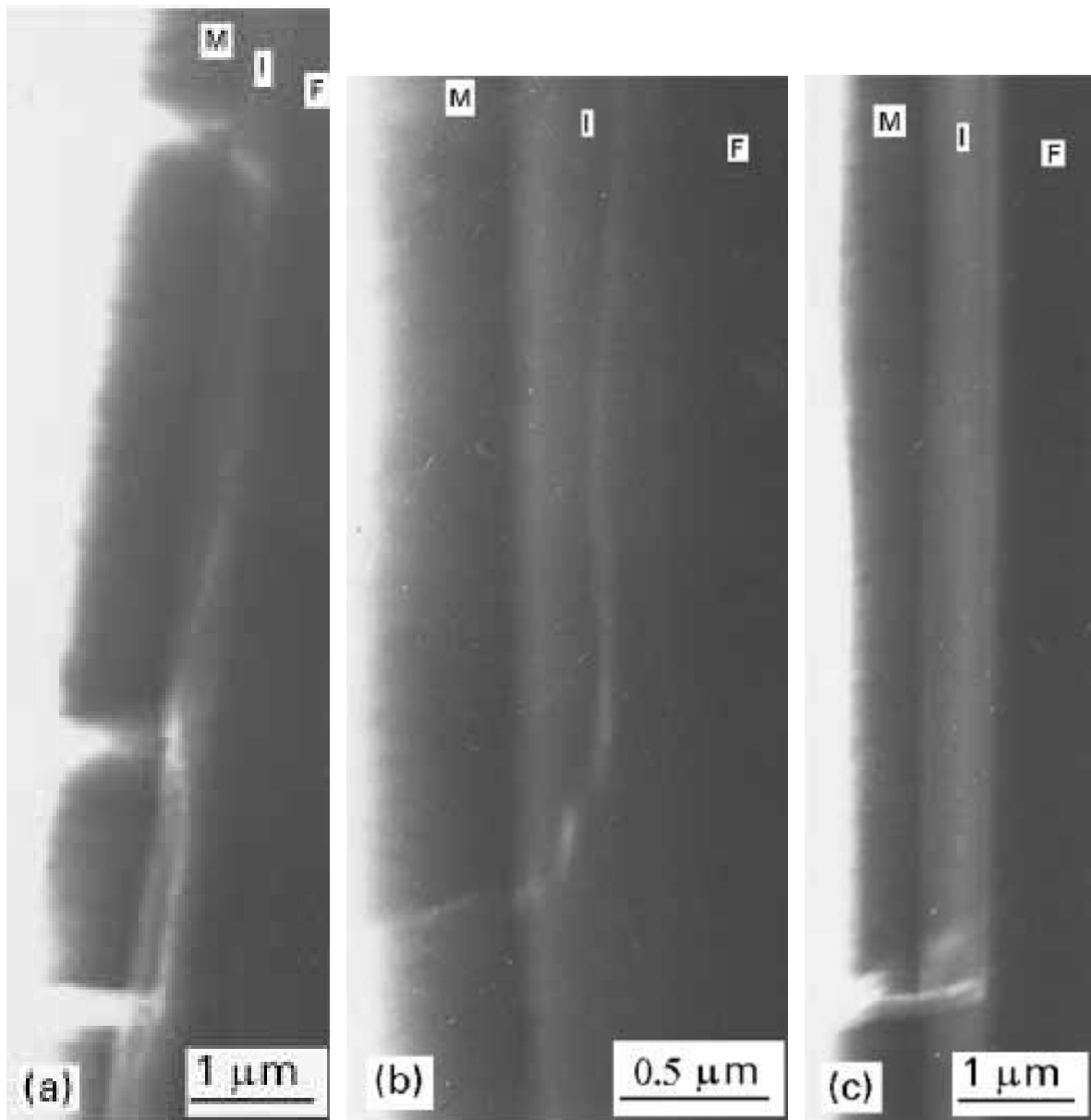


Fig. 13 : Images MET en fond clair contrasté présentant des déviations de fissures matricielles dans les microcomposites à interphases C(B) uniformes : (a) I (PyC); (b) II (8 % atm. B); (c) IV (20 % atm B).

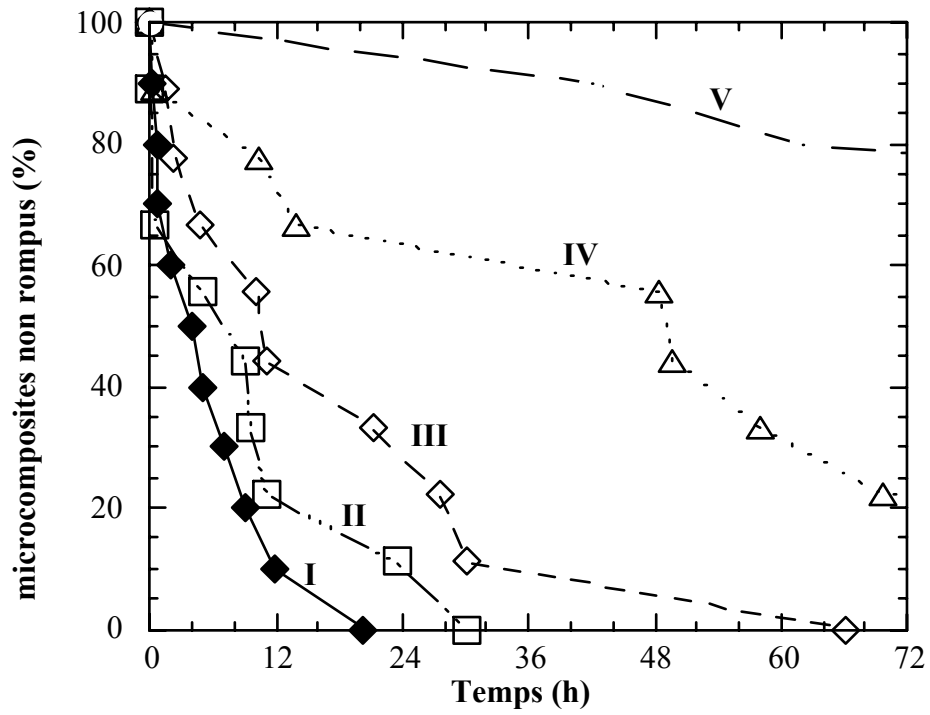
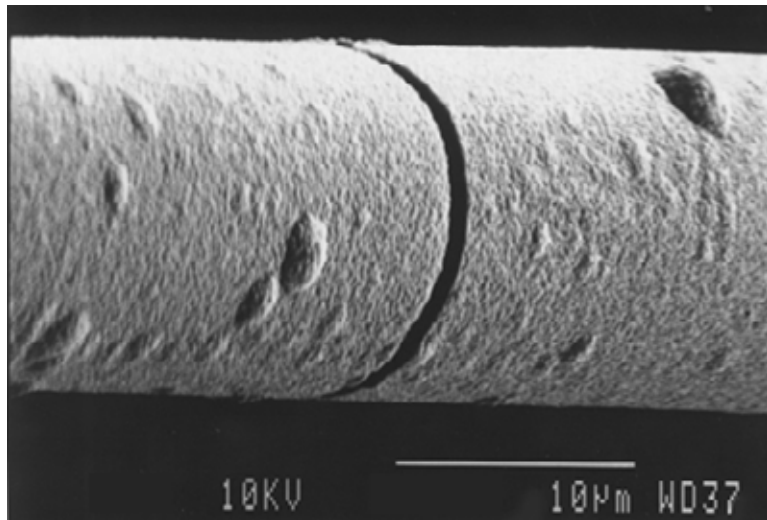


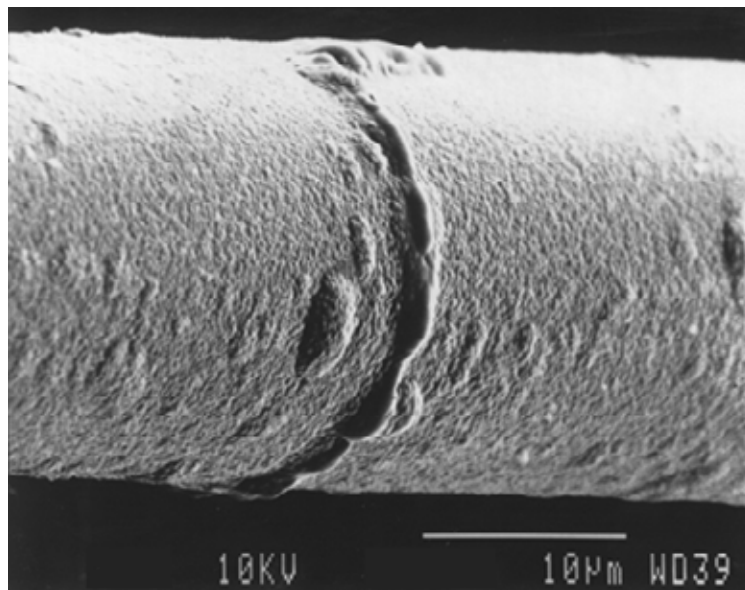
Fig. 14 : Evolution dans le temps du pourcentage de microcomposites non-rompus sous charge de 600 MPa à 700°C à l'air pour les lots de microcomposites à interphases C(B) uniformes.

sont rompus au cours du premier jour d'exposition, seulement 20 % des microcomposites à interphase V contenant 33 % at. de bore sont rompus après 3 jours.

Il a été montré que la présence de bore dans le graphite inhibe l'oxydation en bloquant les sites actifs du carbone et entraîne la formation d'un verre de B_2O_3 fondu agissant comme barrière physique à la diffusion de l'oxygène [9-13]. Cependant, contrairement à Lowden *et al.* [7] qui ont noté que de faibles taux de bore dans les interphases C(B) (estimés à environ 3 à 5 % at.) sont suffisants pour obtenir des composites SiC/SiC sans perte de propriétés mécaniques après un vieillissement à l'air à 1000°C pendant 24 heures, il est nécessaire d'après les résultats présents d'atteindre 33 % at. B pour obtenir des microcomposites sans rupture pendant une telle durée de vieillissement à une température inférieure (700°C). Cette différence peut certainement s'expliquer par la nature des tests utilisés dans les deux cas. D'une part, l'oxydation des éprouvettes de Lowden *et al.* n'a pas eu lieu sous charge, il n'y a donc pas eu de fissures matricielles ouvertes permettant un accès facile de l'oxygène à l'interphase. D'autre part, à 1000°C (température utilisée par Lowden *et al.*) à l'air, la matrice SiC peut former rapidement SiO_2 qui peut se combiner localement avec B_2O_3 et ainsi renforcer l'action du verre protecteur [14]. Les figures 15.a et 15.b montrent un microcomposite à interphase C(B) III après, respectivement, traction à température ambiante et vieillissement sous charge constante à l'air à 700°C. Dans le premier cas apparaît une fissure matricielle classique. Dans le second cas, un matériau condensé, probablement un verre à base de B_2O_3 (car SiO_2 seul possède une viscosité très élevée à 700°C), débouche de la fissure matricielle et a ainsi fermé l'accès de l'air à l'interphase.



(a)



(b)

Fig. 15 : Observations au MEB de microcomposites à interphase C(B) (a) après traction à température ambiante et (b) après vieillissement à 700°C à l'air sous charge de 600 MPa.

II.3. Microcomposites à interphases à gradient de composition

II.3.1. Comportement mécanique

Le tableau 6 présente les caractéristiques mécaniques en traction moyennes à température ambiante des lots A, A', A⁻¹ et B. La figure 16 donne une courbe typique pour chaque type de microcomposite. Ici, seul un gradient de composition dans lequel le taux de bore augmente depuis la fibre jusqu'à la matrice (A ou A') permet d'obtenir des microcomposites ayant de bonnes propriétés mécaniques. C'est le cas notamment des matériaux à interphase type A qui présentent un comportement très proche de ceux à interphase pyrocarbone pur.

L'observation par MET des microcomposites A ou A' après traction permet d'expliquer ces bonnes propriétés. Les déviations de fissures sont principalement localisées entre les couches 2 et 3 où se produisent des décohésions sur de longues distances, comme le montrent les figures 17 et 18. Cette décohésion entre les deux couches a sans doute pour origine la différence des intensités de contraintes résiduelles d'origine thermique résultant du refroidissement après leur élaboration à 950°C. En effet, un pyrocarbone anisotrope possède des coefficients de dilatation thermique différents suivant les directions considérées (typiquement dans le cas d'un pyrocarbone bien organisé $\alpha_a = 2.10^{-6} \text{°C}^{-1}$ et $\alpha_c = 28.10^{-6} \text{°C}^{-1}$ [15]). L'état de contraintes résiduelles au sein de chaque couche dépend de l'organisation du pyrocarbone : un fort changement d'anisotropie entre deux couches contiguës de l'interphase entraîne la présence de contraintes radiales et/ou de cisaillement à leur interface. Celles-ci se relâchent lors de la fissuration matricielle par décohésion des couches ce qui permet la déviation des fissures. Dans le cas de l'interphase A, une multidéviation à différentes interfaces entre les couches a ainsi pu être

	ϵ_{LL} (%)	σ_{LL} (MPa)	ϵ_R (%)	σ_R (MPa)
Lot A	0,24 (0,05)	751 (127)	1,20 (0,47)	1486 (295)
Lot A'	0,27 (0,06)	769 (87)	0,89 (0,26)	1340 (147)
Lot A-1	0,23 (0,07)	686 (83)	0,56 (0,12)	1027 (116)
Lot B	0,34 (0,10)	1001 (154)	0,61 (0,31)	1234 (190)

Tableau 6 : Caractéristiques moyennes en traction des microcomposites SiC/SiC à interphases C(B) à composition variant dans l'épaisseur. ϵ_{LL} et σ_{LL} sont les déformations et contraintes en limite de linéarité, ϵ_R et σ_R sont les déformations et contraintes à rupture. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

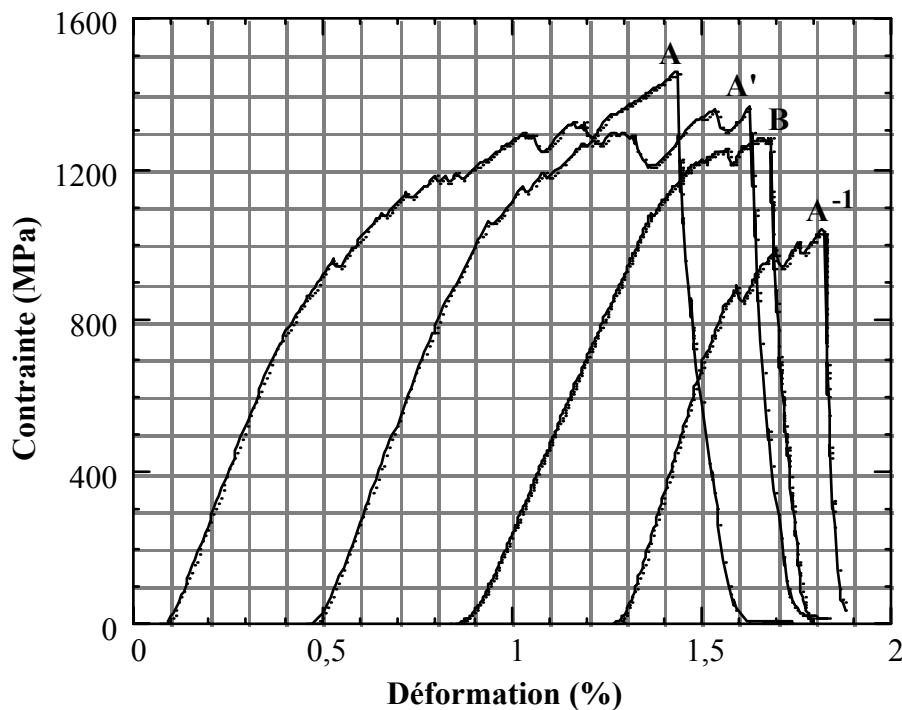


Fig. 16 : Courbes déformation-contrainte de traction typiques à température ambiante de microcomposites SiC/SiC à interphase C(B) à composition variant dans l'épaisseur (pour la clarté, les courbes sont décallées horizontalement).



Fig. 17 : Images MET en fond clair contrasté présentant une déviation de fissure matricielle dans l'interphase à gradient de composition A'.

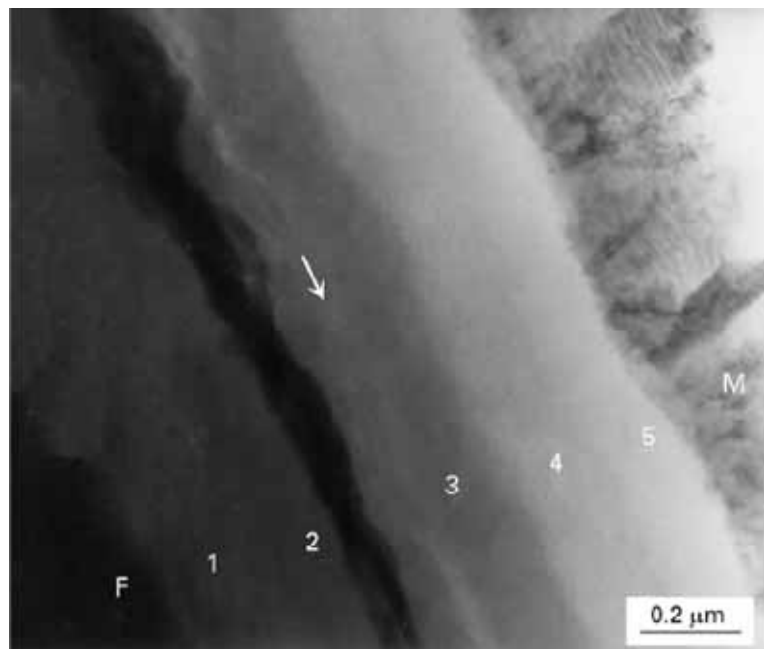
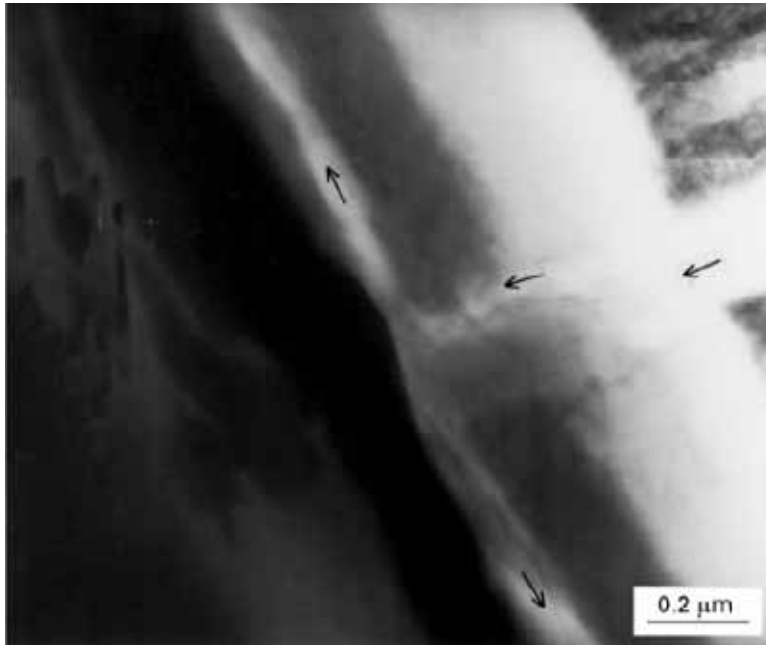


Fig. 18 : Images MET en fond clair d'une déviation d'une fissure matricielle dans l'interphase A'. (Les zones sombres dans le couche 2 révèlent la présence d'une phase particulière.)

observée (Fig. 19). La manière de disposer ces différentes couches permet donc d'imposer le chemin de déviation des fissures dans l'interphase.

Dans le cas de l'interphase A⁻¹, l'inversion de l'ordre d'empilement des couches modifie les contraintes résiduelles ; notamment les contraintes internes radiales décohésives deviennent ici des contraintes de frottement et la déviation des fissures ne peut plus se produire entre les couches 2 et 3. De plus, l'absence de matériau déviateur de fissure au voisinage de la fibre ne permet pas de protéger celle-ci efficacement des ruptures prématurées ce qui a un effet catastrophique sur le comportement mécanique. Quant à l'interphase B, les propriétés mécaniques restent modérées malgré une contrainte en limite de linéarité élevée.

II.3.2. Résistance à l'oxydation

A 700°C et sous 600 MPa, la figure 20 montre que les comportements des microcomposites à interphases A et A' sont similaires respectivement à ceux des microcomposites à interphases IV et V (Fig. 15). Ainsi, dans ces conditions, la tenue à l'oxydation de ces interphases à gradients de composition est pratiquement aussi élevée que si elles étaient uniquement constituées de leur partie la plus riche en bore. Dans le cas de l'interphase A⁻¹, l'effet désastreux de l'inversion du gradient de composition peut ici encore être observé. Placer la partie la plus riche en bore près de la matrice permet donc de protéger l'interphase entière. Par contre, lorsque le pyrocarbone est près de la matrice, il est plus rapidement exposé aux fissures matricielles et donc à l'air. Sa consommation rapide entraîne alors la rupture prématurée du microcomposite. Pour le lot B, la séquence choisie pour l'interphase semble inefficace puisque la résistance à l'oxydation est à peine améliorée par rapport à celle du pyrocarbone seul. Ce résultat décevant peut s'expliquer par la plus grande proportion de

pyrocarbone pur (2 couches/4) comparée à celle de l'interphase A et également par la proximité de la seconde couche de pyrocarbone vis à vis de la matrice.

Les vieillissements à température inférieure (600°C) réalisés sur les lots I, A et A' montrent que, d'une part, les durées de vie des microcomposites sont globalement maintenues malgré une contrainte appliquée supérieure (800 MPa) et que d'autre part, les interphases à gradient de composition gardent leur comportement amélioré par rapport à celui du pyrocarbone seul en raison du bas point de fusion du verre protecteur B_2O_3 (Fig. 21). Toutefois, le comportement de l'interphase A' est ici légèrement en retrait comparé à celui de l'interphase A probablement en raison de ses caractéristiques mécaniques plus faibles qui rendent le microcomposite plus sensible à la contrainte appliquée ici plus élevée. Pour cette raison, il semble que l'on ne peut pas augmenter d'avantage le taux de bore près de la matrice (jusqu'à la composition B_4C par exemple) sans risquer de trop dégrader le comportement du microcomposite.

Les observations par MET en fond clair contrasté des microcomposites à interphases à gradient de composition A' après vieillissement à l'air à 600°C sous contrainte de 800 MPa révèlent des zones où l'interphase reste entièrement intacte, d'autres où elle est partiellement oxydée comme à la figure 22. Il est difficile de relier ces différents cas à la présence de fissures matricielles car les zones suffisamment minces pour l'observation ne sont pas toujours assez étendues pour les inclure. La figure 22.a montre que les couches 3, 4 et 5 ont été complètement remplacées par un matériau amorphe identifié par spectroscopie de perte d'énergie des électrons comme étant de la silice. Dans le cas de la figure 22.b, du carbone est encore présent à l'endroit des couches 1 et 2. Cette oxydation préférentielle peut être attribuée au chemin de déviation des fissures matricielles. En effet, les fissures permettent un accès de l'air aux couches 3, 4 et 5 puisqu'elles les traversent mais pas aux couches 1 et 2 puisqu'elles sont déviées avant de les atteindre. L'absence de bore dans l'oxyde

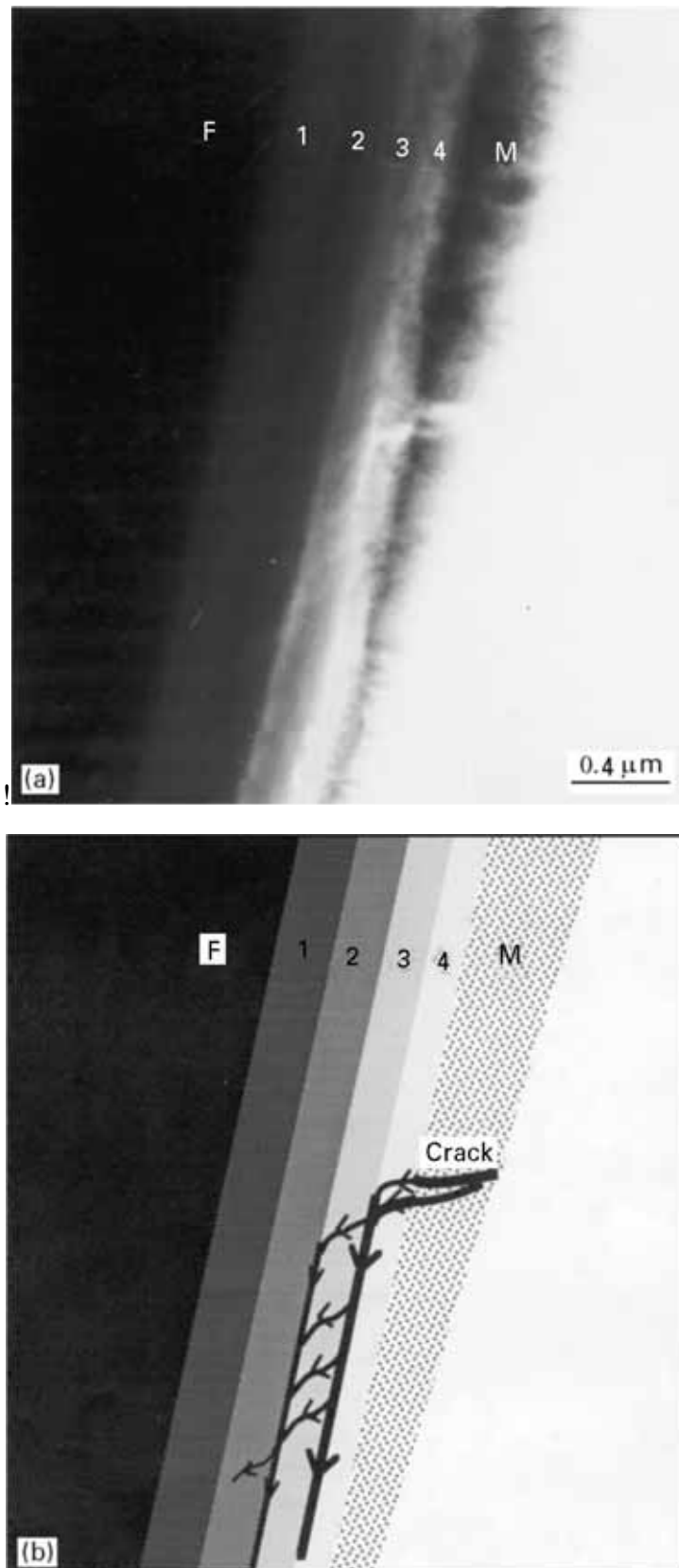


Fig. 19 : Une déviation de fissure matricielle dans l'interphase A : (a) Image MET en fond clair contrasté ; (b) Schéma.

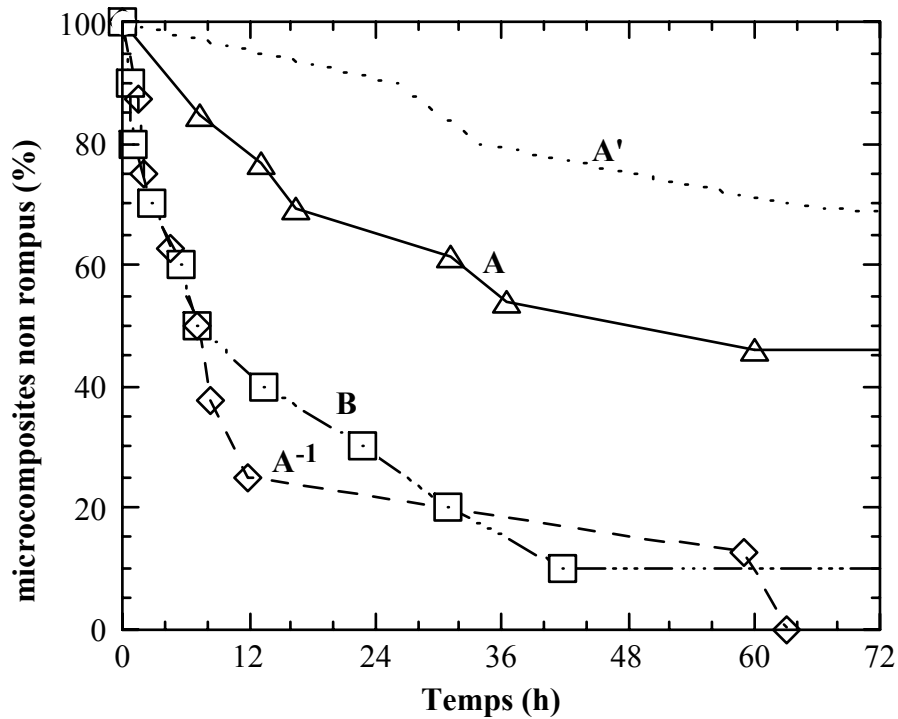


Fig. 20 : Evolution dans le temps du pourcentage de microcomposites non-rompus sous charge de 600 MPa à 700°C à l'air pour les lots de microcomposites à interphases C(B) à compositions variant dans l'épaisseur.

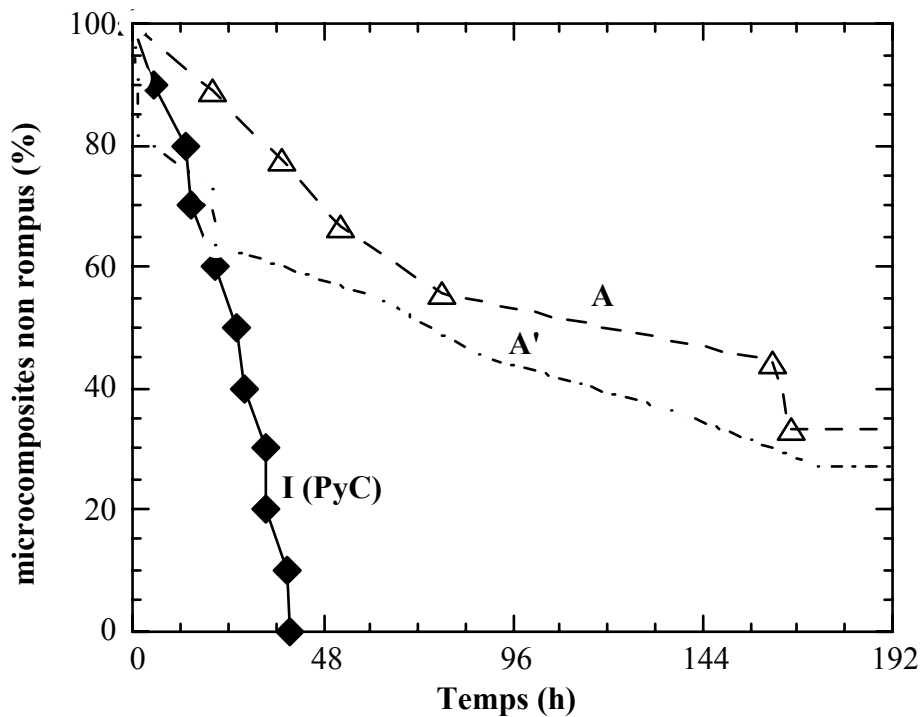


Fig. 21 : Evolution dans le temps du pourcentage de microcomposites non-rompus sous charge de 800 MPa à 600°C à l'air pour les différents lots de microcomposites à interphases I, A and A'.

observé au MET peut être expliquée par la grande sensibilité de B_2O_3 vis à vis de l'humidité contenue dans l'air conduisant à la formation d'espèces $H_xB_yO_z$ volatiles même à température ambiante [14,16,17], ce phénomène étant amplifié dans le cas des préparations MET qui ont par définition une très faible épaisseur.

II.4. Présence d'une phase nano-cristallisée dans les interphases

Au cours des observations par MET en fond clair contrasté des microcomposites en coupe longitudinale, des zones sombres correspondant à une phase particulière sont apparues dans l'interphase II (Fig. 23) ou dans la couche 2 des interphases à gradient de composition (Fig. 18). Dans tous les cas, cette phase est seulement mais systématiquement présente dans le matériau C(B) qui a été réalisé à $\alpha = 30\%$ et qui contient 8 % at. B (la couche 2 des interphases à gradient de composition et l'interphase uniforme type II sont élaborées dans les mêmes conditions). Ce phénomène qui apparaît donc reproductible, dépend de paramètres d'élaboration particuliers. Cependant, si cette phase semble très étendue sur les figures, elle ne représente en fait qu'une faible proportion du matériau car elle est absente sur de grandes distances d'observation des interphases. La figure en DAS de ces zones (Fig. 24) révèle clairement l'existence de nano-cristaux. Les observations en haute résolution et les analyses chimiques en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS - *electron energy loss spectroscopy*) n'ont pas été possibles en raison de l'amincissement difficile d'un tel matériau hétérogène (sur la figure 24 les arcs 002 du matériau C(B) à structure graphitique apparaissent en même temps que les taches de diffraction des nano-cristaux).

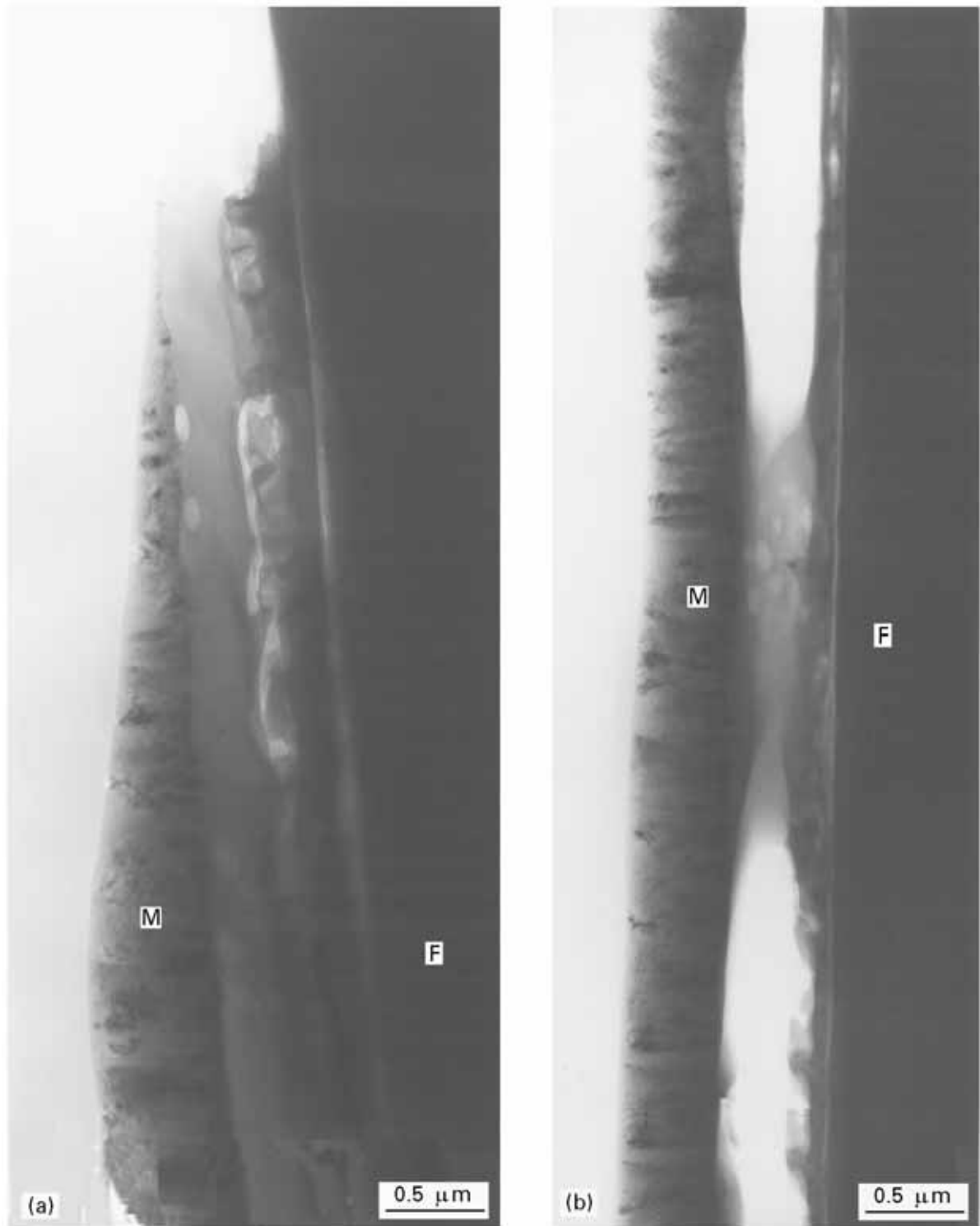


Fig. 22 : Images MET en fond clair contrasté d'une microcomposite à interphase à gradient de composition A' après vieillissement sous charge à l'air à 600°C.

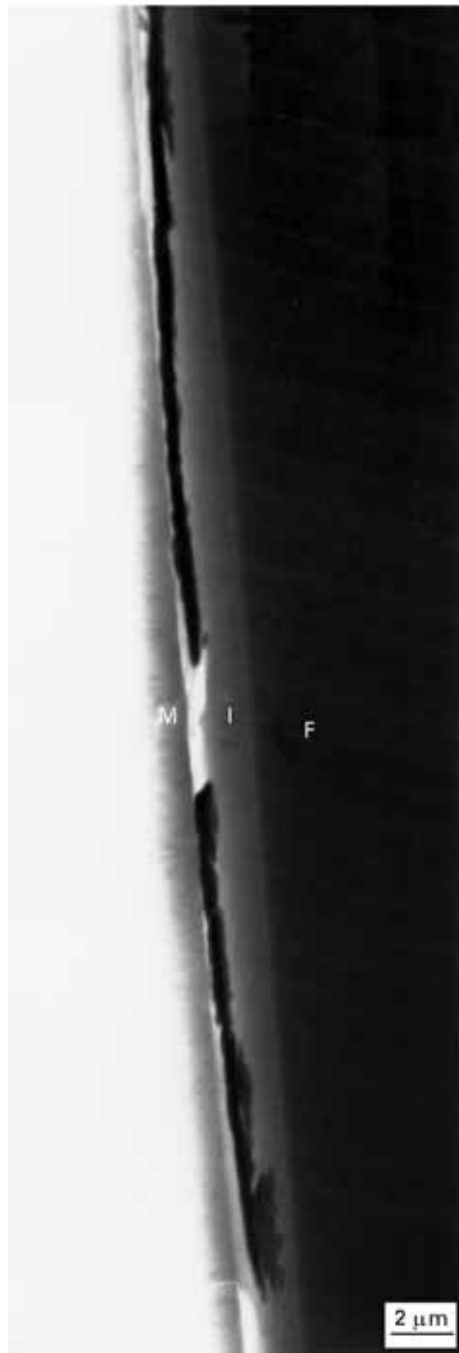


Fig. 23 : Images MET en fond clair contrasté d'une microcomposite à interphase II. Les zones sombres dans l'interphase correspondent à une phase particulière.

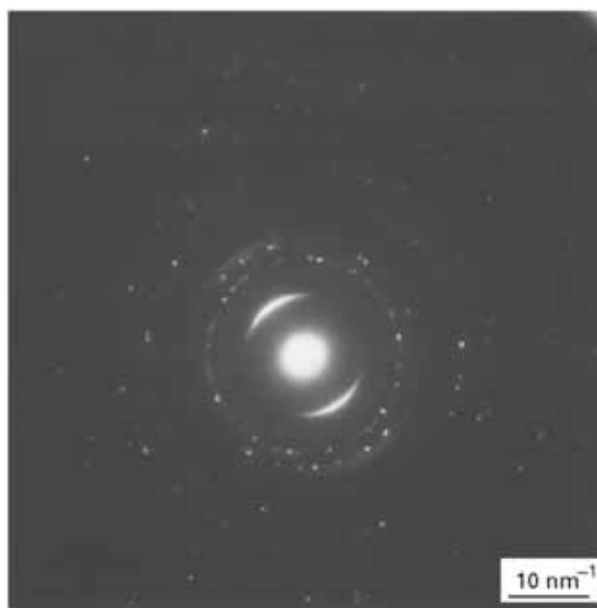


Fig. 24 : Observation au MET en diffraction à aire sélectionnée de la phase particulière mise en évidence aux figures 19 et 24.

Les distances inter-réticulaires mesurées à partir des diagrammes DAS et une indexation dans le réseau cubique à faces centrées (CFC) (avec un paramètre de maille de 358 pm) sont données au tableau 7. Une microdiffraction réalisée avec une sonde électronique de 10 nm de diamètre met en évidence une symétrie d'ordre 4 correspondant au réseau CFC (Fig. 25). La figure 26 présente un diagramme DAS obtenu avec le faisceau électronique parallèle à la direction [110]. Un tel diagramme peut être relié à une structure diamant ayant des défauts d'empilement de plans {111} [18-21].

La présence d'une telle structure est inattendue car durant le processus d'élaboration aucune excitation externe telle qu'un filament porté à haute température ou un plasma n'a été utilisée. Cependant, la formation de diamant peut être expliquée par la présence d'halogènes et de bore dans le mélange réactionnel riche en H₂ [22,23].

II.5. Conclusion

Des microcomposites SiC/SiC à interphase C(B) à teneur en bore uniforme ou à gradient de composition ont été élaborés par CVD. Un test de vieillissement spécifique a été développé et a permis de comparer les durées de vie des microcomposites sous charge, à l'air et en température. L'addition uniforme du bore dans les interphases en pyrocarbone augmente leur résistance à l'oxydation et par conséquent la durée de vie des microcomposites ; cependant, les tests de traction à température ambiante ont montré que cette amélioration se produit au détriment des propriétés mécaniques. Par contre, une interphase à gradient de composition dans laquelle la teneur en bore croît depuis la fibre jusqu'à la matrice permet d'allier un caractère marqué de fusible mécanique à une résistance à l'oxydation améliorée.

Une méthode de préparation de lames minces de microcomposites en coupe longitudinale a été mise au point pour les études en MET. Ainsi,

hkl	d (pm)
111	207
200	179
220	127
311	108
222	103
400	90
331	82
420	80
422	73

Tableau 7 : Indices de Miller et distances inter-réticulaires d calculées à partir des diagrammes DAS de la phase polycristalline mise en évidence aux figures 5 and 7.

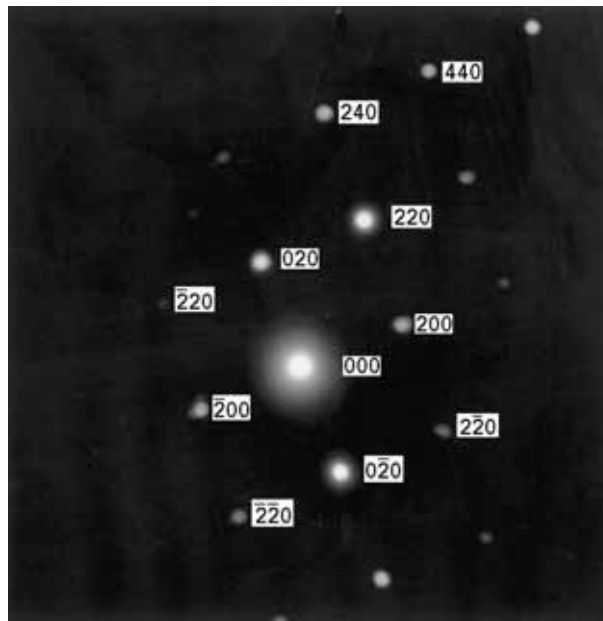


Fig. 25 : Observation en microdiffraction d'un monocristal appartenant à l'une des zones sombres de l'interphase II mises en évidence à la figure 24.

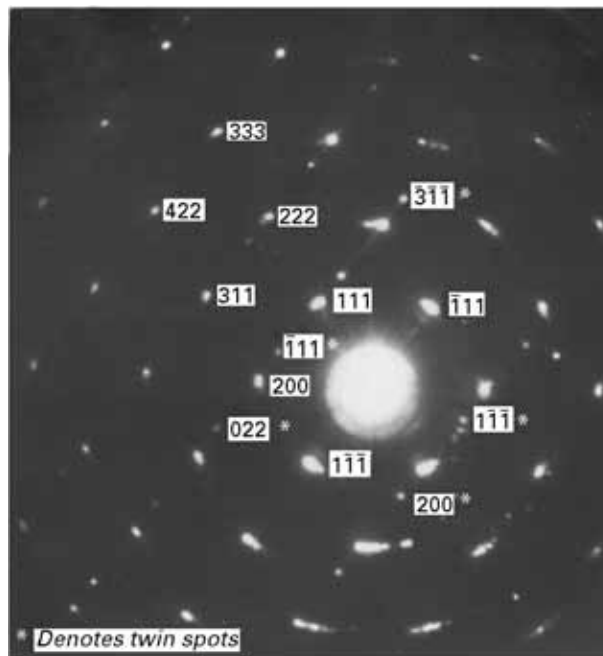


Fig. 26 : Observation en diffraction à aire sélectionnée d'un des cristaux. Cette observation est typique d'une structure diamant maillée.

l'observation des microcomposites après traction a permis de confirmer que les bonnes propriétés mécaniques sont dues à la déviation des fissures au sein des interphases avant qu'elles n'atteignent la fibre.

Par ailleurs, lors des observations par MET, la présence d'une phase nano-cristallisée et dispersée dans le matériau C(B) à 8 % at. B a été découverte. Cette phase correspond d'un point de vue cristallographique à du diamant maclé.

III. ELABORATION ET CARACTERISATION DE COMPOSITES 2D SiC/SiC A INTERPHASE C(B) A GRADIENT DE COMPOSITION

III.1. Introduction

Cette étude se propose d'introduire l'interphase à gradient de composition de type A' au sein de composites réels 2D SiC/SiC et de caractériser les matériaux ainsi obtenus.

III.2. Procédure expérimentale

Des préformes constituées de 10 strates 2D de fibres Nicalon tissées empilées dans un outillage en graphite (Fig. 27) ont été infiltrées par une interphase C(B) à gradient de composition ayant une teneur en bore croissant depuis la fibre jusqu'à la matrice. Les fibres Nicalon ont reçu un traitement de surface avant l'infiltration en vue d'améliorer la liaison fibre matrice [5]. Les conditions d'élaboration sont les mêmes que pour le dépôt de l'interphase A' dans le cas de l'étude sur microcomposites [Chap. II]. Seules les durées d'infiltration des 5 couches constituant l'interphase sont allongées par rapport au cas des microcomposites car les vitesses de dépôt sont ici plus lentes qu'en CVD. Ces durées sont reportées au tableau 8. L'épaisseur totale de l'interphase infiltrée est d'environ 0,4 μm . Des profils de concentration atomique ont été réalisés par SEA au sein de l'interphase après prélèvement dans la préforme des fibres ainsi revêtues.

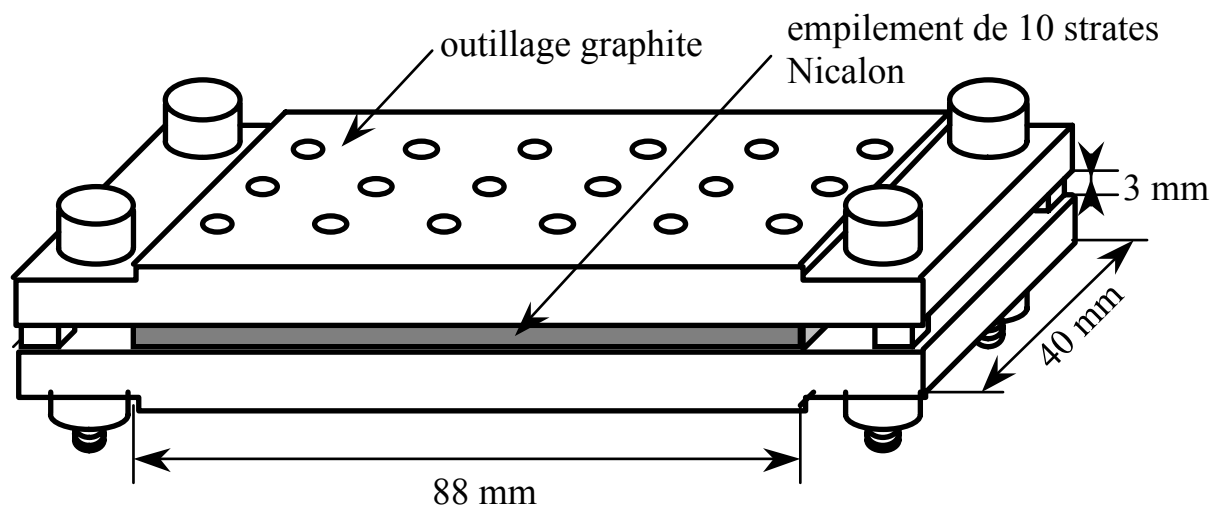


Fig. 27 : Outillage graphite contenant la préforme fibreuse pendant la CVI (Schéma).

a (%)	couche	durée d'infiltration (min)	épaisseur moyenne (nm)
0	1	240	~ 80
30	2	8,3	~ 80
50	3	7	~ 80
70	4	18	~ 80
85	5	30	~ 80

Tableau 8 : Durées d'infiltration et épaisseurs des couches de l'interphase C(B) en fonction du paramètre d'élaboration a.

Les préformes sont ensuite densifiées classiquement par CVI avec du carbure de silicium qui constitue la matrice du composite 2D SiC/SiC ainsi obtenu.

Trois éprouvettes de traction d'une longueur totale de 8,5 cm ont été usinées dans ces composites et ont subi des essais de traction quasi-statiques à température ambiante ; une de ces éprouvettes a été soumise à des cycles de charge-décharge. Les propriétés ainsi obtenues sont comparées à celles de composites SiC/SiC à interphase pyrocarbone testés dans les mêmes conditions (référence) [24]. Six autres éprouvettes (parallélépipède rectangle de $0,33 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$) ont été également usinées. Elles ont subi des essais de vieillissement à l'air, en température et sous charge constante en flexion 4 points correspondant à une contrainte de 150 MPa ; 2 éprouvettes ont été testées à 500° C , 2 à 600° C et 2 à 700° C . Les durées de vie obtenues ont également été comparées à celles du composite de référence (interphase PyC) testé dans les mêmes conditions.

Pour la caractérisation par MET, trois lames minces ont été réalisées : une prélevée sur l'éprouvette ayant subi l'essai de traction à température ambiante avec cycles (Fig. 28.a), une deuxième prélevée sur une éprouvette ayant subi un vieillissement sous charge en flexion 4 points (Fig. 28.b) correspondant à une contrainte de 150 MPa à l'air à 600° C et enfin une lame mince en coupe longitudinale de fibres revêtues extraites d'une préforme infiltrée uniquement de l'interphase à gradient de composition (i.e. sans matrice). Les interphases ont été observées au MET en fond clair contrasté et en haute résolution. Des spectres ont été obtenus en EELS en mode diffraction avec un diamètre de sonde électronique de l'ordre de 20 nm afin d'identifier les éléments présents dans les interphases.

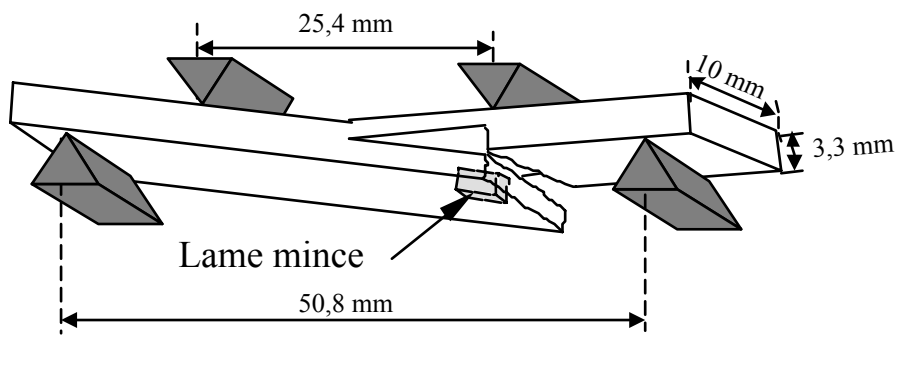
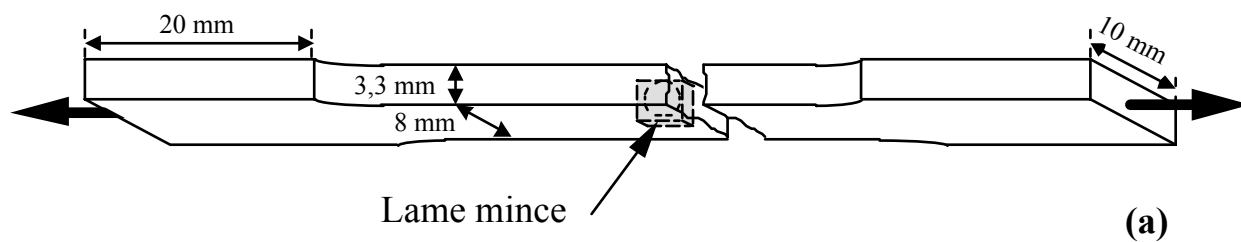


Fig. 28 : Prélèvement de la lame mince dans l'éprouvette de traction après rupture(a), dans l'éprouvette de flexion après vieillissement sous charge (b).

III.3. Résultats.

III.3.1. Caractérisation de l'interphase par SEA

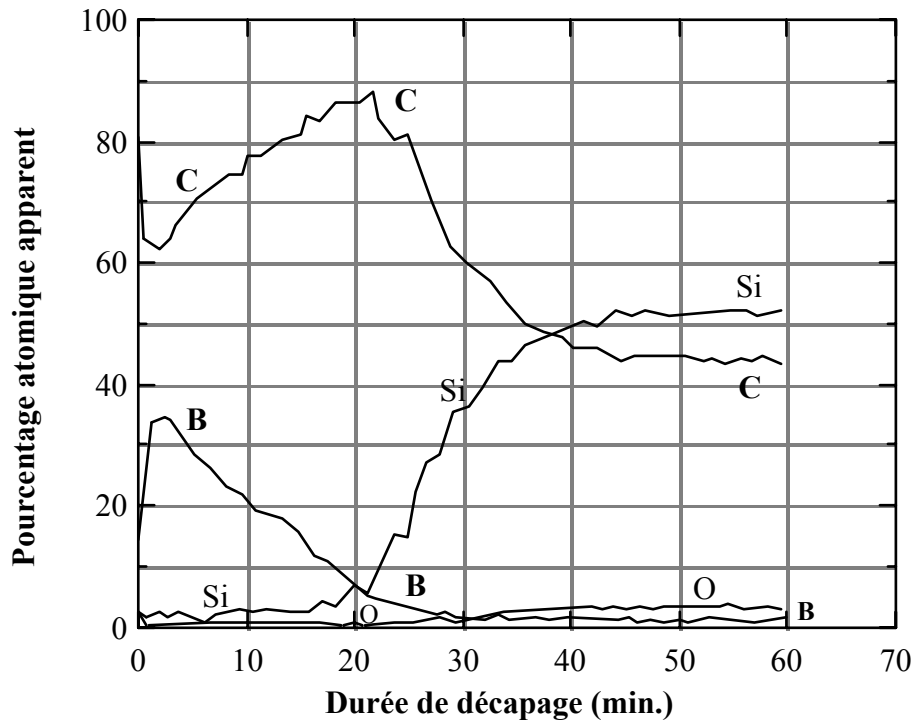
La figure 29 présente les profils de concentration atomique obtenus dans l'interphase par SEA au coeur et en périphérie de la préforme. Le gradient de composition, semblable à celui obtenu dans les microcomposites, varie au sein de l'interphase de 0 à environ 35 % at. de bore et est homogène dans toute la préforme même si son épaisseur semble diminuer de la périphérie vers le coeur.

III.3.2. Tests de traction à l'ambiante

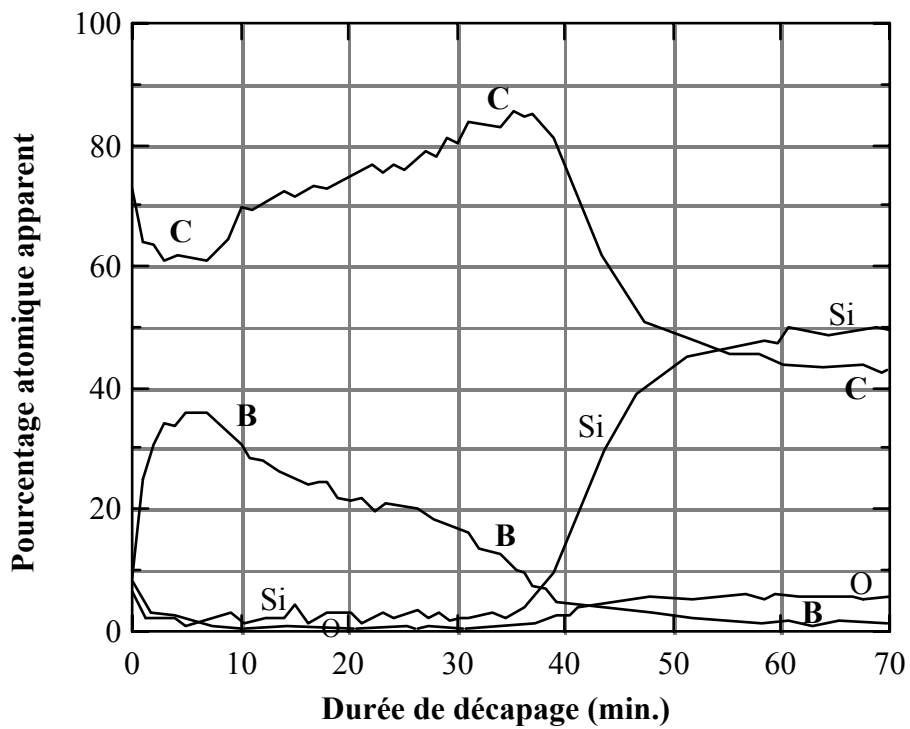
Les déformations et contraintes à rupture mesurées lors des 3 essais de traction ont été respectivement de 0,96 % et 330 MPa, 1,1 % et 340 MPa et 1,1 % et 350 MPa. La contrainte en fin de domaine linéaire est de l'ordre de 65 MPa. Ces valeurs, comme dans le cas de l'étude sur microcomposites, sont très proches du matériau de référence (interphase PyC [24]). La figure 30 présente les courbes de tractions avec cycles de charge-décharge de composites 2D SiC/SiC ne se différenciant que par la nature de leur interphase (Fig. 30.a interphase de référence PyC [24], Fig. 30.b interphase C(B) à gradient de composition). Dans les deux cas les éprouvettes et les longueurs de jauges sont identiques. Les deux comportements sont ici encore très proches.

III.3.3. Résistance à l'oxydation

Les essais de vieillissement sous charge ont conduit pour le composite à gradient de composition à des durées de vie de 513 et de 601 heures à 500° C, 22 et 43 heures à 600° C et 4 et 7 heures à 700° C. Ces durées de vie ne sont pas

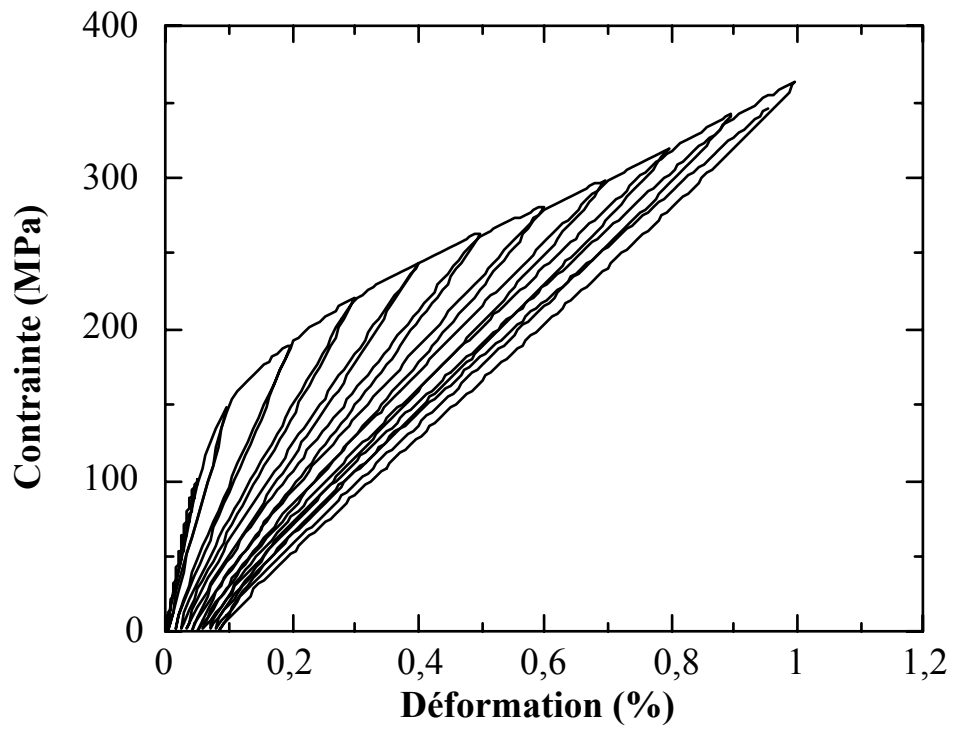


(a)

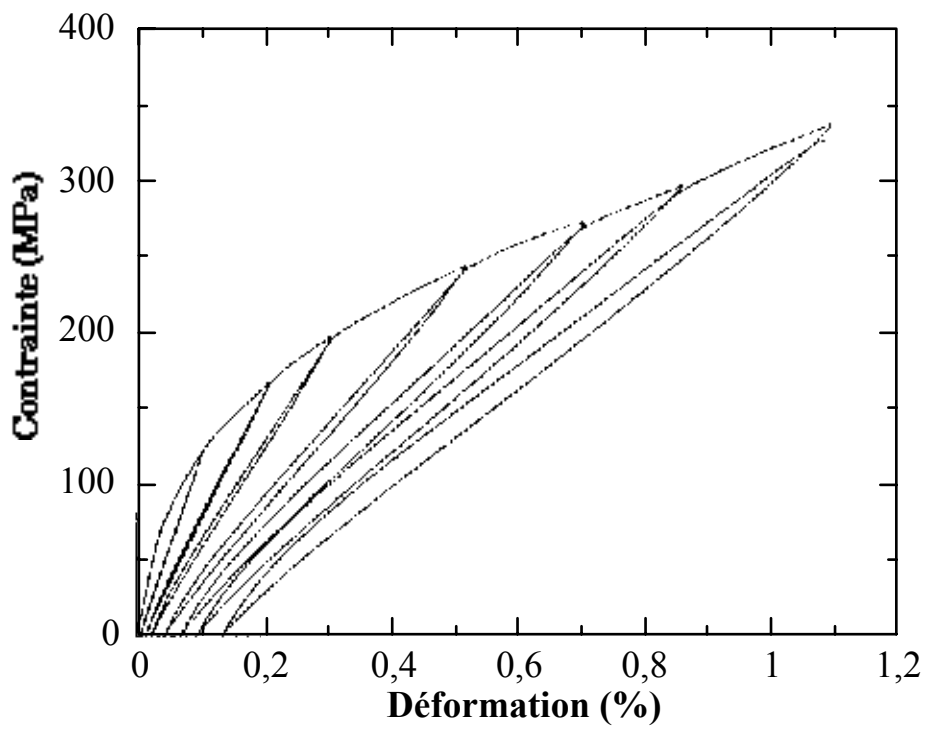


(b)

Fig. 29 : Profils de concentration atomique obtenus par SEA pour l'interphase C(B) à gradient de composition au centre (a) et à la périphérie (b) de la préforme.
(Vitesse de décapage : 20 nm/min ; réf. Ta₂O₅)



(a)



(b)

Fig. 30 : Courbes de traction contrainte-déformation avec cycles d'un SiC/PyC/SiC 2D (a) et d'un SiC/gradient de composition C(B)/SiC 2D (b).

supérieures à celles obtenues dans les mêmes conditions pour une interphase constituée uniquement de pyrocarbone (plus de 500 h à 500°C, 30 à 70 h à 600°C et environ 10 h à 700°C). Ainsi, on ne retrouve pas, comme dans le cas de l'étude sur microcomposites (chapitre II), l'effet de la résistance à l'oxydation améliorée d'un matériau C(B). Cette différence entre les deux études, malgré la similarité des gradients de composition dans les deux cas (cf. profils SEA), pourrait s'expliquer soit (i) par les différences entre les deux tests utilisés (vieillessement en traction à une contrainte proche de la limite de linéarité sur microcomposite / vieillessement en flexion à une contrainte nettement supérieure à la limite de linéarité sur composite 2D), (ii) soit par une différence de micro-structure entre l'interphase réalisée sur microcomposite (CVD) et celle obtenue au sein des composites 2D (CVI).

III.3.4. Caractérisation par MET des composites

III.3.4.1. - L'interphase du composite

La lame mince étudiée ici est celle prélevée dans l'éprouvette de traction.

III.3.4.1.1. - Fonds clairs contrastés et EELS

La figure 31 présente l'interphase à gradient de composition au voisinage d'une fibre transversale observée en fond clair contrasté. Les couches 1 et 2 se distinguent assez nettement : l'aspect clair et uniforme de la couche 1 traduit une structure du pyrocarbone relativement peu organisée. L'aspect de la couche 2 laisse penser que la croissance du matériau a eu lieu de manière colonnaire et le niveau de gris globalement sombre traduit une structure plutôt bien organisée (la grande majorité des plans atomiques sont orientés sous l'angle de Bragg). Les couches 3 et 4 ont des aspects granuleux noirs sur fond blanc assez

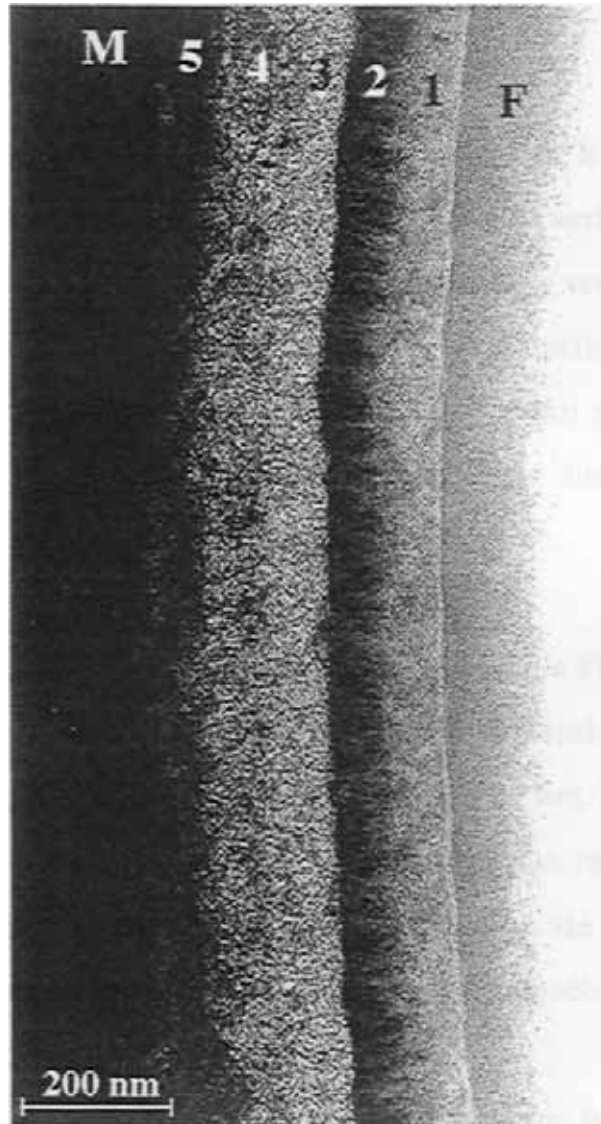


Fig. 31 : Observation au MET en fond clair contrasté de l'interphase au sein du composite SiC/SiC 2D. M désigne la matrice et F la fibre.

fortement contrastés. Ces aspects très voisins pour ces deux couches peuvent traduire à l'échelle nano-métrique la présence de zones localement bien organisées (sombres) noyées dans des zones claires qui peuvent être soit des zones amorphes ou peu organisées, soit des pores. Dans le dernier cas, il s'agirait d'un matériau nano-poreux. La couche 5 se distingue très difficilement de la matrice SiC comme si la matrice avait pénétré au sein de cette dernière couche.

Les spectres obtenus pour les couches 1 à 4 en EELS sont reportés à la figure 32. Les éléments mis en évidence sont bien le carbone (seuil K à 284 eV) et le bore (seuil K à 188 eV) avec une teneur en bore croissante depuis la fibre jusqu'à la matrice. Le spectre de la couche 5 révèle principalement la présence de silicium et de carbone, le pic du bore n'apparaissant que très légèrement car masqué en partie par le silicium. Ceci semble bien vérifier la grande pénétration de la matrice SiC dans la couche 5.

La figure 33 présente un fond clair contrasté de l'interphase ainsi qu'une microdiffraction réalisée sur une des parties sombres visibles dans les couches 3 et 4 et pouvant atteindre des tailles de 20 nm. La taille du spot utilisé est de 10 nm. Cette microdiffraction et son indexation révèlent la présence d'un nano-cristal de SiC- β . Ainsi, lors de l'élaboration de la matrice, des nano-cristaux de SiC ont pu se former jusqu'au sein des couches 3 et 4.

L'ensemble de ces observations révèle donc dans le cas des couches 3, 4 et 5 une texture nano-poreuse du matériau puisque du carbure de silicium a pu s'y former pendant l'élaboration de la matrice. Toutefois cette infiltration n'est que très partielle dans le cas des couches 3 et 4 car les nano-cristaux de SiC n'y sont que très peu nombreux.

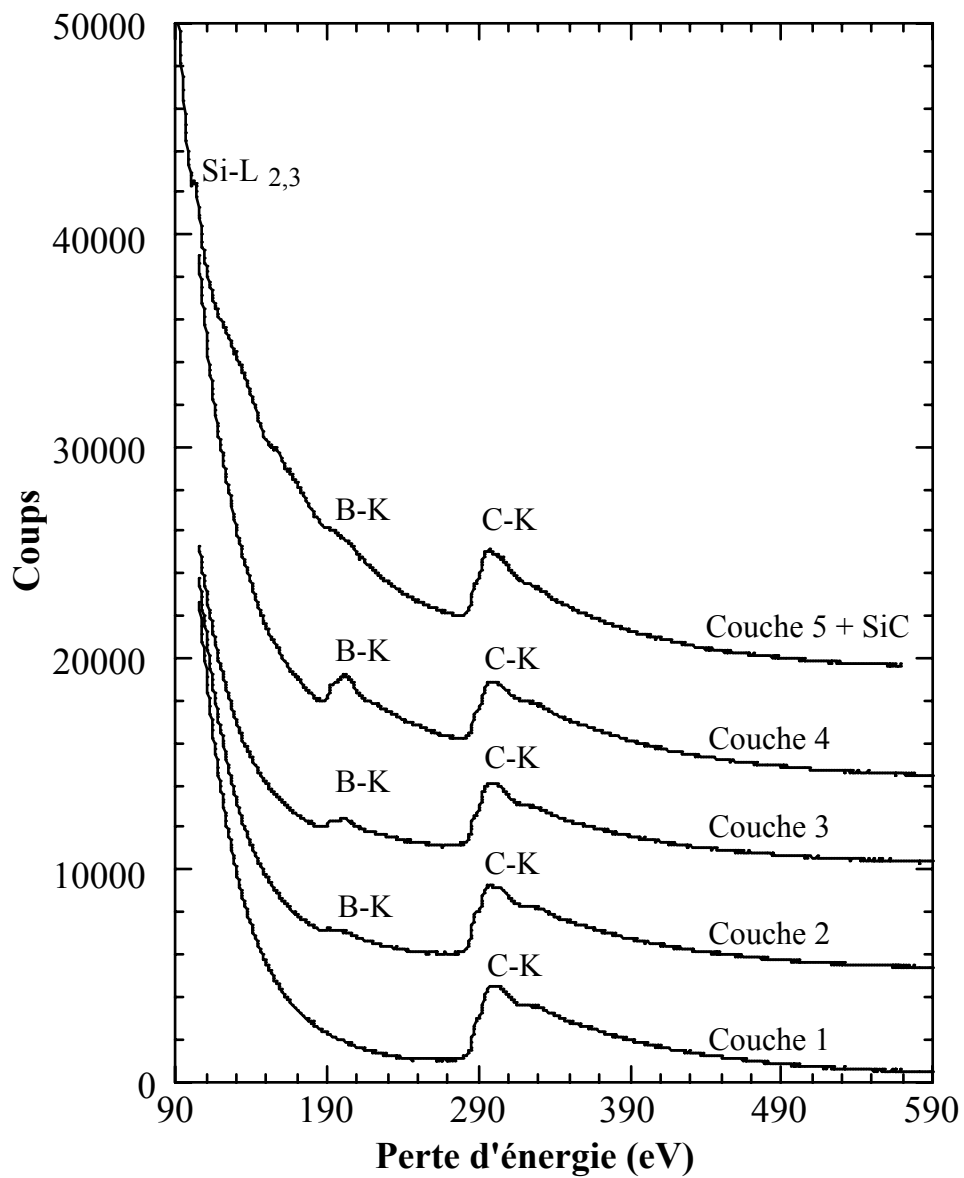


Fig. 32 : Spectres EELS obtenus dans les couches de l'interphase C(B) à gradient de composition préparée par CVI.

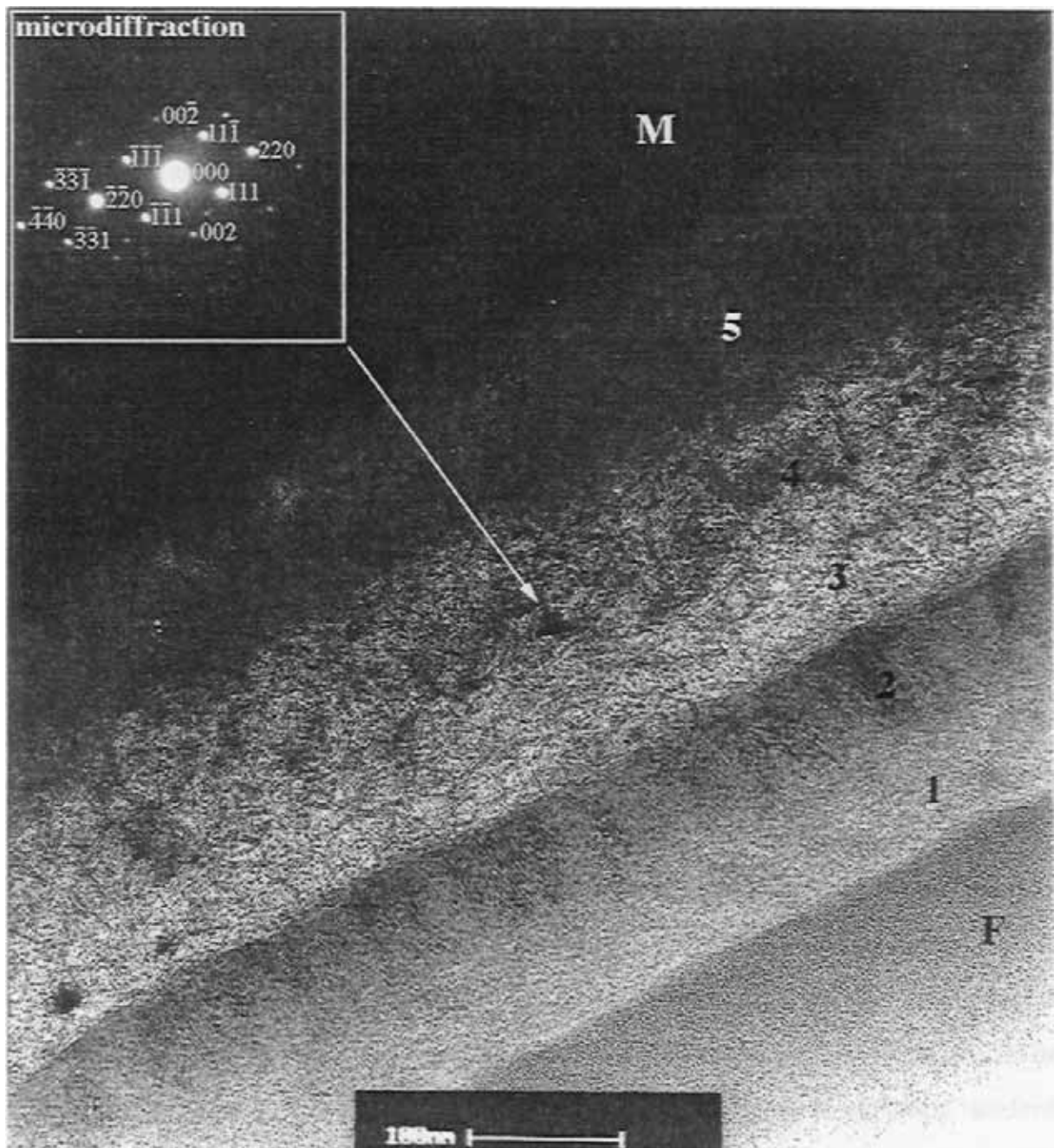


Fig. 33 : Observation au MET en fond clair contrasté de l'interface avec microdiffraction d'un nano-cristal de SiC infiltré dans la couche 4.

III.3.4.1.2. Haute Résolution

Les figures 34 (couche 1), 35 (couches 2 et 3) et 36 (couche 4) présentent des clichés typiques obtenus en haute résolution dans l'interphase. Dans tous les cas, l'axe horizontal des clichés est orienté parallèlement à la surface de la fibre.

La couche 1 (Fig. 34) est typique d'un pyrocarbone relativement peu organisé, les zones en contraste sont de petite taille, l'anisotropie n'est pas très marquée même si une orientation préférentielle est observable. Ce pyrocarbone est très proche de celui obtenu dans les mêmes conditions en CVD sur microcomposites (chapitre II).

La couche 2 (partie située dans la moitié inférieure du cliché de la figure 35) possède une très forte anisotropie, tous les empilements de couches sont orientés parallèlement à la fibre. Ce matériau est lui aussi semblable à celui obtenu dans les mêmes conditions en CVD sur microcomposites (composition gazeuse : $\alpha = 30\%$) (chapitre. II).

Par contre, un profond changement intervient entre CVD et CVI lorsque l'on augmente encore la teneur en bore dans la phase gazeuse (couches 3, 4 et 5 ; $\alpha = 50\%$, 70% et 85%). Les franges de réseau ont des contrastes bien marqués et montrent que les couches atomiques s'empilent de manière à former des "nappes" ayant des largeurs apparentes d'environ 5 nm et décrivant des sinuosités sur des longueurs pouvant atteindre jusqu'à 50 nm (partie supérieure du cliché de la figure 35). Aucune orientation préférentielle globale n'est observable ; à l'interface couche 2 / couche 3 (très nette au milieu de la figure 35) les plans de la couche 3 s'empilent à certains endroits perpendiculairement à ceux de la couche 2. Entre ces "nappes" de couches atomiques, il apparaît des zones faiblement contrastées correspondant soit à de la matière amorphe (où pourrait se trouver l'essentiel du bore non inséré dans le pyrocarbone) ou désorientée par rapport au plan moyen (les plans atomiques ne sont plus sous l'angle de Bragg), soit à de la porosité. Ces zones possèdent des dimensions

d'environ 10 nm. Sur le cliché de la figure 36 (couche 4), des nano-cristaux de β SiC (avec les plans atomiques 111 légèrement visibles) ont pu être mis en évidence comme dans le cas des fonds clairs contrastés. La présence de ces nano-cristaux semble confirmer l'existence dans ces couches 3 et 4 de nanoporosités (partiellement comblées par infiltration de SiC).

III.3.4.2. - L'interphase sans matrice

L'observation de l'interphase en fond clair contrasté sans matrice infiltrée (Fig. 37) révèle pour les couches 3, 4 et 5 le même aspect de "mousse nanoporeuse" qu'avec matrice (observations HR-MET également identiques). Par contre, ces trois couches ne peuvent être différenciées.

Dans la couche 2, comme dans le cas des matériaux d'interphase réalisés à $\alpha = 30\%$ par CVD au sein des microcomposites (chapitre. II), des phases cristallines particulières ont été ici mises en évidence (cf. masse noire allongée). Une DAS de ces cristaux (Fig. 38) montre que les distances inter-réticulaires sont les mêmes que dans le cas de la CVD. La figure 39 présente une observation en haute résolution de ces cristaux dans une des rares zones suffisamment amincies pour laisser apparaître les franges de réseau. Ce cliché montre que cette phase est ici mélangée à un matériau amorphe, sans doute du carbone amorphisé sous l'effet des bombardements des ions Ar^+ lors de l'amincissement. Ce phénomène, ajouté aux problèmes de forte épaisseur et à la pollution par du carbone dans le microscope, explique les grandes difficultés rencontrées lors des tentatives d'analyse de ces cristaux en EELS.

Ainsi, ces cristaux sont présents avant infiltration de la matrice, mais semblent disparaître pendant son élaboration. Rappelons que dans le cas des microcomposites la structure cristallographique de cette phase correspond à celle d'un carbone diamant comportant de nombreux défauts d'empilement tels que des macles. La disparition de ces nano-cristaux lorsqu'ils sont portés à

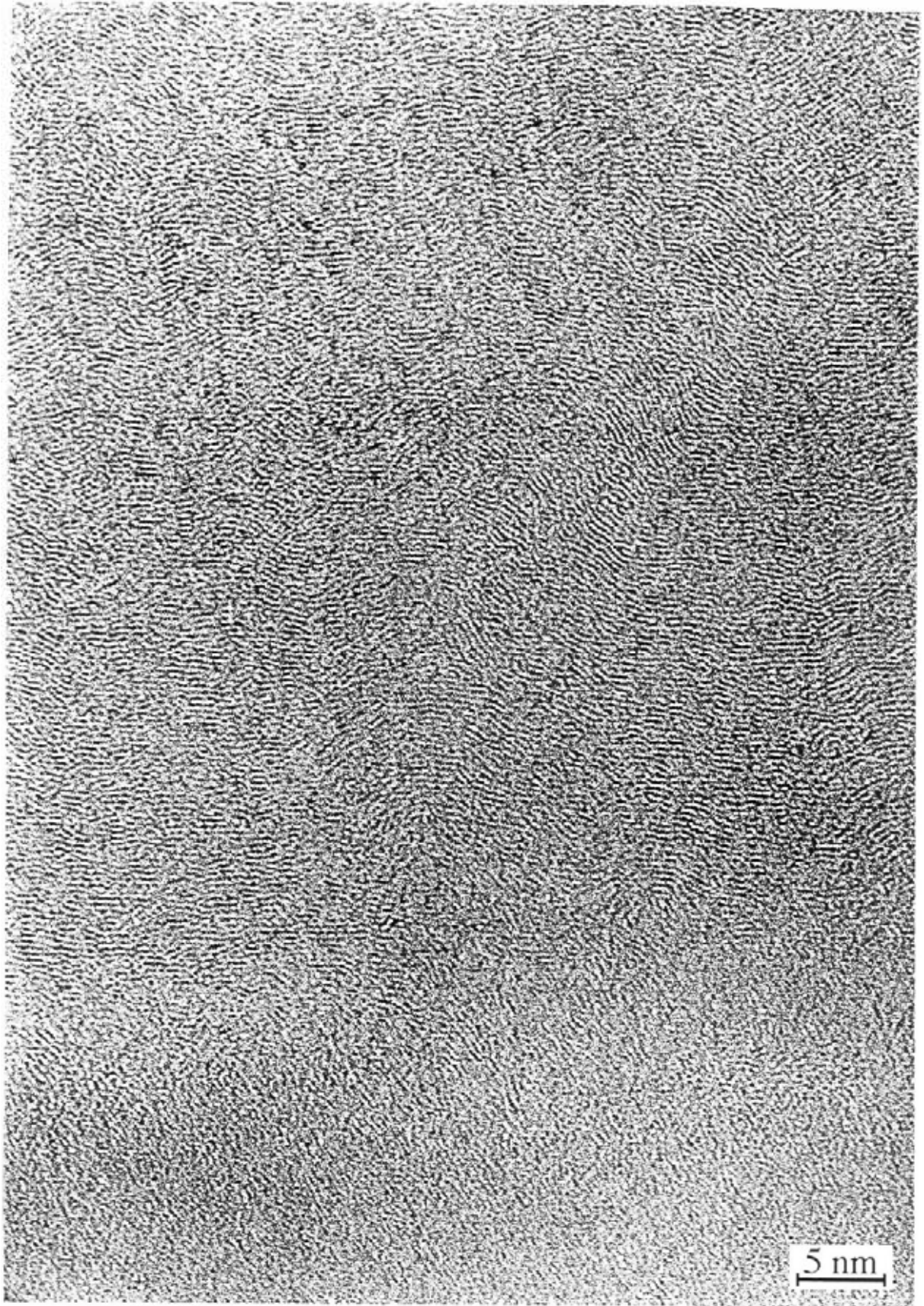


Fig. 34 : Couche 1 observée au MET en haute résolution.

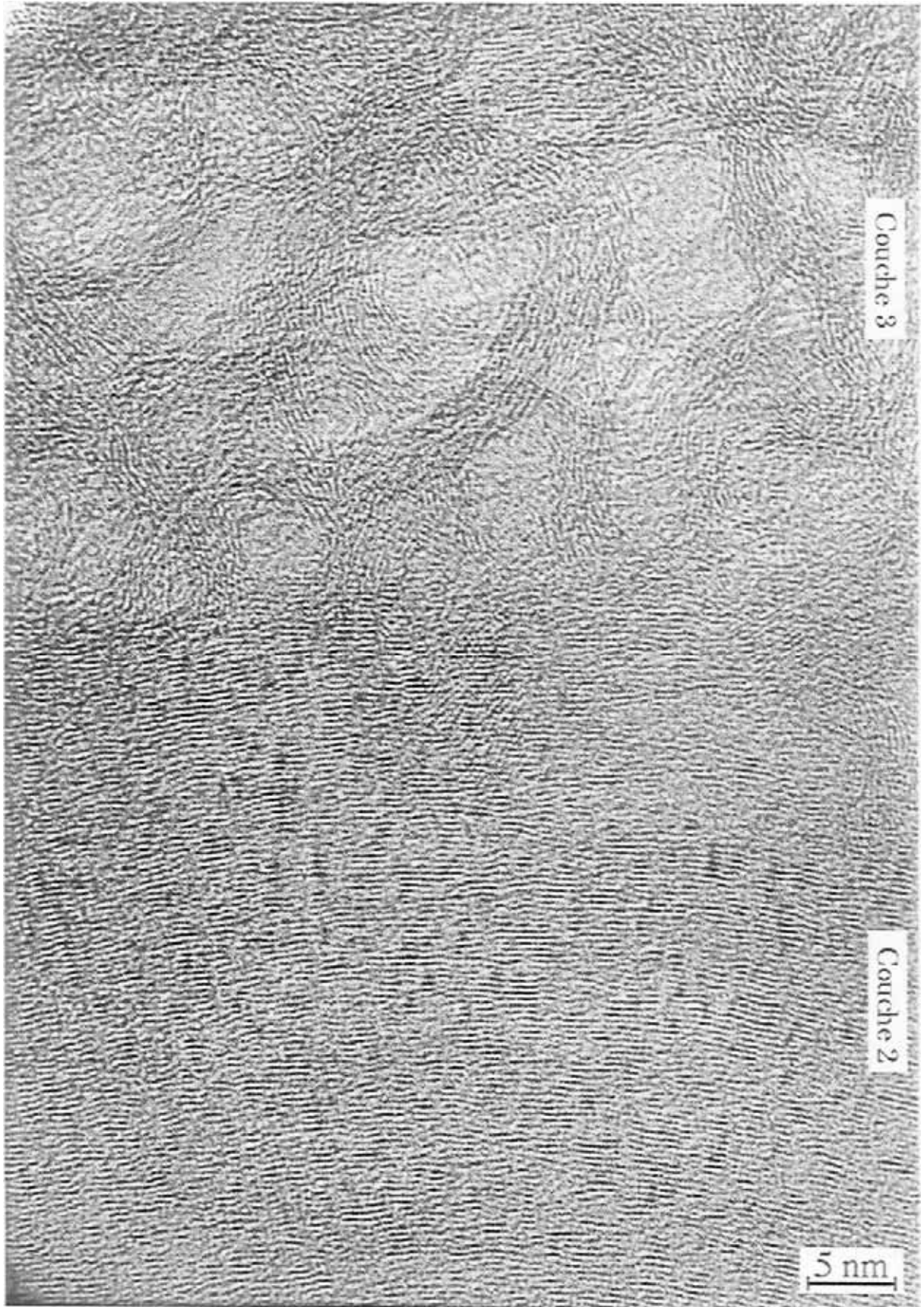


Fig. 35 : Couches 2 et 3 observées au MET en haute résolution.



Fig. 36 : Couche 4 observée au MET en haute résolution.

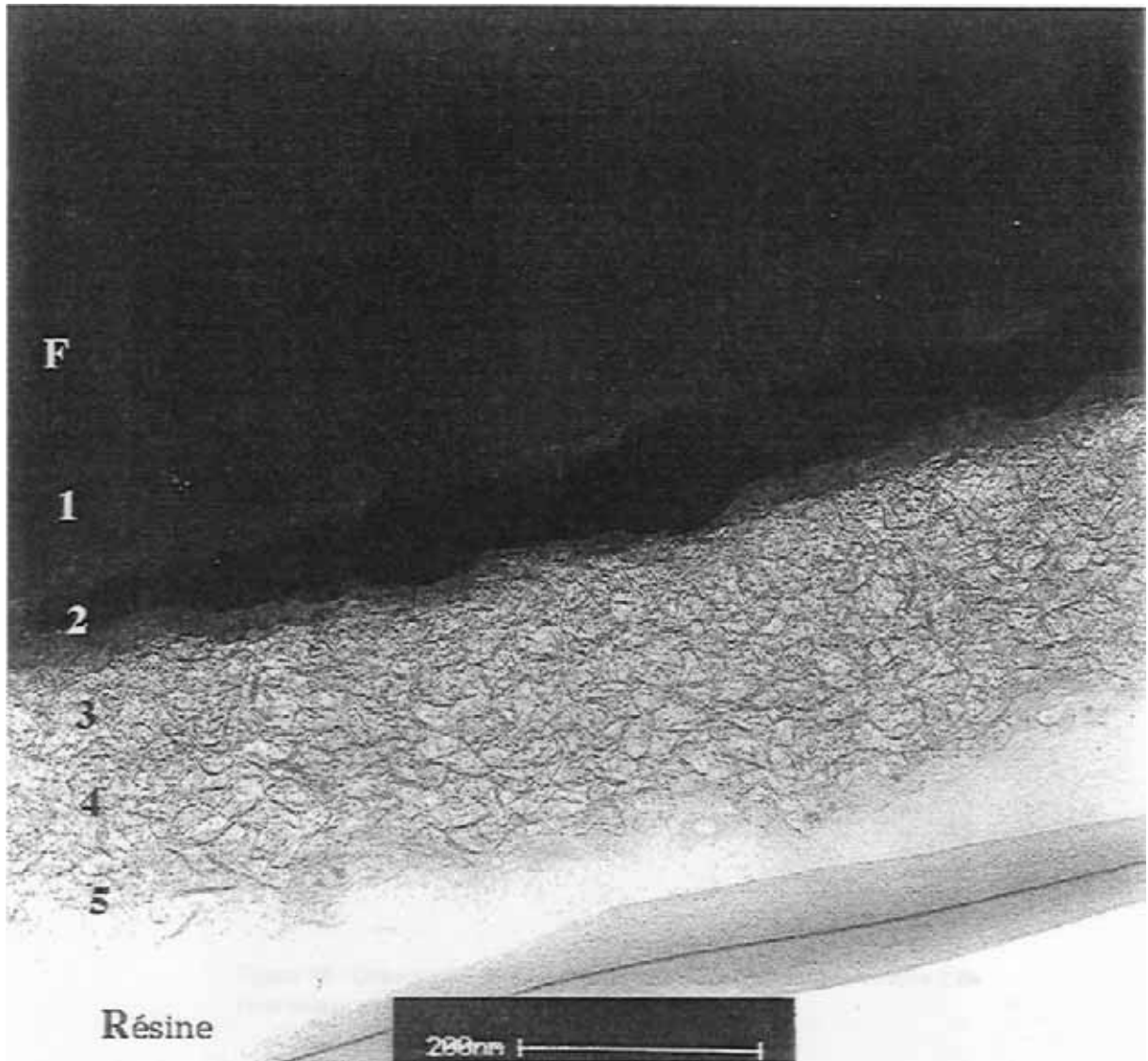


Fig. 37 : Observation au MET en fond clair contrasté de l'interphase avant infiltration de la matrice SiC.

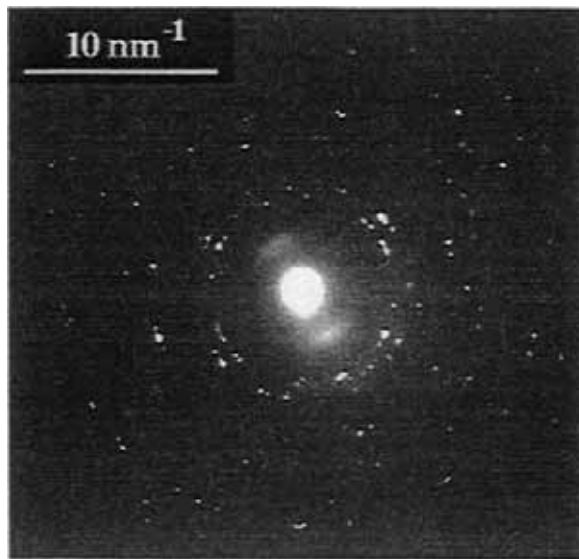


Fig. 38 : Observation en DAS des cristaux présents dans la couche 2 de l'interphase avant infiltration de la matrice SiC.

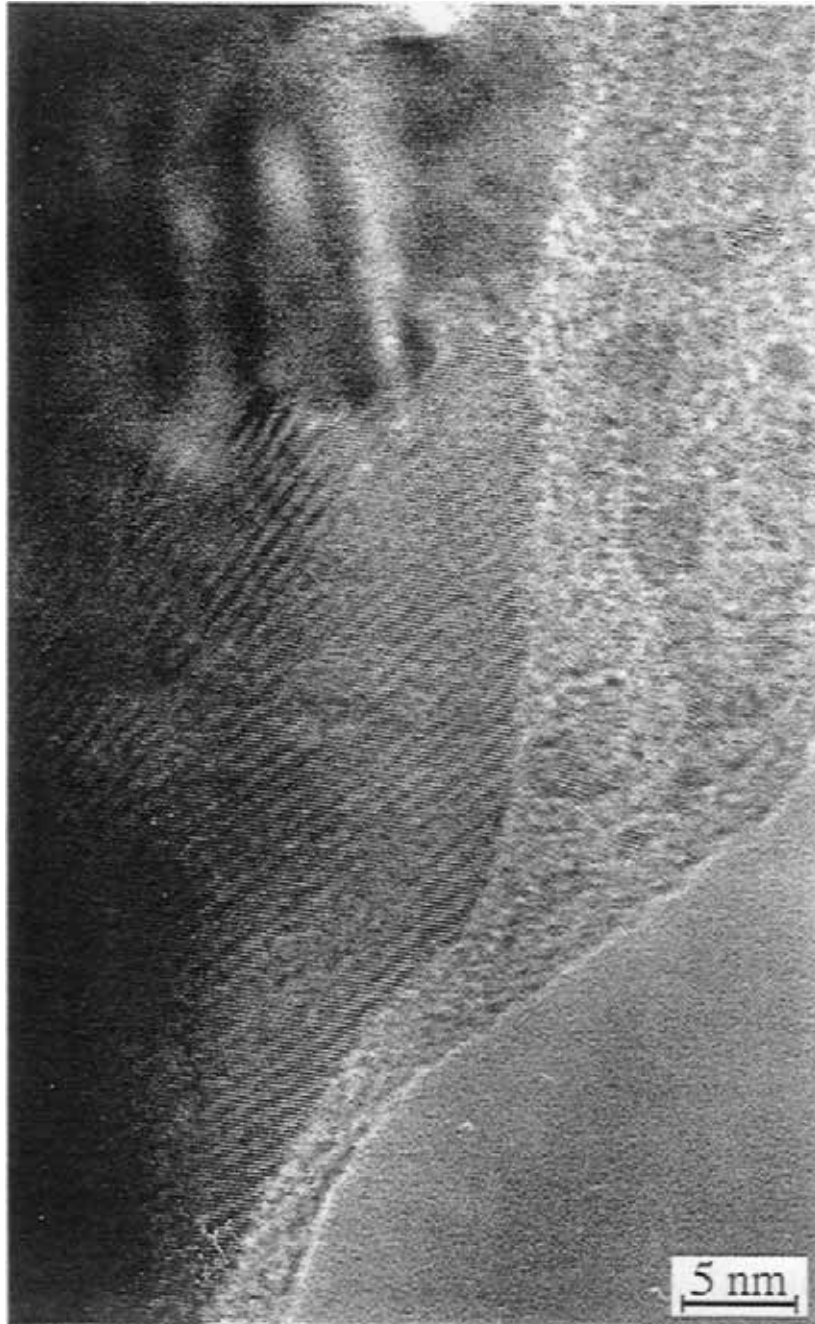


Fig. 39 : Observation en haute résolution des cristaux présents dans la couche 2 de l'interphase avant infiltration de la matrice SiC.

1000° C pendant une centaine d'heures dans les conditions d'infiltration de la matrice, peut s'expliquer par le caractère métastable de cette phase nanocristallisée et contenant autant de défauts.

III.3.4.2. - Localisation des déviations de fissures matricielles

Comme le montrent les clichés de la figure 40, lors de la traction du composite les fissures matricielles sont déviées et se propagent dans la grande majorité des cas **au sein de la couche 2** (la mieux organisée). La partie nanoporeuse de l'interphase (couches 3, 4 et 5) ne semble pas être un bon déviateur de fissures, et la couche 2 semble être le principal responsable des bonnes propriétés mécaniques du composite. La figure 41 présente une déviation de fissure ayant eu lieu entre les couches 2 et 3 comme dans le cas des microcomposites (chapitre II). Il faut noter dans la partie haute que la décohésion a bien été imprégnée par la résine ce qui valide son existence.

III.3.4.3. L'interphase après vieillissement

L'observation en fond clair contrasté après vieillissement thermique à l'air et sous charge montre que dans toute la lame mince, seules les interphases déposées sur les fibres transversales ont été oxydées. Cela peut s'expliquer par les distances plus courtes parcourues par l'oxygène depuis la surface du composite le long de ces fibres (fibres transversales plus courtes que les fibres longitudinales sur ce type d'éprouvette). De plus, les fissures matricielles étant dans le plan des fibres transversales, les interphases y sont plus rapidement exposées à l'air.

Le cliché de la figure 42 montre une zone où l'interphase a été partiellement oxydée. Les couches 1, 3, 4 et 5 ont été remplacées par un matériau amorphe (le cliché de diffraction électronique est un halo diffus) qui

semble comporter des bulles ayant pu être emprisonnées au moment du refroidissement de l'éprouvette. Comme pour les microcomposites à interphase C(B) oxydée (chapitre II), les analyses EELS montrent qu'il s'agit de silice. Ici, la couche 2 semble avoir mieux résisté que le reste de l'interphase puisqu'elle n'est que partiellement remplacée par la silice. La consommation plus rapide des couches 1, 3, 4 et 5 peut s'expliquer pour la couche 1 par l'absence de bore et pour les couches 3, 4 et 5 par leur nano-porosité qui leur confère une grande surface spécifique exposée à l'air. La figure 43 présente une zone où toute l'interphase est remplacée par de la silice (l'analyse en EELS ne révèle également que la présence de Si et O).

III.4. CONCLUSION

Des composites 2D SiC/SiC à interphase C(B) possédant un gradient de composition proche de celui obtenu au sein de microcomposites [chapitre II] (i.e. avec une teneur en bore croissant depuis la fibre jusqu'à la matrice) ont été réalisés par CVI. Comme dans le cas des microcomposites, l'interphase à gradient de composition confère au composite 2D des caractéristiques mécaniques à l'ambiante voisines de celles d'un composite similaire à interphase en pyrocarbone pur. Par contre, les essais de vieillissement sous charge, à l'air, en température, n'ont pas permis de mettre en évidence une augmentation des durées de vie par introduction de bore dans l'interphase comme dans le cas de l'étude sur microcomposites.

La caractérisation par MET de l'interphase a montré que les couches 1 et 2 infiltrées sont similaires à celles obtenues en CVD (pyrocarbone pur et C(B) à 8 % at. B) avec, comme dans le cas des microcomposites mais avant infiltration de la matrice SiC, la présence d'une phase nano-cristallisée dans la couche 2 ayant la même structure cristallographique que le diamant. Par contre, un

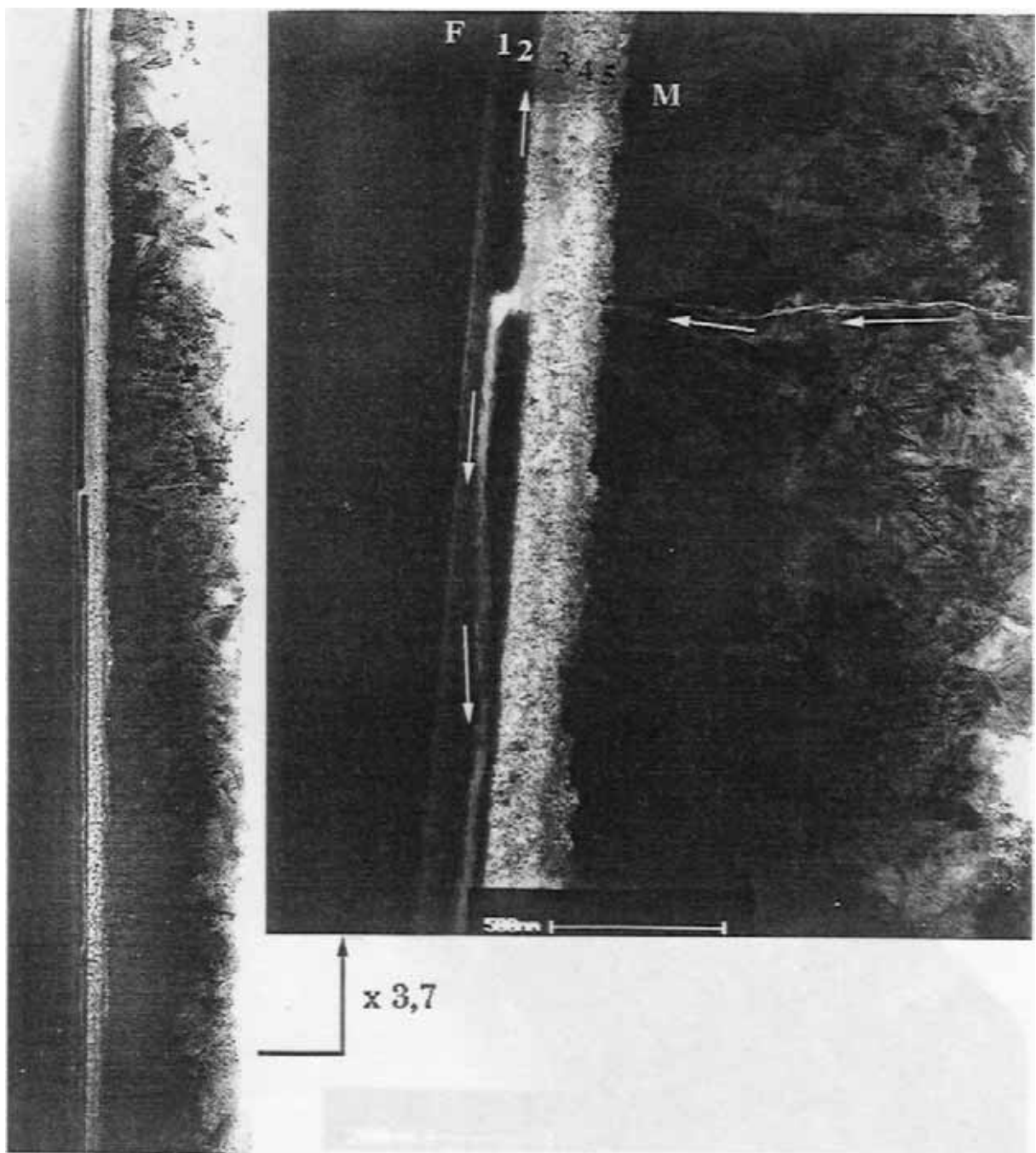


Fig. 40 : Déviation d'une fissure matricielle (flèches) observée au MET en fond clair contrasté dans l'interphase. Le cliché de droite a été réalisé à un grandissement supérieur à celui de gauche.

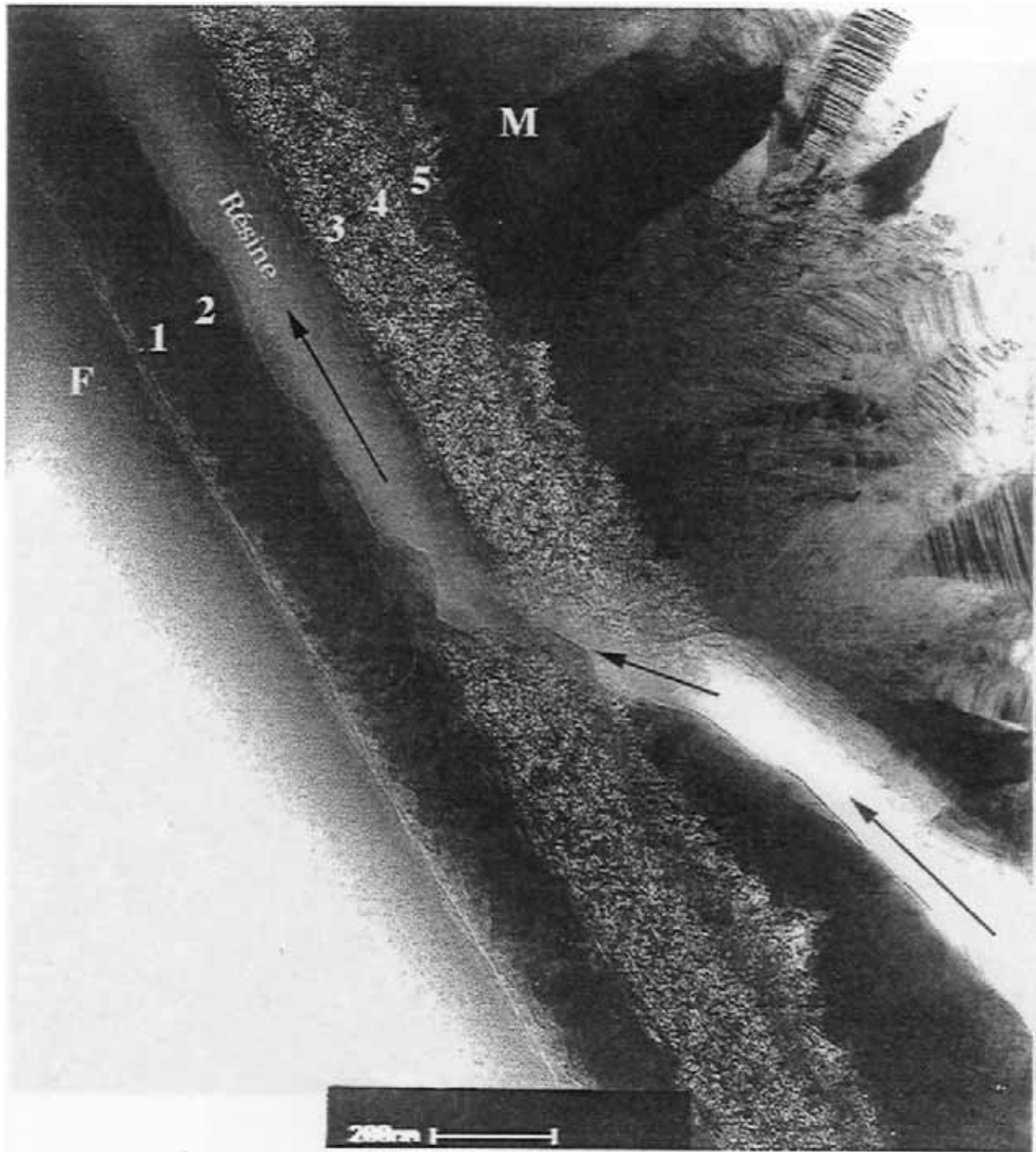


Fig. 41 : Déviation d'une fissure matricielle (flèches) observée au MET en fond clair contrasté dans l'interphase.

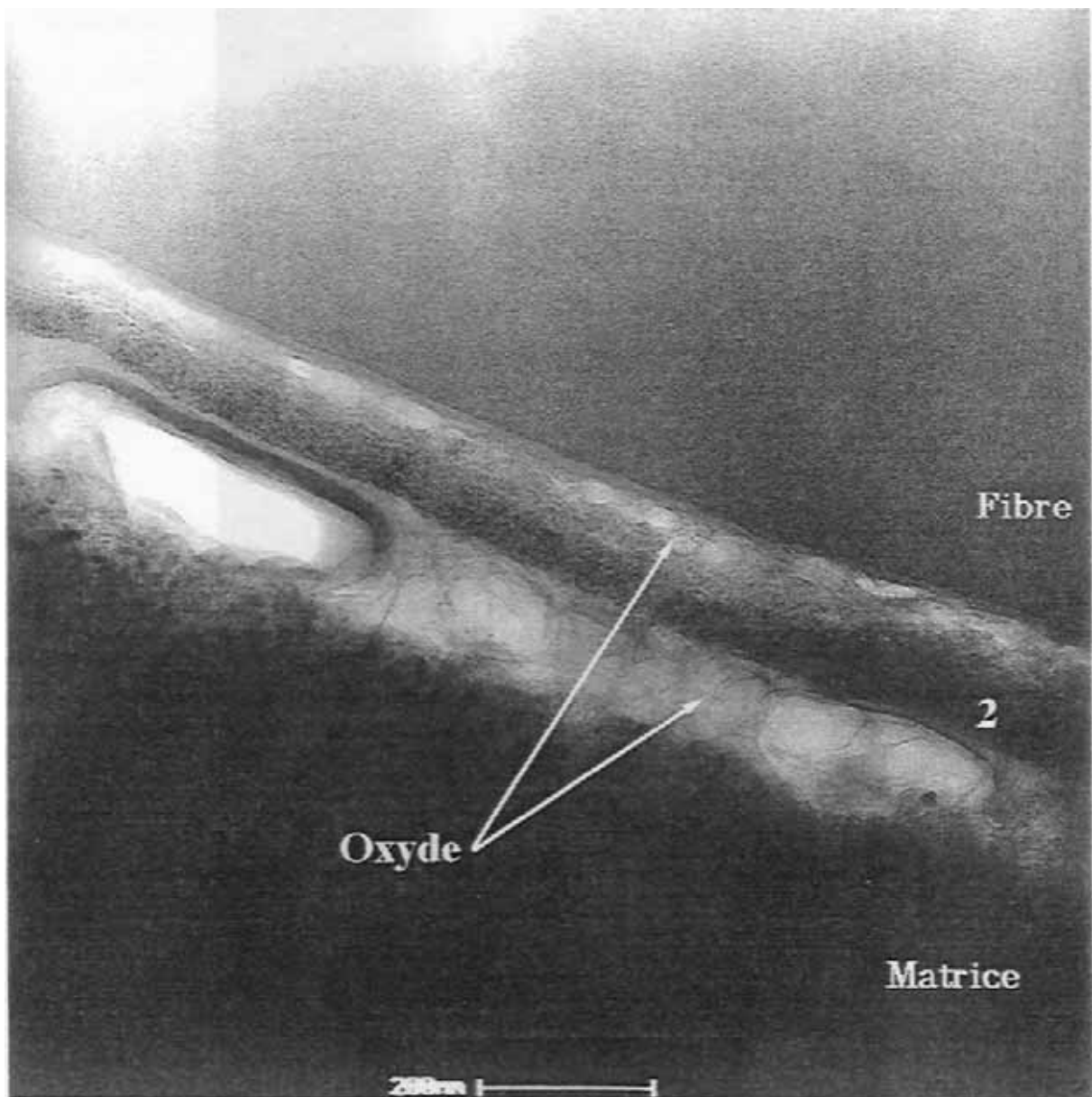


Fig. 42 : Observation au MET en fond clair contrasté de l'interphase après vieillissement sous charge du composite.



Fig. 43 : Observation au MET en fond clair contrasté de l'interphase après vieillissement sous charge du composite.

profond changement de texture intervient entre CVD et CVI pour les couches 3, 4 et 5 puisque ici le matériau est vraisemblablement nano-poreux. Cette différence peut s'expliquer par le confinement, lors de dépôts relativement rapides, des gaz réactifs au sein de la préforme avec les gaz produits tels que HCl (dont la quantité augmente avec α) qui sont évacués beaucoup plus difficilement en CVI qu'en CVD.

Cette porosité explique certainement le manque de résistance de l'interphase dans le composite 2D vis à vis de l'oxydation puisque l'oxygène peut alors pénétrer rapidement au sein même du matériau C(B) par diffusion en phase gazeuse.

REFERENCES

- [1] W. Cermignani, T.E. Paulson, C. Onneby et C.G. Pantano, "Synthesis and characterization of boron-doped carbons", *Carbon*, 33 [N° 4], pp 367–374, (1995).
- [2] F. Doux, "Les carbones en lumière polarisée", (1989) SEP internal report MC 949308 - FD / 1f.a.
- [3] X. Bourrat, R. Pailler et P. Hanusse, "Quantitative analysis of carbon coating anisotropy for CMC interfaces", 21st Biennial Conference on Carbon, June 13–18, 1993, American Carbon Society, (1993).
- [4] B.M. Way, J.R. Dahn, T. Tiedje, K. Myrtle et M. Kasrai, "Preparation and characterization of B_xC_{1-x} thin films with the graphite structure", *Phys. Rev. B : Condens. Mater.*, 46 [N° 3], pp 1697–1702, (1992).

- [5] C. Droillard, "Elaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencée C/SiC", Thèse N° 913, Univ. Bordeaux I, (1993).
- [6] J.F. Villeneuve, "Etude de la dilatation thermique et du comportement thermomécanique en traction et torsion de quelques fibres céramiques monofilamentaires", Thèse N° 661, Université de Bordeaux I, (1991).
- [7] R.A. Lowden, K.L. More, O.J. Schwarz et N.L. Vaughn, "Improved fiber coatings for Nicalon/SiC composites", Proc. HT-CMC 1, 6th Euro. Conf. on Composite Materials (ECCM-6), Bordeaux, France, 20-24 September 1993, R. Naslain, J. Lamon and D. Doumeingts eds., Woodhead Publishing LTD, pp. 345-352, (1993).
- [8] M.A. Kmetz, J.M. Laliberte, S.L. Suib et F.S. Galasso, "Synthesis, Characterization and Tensile Strength of CVI C/SiC, SiC/SiC, SiC/B₄C, and C/B₄C Composites", Ceram. Eng. & Sci. Proc., 13 [N° 9-10], pp 743-751, (1992).
- [9] R. E. Woodley, "The reaction of boronated graphite with water vapor", Carbon, 7, pp 609-613, (1969).
- [10] D. J. Allardice et P. L. Walker, Jr., "The effect of substitutional boron on the kinetics of the carbon-oxygen reaction", Carbon, 8, pp 375-385, (1970).
- [11] K. Fujii, S. Nomura, H. Imai et M. Shindo, "Oxidation behavior of boronated graphite in helium, containing water vapor", J. Nuclear Mater., 187, pp 32-38, (1992).
- [12] N.M. Rodriguez et R.T.K. Baker, "Fundamental studies of the influence of boron on the graphite-oxygen reaction using *in situ* electron microscopy techniques", J. Mater. Res., 8 [N° 8], pp 1886-1894, (1993).
- [13] P. Ehbürger, P. Baranne et J. Lahaye, "Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide", Carbon, 24 [N° 4], pp 495-499, (1986).

- [14] K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano et Y. Uchiyama, "Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B_4C-SiC powders", *Carbon*, 33 [N° 4], pp 397-403, (1995).
- [15] J.L. Bobet, "Sur l'emploi de $MoSi_2$ comme interphase dans les matériaux composites à matrice SiC élaborés par CVD/CVI", Thèse N° 987, Univ. Bordeaux I, (1993).
- [16] L.M. Litz et R.A. Mercuri, "Oxidation of Boron Carbide by Air, Water, and Air-Water Mixtures at Elevated Temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, 110 [N° 8], pp 921-925, (1963).
- [17] D.W. McKee, "Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance", *Carbon*, 24 [N° 6], pp 737-741, (1986).
- [18] G-H. M. Ma, Y. H. Lee et J.T. Glass, "Electron microscopic characterization of diamond films grown on Si by bias-controlled chemical vapor deposition", *J. Mater. Res.*, 5 [N° 11], pp 2367-2377, Nov 1990.
- [19] K. Suzuki, M. Ichihara, S. Takeuchi, N. Ohtake, M. Yoshikawa, K. Hirabayashi et N. Kurihara, "Electron microscopy studies of dislocations in diamond synthesized by a CVD method", *Phil. Mag. A-Phys. of Cond. Matter*, 65 [N° 3], pp 657-664, (Mar 1992).
- [20] W. Zhu, A.R. Badzian et R. Messier, "Structural imperfections in CVD diamond films", *J. Mater. Res.*, 4 [N° 3], pp 659-663, (May/Jun 1989).
- [21] "Diamond films and coatings", Edited by Robert F. Davis, NOYES PUBLICATIONS, (1993).
- [22] "Synthetic diamond : Emerging CVD science and technology", Edited by Karl E. Spear and John P. Dismukes, The Electrochemical Society Series, Wiley-Interscience publication, (1994).
- [23] D.E. Patterson, C.J. Chu, B.J. Bai, Z.L. Xiao, N.J. Komplin, R.H. Hauge et J.L. Margrave "Diamond growth with thermal activation of carbon-

hydrogen-halogen systems and growth enhancement with the addition of oxygen", *Electrochem. Soc. Proc.*, 8, pp 3-11, (1991).

- [24] L. Guillaumat, "Microfissuration des CMC : relation avec la microstructure et le comportement mécanique", Thèse N° 1056, Univ. Bordeaux I (France), (1994).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Des **matériaux C(B)** (relevant du système carbone-bore) à diverses teneurs en bore ont été **préparés par LPCVD** à partir du système gazeux précurseur $\text{BCl}_3\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$. La vitesse de dépôt est activée par rapport à celle du pyrocarbone. En augmentant le rapport $\text{BCl}_3/(\text{C}_3\text{H}_8+\text{BCl}_3)$ dans la phase gazeuse initiale jusqu'à 85 %, la teneur en bore dans le dépôt peut atteindre 33 % at. Une petite quantité de bore (e.g. 8 % at.) augmente fortement l'anisotropie du pyrocarbone comme le montrent les observations en microscopie optique, en diffraction des rayons X et en microscopie électronique en transmission (MET, diffraction à aire sélectionnée et franges de réseau). La spectroscopie des photoélectrons X a permis de montrer qu'une proportion notable des atomes de bore sont inclus par substitution dans le réseau du pyrocarbone, les autres appartenant à des parties amorphes du matériau riches en bore. Pour des teneurs en bore croissantes au-delà de 8 % at., l'anisotropie du matériau diminue en raison d'une limitation de la croissance et de l'empilement des couches de carbone par les régions amorphes riches en bore qui deviennent de plus en plus abondantes.

Des mesures réalisées par analyses thermo gravimétriques en air sec à 700°C et 800°C ont montré que la résistance à l'oxydation des matériaux C(B) est meilleure que celle du pyrocarbone pur. Cette résistance est due à l'amélioration de l'organisation structurale pour les faibles teneurs en bore et à la protection par une couche d'oxyde de bore stable qui recouvre l'ensemble du matériau pour les teneurs en bore plus élevées.

L'aptitude de ces matériaux C(B) à jouer le **rôle d'interphase** au sein de composites SiC/SiC a ensuite été étudiée.

L'étude expérimentale a été menée, dans un premier temps, en utilisant des composites modèles (i.e. **microcomposites**). Un test spécifique a été développé pour comparer les durées de vie sous charge à l'air en température des microcomposites. Les interphases C(B) testées sont à compositions uniformes ou à gradient de concentration, ces dernières étant obtenues en faisant varier par paliers la composition de la phase gazeuse initiale pendant l'élaboration.

L'addition uniforme de bore dans les interphases augmente leur résistance à l'oxydation et par conséquent les durées de vie des microcomposites. Cependant, des tests de traction à température ambiante ont montré que cette amélioration se produit au détriment des propriétés mécaniques probablement en raison du changement de la nano-structure de l'interphase. Par contre, les interphases à gradient de composition, dans lesquelles la teneur en bore augmente depuis la fibre jusqu'à la matrice, permettent d'allier les propriétés de fusible mécanique du pyrocarbone à la résistance à l'oxydation améliorée d'un matériau C(B).

Une méthode pour réaliser des lames minces de ces échantillons en coupe longitudinale a été développée et a permis d'observer par MET les microcomposites après traction et vieillissement. La déviation des fissures matricielles se produit au sein de l'interphase C(B) uniforme tant que son anisotropie reste suffisamment élevée (i.e. quand la teneur en bore n'est pas trop forte). Elle a lieu dans ou au voisinage immédiat de la couche la plus anisotrope (i.e. contenant 8 % at. de bore) dans les interphases à gradient de composition. Dans les deux cas, les fissures n'atteignent pas la fibre, ce qui est en accord avec les bonnes propriétés mécaniques. Les observations par MET ont également permis de montrer l'existence de nanocristaux ayant la structure du diamant dispersés au sein du matériau contenant 8 % at. de bore. Après vieillissement sous charge à l'air à 600°C, la formation d'un verre protecteur a été observée au sein des interphases à gradient de composition constituées de cinq couches à

teneur croissante de 0 à 33 % at. de bore, la couche de carbone près de la fibre demeurant non oxydée.

Ce type d'interphase C(B) à gradient de composition a été réalisé, dans un deuxième temps, par infiltration au sein de **composites 2D SiC/SiC** en utilisant les mêmes conditions d'élaboration qu'en CVD. Comme pour les microcomposites, cette interphase a également permis d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques à température ambiante similaires à celles obtenues avec une interphase en pyrocarbone pur. Cependant, les durées de vie sous charge à l'air en température des composites 2D SiC/C(B)/SiC ne sont pas augmentées. Les observations en MET ont montré que les couches 1 et 2 situées près de la fibre (pyrocarbone pur et matériau C(B) contenant 8 % at. de bore) sont similaires à celles obtenues par CVD au sein des microcomposites. Ici encore, la couche 2 contient des nano-cristaux ayant la structure du diamant mais ceux-ci semblent disparaître pendant l'élaboration de la matrice par CVI. Les couches situées près de la matrice (couches 3, 4 et 5) plus riches en bore possèdent par contre une nanotexture très différente de celles observées dans les microcomposites correspondants. Celle-ci est nano-poreuse probablement en raison d'un mauvais contrôle de la croissance de ces couches à partir de la phase gazeuse au sein de la préforme fibreuse. Cette nano-porosité peut être responsable de la faible résistance à l'oxydation de l'interphase en permettant une diffusion rapide de l'oxygène au sein de ces couches nano-poreuses.

Au vu des résultats de caractéristiques mécaniques et de durées de vie à haute température à l'air et sous charge obtenus sur des microcomposites SiC/C(B)/SiC, le matériau C(B) à gradient de composition semble un matériau prometteur en tant qu'interphase dans les composites à matrice céramique type SiC/SiC. L'extension de ce concept au cas des composites 2D se heurte à un problème de contrôle de la phase gazeuse au sein de la microporosité des

préformes fibreuses, induisant des couches C(B) riches en bore nano-poreuses beaucoup plus sensibles à l'oxydation que des couches denses. Une étude plus approfondie des relations entre conditions d'infiltration et nano-texture de tels matériaux C(B) devrait permettre d'optimiser les composites 2D correspondants. L'utilisation de conditions du type CVI pulsée, permettant une évacuation périodique des produits de réaction, pourrait en particulier être envisagée.

ANNEXES

PUBLICATION I

LPCVD AND CHARACTERIZATION OF BORON-CONTAINING PYROCARBON MATERIALS

1. INTRODUCTION	59
2. EXPERIMENTAL	60
2.1. Pyrocarbon CVD	60
2.2. Characterization.....	61
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	64
3.1. Growth rate	64
3.2. Chemical analysis.....	64
3.3. Microstructural analysis	65
3.4. Oxidation resistance.....	69
CONCLUSION	70

LPCVD AND CHARACTERIZATION OF BORON-CONTAINING PYROCARBON MATERIALS

S. JACQUES, A. GUETTE, X. BOURRAT and F. LANGLAIS

Laboratoire des Composites Thermostructuraux

UMR 47 CNRS–SEP–UB1, Université de Bordeaux-I

3, allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

C. GUIMON AND C. LABRUGERE

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire

URA 474 CNRS, Université de Pau

2, av. du Président Angot, 64000 Pau, France

ABSTRACT

Pyrocarbon materials containing various amounts of boron have been prepared by LPCVD from $\text{BCl}_3\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ precursor mixtures. The growth rate is increased with respect to pure pyrocarbon deposition. By increasing $\text{BCl}_3 / (\text{C}_3\text{H}_8 + \text{BCl}_3)$ ratio up to 85 %, the incorporation of boron can reach 33 at. %. A small amount of boron (e.g. 8 at. %) highly enhances the anisotropy of pyrocarbon, as evidenced by optical microscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscopy (selected area diffraction and lattice fringes techniques). X-ray photoelectron spectroscopy has permitted to show that a large fraction of the boron atoms are included by substitution in the carbon layers, the remaining boron atoms belongs to a boron-rich amorphous part of the material. As boron content increases beyond 8 at. %, the anisotropy of the boron-rich pyrocarbon decreases, due to the limited growth and stacking of the

carbon layers. Also, amorphous boron-rich regions are more and more abundant as the total amount of boron increases. The oxidation resistance of the C(B) materials is better than that of pure pyrocarbon. It is mainly due to the improvement of the structural organization for the low boron content materials and to the coating of the whole material with a stable boron oxide for materials with a higher boron content.

KEY WORDS

LPCVD, C(B) materials, Structure, Anisotropy, Oxidation resistance, TGA.

1. INTRODUCTION

Carbon-based materials exhibit outstanding mechanical properties, particularly at high temperatures. Nevertheless, their use in oxidizing environments is limited to temperatures lower than 500°C because of gasification of carbon as carbon oxides [1].

Phosphorus and boron based inhibitors or protective coatings have been proposed to overcome this drawback [2–5]. Several authors have studied the effect of impregnating carbon with boron oxide or organo-borates and reported a marked reduction of the oxidation rate of carbon in dry or moist air between 600 and 1000°C. McKee *et al.* have shown that boron oxide forms a glassy residue which blocks the active sites of the carbon surface [4]. This mechanism was also mentioned by Ehrburger *et al.*, but only for small inhibitor contents (with segregation of B₂O₃ in clusters on the active sites), while they assumed an effect of diffusion barrier for oxygen when the amount of boron oxide is high enough to form a continuous protective layer [5]. According to Rodriguez and Baker, such an oxide uniform film is impervious to oxygen attack only below 815°C, while beyond this temperature boron carbide is formed which acts as an active catalyst of the carbon–oxygen reaction [6].

Another way to protect carbon against oxidation is to insert boron within the carbon crystal structure. Ion implantation can dope the surface region with up to 12 at. % boron, as interstitial and substitutional atoms, metastable phases and vacancies [7]. Chemical vapour deposition (CVD) is a more suitable technique to prepare carbon materials with a high content of homogeneously distributed boron, as reported by Way *et al.* [8] and Cermignani *et al.* [7]. These authors have prepared B_xC_{1-x} materials from BCl₃–C₆H₆ gaseous mixtures and obtained maximum boron contents of 15–17 at. %.

In spite of these relatively high boron contents, the solubility of boron in graphite lattice is limited to 0.4 at. % under ambient conditions and can reach 1 at. % at 1850°C and 2 to 3 at. % for temperatures in the range 2000–2500°C [9,10]. On the basis of radiocrystallographic studies, it has been shown that the boron atoms are located in the graphite layers rather than between them and density measurements have permitted to assume a substitutional solution rather than an interstitial one [10]. Beyond the limit of solubility, the appearance of boron carbide has been related to important changes in structural and mechanical properties of such B_xC_{1-x} materials [10].

In order to understand the behaviour of these boron-containing pyrocarbon materials, e.g. towards oxidation and mechanical loading, within a large range of boron content, CVD technique is chosen in the present study to prepare such materials, with $BCl_3-C_3H_8-H_2$ as precursor gaseous mixture. Then, a study of the chemical and microstructural arrangement is presented, on the basis of a variety of characterization techniques.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Pyrocarbon CVD

The CVD apparatus is schematically represented in figure 1. The hot-wall reactor is a horizontal silica glass tube (50 mm in inner diameter) heated by a resistive electrical furnace. The parameters of the process are automatically controlled by specific devices. The total pressure P is maintained in the reactor at a constant value of 1.0 kPa by a vacuum pump through a mechanical regulating system and a pressure gauge. Liquid nitrogen traps permit to condense corrosive by-products such as HCl. Mass flowmeters are used to control the partial gas flow rates of the components of the precursor mixture. H_2

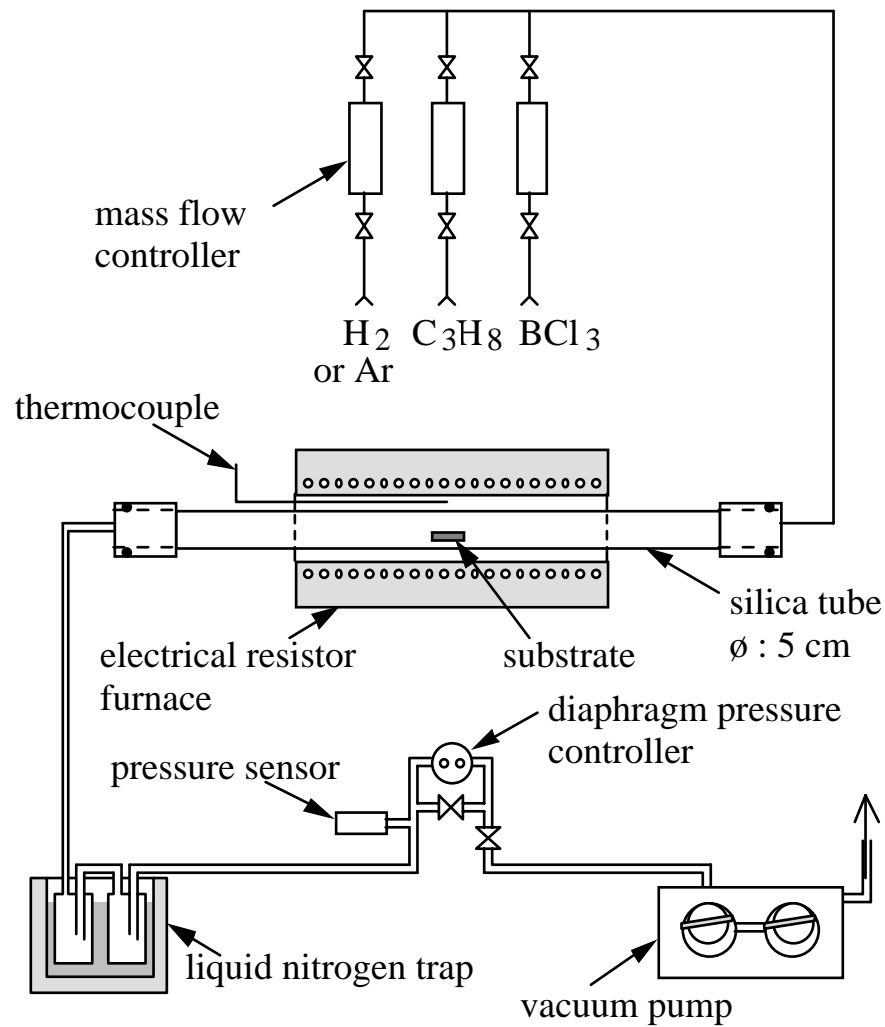


Fig. 1 : Apparatus used for the CVD of C(B) materials (schematics)

is used as both a carrier gas and a reducing agent to promote boron content. Its flow rate $Q(\text{H}_2)$ is adjusted at 200 sccm (standard $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, i.e. at $P = 101$ kPa and $T = 293$ K) and the total flow rate of the source gases $Q(\text{C}_3\text{H}_8) + Q(\text{BCl}_3)$ is fixed at 80 sccm. The initial composition is defined by the following ratio $\alpha = 100 \times \frac{Q(\text{BCl}_3)}{Q(\text{C}_3\text{H}_8) + Q(\text{BCl}_3)}$. The temperature T is controlled with a Pt/PtRh thermocouple. Recording of thermal profiles inside the tube has evidenced a quasi-isothermal zone ($T \pm 3^\circ\text{C}$) over about 80 mm, for the presently used temperature range, i.e. $850\text{--}1050^\circ\text{C}$. The deposits were prepared on Nicalon⁽¹⁾ SiC-based fibers and on flat SiC substrates.

2.2. Characterization

The deposit thickness was evaluated by measuring diameters of Nicalon fibers before and after deposition according to a laser diffraction technique [11].

The composition of B_xC_{1-x} materials deposited on flat substrates was determined by an electron probe micro-analysis (EPMA)⁽²⁾ in which the concentrations were derived from X-ray line intensities by using the wavelength dispersive (WDS) X-ray spectroscopy mode. Diamond and pure boron were used as standards. The chemical homogeneity of the deposits was characterized by Auger electron spectroscopy (AES)⁽³⁾ with simultaneous Ar^+ etching of thin films (about 500 nm in thickness) deposited on the fibers, the atomic concentrations of carbon, boron, oxygen and silicon being estimated from the intensities of the signals (derivative mode) corresponding to the C-KLL, B-KLL, O-KLL and Si-LVV transitions.

To analyse the various bonds in which boron is involved, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)⁽⁴⁾ was used on flat substrates without

(1) a Si-C-O fiber (ceramic grade NL 200) from Nippon Carbon, Japan.

(2) CAMEBAX from CAMECA, Courbevoie, France.

(3) PHI 590 SAM from Physical Electronics / Perkin Elmer.

(4) SSI model 301 spectrometer.

performing any etching of the surface to prevent the chemical bonds from being modified. XPS analyses were performed using a focused (diameter of irradiated area, 300 μm) monochromatic AlK α radiation (10 kV ; 7 mA). The residual pressure inside the analysis chamber was about 5×10^{-8} Pa. The spectrometer was calibrated by using the photoemission lines of Au (Au 4f $_{7/2}$, 83.9 eV with reference to the Fermi level) and Cu (Cu 2p $_{3/2}$, 932.5 eV). For the Au 4f $_{7/2}$ line, the full width at half-maximum (FWHM) was 0.8 eV in the recording conditions. Experimental peaks (recorded with a constant pass energy of 50 eV) were decomposed into theoretical bands (80 % gaussian and 20 % lorentzian) with a non-linear baseline [12]. Quantitative analyses (carried out with a pass energy of 150 eV) were performed using Scofield [13] factors. The transmission T of the spectrometer and the electron mean free path λ are given by the following equation: $\lambda T = E_k^{0.7}$ where E_k is the kinetic energy of the photoelectron.

The morphology of the fracture surface and the external surface of the deposits was observed with a Scanning Electron Microscope (SEM)⁽⁵⁾.

The long range anisotropy of the different C(B) materials was investigated by means of optical microscopy⁽⁶⁾. Measurements were performed on polished cross-sections under polarized light as described by Diefendorf and Tokarsky [14]. The extinction angle, A_e , is indirectly a measurement of the reflecting power of the carbon. In the case of graphite, a maximum of 22° is found (isotropic carbon gives 0°): in-between, the higher the angle, the higher the anisotropy. In this study it was assumed that the presence of boron does not disturb the measurement. Especially it was verified that the phase difference due to the birefringence is still negligible in order to distinguish accurately the extinction.

⁽⁵⁾ 840A from JEOL.

⁽⁶⁾ MeF3 from REICHERT-JUNG.

Structural measurements were performed by X-ray diffraction⁽⁷⁾. The distance between the carbon planes, d_{002} spacing was measured. An *in-situ* calibration of the peak positions was obtained by adding crystallized silicon powder to the coating. An apparent coherent length, L_c , was also deduced from the FWHM of the 002 diffraction band by Scherrer equation, in order to compare the different materials.

Transmission electron microscopy was also used (TEM)⁽⁸⁾. Cross sections for TEM were obtained as deposits on single fibers. The coated fibers were then embedded in ceramic cement and mechanically thinned. The thin sheets were then ion-milled⁽⁹⁾ till the electron transparency. For symmetrical 002 lattice imaging, a 11.5 nm^{-1} objective aperture was used.

Diffraction patterns were recorded by using a $0.8 \mu\text{m}$ -large aperture (SAD). The volume is large enough to quantify accurately the Orientation Angle (OA) of the pyrocarbons as recently described [15]. OA is the FWHM of the opening of the 002 arcs (in azimuth). It quantifies the local anisotropy, measuring the layers disorientation above the medium plane. The scale of OA angle is not linear. It extents from less than one degree for the single graphite crystal to tend asymptotically to 180° for the isotropic pyrocarbon.

The oxidation tests were performed on C(B) materials deposited on flat SiC substrates ($1.5 \times 1.0 \times 0.2 \text{ cm}^3$ in size) by using thermogravimetric analysis (TGA) in dry air flowing at 500 sccm under atmospheric pressure. The study was carried out in a vertical hot-wall alumina furnace (20 mm in diameter) at both temperatures of 700 and 800°C controlled by a chromel-alumel thermocouple. The samples were hung up through a SiC fiber (100 μm in diameter) to a microbalance⁽¹⁰⁾ with a sensitivity of 10 μg .

(7) D5000, diffractometer ($\text{CuK}\alpha$), from SIEMENS, Germany.

(8) CM 30 ST from PHILIPS, The Netherlands.

(9) 600 Duo Mill from GATAN, USA.

(10) CAHN microbalance, D101 series.

a (%)	0	30	50	70	85
C(B) material	I	II	III	IV	V
growth rate ($\mu\text{m/h}$)	0.1	1.2	6.0	10.5	6.6
Boron content (at. %)	0	8.3 (± 0.5)	15.1 (± 0.7)	20.0 (± 0.8)	33 (± 1.5)

Table 1 : Growth rates and compositions of the C(B) coatings.

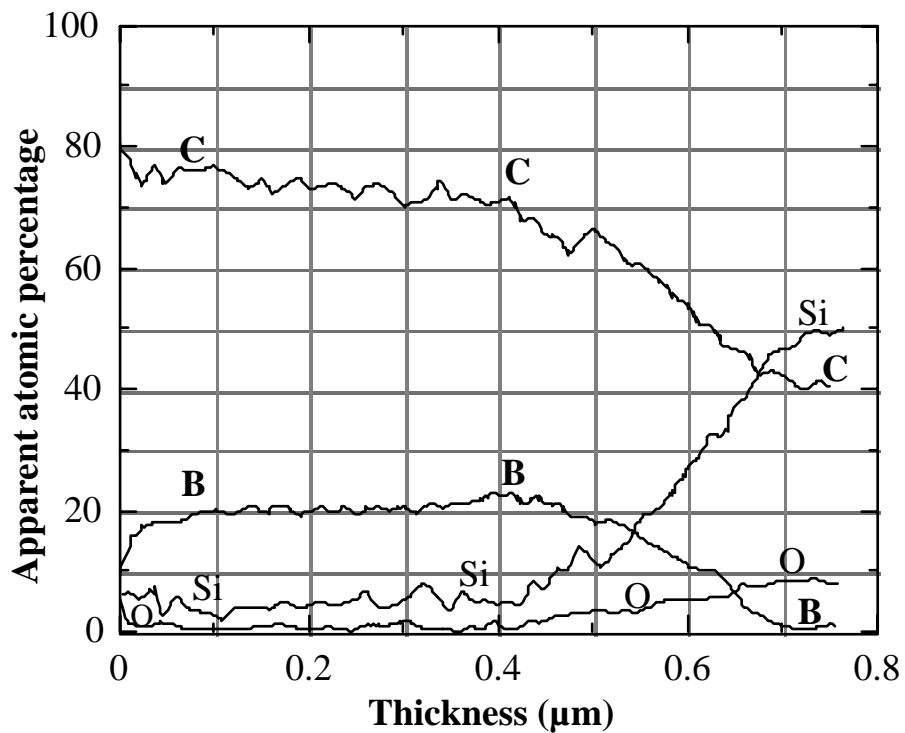


Fig. 2 : AES atomic concentration profiles for a 0.5 μm thick C(B) coating IV on a Nicalon fiber.

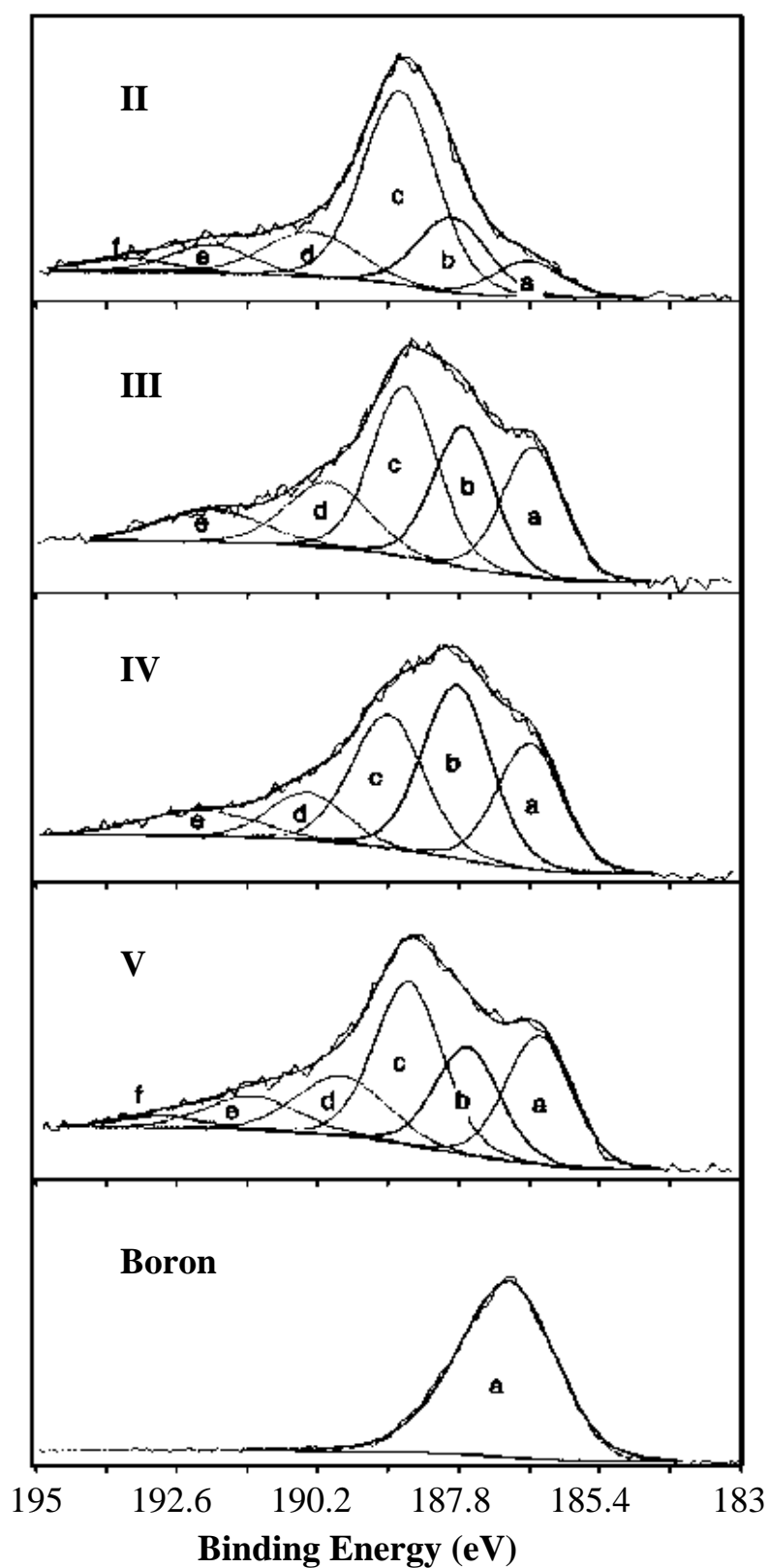


Fig. 3 : The deconvoluted B1s XPS peak for C(B) coatings II to V and boron standard.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Growth rate

The growth temperature was chosen at 950°C, i.e. high enough to promote the anisotropy and low enough to favour the homogeneity of the C(B) coatings in thickness and composition. The growth rate was measured on Nicalon fibers for various initial compositions of the precursor gas mixture, a ratio being within the range 0 to 85 %, as reported in table 1 for the five samples referred to as samples I to V. A rapid increase of the growth rate with BCl₃ content is observed, except above 70 % where a slight decrease occurs. This activation could be attributed to the local depletion of H₂ due to its reaction with BCl₃ to form boron and HCl, which favours the decomposition of C₃H₈.

3.2. Chemical analysis

The boron content of the various C(B) materials, determined by EPMA, increases from 0 to 33 at. % when a increases from 0 to 85 %, as shown in table 1. Oxygen is not detected in any deposit. The maximum of boron incorporation is not limited to 15–17 at. % as reported in previous works [7,8]. On the other hand, the composition is found to be rather homogeneous through the thickness obtained with 70 % of BCl₃ (Fig. 2).

XPS spectra of boron (B1s) are reported in figure 3 for the four compositions of samples II to V and for the elemental boron standard (binding energy: 187.0 eV). The four spectra show identical components with various intensities. The low energy component (a) at (186.5 ± 0.1) eV can be assigned to boron atom clusters. The slight difference (of about 0.5 eV) with respect to the boron standard may originate in the dispersion of boron as small clusters in

the material which affects the position of the Fermi level. The components (b) and (c) at (187.8 ± 0.1) eV and (188.8 ± 0.1) eV can be associated to a boron carbide such as B_4C and a boron atom included by substitution in the graphitic structure, as proposed by Cermignani *et al.* [7]. The high energy components (d), (e) and (f) correspond to boron atoms more and more oxidized, viz. BC_2O at (190.0 ± 0.1) eV, BCO_2 at (192.0 ± 0.1) eV and B_2O_3 at (193.2 ± 0.1) eV. These partially oxidized boron atoms occur only at the extreme surface of the samples which are not etched for XPS analyses as already mentioned : within the bulk, EPMA and AES have not detected oxygen atoms. It is worth noting that the (b) and (c) components of boron can be associated to two components found in the peak of carbon (C1s) : (282.6 ± 0.1) eV for carbon in B_4C and (284.0 ± 0.1) eV for graphitic carbon. Table 2 gives the proportions of the various types of boron atoms for four different materials. The boron of deposit II is mainly substituted in the graphitic layer structure. The deposits III and IV contain increasing amounts of elemental boron and B_4C -type boron. The last deposit V with a high boron content exhibits an relatively intense component (c) (Fig. 3).

3.3. Microstructural analysis

The morphology of the various C(B) coatings is shown on SEM micrographs of figure 4. Even if the external surface seems to be rather smooth and homogeneous in all cases, fracture surface points out qualitative difference among these materials. Materials I and III exhibit a laminated fracture surface. This is even more pronounced in material II which is very thinly laminated. On the contrary, materials IV and V exhibit a brittle fracture as asserted by the flat conchoidal aspect of the fracture surface, similar to that of the fiber.

This anisotropic character of coating II is confirmed by the values of the extinction angle A_e and the orientation angle, OA , at a different scale (Table 3).

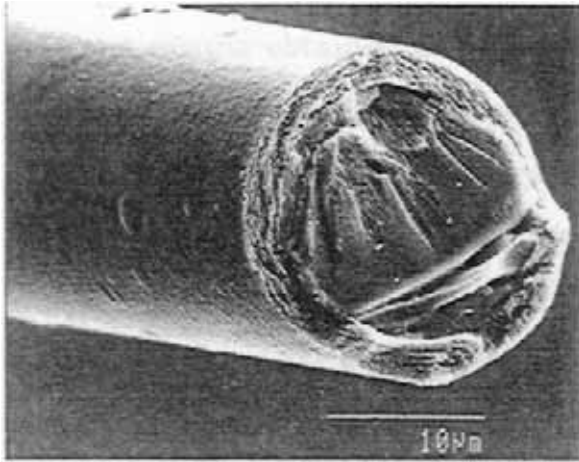
C(B) material	II	III	IV	V
(a) boron (%)	8	20	23	23
(b) B ₄ C (%)	18	24	32	19
(c) B-C in graphitic structure (%)	48	32	27	31
(d) $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad / \\ \text{B} \\ \\ \text{O} \end{array}$ (%)	14	15	10	15
(e) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{B} \\ \\ \text{C} \end{array}$ (%)	8	9	8	9
(f) B ₂ O ₃ (%)	4	0	0	3

Table 2 : Proportions of B1s components (XPS) for C(B) materials II to V.

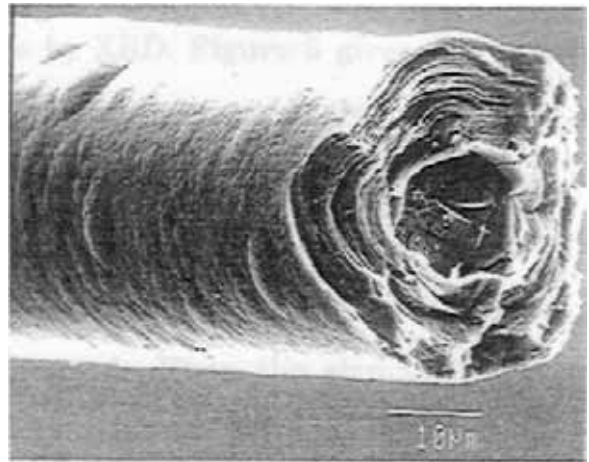
For a higher boron content (about 15 at. % for material III), the anisotropy becomes much lower and close to that of material I (pure pyrocarbon). Materials IV and V can be considered isotropic since the Maltese cross does not occur.

XRD patterns are typically those of turbostratic carbons, except for deposit V where a broad feature is only observed instead of 002 peak, an evidence for the very weak organization of the carbon. Data derived from these patterns, i.e. d_{002} spacing and L_c crystallite height are given in table 4. L_c exhibits a maximum for sample II which confirms its high ordering in accordance with its high anisotropy. Conversely, the d_{002} values reach a minimum of 337-339 pm for samples II and III. This value is very close to that of graphite (335.4 pm) with regards to the very low growth temperature (950°C). When the boron content increases from 8 to 15 at. % (II to III), the anisotropy and turbostratic ordering decrease, while the interlayer spacing keeps rather constant. This is consistent with the results obtained by Way *et al.* [8] which show a decrease of the d_{002} spacing in boron-rich pyrocarbon. The increase of boron content seems to result in a competition between (i) the improvement of the local order of the carbon layer stacks (d_{002} decrease) and (ii) the damaging of the organization extent at the long distance scale (L_c decrease). The material IV is much less organized : higher d_{002} spacing and much lower L_c . This amorphization is enhanced ($d_{002} \approx 367$ pm) when the boron content is increased from 20 to 33 at. % (IV to V). This could be associated to the increase of component (c) observed for material V in XPS B1s photoelectron peak (Table 2): a greater amount of boron being incorporated in poorly organized carbon, may be by substitution and intercalation. Furthermore, the small crystallite size enlarges the amount of boron present at the crystallite periphery, which also increases component (c).

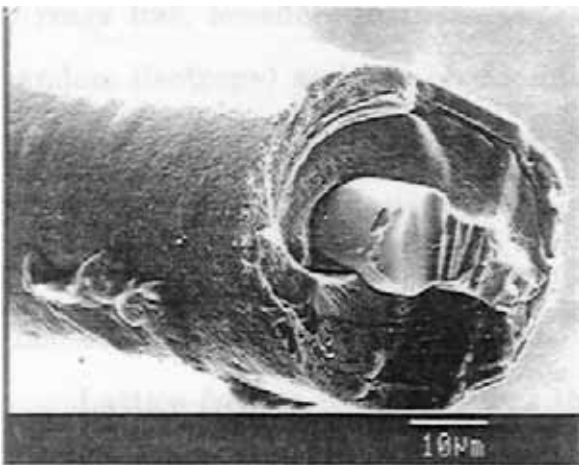
In order to confirm these overall results and to give a more explicit description of the microstructure of the studied materials, a local



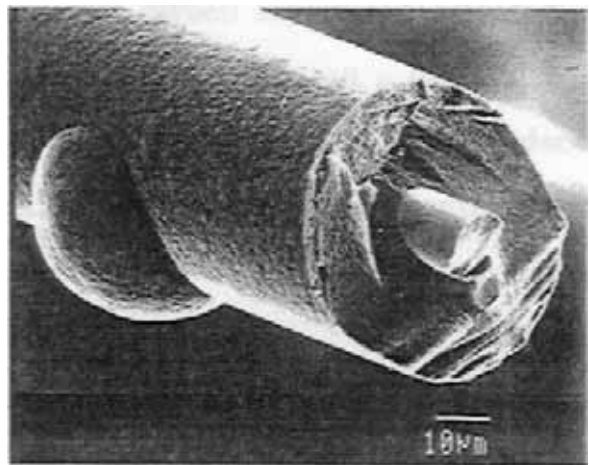
(a)



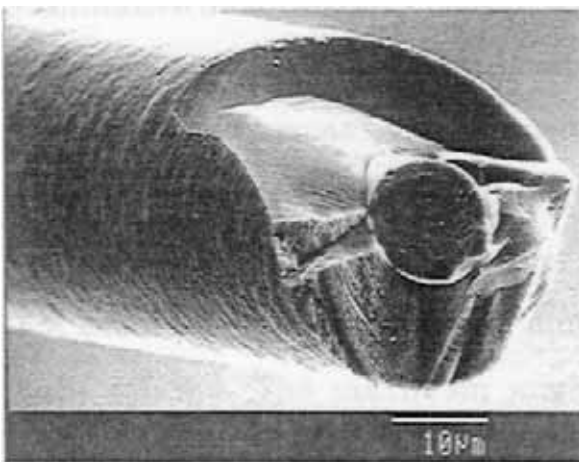
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 4 : SEM micrographs of fracture surfaces of C(B) coatings deposited on Nicalon fibers. (a): material I (2.6 μm thick); (b): material II (11.5 μm thick); (c) material III (15.0 μm thick); (d): material IV and (e): material V (11.6 μm thick).

characterization by TEM was carried out. Electron diffraction confirms the previous results obtained at higher scale by XRD. Figure 5 gives the pattern obtained from each of the five materials with an increasing boron content, from a) to c). First, the turbostratic ordering increases by comparing a), b) and c). For example 002 arcs are thinner and thinner whereas 004 are clearly appearing. OA, that characterizes the anisotropy, is optimal in the case of material II (Fig. 5b) then degrades afterwards. Then the structure appears more and more amorphous : pattern d) exhibits 3 Debye-Scherrer rings whereas patterns e) is characterized by a high central scattering and the same 3 rings but, broader. In these two last cases, carbon layers are oriented at random (isotropy) and the broadening of the bands points out a dispersion of the C-C lengths. Finally, it is to note that electron diffraction does not evidence any other crystallized lattice as boron content increases. On the contrary, the pattern exhibits the occurrence of an amorphous phase, marked by an increasing intensity at small angle.

Lattice fringes technique was then performed on the different materials. A set of representative micrographs is given in figure 6. To make out quantitative data Oberlin's nomenclature [16] was followed : N is the number of fringes involved in a turbostratic stack, L_1 is the mean length of the straight part of fringes whereas L_2 is the mean value of the total length of the (distorted) fringes. The structural data are reported in table 5 for the different materials.

In order to thoroughly interpret the phase contrast, it must be considered that small coherent domains still diffract even if the Bragg conditions are very much relaxed. The maximum angle can be calculated with the series of rocking curves as given in figure 7 [17]. The intensity was plotted versus the deviation angle (from the ideal Bragg conditions) in three different cases ($L_c = 0.5$ nm, 1 nm and 2 nm). If it is considered that the coherent domain (in azimuth) is still significantly scattering when more than 60 % of the intensity is involved, then a pyrocarbon stack tilted with more than $\pm 4^\circ$ from the Bragg angle will appear

C(B) materials	I	II	III	IV	V
Ae (°)	10	19	11	/	/
OA (°)	94	72	107	/	/

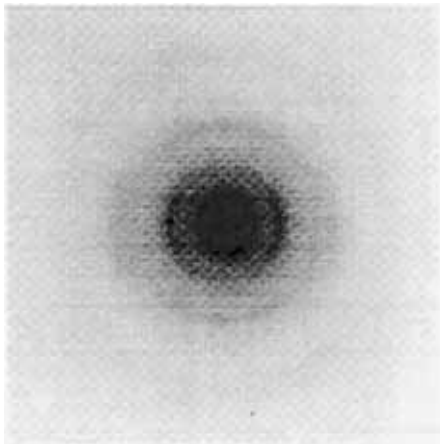
Table 3 : Optical extinction angle (Ae) measured in polarized light and orientation angle (OA) measured on 002 arc (TEM-SAD patterns) for C(B) materials.

C(B) materials	I	II	III	IV	V
FWHM (002) (°)	1.6	0.8	1.0	~ 5	~ 10
L_c (nm)	5.3	10.7	8.5	~ 1.7	~ 1
d_{002} (pm)	346	339	337	341	~ 367

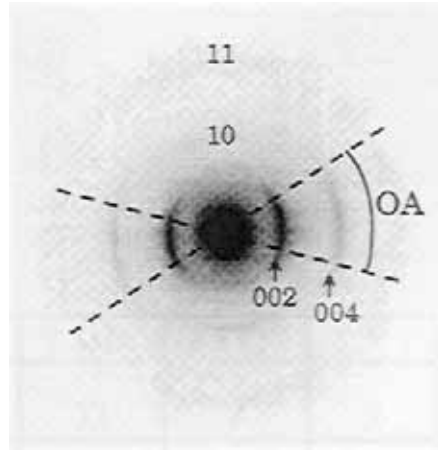
Table 4 : Full width at half maximum (FWHM), L_c , and d_{002} obtained from the X-ray diffraction carbon (002) Bragg peak for the studied C(B) materials.

C(B) materials	I	II	III	IV	V
N	6	11	9	4	3
L_1 (nm)	0.4	1.0	0.6	0.3	0.2
L_2 (nm)	2.8	5.0	2.3	1.5	0.9

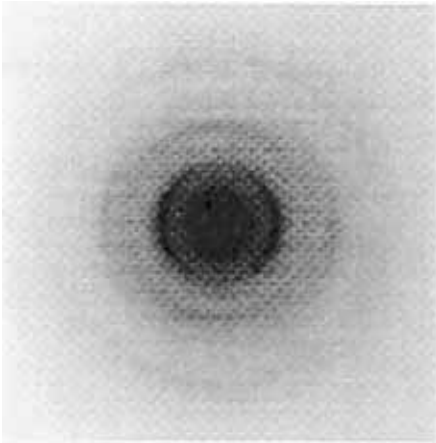
Table 5 : Structural data for C(B) materials analysed by HRTEM.



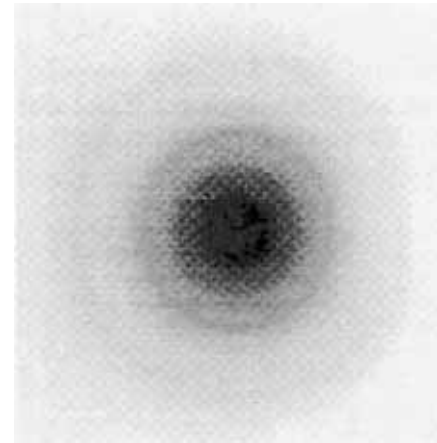
(a)



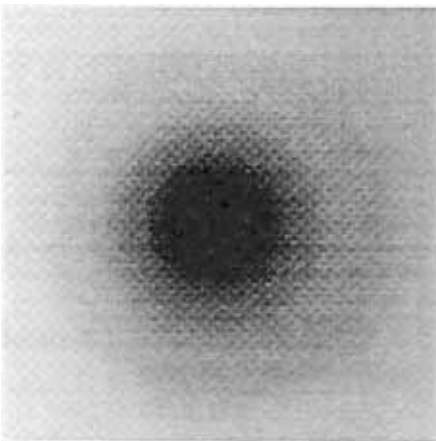
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 5 : Electron SAD patterns of: (a) material I, (b) material II, (c) material III, (d) material IV and (e) material V.

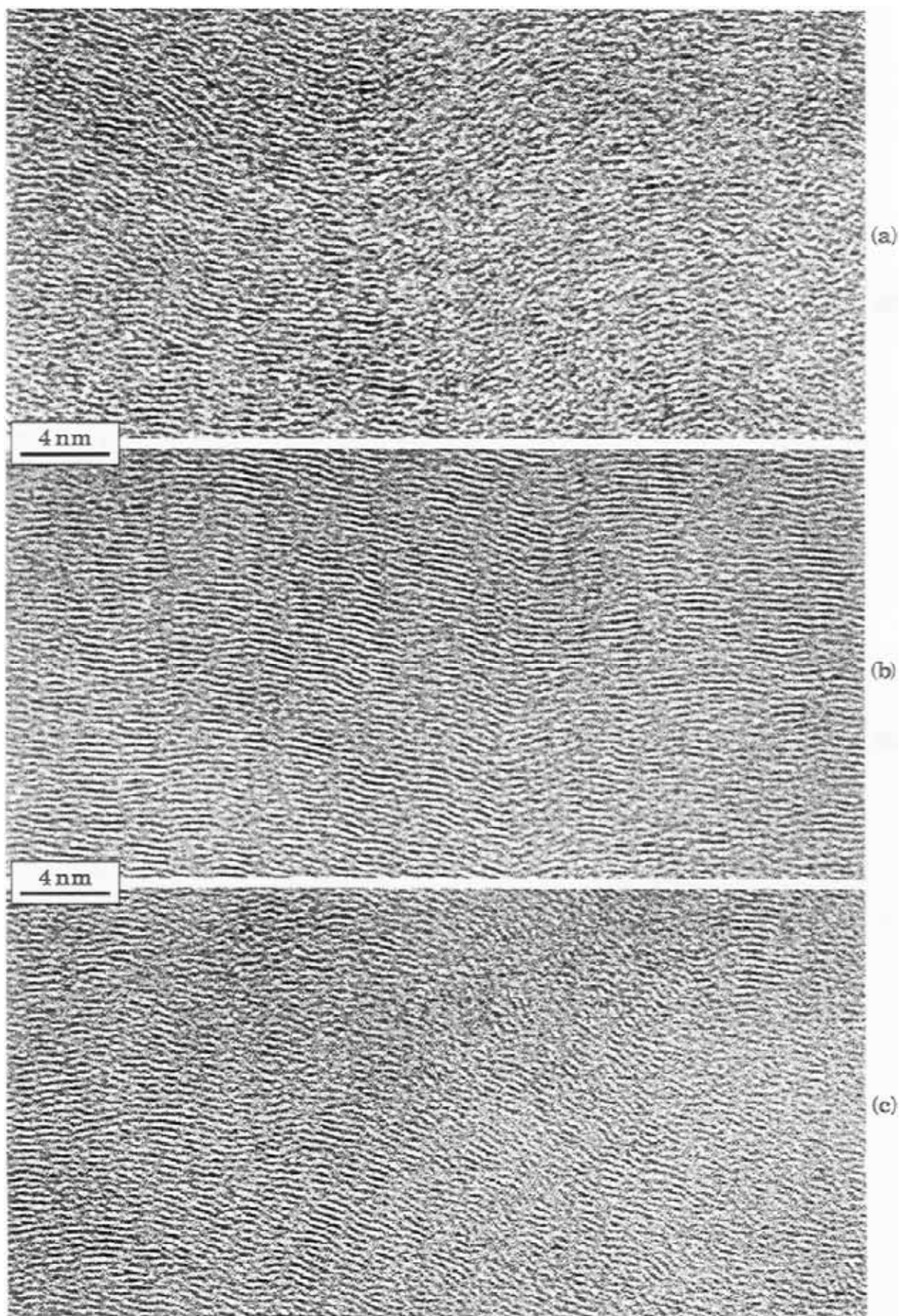


Fig. 6 : TEM lattice fringes of: (a) material I, (b) material II, (c) material IV and (e) material V.

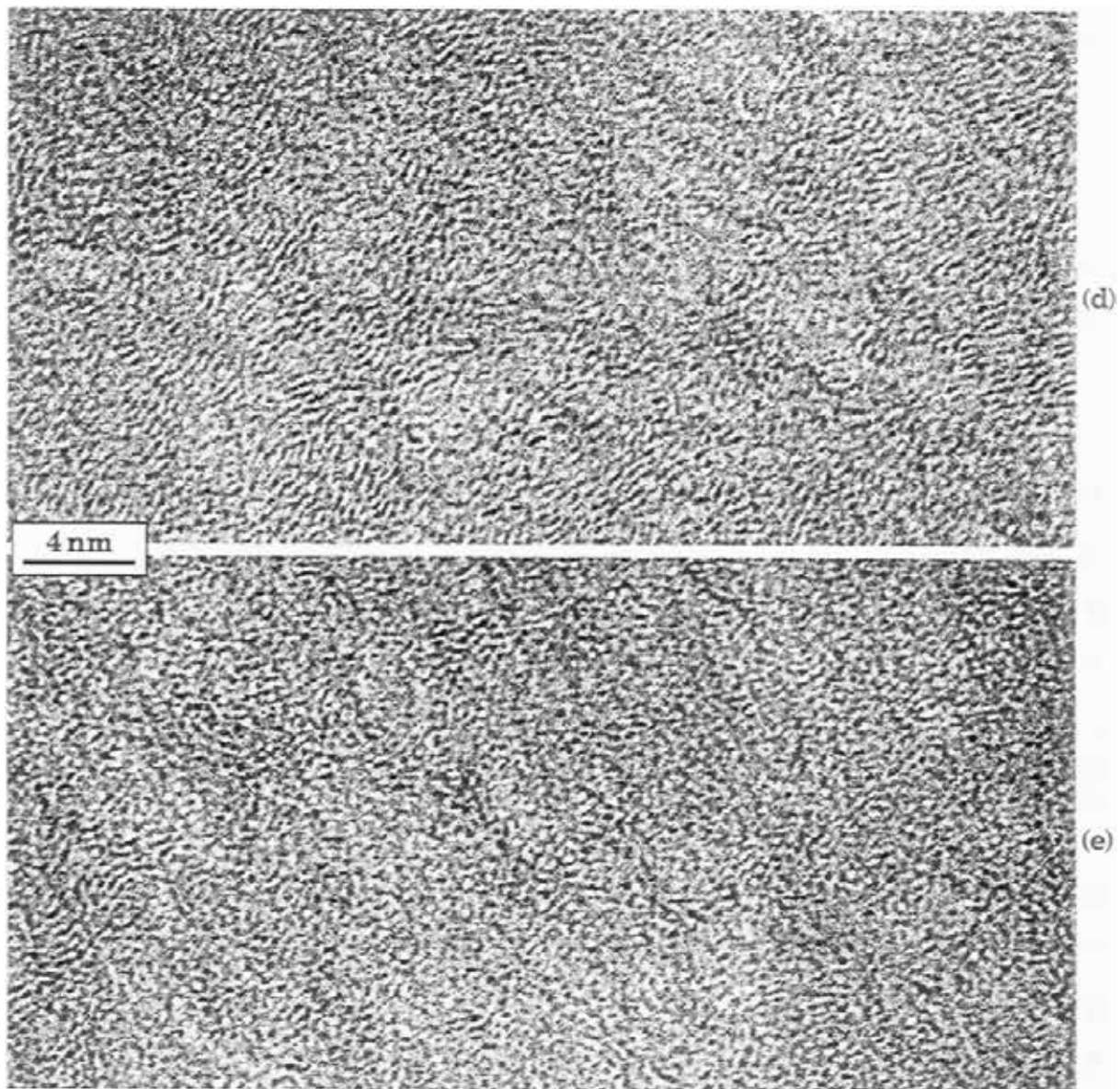


Fig. 6 (continued)

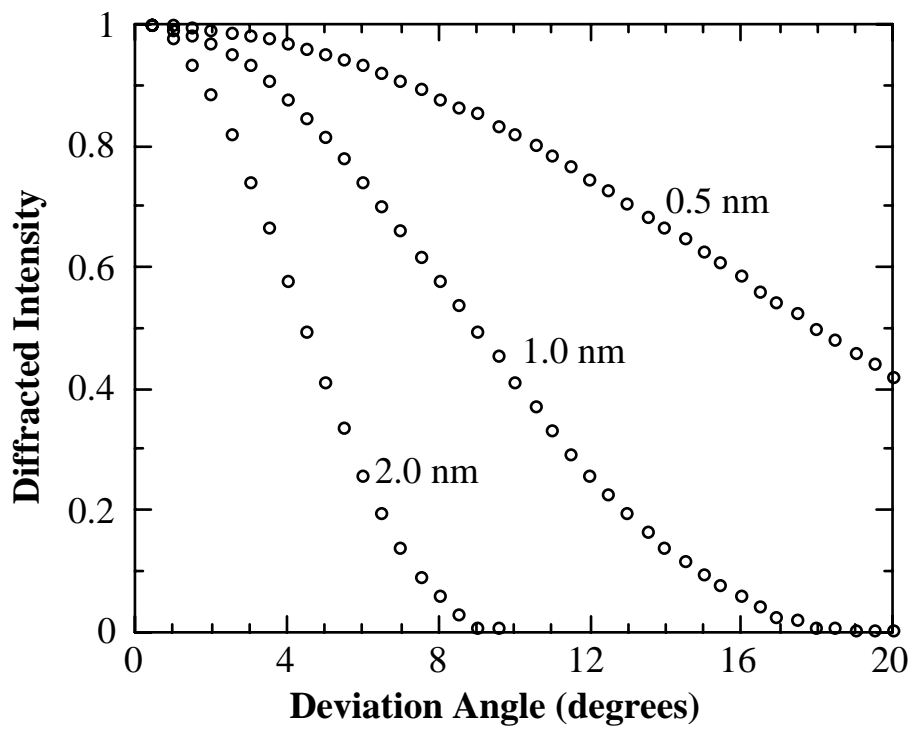


Fig. 7 : Rocking curves for various sizes of the coherent (002) domains [17].

"amorphous". In the same way, it can be found : $\pm 2^\circ$ and $\pm 3^\circ$ in the case of material II and III, and $\pm 8^\circ$ for material V.

For the deposit I (pure pyrocarbon), the lattice fringes exhibit a weak contrast, which results from domains highly tilted with respect to the Bragg conditions. The number of layers involved in a stack is relatively small ($N \approx 6$ and $L_2 \approx 2.8$ nm). This is typical of dark laminar pyrocarbon that can be obtained at relatively low temperature (950°C).

The high resolution image of deposit II (8 at. % of boron) shows a high contrast and large stacks ($N \approx 11$ and $L_2 \approx 5.0$ nm) on the whole observed zone. This result confirms the high anisotropy of this material, already reported by optical microscopy, SAD and XRD. This very small disorientation is high enough to interpret the "amorphous" areas as tilted stacks (here $\pm 2^\circ$ are enough to lose the Bragg conditions). This is consistent with the largely predominant component (c) in XPS B1s photoelectron peak, i.e. boron atoms included in the graphitic layers of carbon (Fig. 3 and Table 2).

The three other deposits III, IV and V seem to be a mixture with variable amounts of pyrocarbon and amorphous material.

For deposit III (15 % of boron), fringes contrast is higher than that of deposit I in spite of a similar rather low anisotropy. The mean number of stacked layers is high ($N \approx 9$) and similar to that of deposit II. The mean diameter of the layers ($L_2 \approx 2.3$ nm) is lower than that of deposit II. The regions without fringe are not extended, but they characterize the occurrence of amorphous material rather than a tilt with respect to the 002 Bragg conditions. This amorphous part of material III, which can be associated to components (a) (elemental boron) and (b) (B_4C -type boron) of the XPS B1s photoelectron peak, could limit the lateral growth of graphitic carbon layers.

The deposit IV (20 at. % of boron) seems to be poorly organized with larger amorphous zones and small layer stacks disoriented from each other.

For deposit V (33 at. % of boron), a quasi-amorphous aspect is observed. Nevertheless, a large amount of very small layer stacks can explain the incorporation of a fair amount of boron atoms in sp^2 -type carbon, as observed by XPS (Fig. 3).

A schematic representation which summarizes the nanostructures of the five studied materials, is given in figure 8.

3.4. Oxidation resistance

It is worth noting that a direct comparison of raw mass variations is possible since each sample presents the same exposed surface. Figure 9 gives the mass loss versus time for the various C(B) materials in dry air at 700 and 800°C. As boron content increases, the mass loss is less and less important, which mainly results from the increasing amount of boron oxide. But the TGA curves measure the overall mass variations of the samples, including both the gasification of carbon and boron oxide formation. In order to evaluate the protecting effect of boron towards carbon, the mass variations due to only the carbon gasification has been derived from the overall experimental mass loss through the following hypotheses : (1) the studied material contains only carbon and boron according to the analyses previously reported (Table 1) ; (2) their composition is homogeneous on the whole surface ; (3) the consumption of each element is proportional to its atomic percentage ; (4) boron is oxidized into B_2O_3 which is not gasified under the conditions of this study. The details of the calculations are given in the appendix and the results reported in figure 10. A marked protecting role of boron towards carbon is evidenced even for low boron contents. This effect is more important at 800°C than at 700°C. But it seems to be very similar for all the tested C(B) materials. For deposit II, the better oxidation resistance with respect to pure pyrocarbon could be attributed to (i) a decrease of the number of active sites by improving the crystallization

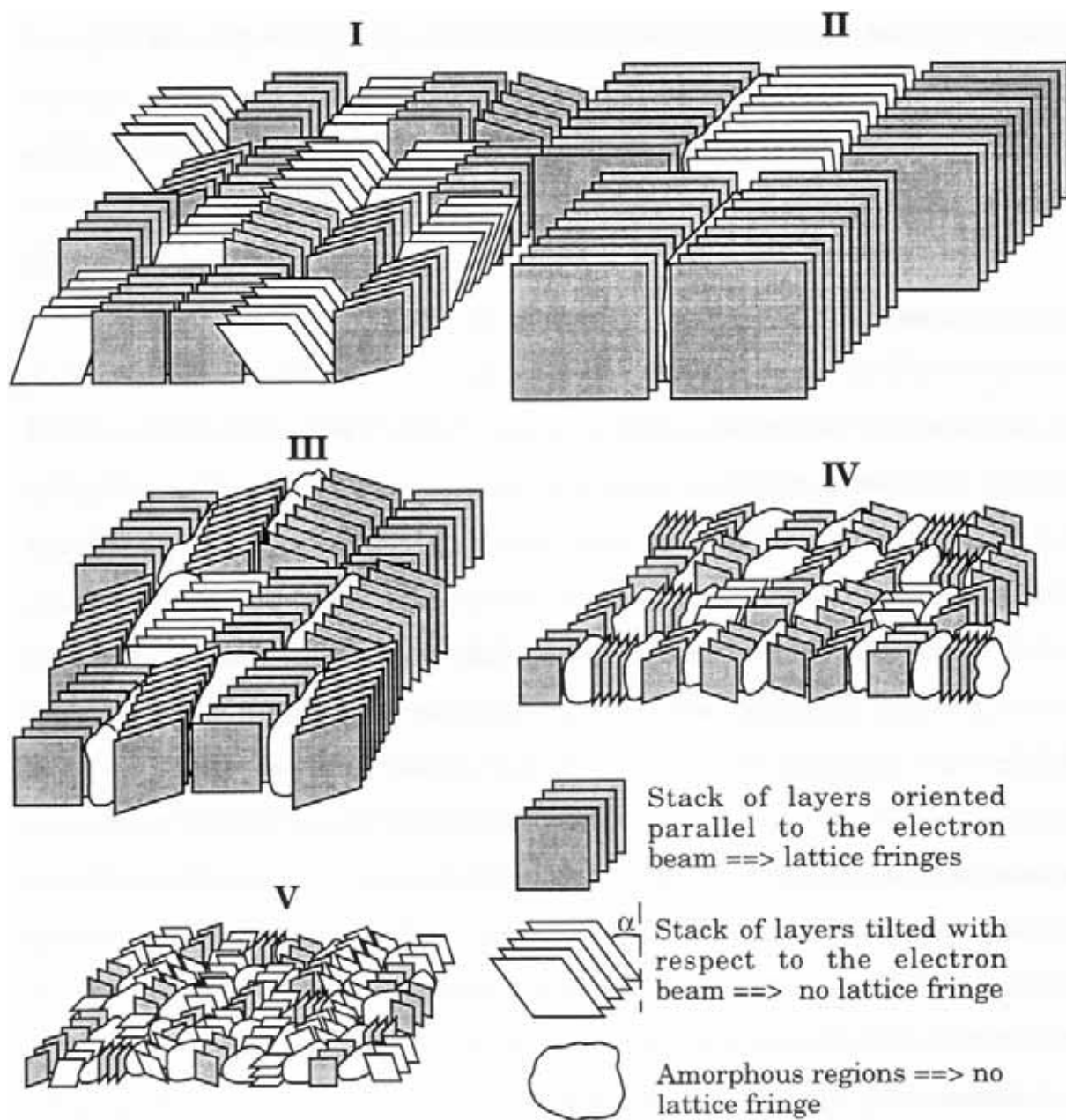
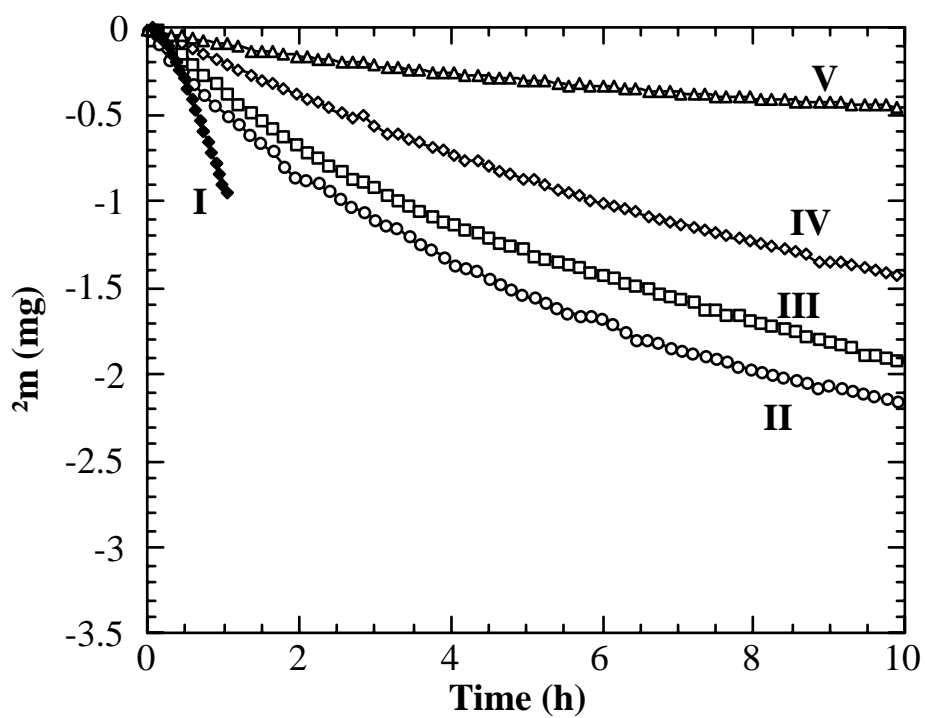
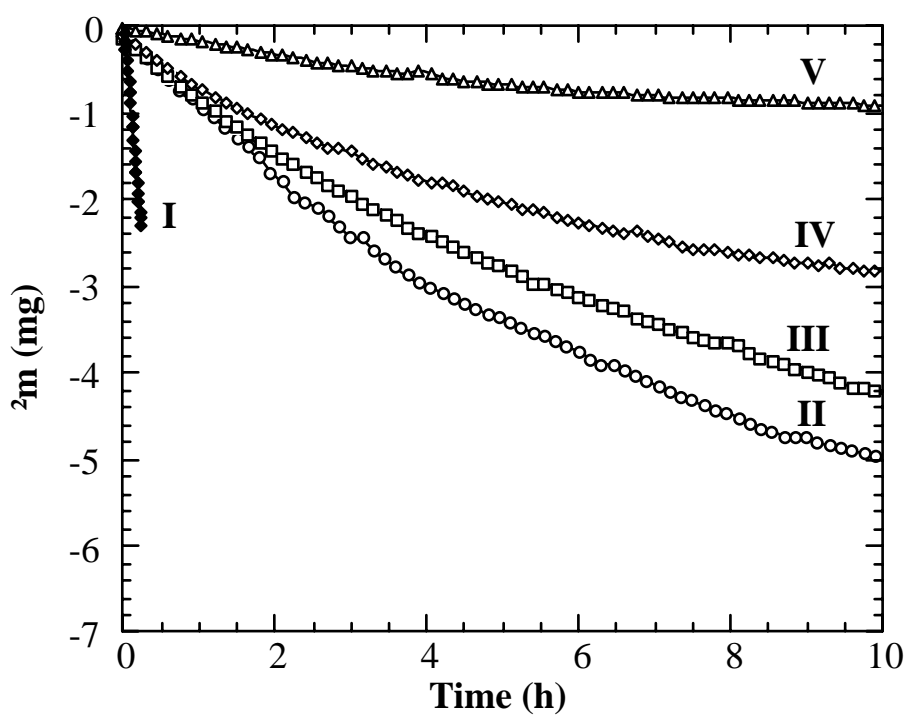


Fig. 8 : Schematic representation of the C(B) material nano-structures.

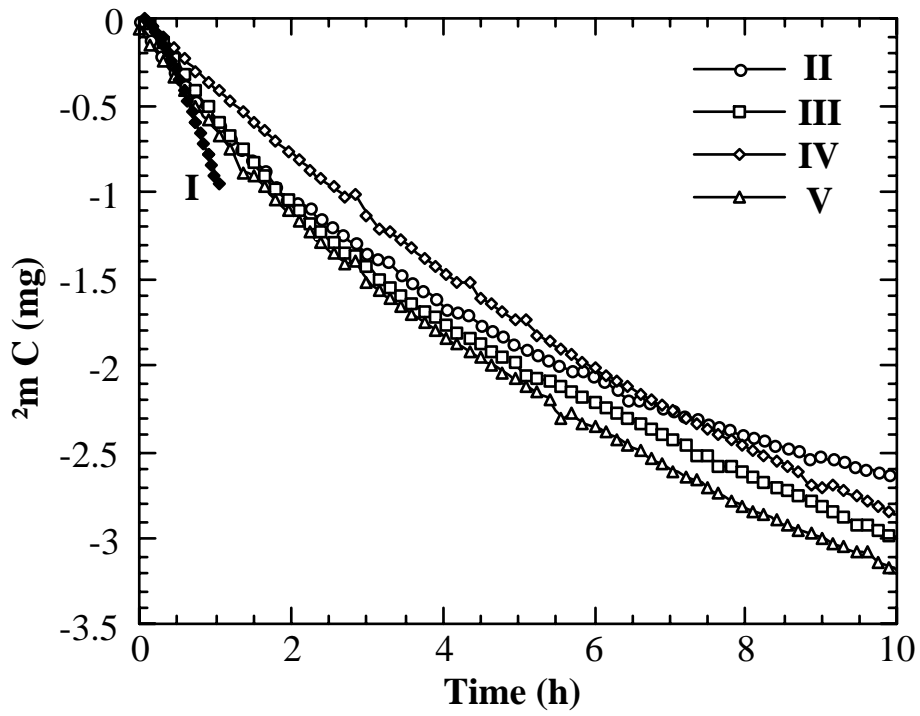


(a)

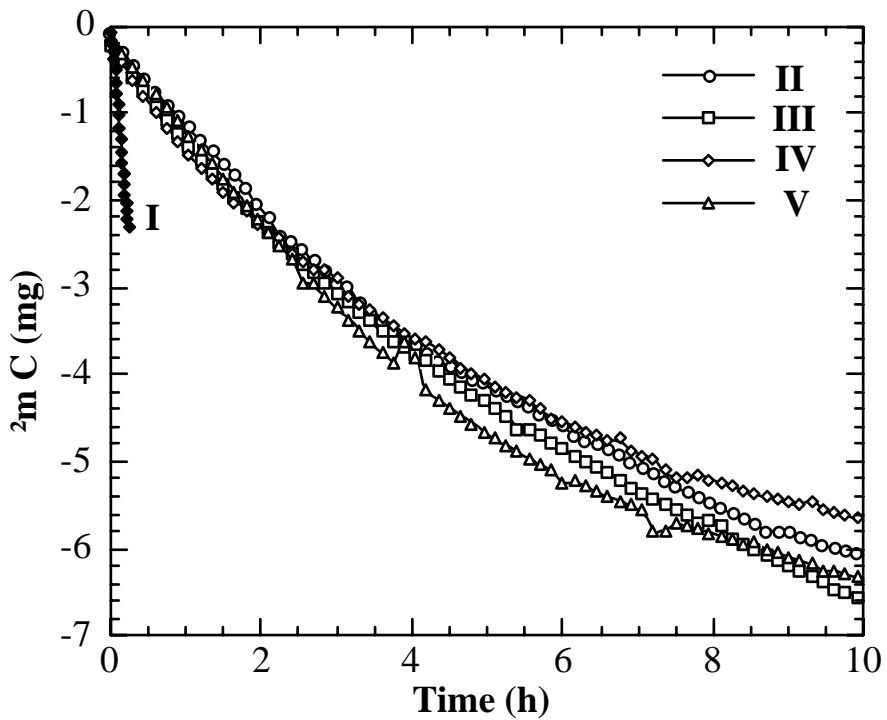


(b)

Fig. 9 : Overall mass variations versus time for the various C(B) materials at 700°C (a) and 800°C (b).



(a)



(b)

Fig. 10 : Calculated mass variations due to only the carbon gasification versus time for the various C(B) materials at 700°C (a) and 800°C (b).

state (larger crystallites and only low distortions between them) and (ii) an inhibition of these sites by boron atoms which give rise to stable coating of boron oxide. As the boron content increases (from material II to material V), the number of active sites (or potential oxidation sites) increases, due to damaging of the organization extent (increase of the crystallites number and decrease of their size), but their inhibition is possible by incorporation of a higher amount of boron and a thicker and thicker uniform coating of boron oxide after oxidation.

CONCLUSION

The association of different characterization techniques (EPMA, XRD, optical microscopy, XPS and TEM) had allowed to determine the influence of boron concentration (up to 33 at. %) on LPCVD boron-containing pyrocarbon nano-structures. A large fraction of boron atoms are included by substitution in the pyrocarbon network enhancing its graphitization extent, the remaining boron atoms belonging to a boron-rich amorphous part of the material decreasing its anisotropy extent. The oxidation resistance of these materials is improved compared to pure pyrocarbon. These different results allow to consider the use of these C(B) materials as components of ceramic matrix composites.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by CNRS and SEP through a grant to S. JACQUES. The authors are grateful to F. Doux and S. Goujard from SEP and R. Naslain from LCTS for fruitful discussion.

APPENDIX

The compositions of the studied C(B) materials are $C_{1-x}B_x$ with $x = 0$ for material I, $x = 0.08$ for material II, $x = 0.15$ for material III, $x = 0.20$ for material IV and $x = 0.30$ for material V.

Δm_{exp} is the global experimental mass variation (shown in Fig. 9), Δm_{C} is due to only the carbon gasification (< 0) and Δm_{O} is related to oxygen gain due to boron oxidation (> 0). n_{C} and n_{O} are the numbers of moles of carbon and oxygen. M_{C} and M_{O} are the atomic weights of carbon and oxygen.

$$\Delta m_{\text{exp}} = \Delta m_{\text{C}} + \Delta m_{\text{O}} \text{ or } \Delta m_{\text{exp}} = -n_{\text{C}}M_{\text{C}} + n_{\text{O}}M_{\text{O}} \quad (1)$$

According to hypotheses of the present paper, when one mole of carbon is being gasified, $\frac{x}{1-x}$ moles of boron is forming B_2O_3 by oxidation, so the oxygen mole gain is: $\frac{3}{2} \cdot \frac{x}{1-x}$ moles. Thus:

$$n_{\text{O}} = \frac{3x}{2(1-x)} n_{\text{C}} \quad (2)$$

Substitution of Equation (2) into (1) yields to :

$$\Delta m_{\text{exp}} = n_{\text{C}} \left(\frac{3x}{2(1-x)} M_{\text{O}} - M_{\text{C}} \right) \quad (3)$$

The product of carbon atomic weight M_{C} by n_{C} calculated from Equation (3) yields to the expression of the carbon mass variation as a function of the global mass variation (with $\Delta m_{\text{C}} = -n_{\text{C}}M_{\text{C}}$) :

$$\Delta m_{\text{C}} = \frac{2(1-x)M_{\text{C}}}{2(1-x)M_{\text{C}} - 3xM_{\text{O}}} \Delta m_{\text{exp}} \quad (4)$$

The calculated curves by using Equation (4) are reported in figure 10 for each studied C(B) material composition.

REFERENCES

- [1] J.E. Sheehan, "Oxidation protection for carbon fiber composites", *Carbon*, 27 [N° 5], pp 709-715, (1989).
- [2] P. Magne, H. Amariglio and X. Duval, "Etude cinétique de l'oxydation du graphite inhibée par les phosphates", *Bull. Soc. Chim. France*, 6, pp 2005-2010, (1971).
- [3] D.W. McKee, "Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance", *Carbon*, 24 [N° 6], pp 737-741, (1986).
- [4] D.W. McKee, C.L. Spiro and E.J. Lamby, "The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons", *Carbon*, 24 [N° 6], pp 507-511, (1984).
- [5] P. Ehrburger, P. Baranne and J. Lahaye, "Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide", *Carbon*, 24 [N° 4], pp 495-499, (1986).
- [6] N.M. Rodriguez and R.T.K. Baker, "Fundamental studies of the influence of boron on the graphite-oxygen reaction using *in situ* electron microscopy techniques", *J. Mater. Res.*, 8 [N° 8], pp 1886-1894, (1993).
- [7] W. Cermignani, T.E. Paulson, C. Onneby and C.G. Pantano, "Synthesis and characterization of boron-doped carbons", *Carbon*, 33 [N° 4], pp 367-374, (1995).
- [8] B.M. Way, J.R. Dahn, T. Tiedje, K. Myrtle and M. Kasrai, "Preparation and characterization of B_xC_{1-x} thin films with the graphite structure", *Phys. Rev. B : Condens. Mater.*, 46 [N° 3], pp 1697-1702, (1992).
- [9] R.N. Katz and C.P. Gazzara, "The influence of boron on the fine microstructure of pyrolytic graphite", *J. Matter. Sci.*, 3, pp 61-69, (1968).

- [10] C.E. Lowell, "Solid solution of boron in graphite", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50 [N° 3], pp 142–144, (1967).
- [11] G. Simon and A.R. Bunsell, "Mechanical and structural characterization of the Nicalon Silicon carbide fibre", *J. Mater. Sci.*, 19, pp 3649–3657, (1984).
- [12] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5, 4709, (1972).
- [13] J.H. Scofield, *J. El. Spect. Relat. Phen.*, 8, 129, (1976).
- [14] R.J. Diefendorf and E.W. Tokarsky, "The relationships of structure to properties in graphite fibers", Air Force Report AF 33(615)–70–C–1530 (1971).
- [15] X. Bourrat, R. Pailler and P. Hanusse, "Quantitative analysis of carbon coating anisotropy for CMC interfaces", 21st Biennial Conference on Carbon, June 13–18, 1993, American Carbon Society, (1993).
- [16] A. Oberlin, "High-Resolution TEM studies of carbonization and graphitization", in *Chemistry and Physics of Carbon, a series of advances*, P.A. Throver ed., MARCEL DEKKER, INC. New York and Basel, vol. 22, pp 1–143, (1989).
- [17] X. Bourrat, E.J. Roche and J.G. Lavin, "Mesophase-Pitch Fiber Structure", *Carbon*, 28 [N° 2], pp 435–446, (1990).

PUBLICATION II

C(B) MATERIALS AS INTERPHASES IN SiC/SiC MODEL MICROCOMPOSITES

1. INTRODUCTION	75
2. EXPERIMENTAL	76
2.1. preparation of microcomposites	76
2.2. Characterization.....	77
3. RESULTS.....	78
3.1. Interphases with uniform compositions.....	78
3.1.2. Mechanical behaviour	78
3.1.2. Behaviour under oxidizing conditions.....	79
3.2. Interphases with variable composition	79
3.2.1. AES depth profiling	79
3.2.2. Mechanical behaviour.....	80
3.2.3. Behaviour under oxidizing conditions	80
4. DISCUSSION.....	81
4.1. Mechanical behaviour.....	81
4.2. Oxidation resistance.....	82

**C(B) MATERIALS AS INTERPHASES
IN SiC/SiC MODEL MICROCOMPOSITES**

S. JACQUES, A. GUETTE, F. LANGLAIS and R. NASLAIN

Laboratoire des Composites Thermostructuraux

UMR 47 CNRS–SEP–UB1, Université Bordeaux-I

3, allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

ABSTRACT

A specific test procedure has been developed to compare the high temperature lifetimes in air and under load of SiC/SiC microcomposites with various interphases. The interphases, viz. pure pyrocarbon (PyC) or C(B) materials with different uniform or variable boron contents in the thickness, were prepared by CVD. Uniform addition of boron in PyC interphases improved their oxidation resistance and consequently the lifetimes of the microcomposites. However, room temperature tensile tests have shown that this improvement occurs to the detriment of the mechanical properties even when a non-brittle behaviour is maintained. In the case of variable boron contents, compositional gradient interphases (CGI) in which boron content increases from the fiber interface to the matrix interface allow to combine the mechanical fuse properties of PyC with the oxidation resistance of a C(B) material.

KEY WORDS

Microcomposites, C(B) interphase, Gradient composition interphase, SiC/SiC, Lifetime under load, Tensile behaviour.

1. INTRODUCTION

In SiC–SiC ceramic matrix composites (CMCs), the mechanical tensile failure strength is mainly controlled by the crack propagation mode at the interface between the fiber and the matrix, i.e. by the strength of fiber–matrix bonding. The fiber/matrix coupling can be tailored by depositing on the fiber (before the deposition of the matrix) a sub-micrometer thin film referred to as the "interphase" and consisting of a material with a low stiffness and a low shear strength. SiC–SiC composites including a pyrolytic carbon interphase are known to exhibit a non-brittle behaviour, related to the anisotropic microtexture of PyC [1,2].

Nevertheless, an important drawback of this interphase material is its ability to be gasified as carbon oxides under oxidizing atmospheres above about 750 K. To improve the oxidation resistance of PyC, it was interesting to introduce boron in this material [3]. Owing to the liquid state of B_2O_3 and to its low volatility in the 800–1400 K temperature range, the oxidation of the interphase could be at least partially inhibited without reducing the mechanical fuse properties of pyrocarbon responsible for the toughness of SiC/PyC/SiC composites.

The aim of the present contribution was to study the ability of the C(B) materials prepared by CVD as described in reference [3] to play the role of interphase in SiC/SiC composite materials. The experimental study was carried out by using microcomposites. A microcomposite is a model composite consisting of one single fiber coated with the interphase and embedded in the matrix. It represents one of the possible elementary cells of the composite and can be easily prepared by CVD. The various microcomposites were characterized in terms of (i) tensile strength at ambient temperature and (ii) high temperature lifetime in air under load, for which a specific test procedure has been developed.

2. EXPERIMENTAL

2.1. preparation of microcomposites

The fibers used for the fabrication of the microcomposites are Nicalon* fibers and have received a pre-treatment in order to improve the fiber–interphase bonding (by eliminating the silica layer from the fiber surface) [4]. The C(B) interphases were deposited by LPCVD on the fibers by using the conditions defined in reference [3] (i.e. precursor gas compositions in the system C_3H_8 – BCl_3 – H_2 , temperature, pressure). The coating-times were adjusted in order to obtain interphases with a total thickness of 0.4 or 0.5 μm . LPCVD interphase deposition was followed by growth of the SiC matrix (about 2.5 μm thick) from the classical precursor CH_3SiCl_3 – H_2 at the same temperature of about 1223 K (Fig. 1). With these thicknesses, the microcomposites properly simulate the actual composites ($V_f \approx 50\%$).

Five batches of microcomposites containing uniform interphases with different compositions corresponding to the C(B) materials described in reference [3], were prepared by using various BCl_3 contents in the precursor gaseous mixtures (Tab. I).

Four batches of microcomposites containing compositional gradient interphases (CGI) were also prepared :

- (i) interphase A in which the boron content increases discontinuously from the fiber interface to the matrix interface,
- (ii) interphase A' is similar to interphase A but the boron content reaches a higher value near the matrix,

* a Si-C-O fiber (ceramic grade, NL 200) from Nippon Carbon, Japan.

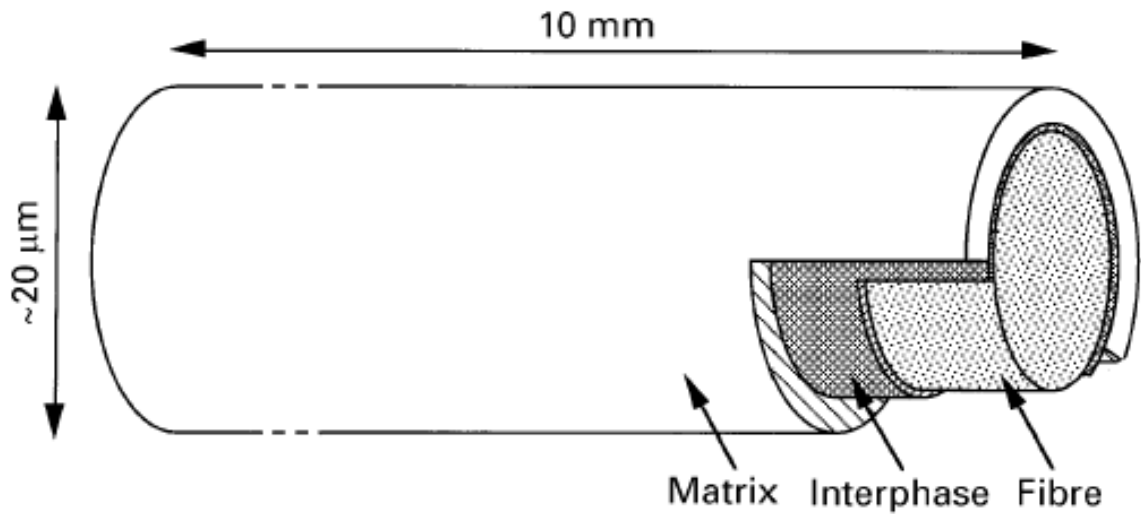


Fig. 1 : Schematics of a typical microcomposite specimen prepared by CVD

C(B) interphase	α (%)	Boron content (at. %)
I (pure PyC)	0	0
II	30	8
III	50	15
IV	70	20
V	85	33

Table I : Compositions of the uniform C(B) interphases obtained for $T = 1223$ K and $P = 1.0$ kPa and various values of initial gas phase ratio $\alpha = 100 \times \frac{Q(\text{BCl}_3)}{Q(\text{C}_3\text{H}_8) + Q(\text{BCl}_3)}$ where $Q(i)$ stands for the gas flow rate of species I under standard conditions.

- (iii) interphase A⁻¹ is similar to interphase A but the compositional gradient is reverse,
- (iv) interphase B in which the boron content changes alternately from 0 to 20 %.

These four interphases are schematically described in figure 2. They are constituted by a succession of layers obtained by changing the precursor gas composition along the experiment.

2.2. Characterization

The physico-chemical characterization of each uniform C(B) coating has been reported in reference [3]. The CGI-interphases (e.g. A and B) were characterized by Auger electron spectroscopy (AES) depth profiling.

For the mechanical characterization, about twenty microcomposites per batch with a $L = 10$ mm gauge length were tensile tested at room temperature according to a single fiber tensile test procedure which has been described elsewhere [5,6].

The various batches of microcomposites were submitted to thermal ageing in air under a constant load. The procedure consisted in setting microcomposites with a 10 mm gauge length within a specifically designed heating system (Fig. 3). Each specimen was vertically maintained in the heating area between two SiC CVD filaments ($\text{Ø} = 100 \mu\text{m}$)* with an alumina-based adhesive**. Given load (from 15 to 40 g depending on the microcomposite diameters and the desired stress) was carefully hooked to the bottom end of each SiC CVD filament in the cold area. The stress was chosen, for each set of microcomposites, very close to the proportional limit identified from the

* SIGMA, Germany.

** AREMCO ref 603, USA.

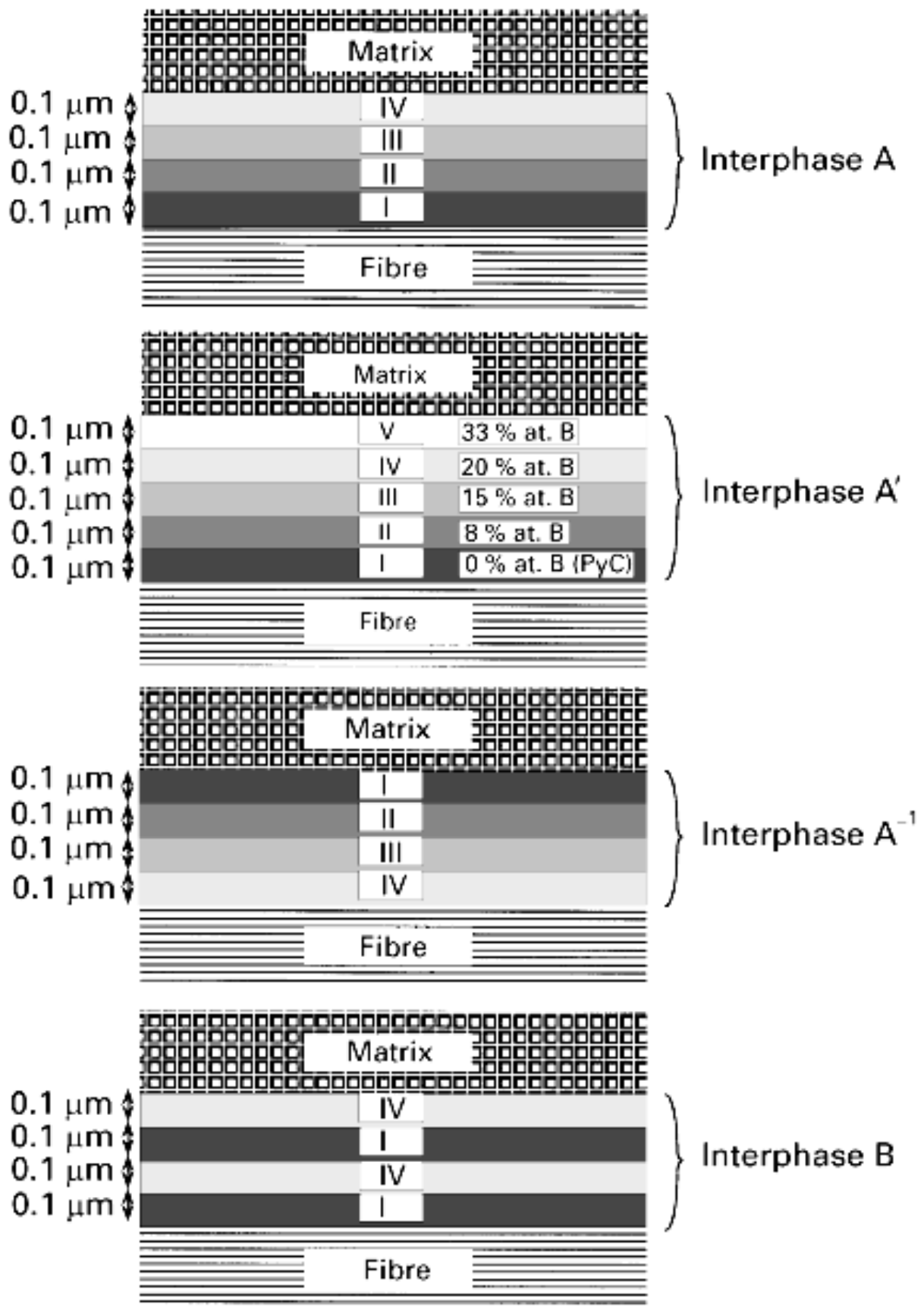


Fig. 2 : Schematics of interphases with varying composition across the thickness.

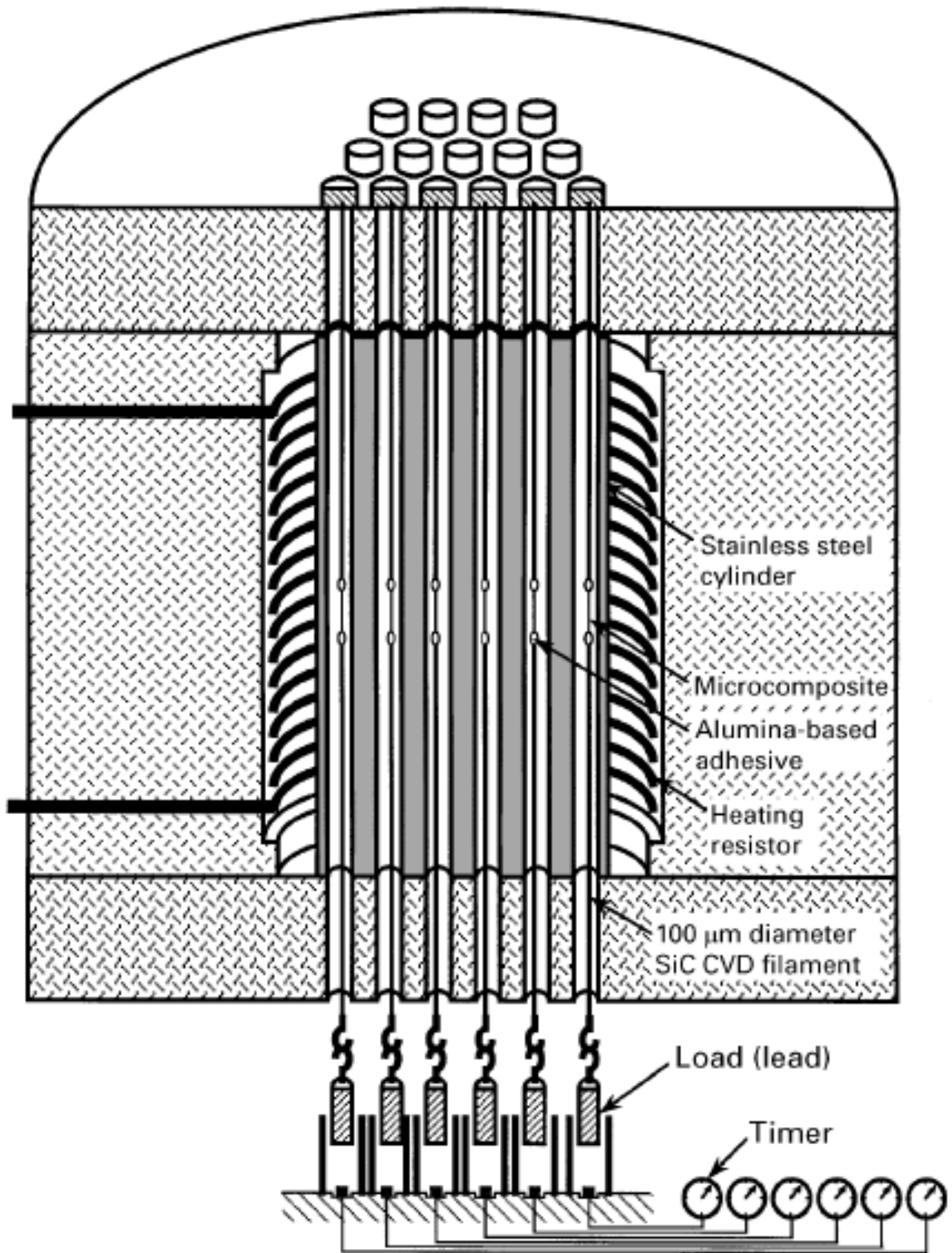


Fig. 3 : Apparatus for measurements of lifetime in air at high temperature under load of SiC/SiC type microcomposites (schematic).

stress—strain curves previously established at room temperature. When the temperature reached the setpoint of 873 K or 973 K (for which pure pyrocarbon is rapidly gasified), the lifetime (i.e. the time before failure) of each microcomposite was automatically measured by means of a device connected with timers which detect the load fall.

3. RESULTS

3.1. Interphases with uniform compositions

3.1.2. Mechanical behaviour

Average tensile mechanical characteristics at ambient temperature for the five batches of microcomposites containing interphases with uniform compositions are presented in Table II. Figure 4 displays a typical stress-strain curve for each kind of interphase. The introduction of boron in the PyC-interphase lowers the mechanical characteristics of the microcomposites at room temperature : the average failure strength decreases by about one third of its initial value when the boron content reaches 15 at. %, then this decrease seems to stabilize for boron content increasing up to 33 at. % (interphases III, IV and V) since a brittle behaviour is never really observed. These results are in agreement with those previously reported by Lowden *et al.* [7] and Kmetz *et al.* [8]. Microcomposites without interphase (matrix directly deposited on the fiber) have been prepared and exhibited as expected a brittle character. Furthermore, from tensile tests on fibers only coated with C(B) interphase (V), it has been shown that the mechanical characteristics do not exhibit a significant decrease in comparison to those of fibers only coated with pure PyC-interphase. So, the decrease in the failure strength of the microcomposites when the boron

Materials	ϵ_{PL} (%)	σ_{PL} (MPa)	ϵ_F (%)	σ_F (MPa)
Batch I (PyC)	0.31 (0.06)	851 (159)	1.24 (0.61)	1594 (372)
Batch II	0.25 (0.07)	750 (113)	0.97 (0.58)	1351 (378)
Batch III	0.22 (0.03)	639 (104)	0.54 (0.18)	922 (88)
Batch IV	0.19 (0.04)	550 (120)	0.51 (0.12)	985 (96)
Batch V	0.22 (0.06)	635 (156)	0.45 (0.11)	968 (144)

Table II : Average tensile mechanical characteristics of the SiC/SiC microcomposites. I: pyrocarbone interphase; II to V: C(B) interphase with increasing boron content. ϵ_{PL} and σ_{PL} are the proportional limit strain and stress, ϵ_F and σ_F are the strain and stress to failure. Standard deviations are indicated between ().

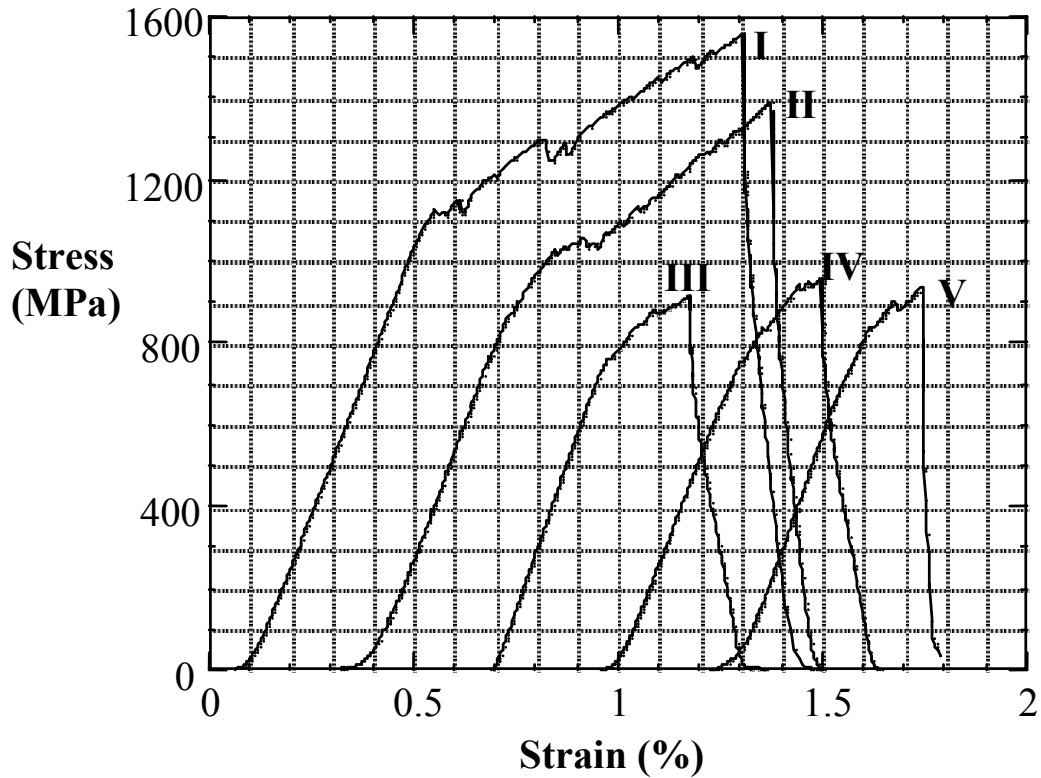


Fig. 4 : Typical tensile stress-strain curves at room temperature for SiC/SiC microcomposites with different kinds of uniform C(B) interphases (Curves are offset horizontally for clarity).

content increases cannot be due to a degradation of the fibers during the boron containing interphase processing.

3.1.2. Behaviour under oxidizing conditions

Owing to the statistical dispersion of the results, the behaviour of the microcomposites during an ageing treatment in air under load are represented for each batch by the percentage of unbroken microcomposites versus time to failure (as shown in Fig. 5). The best interphase (i.e. which has the best oxidation resistance when the SiC matrix in the microcomposite is cracked) corresponds to the lowest decrease of unbroken microcomposites percentage versus time. This test procedure does not give an absolute lifetime assessment of each kind of microcomposite, but permits a simple comparison between the various batches.

At 973 K and under 600 MPa (Fig. 5), increasing the boron content within the interphase clearly improves the oxidation resistance. All the microcomposites with a pure PyC-interphase are broken during the first day of exposure, conversely, only 20 % of the microcomposites with an interphase containing 33 % of boron are broken after 3 days of exposure.

3.2. Interphases with variable composition

3.2.1. AES depth profiling

As expected, AES depth profiles displayed in figure 6 confirm the occurrence of the four successive layers in both interphases A and B.

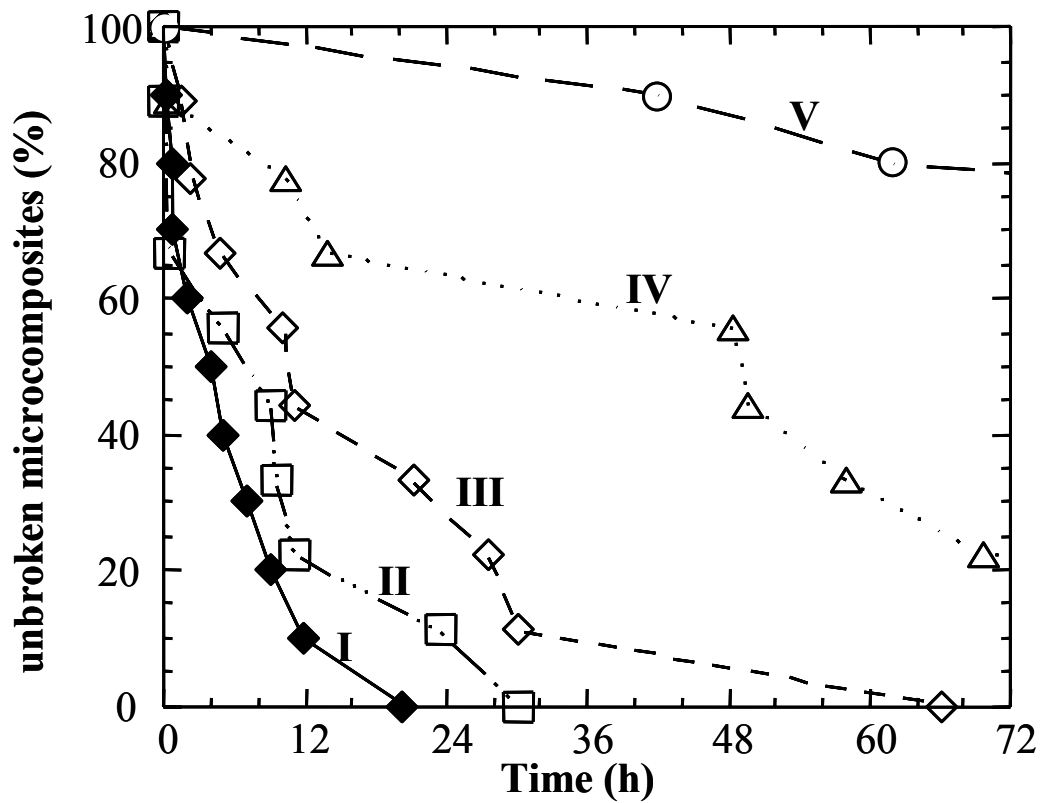


Fig. 5 : Variations with time of the percentage of unbroken microcomposites subjected to 600 MPa load at 973 K in air for the microcomposite batches with uniform C(B) interphases.

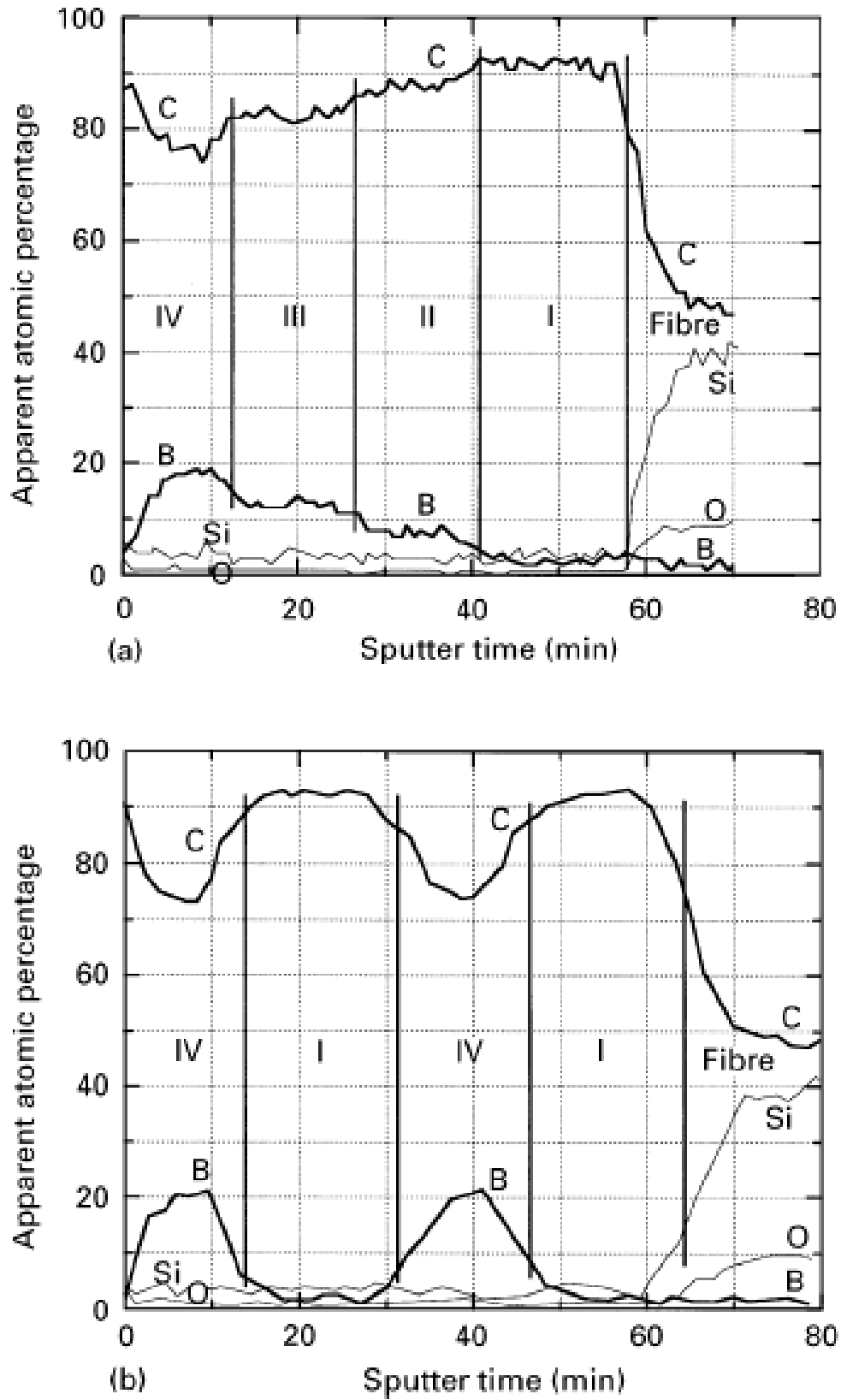


Fig. 6 : AES depth atomic concentration profiles for interphases A (a) and B (b) deposited on Nicalon fiber. (Sputter rate: 10 nm/min~1; ref. Ta₂O₅).

3.2.2. Mechanical behaviour

Average tensile mechanical characteristics at ambient temperature for the batches A, A', A⁻¹ and B are presented in Table III. Figure 7 displays a typical stress–strain curve for each kind of interphase. Here, the CGI A confers the best mechanical characteristics. The behaviour is very close to that obtained with a pure PyC-interphase. The microcomposites with the CGI A' exhibit good mechanical characteristics but are slightly weaker than those with the interphase A. The data for the microcomposite with the interphase A⁻¹ show that the reverse of the compositional gradient results in a catastrophic effect. For the microcomposite with the interphase B, the mechanical characteristics are rather moderate in spite of a high proportional limit stress.

3.2.3. Behaviour under oxidizing conditions

Figure 8 shows that at 973 K and under 600 MPa the behaviour of materials with interphases A and A' is respectively similar to those of materials with interphases IV and V (Fig. 5). Therefore, in these conditions, the oxidation resistance of these CGIs is as high as if they were only made of their highest boron content part. For the microcomposites with the interphase A⁻¹, one can again observe the disastrous effect of reversing the compositional gradient. For the batch B, the sequence selected for the interphase seems to be inefficient since the behaviour is hardly improved in comparison to pure pyrocarbon.

Thermal ageing at a lower temperature (873 K) shows on the one hand that microcomposite lifetimes are globally maintained despite a higher applied stress (800 MPa) and on the other hand, that the CGIs A and A' keep their improved behaviour with respect to pure pyrocarbon (Fig. 9). However, the

Materials	ϵ_{PL} (%)	σ_{PL} (MPa)	ϵ_F (%)	σ_F (MPa)
Batch A	0.24 (0.05)	751 (127)	1.20 (0.47)	1486 (295)
Batch A'	0.27 (0.06)	769 (87)	0.89 (0.26)	1340 (147)
Batch A-1	0.23 (0.07)	686 (83)	0.56 (0.12)	1027 (116)
Batch B	0.34 (0.10)	1001 (154)	0.61 (0.31)	1234 (190)

Table III : Average tensile mechanical characteristics of the SiC/SiC microcomposites with C(B) interphase with varying composition across the thickness. ϵ_{PL} and σ_{PL} are the proportional limit strain and stress, ϵ_F and σ_F are the strain and stress to failure. Standard deviations are indicated between ().

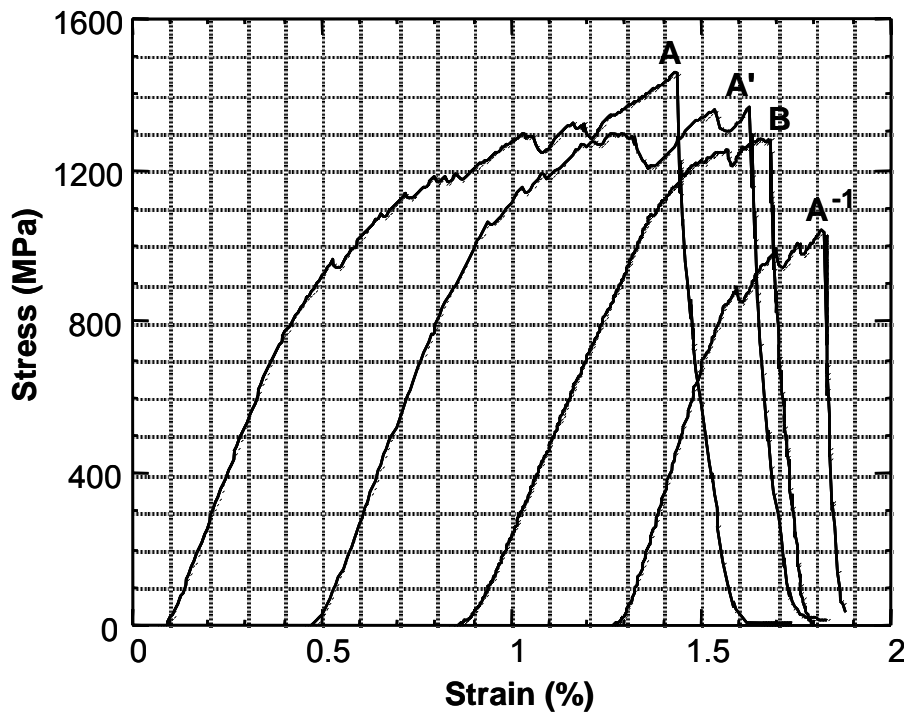


Fig. 7 : Typical tensile stress-strain curves at room temperature for SiC/SiC microcomposites with C(B) interphases with varying composition across the thickness (Curves are offset horizontally for clarity).

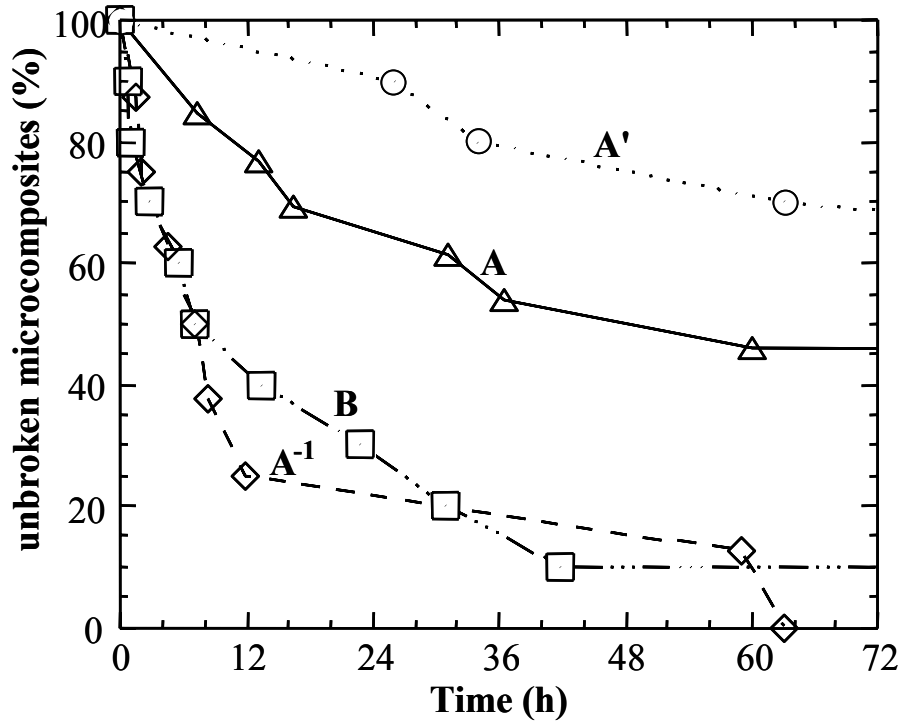


Fig. 8 : Variations with time of the percentage of unbroken microcomposites subjected to 600 MPa load at 973 K in air for the various microcomposite batches with interphases with varying composition across the thickness.

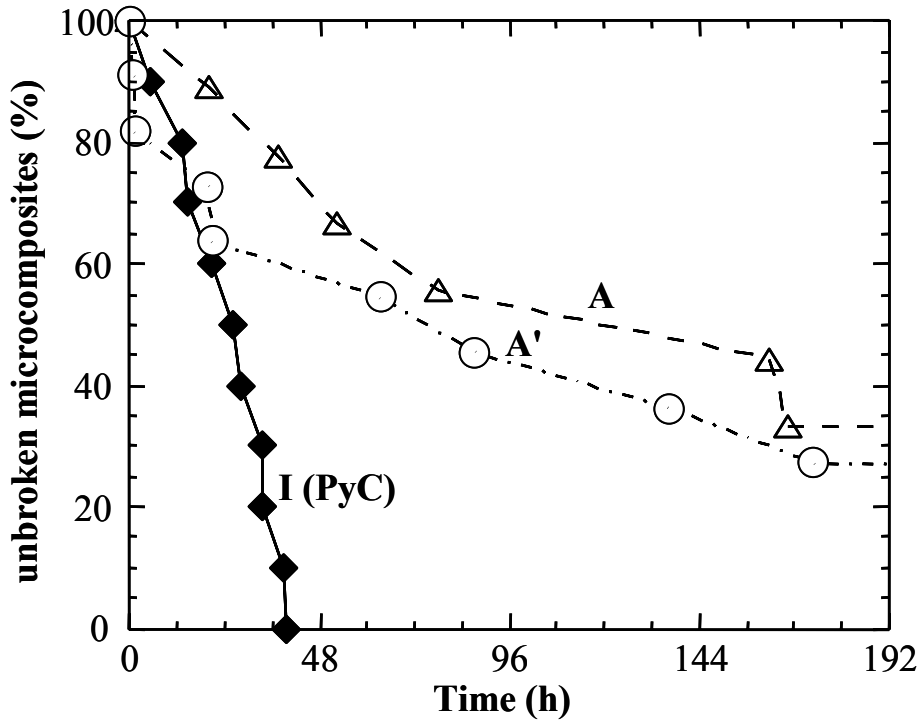


Fig. 9 : Variations with time of the percentage of unbroken microcomposites subjected to 800 MPa load at 873 K in air for microcomposite batches with interphases with interphases I, A and A'.

behaviour of the microcomposites with the interphase A' is here slightly lowered when compared to those with the interphase A probably owing to weaker mechanical characteristics that make the microcomposite more sensitive to the applied stress.

4. DISCUSSION

4.1. Mechanical behaviour

By considering only C(B) interphases (II to V), the mechanical test data could be explained by the large decrease of the C(B) material anisotropy measured in reference [3] when boron content increases. But, interphase I (pure pyrocarbon) involves the best mechanical characteristics despite a rather weak anisotropy [3]. From a comparison between the microcomposites with pure pyrocarbon and C(B) interphases, it appears that the most anisotropic interphase does not result in the best mechanical fuse function. This feature could be explained by the segregation of a second phase when boron content exceeds the solubility limit of boron in graphite (2-3% according to Lowell [9]): boron excess is no more inserted in the pyrocarbon network by substitution. This second phase could contribute to lower locally the material compliance. Therefore, C(B) materials with such boron contents exhibit a worse capacity for limiting the propagation of matrix cracks towards the fiber than pure pyrocarbon.

For C(B) interphases with varying composition across the thickness, only a compositional gradient in which the boron content increases from the fiber interface to the matrix interface leads to a good mechanical fuse function. Such a material can gradually deflect matrix cracks before they reach the fiber ; it

represents an optimum with respect to a reverse gradient such as in A⁻¹ or a sequence such as in B. Microcomposites with gradient A' interphase being slightly less performant than those with type A interphase, it seems that the boron content near the matrix cannot be increased beyond 20–30 % without lowering the mechanical characteristics.

4.2. Oxidation resistance

Several authors have shown that (i) low boron additions in graphite inhibit the oxidation of carbon and (ii) the formation of a molten B₂O₃ glass acts as a physical barrier against oxygen diffusion for higher boron contents [10–14]. In a previous study of the physico-chemical properties of various C(B) materials [3], it has been reported that only a small amount of boron is needed (less than 8 at. %) to protect pyrocarbon against oxidation in dry air at 973–1073 K. Moreover, Lowden *et al.* [7] reported that low uniform boron contents in C(B) interphases (about 3 to 5 at. %) were enough to yield SiC/SiC composites exhibiting no change in failure strength after annealing at 1273 K in air for 24 h. However, it is necessary according to the present data to reach 33 at. % B to obtain microcomposites without failures during such an exposure time at the lower temperature of 973 K. This discrepancy is probably due to the difference between the test procedures respectively used. On the one hand, the oxidation of Lowden *et al.* specimens was not carried out under load, therefore open matrix cracks were not present and oxygen did not have an easy access to the interphase. On the other hand, at 1273 K (ageing temperature used by Lowden *et al.*) in air, the matrix SiC can form SiO₂ which can combine locally with B₂O₃ and thus reinforce the action of the protecting glass [15]. Figures 10.a and 10.b show a microcomposite with a C(B) interphase after tensile test performed at room temperature and thermal ageing in air at 973 K under constant load,

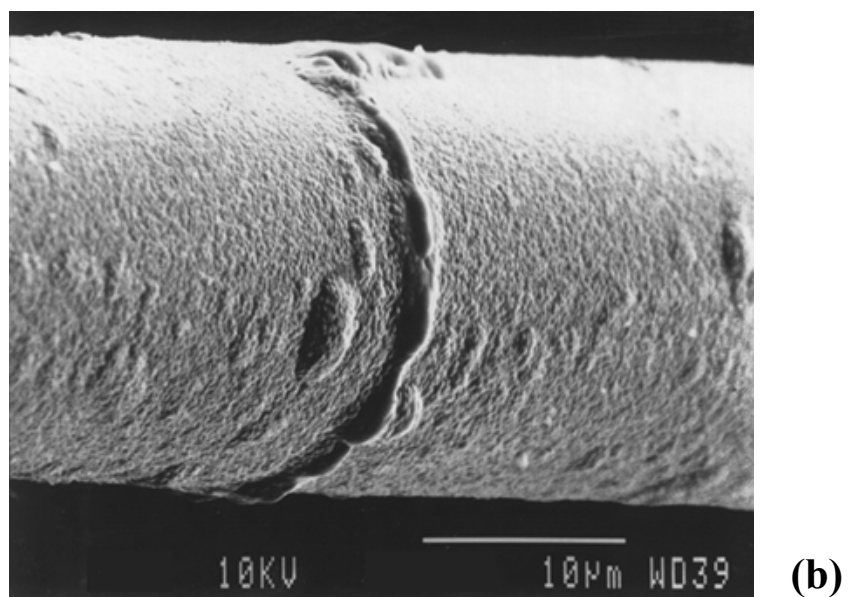
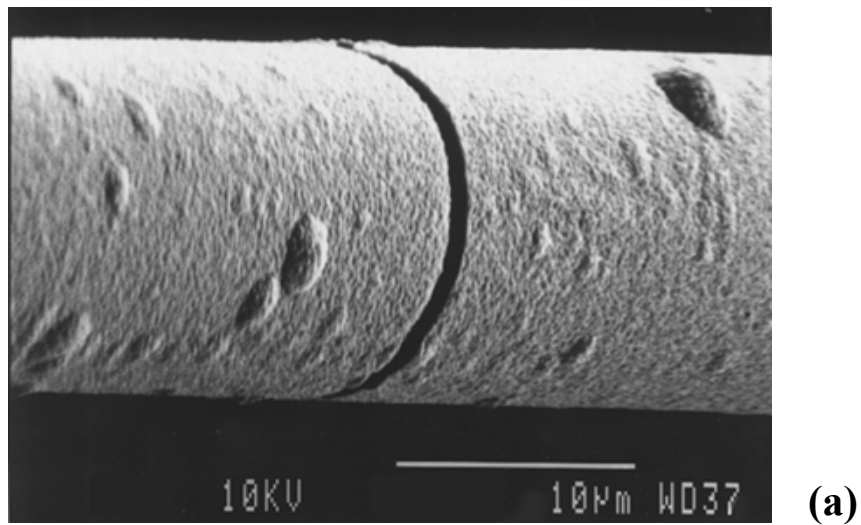


Fig. 10 : SEM micrographs of microcomposites with a C(B) interphase (a) after tensile test at room temperature and (b) after thermal ageing at 973 K in air under 600 MPa load.

respectively. In the first case, a classical matrix crack is observed. In the second case, a condensed material, probably a B_2O_3 -based glass, has sealed the matrix crack thus preventing the air access to the interphase. At 873 K, the improved oxidation resistance of the C(B) materials can be preserved owing to the low melting point of the protecting B_2O_3 -based glass.

For compositional gradient interphases, if the highest boron content part is located near the matrix the whole interphase is protected. But when the pyrocarbon is near the matrix as in the reverse gradient A^{-1} interphase, it is more rapidly submitted to matrix cracks and consequently to air attack. The somewhat disappointing results for interphase B could be explained by the greater pure pyrocarbon volume (2 layers/4 = 50 vol. %) compared to interphase A and also by the fact that the second pyrocarbon layer lies near the matrix.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by CNRS and SEP through a grant to S. J. The authors are grateful to C. Robin-Brosse and S. Goujard from SEP, for fruitful discussion.

REFERENCES

- [1] R. Naslain, "Fiber-matrix interphases and interfaces in ceramic-matrix composites processed by CVI", *Composite Interfaces*, 1 [N° 3], pp 253-286, (1993).
- [2] A.G. Evans and F.W. Zok, "The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites", *J. Mater. Sci.*, 29, pp 3857-3896, (1994).
- [3] S. Jacques, A. Guette, X. Bourrat, F. Langlais, R. Naslain, C. Guimon and C. Labrugère, "LPCVD and characterization of boron-containing pyrocarbon materials", PhD Thesis N° 1398, Univ. Bordeaux I (France), (1995), to be published.
- [4] C. Droillard, "Elaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencée C/SiC", PhD Thesis N° 913, Univ. Bordeaux I (France), (1993).
- [5] J. Lamon, C. Rechiniac, N. Lissart and P. Corne, "Determination of Interfacial Properties in Ceramic Matrix Composites using Microcomposites Specimens", *Proc. 5th Euro. Conf. on Composite Materials (ECCM-5)*, Bordeaux, France, 7-10 April 1992, A.R. Bunsell, J.F. Jamet and A. Massiahet eds., pp 895-900, EACM-CEC, Paris and Bordeaux, (1992).
- [6] J. Lamon, F. Rebillat and A.G. Evans, "Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [N° 2], pp 401-405, (1995).
- [7] R.A. Lowden, K.L. More, O.J. Schwarz and N.L. Vaughn, "Improved fiber coatings for Nicalon/SiC composites", *Proc. HT-CMC 1*, 6th Euro. Conf. on Composite Materials (ECCM-6), Bordeaux, France, 20-24 September 1993, R. Naslain, J. Lamon and D. Doumeingts eds., Woodhead Publishing LTD, pp. 345-352, (1993).

- [8] M.A. Kmetz, J.M. Laliberte, S.L. Suib and F.S. Galasso, "Synthesis, Characterization and Tensile Strength of CVI C/SiC, SiC/SiC, SiC/B₄C, and C/B₄C Composites", *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, 13 [N° 9-10], pp 743-751, (1992).
- [9] C.E. Lowell, "Solid solution of boron in graphite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 [N° 3], pp 142-144, (1967).
- [10] R. E. Woodley, "The reaction of boronated graphite with water vapor", *Carbon*, 7, pp 609-613, (1969).
- [11] D. J. Allardice and P. L. Walker, Jr., "The effect of substitutional boron on the kinetics of the carbon-oxygen reaction", *Carbon*, 8, pp 375-385, (1970).
- [12] K. Fujii, S. Nomura, H. Imai and M. Shindo, "Oxidation behavior of boronated graphite in helium, containing water vapor", *J. Nuclear Mater.*, 187, pp 32-38, (1992).
- [13] N.M. Rodriguez and R.T.K. Baker, "Fundamental studies of the influence of boron on the graphite-oxygen reaction using *in situ* electron microscopy techniques", *J. Mater. Res.*, 8 [N° 8], pp 1886-1894, (1993).
- [14] P. Ehburger, P. Baranne and J. Lahaye, "Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide", *Carbon*, 24 [N° 4], pp 495-499, (1986).
- [15] K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano and Y. Uchiyama, "Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B₄C-SiC powders", *Carbon*, 33 [N° 4], pp 397-403, (1995).

PUBLICATION III

CHARACTERIZATION OF SiC/C(B)/SiC MICROCOMPOSITES BY TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY

1. INTRODUCTION	87
2. EXPERIMENTAL	87
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	89
3.1. Single-layered interphase	89
3.2. Multi layered interphase.....	90
3.3. Uncontrolled crystal growth.....	91
3.4. Ageing treatment in air.....	92
4. CONCLUSION.....	93

**CHARACTERIZATION OF SiC/C(B)/SiC MICROCOMPOSITES
BY TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY**

S. JACQUES, A. GUETTE, F. LANGLAIS and X. BOURRAT

Laboratoire des Composites Thermostructuraux

UMR 47 CNRS–SEP–UB1, Université Bordeaux-I

3, allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

ABSTRACT

Uniform or composition graded C(B) interphases in SiC/SiC model microcomposites were characterized by transmission electron microscopy after tensile tests and thermal ageing in air. A specific method was developed to prepare thin longitudinal sections of the tested specimens. Deflection of matrix cracks occurs within the uniform C(B) interphase as long as its anisotropy remains high enough (i.e. when the boron content is not too high). It takes place close to the most anisotropic layer (i.e. that containing 8 at. % of boron) in composition graded interphases. In both cases, crack deflection path does not reach the fiber, a feature which is consistent with the good mechanical properties. After ageing in air under tensile loading beyond the proportional limit (600°C ; $\sigma = 800$ MPa), the composition graded interphase (made of five sublayers in which the boron content increases from 0 at. % near the fiber to 33 at. % near the matrix) was observed to act as a glass forming protection, the pyrocarbon sublayer (at the fiber surface) remaining unoxidized.

1. INTRODUCTION

The thermomechanical behavior of ceramic matrix composites (CMCs) can be controlled by depositing on the fiber a thin film referred to as the "interphase" prior to the infiltration of the matrix. An understanding of the micromechanics involved during mechanical loading or under oxidizing conditions can be achieved by using transmission electron microscopy (TEM) [1,2] (i.e. by observation of the crack propagation modes).

In the present study a single-filament-test-specimen was used (microcomposite). A 50 mm-long single fiber was successively coated by two layers, first a thin film of interphase and then a thicker layer of matrix. This kind of specimen, which can be easily prepared by CVD, has been recently used to study the mechanical properties [3,4] or to develop and characterize new kinds of interphases [5,6]. A method for making thin longitudinal sections of microcomposites was developed and successfully applied to SiC/SiC microcomposites.

The aim of the present contribution is to report TEM characterization which has been performed on uniform or composition graded C(B) interphases (CGIs) developed in the companion paper [6] in order (i) to confirm the nature of the successive layers with different compositions constituting the CGIs, (ii) to link their mechanical characteristics to the crack deflection paths and (iii) to observe their evolution when submitted to oxidation conditions.

2. EXPERIMENTAL

In the direct ion thinning technique of a longitudinal section of a microcomposite (or a fiber), the thinning occurs circumferentially which sharpens the fiber. So, the thin area is obtained close to the fiber core and not near its external surface or the interphase. Berger and Bunsell have proposed,

for simple fibers, to align and set them in contact with each other on a copper ring [7]. Thus, each fiber surface is protected from the Ar^+ beams by adjacent fibers and thus the chance to obtain thin section of the fiber surface is increased (Fig. 1). Unfortunately, it was very difficult to use this method because of the space left between microcomposites, leading to a sharpening of the microcomposite tip. Thus, a simple and rapid method was developed in the case of specimen sparseness.

A few microcomposites (at least three) were laid parallel, not necessarily in contact with each other, on a silicone slab. Each microcomposite was at least 3 mm long. A drop of epoxy resin⁽¹⁾ was then carefully deposited so that microcomposites keep aligned on the slab as shown in figure 2.a. The microcomposites and the resin were then covered with a second silicone slab. The whole sample submitted to a slight pressure was heated in a drying oven at 160° C during two hours (Fig. 2.b). After curing, the two silicon slabs were removed yielding a thin hard resin sheet which contained the microcomposites, with a total thickness of about 20 μm , i.e. the microcomposite diameter (Fig. 2.c). Then, it was stucked on the TEM slot copper grid (1 mm wide 2 mm long) (Fig. 2.d). The so-prepared sample was then ion-milled⁽²⁾ at room temperature. This method enabled to fill in totally the spaces between two adjacent microcomposites with resin which protects the side surfaces from a too rapid ion beam milling.

This technique was applied to SiC/SiC microcomposites after tensile test, performed at room temperature up to failure. The microcomposites were those prepared and tested as reported in reference [6]. The interphases were made of C(B) materials with different uniform boron contents (I : pyrocarbon, II : 8 at. % B and IV : 20 at. % B) or CGIs A and A'. In the A-type CGI the interfacial sequence contained four sublayers in which the boron content

⁽¹⁾ Micro-Measurements-Wishay adhesive, Reference M-Bond 610.

⁽²⁾ Dual ion mill 600 from Gatan.

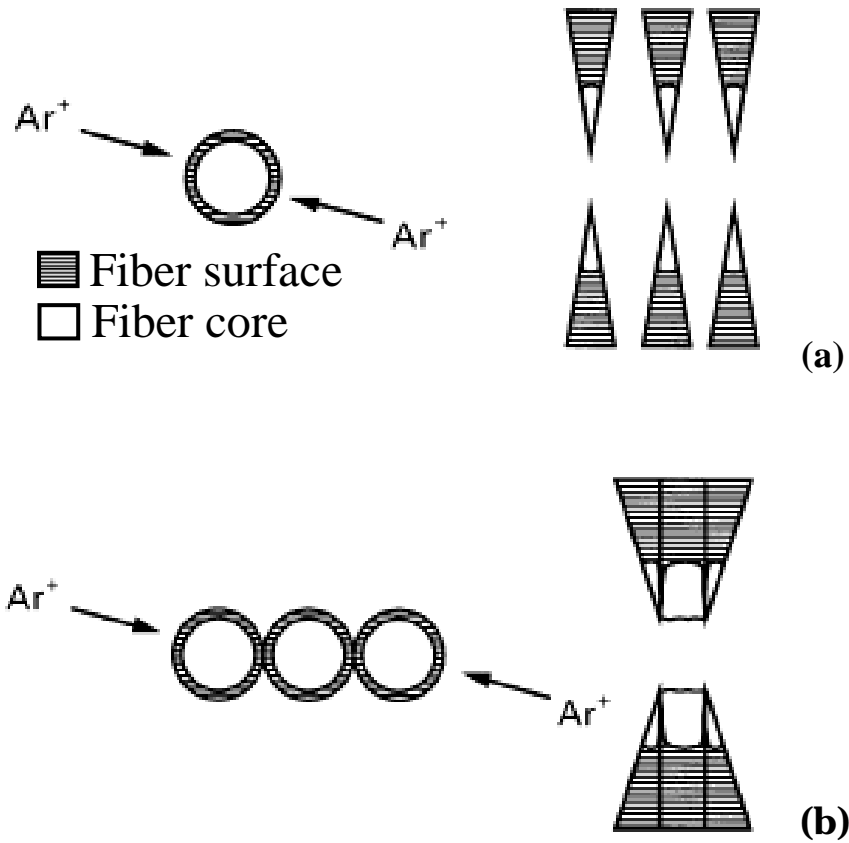


Figure 1 : Ion thinning of fibers in longitudinal sections according to Berger and Bunsell [7]:
 (a) Isolated fibers are ion thinned circumferentially and the fiber surface is removed.
 (b) The surface of the fiber in the middle is protected from the ion beam by the adjacent fibers and is still present on the observable thin regions.

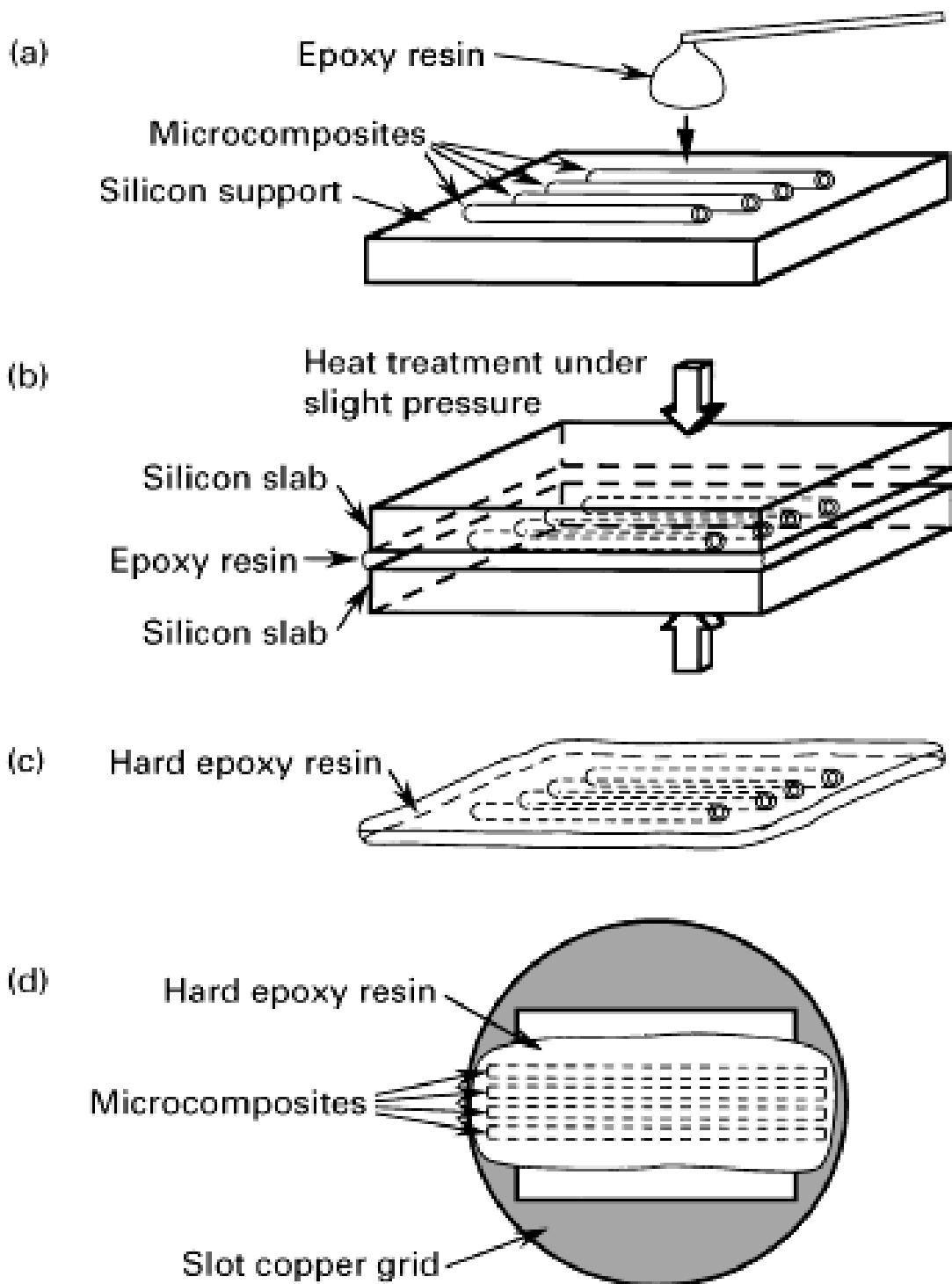


Figure 2 : Method for making thin longitudinal sections of microcomposites

increases by steps, between 0 at. % B near the fiber to 20 at. % B near the matrix. In the A'-type CGI an extra sublayer with about 33 at. % B was added near the matrix. Matrix crack deflections within interphases were observed by TEM⁽³⁾ according to the contrasted bright-field (BF) mode. These cracks are not artefacts due to thin foil preparations, since such cracks have never been observed within not tensile tested microcomposites prepared in the same way. Moreover, the resin selected for that preparation was usually observed within the matrix cracks, demonstrating that they were pre-existing before the sampling.

Microcomposites with interphase A' were also thinned and observed by TEM after thermal ageing in air at 600°C under load (applied stress : 800 MPa), using a previously described procedure [6]. A parallel electron energy loss spectrometer (PEELS)⁽⁴⁾ was used with an electron probe size of about 20 nm for chemical elemental analyses of the oxidized interphase.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Single-layered interphase

Figures 3.a. and 3.b. present typical crack deflections observed in microcomposites with uniform interphases I and II after tensile tests. In both cases, they occur within the interphase itself and not at the fiber surface. These results are consistent with the good mechanical properties observed for these microcomposites (average stress to failure : 1600 MPa and 1350 MPa respectively for microcomposites I and II) [6]. This feature has been reported to correspond to a "cohesive" failure mode for real 2D-SiC/PyC/SiC composites [1]. It is produced by a strong bonding of the interphase with the fiber. On line is

⁽³⁾ Philips CM 30 ST.

⁽⁴⁾ Gatan.

the very low matrix crack spacing observed in that case (Fig. 3.a : three matrix cracks observed in an area 10 μm long) (the large crack opening is an ion-milling artefact). These behaviors (i.e. cohesive failure mode, low crack-spacing) are the micromechanical evidences of a matrix cracking-based toughening. This is an alternative interfacial behavior to the debond/sliding mechanism in which the interface first debonds ("adhesive" failure) and where the major contribution to toughness involves sliding of the fibers along the debonded interfaces [8].

Figure 3.c. shows one of the very few cracks which could be observed in tested microcomposites with interphase IV. For this microcomposite, rather poor tensile characteristics were observed (average stress to failure : 985 MPa). It is assumed that the first matrix cracks that appear during the tensile test lead most of the time to failure. In figure 3.c., the crack propagates across the whole interphase and is deflected directly at the fiber surface. Here the bulk of the interphase does not play the role of matrix crack deflector. It has been shown in a previous paper [9] that for such a boron concentration in pyrocarbon (20 at. %) the texture is no more laminar but turned isotropic.

3.2. Multi layered interphase.

Figure 4 shows an observation of the CGI A' made of five C(B) sublayers with different boron contents. The successive sublayers can be easily distinguished owing to the different contrasts resulting from their different textures [9]. After tensile tests most of the microcomposites exhibited an extensive debonding at layer 2 / layer 3 interface. This debonding may be due to thermal residual stress after the CVD preparation at 950°C. Layer 2, which is rather highly anisotropic, is assumed to exhibit distinct thermal expansion coefficients depending on the direction (lower along the fiber axis than perpendicularly). Conversely, layer 3, whose anisotropy is much lower, may

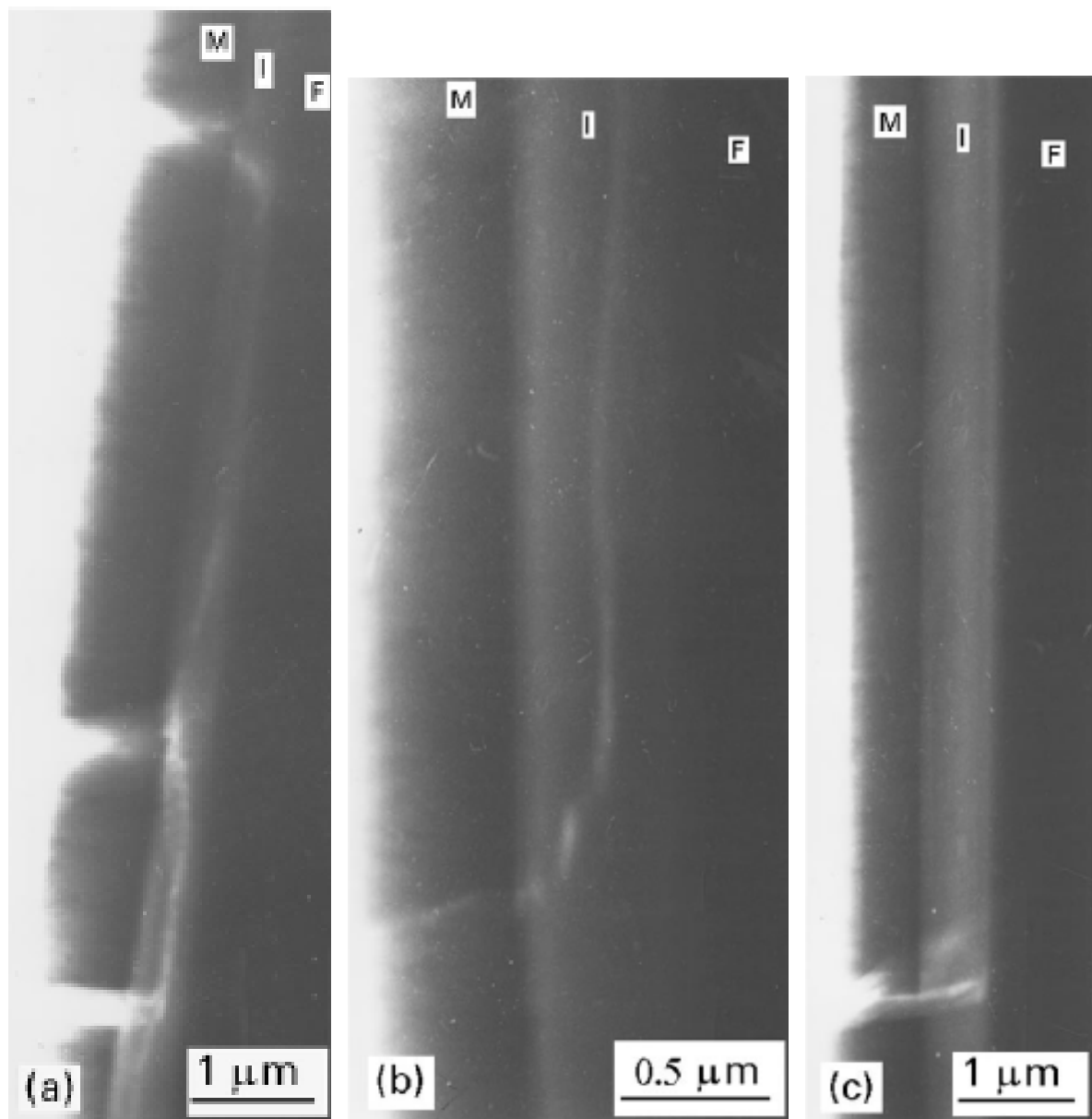


Figure 3 : Bright-field images of matrix crack deflections in microcomposites with uniform C(B) interphases: (a) I (PyC); (b) II (8 at% B); (c) IV (20 at% B). M, matrix; I, interphase; F, fiber.



Figure 4 : Bright-field image of matrix crack deflection (arrows) in compositional gradient interphase A'. (F: fibre; M: matrix; the numbers relate to the five different sublayers involved in the interphase.)

have different thermal expansion coefficients. As a consequence, radial and/or shear stresses may occur at that interface. These internal stresses release when the matrix is cracking. This relaxation allows to deflect matrix cracks, as shown in figure 5. In that case, deflection occurs far from the fiber surface, before they reach layer 1 (pyrocarbon), which is favorable for a good oxidation resistance. With regard to the ultimate performance it was seen that this interfacial behavior resulted in high strength and strain to failure (average stress to failure : 1340 MPa) [6]. For interphase A (average stress to failure : 1490 MPa), we could observe a crack multideflection at different levels of the multilayer (Fig. 6). Thus, arrangement of the different layers can control the crack deflection path within the interphase. This is very favorable, since multideflection is energy absorbing and thereafter participates to toughening as previously demonstrated [1].

3.3. Uncontrolled crystal growth

During TEM observations in BF mode of microcomposite thin longitudinal sections, dark areas appeared in interphase II (Fig. 7) or in layer 2 of the CGIs (Fig. 5). This particular phase is systematically present in the C(B) material containing about 8 at. % of boron [9] However, the content of this phase in the C(B) layer is rather low. The selected area diffraction (SAD) pattern over an area containing this phase (Fig. 8) reveals clearly the existence of submicrometric polycrystalline structures. High resolution TEM observations and PEELS chemical analyses have not been possible owing to a difficult thinning of such a heterogeneous material. Inter-reticular distances d calculated from the SAD pattern and a tentative index linking in the face-centered cubic (FCC) lattice (with a lattice parameter of 358 pm) are given in table 1. Figure 9 shows a microdiffraction pattern (electron probe diameter : 10 nm) with a four-fold symmetry axis corresponding to the FCC lattice. Such a

lattice does not correspond to any boron carbide usually deposited by CVD (B_4C , $B_{13}C_2$, $B_{50}C_2$...) [10-12] nor pure boron [12]. Figure 10 gives a SAD pattern obtained with the incident electron beam along the [110] direction. Such a diagram could be related to a diamond structure with {111} planar defects, (twins) but also irregular stacking faults as asserted by streaky spots occurrence in the [111] direction. This was already reported by many authors for small diamond crystal size obtained at high nucleation rate [13-16]. The presence of a diamond structure phase is unexpected because external excitations such as high-temperature filament or plasma or flame were not present. Nevertheless, diamond formation could be explained by the presence of halogens and boron in the reactional H_2 -rich mixture, in accordance with previous works [17,18].

3.4. Ageing treatment in air

Observations of interphases A' after ageing treatment in air reveal areas where the interphase remains entirely intact and others where it is partially oxidized as shown in figure 11. It has been difficult to correlate these observations with the presence of matrix cracks because thin areas were not extended enough. In figure 11, layers 3, 4 and 5 have been replaced by an amorphous material (as shown by a diffuse SAD pattern) made of silica, as proved by PEELS analysis (Fig. 12). On location of layers 1 and 2, carbon is still present (Fig. 13). This preferential oxidation can be attributed to the path of matrix cracks. It is supposed that cracks allow oxygen diffusion to layers 3, 4 and 5 but not to layers 1 and 2 because the deflection occurs between layers 2 and 3. Furthermore, oxide has probably protected the first two layers from air : the glass forming-based protection of the three external sublayers appears efficient. The absence of boron in the oxide after ageing can be explained by the great sensitivity of B_2O_3 towards air moisture resulting in volatile boric acid

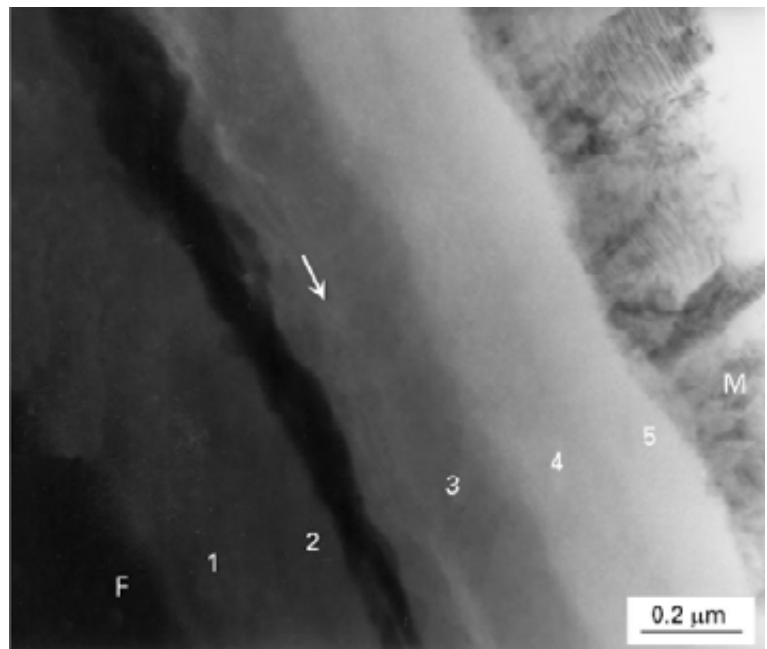
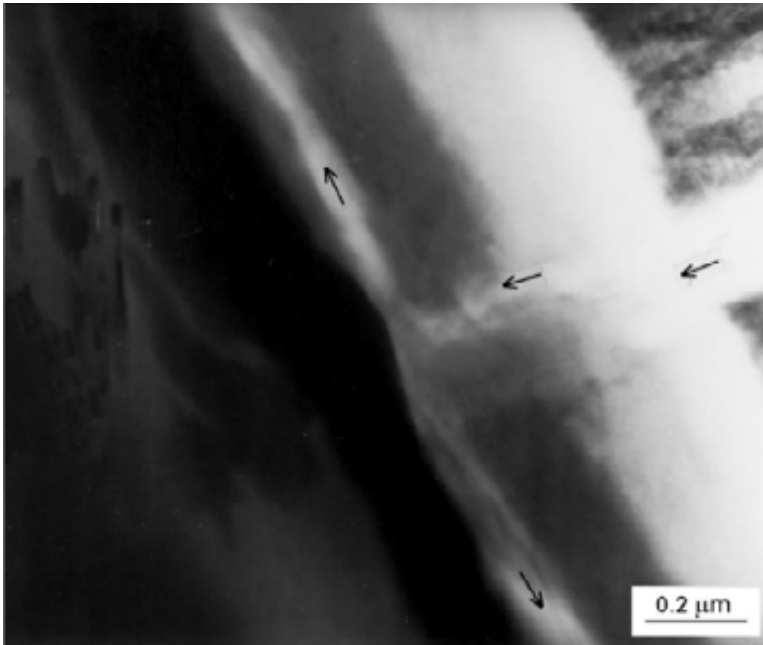


Figure 5 : Bright-field images of matrix crack deflection gradient interphase A'. The dark areas in layer 2 reveal the presence of polycrystalline structures.

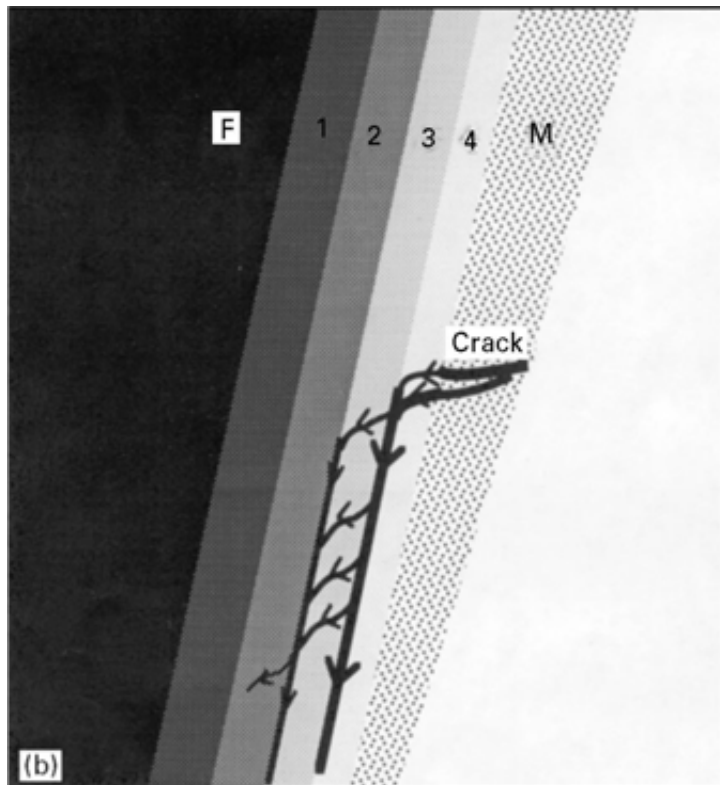
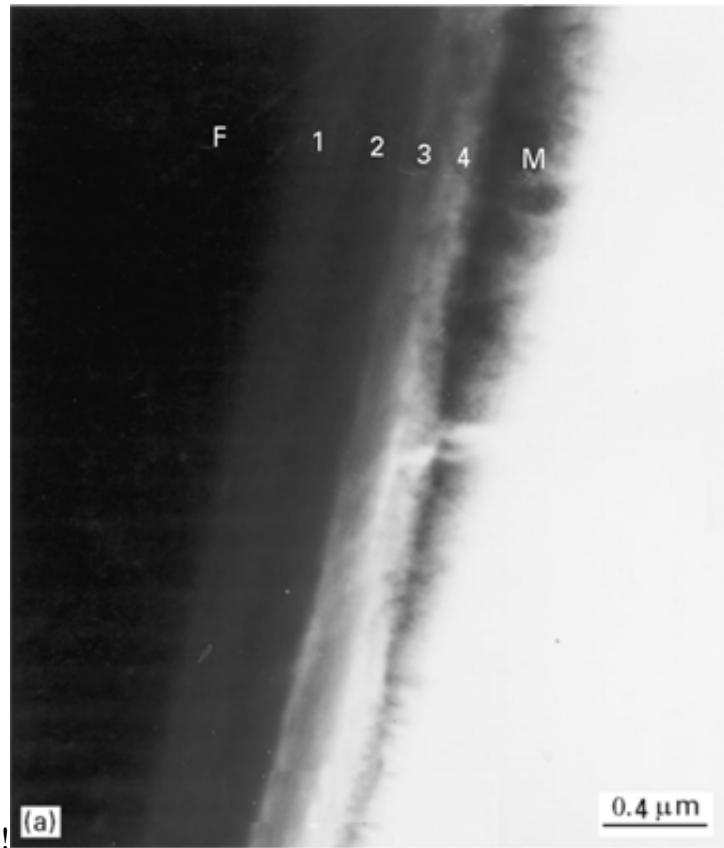


Figure 6 : A matrix crack deflection in compositional gradient interphase A: (a) brightfield image; (b) schematic diagram.

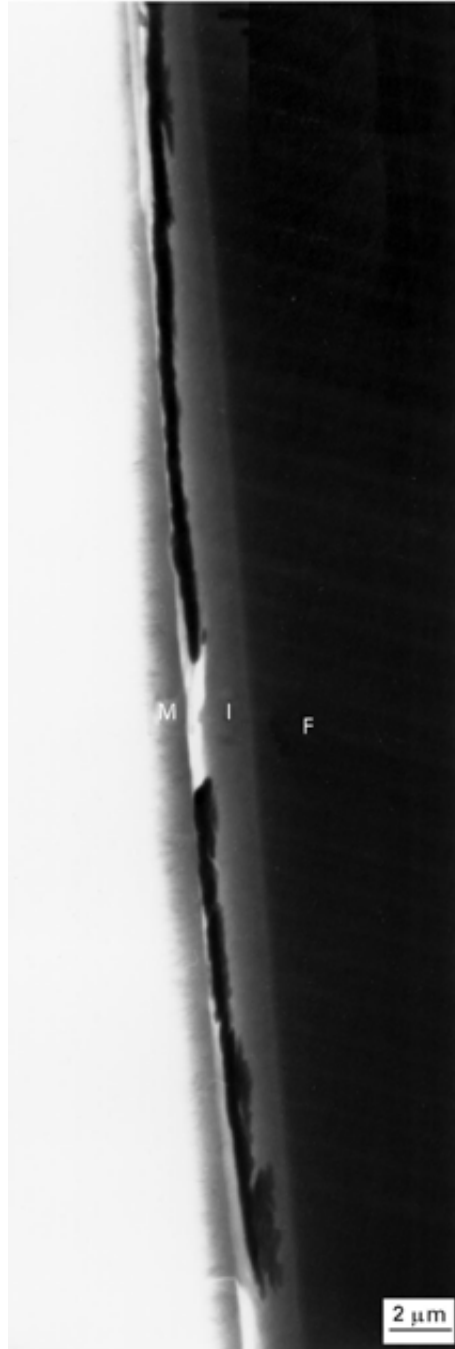


Figure 7 : Bright-field image of a microcomposite with interphase II. The dark areas in the interphase correspond to the polycrystalline structures.

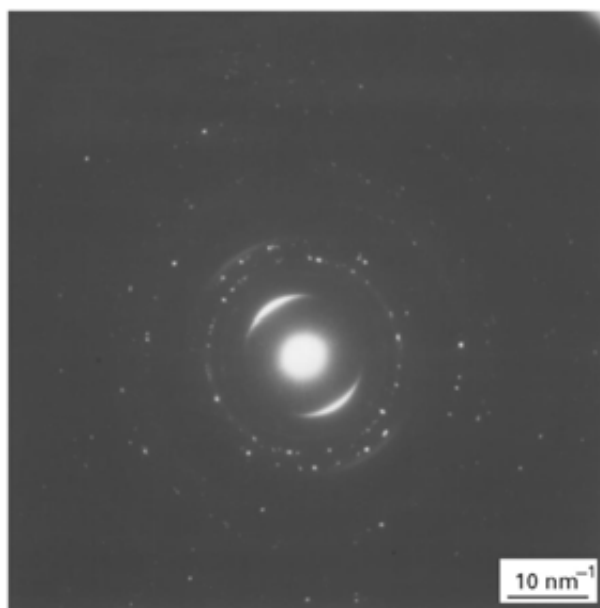


Figure 8 : An electron SAD pattern from the polycrystalline phase evidenced in figures 5 and 7.

hkl	d (pm)
111	207
200	179
220	127
311	108
222	103
400	90
331	82
420	80
422	73

Table 1 : Miller indices and inter-reticular distances d calculated from the SAD patterns of the polycrystalline phase evidenced in figures 5 and 7.

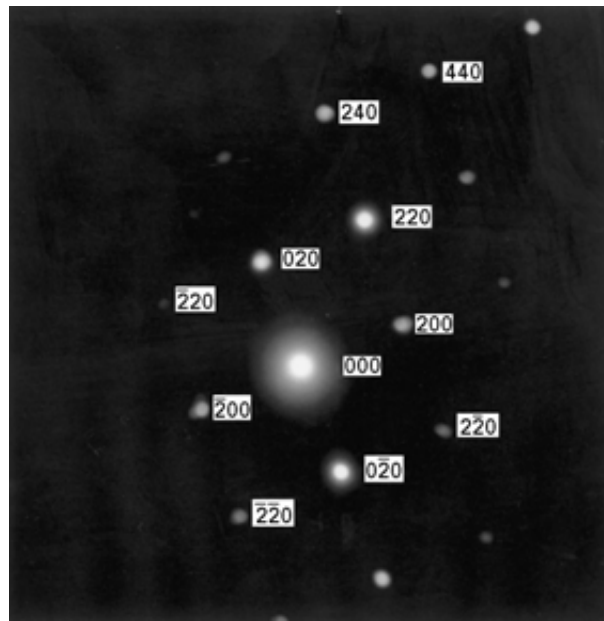


Figure 9 : Microdiffraction pattern of a single crystal which belongs to one of the dark areas of interphase II evidenced in figure 7.

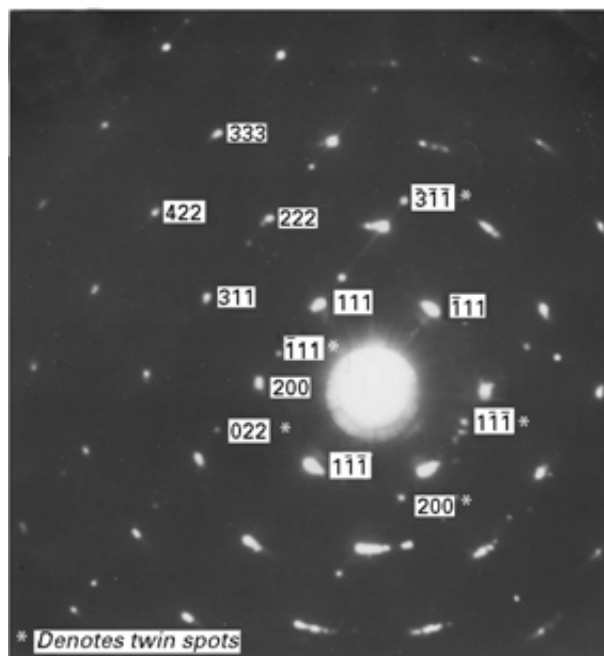


Figure 10 : SAD pattern from a single crystal which belongs to one of the dark areas of interphase II evidenced in figure 7. This pattern is typical of a twinned and faulted diamond structure.

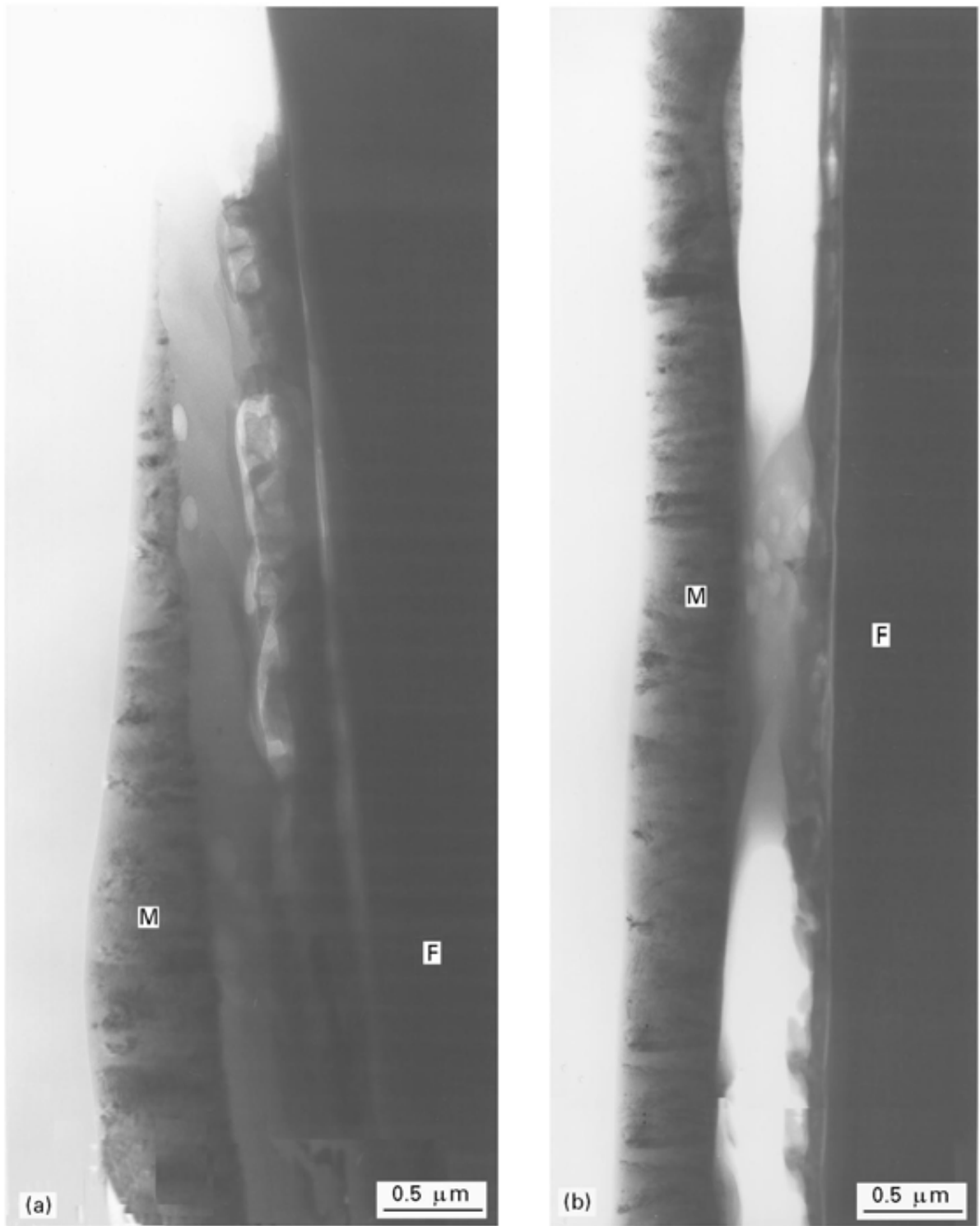


Figure 11 : Bright-Field images of a microcomposite with compositional gradient interphase A' after ageing in air at 873 K under load.

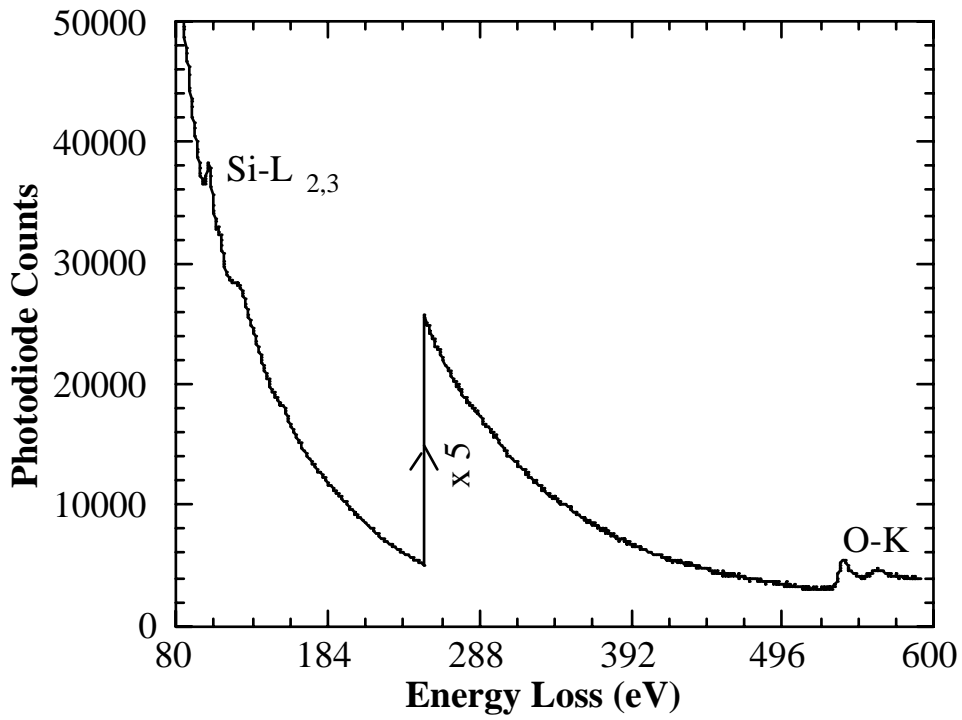


Figure 12 : EELS spectra from the oxide occurring in layers 3, 4 and 5.

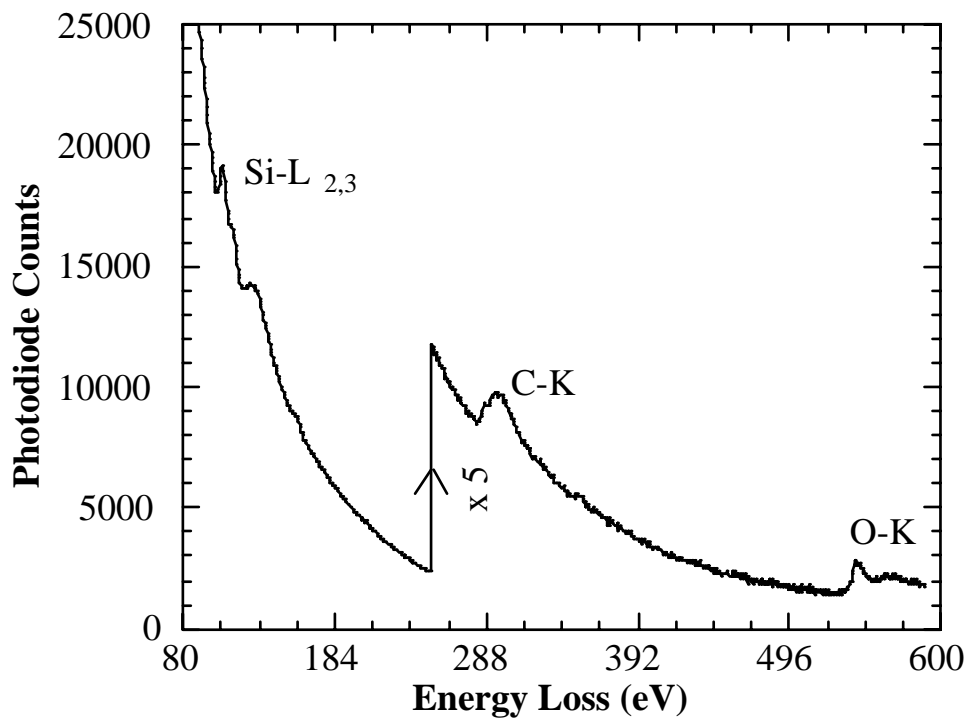


Figure 13 : EELS spectra from the partially oxidized layer 2 .

formation [19-21]. This phenomenon might be enhanced (even at room temperature) for TEM samples due to their very low thickness.

4. CONCLUSION

A method for making thin longitudinal sections of microcomposites has been developed in order to characterize by TEM interphases in SiC/C(B)/SiC. The matrix crack deflection paths after tensile tests of these microcomposites were observed. It was confirmed that good mechanical properties are due to a matrix crack deflection within the bulk of the interphase before reaching the fiber.

This method allowed to evidence by TEM the occurrence of a particular nano-crystallized phase which is embedded in a C(B) material with 8 at. % of boron. On the basis of measurements from SAD patterns and their index linking, this phase was found to correspond to diamond structure with planar defects.

Finally, in the composition graded interphases, an ageing in air results in a consumption of the boron-rich layers close to the matrix yielding a silica containing phase, which seems to protect the low boron content layers close to the fiber.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by CNRS and SEP through a grant to S. J. The authors wishes to thank M. Alrivie for her contribution to sampling techniques and R. Naslain for fruitful discussion.

REFERENCES

- [1] C. Droillard, J. Lamon and X. Bourrat, "Strong Interface in CMCs, Condition for Efficient Multilayered Interphases", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., R.A. Lowden, J.R. Hellmann, M.K. Ferber, S.G. Di Pietro and K.K. Chawla eds., Nov. 1994, Materials Research Society, Vol. 365, pp 371-376, (1995).
- [2] N. Frety, R. Molins and M. Boussuge, "Oxidizing ageing effects on SiC/SiC composites", Journal of Material Science, 27, pp 5084-5090, (1992).
- [3] J. Lamon, C., Rechiniac N. Lissart and P. Corne, "Determination of Interfacial Properties in Ceramic Matrix Composites using Microcomposites Specimens", Proc. 5th Euro. Conf. on Composite Materials (ECCM-5), Bordeaux, France, 7-10 April 1992, A.R. Bunsell, J.F. Jamet and A. Massiahet eds., EACM-CEC, pp 895-900, (1992).
- [4] J. Lamon, F. Rebillat and A. Evans, "Microcomposite Test Procedure for Evaluating the Interface Properties of Ceramic Matrix Composites", J. Am. Ceram. Soc., 78,[2], pp 401-405, (1995).
- [5] S. Jacques, A. Guette, F. Langlais, R. Naslain and S. Goujard, "High temperature lifetime in air of SiC/C(B)/SiC microcomposites prepared by LPCVD", Proc. HT-CMC I, 2nd Int. Conf. on High-Temperature Ceramic-Matrix-Composites (HT-CMC-II), Aug. 21-24 1995, Santa Barbara, USA, A.G. Evans and R. Naslain Eds., Published by The American Ceramic Society, Ceramic Transaction 57, pp 381-388, (1995).
- [6] S. Jacques, A. Guette, F. Langlais, R. Naslain, "C(B) materials as interphases in SiC/SiC model microcomposites", in Thesis N° 1398, Univ. Bordeaux I (France), (1995), to be published.

- [7] M. H. Berger and A. R. Bunsell, "Thin foil preparation of small diameter ceramic or glass fibres for observation by transmission electron microscopy", *Journal of Materials science Letters*, 12, pp 825-828, (1993).
- [8] A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, pp 187-206, (1990).
- [9] S. Jacques, A. Guette, X. Bourrat, F. Langlais, R. Naslain, C. Guimon and C. Labrugère, "LPCVD and characterization of boron-containing pyrocarbon materials", PhD Thesis N° 1398, Univ. Bordeaux I (France), (1995), to be published.
- [10] Klaus Ploog, "Composition and structure of boron carbides prepared by CVD", *Journal of Crystal Growth*, 24/25, pp 197-204, (1974).
- [11] L. Vandenbulke and G. Vuillard, "Composition and structural changes of boron carbides deposited by chemical vapour deposition under various conditions of temperature and supersaturation", *Journal of the Less-Common Metals*, 82, pp 49-56, (1981).
- [12] ASTM file.
- [13] G-H. M. Ma, Y. H. Lee and J.T. Glass, "Electron microscopic characterization of diamond films grown on Si by bias-controlled chemical vapor deposition", *J. Mater. Res.*, 5 [N° 11], pp 2367-2377, Nov 1990.
- [14] K. Suzuki, M. Ichihara, S. Takeuchi, N. Ohtake, M. Yoshikawa, K. Hirabayashi and N. Kurihara, "Electron microscopy studies of dislocations in diamond synthesized by a CVD method", *Phil. Mag. A-Phys. of Cond. Matter*, 65 [N° 3], pp 657-664, (Mar 1992).
- [15] W. Zhu, A.R. Badzian and R. Messier, "Structural imperfections in CVD diamond films", *J. Mater. Res.*, 4 [N° 3], pp 659-663, (May/June 1989).
- [16] "Diamond films and coatings", Edited by Robert F. Davis, NOYES PUBLICATIONS, (1993).
- [17] "Synthetic diamond : Emerging CVD science and technology", Edited by Karl E. Spear and John P. Dismukes, The Electrochemical Society Series, Wiley-Interscience publication, (1994).

- [18] D.E. Patterson, C.J. Chu, B.J. Bai, Z.L. Xiao, N.J. Komplin, R.H. Hauge and J.L. Margrave "Diamond growth with thermal activation of carbon-hydrogen-halogen systems and growth enhancement with the addition of oxygen", *Electrochem. Soc. Proc.*, 8, pp 3-11, (1991).
- [19] L.M. Litz and R.A. Mercuri, "Oxidation of Boron Carbide by Air, Water, and Air-Water Mixtures at Elevated Temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, 110 [N° 8], pp 921-925, (1963).
- [20] D.W. McKee, "Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance", *Carbon*, 24 [N° 6], pp 737-741, (1986).
- [21] K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano and Y. Uchiyama, "Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B₄C-SiC powders", *Carbon*, 33 [N° 4], pp 397-403, (1995).

PUBLICATION IV

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF 2D SiC/SiC COMPOSITES WITH COMPOSITION GRADED C(B) INTERPHASE

1. Introduction	99
2. Experimental.....	99
3. Results and discussion.....	101
3.1. AES interphase characterization	101
3.2. Ambient tensile tests.	101
3.3. Oxidation resistance.....	102
3.4. TEM characterization of 2D SiC/C(B)/SiC composites.....	103
3.4.1. C(B) interphase in the composite.....	103
3.4.2. C(B) interphase prior to matrix infiltration.....	104
3.4.3. Localization of the matrix cracks deviations.....	105
3.4.4. C(B) interphase after ageing test	106
4. Conclusion.....	107

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF 2D SiC/SiC COMPOSITES WITH COMPOSITION GRADED C(B) INTERPHASE

S. JACQUES, A. GUETTE, F. LANGLAIS and R. NASLAIN

Laboratoire des Composites Thermostructuraux

UMR 47 CNRS–SEP–UB1, Université Bordeaux-I

3, allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

S. GOUJARD

Société Européenne de Propulsion

BP 37, 33165 Saint Médard-en-Jalles, France

ABSTRACT

2D SiC/C(B)/SiC composites were prepared by CVI. The C(B) interphase, deposited by CVI from the $C_3H_8/BCl_3/H_2$ gaseous precursor, is made of five successive C(B)-layers with increasing boron content from the fiber to the matrix. This composition graded interphase permits to achieve good mechanical properties similar to those obtained with pure pyrocarbon interphase. But, surprisingly, the lifetime in air under load at high temperature of 2D SiC/C(B)/SiC composites is not improved despite the high percentage of boron in several sublayers of the interphase. These behaviors has been explained through TEM characterization of the interphase before and after matrix infiltration as well as after thermal ageing. The layer containing a low boron

content (about 8 at. %) is highly organized with carbon planes parallel to the fiber axis, a feature which favors the crack deflections. Conversely, the boron-rich layers exhibit a nano-porous texture probably due to a bad control of the growth process within the fibrous preforms. This nano-porous texture might be responsible for the poor oxidation resistance of these sublayers and consequently the rather short lifetime of the real 2D composites with respect to those previously reported for 1D SiC/C(B)/SiC model microcomposites.

KEY WORDS

SiC/SiC COMPOSITES, STRUCTURE, TEM, C(B) INTERPHASE, GRADIENT COMPOSITION INTERPHASE, LIFETIME UNDER LOAD, OXIDATION, TENSILE BEHAVIOR

1. Introduction

Turbostratic pyrolytic carbon is a classical interphase material in the 2D SiC/SiC composites, owing to its ability to deflect the cracks originating in the matrix and to protect the fiber from damaging [1-3]. In a recent study on SiC/SiC microcomposites, the addition of boron in pyrocarbon interphase (up to 33 at. %) has been shown to improve the oxidation resistance of these materials but to decrease their mechanical characteristics. By using a composition graded C(B) interphase, with a boron content increasing from 0 near the fiber to 33 at. % near the matrix, microcomposites were obtained with both good mechanical properties and high oxidation resistance [4].

The present paper deals with the preparation and characterization of this kind of interphase within actual 2D SiC/SiC composites.

2. Experimental

Stacks of 10 fabrics of 2D woven fibers⁽¹¹⁾ maintained pressed together with a graphite tooling were chemical vapor infiltrated (CVI) with a composition graded C(B) interphase (Fig. 1). The synthesis conditions were similar to those used in the previous study carried out on microcomposites [4]. The boron content of this interphase was increasing from 0 at. % B near the fiber to 33 at. % B near the matrix. The gaseous precursor was a C₃H₈/BCl₃/H₂ mixture and the graded composition of the deposit resulted from a step variation of the initial gas phase ratio $\alpha = 100 \times \frac{Q(\text{BCl}_3)}{Q(\text{C}_3\text{H}_8) + Q(\text{BCl}_3)}$ where Q(i) is the partial flow rate of species i. The infiltration durations were selected in order to obtain layers with constant thicknesses and a total interphase thickness of about 0.4 μm (Table 1). The total pressure and temperature of the CVI process were

⁽¹¹⁾ Si-C-O NICALON fiber (ceramic grade, NLM 202) from Nippon Carbon, Japan.

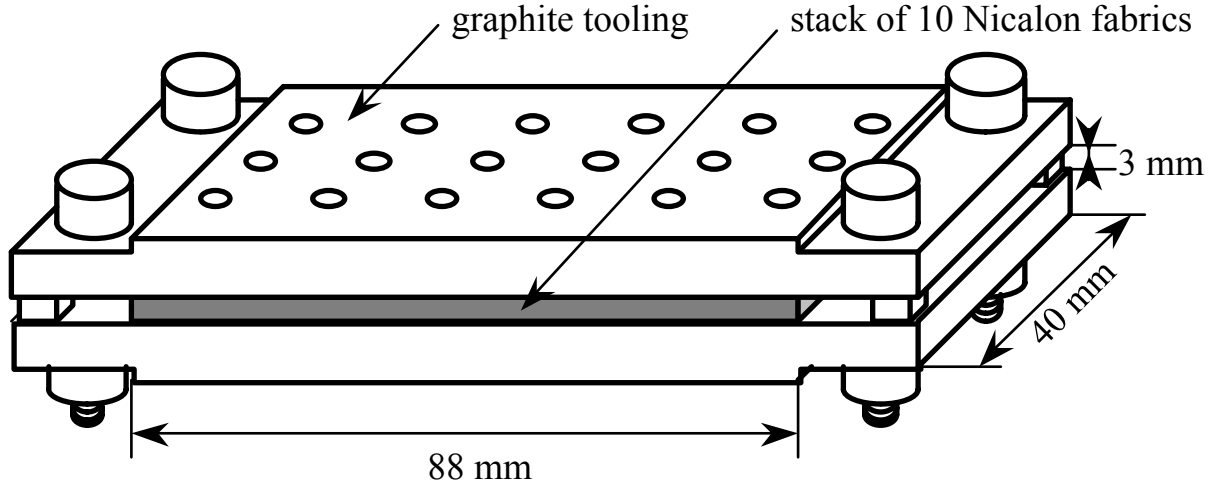


Fig. 1 : Graphite tooling in which the stack of Nicalon fabrics is maintained during the CVI process of C(B) interphase (Schematic).

α (%)	layer	infiltration time (min)	mean thickness (nm)
0	1	240	~ 80
30	2	8.3	~ 80
50	3	7	~ 80
70	4	18	~ 80
85	5	30	~ 80

Table I : Infiltration durations and thicknesses of C(B) interphase layers as a function of the initial gas phase ratio

$$a = 100 \times \frac{Q(\text{BCl}_3)}{Q(\text{C}_3\text{H}_8) + Q(\text{BCl}_3)}$$
 where $Q(i)$ stands for the gas flow rate of species i under standard conditions.

respectively 1.0 kPa and 950°C. After the interphase deposition, some fibers were extracted from the preform and characterized by Auger electron spectrometry (AES)⁽¹²⁾ in order to control the boron concentration gradient.

Finally, the 2D SiC/SiC composites were obtained by CVI of silicon carbide (SiC being the matrix) from a CH₃SiCl₃ (MTS)/H₂ precursor, according to a process which has been described elsewhere [5].

Three tensile specimens 8.5 cm in length were machined from these composites and were tensile tested at ambient temperature (with loading-unloading cycles in one test). The tensile stress was calculated from the applied load, assuming that the variations of the specimen cross-section area during loading could be neglected. The tensile strain was measured with an extensometer with a 25 mm gauge length. Six other test samples (0.33 x 1 x 6 cm³) were submitted to air ageing treatment at high temperature and under a constant load in four points bending corresponding to a stress of 150 MPa. Two samples were tested at 500°C, two at 600°C and two at 700°C.

Three types of samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM)⁽¹³⁾. The first was taken from a sample which has been submitted to the ambient tensile test with load cycles (Fig. 2.a). The second was taken from a specimen which has been aged under a four points bending load corresponding to a stress of 150 MPa at 600°C (Fig. 2.b) and the third was made of fibers extracted from a 2D preform only infiltrated with the C(B) composition graded interphase. Thin foils were prepared for the two first samples according to a classical procedure, i.e. the composite was embedded in an epoxy resin, the interesting parts were cut off with a diamond wire saw, thinned by mechanical polishing and then ion milling⁽¹⁴⁾. For the third sample, a specific procedure already described for the microcomposites study, was used [6]. The C(B) interphases were observed in TEM using bright field and high

(12) PHI 590 SAM from Physical Electronics / Perkin Elmer.

(13) CM 30 ST from PHILIPS, The Netherlands.

(14) 600 Duo Mill from GATAN, USA.

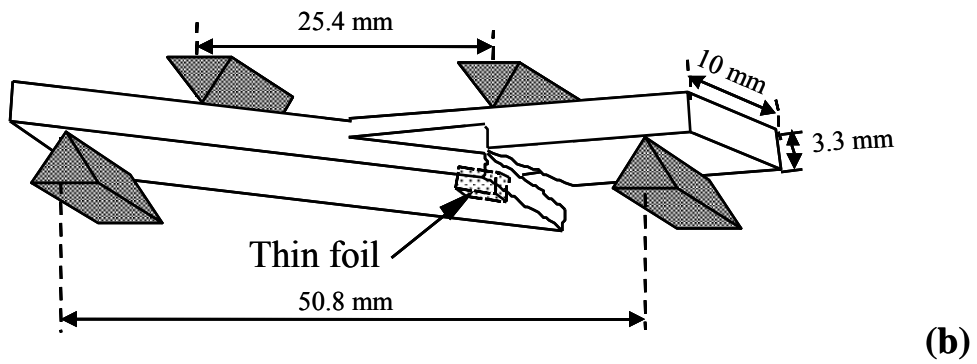
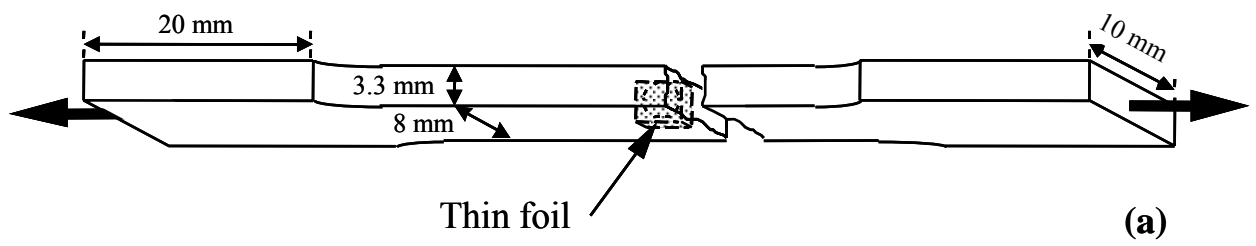
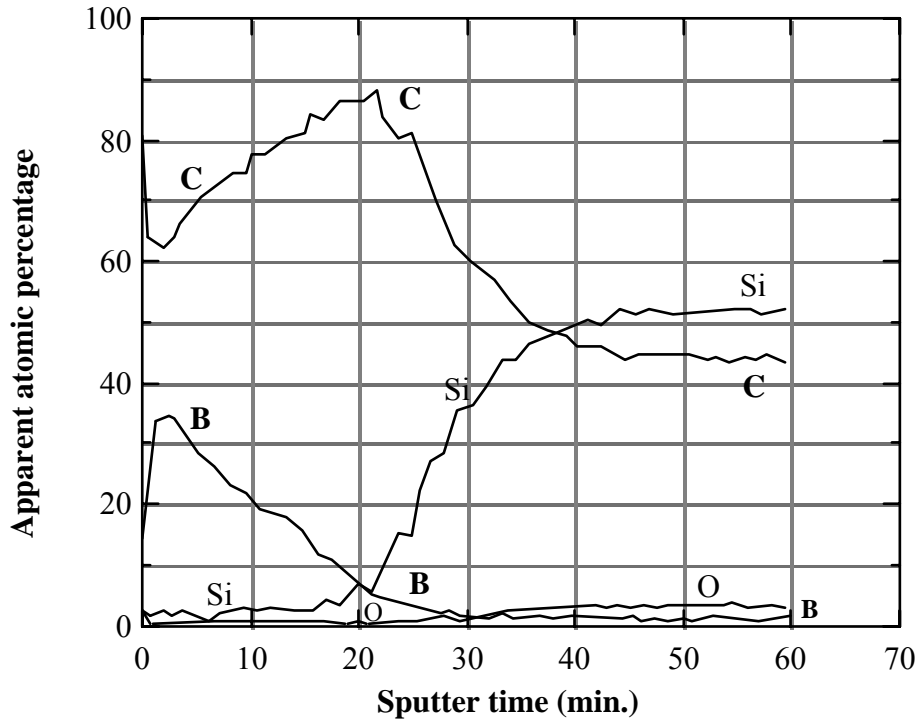
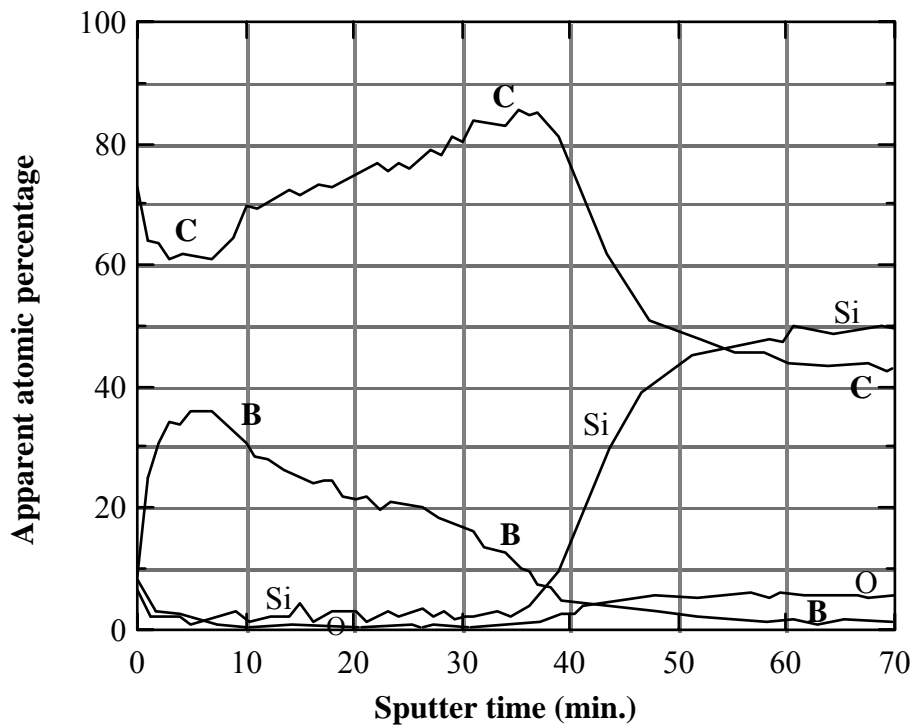


Fig. 2 : Location of the thin foil sample after failure in the tensile test specimen (a) and in the bending test specimen (b).



(a)



(b)

Fig. 3 : AES depth atomic concentration profiles for the C(B) composition gradient interphase in the center (a) and on the periphery (b) of the fibrous preform prior to matrix infiltration. (Sputter rate: 20 nm/min ; ref. Ta₂O₅)

resolution techniques. For symmetrical C-002 lattice imaging, a 11.5 nm^{-1} objective opening was used. The interphase composition was locally analysed by electron energy loss spectroscopy (EELS)⁽¹⁵⁾ with a probe diameter of about 20 nm.

3. Results and discussion

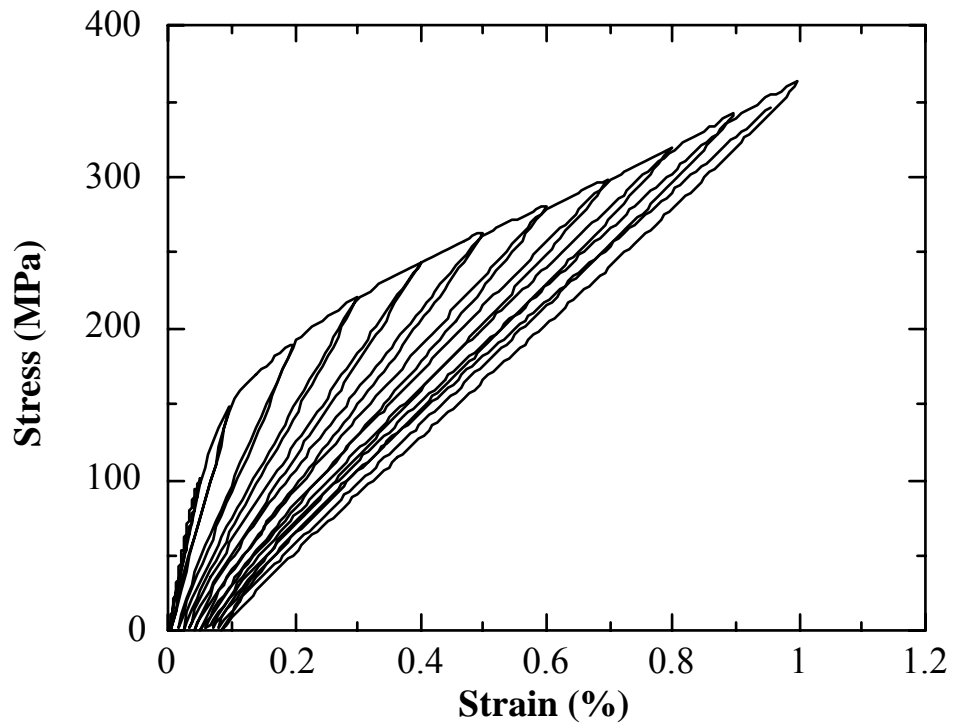
3.1. AES interphase characterization

Figure 3 gives the atomic concentration profiles within the interphase measured by AES in-depth and near the external surface of 2D SiC/C(B)/SiC composites preforms. Carbon and boron contents are similar to those obtained previously in SiC/C(B)/SiC microcomposites [4]. Conversely, the infiltration leads to different thicknesses of this interphase between the center and the periphery of the 2D preform (respectively $\approx 400 \text{ nm}$ and $\approx 800 \text{ nm}$, reference : Ta₂O₅).

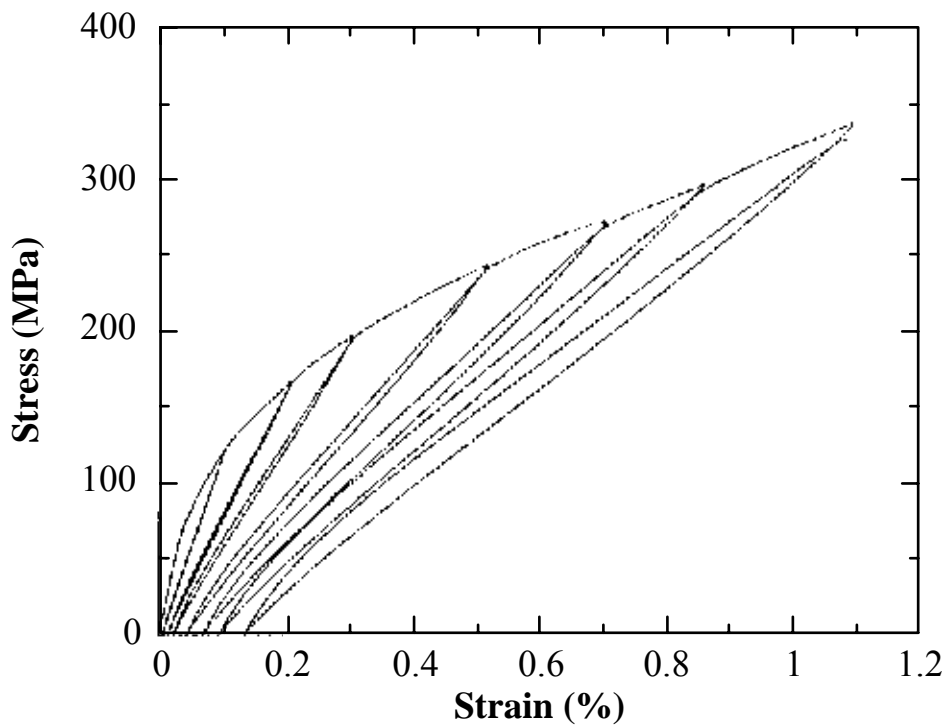
3.2. Ambient tensile tests.

The strain and stress to failure of SiC/C(B)/SiC 2D composites measured through three tensile tests were 0.96 % and 330 MPa, 1.1 % and 340 MPa and 1.1 % and 350 MPa. The proportional limit was about 65 MPa. These values are very close to those obtained for the classical pyrocarbon interphase in SiC/PyC/SiC composites [7], as previously reported for microcomposites [4]. Figure 4 shows the tensile tests curves with loading-unloading cycles for both types of 2D composites. Both behaviors are very similar. The hysteresis loops

⁽¹⁵⁾ Gatan.



(a)



(b)

Figure 4 : Tensile stress-strain curves with load cycles for (a) 2D SiC/PyC/SiC and (b) 2D SiC/compositional gradient C(B)/SiC.

exhibit at the end of the loading cycles a linear part which intercepts the origin of the stress-strain coordinate axes. This is a typical behavior of damageable elastic material. Nevertheless, some difference is apparent between the two types of composites. The curvature of the non-linear domain is lower and more smooth up to 0.2 % in strain for the C(B) composition graded interphase. Moreover, after being submitted to equivalent stresses, the samples with C(B) interphases exhibit residual strains 50 % higher and hysteresis loops areas 30 % higher than for their counterparts with PyC interphases. This difference suggests that the C(B) graded composition interphase leads to a slightly weaker fiber-matrix bond than the classical PyC interphase [8].

3.3. Oxidation resistance.

The 2D SiC/C(B)/SiC composites, submitted to ageing treatments in air under bending loading, exhibit lifetimes of 513-601 hrs at 500°C, 22-43 hrs at 600°C and 4-7 hrs at 700°C. These values are of the same order as those obtained under similar conditions for the classical 2D SiC/PyC/SiC composites [9]. The improvement with respect to 2D-SiC/PyC/SiC composites previously obtained in an ageing study carried out on the corresponding microcomposites [4] could not be found again. This difference could be explained on the basis of the two main following reasons. The first may be related to the difference in the applied load pattern : tensile ageing at a stress close to the proportional limit for the microcomposites and bending ageing at a stress largely higher than the proportional limit for the 2D-real composite. The second could be a difference between the microstructure of the C(B) graded composition interphase in the microcomposite (CVD process) and the 2D composite (CVI process), although the composition gradient is similar in both cases, as shown by the AES profiles [4].

3.4. TEM characterization of 2D SiC/C(B)/SiC composites

3.4.1. C(B) interphase in the composite

Figure 5 gives a bright field image of the C(B) interphase close to a transverse fiber (the thin foil presently studied is taken from a sample submitted to tensile test). Layers 1 and 2 are clearly apparent owing to a marked difference in contrast. The first appears as a uniform high grey, probably related to a poorly organized pyrocarbon. Conversely, the second exhibits (i) a columnar microstructure of the C(B) with a growth direction perpendicular to the fiber surface and (ii) a high crystallization state as shown by a dark grey contrast. The layers 3 and 4 are very similar with a high contrast, including dark zones (probably nanometric well-crystallized grains) embedded in bright zones, corresponding to amorphous parts and/or nanometric pores. Layer 5 is difficult to distinguish from the matrix, a feature which could result from a partial infiltration of SiC within this part of the interphase.

Figure 6 shows the EELS spectrum for each layer of the C(B) graded interphase. Carbon (K edge at 284 eV) and boron (K edge at 188 eV) are evidenced and the boron content increases from layer 1 to layer 4. In layer 5, a silicon peak ($L_{2,3}$ edge at 99 eV) is observed, which partially overlaps the boron peak. This last result seems to confirm the occurrence of some infiltration of SiC within the matrix side part of the interphase.

The very dark nanometric crystals (up to 20 nm in size) visible in the bright field image of layer 3 and 4 were analysed by microdiffraction (with a spot size of 10 nm), as shown in figure 7. The obtained pattern is quite surprisingly that of β -SiC nanocrystals.

On the basis of all the observations reported above for layers 3 to 5, a nano-porous C(B) microtexture can be suggested, whose porosity is partially filled with SiC nanocrystals.

Further investigations on the various parts of this C(B) composition graded interphase were carried out by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The image of layer 1 can be associated to a weakly organized pyrocarbon, with only a slight anisotropy (Fig. 8). This type of pyrocarbon is very similar to the one obtained under identical conditions by CVD for microcomposites [4]. Layer 2, shown in the lower part of the image in figure 9, exhibits a very high anisotropy with the carbon layer stack oriented parallel to the fiber axis. This layer is also very similar to the corresponding layer obtained by CVD in microcomposites [4]. Layers 3 (upper part of figure 9) and 4 (figure 10) reveal lattice fringes with marked contrasts and carbon layer stacks which form winding sheets (about 5 nm in width and up to 50 nm in length) without preferred orientation. At the interface between layer 2 and 3, stacks of layer 3 occur perpendicularly to stacks of layer 2. Between these sheets, weakly contrasted zones (about 10 nm in size) appear which could be either amorphous solid or crystals whose orientation do not fulfil the Bragg conditions or at last porosity. In the HRTEM image of layer 4 (Fig. 10), nanocrystals of β -SiC (with (111) planes slightly visible) were evidenced as in bright field images (Fig. 7). The occurrence of such nanocrystals seems to confirm the presence of nano-porosity within layers 3 and 4. This sponge-like nanotexture is very different from the more dense nanotexture of corresponding interphase layers resulting from CVD in microcomposites [4].

3.4.2. C(B) interphase prior to matrix infiltration

In order to understand the effect of matrix infiltration on the nano-structure of the C(B) graded interphase in the 2D composites, the interphase was

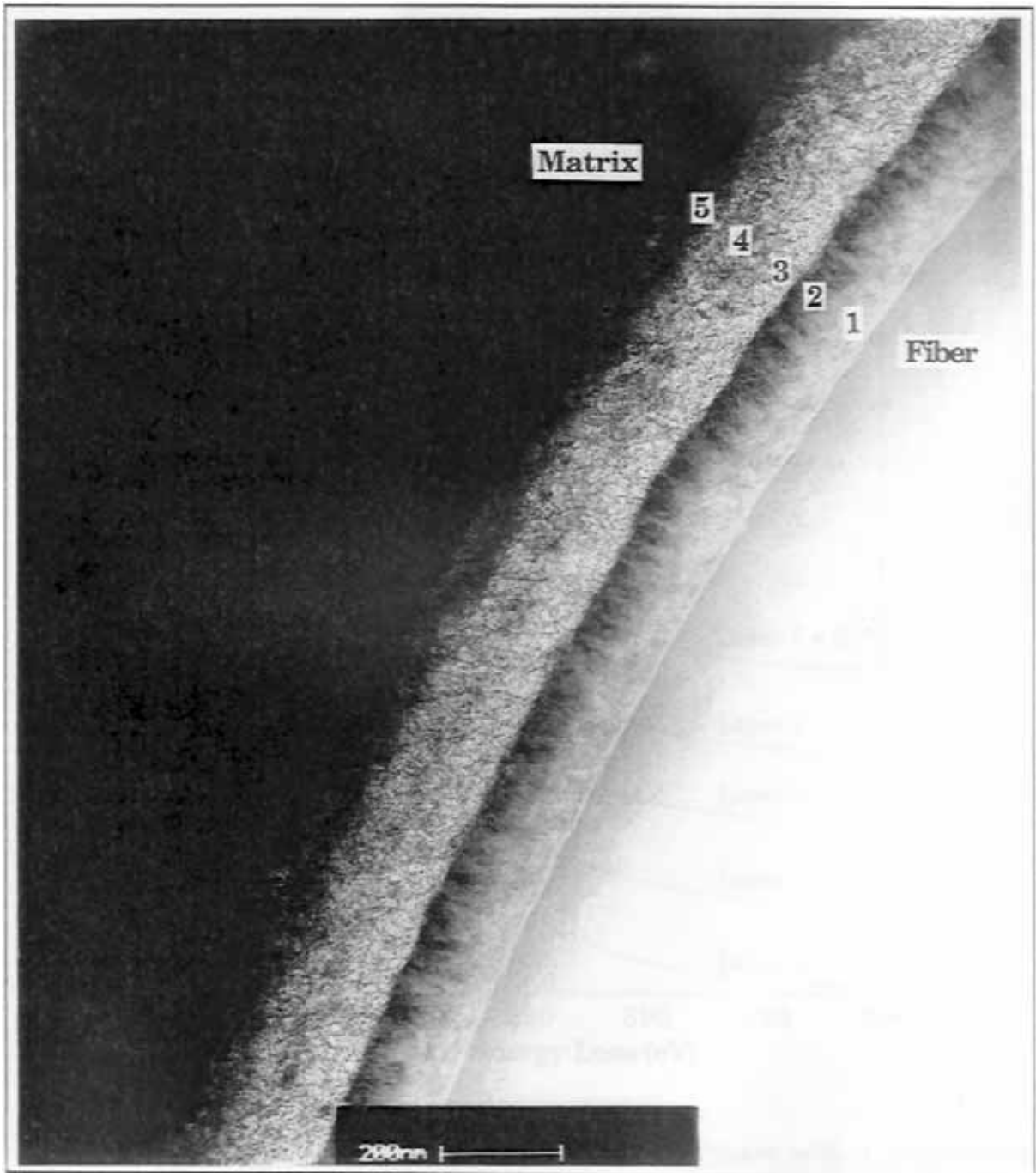


Figure 5 : Bright-field TEM image of the composition graded C(B) interphase showing the five interphase layers.

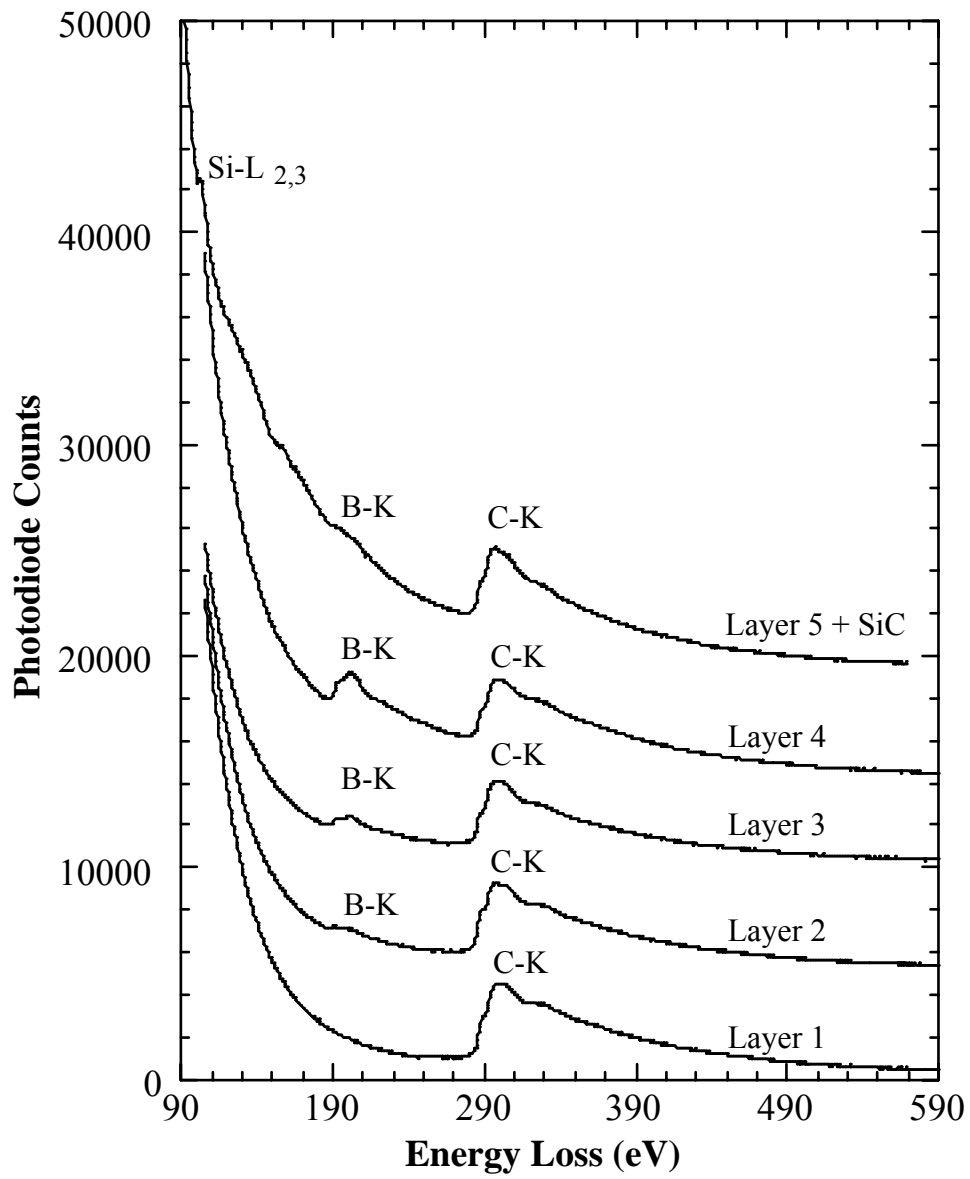


Fig. 6 : EELS spectrum from the CVI C(B) interphase with a composition gradient.

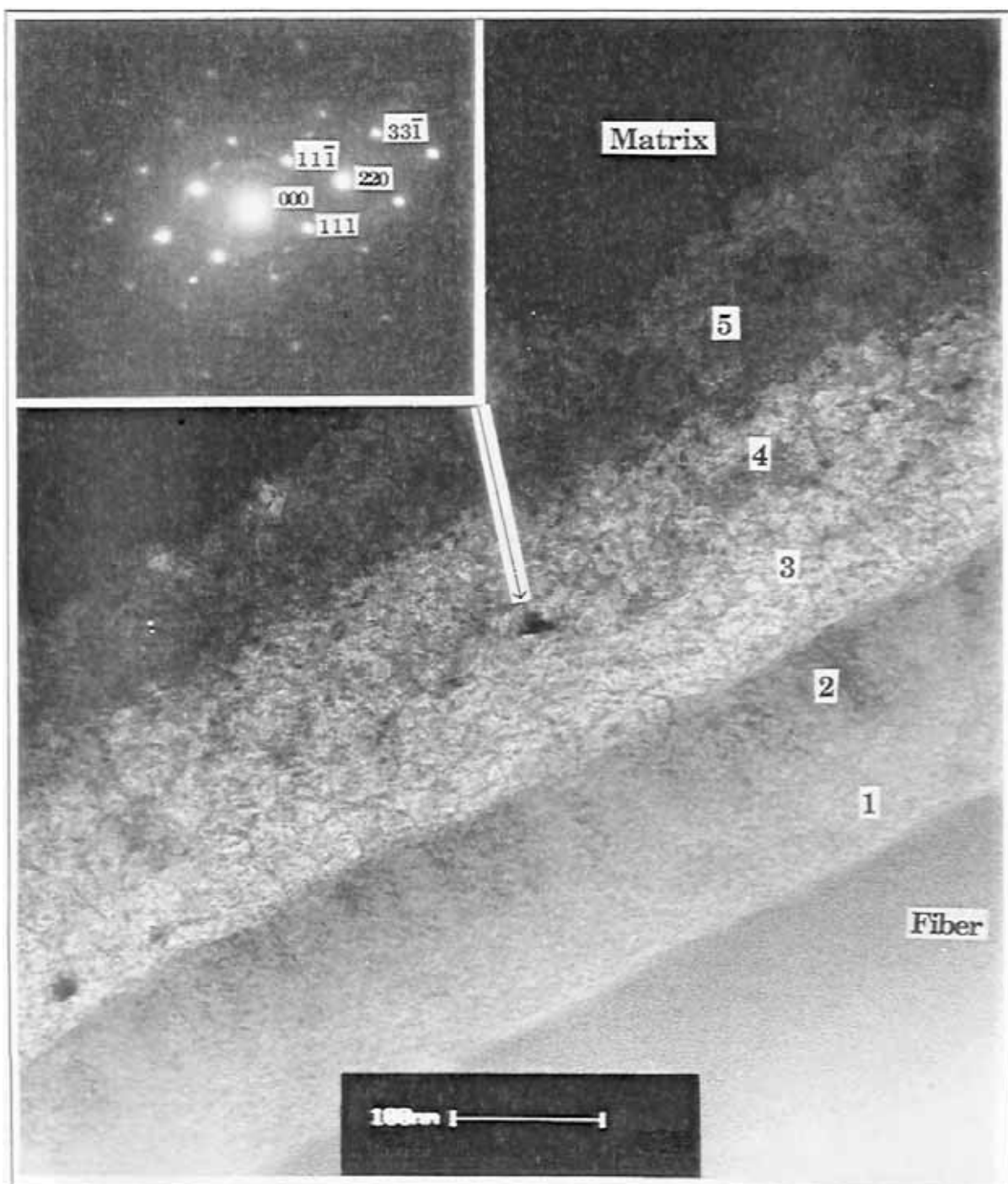


Figure 7 : Bright-field TEM image of the interphase with microdiffraction (insert) of a nano-crystal entrapped in layer 4.

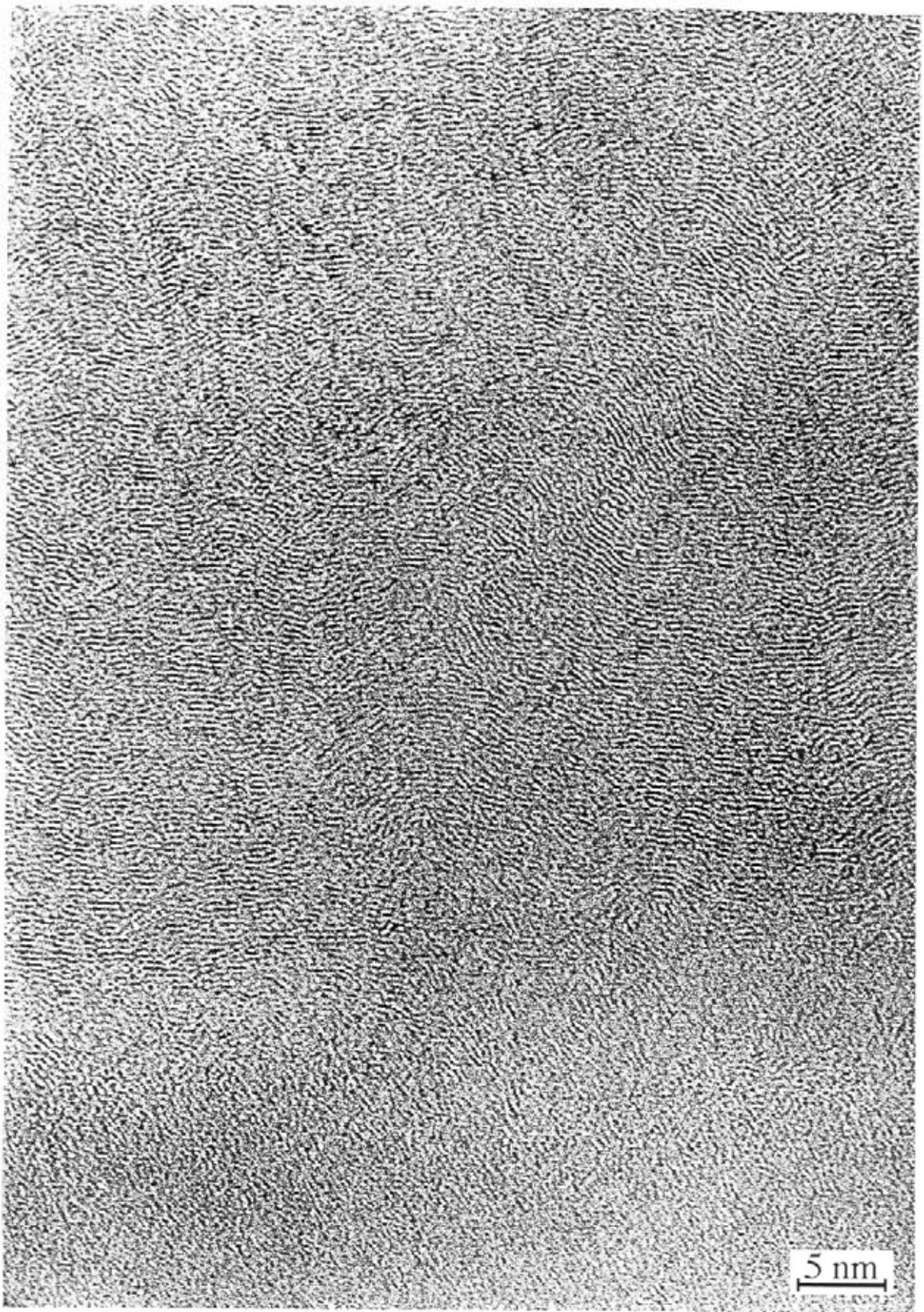


Figure 8 : HRTEM image of layer 1.

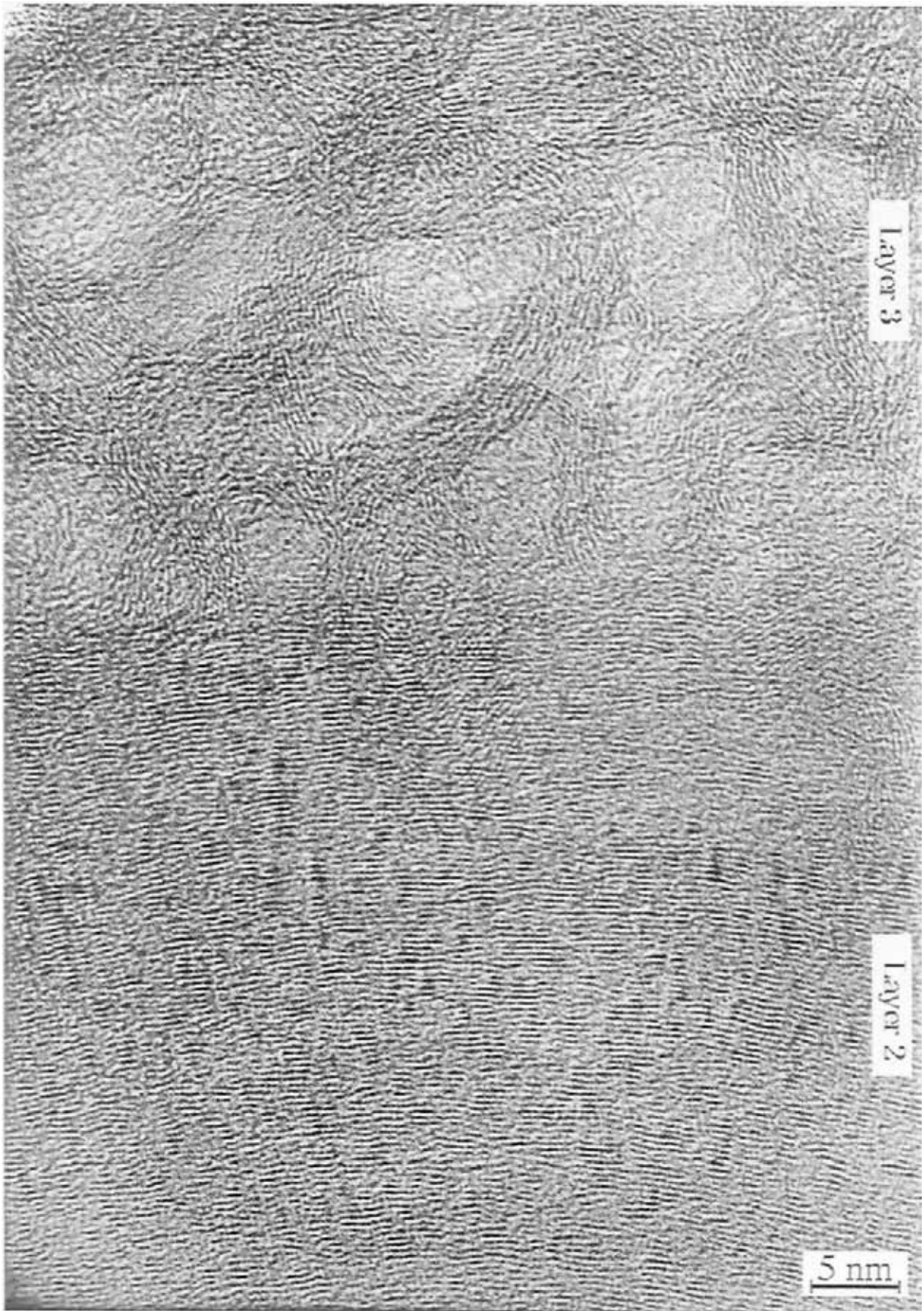


Figure 9 : HRTEM image of layers 2 and 3.



Figure 10 : HRTEM image of layer 4.

observed before infiltration using TEM. High magnification bright field image (Fig. 11) shows also a nano-porous microtexture for layers 3, 4 and 5, but these layers cannot be distinguished. On the other and, layer 2 contains singular crystals similar to those observed in the corresponding layer of the C(B) interphase in microcomposites. Identical reticular distances are deduced from a selected area diffraction pattern recorded for these crystals (Fig. 12). (111) lattice fringes of this phase are visible in figure 13. This HRTEM observation shows that these crystals are mixed here with amorphous carbon due to Ar⁺ ion milling effect.

Thus, the infiltration of the matrix in the 2D composites is not the cause of the sponge-like nanotexture of the boron-rich part of the C(B) graded interphase, the corresponding layers being slightly infiltrated by SiC. Conversely, the singular crystals, identified as diamond-like structure with many stacking faults in microcomposites[4], seem to have disappeared during the densification (i.e. at 1000°C and during several hundreds hours), which is consistent with the metastable nature of the nanocrystals.

The nano-porous texture observed for layers 3, 4 and 5 could result from the stagnation of by-products (such as HCl) together with the reactive species within the fibrous preform. The growth rate of such boron-rich layers being very high [10], HCl and H₂ species could be confined inside the solid deposit, which could lead to the formation of partly open nano-pores. Consequently, SiC matrix could be infiltrated within such layers.

3.4.3. Localization of the matrix cracks deviations

As shown in figure 14, the tensile test results in deflection of the matrix cracks and their propagation mostly within layer 2, i.e. the most organized layer. The nano-porous part of the interphase (layers 3 to 5) does not deviate the crack. Layer 2 seems to be responsible for the good ambient mechanical

properties of the composite. This feature is consistent with the assumption that matrix crack deflection is favored in interphase displaying a layered crystal structure or a layered microstructure [11]. Figure 15 shows another crack deflection which occurs between layer 2 and 3 as in microcomposites [6].

3.4.4. C(B) interphase after ageing test

To try to explain the relatively weaker behavior of the present 2D SiC/C(B)/SiC composites when submitted to an ageing treatment in air under load, the C(B) graded composition interphase was observed by TEM after such a test.

TEM bright field observations have shown that only the interphases deposited on transverse fibers (i.e. perpendicular to the sample axis) have been oxidized. This result can be explained by (i) the shorter path way for oxygen along these fibers than along the longitudinal fibers and (ii) the localization of the matrix cracks in the plane of transverse fibers, the corresponding interphases being more rapidly exposed to air.

Bright field image in figure 16 shows a zone of the interphase where it has been partially oxidized. Layers 1, 3, 4 and 5 were replaced by an amorphous material (its electronic diffraction pattern is a diffuse halo) which seems to contain bubbles being possibly entrapped in the sample during cooling. EELS analysis shows that this materials is mainly made of silica, as for the oxidized interphase in microcomposites. Layer 2 in the present 2D composite seems to have better resisted to oxidation for it was only partially replaced by silica, as shown in the EELS spectrum of figure 17. The more rapid consumption of layer 1 can be attributed to the absence of boron on the one hand, whereas that of layers 3, 4 and 5 can be assigned to their porous nanotexture which gives them a high specific surface exposed to air on the other hand. Finally, figure 18

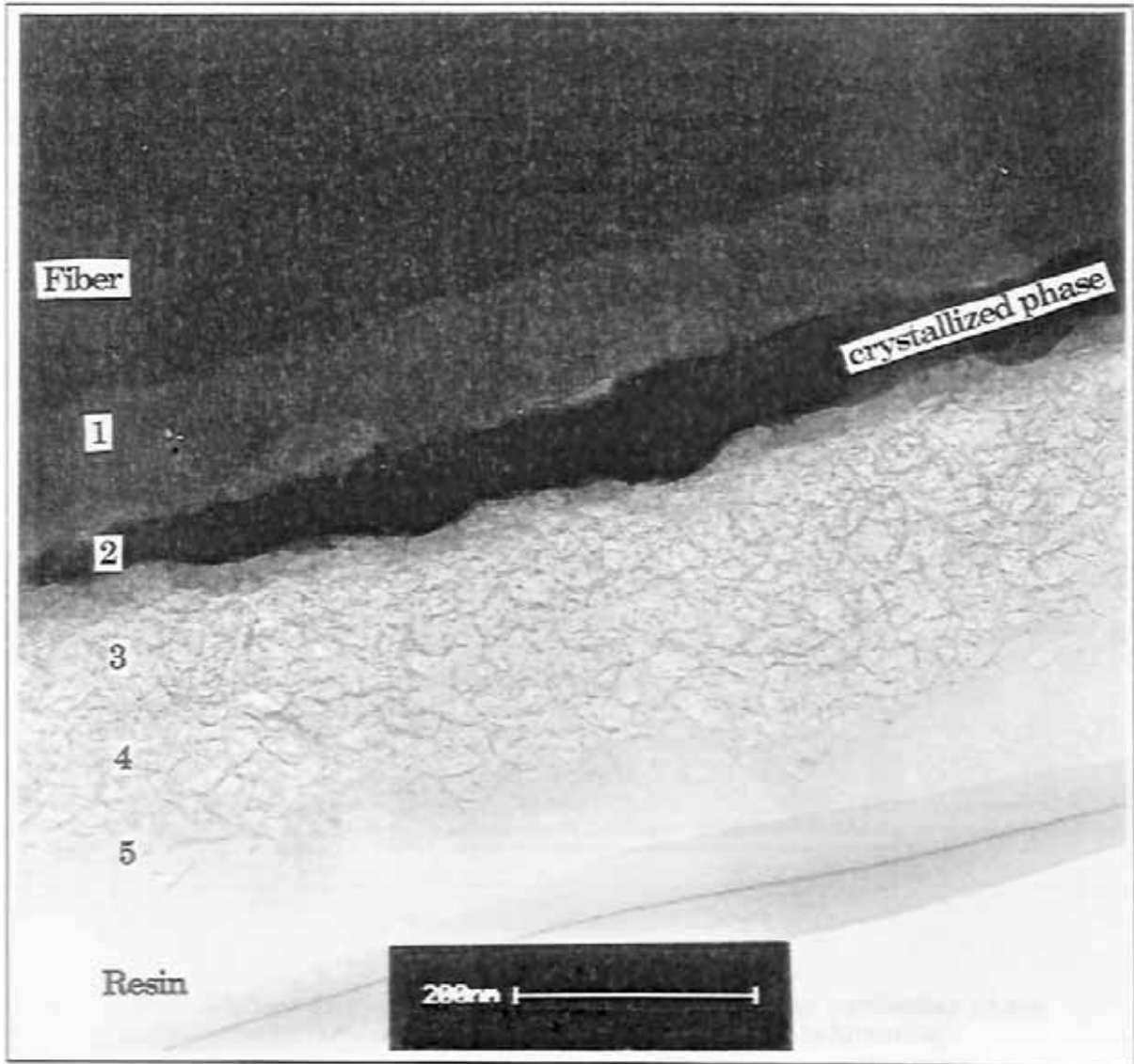


Figure 11 : Bright-field TEM image of the interphase prior to matrix infiltration.

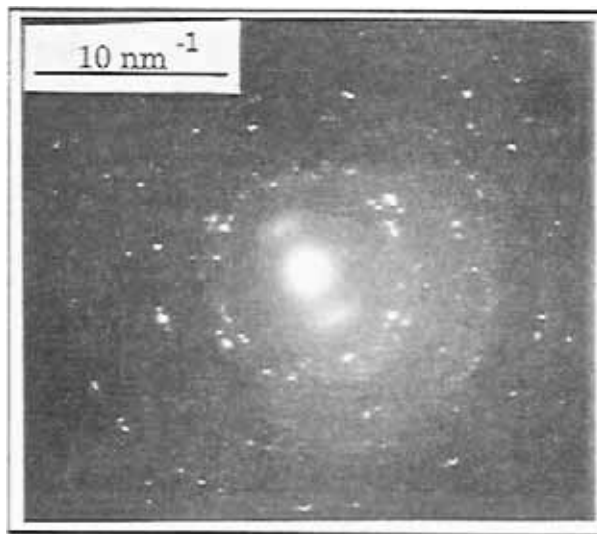


Figure 12 : An electron SAD pattern from the particular phase present in layer 2 prior to matrix infiltration.



Figure 13 : HRTEM image of the particular phase present in layer 2 prior to matrix infiltration.

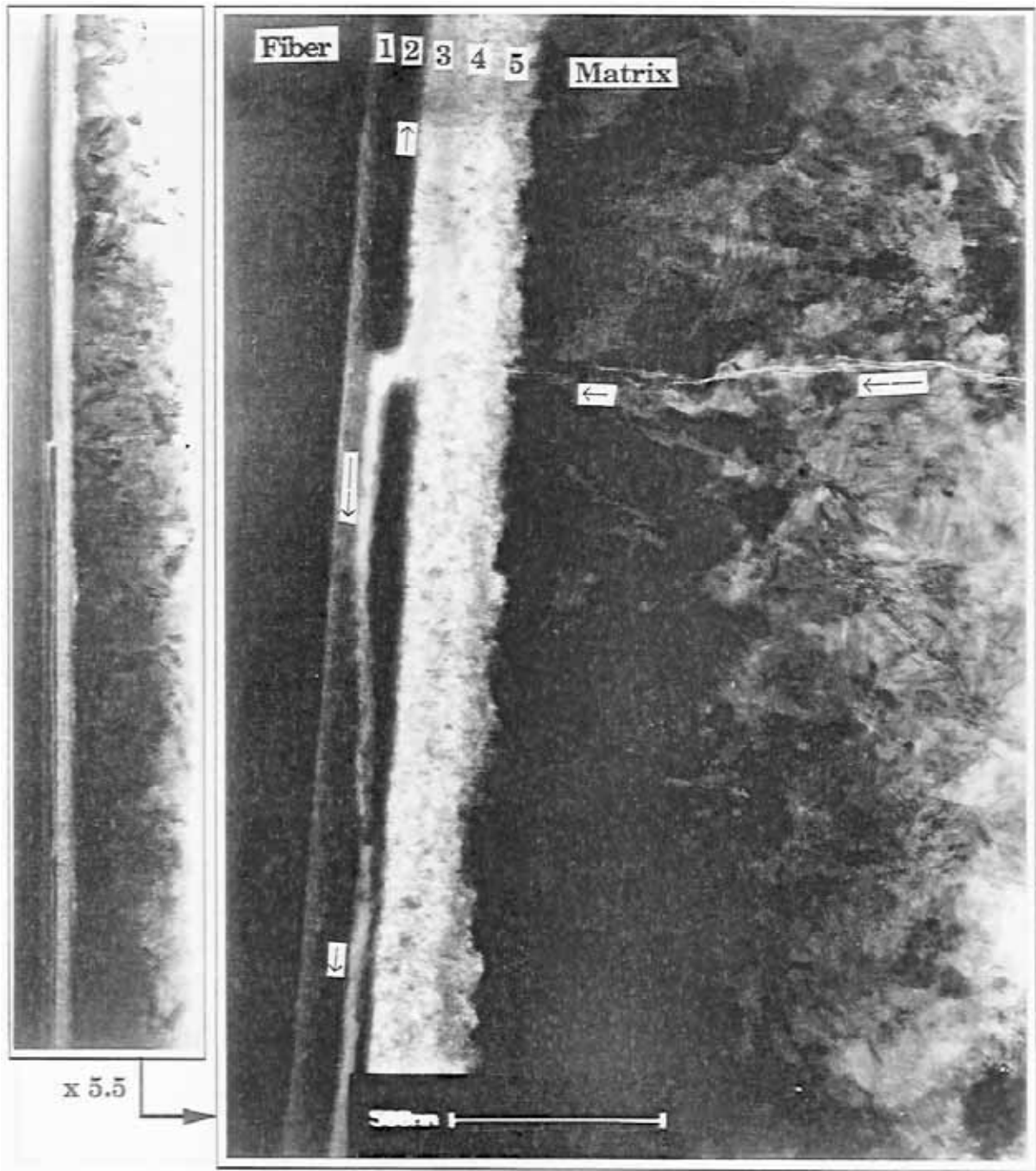


Figure 14 : Bright-field TEM images of a matrix crack deflection in the composition graded C(B) interphase.

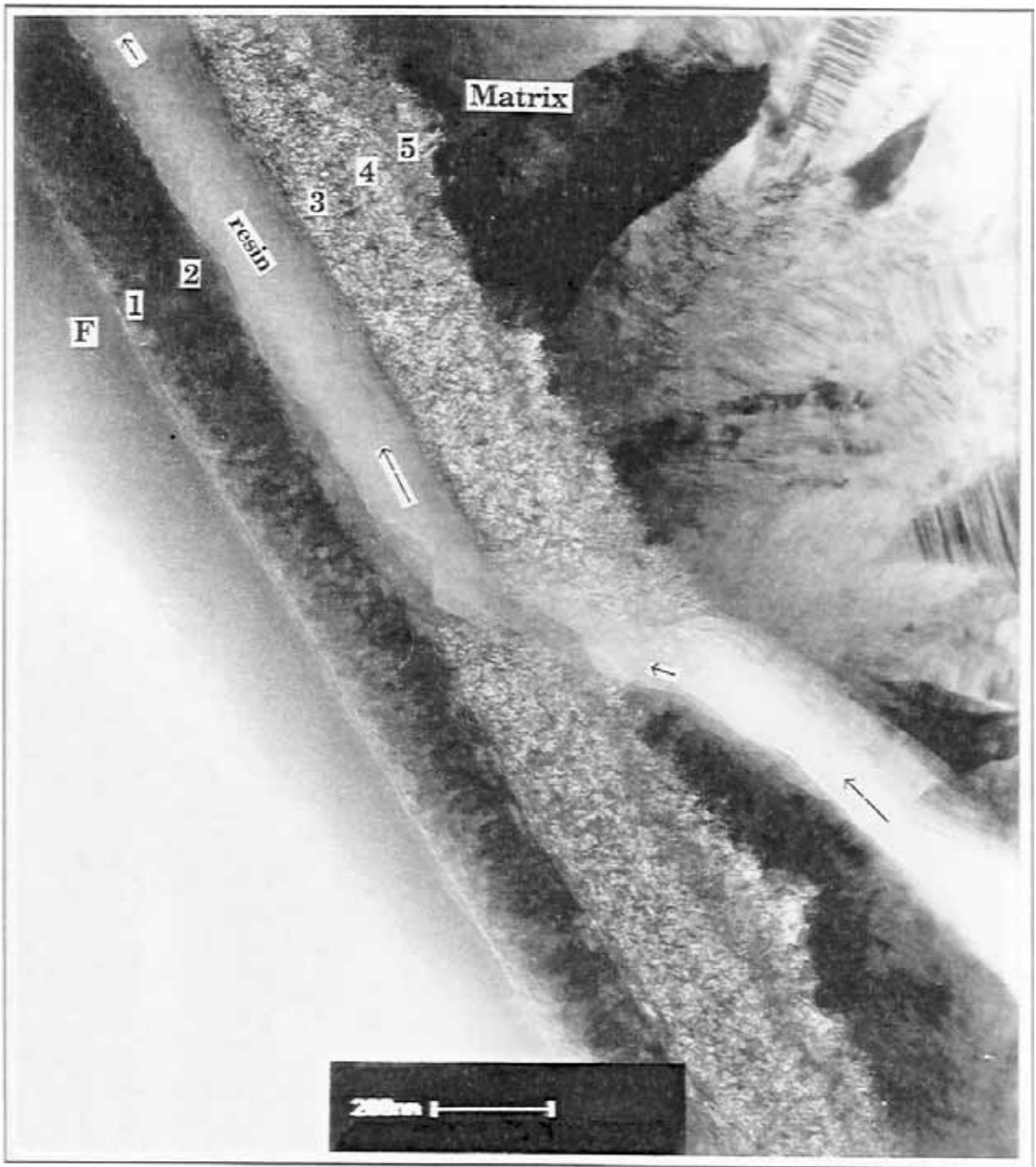


Figure 15 : Bright-field TEM image of a matrix crack deflection in the composition graded C(B) interphase.

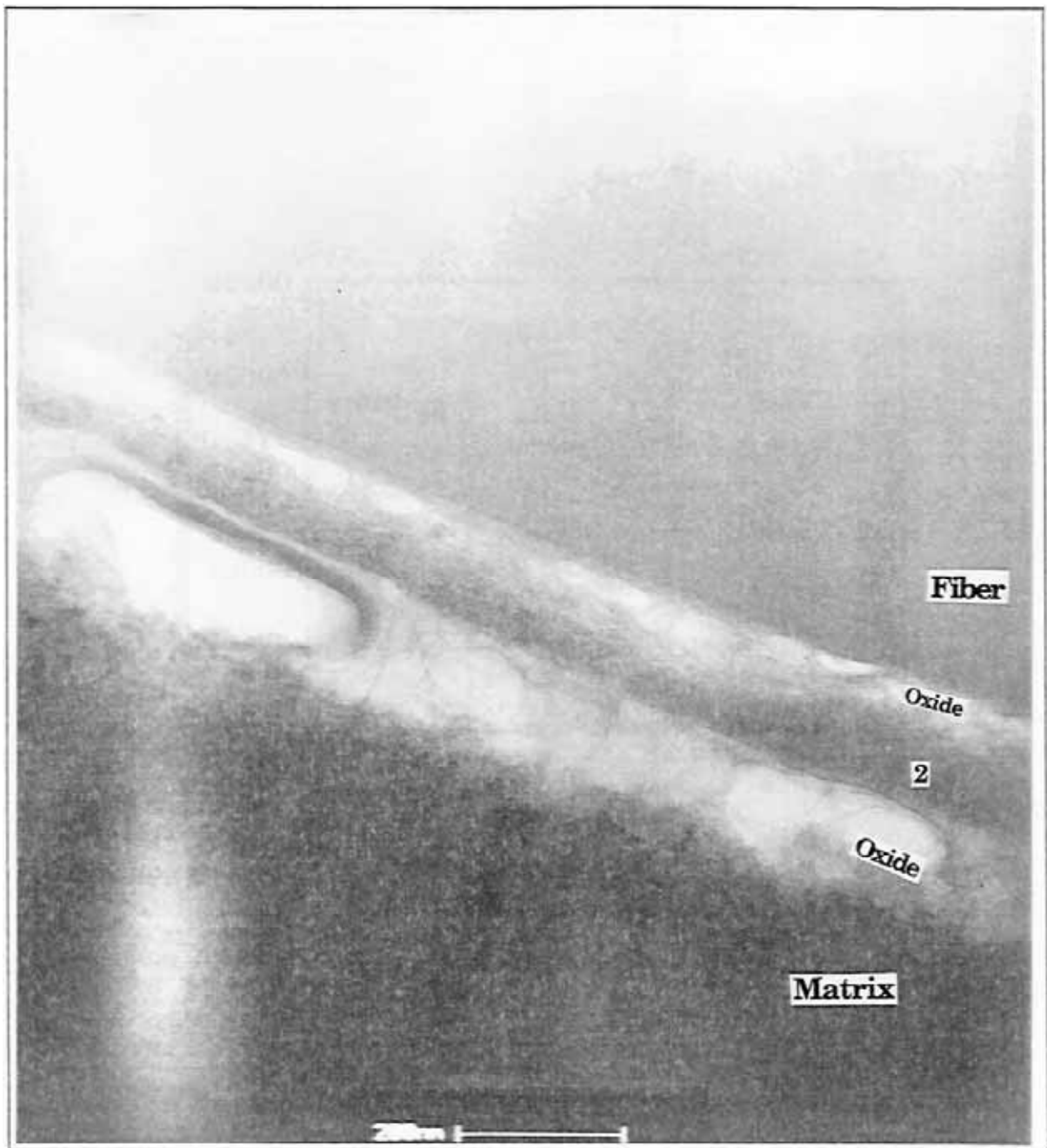


Figure 16 : Bright-field TEM image of the partially oxidized composition graded C(B) interphase.

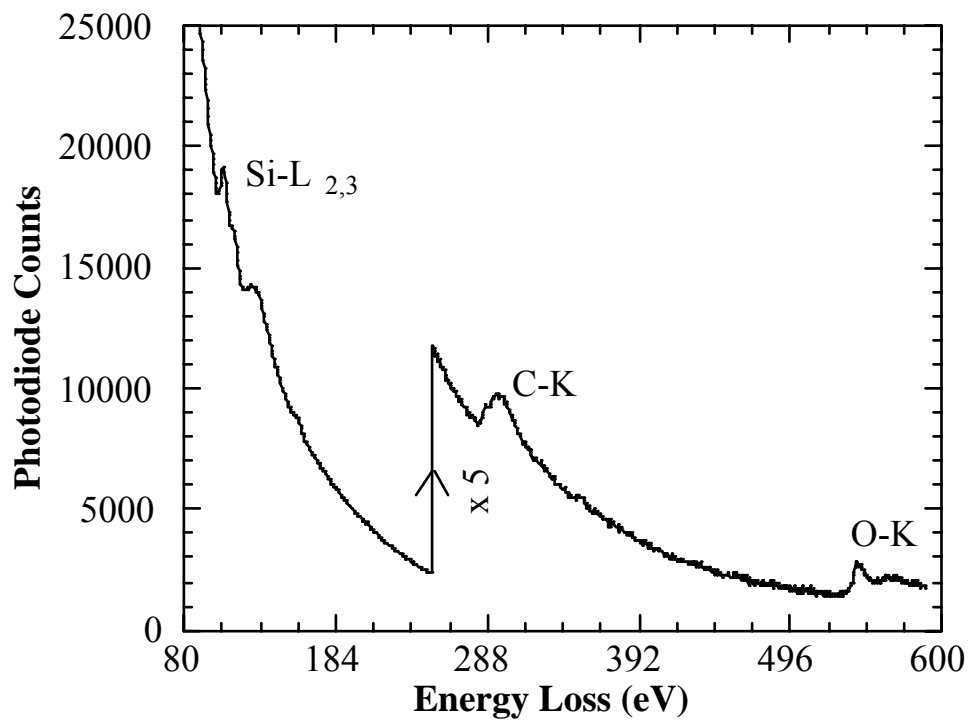


Fig. 17 : EELS spectrum from the partially oxidized layer 2 .

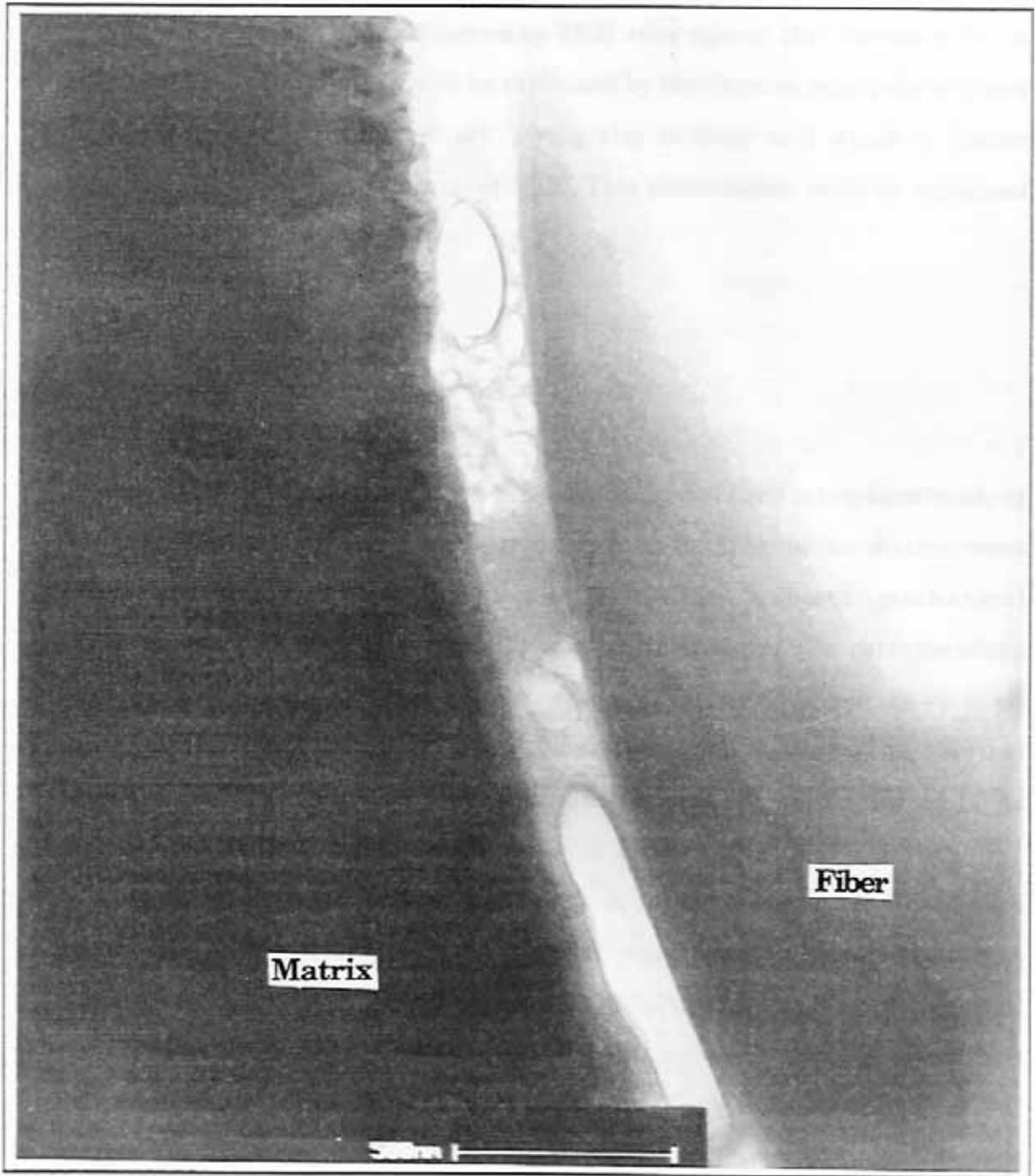


Figure 18 : Bright-field TEM image of the oxidized composition graded C(B) interphase.

shows another region of the oxidized interphase where all the layers are replaced by silica, as confirmed by EELS analysis.

In the various samples observed by TEM after ageing, the absence of boron in the oxidized interphases could be explained by the extreme reactivity of boron oxide towards water vapor of air, giving rise to boric acid which is highly volatile even at ambient temperature [12]. This phenomenon could be enhanced during the thin foils preparation.

4. Conclusion

2D SiC/SiC composites with a composition graded C(B) interphase made of five layers (with a boron content increasing from the fiber to the matrix) were prepared by CVI. This interphase results in ambient mechanical characteristics of the 2D composites similar to those of the corresponding material with a pure pyrocarbon interphase. Conversely, it seems not to favor an increase in the lifetime of such composites when submitted to thermal ageing in air under load, while a similar interphase has been reported [4] to increase the lifetime of their microcomposite counterparts.

By TEM characterization, the two first layers close to the fiber (pure pyrocarbon and 8 at. % boron C(B) material) were found to be very similar to those obtained by CVD in microcomposites. The layer 2 is a highly organized turbostratic boron doped carbon. The diamond-like nano-crystals observed in microcomposites [4] seem to have disappeared during the CVI process of SiC matrix. On the contrary, the layers close to the matrix (layers 3, 4 and 5) exhibit a texture highly different from those in the microcomposites which displays a sponge-like aspect with numerous nano-pores. This internal porosity could explain the low lifetime observed for these composites owing to a rapid diffusion of oxygen within such layers.

A better control of the growth process of the boron-rich layers in the interphase infiltration in order to obtain dense films, could improve the lifetime of the real composites and lead to a behavior similar to that previously reported for the microcomposites.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by CNRS and SEP through a grant to S. J. The authors wish to thank SEP for mechanical and ageing tests and are grateful to F. Doux from SEP, X. Bourrat and H. Tenailleau from LCTS, and M. Lahaye from CUMENSE for fruitful discussion.

REFERENCES

- [1] R. Naslain, "Fiber-matrix interphases and interfaces in ceramic-matrix composites processed by CVI", *Composite Interfaces*, 1 [N° 3], pp 253-286, (1993).
- [2] A.G. Evans and F.W. Zok, "The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites", *J. Mater. Sci.*, 29, pp 3857-3896, (1994).
- [3] J.M. Jouin, J. Cotteret and F. Christin, "SiC/SiC interphase : case history", *Proc. 2nd European Colloquium "Designing Ceramic Interfaces" CEE Joint Research Centre, Petten (NL), Nov. 11-13, (1991).*
- [4] S. Jacques, A. Guette, F. Langlais, R. Naslain, "C(B) materials as interphases in SiC/SiC model microcomposites", in PhD Thesis N° 1398, Univ. Bordeaux I (France), (1995), to be published.

- [5] R. Naslain, J.Y. Rossignol, P. Hagenmuller, F. Christin, L. Heraud and J.J. Choury, *Rev. de Chim. Min.*, 18, p 544, (1981).
- [6] S. Jacques, A. Guette, F. Langlais and X. Bourrat, "Characterization of SiC/C(B)/SiC microcomposites by transmission electron microscopy", in PhD Thesis N° 1398, Univ. Bordeaux I (France), (1995), to be published.
- [7] L. Guillaumat, "Microfissuration des CMC : relation avec la microstructure et le comportement mécanique", PhD Thesis N° 1056, Univ. Bordeaux I (France), (1994).
- [8] C. Droillard, J. Lamon and X. Bourrat, "Strong Interface in CMCs, Condition for Efficient Multilayered Interphases", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, R.A. Lowden, J.R. Hellmann, M.K. Ferber, S.G. Di Pietro and K.K. Chawla eds., Nov. 1994, Materials Research Society, Vol. 365, pp 371-376, (1995).
- [9] SEP private communication.
- [10] S. Jacques, A. Guette, X. Bourrat, F. Langlais, R. Naslain, C. Guimon and C. Labrugère, "LPCVD and characterization of boron-containing pyrocarbon materials", in PhD Thesis N° 1398, Univ. Bordeaux I (France), (1995), to be published.
- [11] R. Naslain, "The concept of layered interphases in SiC/SiC", A.G. Evans and R. Naslain, eds, *Ceram Trans*, vol. 58, pp. 23-39, The Amer. Ceram. Soc., Westerville (OH), USA, 1995.
- [12] K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano and Y. Uchiyama, "Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B₄C–SiC powders", *Carbon*, 33 [N° 4], pp 397-403, (1995).

RESUME

Des matériaux C(B) ont été préparés par LPCVD et caractérisés au plan physico-chimique : l'influence de la teneur en bore additionné au carbone sur les nano-structures a été déterminée. L'aptitude de ces matériaux à jouer le rôle d'interphase a été mise en évidence au sein de composites 1D SiC/SiC modèles (microcomposites) : leur comportement mécanique à l'ambiante ainsi que leur résistance à l'oxydation ont été optimisés. Une interphase C(B) à gradient de composition a été sélectionnée et mise en oeuvre par CVI dans un composite 2D SiC/SiC dont les propriétés mécaniques et de durée de vie sous charge à l'air en température ont été étudiées.

MOTS CLES

Composites SiC/SiC — Interphase — Carbone-bore — Gradient de composition
Microcomposite — Caractérisation physico-chimique — Microstructure MET
— Oxydation — Durée de vie

ABSTRACT

C(B) materials have been prepared by LPCVD and characterized from the physico-chemical point of view : the influence of boron content on boron-containing pyrocarbon nano-structures has been determined. The ability of these materials to play the role of interphase has been evidenced in 1D SiC/SiC model composites (microcomposites) : their mechanical behavior at room temperature as well as their oxidation resistance have been optimized. A compositional gradient C(B) interphase has been selected and prepared by CVI within a 2D SiC/SiC composite. The mechanical properties and the lifetime in air under load at high temperature of this composite have been investigated.

KEY WORDS

SiC/SiC composite — Interphase — Carbon-boron — Compositional gradient
Microcomposite — Physico-chemical characterization — Microstructure
TEM — Oxidation — Lifetime