



HAL
open science

L'interphase de nitrure de bore multicouche dans les composites thermostructuraux SiC/SiC

Sophie Le Gallet

► **To cite this version:**

Sophie Le Gallet. L'interphase de nitrure de bore multicouche dans les composites thermostructuraux SiC/SiC. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2001. Français. NNT: . tel-03616935

HAL Id: tel-03616935

<https://hal.science/tel-03616935>

Submitted on 23 Mar 2022

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

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

N° d'ordre : 2476

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Sophie LE GALLET**

Ingénieur de l'ENSCI

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**L'interphase de nitrure de bore multicouche
dans les composites thermosturaxiaux SiC/SiC**

Soutenue le 19 Décembre 2001

Après avis de : MM G. Fantozzi
L. Vandenbulcke

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM C. Gault
F. Lamouroux
G. Fantozzi
A. Guette
R. Naslain
F. Rebillat
L. Vandenbulcke

Président
Rapporteur
Examineurs

2001

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Roger NASLAIN pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et avoir participé au jury de thèse.

Messieurs Gilbert FANTOZZI, Professeur à l'INSA de Lyon et Lionel VANDENBULLCKE, Directeur de Recherche au CNRS (Laboratoire de Combustion et de Systèmes Réactifs, Orléans) m'ont fait l'honneur de juger cette thèse. Je leur adresse mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Monsieur Christian GAULT, Professeur et Directeur de l'ENSCI, a bien voulu prendre part au jury de thèse. En tant qu'ancienne élève de cette école, je lui suis profondément reconnaissante d'avoir présidé ce jury.

Je remercie vivement Franck LAMOUREUX, Ingénieur à Snecma, qui a su parfaitement ponctuer de paroles encourageantes et de conseils avisés ces trois années de recherche et a accepté de participer au jury de thèse.

Alain GUETTE, Professeur à l'Université de Bordeaux, a dirigé cette étude. Ses conseils et ses grandes qualités humaines m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Francis REBILLAT a également participé à l'encadrement de cette thèse. Je le remercie pour son enthousiasme, pour m'avoir encouragée à participer à des congrès qui m'ont permis de rencontrer des personnes de grande valeur ainsi que pour m'avoir fait découvrir l'enseignement et le plaisir qu'il procure, en particulier au plus fort de la tempête rédactionnelle.

Au cours de cette étude, de nombreuses collaborations externes au LCIS ont vu le jour. Je tiens à exprimer ma gratitude à Michel LAHAYE et Christine LABRUGERE du CECAMA, Claire MICHELET du CENBG et Michel COUZI et Jean-Luc BRUNFEL du LPCM.

Je tiens également à remercier Muriel ALRIVIE et François DOUX pour leur disponibilité et leur perfectionnisme qui ont contribué à la qualité des travaux de microscopie.

Je remercie Frédéric SEIXAS, Xavier MARTIN et Caroline BOUE, pour qui le stage n'aura pas toujours été un long fleuve tranquille. Mais une équipe, cela ne perd ni le sourire ni la foi, même lorsqu'il arrive que l'embarcation prenne l'eau.

Pour finir, je remercie encore un grand nombre de personnes pour leurs patience inébranlable et générosité sans borne, leurs sourire et bonne humeur contagieuse, pour avoir agrémenté mon quotidien d'un brin de féminisme envers et contre tout, d'une pincée d'originalité matinale, d'un soupçon de douceurs sucrées, fleuries et poétisées et d'une pointe de discussions raisonnablement interminables, pour m'avoir soutenue depuis aussi longtemps qu'elles me connaissent et pour avoir cru en moi.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE 0 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1. ELABORATION DU NITRURE DE BORE PAR CVD	6
1.1. Conditions d'élaboration	6
1.2. Stabilité du nitrure de bore / Traitements thermiques	7
2. OXYDATION DU NITRURE DE BORE	9
2.1. Oxydation en atmosphère sèche	9
2.1.1. BN massif ou en poudre	9
2.1.2. Interphase de BN dans les composites	10
2.2. Oxydation en atmosphère humide	13
2.2.1. BN en poudre	13
2.2.2. Interphase de BN dans les composites	13
3. LES INTERPHASES ET MATRICES MULTICOUCHES	15
3.1. Amélioration des propriétés mécaniques	15
3.2. Amélioration de la durée de vie	19
4. CONCLUSION	21

CHAPITRE 1 : ELABORATION DES DEPOTS DE BN

1. METHODES D'ANALYSE DES DEPOTS	23
1.1. Diffraction des rayons X	23
1.2. Microscopie électronique en transmission	24
1.3. Microspectrométrie Raman	27
2. TRAITEMENT THERMIQUE POST-ELABORATION	31
2.1. Détermination des conditions de traitement à haute température	31
2.1.1. Atmosphère du traitement à haute température	31
2.1.2. Durée du traitement à haute température	33
2.1.3. Température du traitement thermique	33
2.2. Influence de la présence d'oxygène dans les dépôts	35
2.3. Etude du dégazage de BN lors d'un traitement à T_1	36
2.4. Bilan et discussion	38

3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE	39
3.1. Compositions de la phase gazeuse explorées	39
3.2. Caractérisation des dépôts issus des différentes compositions de phase gazeuse	40
3.2.1. <i>Par diffraction des rayons X</i>	40
3.2.2. <i>Par microspectrométrie Raman</i>	40
3.2.3. <i>Comparaison avec des BN commerciaux</i>	42
3.2.4. <i>Par microscopie électronique à balayage</i>	47
3.2.5. <i>Par microscopie électronique en transmission</i>	47
3.2.5.1. <i>Préparation des échantillons</i>	47
3.2.5.2. <i>Images de MET</i>	49
3.2.5.3. <i>Analyse EELS sur dépôts "bruts"</i>	49
3.3. Bilan et discussion	54
4. INCIDENCE DE LA DILUTION DE LA PHASE GAZEUSE	55
4.1. Conditions de dilution de la phase gazeuse	55
4.2. Caractérisation des dépôts issus de phases gazeuses diluées	56
5. INSERTION D'HETEROELEMENTS DANS LES DEPOTS DE BN	57
5.1. Insertion de carbone dans les dépôts de BN	57
5.1.1. <i>Conditions d'élaboration des dépôts BN(C)</i>	57
5.1.2. <i>Caractérisation physico-chimique des dépôts BN(C)</i>	57
5.2. Insertion de silicium dans les dépôts de BN	60
5.2.1. <i>Conditions d'élaboration des dépôts BN(Si)</i>	62
5.2.2. <i>Caractérisations structurale et morphologique des dépôts BN(Si)</i>	65
5.3. Bilan	67
6. CONCLUSION	67

CHAPITRE 2 : STABILITE A L'AIR AMBIANT ET TENUE A L'OXYDATION DES DEPOTS DE BN

1. STABILITE A L'AIR AMBIANT	69
1.1. Prise de masse des dépôts avant et après traitement à T₁	70
1.2. Analyses chimiques des dépôts vieillis	70
1.3. Incidence du vieillissement sur le comportement en oxydation des dépôts	72
1.4. Incidence du vieillissement sur le degré de cristallisation des dépôts	74
1.5. Bilan	74
2. TENUE A L'OXYDATION SOUS AIR SEC	75
2.1. Incidence du traitement thermique à T₁	76
2.2. Incidence du rapport α	76
2.2.1. <i>Dépôts sur fils</i>	76
2.2.2. <i>Dépôts sur substrats plans</i>	80
2.2.3. <i>Influence du substrat</i>	80

2.3. Résistance à l'oxydation des dépôts BN(C) et BN(Si)	82
2.4. Comparaison avec un BN commercial (Advanced Ceramics)	84
2.5. Comparaison avec des BN élaborés à partir du système (BF ₃ , NH ₃ , Ar)	87
2.6. Bilan	89
3. TENUE A L'OXYDATION SOUS AIR HUMIDE	89
3.1. Conditions d'analyse par ATG	90
3.2. Influence du rapport α	91
3.3. Comparaison avec un BN commercial	93
3.4. Résistance à l'oxydation des dépôts de BN(Si)	93
3.5. Bilan	93
4. CONCLUSION	95

CHAPITRE 3 : COMPORTEMENT MECANIQUE DES MINICOMPOSITES SiC/BN/SiC

1. ELABORATION DE COMPOSITES MODELES (MINICOMPOSITES)	96
1.1. Endommagement des fibres par le dépôt d'interphase	96
1.1.1. Méthode de caractérisation des fibres	96
1.1.1.1. Procédure d'essais de traction monofilamentaire	96
1.1.1.2. Détermination des propriétés mécaniques et des paramètres statistiques	97
1.1.2. Description des fibres	98
1.1.3. Caractérisation des fibres	98
1.1.3.1. Essais de traction monofilamentaire	98
1.1.3.2. Observation des faciès de rupture	102
1.2. La matrice de SiC	102
2. METHODES DE CARACTERISATION DES MINICOMPOSITES	104
2.1. Procédures d'essais de traction et de fatigue statique	104
2.2. Détermination des propriétés mécaniques	105
3. ETUDE MECANIQUE DE MINICOMPOSITES SiC/BN/SiC	108
3.1. Description des matériaux	108
3.1.1. Préliminaire : incidence de la répartition de la matrice	108
3.1.2. Influence du traitement thermique à T ₁ et de l'épaisseur d'interphase	110
3.1.3. Caractérisation par MET des interphases et des interfaces	112
3.2. Comportements mécaniques	117
3.2.1. Courbes de comportement mécanique	117
3.2.2. Faciès de rupture	120
3.2.3. Pas de fissuration	123
3.2.4. Evolution de la rigidité	125
3.2.5. Relations entre propriétés interfaciales et comportements mécaniques	125
3.3. Durées de vie	128

3.4. Bilan	134
4. ETUDE MECANIQUE DE MINICOMPOSITES SiC/BN(Si)/SiC	135
4.1. Description des matériaux	135
4.2. Comportements mécaniques	138
4.2.1. Courbes de comportement mécanique	138
4.2.2. Faciès de rupture	138
4.2.3. Pas de fissuration	140
4.2.4. Relations entre propriétés interfaciales et comportements mécaniques	140
4.3. Bilan	140
5. CONCLUSION	141

CHAPITRE 4 : COMPORTEMENT MECANIQUE DES MINICOMPOSITES SEQUENCES

1. ELABORATION DE COMPOSITES A MATRICE ET INTERPHASE MULTICOUCHES	143
1.1. Description des matériaux	143
1.2. Caractérisation par MET des interfaces et interphases	144
2. ETUDE MECANIQUE DE MATERIAUX A MATRICE ET INTERPHASE MULTICOUCHES	146
2.1. Comportements mécaniques à température ambiante	146
2.1.1. Courbes de comportement mécanique	146
2.1.2. Faciès de rupture	149
2.1.3. Pas de fissuration	151
2.1.4. Evolution de la rigidité	151
2.1.5. Relation entre propriétés interfaciales et comportements mécaniques	153
2.2. Durées de vie	155
2.2.1. Influence de la répartition de la matrice	155
2.2.2. Durées de vie	156
3. CONCLUSION	158

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GENERALE

Les composites thermostrostructuraux (CMC) ont été développés initialement pour la Défense et l'Espace ; ils présentent de remarquables propriétés en termes de légèreté, résistance aux chocs mécaniques et thermiques, comportement à haute température et vis à vis de la corrosion. Ils sont apparus à la fin des années 70, en même temps que les premières fibres à base de SiC développées par Yajima *et al.* [Yajima, 1975] et que le procédé CVI (chemical vapor infiltration) d'élaboration des composites à matrice SiC [Christin, 1979], l'objectif étant de réaliser des composites thermostrostructuraux résistant mieux à l'oxydation que les composites à fibres et matrice de carbone (C/C).

Dans les domaines de la propulsion, les CMCs ont d'ores et déjà fait leurs preuves : chambres de combustion et éléments de turbine pour la propulsion liquide, gouvernes de jet pour la propulsion à poudre. Il en est de même pour les constructions aéronautiques et spatiales : nez, bords d'attaques, protections thermiques, volets froids moteurs...[Cavalier, 1998]

Les performances des CMCs sont fortement dépendantes des propriétés du renfort fibreux. Ce dernier doit présenter une certaine stabilité thermique afin de conserver des propriétés mécaniques suffisantes même à haute température. Les fibres SiC synthétisées à partir d'un polycarbosilane (PCS, polymère organosilicié contenant des liaisons Si-C) ont une contrainte à rupture et un module élastique élevés (par exemple, $\sigma_R = 2600-2800$ MPa et $E_f = 270$ GPa pour la fibre Hi-Nicalon commercialisée par Nippon Carbon, Japon).

La première génération de fibres SiC appelée fibre Nicalon est élaborée par (i) filage du PCS fondu à 300°C sous atmosphère inerte pour former une fibre organique, (ii) réticulation par oxydation ménagée pour obtenir une structure tridimensionnelle et la rendre infusible et (iii) pyrolyse aux environs de 1100-1300°C en atmosphère inerte pour conduire à la fibre céramique finale. A l'issue de l'étape de réticulation par oxydation ménagée, ces fibres contiennent environ 10% en masse d'oxygène et sont par conséquent thermodynamiquement instables. A partir de 1100-1200°C, elles se dégradent très rapidement conduisant à une chute importante des caractéristiques mécaniques [Bodet, 1992].

Durant ces dix dernières années, l'élimination de l'oxygène dans les fibres SiC a conduit à des performances en température de plus en plus élevées (la limite d'utilisation de ces fibres se situerait actuellement entre 1300 et 1400°C). Les nouvelles générations de fibres SiC telles que les fibres Hi-Nicalon et Hi-Nicalon S contiennent moins d'1% en masse

d'oxygène. L'étape de réticulation par oxydation ménagée a été abandonnée au profit d'un bombardement électronique en atmosphère exempte d'oxygène. Ces fibres offrent de ce fait une thermostabilité améliorée. C'est ainsi que les fibres Hi-Nicalon S, quasi-stoechiométriques ($C/Si = 1,05$), présentent une meilleure résistance à l'oxydation et au fluage et un module d'Young plus élevé que les fibres Hi-Nicalon [Takeda, 1994, Takeda, 1996, Chollon, 1997].

Le procédé de densification des renforts fibreux de SiC le plus connu et le plus utilisé industriellement est l'infiltration chimique en phase gazeuse (CVI) du carbure de silicium à partir du méthyltrichlorosilane (MTS) [Christin, 1979]. Les conditions d'infiltration (température, pression,...) sont compatibles avec la stabilité thermique des fibres céramiques existantes. La porosité résiduelle relativement importante des composites issus de la CVI (~10-20%) entraîne une conductivité thermique médiocre (par rapport à celle de SiC massif) qui peut être pénalisante pour leur application à haute température. Pour améliorer la conductivité thermique de ces composites, la densification peut être achevée par l'infiltration de silicium fondu.

Une autre technique d'élaboration de composites SiC/SiC utilisant une approche similaire a été développée par General Electric. Les préformes fibreuses préalablement revêtues d'une interphase de BN sont tout d'abord partiellement infiltrées de SiC par CVI. Elles sont ensuite imprégnées d'une barbotine de SiC et sont finalement densifiées par du silicium fondu. Ces composites présentent une conductivité thermique et une limite élastique accrues et auraient une température limite d'utilisation de 1320°C. Cependant, en raison de la présence d'une grande quantité de Si (10-20% en volume) dans la matrice de SiC, les applications sont limitées à 1200°C. Le développement de composites stables jusqu'à 1400°C exige d'éliminer le silicium ou de le remplacer par des composés plus stables. Des alliages de silicium ou des siliciures, qui fondent au moins 100 à 200°C au-dessus de la température d'utilisation du composite sont des candidats potentiels.

Fibre et matrice présentent toutes deux, dans un large intervalle de température, un comportement linéaire élastique jusqu'à la rupture, mais la déformation à rupture de la matrice de SiC est inférieure à celle des fibres ($\epsilon_m^R < \epsilon_f^R$). De plus, le module d'Young de la matrice est très souvent supérieur à celui des fibres ($E_m > E_f$). La limite élastique du composite correspond à l'apparition d'une fissure matricielle perpendiculaire à la direction du renfort (orienté suivant la direction de sollicitation). Au delà du domaine élastique, l'interface

fibres/matrice joue un rôle capital dans le comportement mécanique du composite thermostructural. Ainsi, une liaison fibres/matrice trop forte peut entraîner une rupture fragile (mode I) du matériau, alors qu'une liaison bien adaptée joue le rôle de fusible sur le plan mécanique en permettant la propagation de la fissure en mode II le long de la surface de la fibre. Ce résultat peut être obtenu en insérant entre la fibre et la matrice un troisième composant : l'interphase. Pour remplir efficacement son rôle de fusible mécanique, l'interphase présente le plus souvent un caractère anisotrope et un faible module de cisaillement transverse.

Les deux matériaux d'interphase les plus utilisés sont le carbone et le nitrure de bore obtenus par dépôt chimique en phase gazeuse. En effet, le carbone et le nitrure de bore présentent tous deux des structures cristallographiques similaires de type hexagonal caractérisées par des énergies de liaison interplans faibles (17 kJ/mole pour BN hexagonal [Niedenzu, 1965] et 7 kJ/mole pour le graphite) et des énergies de liaison intraplans fortes (636 kJ/mole pour BN hexagonal [Handbook of Chemistry and Physics, 1969] et 524 kJ/mole pour le graphite). Dans les conditions classiques d'élaboration par CVD, les interphases de carbone et de BN les mieux organisées sont sous forme turbostratique. Elles présentent suivant l'axe \bar{c} des défauts d'empilement des plans par rapport à la structure hexagonale. Les plans (002) sont majoritairement parallèles à la surface de la fibre (orientation favorable à la déviation des fissures matricielles du mode I en mode II).

L'intérêt du nitrure de bore par rapport au carbone en tant qu'interphase dans les composites SiC/SiC est (i) sa meilleure tenue à l'oxydation (température de début d'oxydation de 800°C contre 450°C) et (ii) B_2O_3 (qui résulte de l'oxydation de BN) reste sous forme condensée en raison de sa faible pression de volatilisation en atmosphère sèche jusqu'à environ 950°C [Podobeda, 1976, Cofer, 1995].

Cependant, B_2O_3 , liquide dès 410°C, dissout le carbure de silicium qui constitue principalement les fibres et la matrice pour former un verre borosilicaté. La réaction de B_2O_3 avec le carbure de silicium entraîne une réduction de la section des fibres et la formation de défauts de surface, responsables de la chute des propriétés mécaniques du renfort fibreux et par conséquent du composite. De plus, en présence de vapeur d'eau, B_2O_3 se volatilise sous forme d'espèces $H_xB_yO_z$ laissant à la place de l'interphase (i) un espace (si le verre borosilicaté n'a pas eu le temps de se former) ou (ii) un verre riche en silice. Dans le premier cas, BN ne présente pas de véritable intérêt par rapport au carbone. Dans le second cas, la silice, plus visqueuse, offre une meilleure cicatrisation des fissures à chaud mais pont

également les fibres entre elles et/ou à la matrice, conduisant à la fragilisation du composite dans un large intervalle de température.

En dessous de 900°C, l'oxydation de BN est lente. Au-dessus de 1100°C, la formation rapide de silice à partir de la matrice de SiC est suffisante pour cicatriser les fissures matricielles et ainsi protéger le nitrure de bore. Par conséquent, en dehors de l'intervalle 900-1100°C, les fibres et l'interphase de BN sont protégées vis à vis de l'oxydation conduisant au contrôle des propriétés à rupture du composite par celles des fibres.

L'objectif de cette étude est l'amélioration de la tenue à l'oxydation des composites SiC/BN/SiC en atmosphère sèche et humide à haute température, dans le but d'augmenter leur durée de vie. Trois solutions peuvent être envisagées pour améliorer la résistance à l'oxydation des composites SiC/BN/SiC, et notamment en atmosphère humide :

- l'élévation de la température d'élaboration du nitrure de bore afin d'augmenter son degré d'organisation et par conséquent augmenter sa température de début d'oxydation pour retarder la formation de B_2O_3 , cette solution va toutefois à l'encontre des conditions usuelles de I-CVI qui privilégient les dépôts à basse température,
- l'insertion d'hétéroéléments (Si, C) dans le nitrure de bore pour réduire la sensibilité de B_2O_3 à l'humidité ou augmenter le degré de cristallisation du nitrure de bore,
- le séquençage de la matrice et/ou de l'interphase pour dévier les fissures matricielles le plus loin possible des fibres et ainsi ralentir la progression de l'oxygène vers celles-ci.

Ces différents points ont déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux. De manière non exhaustive, une synthèse bibliographique les rappelle au début du mémoire.

Outre la synthèse bibliographique qui constitue le chapitre 0, le mémoire est articulé en quatre parties.

L'élaboration de dépôts de BN cristallisé et de BN dopé par des hétéroéléments tels que Si et C fait l'objet du chapitre 1. Les dépôts de BN ont été élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir du mélange (BCl_3 , NH_3 , H_2) à basses température et pression et sont de ce fait mal cristallisés. L'amélioration du degré de cristallisation des dépôts exige un traitement thermique post-élaboration. Les dépôts de BN dopés par Si et C ont été réalisés respectivement à partir des mélanges gazeux (BCl_3 , NH_3 , H_2 , MTS) et (BCl_3 , NH_3 , H_2 , CH_4).

La tenue à l'oxydation en atmosphère sèche et humide de ces nitrures de bore de textures et de degrés de cristallisation différents est étudiée dans le chapitre 2. Elle est

comparée à celles de nitrures de bore commercial ou élaborés à partir du mélange gazeux (BF_3 , NH_3 , Ar).

Parmi l'ensemble des conditions d'élaboration explorées, deux nitrures de bore ont retenu l'attention. Ces deux matériaux sélectionnés pour leurs texture et tenue à l'oxydation intéressantes ont été utilisés en tant qu'interphase dans des composites modèles SiC/SiC. Au préalable, il a été vérifié que les conditions d'élaboration respectives de ces nitrures de bore ne dégradait pas les propriétés mécaniques des fibres à base de SiC. L'étude mécanique (comportement mécanique à l'ambiante et durée de vie à haute température en atmosphère oxydante) des composites modèles est effectuée au chapitre 3.

Afin d'améliorer la durée de vie des composites modèles, des matériaux à matrice séquencée ont été élaborés. Les séquences étudiées restent cependant simples puisqu'elles ne présentent qu'une seule couche de BN au sein de la matrice. Leurs comportement mécanique à l'ambiante et durée de vie sont décrits au chapitre 4.

CHAPITRE 0 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1. ELABORATION DU NITRURE DE BORE PAR CVD	6
1.1. Conditions d'élaboration	6
1.2. Stabilité du nitrure de bore / Traitements thermiques	7
2. OXYDATION DU NITRURE DE BORE	9
2.1. Oxydation en atmosphère sèche	9
2.1.1. <i>BN massif ou en poudre</i>	9
2.1.2. <i>Interphase de BN dans les composites</i>	10
2.2. Oxydation en atmosphère humide	13
2.2.1. <i>BN en poudre</i>	13
2.2.2. <i>Interphase de BN dans les composites</i>	13
3. LES INTERPHASES ET MATRICES MULTICOUCHES	15
3.1. Amélioration des propriétés mécaniques	15
3.2. Amélioration de la durée de vie	19
4. CONCLUSION	21

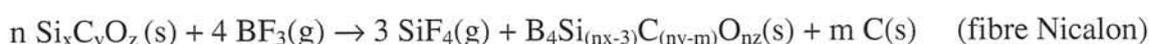
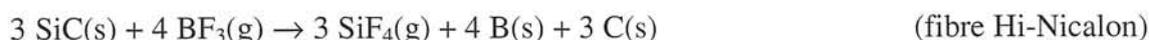
1. ELABORATION DU NITRURE DE BORE PAR CVD

1.1. Conditions d'élaboration

Les divers travaux sur la CVD/CVI du nitrure de bore ont exploré un large éventail de précurseurs : $B_3N_3H_6$ [Adams, 1981, King, 1988], $B_2H_6-NH_3$ [Adams, 1980, Dana, 1986, Johnson, 1987], BCl_3-NH_3 [Arya, 1988, Adams, 1981, Matsuda, 1988, Cholet, 1990, Leparoux, 1995] et BF_3-NH_3 [Hannache, 1984, Dugne, 1989, Prouhet, 1991, Rebillat, 1996], NH_3 étant la source d'azote privilégiée, de par sa réactivité plus importante que celle de l'azote moléculaire, N_2 .

L'intérêt de $B_3N_3H_6$ et $B_2H_6-NH_3$ est de pouvoir déposer du nitrure de bore à basse température ($\sim 250-650^\circ C$). Le précurseur BCl_3-NH_3 permet d'atteindre des vitesses de dépôt élevées dès les basses températures ($800^\circ C$). Le précurseur BF_3-NH_3 conduit à un nitrure de bore mieux organisé que pour les autres précurseurs. Cependant, BF_3 et HF (produit de la réaction avec NH_3) étant très agressifs vis à vis des fibres de SiC, le système BF_3-NH_3 est peu utilisé.

En effet, Rebillat *et al.* [Rebillat, 1999A, Rebillat, 1999B] ont observé une chute de la contrainte à rupture des fibres Nicalon, Hi-Nicalon et Hi-Nicalon S respectivement de 30%, 60% et 40%, lorsqu'elles sont traitées sous BF_3 (à environ $1000^\circ C$ sous quelques kPa). L'effondrement des propriétés mécaniques des fibres provient de l'apparition de défauts de surface résultant de la corrosion via les réactions chimiques suivantes :



Ainsi, les fibres de SiC revêtues de BN peuvent elles présenter des propriétés mécaniques plus faibles que les fibres nues, en particulier lorsque les conditions de dépôt du nitrure de bore correspondent à des valeurs de T, P et α ($\alpha=Q_{NH_3}/Q_{BF_3}$) élevées [Rebillat, 1997]. Par contre, lorsqu'une fine couche de $BN(\text{ex-}BCl_3)$ est déposée contre la fibre avant un dépôt de $BN(\text{ex-}BF_3)$, les fibres conservent des propriétés mécaniques élevées [Rebillat, 1998].

Ces travaux antérieurs ont souvent amené à choisir BCl_3-NH_3 comme précurseur de BN.

Le rendement de la réaction $BCl_3 + NH_3 \rightarrow BN + 3 HCl$ est optimum lorsque le rapport NH_3/BCl_3 est supérieur à 1 [Hannache, 1984, Huang, 1999], parce qu'il y a un

appauvrissement inévitable de la phase gazeuse en NH_3 dû à la formation de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) [Motojima, 1982].

Pour obtenir un nitrure de bore quasi-stoechiométrique, donc plus stable à l'air, NH_3 est introduit en excès par rapport à BCl_3 dans la phase gazeuse [Pippel, 2000, Huang, 1999]. En effet, dans un dépôt de nitrure de bore obtenu à partir d'un mélange gazeux présentant un excès de BCl_3 , exposé à l'air ambiant, la liaison B-O peut représenter jusqu'à 30% des liaisons chimiques possibles du bore (B-O, B-N, B-Cl) contre seulement 10% dans un nitrure de bore élaboré à partir d'une phase gazeuse présentant un excès de NH_3 [Cholet, 1990].

La composition de la phase gazeuse influence également la microtexture des dépôts de BN élaborés en conditions isothermes et isobares, à partir du système gazeux (BF_3 , NH_3 , Ar). En balayant de larges domaines de conditions en terme de α , T et P, Lopez-Marure *et al.* et Rebillat *et al.* [Lopez-Marure, 1999, Rebillat, 1996] ont obtenu des dépôts de BN allant de textures isotrope à anisotrope. **De même, pour le système (BCl_3 , NH_3 , H_2), une influence des paramètres de dépôt sur la texture des dépôts peut être attendue.**

1.2. Stabilité du nitrure de bore / Traitements thermiques

Les dépôts de BN élaborés à partir du mélange gazeux (BCl_3 , NH_3 , H_2) dans les conditions classiques de CVD/CVI (c'est-à-dire à basses température et pression) ne sont pas stables à l'air ambiant [Cholet, 1990, Matsuda, 1989, Lacrambe, 1988, Rand, 1968].

Cholet *et al.* ont noté une prise de masse des dépôts élaborés entre 500 et 1000°C après une exposition à l'air ambiant. Celle-ci est d'autant plus importante que la température de dépôt est basse. Pour une même température d'élaboration (1000°C), Cholet et Lacrambe ont respectivement observé une prise de masse non négligeable de 5 et 10% des échantillons, après une exposition de 50h à l'air.

Lorsque l'exposition à l'air est prolongée (2 mois), la prise de masse s'accompagne de l'apparition en surface des dépôts de cristaux identifiés par Matsuda, par spectrométrie infrarouge et diffraction des rayons X, comme étant du borate d'ammonium hydraté ($(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 5 B_2O_3 , 8 H_2O). Les cristaux de borate d'ammonium se décomposent thermiquement sous argon en dessous de 500°C avec volatilisation de NH_3 et H_2O [Matsuda, 1989].

La prise de masse des dépôts de BN exposés à l'air ambiant résulte d'une absorption d'espèces oxygénées (eau et oxygène). Elle dépend non seulement de la température d'élaboration et de la composition de la phase gazeuse [Cholet, 1990], mais également de la vitesse de dépôt [Matsuda, 1989, Gebhardt, 1973]. Elle est réduite pour des dépôts les mieux cristallisés [Lacrambe, 1988].

Par conséquent, certains auteurs ont effectué des traitements thermiques post-élaboration à plus haute température (1000 et 1200°C [Leparoux, 1999 et Cholet, 1990], 1000 à 1700°C [Lacrambe, 1988]) pour réduire la sensibilité du nitrure de bore vis à vis de l'air, d'une part en achevant la décomposition des espèces réactives n'ayant que partiellement réagi lors du processus de dépôt et d'autre part en augmentant le degré de cristallisation du nitrure de bore. L'essentiel de l'organisation du dépôt semblerait avoir lieu dès les 30 premières minutes du traitement thermique avec un départ d'espèces volatiles [Lacrambe, 1988].

Cependant, Lacrambe [Lacrambe, 1988] avait constaté que l'aptitude du nitrure de bore à cristalliser lors d'un traitement thermique post-élaboration était liée à la présence d'oxygène dans le dépôt avant le traitement thermique. Le rôle de l'oxygène dans la cristallisation du nitrure de bore avait déjà été constaté par Thomas *et al.* [Thomas, 1963]. En effet, ces auteurs ont montré qu'en ajoutant 10% en masse de B_2O_3 à une poudre de BN turbostratique (BN_t), celle-ci se transformait en BN hexagonal (BN_h) dès 1450°C alors que sans B_2O_3 , la transformation $BN_t \rightarrow BN_h$ n'avait pas lieu en dessous de 2000°C. Plus récemment, Choi *et al.* [Choi, 1993] ont observé la complète transformation d'une poudre de BN_t en BN_h en présence de H_3BO_3 (30% en masse) en 1 minute, alors que le degré de cristallisation de la poudre de BN_t restait inchangé en l'absence de H_3BO_3 même après 3 h de traitement dans les mêmes conditions (1350°C, 4-5 GPa). De même que l'oxygène, des métaux tels que Fe, Ni et Cu ont un effet catalytique sur la cristallisation du nitrure de bore à basse température. Ainsi, du nitrure de bore hexagonal est obtenu sur des substrats de Fe ou Ni à des températures légèrement inférieures à la température eutectique du système M-B avec $M = Fe$ ou Ni ($T < 1200^\circ C$) [Sugiyama, 1990].

L'oxygène absorbé par BN à l'air ambiant, et apparemment nécessaire à sa cristallisation lors d'un traitement thermique post-élaboration à une température inférieure à 2000°C, n'est pas complètement éliminé une fois le traitement réalisé [Cholet, 1990].

L'oxygène contenu dans l'interphase peut provoquer des dégradations chimiques et mécaniques du composite au cours de son utilisation. More *et al.* [More, 1999] ont ainsi montré que l'oxygène initialement présent dans le dépôt de BN, lorsqu'il est en quantité non négligeable (> 11% atomique), est principalement responsable de la dégradation de l'interface fibre/BN lors de sollicitations en température sous air, par rapport à la contribution de l'oxygène ambiant. En effet, après 400 h d'exposition sous air ou sous argon à 950°C, ils ont observé une couche de silice de 20 nm d'épaisseur à la surface de la fibre ainsi que des pores à l'interface silice/BN, résultant de produits de réaction gazeux piégés dans un verre

borosilicaté visqueux. Dans le cas d'une teneur en oxygène inférieure à 2% atomique dans le nitrure de bore, il n'y a pas formation de verre borosilicaté ni apparition des pores.

De plus, il ne faut pas perdre de vue que dans le cadre de l'élaboration d'un composite SiC/BN/SiC, tout traitement thermique du nitrure de bore implique le même traitement du substrat, en l'occurrence celui du renfort fibreux. La température et la durée des traitements thermiques post-élaboration sont susceptibles de dégrader les propriétés mécaniques des préformes en favorisant la croissance des grains de SiC, en parallèle de la cristallisation du nitrure de bore [Bhatt, 1999].

Dans le cadre de l'étude, les conditions de traitement thermique des dépôts de BN devront être compatibles avec la stabilité des fibres Hi-Nicalon. Par ailleurs, d'après la bibliographie, la présence d'oxygène dans les dépôts est nécessaire pour atteindre un degré de cristallisation satisfaisant du nitrure de bore.

2. OXYDATION DU NITRURE DE BORE

2.1. Oxydation en atmosphère sèche

2.1.1. BN massif ou en poudre

L'oxydation de BN hexagonal ne débute pas avant 900°C [Cofer, 1995] alors que BN turbostratique s'oxyde dès 800°C [Podobeda, 1976]. En effet, la résistance à l'oxydation de BN est directement reliée à son degré de cristallisation [Cofer, 1995]. Cofer et Economy l'ont constaté en comparant le comportement en oxydation de poudres de BN (ex – borazine) présentant des distances interréticulaires $d(002)$ comprises entre 0,335 et 0,367 nm avec celui d'une poudre commerciale de BN ayant une valeur de $d(002)$ égale à 0,333 nm, lors d'un traitement à 950°C sous air sec.

En raison de la forte anisotropie de BN hexagonal, la vitesse d'oxydation n'est pas identique dans toutes ses directions cristallographiques. Elle est maximale suivant l'axe \vec{a} (parallèlement aux plans (002)) [Oda, 1993, Jacobson, 1999]. Elle est également fonction de la porosité et du pourcentage d'impuretés (l'oxygène par exemple) du nitrure de bore car ils offrent à l'oxygène des chemins de diffusion privilégiés [Jacobson, 1999].

La cinétique d'oxydation ($\Delta m/m_0 = f(t)$) d'un BN turbostratique est décrite par une loi linéaire dans les premiers instants de la transformation de BN en B_2O_3 , puis obéit à une loi

parabolique [Tsapuk, 1978]. L'oxydation est initialement limitée par les réactions chimiques à l'interface (régime linéaire). Elle est ensuite contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde (régime parabolique). La formation de la couche d'oxyde peut être modélisée par une loi parabolique tant que la volatilisation de B_2O_3 est limitée. En atmosphère sèche, la volatilisation de B_2O_3 est négligeable à basse température ($T \leq 950^\circ C$) [Cofer, 1995].

Saugnac [Saugnac,1990] a étudié le système B-N-C pour ses propriétés intéressantes dans le domaine de l'électronique. Il a constaté que les dépôts B-N-C à fort taux de C (> 40% atomique) étaient mieux cristallisés que des dépôts de nitrure de bore ou de carbone élaborés à la même température. Ces dépôts sont également mieux organisés que des dépôts B-N-C à faible taux de C. Ainsi, la cristallinité élevée des produits B-N-C riches en C se traduit par une température de début d'oxydation de $820^\circ C$ alors qu'elle n'est que de $770^\circ C$ pour les produits B-N-C à faible taux de C.

Il apparaît que la résistance à l'oxydation du nitrure de bore augmente avec son degré de cristallisation. Ce dernier peut être amélioré par élévation de la température d'élaboration de BN ou par formation de dépôts B-N-C à fort taux de C. Dans le cadre de l'étude, l'élévation de la température d'élaboration va à l'encontre des conditions usuelles de CVI. Par conséquent, l'élaboration de produits B-N-C sera davantage privilégiée.

2.1.2. Interphase de BN dans les composites

Des calculs thermodynamiques sur le système BN/SiC en fonction de P_{O_2} et T (**Figure 1**) et des analyses par EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) et par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) le long des interfaces fibre/BN ont montré que de la silice (provenant de l'oxydation de la fibre) se formait avant B_2O_3 (produit d'oxydation de BN) pour de faibles pressions partielles d'oxygène [Sheldon, 1996, Jacobson, 1999].

Jacobson *et al.* [Jacobson, 1999] ont observé que la couche de silice formée au niveau des interfaces BN/SiC dans un matériau modèle (SiC/BN/SiC) était plus importante ($\sim 8\mu m$) que celle attendue dans le cas de l'oxydation de SiC pur ($< 0,5\mu m$). En effet, l'oxydation de SiC est accélérée par la présence de bore car la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde est plus rapide dans un verre borosilicaté que dans la silice pure (SiO_2 et B_2O_3 formant un eutectique à $455^\circ C$, **Figure 2**).

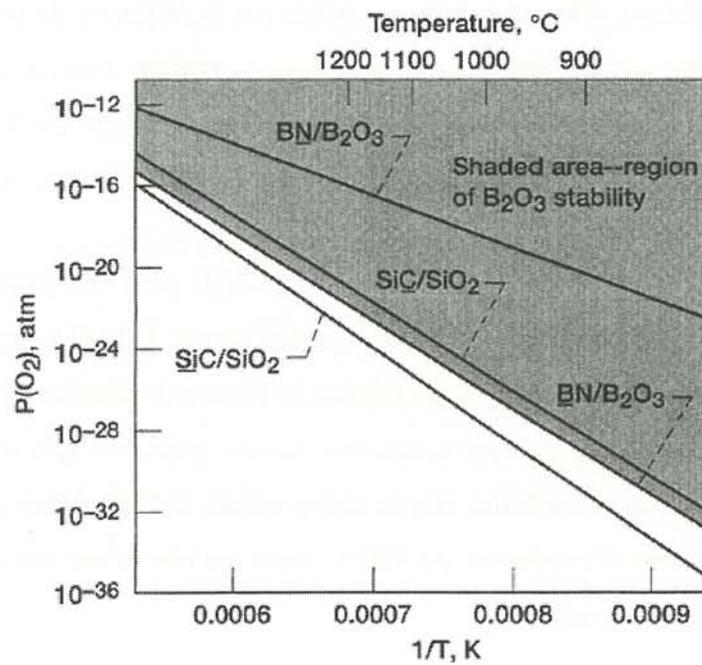


Figure 1 : Diagramme des potentiels chimiques de l'oxygène calculés à partir des données thermodynamiques JANAF (l'élément souligné a une activité égale à 1) [Jacobson, 1999]

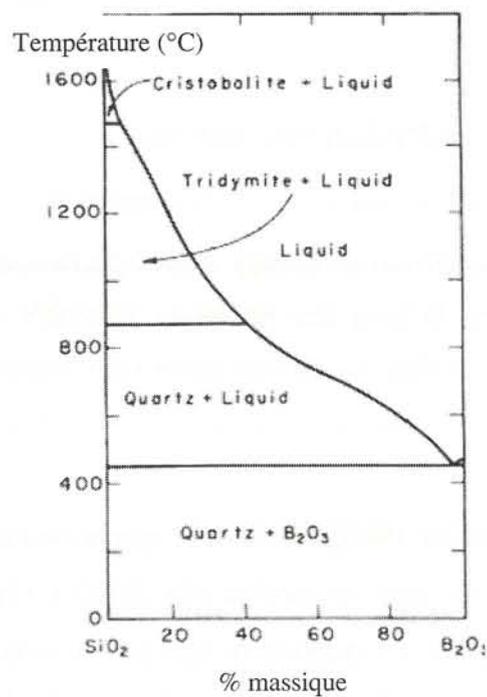


Figure 2 : Système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [Rockett, 1965]

BN(ex – borazine), B_2O_3 (ex – $B(OH)_3$ aqueux) et B_2O_3 - SiO_2 (par voie sol-gel) ont été étudiés en tant que revêtements anti-oxydation pour les composites à fibres de carbone et matrice de BN [Kim, 1995]. Des trois dépôts, B_2O_3 - SiO_2 offre la meilleure barrière contre l'oxydation. Une perte de masse de seulement 5% est observée pour le composite C/BN revêtu de B_2O_3 - SiO_2 , contre 50% pour les composites revêtus de BN ou B_2O_3 , après une exposition de 10 heures à l'air à 650°C. La diffusion de l'oxygène est limitée dans le dépôt B_2O_3 - SiO_2 car la température de transition vitreuse de ce dernier est plus élevée que celle de B_2O_3 seul. Dans le cas présent, BN n'est pas efficace en tant que revêtement anti-oxydation car le dépôt est fissuré.

Boussant [Boussant, 1998] s'est intéressé aux dépôts de B-N-Si dans le but d'améliorer la stabilité à l'air de dépôts de BN élaborés à basse température (700°C). Les dépôts présentant la meilleure stabilité à l'air ambiant contiennent 1% et 30% at. de Si. A 900°C, la masse oxydée du second ne représente que 4% alors qu'elle est de 55% pour le premier.

Les composites SiC/SiC dont l'interphase est un codépôt BN- Si_3N_4 présente une meilleure résistance à l'oxydation que les composites à interphase de BN [Kowbel, 1995]. Bien que le nitrure de silicium soit amorphe dans le dépôt, l'amélioration apportée par le codépôt BN- Si_3N_4 résulte d'une température de début d'oxydation plus élevée pour Si_3N_4 que pour BN.

Un verre borosilicaté offre une meilleure protection contre l'oxydation que B_2O_3 pur. Il peut se former : (i) par oxydation d'une interphase B-N-Si, (ii) par oxydation simultanée de SiC (de la fibre et de la matrice) et de BN. Le deuxième cas de figure conduit à une réduction de la section des fibres et à la formation de défauts de surface qui sont responsables de la chute des propriétés mécaniques du composite. Par conséquent, dans le cadre de l'étude, on cherchera plutôt à introduire le silicium dans l'interphase de BN.

La composition chimique de l'interphase n'est pas le seul paramètre à optimiser pour améliorer la résistance à l'oxydation des composites. En effet, Leparoux [Leparoux, 1997] a montré que la durée de vie de composites 2D-SiC/SiC testés en fatigue statique en flexion sous air à 600°C, dépendait de l'épaisseur de l'interphase. La durée de vie du composite est d'autant plus élevée que l'épaisseur de l'interphase est faible. L'interphase de BN, quelle que soit son épaisseur (0,7-0,4 et 0,2 μm), reste plus performante en terme de durée de vie qu'une

interphase de PyC d'épaisseur 0,1-0,2 μm . Filipuzzi [Filipuzzi, 1991] avait observé la même dépendance de la durée de vie à l'épaisseur de l'interphase, dans le cas de composites SiC/SiC à interphase de carbone. L'épaisseur de l'interphase de carbone peut être réduite à 0,01 μm dans les composites SiC/LAS tout en continuant à assurer son rôle de fusible mécanique [Cao, 1990] alors que des composites ayant une épaisseur d'interphase de BN(ex-BF₃) trop faible ($\leq 0,15 \mu\text{m}$) présentent des propriétés mécaniques à rupture médiocres ($\epsilon_R = 0,15\%$) [Prouhet, 1991]. Dans le cas de ces matériaux SiC/BN(ex-BF₃)/SiC, le rôle de fusible mécanique est assuré par la double couche SiO₂/C (consécutive à la dégradation de la fibre NLM 202) qui n'a pas le temps de se former lors d'un dépôt de BN de faible épaisseur.

2.2. Oxydation en atmosphère humide

2.2.1. BN en poudre

En présence d'humidité, la résistance à l'oxydation de BN reste directement reliée à son degré de cristallisation [Cofer, 1995]. Le comportement vis à vis de l'oxydation décrit pour l'atmosphère sèche à basse température (linéaire puis parabolique) est modifié dès la moindre présence de vapeur d'eau. Ainsi, Jacobson *et al.* [Jacobson, 1999] ont montré que la cinétique d'oxydation devenait paralinéaire en présence de seulement 10-20 ppm d'eau. Ce régime résulte d'une prise de masse (correspondant à la formation de B₂O₃) et d'une perte simultanée de masse (due à la volatilisation de B₂O₃ sous forme d'espèces gazeuses H_xB_yO_z) (**Figure 3**). La formation et la volatilisation de B₂O₃ sont respectivement modélisées par une loi parabolique et une loi linéaire. Aux premiers instants de la réaction, la variation de la masse relative est globalement parabolique puis devient linéairement décroissante lorsque la vitesse de volatilisation de B₂O₃ égale sa vitesse de formation. Elle passe par un maximum qui correspond à l'épaisseur limite de couche d'oxyde [Tedmon, 1966].

2.2.2. Interphase de BN dans les composites

A 700°C, l'interphase de BN est oxydée sur de courtes distances le long de l'interface fibre/matrice ($\leq 300 \mu\text{m}$) lorsque BN est élaboré à 1800°C ou qu'il est élaboré à 1400°C et contient du silicium (22 et 44% en masse). Pour des matériaux élaborés à plus basses températures (1050°C et 1400°C), les longueurs d'interphase oxydées sont supérieures au millimètre [Morscher, 1997]. L'ajout de silicium permet d'élaborer à plus basse température (condition usuelle de CVI) un nitrure de bore présentant des propriétés aussi intéressantes en terme de résistance à l'oxydation et stabilité à l'air qu'un matériau élaboré à 1800°C.

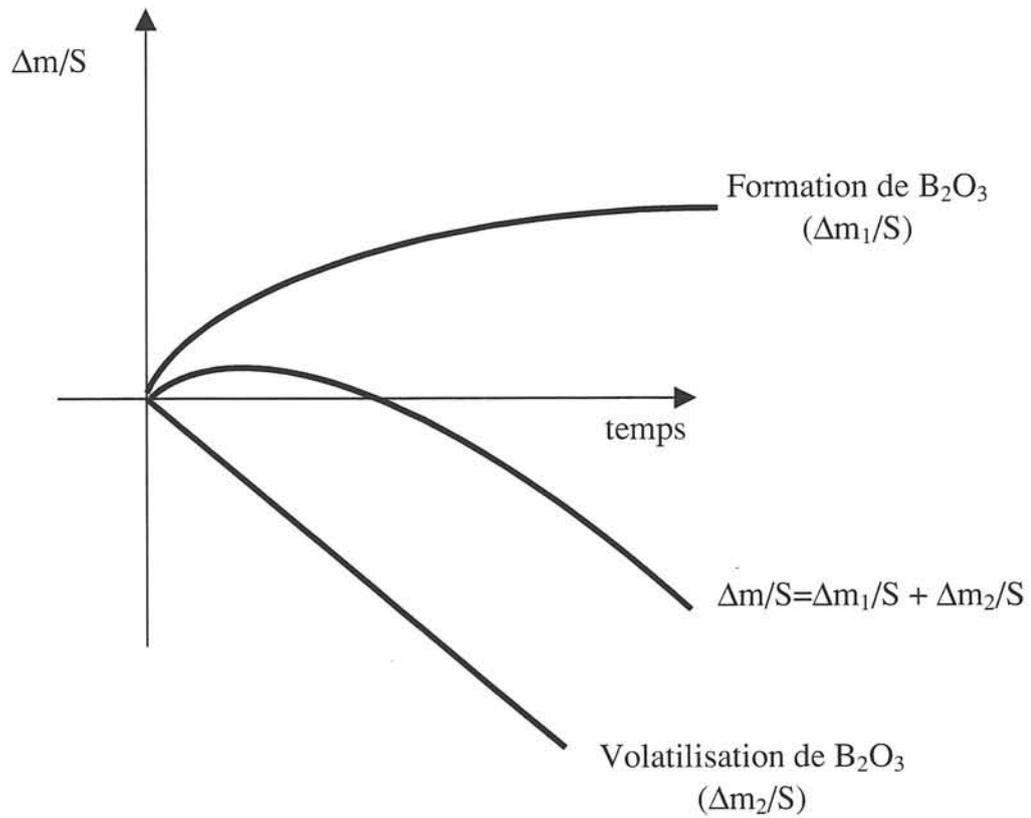


Figure 3 : Modélisation de la cinétique d'oxydation en atmosphère humide
(Δm est la variation de masse et S est l'aire de la surface de l'échantillon)

La teneur en humidité de l'atmosphère n'est finalement pas le facteur majeur de dégradation des composites SiC/SiC. Après avoir exposé des composites à des atmosphères oxydantes présentant des teneurs en humidité et des vitesses de gaz diverses (chambre de combustion, four horizontal et brûleur), Ogbuji [Ogbuji, 1998] ont conclu que la vitesse des gaz oxydants était le facteur déterminant dans le mécanisme de dégradation des composites. En effet, les contraintes et déformations à rupture des composites chutent respectivement de 60 et 90% après exposition dans le brûleur (où la vitesse des gaz est de 100 m/s), alors qu'elles restent quasi inchangées dans les autres conditions.

En atmosphère humide, un verre borosilicaté offre également une meilleure protection contre l'oxydation que B_2O_3 pur car la volatilisation de B_2O_3 , au sein d'un verre borosilicaté, est retardée en raison des liaisons Si-O-B. Par conséquent, l'introduction de silicium dans l'interphase BN reste une alternative intéressante pour l'amélioration de la résistance à l'oxydation de l'interphase de BN en atmosphère humide.

3. LES INTERPHASES ET MATRICES MULTICOUCHES

Le développement d'interphases et de matrices multicouches a été motivé par la volonté d'améliorer les propriétés mécaniques et la durée de vie des CMCs. Jusqu'à présent, le séquençage de la matrice est un concept qui a été relativement peu développé [Diefendorf, 1988, Carrere, 1996, Lackey, 1997, Lamouroux, 1999]. En revanche, le séquençage de l'interphase a été largement abordé, en particulier la séquence (PyC/SiC)_n [Droillard, 1995, Kim, 1996, Heurtevent, 1996, Pasquier, 1997, Bertrand, 1998]. Les interphases multicouches contenant du BN ont été moins étudiées [Rebillat, 1996, Bertrand, 1998].

3.1. Amélioration des propriétés mécaniques

Le développement de la matrice multicouche est une alternative à l'optimisation de l'interphase dans le contrôle de la rupture des CMCs. En effet, la quantité d'énergie à dissiper au niveau de l'interphase dépend de la distance parcourue par la fissure. Cette dernière devient par conséquent moins critique près de la fibre, si elle a au préalable rencontré un certain nombre de fusibles mécaniques. Au sein de la matrice, une alternance de couches de matériaux de nature différente introduit des interfaces pouvant jouer le rôle de fusible mécanique et empêcher la propagation catastrophique de la fissure. Le chemin emprunté par

la fissure devient tortueuse suite à la déviation le long des multiples interfaces et la rupture du renfort fibreux est ainsi retardée [Lackey, 1997, Lamouroux, 1999]. Le séquençage (C/SiC) de la matrice proposé par Diefendorf *et al.* [Diefendorf, 1988] et obtenu par voie liquide en alternant les imprégnations du renfort fibreux à l'aide de précurseur du carbone et du carbure de silicium, a permis une nette amélioration des performances mécaniques (essais de flexion) comparées à celles des SiC/SiC à matrice monolithique. La ténacité des composites SiC/SiC est ainsi considérablement améliorée.

De même, un séquençage de l'interphase permet de retarder la rupture du renfort fibreux. Avec un séquençage (C/SiC) de l'interphase obtenu par CVD, Kim *et al.* [Kim, 1996] ont ainsi multiplié par quatre la ténacité des composites SiC/SiC (soit $14,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ contre $2,5\text{-}4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ pour les composites SiC/SiC classiques).

Cependant, l'efficacité du séquençage de la matrice ou de l'interphase exige une optimisation qui doit prendre en compte la cohésion des couches entre elles, l'épaisseur et le nombre de couches. Ainsi, Kim *et al.* [Kim, 1996] ont mis en évidence un comportement optimal, après essais de flexion, pour les matériaux possédant sept couches (soit une interphase (C/SiC/C/SiC/C/SiC/C)). Diefendorf *et al.* [Diefendorf, 1988] ont montré qu'au delà des deux premières couches, l'augmentation du nombre de couches de carbone ne conduit plus à des améliorations notables des propriétés mécaniques. Droillard *et al.* [Droillard, 1995] ont montré en étudiant des composites 2D-SiC/SiC à interphases séquençées $(\text{PyC/SiC})_n$ que les plus nettes améliorations mécaniques dépendaient de l'interface contre la fibre. Par conséquent, si l'on souhaite multiplier les interfaces, le maillon le plus faible doit être situé loin de la fibre (**Figure 4**). Une liaison forte est par conséquent préférable contre la fibre. Droillard *et al.* avaient obtenu ce type de liaison avec un pré-traitement des fibres Nicalon NLM 202.

La multidéviations des fissures matricielles exigeant des interfaces de faible cohésion, Heurtevent [Heurtevent, 1996] a montré que dans le cas d'interphases multicouches nanoséquencées $(\text{PyC/SiC})_n$, la cohésion entre les couches dépendait de la cristallinité des dépôts de SiC. En effet, les couches de SiC microcristallisé présentent une surface rugueuse. Ces défauts de planéité sont transmis à la couche de PyC et conduisent à des interfaces en "dents de scie", allant à l'encontre de la formation d'interfaces de faible cohésion. De telles observations avaient déjà été rapportées par Droillard au sein d'interphases microséquencées. Pour générer des surfaces lisses, le SiC doit être nanocristallisé, ce qui est obtenu dans certaines conditions de dépôt et tant que l'épaisseur du dépôt ne dépasse pas

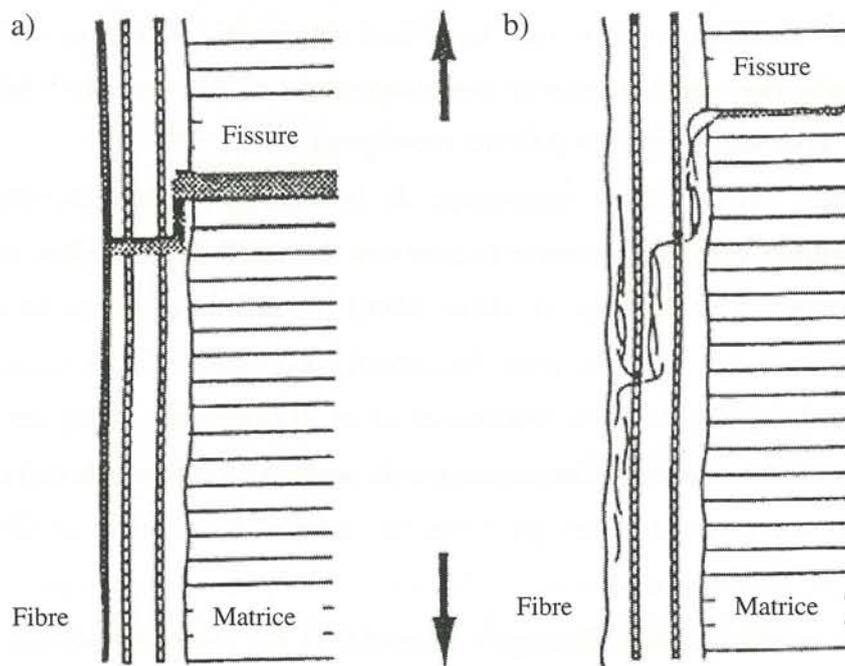


Figure 4 : Mécanismes de déviation des fissures dans le cas :
a) d'une liaison faible contre la fibre
b) d'une liaison forte contre la fibre [Droillard, 1995]

30nm. Lee *et al.* [Lee, 1998] ont également observé que la cohésion des interfaces $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ était particulièrement forte lorsqu'elles sont rugueuses. En effet, le déchaussement des fibres avait lieu préférentiellement à l'interface $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ lisse plutôt qu'à l'interface $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ accidentée suite à la croissance colonnaire de ZrO_2 .

Dans le cas des composites SiC/SiC à interphase de BN, le séquençage concerne plutôt l'interphase et consiste souvent en fait en le séquençage d'un même matériau (le nitrure de bore). L'objectif visé est principalement de pallier le caractère corrosif des conditions de dépôt de $\text{BN}(\text{ex-BF}_3)$. Ainsi, Rebillat *et al.* [Rebillat, 1996] ont réalisé notamment des microcomposites à interphases bicouches de $\text{BN}(\text{ex-BF}_3)$. Le degré de cristallisation de l'interphase augmente progressivement depuis la fibre jusqu'à la matrice. Le premier dépôt, contre la fibre, est élaboré dans des conditions moins agressives pour le substrat et qui donnent lieu à un faible état de cristallisation. Les auteurs ont montré que les fibres n'étaient que faiblement dégradées par le procédé d'élaboration et que l'interface entre les deux dépôts de nitrure de bore, au sein de l'interphase, devenait le maillon faible de la séquence interfaciale. Toujours, dans le but de mieux protéger la fibre de l'agression des espèces gazeuses BF_3 et HF , Rebillat *et al.* [Rebillat, 1998] ont réalisé des interphases bicouches $\text{BN}(\text{ex-BCl}_3)/\text{BN}(\text{ex-BF}_3)$, $\text{BN}(\text{ex-BCl}_3)$ étant contre la fibre. Cette séquence interfaciale présente le même gradient de microstructure i.e., un dépôt de BN amorphe contre la fibre recouvert d'un dépôt de BN cristallisé. Jacques [Jacques, 1995] l'a également observé dans le cas d'interphases multicouches de carbone dopé au bore (C(B), la teneur en bore variant d'une couche à l'autre). Il a montré que le degré de cristallisation des dépôts C(B) était fonction de la teneur en bore et a observé que la déviation des fissures matricielles avait lieu entre deux couches adjacentes de degrés de cristallisation différents. L'état de contraintes résiduelles au sein de chaque couche dépendant 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 circonférencielles à leur interface. Suivant l'ordre des couches, celles-ci peuvent être soit décohésives et permettre la déviation des fissures, soit de freinage et l'empêcher. Un gradient de microstructure ne suffit donc pas, il faut en outre qu'il soit judicieusement choisi. Lopez-Marure [Lopez-Marure, 1999] a observé ainsi des déviations de fissures matricielles aussi bien au sein de l'interphase qu'aux interfaces BN/matrice ou fibre/BN en faisant varier le gradient de microstructure de l'interphase.

Pour pallier l'instabilité à haute température en atmosphère oxydante du carbone et du nitrure de bore, des interphases multicouches d'oxydes ont été envisagées dans les composites SiC/SiC. Lee *et al.* [Lee, 1998] ont ainsi montré que la séquence ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) constituait une interphase potentiellement intéressante car la différence entre les coefficients de dilatation de SiO_2 et ZrO_2 créait des contraintes résiduelles suffisantes pour affaiblir les interfaces et conduire à un comportement endommageable du composite.

La réalisation d'une matrice ou d'une interphase multicouche exige la maîtrise de la microstructure des couches et de leur différence de coefficients de dilatation pour être en mesure d'offrir des interfaces de faible cohésion, nécessaires à la multidéviations des fissures matricielles. Par conséquent, une attention particulière sera portée à la microstructure du carbure de silicium et du nitrure de bore élaborés dans le cadre de l'étude.

3.2. Amélioration de la durée de vie

Le séquençage de la matrice ou de l'interphase a été également mis à profit pour améliorer la résistance à l'oxydation des composites. Le séquençage de l'interphase cherche le plus souvent à introduire dans l'interphase de pyrocarbone un matériau de meilleure résistance à l'oxydation (par exemple SiC qui, introduit en très fines couches, s'oxyde plus rapidement, offrant un effet cicatrisant au niveau de l'interphase) alors que le séquençage de la matrice cherche, quant à lui, un effet cicatrisant au niveau de la matrice avec des matériaux contenant du bore.

La discrétisation de l'interphase de pyrocarbone en plusieurs couches permet d'augmenter la durée de vie en fatigue statique et cyclique, sous air à haute température, des microcomposites SiC/SiC à interphases nanoséquencées [Heurtevent, 1996] et des composites 2D-SiC/SiC à interphases microséquencées [Pasquier, 1997]. En réduisant l'épaisseur initiale de l'interphase de carbone (soit $0,1 \mu\text{m}$) d'un facteur 3 et en la discrétisant en couches de 3 nm d'épaisseur, Heurtevent a montré que la durée de vie des microcomposites en fatigue cyclique, pouvait augmenter d'environ 50%. Bertrand [Bertrand, 1998] a étendu le nanoséquençage $(\text{PyC/SiC})_n$ de l'interphase à celui $(\text{BN/SiC})_n$ et l'a appliqué au sein de minicomposites SiC/SiC. Il était en effet apparu intéressant de remplacer le pyrocarbone de l'interphase qui s'oxyde dès 450°C sous air, par du nitrure de bore intrinsèquement plus

résistant à l'oxydation. Malgré la meilleure résistance à l'oxydation de BN, la séquence $(\text{BN}/\text{SiC})_n$ n'améliore pas la durée de vie des minicomposites comme le montre le **Tableau 1**.

	Durée de vie (h)
PyC ₁₀₀	100
$(\text{PyC}_{20}/\text{SiC}_{50})_{10}$	150
BN ₁₅₀	45
$(\text{BN}_{40}/\text{SiC}_{25})_4$	23
$(\text{BN}_{40}/\text{SiC}_{25})_{10}$	140

Tableau 1 : Durées de vie à 700°C en fatigue statique de minicomposites

SiC(Hi-Nicalon)/SiC(CVI) élaborés à partir de fibres prétraitées

à interphases séquencées $(\text{PyC}_x/\text{SiC}_y)_n$ et $(\text{BN}_x/\text{SiC}_y)_n$

(x, y étant les épaisseurs en nm de BN et de SiC correspondantes et n le nombre de séquences)

La durée de vie ne dépend donc pas uniquement de la résistance à l'oxydation des différents constituants de l'interphase mais également de l'aptitude de l'interphase à dévier les fissures matricielles. Les fissures matricielles étant toujours déviées à la surface des fibres, la durée de vie du composite est en fait contrôlée par la nature de cette surface. Une fine couche de carbone recouvre fréquemment les fibres à base de SiC. Elle peut se former à la suite d'un traitement thermique réalisé (i) dans le cas des fibres Nicalon, pour éliminer une couche superficielle de silice présente en surface des fibres et responsable de l'affaiblissement de la liaison fibre/matrice ou (ii) dans le cas des fibres Hi-Nicalon, pour les stabiliser d'un point de vue thermomécanique. Ogbuji [Ogbuji, 2000] souligne également la présence de cette fine couche de carbone dans les composites renforcés par des fibres Hi-Nicalon, *a priori* non traitées. Il suppose que la couche de carbone se forme pendant l'imprégnation et la densification du renfort fibreux par la barbotine de SiC et le silicium fondu, révélant ainsi l'instabilité thermique des fibres.

Cette fine couche de carbone d'épaisseur très inférieure à 0,1 μm affaiblit la résistance à l'oxydation du composite. En effet elle contribue à augmenter, dans le cas des composites SiC/C/SiC, l'épaisseur de la couche de carbone de l'interphase, alors qu'il a été établi que la durée de vie des composites était maximale lorsque l'épaisseur de carbone était minimale [Filipuzzi, 1991, Heurtevent, 1996]. Dans les composites SiC/BN/SiC, l'oxydation de cette couche, plus rapide que celle du nitrure de bore, génère un espace entre la fibre et BN,

augmentant ainsi la surface de contact du nitrure de bore avec l'oxygène et de ce fait, l'oxydation de BN [Ogbuji, 2000].

Carrere et Forio [Carrere, 1996, Forio, 2000] ont étudié des composites à renfort fibreux de SiC et à matrice multicouches (SiC/Si-B-C). L'oxydation de cette matrice n'est plus négligeable y compris à basse température (700°C), comparée à celle d'une matrice de SiC. Par conséquent, la croissance de la couche de verre borosilicaté dans les fissures est suffisamment importante pour conduire à l'obstruction des chemins d'accès de l'oxygène vers l'interphase de carbone. L'endommagement du composite est alors limité et se traduit par une chute de module non linéaire alors qu'elle est linéaire pour les composites SiC/SiC. Cependant, à haute température, le fluage non négligeable de ce type de matériau peut rendre plus difficile la cicatrisation des fissures.

Lamouroux *et al.* [Lamouroux, 1999] ont travaillé sur le séquençage $(B_xC_{1-x}/B_4C/B_xC_{1-x}/SiC)_n$ des matrices de type autocicatrisante qui améliore fortement la durée de vie des composites à fibres de carbone dans l'air à haute température. En effet, les composites à matrice monocouche ont cassé après 10 à 30 heures sous une charge de 150 MPa alors que les composites à matrice multicouches ne sont toujours pas rompus après 191 heures dans les mêmes conditions. Cette séquence permet plus spécifiquement d'une part, l'accommodation des coefficients de dilatation thermique entre les fibres de carbone et la matrice céramique et d'autre part, une cicatrisation dans un domaine de température plus large, du fait de ses deux types de cicatrisants (SiC, B₄C).

La nature de la surface de la fibre de SiC (en particulier la présence d'une fine couche de carbone) jouant un rôle décisif sur la durée de vie des composites, une attention particulière sera portée à celle des fibres Hi-Nicalon, utilisées dans le cadre de l'étude.

4. CONCLUSION

Le précurseur de BN retenu pour l'étude, en raison de son caractère peu corrosif vis à vis du renfort fibreux, est le système BCl₃-NH₃. Ce type de mélange présentant une faible stabilité thermodynamique, les dépôts de BN sont élaborés à basses température et pression. Il en résulte que le nitrure de bore est faiblement cristallisé et qu'il n'est pas stable à l'air ambiant. Un traitement thermique post-élaboration à plus haute température est indispensable

pour réduire sa sensibilité vis à vis de l'air et augmenter son degré de cristallisation. Les conditions de traitement thermique des dépôts de BN doivent être compatibles avec la stabilité du substrat (dans le cadre de l'étude, des fibres Hi-Nicalon). La température de traitement ne pouvant par conséquent pas être très élevée sans risquer la dégradation des propriétés mécaniques des fibres, la présence d'oxygène dans le dépôt est nécessaire pour atteindre un degré de cristallisation satisfaisant du nitrure de bore.

La résistance à l'oxydation du nitrure de bore augmente avec son degré de cristallisation. En l'absence de traitement thermique post-élaboration, le degré de cristallisation peut être amélioré par élévation de la température d'élaboration de BN ou par formation de dépôts B-N-C à fort taux de C. Dans le cadre de l'étude, l'élévation de la température d'élaboration va à l'encontre des conditions usuelles de CVI.

La vitesse d'oxydation de BN est ralentie par la formation d'une couche de B_2O_3 . La protection contre l'oxydation qu'offre B_2O_3 est limitée en atmosphère sèche par sa faible température de transition vitreuse et en atmosphère humide par sa volatilisation sous forme d'espèces $H_xB_yO_z$. Dans les deux cas, un verre borosilicaté offrirait une meilleure protection contre l'oxydation. Dans les composites SiC/SiC, il peut se former un verre borosilicaté suite à l'oxydation simultanée de SiC (qui constitue la fibre et la matrice) et de BN conduisant à la chute des propriétés mécaniques du composite. Il est par conséquent préférable qu'il se forme à la suite de l'oxydation d'une interphase de BN contenant du silicium.

Le développement d'interphases et de matrices multicouches a été motivé par la volonté d'améliorer les propriétés mécaniques et la durée de vie des CMCs. La réalisation d'une matrice ou d'une interphase multicouche exige la maîtrise de la microstructure des couches et de leur différence de coefficients de dilatation pour être en mesure d'offrir des interfaces de faible cohésion, nécessaires à la multidéviations des fissures matricielles. Les fissures matricielles étant toujours déviées à la surface des fibres, la durée de vie du composite est en fait contrôlée par la nature de cette surface (en particulier par l'éventuelle présence d'une fine couche de carbone).

CHAPITRE 1 : ELABORATION DES DEPOTS DE BN

1. METHODES D'ANALYSE DES DEPOTS	23
1.1. Diffraction des rayons X	23
1.2. Microscopie électronique en transmission	24
1.3. Microspectrométrie Raman	27
2. TRAITEMENT THERMIQUE POST-ELABORATION	31
2.1. Détermination des conditions de traitement à haute température	31
2.1.1. Atmosphère du traitement à haute température	31
2.1.2. Durée du traitement à haute température	32
2.1.3. Température du traitement thermique	32
2.2. Influence de la présence d'oxygène dans les dépôts	35
2.3. Etude du dégazage de BN lors d'un traitement à T₁	36
2.4. Bilan et discussion	38
3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE	39
3.1. Compositions de la phase gazeuse explorées	39
3.2. Caractérisation des dépôts issus des différentes compositions de phase gazeuse	40
3.2.1. Par diffraction des rayons X	40
3.2.2. Par microspectrométrie Raman	42
3.2.3. Comparaison avec des BN commerciaux	42
3.2.4. Par microscopie électronique à balayage	47
3.2.5. Par microscopie électronique en transmission	47
3.2.5.1. Préparation des échantillons	47
3.2.5.2. Images de MET	49
3.2.5.3. Analyse EELS sur dépôts "bruts"	49
3.3. Bilan et discussion	54
4. INCIDENCE DE LA DILUTION DE LA PHASE GAZEUSE	55
4.1. Conditions de dilution de la phase gazeuse	55
4.2. Caractérisation des dépôts issus de phases gazeuses diluées	56
5. INSERTION D'HETEROELEMENTS DANS LES DEPOTS DE BN	57
5.1. Insertion de carbone dans les dépôts de BN	57
5.1.1. Conditions d'élaboration des dépôts BN(C)	57
5.1.2. Caractérisation physico-chimique des dépôts BN(C)	60
5.2. Insertion de silicium dans les dépôts de BN	62
5.2.1. Conditions d'élaboration des dépôts BN(Si)	62
5.2.2. Caractérisations structurale et morphologique des dépôts BN(Si)	65
5.3. Bilan	67
6. CONCLUSION	67

Le présent chapitre est consacré à la détermination de conditions de dépôt permettant d'obtenir un nitrure de bore anisotrope et relativement bien cristallisé, propriétés requises pour d'une part, être un bon déviateur de fissures et d'autre part, présenter une bonne résistance à l'oxydation.

Afin de déterminer la texture et le degré de cristallisation des dépôts, le chapitre s'appuie sur les techniques d'analyses suivantes : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique en transmission (MET) et la microspectrométrie Raman (MSR). Un paragraphe préliminaire précisera les conditions dans lesquelles les analyses ont été effectuées.

1. METHODES D'ANALYSE DES DEPOTS

1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'organisation structurale des dépôts de BN a été déterminée par diffraction des rayons X sur un diffractomètre $\theta/2\theta$ équipé d'un cercle d'Euler ouvert (Siemens D5000, $\lambda_{CuK\alpha 1}=0,15405\text{nm}$). Les échantillons analysés sont des dépôts d'épaisseur comprise entre 2 et 10 μm , sur fils Hi-Nicalon ou pastilles de SiC fritté. La répartition d'un étalon (poudre très fine de silicium cristallisé) à la surface des échantillons de BN a permis de recalibrer la position des raies de diffraction. En effet, un mauvais positionnement du plan moyen de diffraction de l'échantillon analysé par rapport au centre du cercle de focalisation peut induire une erreur sur la position des raies, erreur qui varie en fonction de l'angle de diffraction comme $\cotan\theta$. Etant donnée leur proximité, la raie (111) du Si a été utilisée pour corriger la position de la raie (002) de BN. Afin de déterminer précisément les caractéristiques des pics (position, largeur), les pics ont été paramétrés à l'aide d'une fonction de type Split-Pearson VII. Leur détermination permet d'estimer les dimensions des domaines cohérents (volumes de matière formés d'un empilement de plans (002) parallèles respectant la structure hexagonale du nitrure de bore). Les dimensions des domaines cohérents sont notées L_a (extension latérale des plans (002) moyenne) et L_c (hauteur d'empilement des plans (002) moyenne). Elles sont calculées d'après la loi de Scherrer :

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\Gamma \cdot \cos(\theta)}$$

k : constante égale à 1,84 ou 0,9 suivant la raie analysée (respectivement $hk\ell$ ou 00ℓ)

Γ : largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction due à l'effet de taille des cristallites (Γ en rad)

λ : longueur d'onde de la radiation $K_{\alpha 1}$ ($= 0,154056\text{nm}$)

θ : angle de diffraction

Pour calculer Γ , il est nécessaire de connaître la fonction d'élargissement de l'appareil (Γ_{app}), c'est-à-dire l'élargissement des raies de diffraction dû à l'appareillage. Celle-ci a été obtenue à partir des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction du silicium et est présentée à la **Figure I.1**. Γ est alors égal à $(\Gamma_{\text{exp}}^2 - \Gamma_{\text{app}}^2)^{1/2}$.

La figure de pôle d'une famille de plans (00ℓ) dans un dépôt sur un substrat plan traduit la distribution de l'orientation des plans (00ℓ) par rapport au substrat. Elle consiste à placer la source de rayons X et le détecteur respectivement aux angles (θ , 2θ) relatifs aux conditions de Bragg de la famille de plans (00ℓ) et à enregistrer l'intensité du faisceau diffracté en faisant varier l'angle χ , correspondant à la rotation de l'échantillon autour d'un axe horizontal de 0 à 90° et l'angle ϕ , correspondant à la rotation de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au plan du substrat de 0 à 360° (**Figure I.2**). L'intensité mesurée pour chaque valeur de χ dépend du nombre de plans (00ℓ) alors en position de Bragg. Par conséquent, une anisotropie du dépôt se manifestant par une densité importante de plans (00ℓ) suivant une direction particulière (dans le cas présent, parallèlement à la surface du substrat), se traduit par une diminution rapide de l'intensité avec χ . Toutefois, la chute de l'intensité observée avec χ est aussi en partie consécutive à la variation de volume irradié due à l'inclinaison progressive de l'échantillon par rapport au plan formé par les faisceaux incident et diffracté. Une correction peut être apportée à la figure de pôle pour compenser cet effet. Elle n'a pas été appliquée dans le cas présent mais l'analyse ayant été effectuée dans les mêmes conditions pour les différents dépôts, les résultats peuvent être qualitativement comparés entre eux.

1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (en particulier la diffraction électronique à aire sélectionnée, la microscopie à haute résolution et en fond noir) a été utilisée afin de comparer les textures des dépôts à différents stades de leur élaboration.

Le cliché de diffraction électronique à aire sélectionnée renseigne sur l'unité structurale (extensions, distorsions des couches...), sur le mode d'empilement (L_c , d_{002}) et sur la texture (**Figure I.3**). Il se présente sous la forme d'une tache centrale (faisceau direct), de taches ou de halos répartis le long d'anneaux concentriques représentant les réflexions 00ℓ (ℓ pair) et de bandes 10 et 11 relatives à la structure interne bidimensionnelle des couches

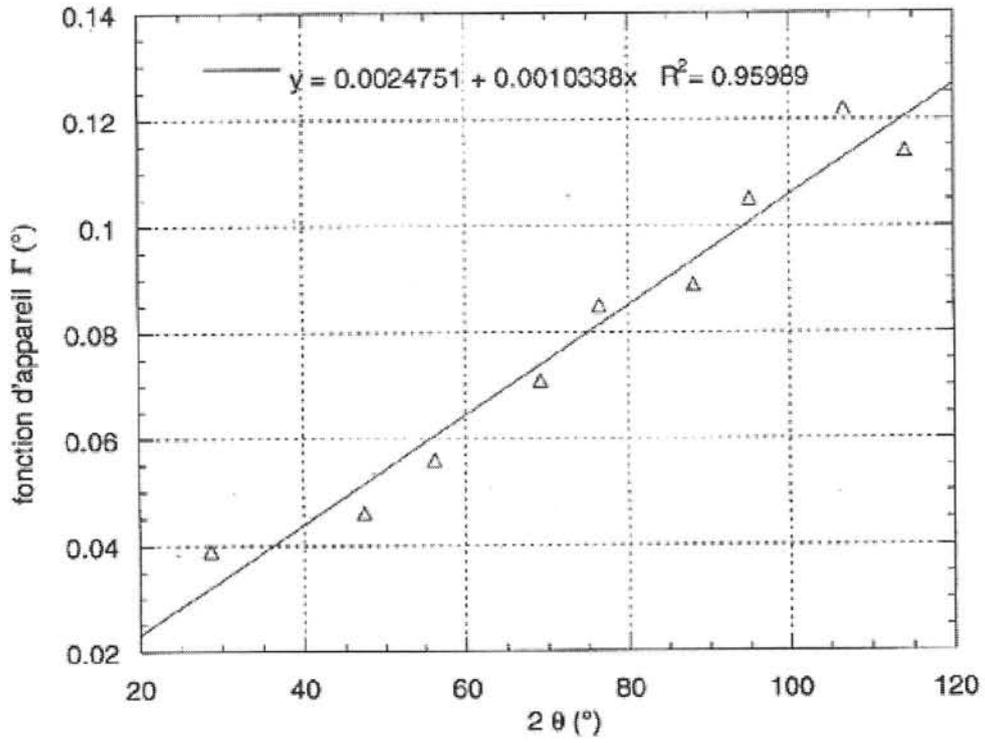


Figure I.1 : Evolution de la fonction de l'appareil Γ_{app} en fonction de θ [Dumont, 2001]

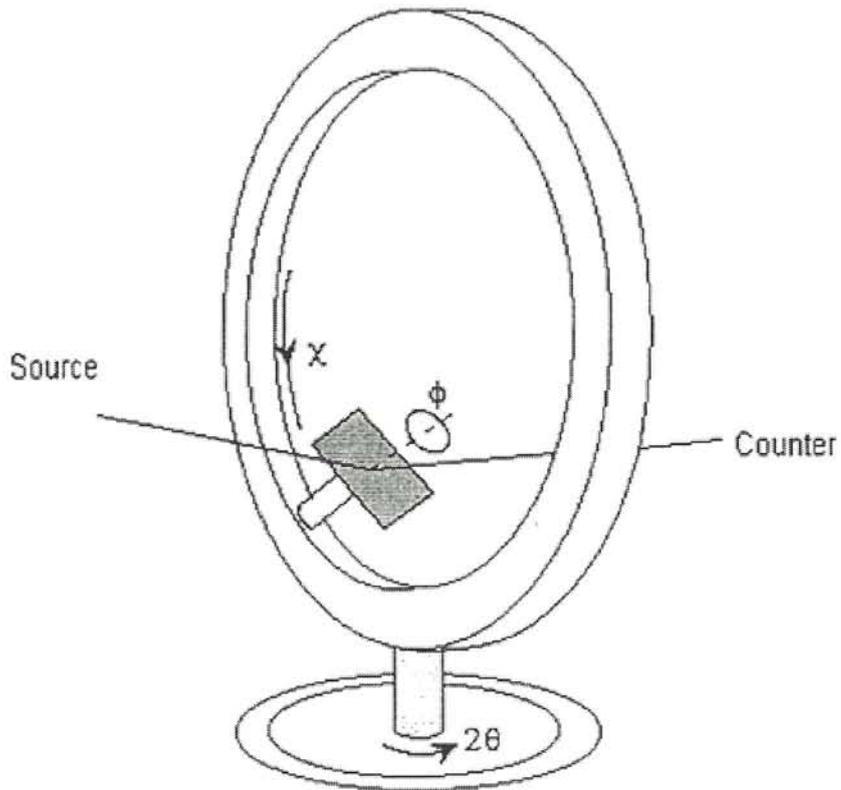


Figure I.2 : Définition des angles χ et ϕ en diffraction des rayons X

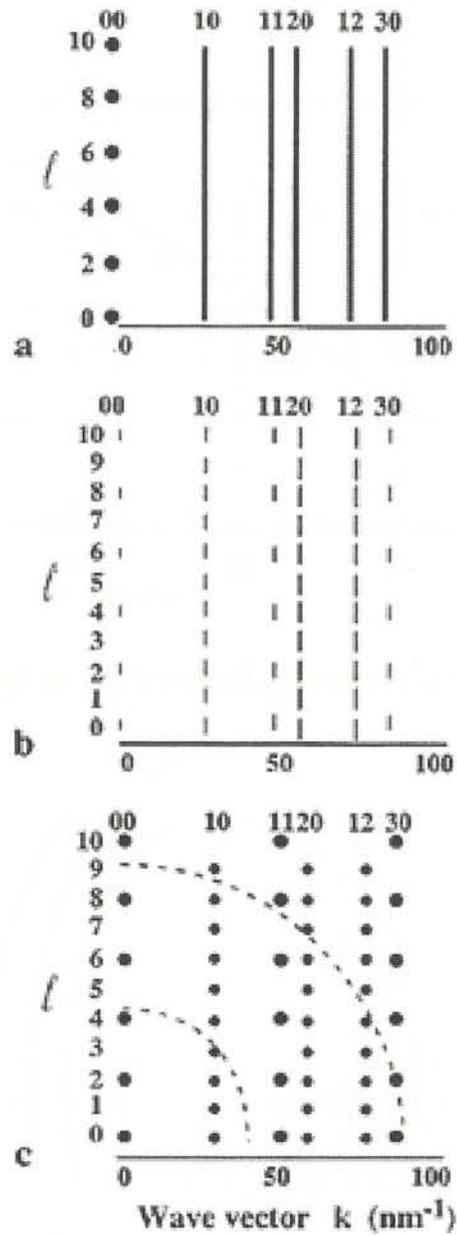


Figure I.3 : Cliché de diffraction (1/4 seulement) d'un pyrocarbone

- a) turbostratique
- b) partiellement graphitisé
- c) complètement graphitisé

graphitiques. La mesure de la distance entre l'arc 002 et la tache centrale permet de déterminer la distance inter-réticulaire d_{002} . L'anisotropie de la texture induit des arcs symétriques. Ces arcs sont caractérisés d'une part, par leur largeur à mi-hauteur (évolution de l'intensité par rapport au rayon), à partir de laquelle est déterminée la grandeur L_c (à l'aide de l'équation de Scherrer) et d'autre part par leur angle d'ouverture azimutale OA (évolution de l'intensité le long de l'anneau 002), qui traduit la désorientation des plans de BN par rapport au plan d'anisotropie (plus OA est élevé, plus la désorientation est grande).

En haute résolution, on observe un système de franges qui reproduit en projection l'orientation, l'espacement et la longueur des plans réticulaires qui leur ont donné naissance. La microscopie en fond noir donne une image brillante sur fond noir de la région de l'objet qui produit le faisceau $hk\ell$ diffracté (domaine cohérent).

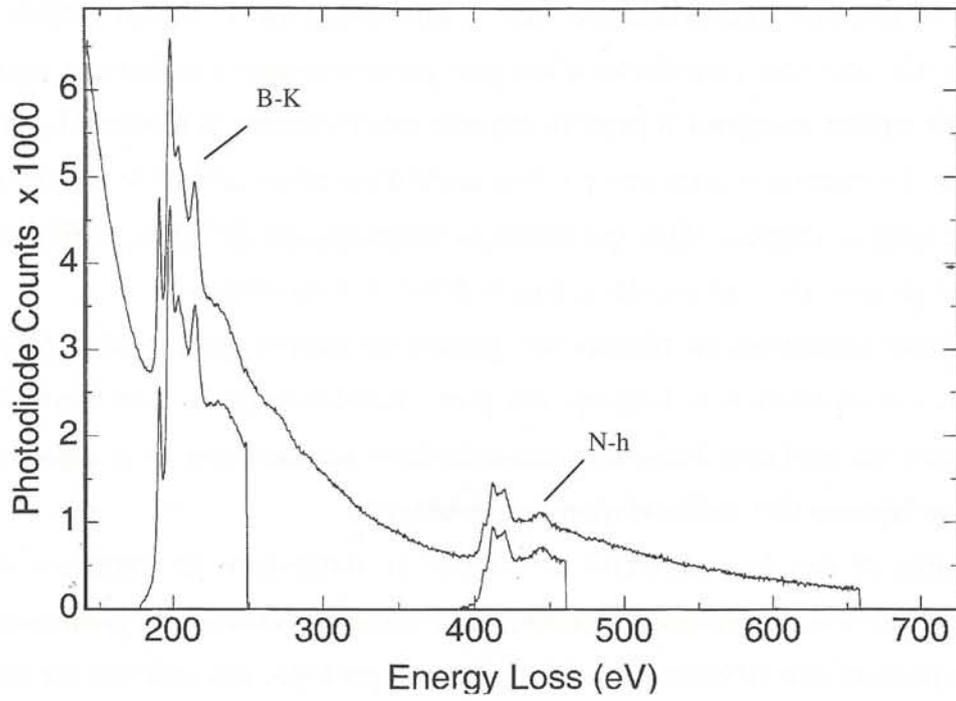
A partir de ces deux dernières techniques, en moyennant les longueurs des objets mesurées dans un espace délimité du cliché, il est possible d'estimer les grandeurs L_a et L_c . Ces valeurs peuvent être différentes de celles obtenues par DRX, qui reflètent une distribution plus globale des domaines dans le dépôt.

La spectroscopie EELS (spectroscopie de pertes d'énergie des électrons transmis) permet de mettre en évidence (et de quantifier) les éléments présents dans l'échantillon. En effet, l'excitation des électrons des couches profondes des atomes de la cible fait apparaître pour chaque atome un pic à une énergie lui étant propre : par exemple, les seuils K du bore à 188 eV et de l'azote à 401 eV. Le rapport des aires des pics permet ensuite de quantifier un élément par rapport à l'autre. Par ailleurs, les structures fines aux seuils des pics d'absorption (ELNES) permettent de différencier la nature des liaisons (e.g., BN cubique ou BN hexagonal, **Figure I.4**).

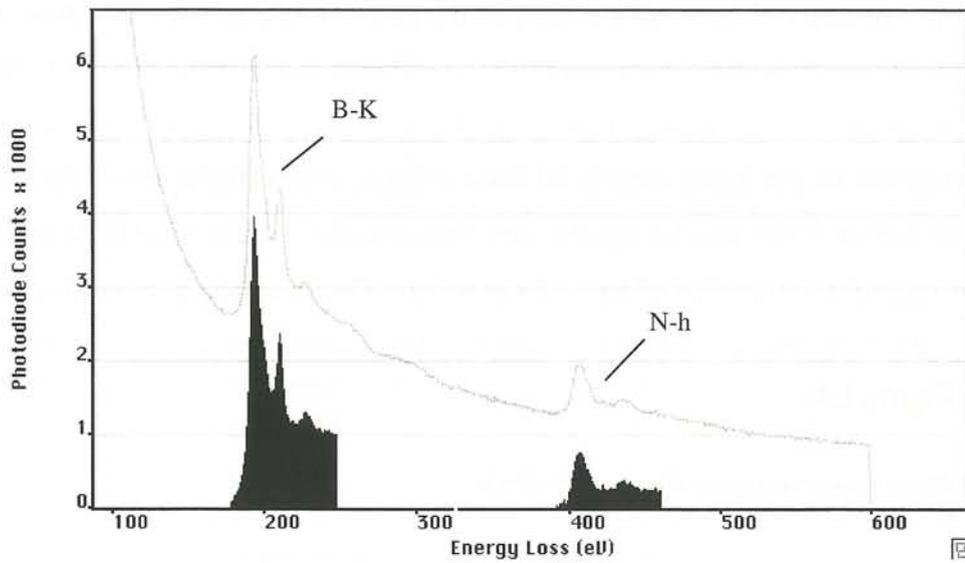
1.3. Microspectrométrie Raman (MSR)

La MSR permet d'évaluer, localement (résolution latérale de l'ordre de $1\mu\text{m}$ et profondeur analysée allant de quelques dizaines de nanomètres, pour des échantillons opaques à quelques microns, dans le cas d'échantillons transparents) et de façon non destructive, la nature et l'état de cristallisation des phases présentes dans un matériau.

L'analyse par MSR des nitrures de bore élaborés par CVD est délicate, du fait du phénomène de fluorescence susceptible de perturber l'acquisition des spectres. Ce phénomène de fluorescence, uniquement observé dans le cas des dépôts de BN-CVD, pourrait s'expliquer par l'existence d'impuretés telles que l'oxygène et le carbone [Nemanich, 1981].



a)



b)

Figure I.4 : Analyses EELS a) d'un BN hexagonal
b) d'un BN cubique

Macquin [Macquin, 1998] suggère qu'elle provient de la présence d'espèces polyaromatiques issues de la CVD, condensées à la surface des dépôts. Une illumination de l'échantillon de quelques minutes par le faisceau laser permet de réduire de façon notable l'intensité du fond continu de fluorescence, avant l'acquisition des spectres.

Tout comme pour le graphite (dont la maille cristalline possède le même groupe d'espace D_{6h}^4), le nitrure de bore hexagonal présente deux modes de vibration actifs en Raman, de symétrie E_{2g} . Ces deux modes sont consécutifs à des déplacements d'atomes dans le plan. Alors que le premier (E_{2g1}) concerne un mouvement de cisaillement entre plans successifs, le second (E_{2g2}) correspond à une vibration d'élongation des liaisons B-N intra-plan. La différence importante entre leurs nombres d'onde respectifs (52cm^{-1} et 1367cm^{-1}), reflète la grande différence d'intensité de liaisons intra et inter plans. A titre de comparaison, les deux modes E_{2g} du graphite sont observés aux nombres d'onde de 42cm^{-1} et 1580cm^{-1} (bande G). La masse réduite de l'ensemble B-N étant pratiquement égale à la masse d'un atome de carbone, la différence entre les nombres d'onde des deux modes E_{2g1} est révélatrice de la force des liaisons entre les plans du nitrure de bore hexagonal et du graphite. Ainsi un nombre d'onde légèrement plus élevé dans le cas de BN (52cm^{-1} contre 42cm^{-1}), traduit une liaison entre les plans légèrement plus forte (17kJ.mol^{-1} contre 7kJ.mol^{-1}) que dans le cas du graphite. Le plus faible nombre d'onde du mode E_{2g2} dans le cas de BN (1367cm^{-1} contre 1580cm^{-1}), est liée à la plus grande longueur de la liaison B-N par rapport à la liaison C-C du graphite ($0,145\text{nm}$ contre $0,142\text{nm}$). A la différence du nitrure de bore hexagonal, le spectre Raman du graphite et des matériaux carbonés de manière générale, présente une bande supplémentaire située aux alentours de 1350cm^{-1} (bande D). Cette bande résulte de la violation des règles de sélection, liée à la présence de défauts dans la structure graphitique. Elle est généralement associée à un élargissement de la bande G et apparaît particulièrement dans le cas des carbones polycristallins, désordonnés (e.g., pyrocarbones, cokes), voire amorphes.

A titre d'illustration, les spectres Raman enregistrés à partir d'échantillons de BN et de graphite pyrolytiques très anisotropes et partiellement cristallisés (respectivement PBN et PG, Advanced Ceramics Co., [Moore, 1989, 1990]) sont représentés à la **Figure I.5**. Les caractéristiques spectrales observées illustrent les différents modes Raman décrits plus haut (mode E_{2g2} du graphite et du nitrure de bore hexagonal, bandes D et G des carbones).

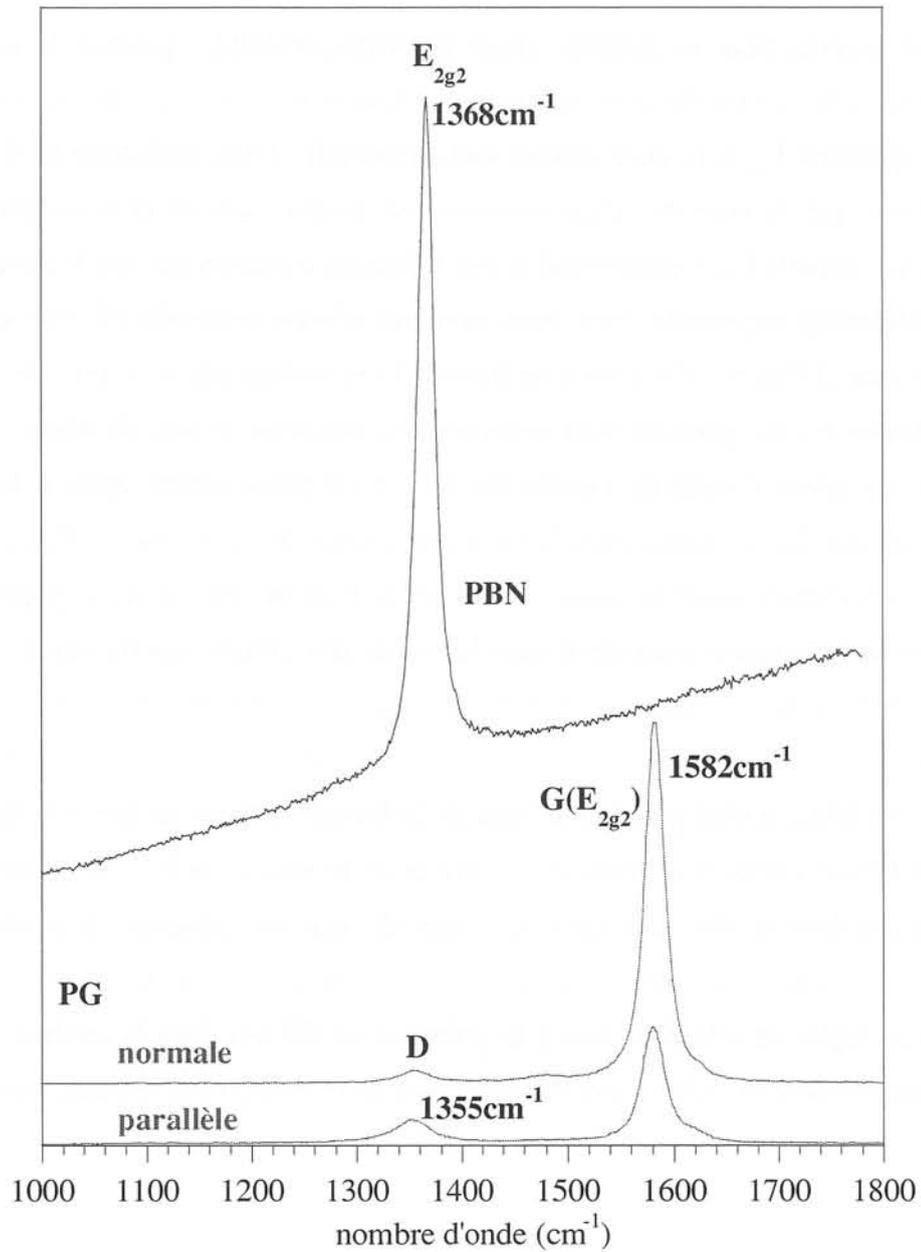


Figure I.5 : Spectres Raman d'échantillons de BN et de graphite pyrolytiques (respectivement PBN et PG)

L'allure du spectre enregistré dans le cas du nitrure de bore pyrolytique ne dépend pas de l'orientation du dépôt par rapport au faisceau laser incident et son plan de polarisation. Hormis une légère différence d'intensité du spectre liée à l'état de surface de l'échantillon, la position et la largeur à mi-hauteur de la bande E_{2g2} sont identiques, que le faisceau soit perpendiculaire ou parallèle à l'orientation privilégiée des plans (002) dans le dépôt. En revanche, les spectres enregistrés dans les mêmes conditions dans le cas du pyrographite, présentent des rapports d'intensité des bandes G et D (I_D/I_G) sensiblement différents, traduisant la grande anisotropie du matériau et en particulier les différentes proportions de bords de plans de graphènes irradiés.

Afin de déterminer précisément les caractéristiques (position, largeur) de la bande relative au mode E_{2g2} , un paramétrage utilisant une combinaison de fonctions Gaussienne et Lorentzienne a été effectué.

2. TRAITEMENT THERMIQUE POST-ELABORATION

Les dépôts de BN élaborés à basse température à partir du système (BCl_3 , NH_3 , H_2) ne sont pas stables à l'air ambiant. Pour réduire la sensibilité de BN à l'air, il est nécessaire d'achever la décomposition des espèces réactives n'ayant que partiellement réagi lors du processus de dépôt et d'augmenter le degré de cristallisation du BN.

Ainsi, chaque dépôt de BN est aussitôt traité à $1000^\circ C$ pendant 2 heures sous argon à basse pression dans le four d'élaboration [Cholet, 1990, Leparoux, 1995]. La température de ce traitement n'est pas suffisante pour accroître le degré de cristallisation de BN de façon notable. Un traitement à plus haute température est donc requis et est effectué dans un four autre que le four d'élaboration.

2.1. Détermination des conditions de traitement à haute température

2.1.1. Atmosphère du traitement à haute température

Les dépôts de BN ont été traités thermiquement en atmosphère inerte, à pression atmosphérique, sous courant d'argon et d'azote. L'azote est préféré à l'argon pour les traitements à très haute température afin de limiter la dissociation du nitrure de bore. Dans le cadre de l'étude, la température de traitement (T_1) a été limitée de façon à rester compatible

avec la stabilité des fibres Hi-Nicalon. Cette température étant modérée, elle n'entraîne pas la dissociation de BN.

L'analyse par diffraction des rayons X des dépôts (**Figure I.6**) montre que l'atmosphère du traitement thermique n'a pas d'incidence sur l'état de cristallisation (distances inter-réticulaires d_{002} et largeurs à mi-hauteur de la raie (002) similaires) du nitrure de bore pour une pression, une température et un temps de traitement donnés.

L'atmosphère du traitement n'ayant pas d'influence sur le degré de cristallisation du dépôt, le traitement thermique a été par la suite effectué uniquement sous courant d'argon.

2.1.2. Durée du traitement à haute température

Les dépôts de BN ont été traités thermiquement à T_1 pendant 2h30 sous courant d'argon. La variation de masse du dépôt de BN au cours du traitement thermique a été suivie par analyse thermogravimétrique (**Figure I.7**). La perte de masse au bout de 2h30 de traitement est de 15% environ. L'essentiel de la perte de masse a lieu pendant la montée en température et représente 14% de la masse totale du fil Hi-Nicalon revêtu de BN, soit environ 18% de la masse initiale de BN. La perte de masse observée lors du palier en température est faible (1%) et relativement stable (après 20 minutes).

La perte de masse correspond à un départ d'espèces volatiles encore non identifiées.

2.1.3. Température du traitement thermique

Les dépôts de BN sont réalisés sur des fils Hi-Nicalon. Les conditions de traitement thermique du dépôt de BN devant être compatibles avec la stabilité des fibres Hi-Nicalon, la température du traitement T_1 a par conséquent été fixée en dessous de la température généralement requise pour obtenir un degré de cristallisation élevé du BN (habituellement 2000°C).

La température maximale du traitement compatible avec la stabilité des fibres est notée T_1 . Celle-ci a été fixée d'après les travaux de Bertrand [Bertrand, 1998].

Les spectres de diffraction des rayons X du dépôt de BN avant et après traitement à T_1 sont représentés à la **Figure I.8**. Les deux spectres font apparaître la raie (002). Avant le traitement à la température T_1 , la largeur à mi-hauteur du pic est particulièrement importante, caractéristique d'un matériau très mal organisé. Pour simplifier, ce dépôt sera décrit comme un produit à caractère "amorphe". Par contre, à la suite du traitement à T_1 , la raie (002) s'est fortement affinée, indiquant la formation de cristallites avec un L_c de l'ordre de 10nm.

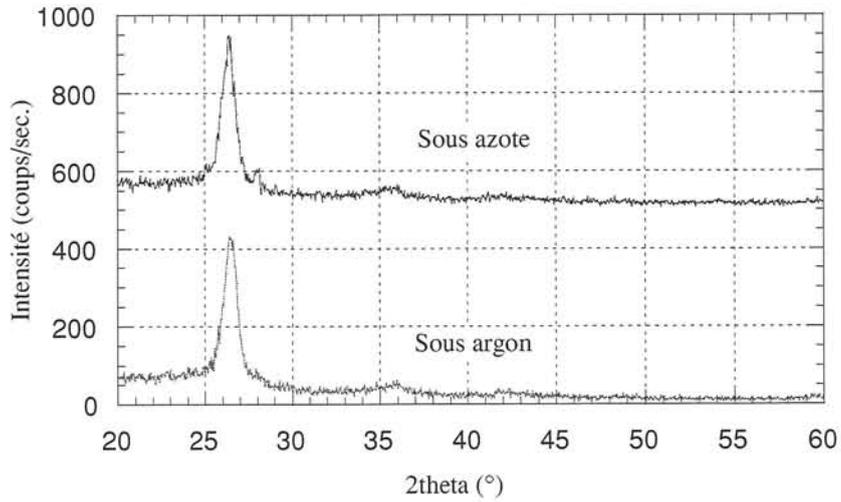


Figure I.6 : Spectres de DRX en incidence rasante de dépôts de BN (sur fils Hi-Nicalon, épaisseur~10 μ m) traités à T_1 sous Ar et N_2 ($P=10^5$ Pa)

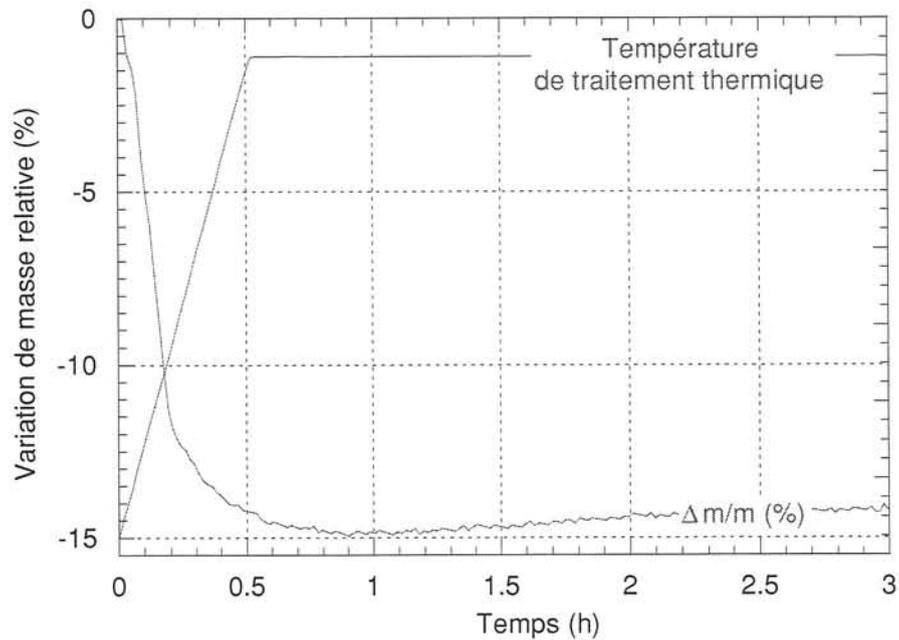


Figure I.7 : Analyse thermogravimétrique d'un dépôt de BN (sur fils Hi-Nicalon, épaisseur~10 μ m) traités à T_1 sous Ar ($P=10^5$ Pa)

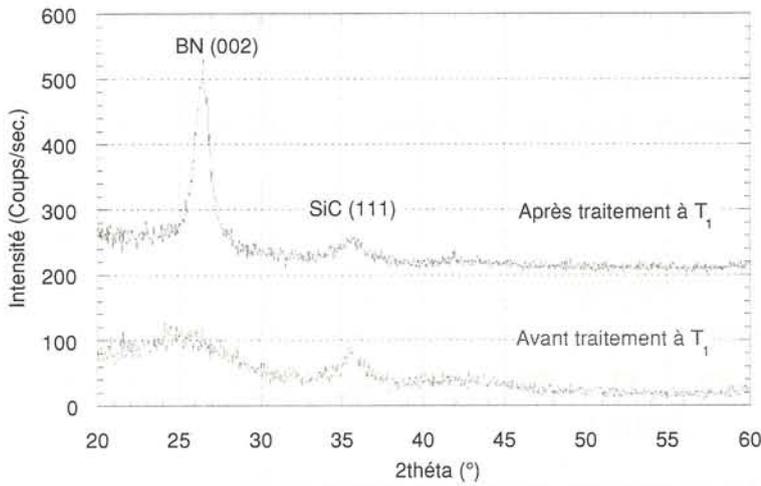


Figure I.8 : Spectres de DRX de dépôts de BN
(sur fils Hi-Nicalon, épaisseur~10µm)
avant et après traitement thermique

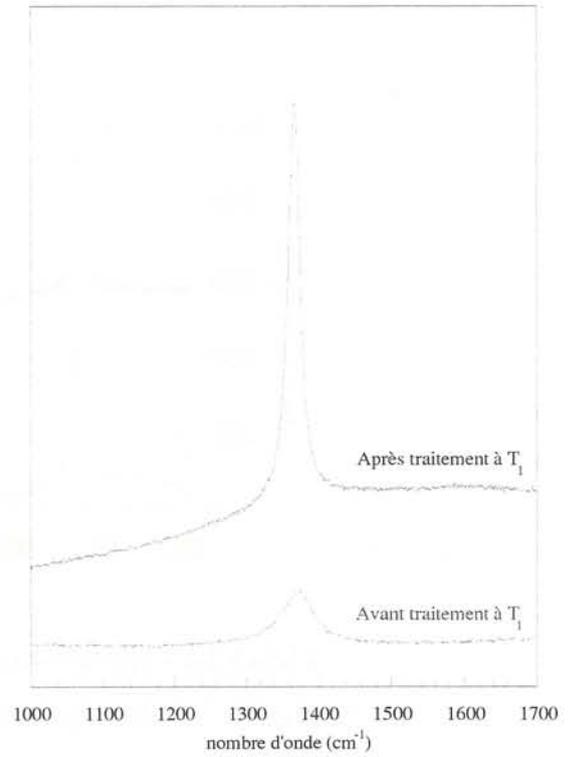


Figure I.9 : Spectres Raman de dépôts de BN avant et après traitement thermique

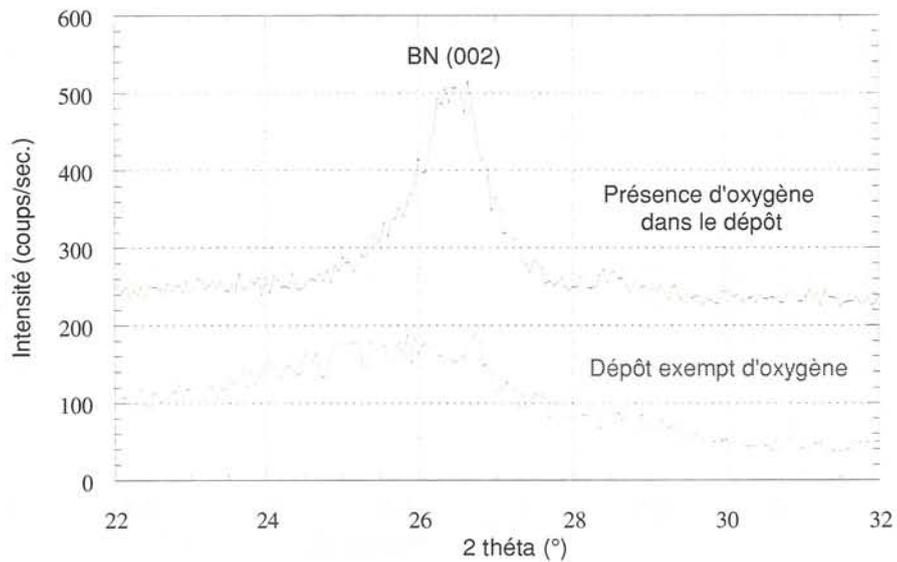


Figure I.10 : Spectres de DRX de dépôts de BN
enrobés dans une matrice de SiC puis traités à T_1 ,
mettant en évidence l'effet de l'oxygène

Les spectres Raman de ces dépôts (**Figure I.9**) font tous deux apparaître la bande relative au mode E_{2g2} de BN hexagonal. En revanche, l'intensité de la bande relative au dépôt traité est plus grande et le nombre d'onde $\bar{\nu}_{E_{2g2}}$ et la largeur à mi-hauteur $\Delta\bar{\nu}_{E_{2g2}}$ de la bande E_{2g2} sont inférieurs aux valeurs relatives au dépôt non traité.

Nemanich *et al.* [Nemanich, 1981] ont démontré, dans le cas du nitrure de bore turbostratique traité à haute température, une corrélation entre la taille moyenne des domaines cohérents (L_a) et les caractéristiques (position, largeur) de la bande E_{2g2} des spectres Raman. Le nombre d'onde et la largeur à mi-hauteur de la bande augmentent linéairement avec l'inverse de la taille des domaines. Tout comme les diagrammes de DRX, les spectres Raman de ces dépôts traduisent l'amélioration de l'état de cristallisation consécutive au traitement thermique à la température T_1 .

Malgré la valeur de T_1 relativement faible (par rapport à la température généralement requise pour cristalliser BN), le traitement thermique améliore nettement le degré de cristallisation du dépôt de BN.

Le four de traitement thermique et le four d'élaboration du BN étant différents, les dépôts de BN traités à 1000°C dans le four d'élaboration sont momentanément exposés à l'air avant d'être traités à la température T_1 . Compte tenu de la forte sensibilité du nitrure de bore mal cristallisé vis à vis de l'air, l'absorption d'oxygène et/ou d'eau par le dépôt est inévitable. La quantité d'oxygène absorbé (mesurée par spectrométrie des électrons Auger (SEA)) peut s'élever à environ 8% atomique après une journée d'exposition à l'air. Il faut ainsi préciser, cela sera discuté par la suite, que le spectre de DRX (**Figure I.8**) correspond à celui d'un nitrure de bore traité alors qu'il contenait déjà une quantité d'oxygène non négligeable.

2.2. Influence de la présence d'oxygène dans les dépôts

Afin d'établir le rôle de l'oxygène sur l'aptitude de BN à cristalliser à relativement basse température, les spectres de DRX des dépôts de BN présentés à la **Figure I.8** ont été comparés à :

- (i) un dépôt de BN enrobé dans une matrice de SiC déposée dans le four d'élaboration puis traité à T_1 , sans que le dépôt ait vu l'air,
- (ii) un dépôt de BN exposé à l'air avant d'être enrobé dans une matrice de SiC puis traité à T_1 (**Figure I.10**).

Dans le premier cas, le dépôt de BN est exempt d'oxygène. Un soin particulier a été porté afin que la matrice ne présente aucune fissure avant le traitement thermique.

La comparaison entre les **Figures I.8 et I.10** montre que le degré de cristallisation du dépôt exempt d'oxygène est inchangé après le traitement thermique (bande (002) aussi large que celle observée avant le traitement) alors que le nitrure de bore contenant de l'oxygène a visiblement cristallisé (raie (002) relativement fine).

Ces observations amènent à la conclusion que la présence d'oxygène est indispensable à la cristallisation du nitrure de bore à basse température.

2.3. Etude du dégazage de BN lors d'un traitement à T_1

La cristallisation de BN s'accompagne d'un départ d'espèces volatiles (cf § 2.1.2.). Afin d'identifier la nature des espèces se volatilissant lors du traitement thermique d'un nitrure de bore (traité initialement seulement à 1000°C), une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse de gaz a été réalisée. Un prélèvement de la phase gazeuse effectué en zone chaude a été ainsi analysé au moyen d'un spectromètre de masse. Les ions (moléculaires et fragments) relatifs aux espèces présentes dans la phase gazeuse, formés par bombardement électronique, sont discriminés en fonction de leur masse (en réalité du rapport m/z mais dans la plupart des cas, la charge z est égale à l'unité). Ils sont à l'origine d'un courant ionique dont l'intensité est proportionnelle à la quantité d'espèces ionisées formées dans la source d'ionisation du spectromètre. Seules les évolutions des courants ioniques correspondant aux valeurs de m/z répertoriées dans le **Tableau I.1** ont été suivies au cours du temps. Les valeurs de m/z étant faibles, le rapport m/z peut correspondre à plusieurs espèces gazeuses, rendant difficile une identification univoque des espèces se volatilissant lors du traitement à T_1 .

Une augmentation du courant ionique est observée

- autour de 225°C, pour les rapports m/z égaux à 14, 15, 16, 17, 18, 70, 81 et 83,
- autour de 930°C, pour les rapports m/z égaux à 26 et 27,
- autour de 1060°C, pour les rapports m/z égaux à 12, 14, 22, 28, 43, 44, 45, 46 et 48,
- lors du palier à la température T_1 , pour les rapports m/z égaux à 12, 14, 28 et 44.

Malgré les incertitudes liées au fait que plusieurs composés répondent aux mêmes valeurs de m/z , la volatilisation de certaines espèces peut être mise en évidence en comparant l'évolution des courants ioniques des espèces moléculaires et de leurs fragments :

- dans un premier temps ($\sim 225^\circ\text{C}$), celle des précurseurs gazeux de BN (NH_3 et dans une moindre mesure BCl_3), supposés ne pas avoir réagi et être piégés dans le dépôt et de H_2O , résultant de l'exposition à l'air du dépôt,

Espèces gazeuses	m/z
H ₂	2
C / BH	12
N / BH ₃ / CH ₂	14
NH / CH ₃	15
NH ₂ / O / CH ₄	16
NH ₃ / OH	17
H ₂ O	18
Ar	20
CN / C ₂ H ₂	26
HCN / BO	27
N ₂ / CO / C ₂ H ₄ / B ₂ H ₆ / HBO	28
N ₂ H ₂ / NO / H ₂ CO	30
O ₂ / N ₂ H ₄	32
Cl	35 - 37
HCl / B ₂ O / C ₂ N / C ₂	36 - 38
Ar / NCN	40
BO ₂ / HNCO	43
CO ₂ / HBO ₂ / N ₂ O / C ₂ H ₄ O	44
NO ₂	46
BCl / CHCl / H ₂ BCl / C ₄ / O ₃	46 - 48
H ₃ BO ₃ / NO ₃ / C ₂ HCl / BOCl	62
B ₂ O ₃	70
Cl ₂	70 - 74
BCl ₂ / B ₃ N ₃ H ₆ / NO ₂ Cl	81 - 85
BCl ₃	116 - 122
H ₃ B ₃ O ₆	132

Tableau I.1 : Rapports m/z sélectionnés pour l'analyse de la phase gazeuse dans le spectromètre de masse

- dans un second temps ($\sim 930^\circ\text{C}$), celle de HCN,
- et enfin ($T \geq 1060^\circ\text{C}$) celle de BH_3 et H_2BO_2 , qui se poursuit de manière moins importante sur le palier à la température T_1 .

L'analyse des dépôts de BN par SEA montrent qu'ils ne contiennent pas de carbone, exceptée une légère pollution en extrême surface. Aussi en cas d'incertitudes, le rapport m/z a-t-il été préférentiellement attribué à des espèces non carbonées. Un dégagement de HCN a pourtant été mis en évidence, qui pourrait provenir d'une éventuelle réaction à l'interface entre le carbone de la fibre et BN à haute température.

2.4. Bilan et discussion

Des travaux antérieurs ont mis en évidence que la cristallisation de BN lors d'un traitement thermique ne dépendait pas de la durée du traitement à une température donnée. En effet, Choi [Choi, 1993] a montré qu'à la température à laquelle la transformation $\text{BN}_t \rightarrow \text{BN}_h$ intervenait, la transformation était complète après seulement les premières minutes de traitement. La durée du traitement fixée dans le cadre de l'étude à 2h30 est par conséquent supposée largement suffisante pour que l'organisation du dépôt ait lieu. La perte de masse associée à la volatilisation de BH_3 et H_2BO_2 , observée jusqu'à la fin du palier à la température T_1 , semble pourtant suggérer que les phénomènes physico-chimiques intervenant lors du traitement ne sont pas achevés. Etant donné que la volatilisation est peu importante, les améliorations susceptibles d'être apportées par un allongement de la durée du traitement sur le degré de cristallisation sont probablement peu notables.

La cristallisation du dépôt de BN s'accompagne de la volatilisation d'espèces oxygénées et non oxygénées entraînant respectivement le bore et l'azote (certainement les atomes de bore et d'azote les moins liés, i.e., en bords de plan). Le passage en phase gazeuse du bore et de l'azote pourrait être à l'origine de la réorganisation structurale du dépôt. A la température de traitement T_1 , la présence d'une phase liquide intergranulaire riche en bore et oxygène est également probable. Aucun mécanisme expliquant l'organisation du dépôt à haute température n'a pu être mis en évidence. Il apparaît seulement que l'oxygène y joue un rôle majeur.

3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE

Pour remplir efficacement son rôle de fusible mécanique, l'interphase présente le plus souvent un caractère anisotrope [Naslain, 1993]. Une telle texture est recherchée pour l'interphase de BN. Plusieurs auteurs ont mis en évidence que dans le cas du système gazeux (BF_3 , NH_3 , Ar), les conditions de dépôt (température, pression et composition de la phase gazeuse) déterminaient la microtexture du nitrure de bore [Rebillat, 1996, Lopez-Marure, 1999]. En raison de la forte réactivité de BCl_3 , la température et la pression sont, dans le cadre de la présente étude, maintenues constantes et choisies relativement faibles. Dans de telles conditions, la composition de la phase gazeuse est le seul paramètre susceptible de varier et de conduire à la texture désirée.

Ainsi, différentes compositions de la phase gazeuse ont elles été explorées. Elles se sont bornées au domaine correspondant à un rapport α (rapport des débits $Q_{\text{NH}_3}/Q_{\text{BCl}_3}$) supérieur ou égal à 1. En effet, un dépôt de nitrure de bore quasi-stoechiométrique (composition recherchée pour sa meilleure stabilité à l'air) n'est obtenu qu'en présence d'un excès d'ammoniac dans la phase gazeuse [Cholet, 1990].

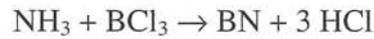
3.1. Compositions de la phase gazeuse explorées

Les dépôts de nitrure de bore ont été élaborés à l'aide d'un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à parois chaudes à basses température ($<1000^\circ\text{C}$) et pression (quelques kPa) [Prouhet, 1991]. La composition de la phase gazeuse à l'entrée du réacteur est définie à partir des débits volumiques (Q), par les paramètres $\alpha=Q_{\text{NH}_3}/Q_{\text{BCl}_3}$ et $\beta=Q_{\text{H}_2}/(Q_{\text{BCl}_3}+Q_{\text{NH}_3})$. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats massifs de SiC fritté (Boostec, France) ou sur fibres de SiC (Hi-Nicalon, Nippon Carbon). Les conditions explorées sont rassemblées au **Tableau I.2**.

	α	β	Vitesse de dépôt ($\mu\text{m/h}$)
BN(α_1)	$\alpha_1 \geq 1$	0,5	1,8
BN(α_2)	$\alpha_2 = \alpha_1 + 0,3$	0,4	6
BN(α_3)	$\alpha_3 = \alpha_1 + 0,6$	0,4	10

Tableau I.2 : Conditions de dépôt de BN à P et T fixées

L'augmentation de la vitesse de dépôt avec le rapport α laisse penser que le rendement de la réaction n'est pas optimum dans le cas des rapports α_1 et α_2 et que l'apport en NH_3 à la surface du dépôt est l'étape limitante. Le rendement en BN prévu par la thermodynamique devrait être pourtant maximal pour un rapport $Q_{\text{NH}_3}/Q_{\text{BCl}_3}$ égal à 1. Cependant, bien que NH_3 soit introduit en excès, la formation de chlorure d'ammonium dans la phase gazeuse abaisse considérablement la concentration en NH_3 , limitant la réaction avec BCl_3 et ainsi la formation de nitrure de bore.



Il est à noter qu'une faible augmentation du rapport α conduit rapidement à des valeurs de vitesse de dépôt trop importantes, incompatibles avec les conditions usuelles de CVI et la maîtrise d'épaisseurs faibles de dépôt d'interphase.

3.2. Caractérisation des dépôts issus des différentes compositions de phase gazeuse

3.2.1. Par diffraction des rayons X

Les dépôts $\text{BN}(\alpha_1)$, $\text{BN}(\alpha_2)$ et $\text{BN}(\alpha_3)$, en sortie de four d'élaboration, du fait de leur caractère fortement "amorphe", ne présentent pas de différences perceptibles en diffraction des rayons X. Seuls les spectres de diffraction des rayons X des dépôts ayant subi un traitement thermique post-élaboration à la température T_1 ont été considérés (**Figure I.11**).

La distance inter-réticulaire d_{002} des dépôts $\text{BN}(\alpha_1)$, $\text{BN}(\alpha_2)$ et $\text{BN}(\alpha_3)$ est voisine de celle de BN hexagonal (0,333nm). Le degré de cristallisation (en terme de d_{002} et de L_c) des dépôts augmente avec le rapport α , de manière significative entre α_1 et α_2 , puis modérément entre α_2 et α_3 .

Bien que les spectres présentent une raie (002) relativement fine, attestant d'un degré de cristallisation assez élevé, les raies (100) et (101) (ou le massif (10)) ne sont pas observables. Une orientation préférentielle des cristallites pourrait expliquer que le nombre de plans (100) et (101) situés en position de Bragg soit trop faible pour donner lieu à un pic de diffraction.

Les figures de pôles de la famille de plans (002) réalisées sur les dépôts $\text{BN}(\alpha_1)$, $\text{BN}(\alpha_2)$ et $\text{BN}(\alpha_3)$ traités à la température T_1 (**Figure I.12**) montrent que les plans (002) s'orientent préférentiellement parallèlement à la surface du substrat. La largeur à mi-hauteur

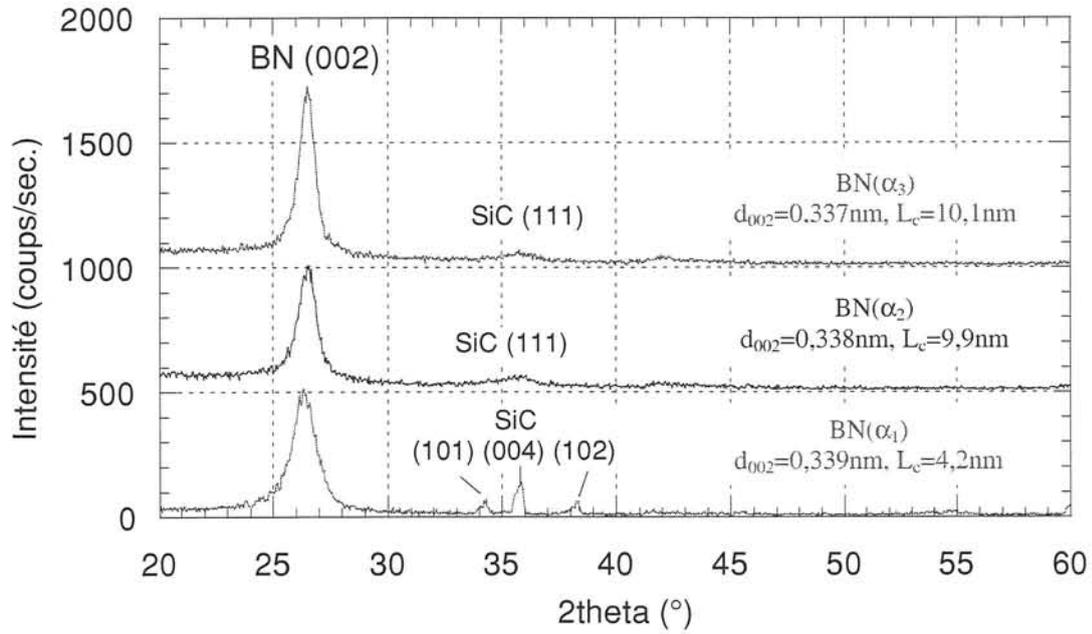


Figure I.11 : Spectres de DRX des dépôts BN(α_1), BN(α_2) et BN(α_3)
(sur fils Hi-Nicalon et pastilles, épaisseur~2 à 10 μ m) traités à T₁

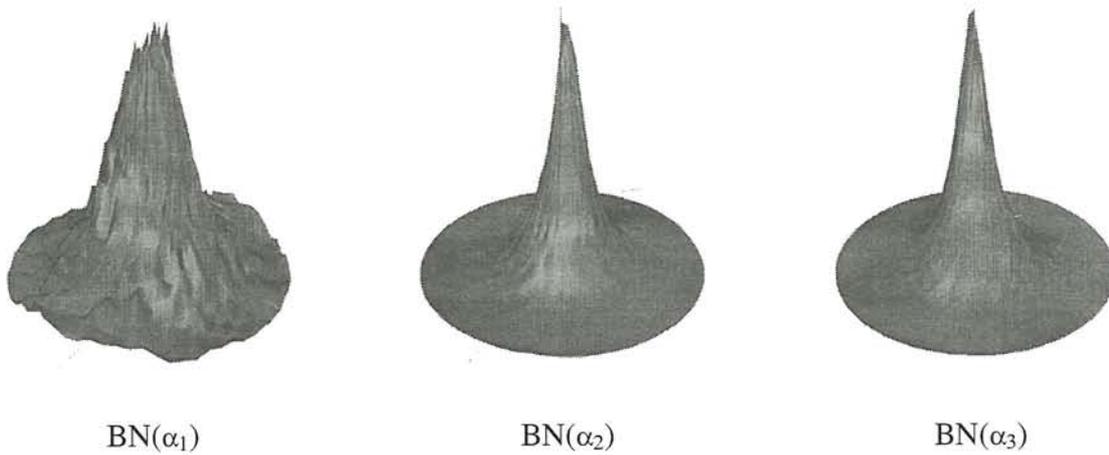


Figure I.12 : Figures de pôle de la famille de plans (002)
réalisées sur les dépôts BN(α_1), BN(α_2) et BN(α_3) traités à T₁

plus importante de la figure de pôle relative au dépôt BN(α_1) suggère une anisotropie moins marquée de ce dernier.

3.2.2. Par microspectrométrie Raman

Les spectres Raman des dépôts BN(α_1), BN(α_2) et BN(α_3) sont présentés à la **Figure I.13**. $\bar{\nu}_{E_{2g2}}$ et $\Delta\bar{\nu}_{E_{2g2}}$ ont des valeurs voisines dans le cas des dépôts BN(α_2) et BN(α_3). Elles sont par contre sensiblement supérieures dans le cas du dépôt BN(α_1).

L'évolution de la bande E_{2g2} en termes de nombre d'onde et de largeur est consécutive à une organisation structurale du nitrure de bore et notamment à une évolution de la taille des domaines cohérents La.

Le mode E_{2g1} est difficilement observable du fait de son très faible nombre d'onde (proximité de la bande de diffusion Rayleigh) et de sa faible intensité. Une analyse Raman basse fréquence a néanmoins été effectuée dans des conditions particulières. La bande relative au mode E_{2g1} n'a été mise en évidence pour aucun de ces dépôts, du fait d'une intensité trop faible voire nulle. Ce phénomène indique que l'organisation tridimensionnelle du nitrure de bore, si elle existe, est certainement faible. La présence d'une bande relative au mode E_{2g1} traduirait une organisation tridimensionnelle de la structure du BN, comme le laissent supposer les analyses par DRX.

3.2.3. Comparaison avec des BN commerciaux

La structure des dépôts BN(α_1), BN(α_2) et BN(α_3) a été comparée à celle de nitrures de bore commerciaux respectivement fournis par Advanced Ceramics et par Aldrich. Le nitrure de bore de Advanced Ceramics est un échantillon massif élaboré par CVD à partir du système gazeux (BCl_3 , NH_3 , H_2) à 2000°C. Celui d'Aldrich est une poudre synthétisée à partir de B_2O_3 et NH_3 .

Dans le cas du matériau d'Advanced Ceramics, deux spectres de DRX ont été réalisés, respectivement sur le dessus (i.e. parallèlement aux plans (002)) et sur la tranche de l'échantillon (i.e. perpendiculairement aux plans (002)) (**Figure I.14a et b**). Le rapport des intensités entre la raie (002) et le massif (10) est inversé entre les deux spectres, soulignant le caractère fortement anisotrope du dépôt.

De tous les échantillons analysés, le nitrure de bore d'Aldrich est le mieux cristallisé, avec des raies parfaitement distinctes et très fines (**Figure I.15**) alors que celui d'Advanced Ceramics présente une raie (002) aux caractéristiques proches de celles des dépôts BN(α_1),

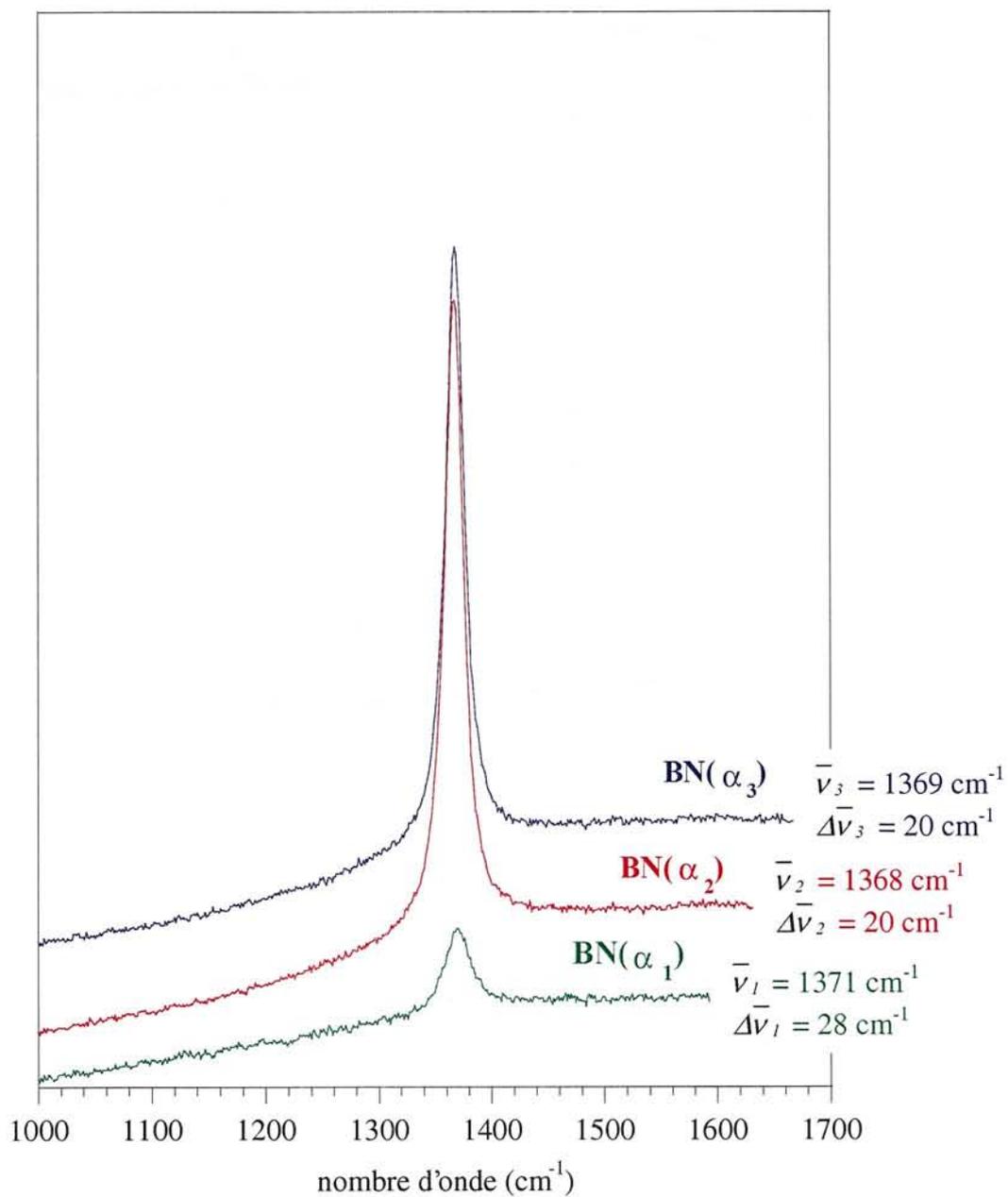


Figure I.13 : Evolution des caractéristiques spectrales Raman du pic E_{2g2} en fonction des conditions d'élaboration des dépôts de BN

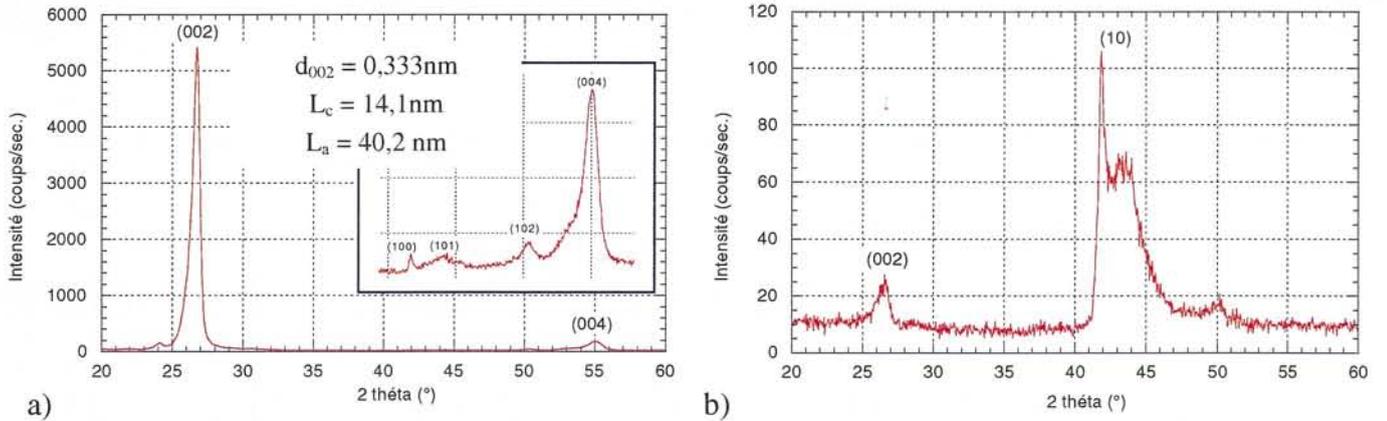


Figure I.14 : Spectres de DRX du nitrure de bore d'Advanced. Ceramics

a) sur le dessus de l'échantillon

b) sur la tranche de l'échantillon

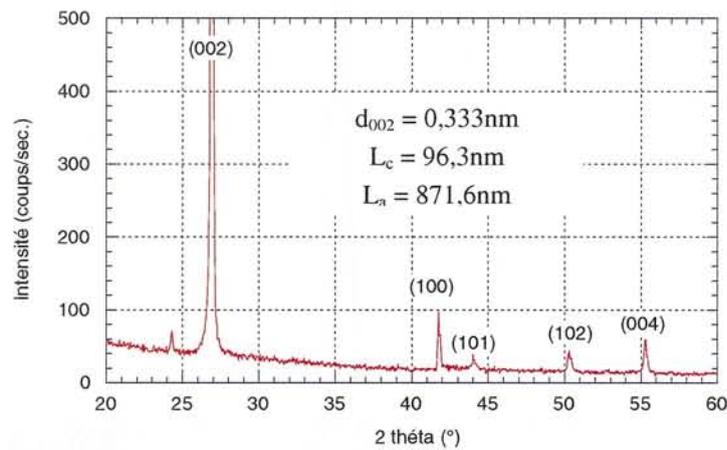


Figure I.15 : Spectres de DRX du nitrure de bore d'Aldrich

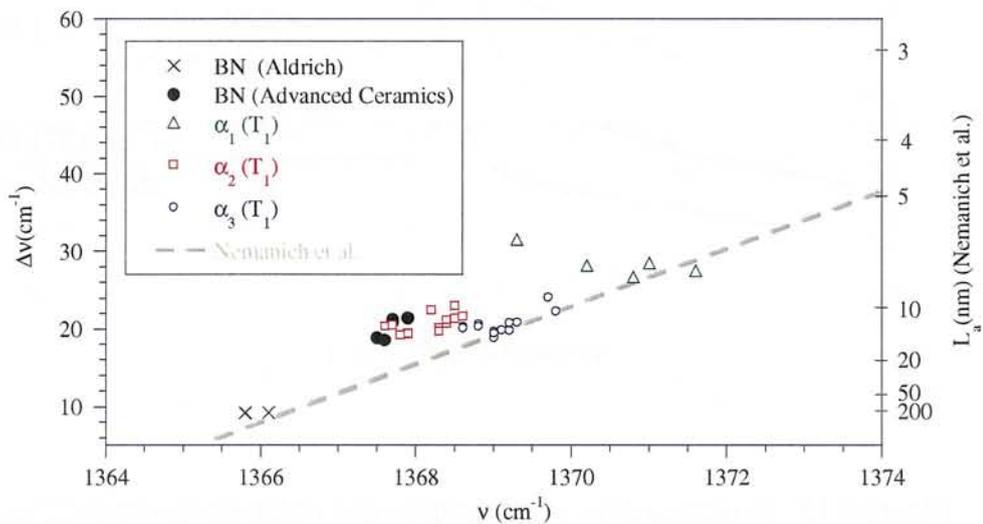


Figure I.16 : Evolution des caractéristiques spectrales Raman du pic E_{2g2} en fonction des conditions d'élaboration des échantillons de nitrure de bore

BN(α_2) et BN(α_3) mais avec un massif (10) toutefois mieux défini bien que les raies (100) et (101) ne soient pas complètement séparées.

Les analyses par MSR confirment les résultats de DRX. La **Figure I.16** montre que les caractéristiques spectrales du nitrure de bore d'Advanced Ceramics sont voisines de celles des dépôts BN(α_2) et BN(α_3). Là encore, le matériau d'Aldrich est de tous les échantillons celui qui présente les paramètres spectraux les plus faibles, correspondant à l'état de cristallisation le plus grand.

Il existe pour l'ensemble des échantillons testés une relation linéaire liant le nombre d'onde $\bar{\nu}_{E_{2g}}$ et la largeur à mi-hauteur $\Delta\bar{\nu}_{E_{2g}}$. Cette dépendance suit de façon remarquable les relations établies par Nemanich *et al.*, ce qui permet d'estimer la taille L_a des domaines cohérents des différents échantillons. Aucune valeur de L_a n'a pu être extraite des spectres de DRX pour les dépôts BN(α_1), BN(α_2) et BN(α_3). Les relations établies par Nemanich *et al.* reliant L_a aux paramètres spectraux n'ont donc pas pu être vérifiées dans ce cas. Elles permettent toutefois de proposer un ordre de grandeur de L_a pour chaque dépôt. Pour les nitrures de bore (Advanced Ceramics) et (Aldrich), les valeurs obtenues d'après les relations de Nemanich sont sensiblement inférieures à celles calculées par la relation de Scherrer. Le rapport des tailles de cristallites entre les deux échantillons reste cependant le même pour les deux techniques.

Le spectre Raman du nitrure de bore (Aldrich) montre clairement les deux modes E_{2g1} et E_{2g2} respectivement à 51 et 1366 cm^{-1} (**Figure I.17**). Les raies étroites parasites apparaissant à 65 et 76 cm^{-1} sont attribuables à l'émission du plasma du laser Ar^+ . La présence d'une bande étroite relative au mode E_{2g1} traduit une organisation tridimensionnelle relativement grande de ce nitrure de bore. Des analyses ont également été effectuées dans des conditions similaires dans le cas du matériau d'Advanced Ceramics. Son spectre Raman enregistré à basse fréquence montre une bande correspondant au mode E_{2g1} plus large et à un nombre d'onde plus faible et ($\nu_{E_{2g1}}=49 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\nu_{E_{2g1}}=7 \text{ cm}^{-1}$) que celle observée pour son homologue d'Aldrich. En revanche, la bande relative au mode E_{2g1} n'a pas été mise en évidence pour les dépôts de BN élaborés dans le cadre de cette étude (cf § 3.2.2.)

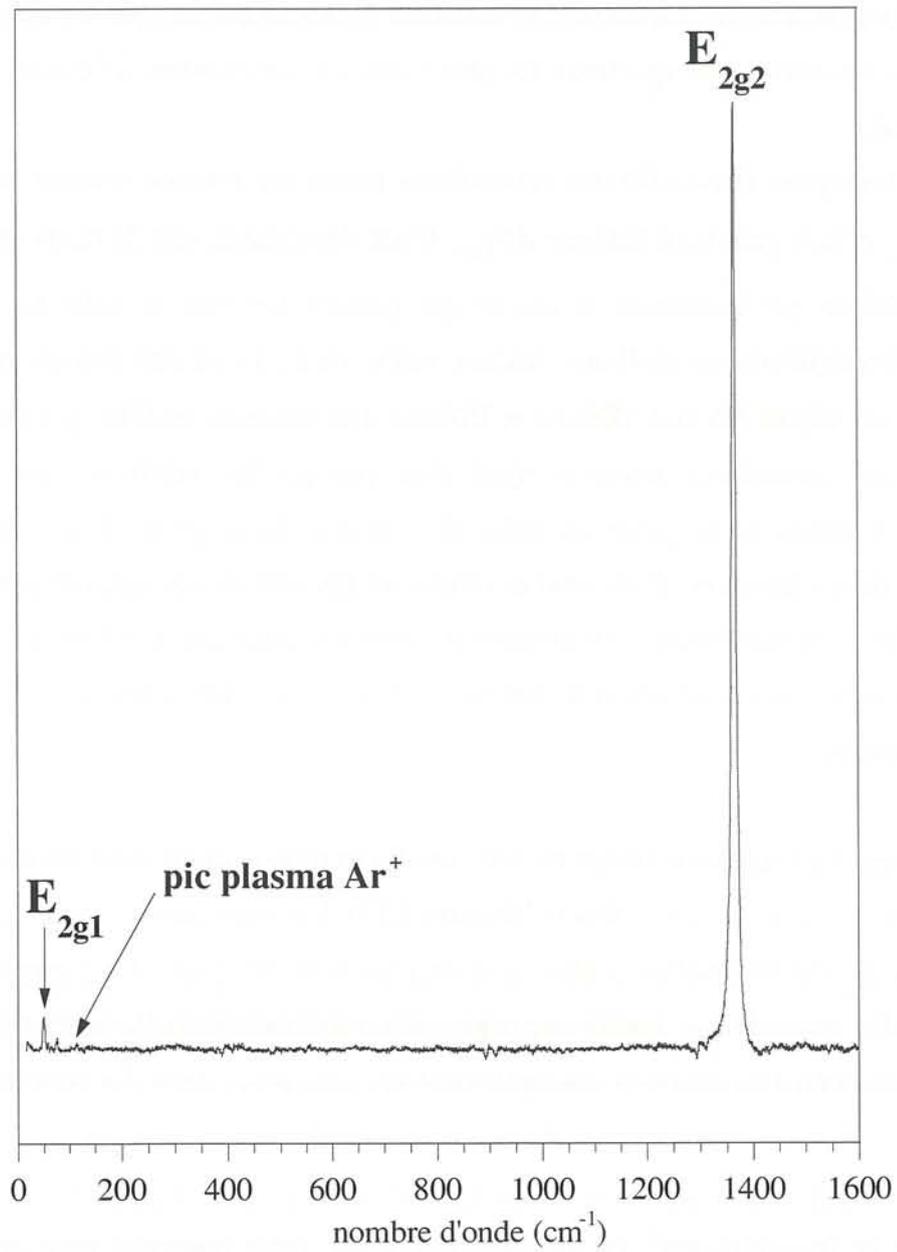


Figure I.17 : Spectre Raman de l'échantillon du nitrure de bore d'Aldrich

Il apparaît que les dépôts $\text{BN}(\alpha_1)$, $\text{BN}(\alpha_2)$ et $\text{BN}(\alpha_3)$ bien qu'élaborés et traités à basse température (par rapport à la température généralement requise pour cristalliser BN) présentent un degré de cristallisation (en terme de L_c et L_a) comparable à celui du nitrure de bore d'Advanced Ceramics élaboré à 2000°C mais très inférieur à celui du matériau d'Aldrich.

3.2.4. Par microscopie électronique à balayage

La surface et la section des dépôts $\text{BN}(\alpha_1)$, $\text{BN}(\alpha_2)$ et $\text{BN}(\alpha_3)$, en sortie de réacteur, présentent le même aspect lisse.

Alors que la section du dépôt $\text{BN}(\alpha_1)$ conserve son aspect lisse après le traitement à la température T_1 , la section des dépôts $\text{BN}(\alpha_2)$ et $\text{BN}(\alpha_3)$ apparaît clairement feuilletée pour un grossissement relativement faible ($\times 13000$), suggérant une microtexture anisotrope des dépôts (**Figure I.18**).

3.2.5. Par microscopie électronique en transmission

Afin de mettre en évidence les différences de processus de dépôt menant par la suite à des différences de texture, les observations par MET ont été faites (pour chaque valeur de α) aux deux stades d'élaboration du dépôt suivants : (i) tels qu'élaborés (dépôts "bruts") et (ii) après traitement à la température T_1 .

3.2.5.1. Préparation des échantillons

Pour le premier stade d'élaboration, l'étude par MET a été menée sur des films minces relatifs aux premiers instants de dépôt (15' pour α_1 , 5' pour α_2 et 3' pour α_3). Les différents nitrures de bore ont été déposés sur des grilles de carbone. Ces grilles constituées de fibres de carbone tressées ont été obtenues à partir de tissu de cellulose de Migaline carbonisés à haute température (1800°C) sous vide. Les échantillons ont été observés sans préparation spécifique, donc sans opération d'amincissement ionique qui aurait pu occasionner des modifications structurales de l'échantillon (eg. amorphisation). L'absence de préparation a permis également un transfert direct du réacteur au microscope limitant l'exposition à l'air de ces dépôts qui y sont particulièrement sensibles.

Pour le second stade d'élaboration (après traitement à la température T_1), l'étude par MET a été menée sur des dépôts épais réalisés sur des fils de SiC. La stabilité physico-chimique de ces dépôts étant plus grande, la voie classique de préparation des échantillons a été suivie. Elle consiste en un enrobage dans l'alumine, puis un polissage mécanique et un amincissement ionique.

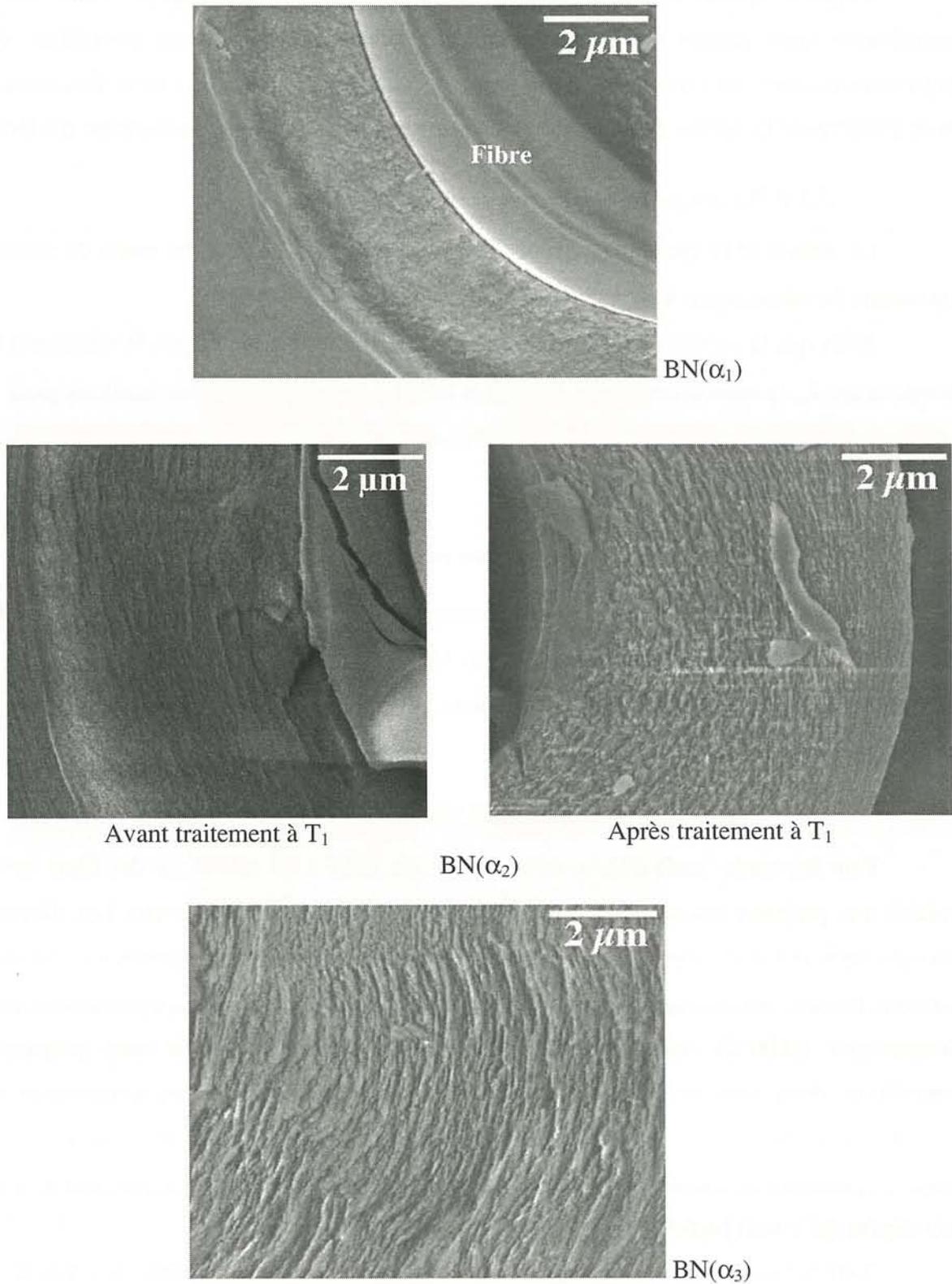


Figure I.18 : Observations par MEB des dépôts $\text{BN}(\alpha_1)$, $\text{BN}(\alpha_2)$ et $\text{BN}(\alpha_3)$ traités à T_1
(au même grossissement $\times 13000$)

3.2.5.2. Images de MET

La surface des dépôts "bruts" présente des figures de croissance caractérisées par l'extension latérale des couches qui les constituent et leur courbure (**Figure I.19**). Dans le cas de $\text{BN}(\alpha_1)$, l'extension latérale des couches est faible et la densité de courbure importante. La taille des couches (en terme de L_a) augmente progressivement avec le rapport α .

Les dépôts traités à la température T_1 conservent les différences en terme de taille des couches observées sur les dépôts "bruts" et traités à 1000°C en fonction du rapport α . Les **Figures I.20a et b** présentent respectivement les images MET en haute résolution et les clichés de DEAS correspondants ainsi que les images en fond noir et fond clair des dépôts traités à la température T_1 . Il ne s'agit pas là d'images provenant de la surface du dépôt comme dans le cas des dépôts "bruts" et traités à 1000°C mais provenant plutôt du cœur des dépôts épais.

Le dépôt $\text{BN}(\alpha_1)$ est constitué de cristallites présentant des valeurs de L_a légèrement supérieure à celles de L_c . Certains domaines présentent un degré d'organisation avancé, donnant lieu sur l'image DEAS correspondante à des ponctuations de forte intensité à l'intérieur des arcs. Ces cristallites de petite taille, désorientés les uns par rapport aux autres, génèrent une nanoporosité importante. Les arcs relativement étendus de l'image DEAS confirment la faible anisotropie du dépôt.

Lorsque le rapport α augmente, les cristallites s'allongent (L_a devient très supérieur à L_c) et s'orientent parallèlement à la surface du substrat, conférant au dépôt une texture anisotrope, corroborée par des arcs beaucoup plus courts sur les images DEAS. Dans le dépôt $\text{BN}(\alpha_2)$, il existe des zones faiblement cristallisées entre les cristallites qui sont totalement absentes dans le dépôt $\text{BN}(\alpha_3)$.

3.2.5.3. Analyse EELS sur dépôts "bruts"

Les structures fines présentes aux seuils (**Figure I.21**) sont caractéristiques de BN hexagonal comme le montre la comparaison avec le spectre d'un BN hexagonal commercial (Prolabo) (**Figure I.4a**).

Malgré la dispersion des résultats (**Figure I.22**), une tendance se dégage : en moyenne, le rapport N/B augmente avec α (respectivement de 0,89 à 0,96 pour α augmentant de 0,6). Un certain nombre d'auteurs [Pippel, 2000, Huang, 1999] ont constaté que NH_3 devait être en excès par rapport à BCl_3 dans la phase gazeuse pour obtenir un BN quasi-stoechiométrique.

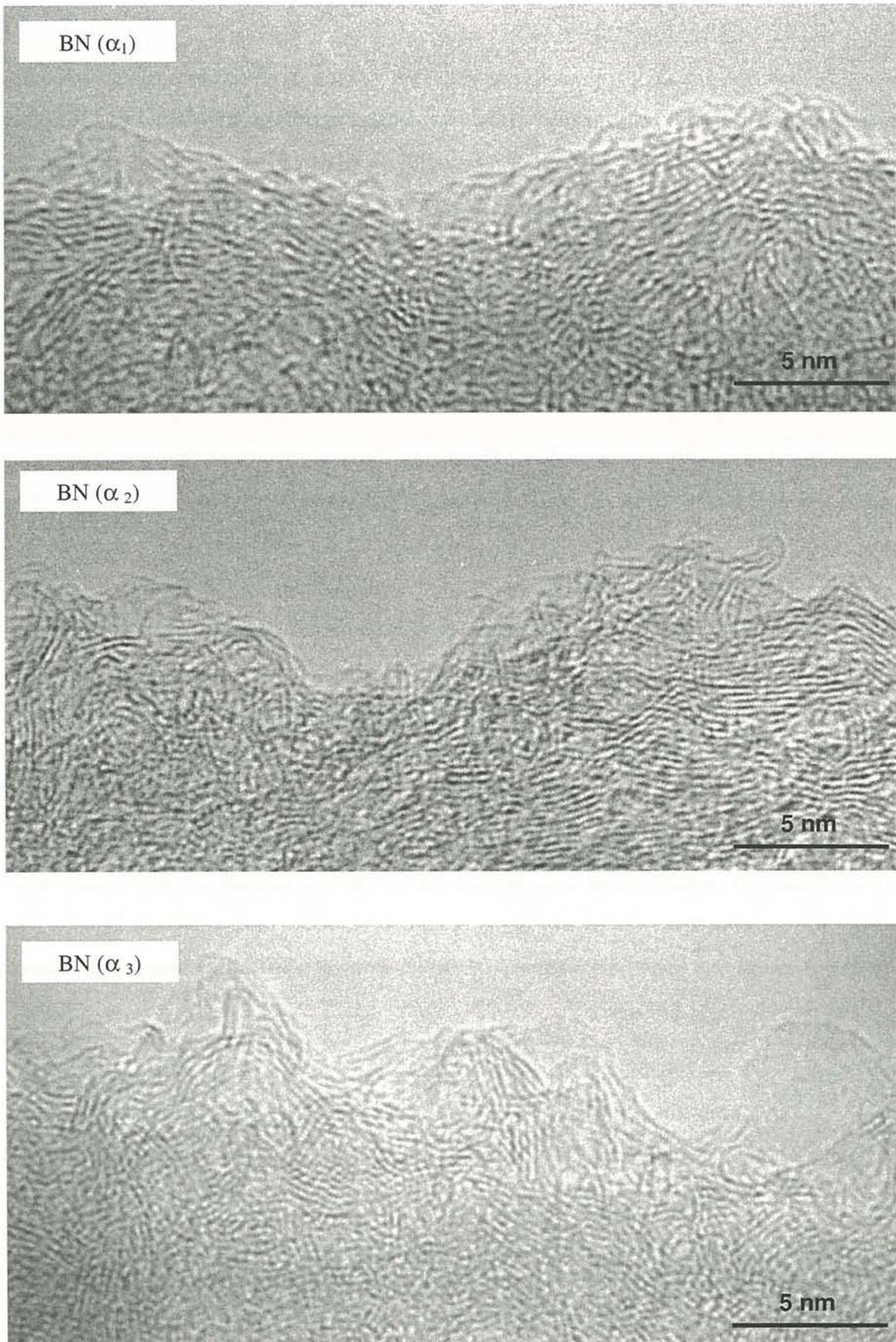


Figure I.19 : Clichés de MET en franges de réseau de la surface des dépôts "bruts" de BN

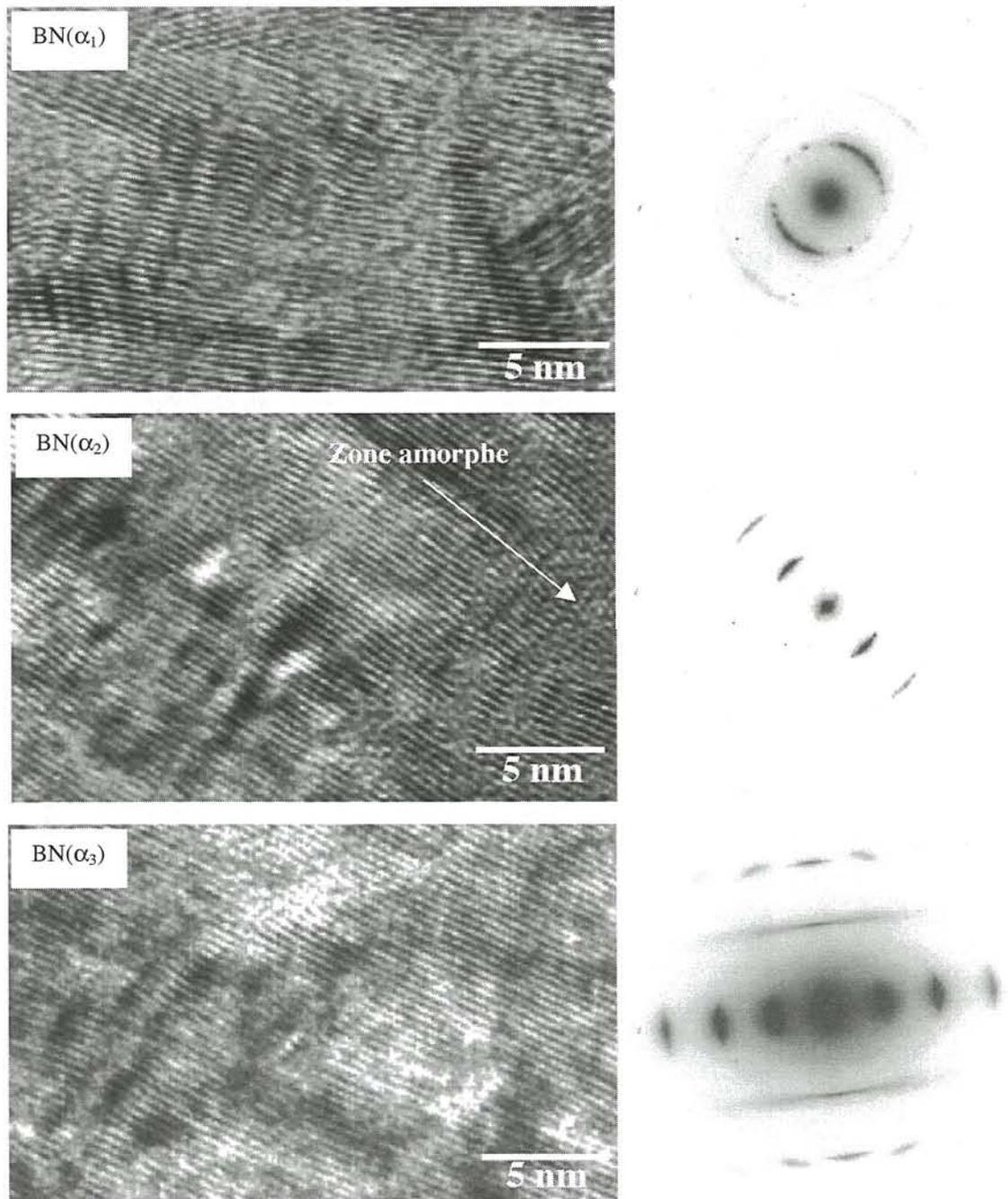


Figure I.20a : Images MET en franges de réseau et clichés de DEAS correspondants des dépôts de BN traités à T_1

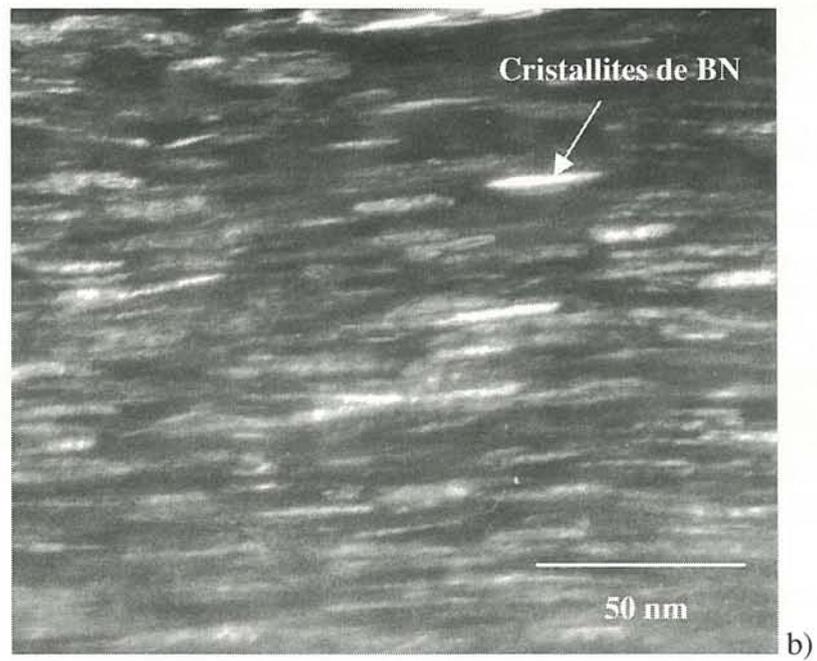
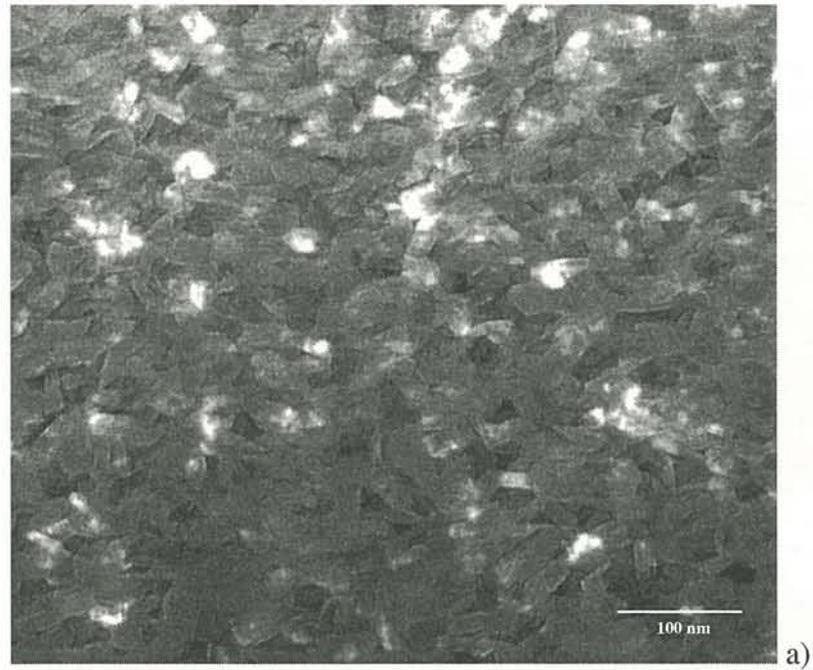


Figure I.20b : a) Image en fond clair contrasté du dépôt BN(α_1)
b) Image en fond noir du dépôt BN(α_2)

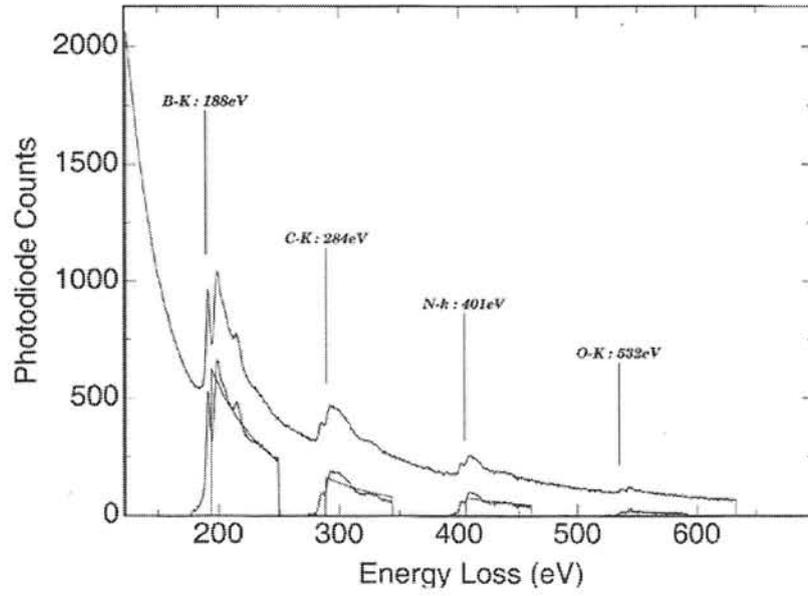


Figure I.21 : Analyse EELS du dépôt BN(α_1)

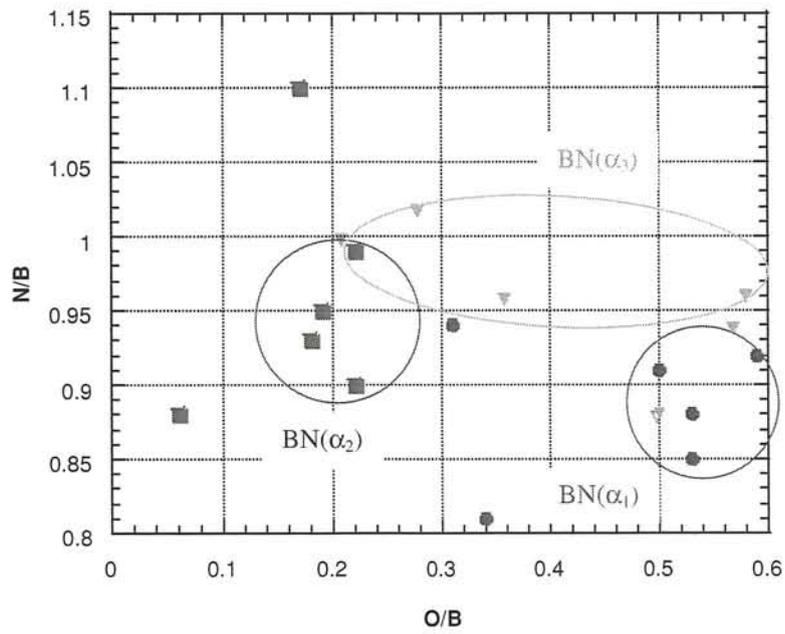


Figure I.22 : Analyse EELS des dépôts BN(α_1), BN(α_2) et BN(α_3) "bruts"

La dispersion des résultats sur BN(α_3) ne permet pas de conclure dans le cas du rapport O/B. Cholet [Cholet, 1990] a pourtant observé que la liaison B-O peut représenter jusqu'à 30% des liaisons chimiques possibles du bore (B-O, B-N, B-Cl) lorsque BCl₃ est en excès dans la phase gazeuse contre seulement 10% dans le cas d'un excès de NH₃. L'évolution des rapports N/B et O/B entre les échantillons BN(α_1) et BN(α_2) semble montrer effectivement que plus le nitrure de bore est stoechiométrique, moins il est sensible à l'oxygène.

3.3. Bilan et discussion

De façon identique à Rebillat [Rebillat, 1996] et Lopez-Marure [Lopez-Marure, 1999] qui ont constaté une évolution de la texture du BN avec les paramètres d'élaboration dans le système (BF₃, NH₃, Ar), Matsuda [Matsuda, 1988] a observé également pour le système (BCl₃, NH₃, H₂) et dans le cas de faibles pressions d'élaboration (2 kPa) une transition de texture d'isotrope à anisotrope autour de 1300°C. Il a montré que la température de transition se décalait vers les hautes températures pour une pression d'élaboration plus élevée. Dans le cadre de la présente étude, cette transition a été observée, à pression et température données, en faisant varier le paramètre α .

Lopez-Marure a invoqué la géométrie des molécules BF₃ et NH₃ respectivement trigonale plane et tétraédrique pour tenter d'expliquer les différences de texture des dépôts élaborés à partir d'un excès de BF₃ ou de NH₃. Alors que BCl₃ et BF₃ présentent une géométrie identique, les conditions d'élaboration en terme de rapport $Q_{\text{NH}_3}/Q_{\text{BX}_3}$ (avec X=Cl ou F) conduisant à un dépôt anisotrope sont inversées (excès de BF₃ dans le système (BF₃, NH₃, Ar) contre excès de NH₃ dans le système (BCl₃, NH₃, H₂)). L'évolution de la texture du dépôt avec le paramètre α ne s'explique donc vraisemblablement pas seulement avec la seule géométrie des molécules en excès dans la phase gazeuse qui, en s'absorbant préférentiellement, imposeraient la texture du dépôt.

Les études cinétiques réalisées par Prouhet [Prouhet, 1991] dans le système (BF₃, NH₃, Ar) pour différentes pressions ont montré l'existence de deux domaines : l'un où la cinétique de dépôt était contrôlée par les vitesses de réactions chimiques à la surface du dépôt (régime chimique) et l'autre où elle était plutôt régie par la diffusion des espèces à travers la couche limite (régime de transfert de masse). Lopez-Marure ayant travaillé dans des conditions comparables à celles de Prouhet en terme de α et β ($= Q_{\text{Ar}}/(Q_{\text{NH}_3}+Q_{\text{BF}_3})$), a pu directement relier le changement de texture de ses dépôts au changement du mécanisme de dépôt. Les dépôts anisotropes correspondraient alors selon Lopez-Marure à un régime de transfert de masse.

Leparoux [Leparoux, 1995] a montré qu'en conditions de CVD, la cinétique de dépôt était contrôlée par la combinaison de régimes de transfert de masse et chimique, en particulier aux faibles débits de gaz. Il n'existerait en effet pas de régime purement contrôlé par les réactions de surface. Les conditions d'élaboration utilisées dans le cadre de la présente étude, correspondent à des conditions de CVD avec de faibles débits de gaz. NH_3 réagissant instantanément avec HCl pour former NH_4Cl , s'il n'est pas présent en quantité suffisante dans la phase gazeuse, il peut rapidement faire défaut par rapport à BCl_3 , la pression partielle de NH_3 contrôlant alors la cinétique de la formation de BN à la surface de l'échantillon. Il est probable que dans le cas de $\text{BN}(\alpha_1)$, l'ordre de réaction par rapport à NH_3 soit non nul, conduisant à une cinétique de dépôt principalement contrôlée par un mécanisme chimique alors que dans le cas des dépôts $\text{BN}(\alpha_2)$ et $\text{BN}(\alpha_3)$ (pour lesquels la teneur en ammoniac a augmenté), l'ordre de réaction par rapport à NH_3 soit nul, conduisant à une cinétique de dépôt à nouveau régie par la combinaison des deux mécanismes (de transfert de masse et chimique). Par conséquent, l'anisotropie du dépôt $\text{BN}(\text{ex-BCl}_3)$ correspondrait également à un mécanisme où la diffusion des espèces gazeuses joue un rôle.

4. INCIDENCE DE LA DILUTION DE LA PHASE GAZEUSE

Les vitesses de dépôt relatives aux compositions de phase gazeuse évoquées dans le paragraphe précédent sont trop élevées pour permettre le dépôt homogène d'une interphase de BN au sein d'une préforme fibreuse. Une diminution de la vitesse de dépôt est par conséquent nécessaire. Celle-ci a été envisagée dans le cas du dépôt $\text{BN}(\alpha_2)$ car les conditions d'élaboration de ce dépôt confèrent à l'interphase la texture recherchée avec la vitesse de dépôt la plus faible.

4.1. Conditions de dilution de la phase gazeuse

Les solutions envisagées pour réduire la vitesse de dépôt ont consisté à diluer la phase gazeuse dans de l'argon (β constant) ou de l'hydrogène (β augmente) tout en maintenant T, P, Q_1 et α constants (**Tableau I.3**).

	Nature du diluant	P_{Ar} (kPa)	β	Vitesse de dépôt ($\mu\text{m/h}$)
Avant dilution	-	0	0,4	6
Dilution n°1	Ar	0,25	0,4	6
Dilution n°2	Ar	0,55	0,4	3
Dilution n°3	Ar	0,80	0,4	2,7
Dilution n°4	H ₂	0	1,4	3

Tableau I.3 : Conditions d'élaboration de dépôts de BN issus de phases gazeuses diluées dans l'argon et dans l'hydrogène

Tant que la pression partielle d'argon reste faible ($P_{Ar}=0,25$ kPa), la concentration en espèces réactives est suffisante, pour que le mécanisme de dépôt demeure limité par les réactions de surface. La vitesse de dépôt reste alors inchangée malgré la dilution.

Contrairement à l'argon, H₂ n'est pas un gaz neutre puisque (i) il favorise la réduction de BCl₃ pour former HCl et (ii) il intervient sur l'équilibre $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$. Cependant, Leparoux [Leparoux, 1995] a montré que le rôle de HCl dans la phase gazeuse équivalait à celui d'un simple diluant. Il n'est donc pas étonnant d'observer que les dilutions n°2 et n°4 conduisent à la même vitesse de dépôt. Par contre le point (ii) influe probablement sur le mécanisme de dépôt (les dépôts obtenus par dilution dans l'hydrogène ou dans l'argon pourraient présenter des états de cristallisation différents).

4.2. Caractérisation des dépôts issus de phases gazeuses diluées

Après un traitement à la température T_1 , les spectres de DRX des dépôts issus des phases gazeuses diluées (dilution n°2 et n°4) ont été comparés à celui du dépôt issu de la phase gazeuse non diluée (**Tableau I.4**). Les caractéristiques de la raie (002) restent inchangées à la suite d'une dilution à l'argon. Par contre, elles évoluent vers un degré de cristallisation plus faible avec une dilution à l'hydrogène.

	Distance interréticulaire d_{002} (nm)	Largeur à mi-hauteur du pic (°)
Avant dilution	0,339	0,87
Dilution n°2 à l'argon	0,336	0,84
Dilution n°4 à l'hydrogène	0,338	0,98

Tableau I.4 : Evolution des caractéristiques de la raie (002)
en fonction de la nature du diluant

Afin de conserver un degré de cristallisation comparable à celui obtenu dans le cas de phases gazeuses non diluées, *la dilution à l'argon a été privilégiée*. La dilution n°3, faisant intervenir des débits faibles (en particulier d'H₂) et donc difficilement contrôlables, a été rejetée. Les interphases de BN ont donc été réalisées à partir de la dilution n°2 de la phase gazeuse.

5. INSERTION D'HETEROELEMENTS DANS LES DEPOTS DE BN

Des travaux antérieurs présentés dans la synthèse bibliographique ont montré que l'insertion d'hétéroéléments tels que Si et C dans les dépôts de BN permettait respectivement de réduire la sensibilité de B₂O₃ à l'humidité et d'augmenter le degré de cristallisation des dépôts de BN [Boussant, 1998, Sagnac, 1990].

Deux voies ont été envisagées pour l'insertion de Si et C dans les dépôts de BN :

- (i) partir des conditions d'élaboration définies au paragraphe 4.2 et ajouter le flux du gaz précurseur de Si ou de C au mélange de NH₃, BCl₃, H₂ et Ar afin de comparer des nitrures de bore élaborés dans les mêmes conditions de température, pression, α et β ,
- (ii) partir des conditions d'élaboration décrites dans la bibliographie qui peuvent être très différentes de celles du nitrure de bore défini au paragraphe 4.2 en termes de α , β , P et T.

5.1. Insertion de carbone dans les dépôts de BN

5.1.1. Conditions d'élaboration des dépôts BN(C)

Le précurseur de carbone utilisé est le méthane (CH₄).

La première voie qui consistait à simplement ajouter un flux de gaz précurseur du carbone à la phase gazeuse précurseur de BN définie au paragraphe 4.2 n'a pas conduit à l'insertion de carbone dans le dépôt. La pyrolyse d'un hydrocarbure est en effet une réaction lente comparée à la formation de BN. Saugnac [Saugnac, 1990] supposait qu'un excès de NH_3 favoriserait l'indépendance des deux mécanismes. La décomposition des hydrocarbures (en particulier C_2H_2) est en effet accélérée en présence de chlore. Mais les chlorures de bore sont instantanément réduits par l'ammoniac.

Les conditions décrites dans la bibliographie [Saugnac, 1990] sont par conséquent basées sur un excès de BCl_3 . Le gaz précurseur du carbone utilisé par Saugnac était l'acétylène (C_2H_2). Pour des raisons de sécurité, le méthane lui a été préféré dans le cadre de la présente étude. Saugnac avait retenu des travaux antérieurs que, de tous les hydrocarbures usuels, C_2H_2 présentait le plus haut rendement de formation de carbone pyrolytique. Une réactivité moins grande de CH_4 est par conséquent attendue. Les conditions d'élaboration des dépôts BN(C) sont rassemblées au **Tableau I.5**. Elles sont fortement inspirées des conditions de Saugnac, en particulier la température, la pression d'élaboration et le rapport NH_3/BCl_3 .

	β $Q_{\text{CH}_4}/(Q_{\text{BCl}_3}+Q_{\text{NH}_3})$	γ $Q_{\text{H}_2}/(Q_{\text{BCl}_3}+Q_{\text{NH}_3}+Q_{\text{CH}_4})$	Vitesse de dépôt ($\mu\text{m/h}$)	% at. de carbone
BN(C)1	0,85	0,7	6	2,5
BN(C)2	0,1	1,2	1,3	10

Tableau I.5 : Conditions d'élaboration des dépôts BN(C)

Le taux de carbone, estimé par spectrométrie des électrons Auger (SEA) n'est significatif qu'après un certain temps de décapage. Les dépôts présentent en effet une fine couche de pollution de surface riche en carbone (**Figure I.23**). Les dépôts BN(C) ne sont pas plus stables à l'air à température ambiante que les dépôts de BN. Les concentrations atomiques d'oxygène sont en effet voisines après une exposition à l'air dans les deux types de dépôt.

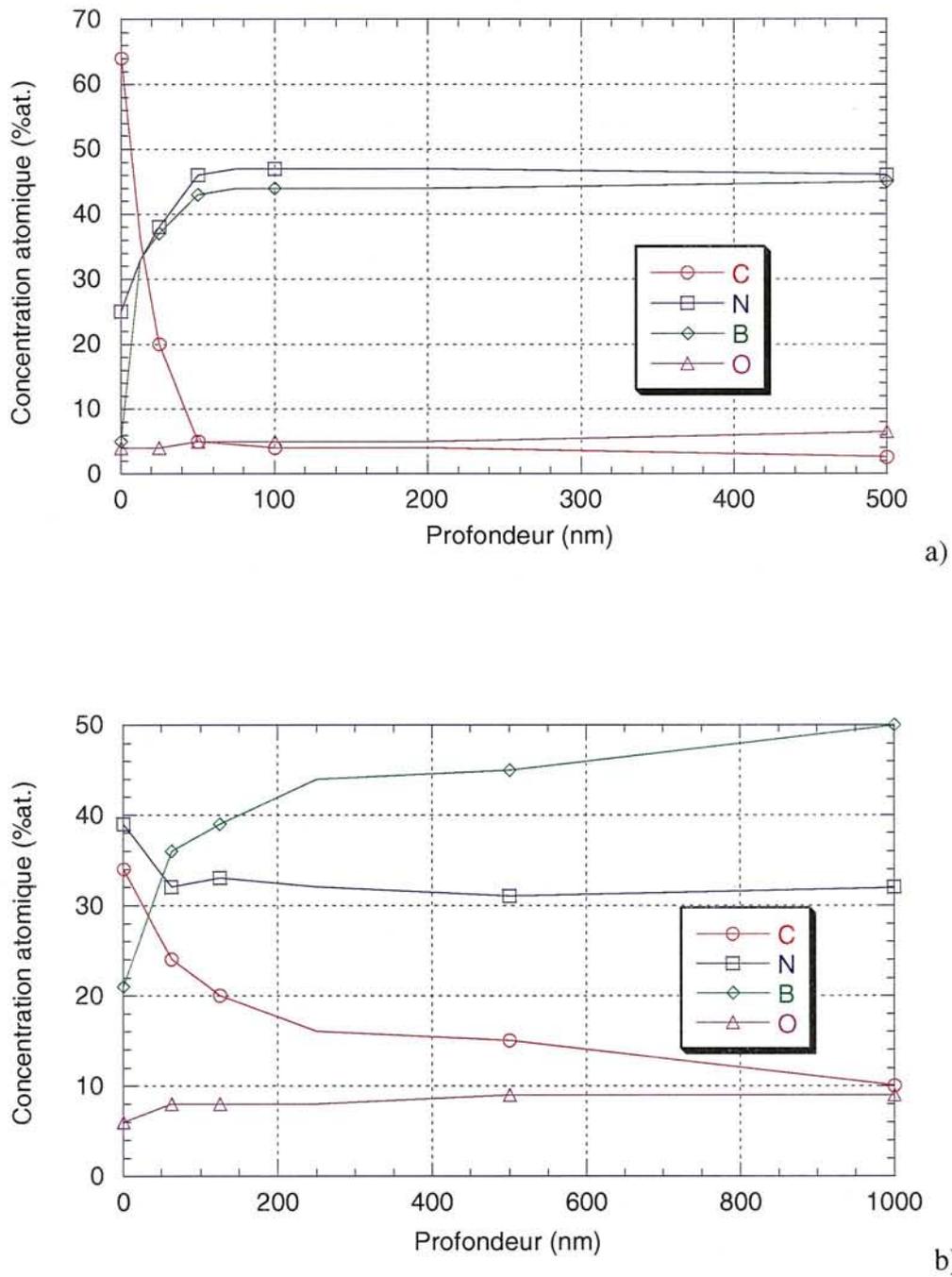


Figure I.23 : Profils de concentration en profondeur obtenus par SEA sur les dépôts

a) BN(C)1

b) BN(C)2

(épaisseur recalculée à partir du temps de décapage en supposant une vitesse de décapage de 0,3nm/min avec Ta₂O₅ comme référence)

En raison de la plus faible réactivité de CH_4 par rapport à C_2H_2 , les concentrations atomiques de carbone dans les dépôts sont très inférieures à celles obtenues par Sagnac. Sagnac ayant montré que les propriétés des dépôts B-N-C étaient intéressantes pour des teneurs en carbone voisines de 60%at., les dépôts BN(C)1 et BN(C)2, beaucoup moins riches en carbone, ont été pour cette raison caractérisés de façon succincte.

5.1.2. Caractérisation physico-chimique des dépôts BN(C)

Les dépôts BN(C)1 et BN(C)2 ont été traités à la température T_1 avant d'être caractérisés par DRX et MSR.

Les spectres de DRX des dépôts BN(C)1 et BN(C)2 sont présentés à la **Figure I.24**. Une quantité croissante de carbone dans le dépôt (dans la limite de 10%) entraîne l'augmentation des caractéristiques (position et largeur à mi-hauteur) du pic relatif à la raie (002). Le dépôt contenant la plus faible teneur en carbone présente un degré de cristallisation comparable à celui de $\text{BN}(\alpha_1)$.

Le phénomène de fluorescence, observé en MSR, était beaucoup plus important que dans le cas des dépôts de BN et a rendu difficile l'acquisition des spectres. Ces dépôts contiennent en effet à la fois du carbone et de l'oxygène, qui sont supposés être responsables du phénomène de fluorescence [Nemanich, 1981]. Dans le cas des dépôts de BN, l'intensité du fond continu de fluorescence peut être réduite par une illumination de l'échantillon de quelques minutes par le faisceau laser alors qu'elle n'est que faiblement réduite pour les dépôts de BN(C). Dans le cas des dépôts de BN, on peut supposer que le responsable du phénomène de fluorescence est principalement l'oxygène qui, absorbé à température ambiante et par conséquent faiblement lié, s'élimine facilement sous l'impact du faisceau laser. Par contre, dans le cas des dépôts de BN(C), les responsables de la fluorescence pourraient être à la fois l'oxygène et le carbone. Ce dernier étant probablement plus fortement lié, cela expliquerait la persistance du phénomène de fluorescence lors de l'irradiation. Malgré le phénomène de fluorescence, une bande très peu intense et large aux alentours de 1377cm^{-1} a pu être observée en certains endroits du dépôt. Cette bande correspond au mode E_{2g2} de BN, sous une forme particulièrement mal organisée. Aucune bande relative au carbone (bandes G et D) n'a été mise en évidence, suggérant l'absence d'îlots de carbone libre au sein du dépôt.

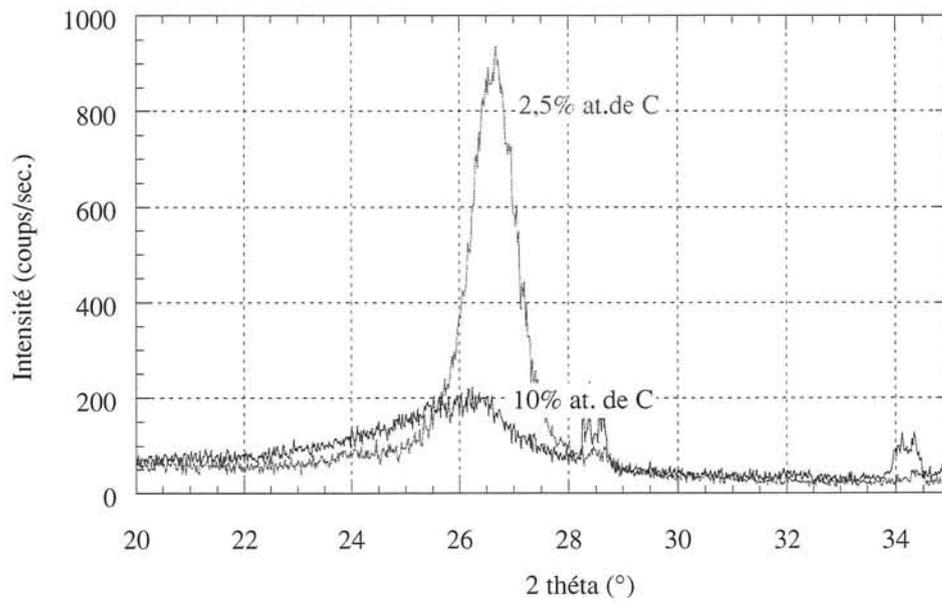


Figure I.24 : Spectres de DRX des dépôts BN(C)

5.2. Insertion de silicium dans les dépôts de BN

5.2.1. Conditions d'élaboration des dépôts BN(Si)

Le précurseur de silicium utilisé est le méthyltrichlorosilane (MTS).

La voie qui consistait à simplement ajouter un flux de gaz précurseur du silicium à la phase gazeuse précurseur de BN défini au paragraphe 4.2 n'a pas été concluante. La présence d'une quantité importante de HCl dans la phase gazeuse résultant de la formation de BN pourrait avoir inhibé la décomposition du MTS. Il est également possible qu'aux basses températures de dépôt de BN, la vitesse de décomposition du MTS soit trop lente par rapport à celles de NH_3 et BCl_3 .

Les conditions d'élaboration des dépôts BN(Si) décrites dans la bibliographie [Boussant, 1998] sont basées sur un excès de NH_3 (comme la voie précédente). L'étude thermodynamique réalisée par Boussant a montré, qu'à 700°C , à l'équilibre thermodynamique, l'utilisation d'une phase gazeuse riche en ammoniac et en hydrogène favorisait respectivement le dépôt des phases contenant du silicium et le dépôt des carbures de bore et du silicium aux dépens de celui du carbone libre. Par ailleurs, une teneur élevée en hydrogène dans la phase gazeuse limite également la corrosion de SiC. Afin d'obtenir des dépôts riches en silicium, Boussant a augmenté la température de dépôt et également utilisé une phase riche en MTS, tout en étant riche en NH_3 . Afin d'offrir au dépôt une certaine résistance à l'oxydation et de maintenir les propriétés mécaniques des fibres, le codépôt de carbone libre et la corrosion du SiC des fibres ne sont pas souhaitables. Afin de limiter ces phénomènes, une augmentation de la proportion d'hydrogène dans la phase gazeuse par rapport aux conditions initiales du dépôt de BN a été privilégiée. Les conditions d'élaboration des dépôts BN(Si) sont rassemblées au **Tableau I.7**. Elles tiennent compte des travaux issus de la bibliographie. En particulier la température d'élaboration de BN(Si)2 est supérieure à celle de BN(Si)1 et dans les deux cas, NH_3 est en excès par rapport à BCl_3 .

	β $Q_{\text{MTS}}/(Q_{\text{BCl}_3}+Q_{\text{NH}_3})$	γ $Q_{\text{H}_2}/(Q_{\text{BCl}_3}+Q_{\text{NH}_3}+Q_{\text{MTS}})$	Vitesse de dépôt ($\mu\text{m/h}$)	% at. de silicium
BN(Si)1	0,7	0,85	0,2	5
BN(Si)2	0,35	1	14	18

Tableau I.7 : Conditions d'élaboration des dépôts BN(Si)

Les teneurs en silicium estimées par SEA et présentées dans le **Tableau I.7** ne sont significatives qu'au cœur du dépôt (**Figure I.25**). La surface du dépôt BN(Si)1 est en effet caractérisée par de fortes concentrations en carbone et en oxygène, attribuées à la pollution. Dans le cas du dépôt de BN(Si)2, les 60 premiers nanomètres renferment une importante quantité de bore et très peu de silicium.

La particularité du dépôt BN(Si)2 est de présenter à cœur une teneur en bore faible par rapport à celle en azote. L'étude thermodynamique de Boussant montrait que le nitrure de bore était la phase solide majoritaire, excepté dans le cas de dépôts réalisés à partir de phases gazeuses à la fois riches en NH_3 et MTS. Le dépôt de BN(Si)1 contient majoritairement du bore et de l'azote dans un rapport N/B supérieur à 1.

Les analyses par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) complètent les résultats de SEA en apportant des informations sur la nature des liaisons chimiques entre les différents atomes des couches minces B-N-Si à la surface des échantillons. En vue de la détermination de la nature des liaisons chimiques, seule une analyse en surface est pertinente car le décapage a pour conséquence de modifier les liaisons chimiques au sein du dépôt et par conséquent la position et la forme des pics. La surface et le cœur des dépôts étant sensiblement différentes en composition en particulier pour le dépôt BN(Si)2, les types de liaisons chimiques identifiés par les analyses XPS ne correspondent peut-être pas aux types de liaisons présentes au cœur du matériau.

Pour le dépôt BN(Si)1, le pic B1s est placé à une énergie de liaison supérieure à celle du bore dans une liaison BN mais inférieure à celle du bore dans une liaison B-O au sein de B_2O_3 . La position en énergie du pic N1s à 398,0eV est trop faible pour correspondre à l'azote dans la liaison BN et est trop forte pour correspondre à l'azote dans la liaison Si_3N_4 .

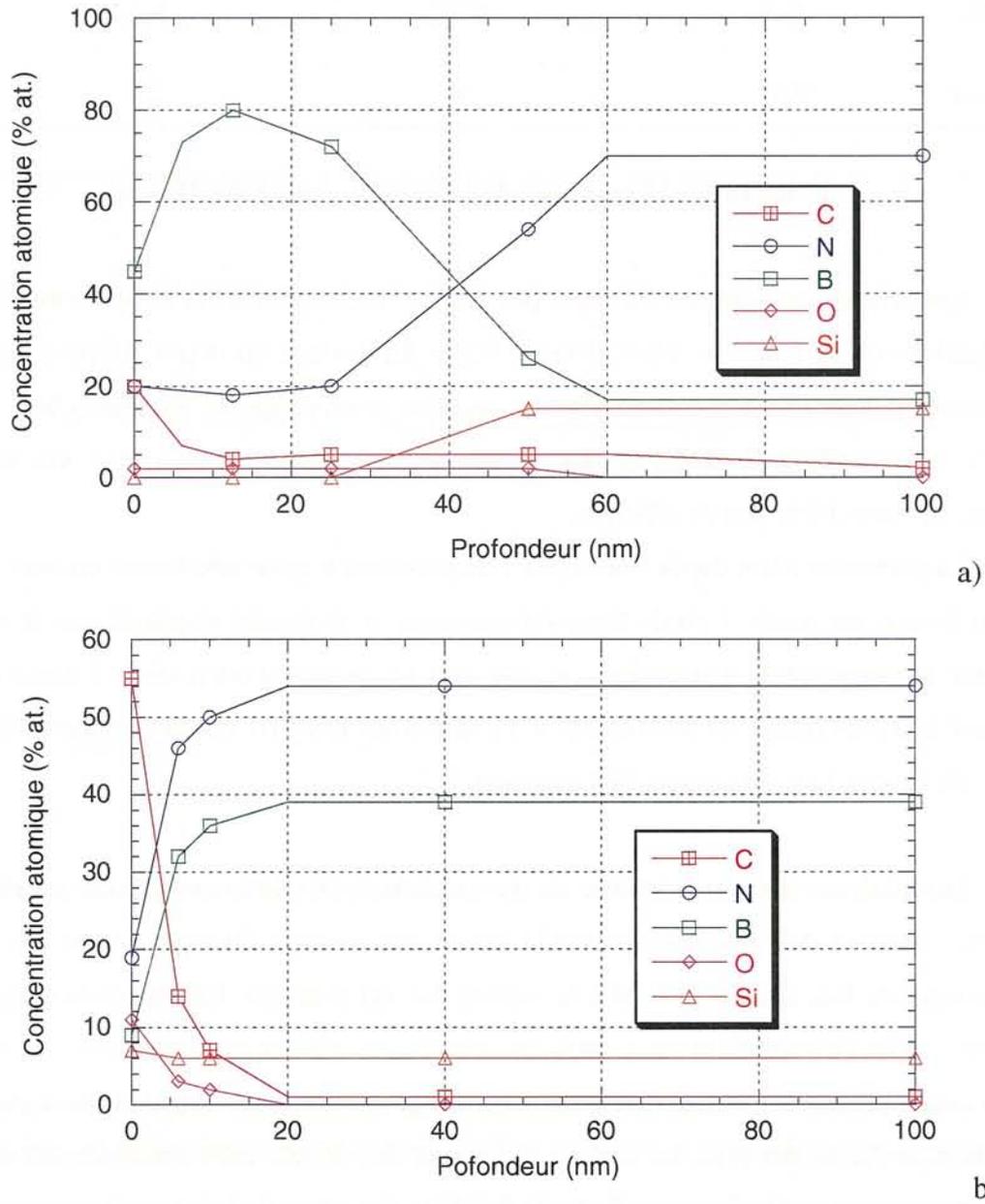


Figure I.25 : Profils de concentration en profondeur obtenus par SEA sur les dépôts

a) BN(Si)2

b) BN(Si)1

(épaisseur recalculée à partir du temps de décapage en supposant une vitesse de décapage de 0,3nm/min avec Ta₂O₅ comme référence)

Le pic Si2p localisé à 102,4eV correspondrait au silicium engagé dans une combinaison de type SiO_xN_y . Le pic B1s pourrait correspondre au bore dans une liaison BO_x différente de B_2O_3 , par exemple BO_xSi_y .

Pour le dépôt BN(Si)2, le pic B1s à 190,6eV correspond au bore dans la liaison BN. Le pic N1s à 398,3eV est attribué à l'azote dans la liaison BN. Le pic Si2p à 102,4eV correspond au silicium dans la liaison SiO_xN_y .

Ces résultats montrent que la surface du dépôt BN(Si)1 est probablement formée par un mélange d'oxydes BO_xSi_y et SiO_xN_y alors que la surface du dépôt BN(Si)2 est constituée essentiellement de BN et de SiO_xN_y dans une moindre mesure.

5.2.2. Caractérisations structurale et morphologique des dépôts BN(Si)

Les dépôts BN(Si)1 et BN(Si)2 ont été traités à T_1 avant d'être caractérisés par DRX et MSR.

L'épaisseur du dépôt BN(Si)1 est trop faible pour permettre sa caractérisation en DRX (même en incidence rasante). Dans le cas du dépôt BN(Si)2, le spectre de DRX ne montre aucun pic ni même de halo caractéristique de la raie (002), ce qui traduit le caractère quasi amorphe du dépôt. L'amélioration du degré d'organisation observée dans le cas des dépôts de BN à la suite du traitement à la température T_1 n'est pas perceptible dans le cas des dépôts de BN(Si).

En MSR, le phénomène de fluorescence était tellement important qu'il a rendu quasi impossible l'acquisition des spectres. Tout comme pour les dépôts de BN(C), le phénomène de fluorescence persiste malgré l'irradiation de l'échantillon. La fluorescence pourrait être liée dans ce cas à la présence de très faibles quantités de carbone [Nemanich, 1981] ou bien à celle de silicium sous une forme particulière autre que le silicium libre et le SiC cristallisés ou amorphes.

La section des dépôts de BN(Si) n'a pas un aspect lisse comme celles des dépôts de BN avant traitement à T_1 (**Figure I.26**). Les sections des dépôts montrent également que BN(Si), quelle que soit la teneur en silicium, adhère parfaitement aux fibres alors qu'un décollement entre le dépôt et le substrat est systématiquement observé dans le cas de BN pur.

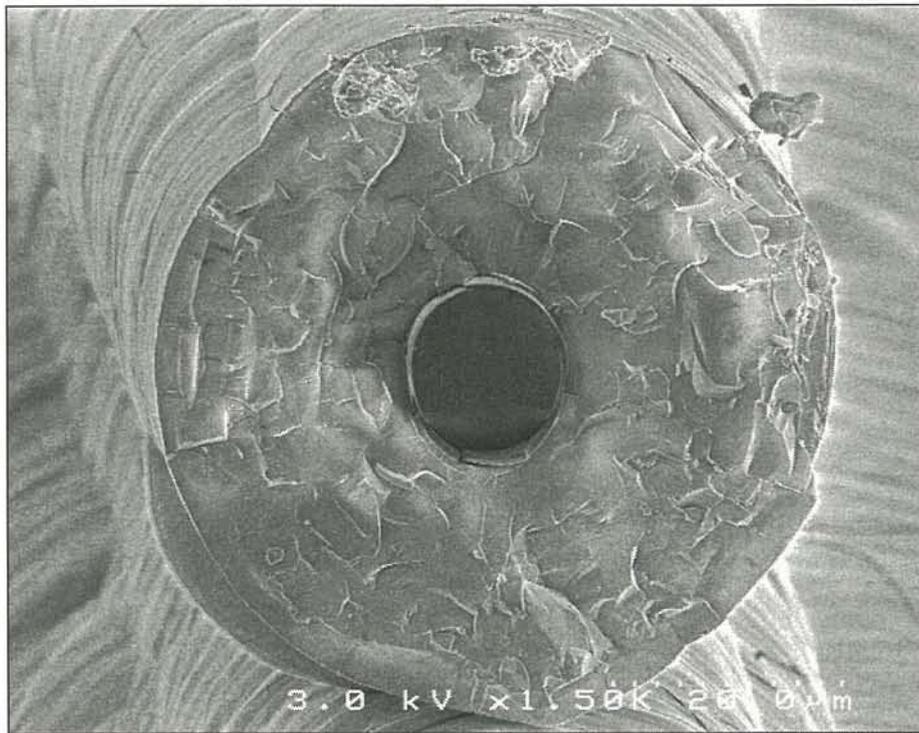


Figure I.26 : Observations par MEB du dépôt BN(Si)₂ avant traitement à T₁

Cette adhérence améliorée a été également observée sur des monofilaments revêtus d'un dépôt de BN de faible épaisseur ($<0,5\mu\text{m}$). Ces observations suggèrent une liaison chimique plus forte entre les dépôts de BN(Si) et les fibres Hi-Nicalon qu'entre les dépôts de BN et ces mêmes fibres. Elles pourraient également être liées à un coefficient de dilatation du BN(Si) plus proche de celui des fibres que celui du BN.

5.3. Bilan

Le pourcentage atomique de carbone contenu dans les dépôts de BN(C) est très inférieur à celui des films minces B-N-C de Sagnac. Sagnac a montré que seuls les dépôts ayant un taux de carbone d'environ 60%at. présentaient un degré de cristallisation supérieur à celui des dépôts de BN ou de pyrocarbone élaborés à la même température. Il n'est donc pas étonnant d'observer que les faibles quantités de carbone contenues dans les dépôts BN(C)1 et BN(C)2 n'améliorent pas le degré de cristallisation, voire désorganisent le dépôt. Ceci a pour conséquence directe de diminuer leur résistance à l'oxydation (cf chapitre 2).

Les dépôts de BN(Si) présentent des teneurs en silicium très différentes (5 et 18%at.) qui laissent présager une résistance améliorée à l'oxydation des dépôts d'après les travaux de Boussant. Ils présentent en effet une meilleure stabilité à l'air à température ambiante que les dépôts de BN.

6. CONCLUSION

Ce chapitre a proposé des conditions d'élaboration permettant d'obtenir un nitrure de bore anisotrope et relativement bien cristallisé, propriétés recherchées et largement illustrées par les analyses de DRX, MSR et MET. La cristallisation des dépôts de BN est obtenue par un traitement thermique post-élaboration à une température très inférieure à celle généralement requise *grâce à la présence d'oxygène* dans les dépôts. Dans l'optique d'améliorer la résistance à l'oxydation du BN, la voie consistant à former des dépôts BN(C) a été un échec. Les conditions explorées n'ont en effet conduit qu'à de faibles quantités de carbone au sein des dépôts, responsables d'un abaissement du degré de cristallisation alors que le but recherché avec l'ajout de carbone était l'augmentation du degré de cristallisation. Les résultats sont plutôt concluants, en ce qui concerne la formation de dépôts BN(Si). Les dépôts de BN(Si) obtenus sont en effet amorphes comme escompté, présentent une certaine stabilité à l'air et sont adhérents aux fibres SiC+C de type Hi-Nicalon.

Les chapitres suivants évalueront essentiellement la résistance à l'oxydation et l'aptitude à dévier les fissures des dépôts de BN et de BN(Si) qui ont été considérés comme les matériaux les plus prometteurs.

CHAPITRE 2 : STABILITE A L'AIR AMBIANT
ET TENUE A L'OXYDATION DES DEPOTS DE BN

1. STABILITE A L'AIR AMBIANT _____	69
1.1. Prise de masse des dépôts avant et après traitement à T₁ _____	70
1.2. Analyses chimiques des dépôts vieillis _____	70
1.3. Incidence du vieillissement sur le comportement en oxydation des dépôts _____	72
1.4. Incidence du vieillissement sur le degré de cristallisation des dépôts _____	74
1.5. Bilan _____	74
2. TENUE A L'OXYDATION SOUS AIR SEC _____	75
2.1. Incidence du traitement thermique à T₁ _____	76
2.2. Incidence du rapport α _____	76
2.2.1. <i>Dépôts sur fils</i> _____	76
2.2.2. <i>Dépôts sur substrats plans</i> _____	80
2.2.3. <i>Influence du substrat</i> _____	80
2.3. Résistance à l'oxydation des dépôts BN(C) et BN(Si) _____	82
2.4. Comparaison avec un BN commercial (Advanced Ceramics) _____	84
2.5. Comparaison avec des BN élaborés à partir du système (BF₃, NH₃, Ar) _____	87
2.6. Bilan _____	89
3. TENUE A L'OXYDATION SOUS AIR HUMIDE _____	89
3.1. Conditions d'analyse par ATG _____	90
3.2. Influence du rapport α _____	91
3.3. Comparaison avec un BN commercial _____	93
3.4. Résistance à l'oxydation des dépôts de BN(Si) _____	93
3.5. Bilan _____	93
4. CONCLUSION _____	95

Le chapitre 2 est consacré d'une part à la stabilité par rapport à l'air ambiant et d'autre part à la tenue à l'oxydation en air sec et humide des dépôts de BN.

L'instabilité des dépôts de BN élaborés à basse température est liée à leur faible degré de cristallisation [Cholet, 1990, Lacrambe, 1988]. Il a été noté au chapitre précédent que l'oxygène absorbé par le dépôt en contact avec l'air jouait un rôle sur l'aptitude de ce dernier à cristalliser lors d'un traitement thermique à basse température. De plus, des travaux issus de la bibliographie ont montré que la présence d'oxygène dans les interphases de BN pouvait être responsable de la dégradation de l'interface fibre/BN lors de sollicitations en température [More, 1999]. Ces résultats ont suggéré de s'intéresser plus particulièrement aux manifestations de l'instabilité des dépôts de BN (prise de masse, taux d'oxygène absorbé...).

Un des critères de sélection d'un matériau d'interphase étant une bonne résistance à l'oxydation, les dépôts de BN relatifs aux différentes compositions de phase gazeuse du chapitre 1 ont été testés en oxydation à 950°C sous air sec et humide.

1. STABILITE A L'AIR AMBIANT

L'étude de vieillissement, devant caractériser l'instabilité du nitrure de bore en termes de prise de masse, taux d'oxygène absorbé..., a été menée sur le dépôt BN(α_2). Elle a consisté à exposer à l'air des fils revêtus de BN(α_2) traité à 1000°C issus du même lot, pendant des durées différentes et à les stocker au bout de la période fixée en boîte à gants, en attendant d'être caractérisés par SEA, DRX et ATG. Le synoptique ci-dessous (**Figure II.1**) résume l'ensemble des expérimentations faites :

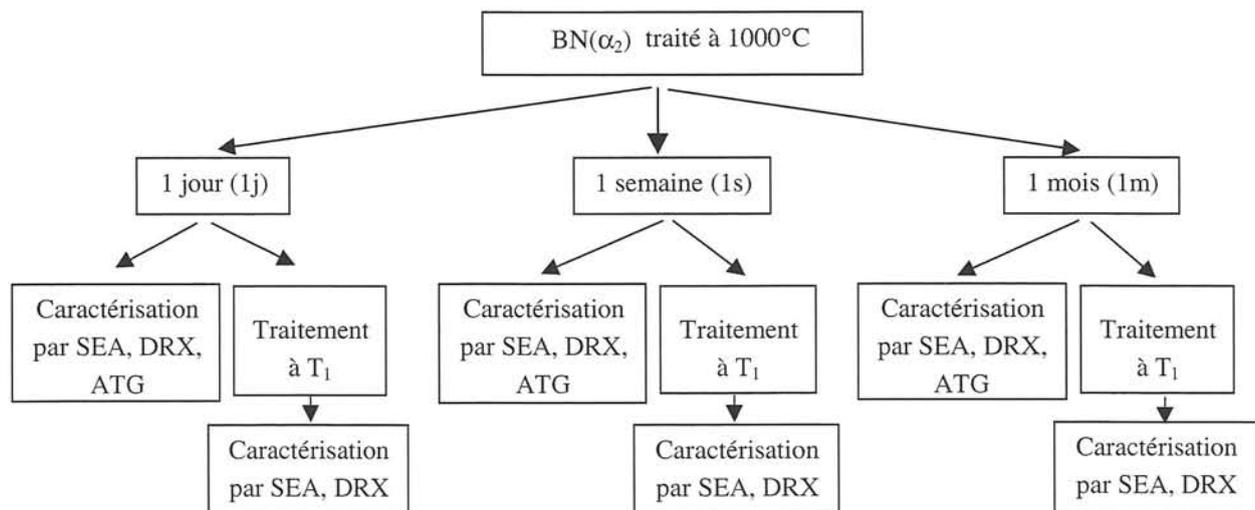


Figure II.1 : Synoptique récapitulant l'ensemble des expérimentations faites sur le dépôt BN(α_2) dans le cadre de l'étude sur sa stabilité à l'air ambiant

1.1. Prise de masse des dépôts avant et après traitement à T_1

Deux fils de 4 cm de long revêtus de BN(NT) et BN(T_1) respectivement non traité et traité à T_1 ont été exposés à l'air. Leur prise de masse a été relevée au cours du temps (**Figure II.2**).

La prise de masse de BN(NT) varie de manière approximativement linéaire de 8 à 40% avec le temps d'exposition. Il n'y a plus de prise de masse après un mois d'exposition. La prise de masse de BN(T_1) est quant à elle irrégulière mais reste faible ($\leq 10\%$), même après deux mois d'exposition.

Les prises de masse relatives aux dépôts BN(NT) et BN(T_1), après un mois d'exposition à l'air, peuvent être attribuées à l'apparition de cristaux blancs soit macroscopiques et en grand nombre à la surface des dépôts de BN(NT), soit de petite taille et en faible quantité à la surface des dépôts de BN(T_1) (**Figure II.3**). Ces cristaux identifiés par DRX sont du borate d'ammonium hydraté ($\text{NH}_4 \text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) (**Figure II.4**), composé déjà observé par Matsuda à la surface de ses dépôts de BN [Matsuda, 1989].

1.2. Analyses chimiques des dépôts vieillis

Le pourcentage atomique d'oxygène dans le dépôt consécutif à l'exposition à l'air des échantillons de BN a été mesuré par spectrométrie des électrons Auger (SEA). Le taux d'oxygène est quasi constant dans l'épaisseur du dépôt (au moins sur les 2 à 3 μm à partir de la surface). La diffusion de l'oxygène et par conséquent sa distribution homogène au sein du dépôt de BN, sont probablement favorisées par les divers accès offerts, e.g., les sections des dépôts aux extrémités des fils et/ou la porosité des dépôts.

La concentration atomique d'oxygène mesurée est respectivement de 8%, 10%, 20% après un jour, une semaine et un mois d'exposition à l'air (**Figure II.5**). Elle évolue quasi linéairement avec le temps d'exposition à l'air. Quelle que soit la teneur en oxygène absorbé lors de l'étape de vieillissement, une quantité résiduelle d'oxygène ($\leq 5 \text{ at. } \%$) est encore présente dans ce dépôt après le traitement thermique à T_1 . Cette quantité d'oxygène étant relativement faible, elle ne devrait pas être pénalisante pour les propriétés mécaniques du composite. En effet, More [More, 1999] n'a observé la dégradation des propriétés des composites à hautes températures que pour des teneurs en oxygène supérieures à 11% at..

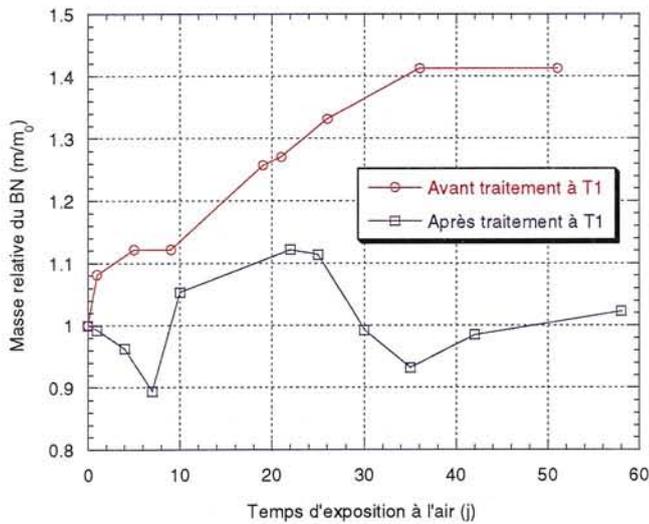


Figure II.2 : Masse relative d'un échantillon de BN avant et après traitement à T₁



Figure II.3 : Observation par MEB des cristaux de borate d'ammonium en surface des dépôts

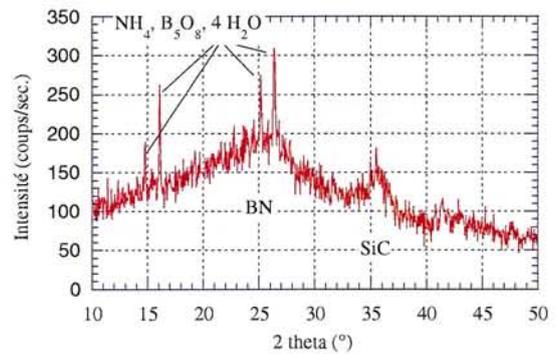


Figure II.4 : Spectre de DRX d'un échantillon de BN (non traité à T₁) après un mois d'exposition à l'air

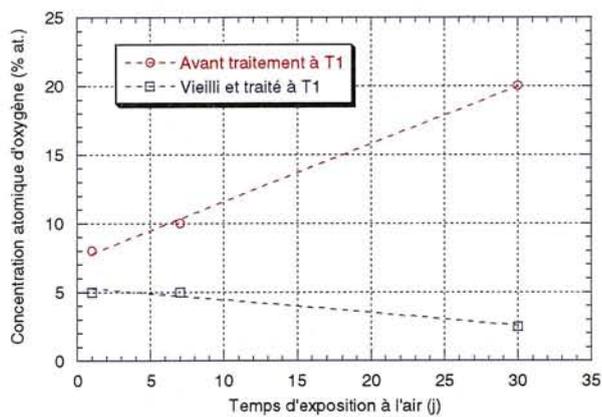


Figure II.5 : Concentrations atomiques d'oxygène mesurées par SEA sur les dépôts avant traitement à T₁ et les dépôts vieillis à l'air ambiant, puis traités à T₁

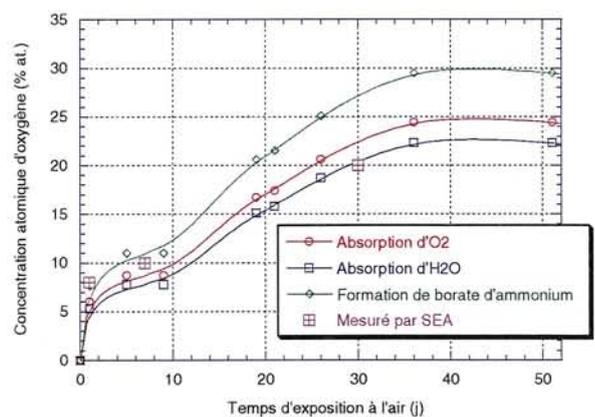
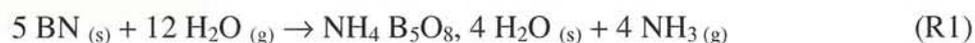


Figure II.6 : Concentrations atomiques d'oxygène calculées à partir de la courbe de prise de masse, selon les espèces absorbées

L'augmentation de la teneur en oxygène dans le dépôt de BN (vérifiée par SEA) peut être reliée à la prise de masse de l'échantillon. En supposant que la prise de masse peut être consécutive soit : (i) à une absorption d'O₂, (ii) à une absorption de H₂O ou (iii) à la formation de (NH₄ B₅O₈, 4 H₂O), les pourcentages correspondants d'oxygène théoriquement absorbé ont été calculés (**Figure II.6**). Dans le cas de la formation de (NH₄ B₅O₈, 4 H₂O), l'absorption d'H₂O s'accompagnerait d'un départ d'ammoniac selon la réaction :



Les concentrations atomiques d'oxygène mesurées par SEA et celles calculées concordent relativement bien, suggérant que la prise de masse observée résulte essentiellement d'une absorption d'espèces oxygénées (sous forme d'O₂ et de H₂O) qui conduirait à la formation de (NH₄ B₅O₈, 4 H₂O).

1.3. Incidence du vieillissement sur le comportement en oxydation des dépôts

Les dépôts BN(1j), BN(1s) et BN(1m) ont été portés à 950°C pendant cinq heures sous courant d'air sec (y compris pendant la montée en température). Bien que caractérisés par un même degré de cristallisation, les dépôts présentent des comportements en oxydation quelque peu différents (**Figure II.7a**). Les différences observées dans l'allure des courbes d'oxydation peuvent être imputées à la teneur en oxygène initialement présent dans les dépôts (**Figures II.7b et II.8**).

Des quantités de O₂ et/ou de H₂O absorbées par les dépôts au cours de leur vieillissement sont vraisemblablement libérées pendant la montée en température (t < 0,4h) totalement ou en partie. Dans le cas du dépôt BN(1m), cette volatilisation est seulement partielle car Δm(vieillissement) > Δm(montée en température). Une certaine quantité d'oxygène est par conséquent certainement encore présente au sein du dépôt lorsque le palier à 950°C est atteint.

Lors du palier à 950°C, les vitesses d'oxydation sont quasi identiques pour les trois dépôts. La variation de masse Δm(oxydation)/m₀ est relativement plus faible pour le dépôt BN(1m), puisqu'une quantité non négligeable de l'oxygène absorbé à température ambiante est encore présente dans le dépôt après un chauffage jusqu'à 950°C. Si le dépôt ne contenait pas cette quantité résiduelle d'oxygène, la variation de masse apparente Δm(oxydation)/m₀ serait de 15% supérieure à celle qui est effectivement observée. Cette valeur correspond à la différence entre Δm(oxydation) de BN(1m) et Δm(oxydation) de BN(1j) et BN(1s) (**Figure II.7a**).

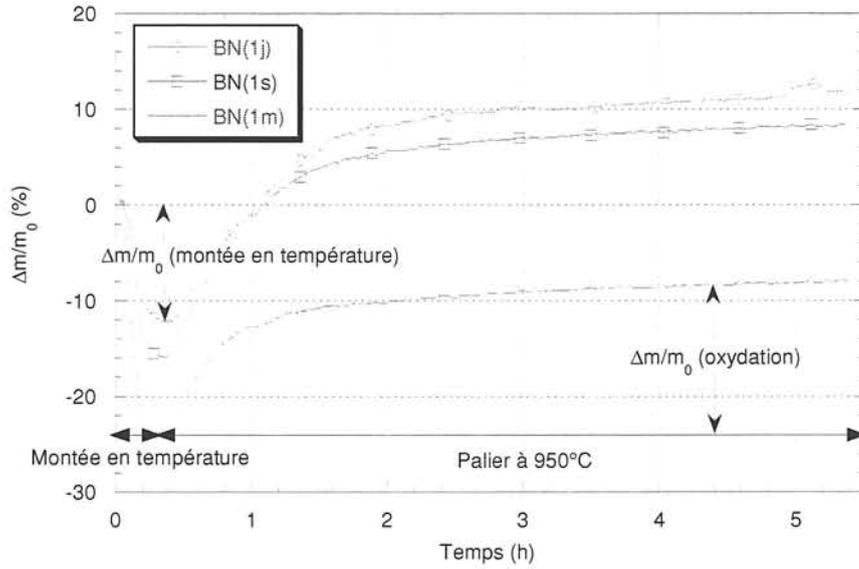


Figure II.7a : Analyses thermogravimétriques sous air sec des dépôts vieillis

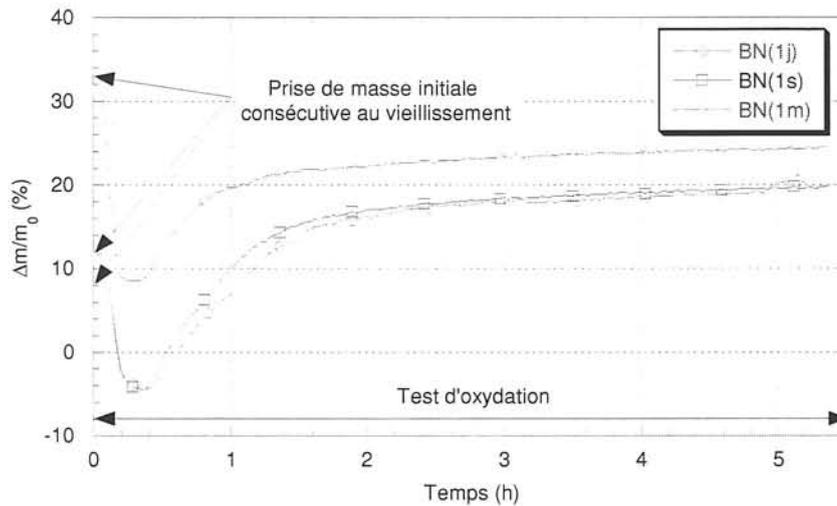


Figure II.7b : Variation relative de masse des dépôts consécutive au vieillissement ($t = 0$) et observée au cours du test d'oxydation sous air sec à 950°C

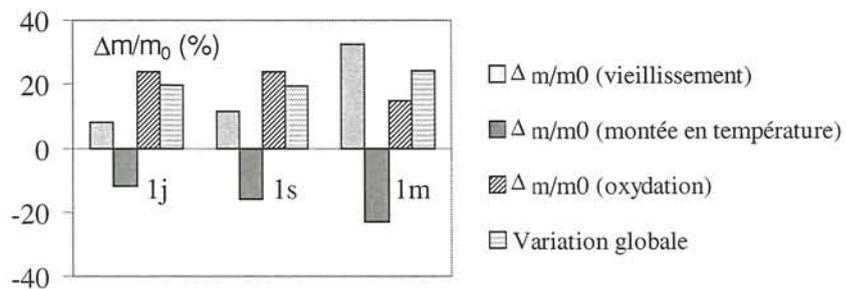


Figure II.8 : Variation relative de masse des dépôts consécutive au vieillissement et au test d'oxydation sous air sec à 950°C

Il apparaît donc que l'oxygène (sous forme O_2 et/ou H_2O) absorbé à température ambiante, contribue de manière évidente à l'oxydation du nitrure de bore à $950^\circ C$ (**Figure II.7b** et **II.8**).

1.4. Incidence du vieillissement sur le degré de cristallisation des dépôts

Comme cela a été montré au chapitre précédent, l'oxygène absorbé par le dépôt exposé à l'air joue un rôle important sur l'aptitude de ce dernier à cristalliser lors d'un traitement thermique à température modérée ($< 2000^\circ C$, température habituellement requise pour la cristallisation de BN). L'incidence de l'oxygène sur le degré de cristallisation a pu être estimée plus précisément à partir des spectres de DRX des dépôts vieillis traités à T_1 .

A la suite du traitement à la température T_1 , les dépôts vieillis sont cristallisés. Le degré de cristallisation est caractérisé par une distance inter-réticulaire d_{002} proche de la valeur théorique (0,333 nm) pour BN hexagonal et par des longueurs de cohérence L_c comprises entre 7 et 9nm (**Tableau II.1**).

	% at. d'oxygène absorbé	d_{002} (nm)	L_c (nm)
BN (1j)	8	0,337	7
BN (1s)	10	0,336	9
BN (1m)	20	0,337	9

Tableau II.1 : Caractéristiques structurales des dépôts vieillis traités à T_1

Le degré de cristallisation semble optimal lorsqu'au moins 10% at. d'oxygène est initialement présent dans le dépôt et est indépendant de la teneur en oxygène lorsque celle-ci devient supérieure à 10% at.. De plus, quelle que soit la concentration atomique initiale d'oxygène dans les dépôts "amorphes", celle-ci devient inférieure à 5% at. dans les dépôts cristallisés (cf § 1.2.) : le processus de cristallisation s'accompagne donc d'une volatilisation partielle de l'oxygène pré-absorbé.

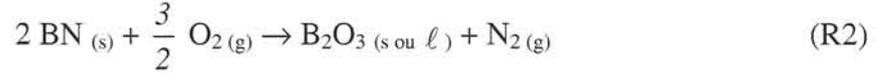
1.5. Bilan

Il apparaît que le comportement en oxydation des dépôts de BN "amorphe" ainsi que leur aptitude à cristalliser lors d'un traitement thermique post-élaboration dépendent de la quantité d'oxygène et/ou d'eau absorbée lors d'une exposition à l'air. Les conditions

d'exposition à l'air doivent être par conséquent identiques pour l'ensemble des dépôts de BN étudiés afin d'être en mesure de comparer leurs tenues en oxydation.

2. TENUE A L'OXYDATION SOUS AIR SEC

La réaction d'oxydation de BN sous air sec peut s'écrire :



La variation de masse mesurée par ATG résulte donc d'une prise de masse relative à la formation de B_2O_3 et d'une perte simultanée de masse consécutive à la volatilisation de N_2 .

Les échantillons de BN testés en oxydation ont été déposés par CVD, à partir des phases gazeuses décrites au chapitre 1, sur des substrats de formes diverses (pastilles et fils). La variation de masse par unité de surface, $\Delta m/S$, est généralement calculée pour estimer les vitesses d'oxydation et en déduire l'état d'oxydation des matériaux. Cependant, dans le cas d'une géométrie cylindrique, la surface de l'échantillon varie au cours du temps. Par conséquent, afin de pouvoir comparer les tenues à l'oxydation des différents dépôts, les résultats sont plutôt présentés sous la forme *épaisseur de BN consommé = f(temps)*. L'épaisseur de la couche de BN consommé a été calculée à partir de la prise de masse de l'échantillon, en tenant compte de la quantité de B_2O_3 produite et de la géométrie des échantillons. Les épaisseurs moyennes de BN consommé s'expriment alors :

$$\text{- pour les substrats plans, } X_{BN} = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho_{BN}} \cdot \frac{2 \cdot M_{BN}}{M_{B_2O_3} - 2 \cdot M_{BN}} \quad (1)$$

$$\text{- pour les fils, } X_{BN} = (r_f + X_{BN}^0) - \left[(r_f + X_{BN}^0)^2 - \frac{\left(\frac{\Delta m}{500 \cdot \pi \cdot L \cdot \rho_{BN}} \right)^{1/2}}{\frac{M_{B_2O_3}}{2 \cdot M_{BN}} - 1} \right] \quad (2)$$

avec X_{BN} l'épaisseur de BN consommé (exprimée en μm), X_{BN}^0 l'épaisseur de BN initiale, r_f le rayon de la fibre, L la longueur du fil, S l'aire de la surface du substrat plan, Δm la variation de masse globale et ρ_{BN} la masse volumique prise égale à la valeur théorique $2,27\text{g/cm}^3$. Cependant, le calcul des épaisseurs de BN consommé pour les fils peut être entaché d'erreur car l'équation (2) dépend de l'épaisseur de BN initiale X_{BN}^0 , qui n'est pas uniforme au sein du fil.

L'épaisseur de B_2O_3 formé par l'oxydation d'un échantillon de BN déposé sur un substrat cylindrique s'exprime :

$$X_{B_2O_3} = -(r_f + X_{BN}^0 - X_{BN}) + \left[(r_f + X_{BN}^0 - X_{BN})^2 + \frac{\Delta m}{500\pi \cdot L \cdot \rho_{B_2O_3}} \frac{M_{B_2O_3}}{M_{B_2O_3} - 2M_{BN}} \right]^{1/2} \quad (3)$$

2.1. Incidence du traitement thermique à T_1

Comme le montre la **Figure II.9**, l'amélioration apportée par le traitement à la température T_1 sur la tenue à l'oxydation est aussi remarquable que celle apportée sur le degré de cristallisation (cf chapitre 1).

Le nitrure de bore "amorphe" présente deux domaines désignés sur la courbe par (1) et (2) au sein desquels la vitesse d'oxydation diminue au cours du temps, probablement suite à une limitation de l'oxydation par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. L'échantillon de BN cristallisé ne présente qu'un seul domaine avec également une légère diminution de la vitesse d'oxydation au cours du temps. A 950°C , la géométrie filaire des substrats et l'écoulement de B_2O_3 liquide ne permettent vraisemblablement pas la croissance régulière de la couche d'oxyde qui est généralement observée en régime parabolique. Ces conditions sont probablement responsables de la singularité de la courbe d'ATG observée dans le cas de l'échantillon de BN "amorphe". L'allure de cette courbe pourrait en effet s'expliquer par : (i) dans le domaine (1), l'oxydation de BN au sein du fil, caractérisée par une surface accessible à l'oxygène importante et un écoulement de quantités de B_2O_3 considérables et (ii) dans le domaine (2), la coalescence de B_2O_3 au sein du fil et un écoulement moins important, limitant l'accès de l'oxygène et résultant en une vitesse d'oxydation plus faible.

2.2. Incidence du rapport α

2.2.1. Dépôts sur fils

Comme le laissait escompter l'influence du rapport α sur le degré de cristallisation des dépôts (cf chapitre 1), une amélioration de la tenue à l'oxydation est observée avec l'augmentation du paramètre α (**Figure II.10a**).

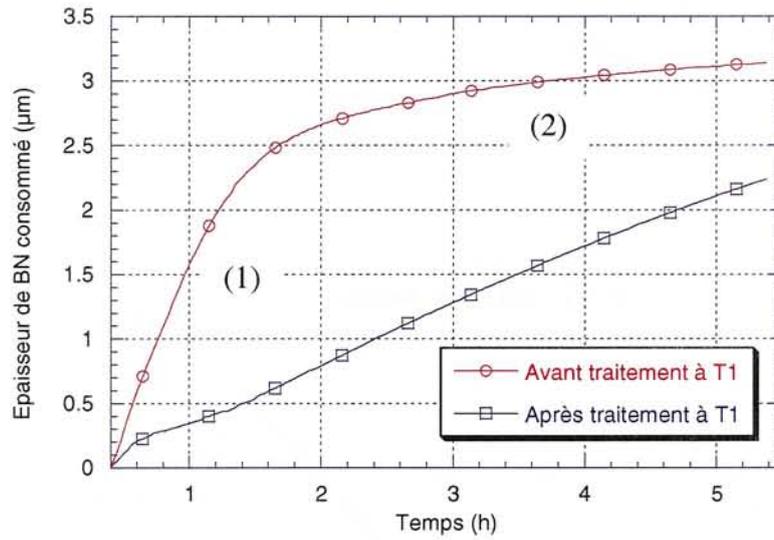


Figure II.9 : Influence du traitement thermique sur la tenue à l'oxydation de dépôts de BN (sur fils) sous air sec, à 950°C
(Epaisseur de BN initiale = 7,5µm)

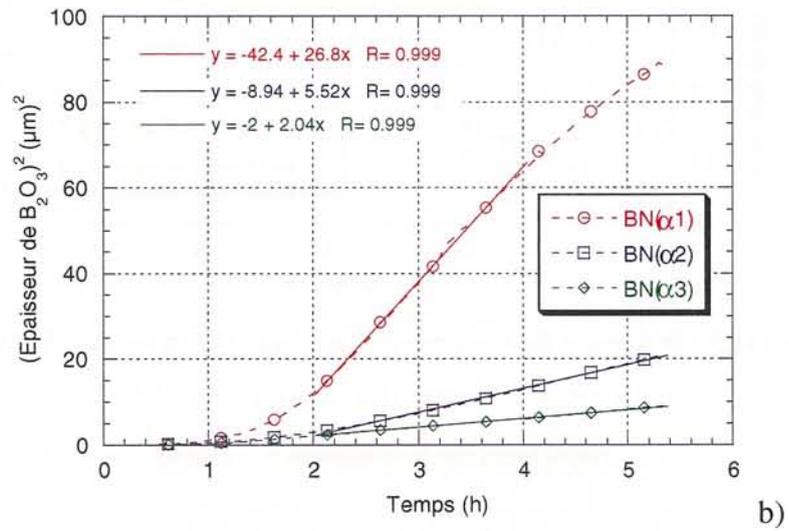
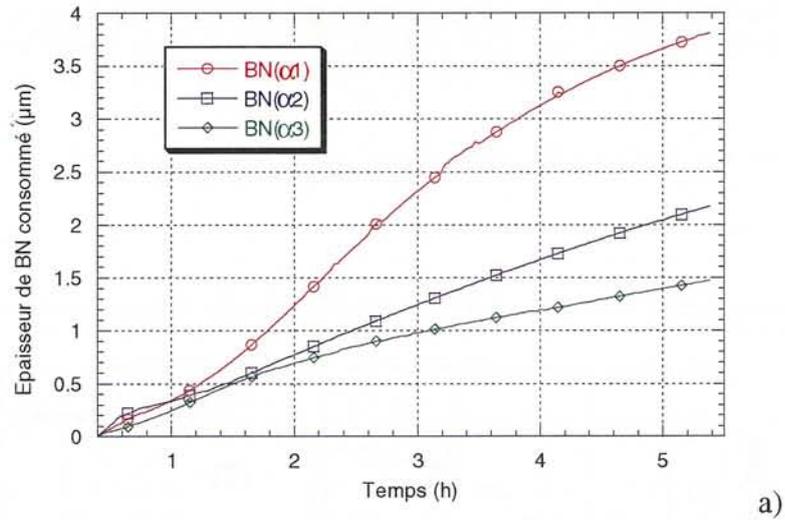


Figure II.10 : Influence du rapport α sur la tenue à l'oxydation de dépôts de BN sur fils
 a) et b) analyses thermogravimétriques, sous air, à 950°C
 c) observation par MEB du dépôt BN(α₂) après oxydation

La vitesse d'oxydation diminue après quelques heures, quel que soit le dépôt BN(α_1), BN(α_2) ou BN(α_3). Cette diminution peut être attribuée à la croissance de la couche d'oxyde B₂O₃ au cours du temps, suggérant que l'oxydation est alors limitée par la diffusion de l'oxygène à travers B₂O₃. Ce régime parabolique n'apparaît qu'après deux heures d'oxydation.

Des constantes cinétiques d'oxydation du dépôt de BN (k en μm^2 de B₂O₃/h) ont été extraites des domaines linéaires observés sur les courbes (*épaisseur de B₂O₃*)² = $f(\text{temps})$ (**Figure II.10b**).

Des constantes cinétiques interfaciales (k_i en μm de BN/h) ont été déduites des courbes *épaisseur de BN consommé* = $f(\text{temps})$ à partir des tangentes au temps $t = 0$. Les différentes constantes cinétiques sont présentées au **Tableau III.3**.

	BN(α_1)	BN(α_2)	BN(α_3)
k_i (μm de BN/h)	0,8	0,6	0,35
k (μm^2 de B ₂ O ₃ /h)	27	5,5	2

Tableau III.3 : Constantes cinétiques d'oxydation des BN(α_1), BN(α_2) et BN(α_3)

Les valeurs de k obtenues sont très élevées par rapport aux valeurs de k_p de la bibliographie [Jacobson, 1999]. Les constantes paraboliques calculées par Jacobson pour des dépôts de BN élaborés à 1600°C sont en effet inférieures à 1 $\mu\text{m}^2/\text{h}$. De plus, les valeurs de k mesurées dans la présente étude dépendent du rapport α alors qu'en régime parabolique, contrôlé par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde, les valeurs de k devraient être indépendantes du rapport α . Ces observations amènent à penser que les valeurs obtenues ne traduisent pas un régime purement contrôlé par la diffusion de l'oxygène à travers B₂O₃ mais un régime beaucoup plus complexe qui prendrait en compte le phénomène de diffusion mais aussi l'écoulement de B₂O₃ et probablement aussi des réactions à l'interface BN/oxyde, comme le montre la dépendance vis à vis de α . L'écoulement de B₂O₃ conduit à une augmentation de la vitesse d'oxydation suite à la diminution de la couche d'oxyde ; les réactions à l'interface BN/oxyde entraînent la dépendance de la vitesse d'oxydation vis à vis de la microstructure et microtexture du nitrure de bore.

Les valeurs de k_i , quant à elles, dépendent évidemment directement de la microstructure du nitrure de bore.

Les observations par microscopie optique ou électronique à balayage des dépôts après oxydation ne permettent pas d'évaluer précisément l'épaisseur de BN restant (**Figure II.10c**). Il est par conséquent impossible de corrélérer l'épaisseur moyenne de BN consommé, calculée à partir des courbes d'ATG, à la valeur expérimentale mesurée au microscope.

2.2.2. Dépôts sur substrats plans

Les courbes d'ATG (**Figure II.11a**) présentent un plateau correspondant à une prise de masse quasi nulle au début du test d'oxydation. La longueur du plateau varie avec le paramètre α . A la fin du plateau, lorsque l'oxydation débute, les courbes d'ATG sont linéaires, suggérant un régime d'oxydation limité par les réactions de surface et non par la diffusion de l'oxygène à travers une couche d'oxyde. L'épaisseur de la couche de BN consommé étant importante, l'épaisseur de la couche d'oxyde devrait être suffisante pour réduire la vitesse d'oxydation. Mais la vitesse d'oxydation des films de BN sur substrats plans mesurée au delà du plateau ($\sim 1,1\mu\text{m/h}$) est analogue à celle établie à partir des dépôts sur fils mesurée au début du test d'oxydation (k_i , **Tableau III.3**). Cette observation tend à confirmer l'hypothèse d'un régime d'oxydation apparemment limité par les réactions de surface. L'écoulement de l'oxyde de bore (mis en évidence par l'observation de gouttes sur la face inférieure de l'échantillon) est donc vraisemblablement à nouveau responsable de la singularité des courbes d'oxydation.

Les observations par microscopie optique ou électronique à balayage des dépôts après oxydation permettent dans le cas de cette géométrie de mesurer l'épaisseur de BN restant (**Figure II.11b**). Après soustraction à l'épaisseur initiale de BN, l'épaisseur de BN consommé établie expérimentalement obtenue corrobore relativement bien les valeurs calculées à partir des données ATG.

2.2.3. Influence du substrat

La hiérarchie des tenues à l'oxydation des dépôts $\text{BN}(\alpha_1)$, $\text{BN}(\alpha_2)$ et $\text{BN}(\alpha_3)$ est la même quel que soit le substrat utilisé (fil ou substrat plan). Cependant, la nature du substrat génère des différences notables de comportement des dépôts vis à vis de l'oxydation.

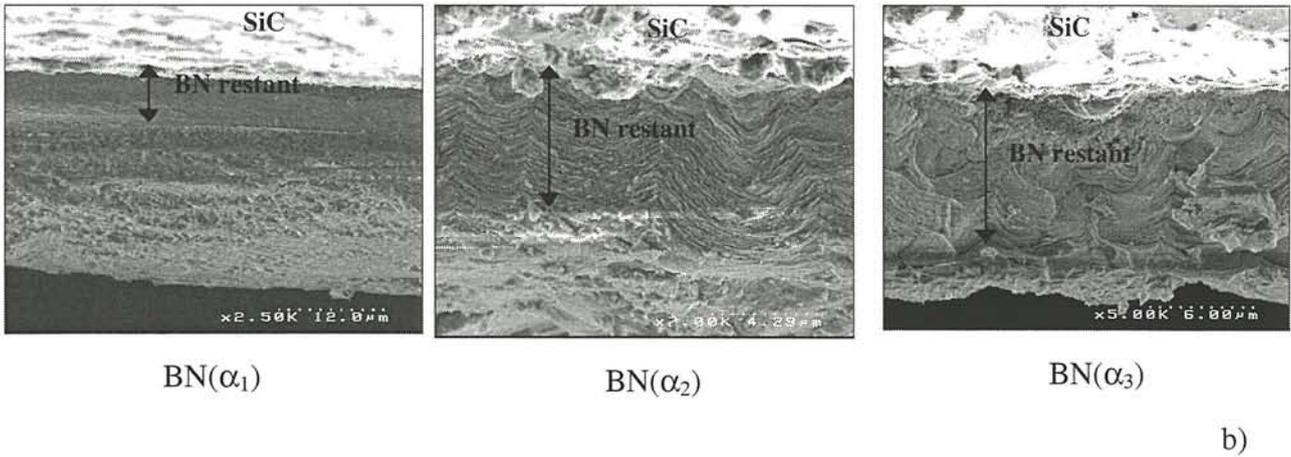
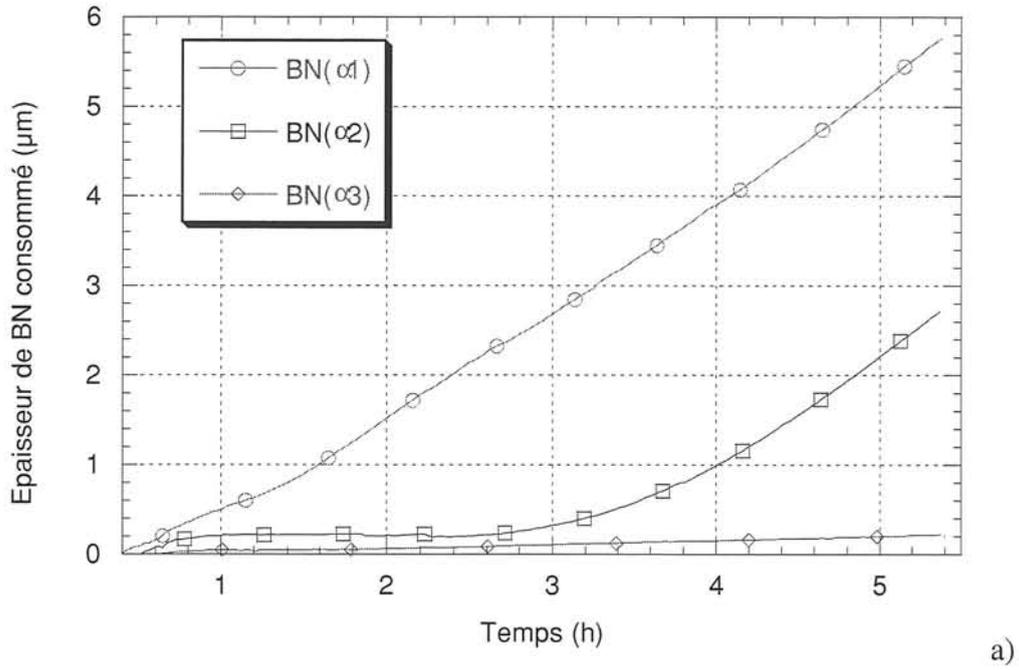


Figure II.11 : Influence du rapport α sur la tenue à l'oxydation de dépôts sur substrats plans

- a) analyses thermogravimétriques, sous air, à 950°C
- b) observations par MEB des dépôts après oxydation

La différence majeure de comportement entre les deux types de substrats est le plateau observé au début de l'expérience pour les dépôts sur substrats plans. En interprétant ce plateau comme le temps nécessaire au démarrage de l'oxydation, ce phénomène suggère que les dépôts sur substrats plans présentent moins de sites réactifs que les dépôts sur fils et que le temps pour en activer un nombre significatif sera d'autant plus long. Les sites réactifs qui sont particulièrement sensibles à l'oxydation, sont les atomes situés en bords des plans cristallographiques (002). Les sections des dépôts aux extrémités des fils offrent ainsi un grand nombre de bords de plans ainsi que des chemins de diffusion de l'oxygène privilégiés à l'interface BN/fibre.

L'épaisseur de la couche de BN consommé, au bout de 5 heures, dans le cas des dépôts sur substrats plans est malgré tout supérieure à celle calculée pour les dépôts sur fils, excepté pour BN(α_3). Bien que l'oxydation soit facilitée dans le cas des dépôts sur fils, du fait d'un plus grand nombre de bords de plan accessibles à l'oxygène, l'écoulement de B₂O₃ joue vraisemblablement un rôle significatif, qui se traduit par un nitrure de bore apparemment mieux protégé au sein du fil que sur une pastille.

2.3. Résistance à l'oxydation des dépôts BN(C) et BN(Si)

Les échantillons de BN(C) et de BN(Si) testés en oxydation sont des dépôts réalisés sur substrats plans.

Le chapitre précédent a montré que l'introduction de carbone en faible quantité (dans la limite de 10% at.) dans les dépôts de BN conduisait à des dépôts BN(C) de degré de cristallisation inférieur à celui du nitrure de bore non dopé. La résistance à l'oxydation étant liée au degré de cristallisation du dépôt, il est logique que les analyses thermogravimétriques (**Figure II.12**) montrent par conséquent une réactivité supérieure à l'air à haute température des dépôts de BN(C).

Les dépôts de BN(Si) présentent une grande stabilité à l'air à température ambiante (cf chapitre 1). Aucune prise de masse au cours des quatre heures du test d'oxydation n'est observée sur les courbes d'analyses thermogravimétriques à 950°C sous air, montrant que les dépôts de BN(Si) sont également stables à haute température.

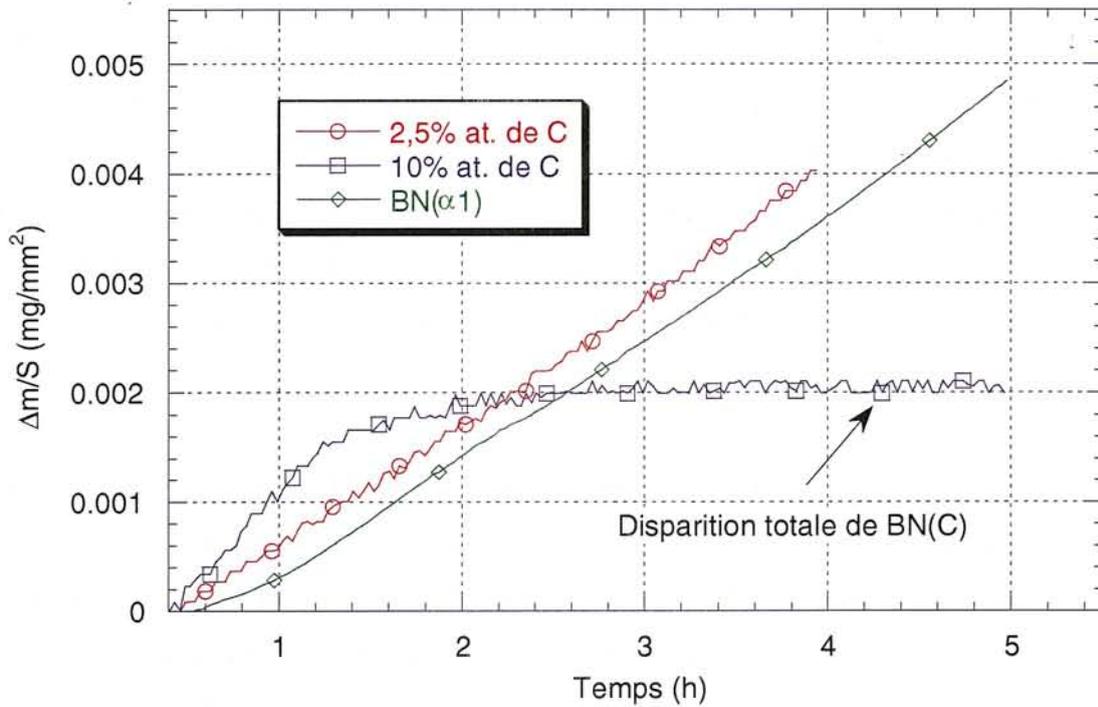


Figure II.12 : Incidence de l'insertion de carbone dans les dépôts de BN (sur substrats plans) sur leur tenue à l'oxydation à 950°C, sous air sec

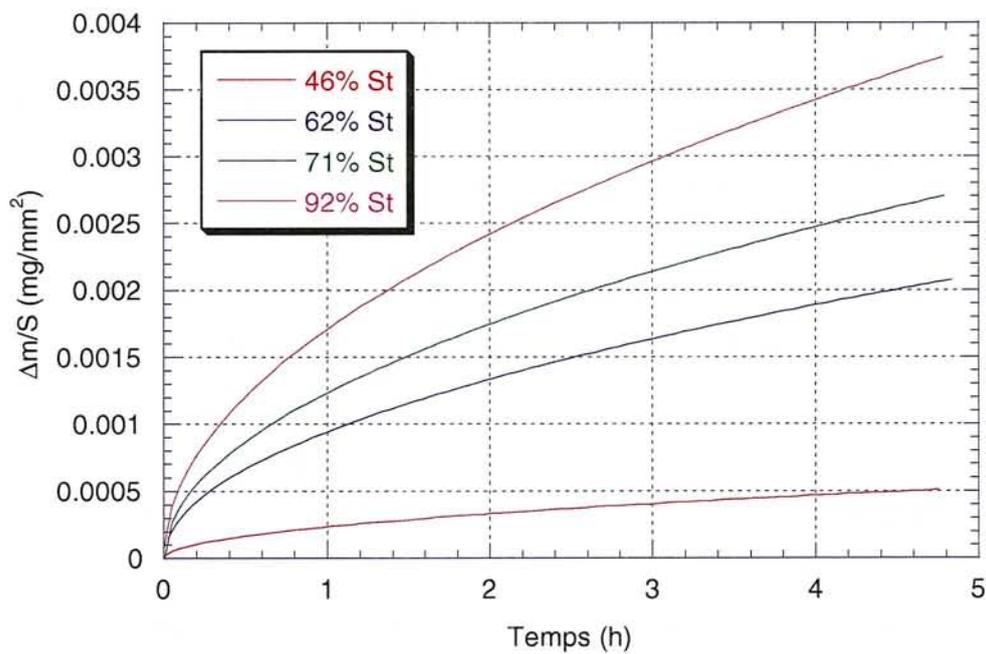


Figure II. 13 : Influence de la fraction de bords de plan sur la tenue à l'oxydation du nitrure de bore commercial, sous air, à 950°C

2.4. Comparaison avec un échantillon de BN commercial (Advanced Ceramics)

Le nitrure de bore d'Advanced Ceramics est une plaque rectangulaire dans laquelle les plans cristallographiques (002) sont parallèles à la surface de la plaque (cf DRX du chapitre 1). En vue des tests d'oxydation, des échantillons de taille réduite ont été découpés dans cette plaque. La proportion de bords de plans émergents (considérée approximativement comme étant la proportion de sections de l'échantillon) est fortement liée à la découpe. Ainsi, les tests d'oxydation ont été menés sur des échantillons dont la proportion de bords de plans varie entre 46 et 92% de la surface totale exposée.

La **Figure II.13** rassemble les différentes courbes d'ATG obtenues. Quelle que soit la proportion de bords de plan, ce nitrure de bore présenterait un comportement parabolique, caractérisé par une diminution de la vitesse d'oxydation au cours du temps consécutive à la croissance de la couche protectrice de B_2O_3 . Les résultats mettent en évidence une dépendance importante de la tenue à l'oxydation vis à vis de la proportion de bords de plans émergents.

Des constantes cinétiques d'oxydation ont été extraites de la même manière qu'au paragraphe 2.2.1.. Elles sont présentées au **Tableau II.4** et à la **Figure II.14**.

	46% St	62% St	71% St	92% St
k (μm^2 de B_2O_3/h)	0,3	4,9	8,4	16

Tableau II.4 : Constantes cinétiques d'oxydation du BN commercial en fonction de la proportion de bords de plan

La dépendance des valeurs de k vis à vis de la proportion de bords de plans émergents suggère comme au paragraphe 2.2.1 que le régime d'oxydation est plus complexe qu'un régime purement parabolique où seule la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde contrôle la vitesse d'oxydation (avec des valeurs de constantes cinétiques du même ordre de grandeur).

En découplant le processus d'oxydation en deux mécanismes distincts, l'un relatif à une attaque parallèlement aux plans, l'autre à une attaque perpendiculairement aux plans, la

dépendance de la constante cinétique k vis à vis de la fraction de bords de plan peut être mise en évidence. La variation de masse en fonction du temps pourrait en effet s'écrire :

$$X_{B_2O_3} = (v_1 \times \sqrt{k_1} + (1 - v_1) \sqrt{k_2}) \sqrt{t} = \sqrt{k} \cdot \sqrt{t} \quad (4)$$

$$\text{soit } \sqrt{k} = v_1 (\sqrt{k_1} - \sqrt{k_2}) + \sqrt{k_2} \quad (4\text{bis})$$

avec v_1 la fraction de bords de plan, k_1 la constante cinétique relative à l'oxydation des bords de plan et k_2 la constante cinétique relative à l'oxydation des surfaces de plans. L'équation (4) introduit des constantes paraboliques différentes en fonction du type de sites réactifs, supposant que l'oxydation n'est pas uniquement régie par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Elle permet de traduire une dépendance linéaire de \sqrt{k} vis à vis de la fraction de bords de plan qui est observée expérimentalement (**Figure II.14**). La traduction du processus d'oxydation par la relation (4) est purement théorique et suppose une oxydation idéale sans écoulement de B_2O_3 . L'ordonnée à l'origine est, en effet, dans le cas de la relation (4) positive alors que sur la **Figure II.14**, elle serait négative, parce que les valeurs de k sont probablement surestimées en raison de l'écoulement de B_2O_3 .

Les valeurs de constantes cinétiques d'oxydation k du nitrure de bore commercial sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les dépôts de BN élaborés dans le cadre de la présente étude à partir de α différents. Cette observation confirmerait la forte dépendance de k des échantillons de BN(α) vis à vis de la quantité de sites réactifs.

La comparaison de la résistance à l'oxydation du nitrure de bore commercial à celle des dépôts sur fils ou substrats plans est difficile, car elle nécessite de préciser la proportion de bords de plans émergeant à la surface et en contact avec l'air pour le produit commercial afin de ne pas aboutir à la conclusion qu'un nitrure de bore mieux cristallisé présente une moins bonne résistance à l'oxydation.

Il ressort de cette étude que la *proportion de bords de plans émergents* est ainsi au moins aussi importante que le degré de cristallisation sur la vitesse d'oxydation du nitrure de bore.

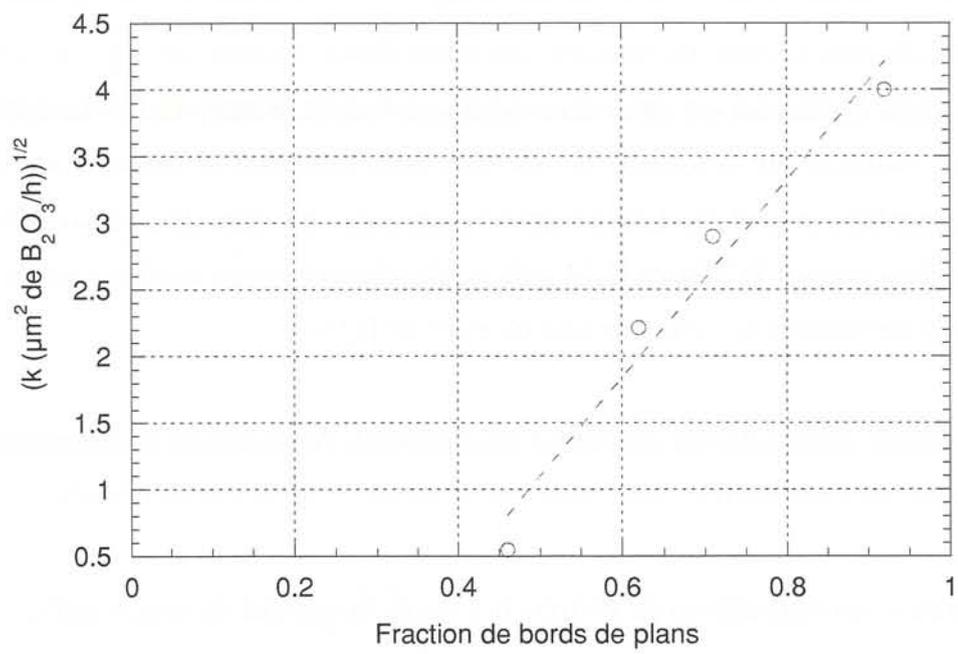


Figure II.14 : Evolution de k en fonction de la fraction de bords de plan

2.5. Comparaison avec des échantillons de BN élaborés à partir du système (BF₃, NH₃, Ar)

Des dépôts de BN(ex-BF₃) ont été élaborés sur des fils de SiC par Rebillat [Rebillat, 1996]. Trois conditions de dépôt avaient été alors retenues correspondant à des valeurs croissantes de T, P, Q_t et α dans un domaine de T, P, Q_t et α réduit (ΔT=25°C, ΔP=2kPa, ΔQ_t=20sscm et Δα=0,8). Ces dépôts présentent apparemment une meilleure stabilité à l'air que les dépôts élaborés à partir du système (BCl₃, NH₃, H₂) car aucun cristal de borate d'ammonium n'est observé à la surface des dépôts même après huit ans d'exposition à l'air ambiant. Les épaisseurs des dépôts élaborés à partir des valeurs de T, P, Q_t et α les plus basses sont trop faibles pour permettre une caractérisation par DRX. Le troisième dépôt présente un degré de cristallisation considérablement plus élevé que les dépôts de BN(ex-BCl₃) ; les pics relatifs aux raies (100) et (101) sont même parfaitement distincts sur le spectre de DRX, traduisant une organisation tridimensionnelle avancée (**Figure II.15**). Ce dernier, correspondant aux paramètres de dépôt T, P, Q_t et α les plus élevés, est formé de grains facettés de diamètre moyen 1μm, dans lesquels BN présente un ordre cristallin tridimensionnel (**Figure II.16**).

Les courbes d'ATG (**Figure II.17**) montrent que BN élaboré à partir des paramètres de dépôt les plus élevés, i.e., le mieux cristallisé, présente une résistance à l'oxydation supérieure aux autres dépôts. En raison de la faible épaisseur des dépôts BN(α₁) et BN(α₂), les courbes d'ATG tendent rapidement vers un plateau correspondant, en termes d'épaisseur de BN consommé, à l'épaisseur initiale de BN mesurée expérimentalement, traduisant ainsi la consommation complète de la couche de BN.

La morphologie de BN(ex-BF₃)₃, de par ses grains à facettes, offre un nombre particulièrement important de bords de plans qui viennent s'additionner à ceux créés par les sections des dépôts aux extrémités des fils. Malgré une proportion de bords de plans en apparence supérieure à celle des dépôts de BN(ex-BCl₃), le dépôt BN(ex-BF₃)₃ présente pourtant une tenue à l'oxydation accrue. La comparaison entre les tenues à l'oxydation des dépôts de BN(ex-BCl₃) et de BN(ex-BF₃) montre que l'influence du degré de cristallisation l'emporte dans ce cas sur celui de la proportion de bords de plans émergeant à la surface et en contact avec l'air, en matière de comportement à l'oxydation. Les liaisons entre les plans deviennent plus fortes lorsqu'un ordre tridimensionnel apparaît.

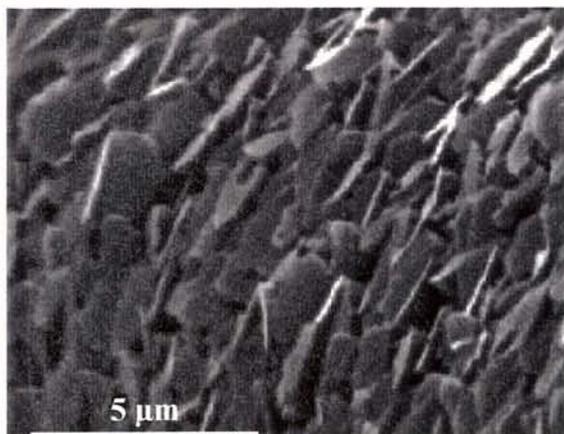


Figure II.15 : Observation par MEB de la surface du dépôt de BN(ex-BF₃)₃ [Rebillat, 1996]

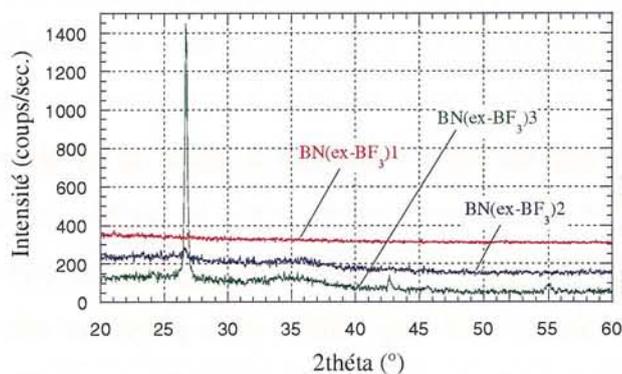


Figure II.16 : Spectres de DRX de dépôts de BN(ex-BF₃) [Rebillat, 1996]

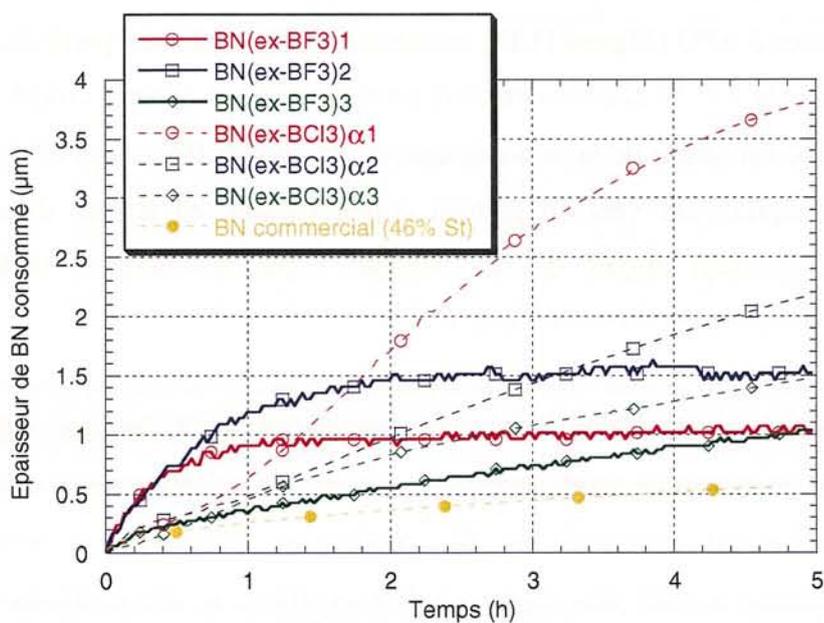


Figure II.17 : Influence du précurseur de bore sur la tenue à l'oxydation à 950°C, sous air, de dépôts de BN sur fils

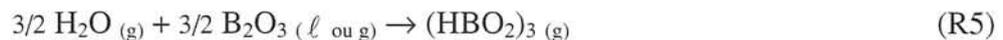
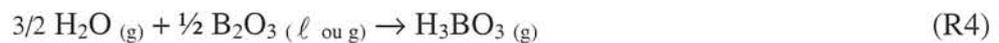
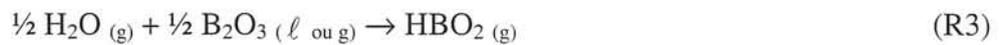
Les atomes en bords de plan de BN hexagonal sont par conséquent impliqués dans des liaisons chimiques plus fortes comparé aux atomes en bords de plan de BN turbostratique. Il est ainsi probable que la réactivité des bords de plans des facettes des grains du fait du degré de cristallisation élevé du dépôt BN(ex-BF₃)₃ soit moins grande que celle offerte par les bords de plans des échantillons de BN(ex-BCl₃) turbostratiques.

2.6. Bilan

Les tests d'oxydation ont mis en évidence l'influence d'un grand nombre de paramètres sur la vitesse d'oxydation des dépôts étudiés. La résistance à l'oxydation augmente avec le degré de cristallisation dans le cas des dépôts de BN. Elle dépend également fortement de la microtexture i.e., de l'extension latérale et de l'orientation privilégiée des cristallites au sein du dépôt. L'étude de la résistance à l'oxydation du nitrure de bore commercial a en effet montré que les bords de plan étaient des sites privilégiés d'attaque de l'oxygène. La faible viscosité de B₂O₃ qui conduit à son écoulement lors de l'oxydation limite l'effet passivant de B₂O₃. Les dépôts de BN contenant du silicium, bien qu'"amorphes", présentent une meilleure stabilité chimique à haute température que les dépôts de BN. Elle pourrait être attribuée à une réactivité moins grande des liaisons B-N-Si vis à vis de l'oxygène ou à une passivation plus efficace du dépôt consécutive à la formation d'une fine couche riche de silice.

3. TENUE A L'OXYDATION SOUS AIR HUMIDE

En atmosphère oxydante sèche, la volatilisation de B₂O₃ reste négligeable pour des températures inférieures à 1000°C. Elle ne l'est plus en atmosphère humide. Les études menées par Meschi *et al.* [Meschi, 1960] sur la réaction de B₂O₃ avec l'eau ont mis en évidence au moyen d'analyses par spectrométrie de masse la présence de H₃BO₃, HBO₂ et du trimère (HBO₂)₃ dans la phase gazeuse. La volatilisation de B₂O₃ en atmosphère humide pourrait donc résulter des réactions suivantes :



La dépendance de la constante de volatilisation vis à vis de la pression partielle de H₂O est caractérisée par un ordre partiel n compris entre 0,5 et 1,5 ($k_1 = k_0 P_{\text{H}_2\text{O}}^n$). HBO₂ (g) apparaît comme l'espèce majoritaire formée lors de la volatilisation de B₂O₃ [Randall, 1960].

Du fait de la volatilisation de B_2O_3 , le comportement en oxydation du nitrure de bore en atmosphère humide est différent de celui en atmosphère sèche. L'allure des courbes $\Delta m/S = f(t)$ relatives à l'oxydation de BN en atmosphère humide a été décrite dans la synthèse bibliographique (cf **Figure 3**). La variation de masse relative passe par un maximum correspondant à une épaisseur limite de la couche d'oxyde. Avant d'atteindre cette épaisseur limite d'oxyde, la vitesse de formation de B_2O_3 est supérieure à celle de sa volatilisation. La quantité de B_2O_3 formée est plus importante que celle qui est volatilisée, conduisant globalement à une prise de masse. Au delà de ce maximum, la variation de masse traduit uniquement la vitesse de volatilisation de B_2O_3 , responsable d'une perte de masse relative de l'échantillon (appelée récession).

La vitesse d'oxydation en atmosphère sèche, i.e., la vitesse de formation de B_2O_3 diminue avec le degré de cristallisation du nitrure de bore. Le phénomène de récession a lieu par conséquent d'autant plus tôt que BN est mieux cristallisé. La vitesse d'oxydation est en effet plus rapidement égale à celle de volatilisation qui, étant un phénomène inhérent à B_2O_3 , est constante au cours du temps. Le cas extrême correspondrait à une vitesse de formation de B_2O_3 inférieure à celle de sa volatilisation, dès le début d'oxydation. Le régime d'oxydation serait alors de type actif, toute molécule de B_2O_3 formée à la surface du BN se volatiliserait instantanément.

La réactivité de BN vis à vis de l'eau à haute température est méconnue. Elle est déjà très élevée à température ambiante, puisque l'eau liquide peut dissoudre BN mal organisé.

3.1. Conditions d'analyse par ATG

Les essais ont été menés dans un dispositif d'ATG avec génération d'air humide (Setsys TG 1600°C, Setaram). Des suspensions et un tube en silice ont été préférés à la canne et au tube d'alumine qui présentent des impuretés notamment de sodium, susceptibles de catalyser les réactions d'oxydation [Opila, 1995]. Les tests d'oxydation étant réalisés à 950°C, la stabilité de la silice autorise les mesures par ATG.

Contrairement aux essais en atmosphère sèche, la montée en température s'est effectuée sous flux d'argon. Les tests d'oxydation ont été réalisés à $P=100\text{kPa}$. La pression partielle d' H_2O est égale à 10kPa (soit 10% d'humidité relative par rapport à la pression de vapeur saturante de l'eau à 100°C), celle d' O_2 est maintenue à 20kPa.

Les échantillons testés sont des dépôts de BN et de BN(Si) réalisés uniquement sur des substrats plans à partir des conditions d'élaboration décrites dans les paragraphes **3.1.** et **5.2.**

du chapitre 1 et une plaque de BN commercial (Advanced Ceramics) présentant une fraction de bords de plan de 62%.

3.2. Influence du rapport α

Les courbes d'ATG des dépôts de BN élaborés à partir des rapport α_1 , α_2 et α_3 sont présentées à la **Figure II.19**. L'allure des courbes est en accord avec la description du phénomène d'oxydation évoquée ci-dessus. Il est notamment observé sur chaque courbe : (i) une prise de masse avec un maximum qui apparaît très tôt (entre 0,04 et 0,06 heure) et (ii) une perte de masse relative de l'échantillon avec un changement de pente. La zone de perte de masse traduit *a priori* deux phénomènes différents au cours du temps, identifiés sur les courbes par (1) et (2)). Le phénomène (1) correspondrait au phénomène de récession décrit plus haut alors que la partie linéaire du phénomène (2) correspondrait uniquement à la volatilisation de B_2O_3 , le dépôt de nitrure de bore étant supposé être complètement oxydé. Il est par conséquent logique d'observer des pentes voisines pour chaque domaine linéaire des courbes correspondant aux différents dépôts (aussi bien pour (1) que pour (2)), la volatilisation de B_2O_3 étant supposée indépendante de la nature du nitrure de bore sous-jacent.

La partie linéaire (1) n'existe pas dans le cas du dépôt $BN(\alpha_1)$. L'allure de la courbe d'ATG suggère qu'il n'y a plus formation de l'oxyde de bore au delà de 0,04h, temps correspondant au maximum de la prise de masse relative, l'oxydation du BN étant alors probablement complète. L'épaisseur du dépôt de BN particulièrement faible dans ce cas pourrait justifier ce phénomène.

Dans le cas des dépôts de $BN(\alpha_2)$ et $BN(\alpha_3)$, le domaine (2), correspondant seulement à la volatilisation de B_2O_3 , intervient plus tard (respectivement au delà de 1,4h et de 0,8h). La superposition des maximums de prise de masse suggère que les vitesses de formation de B_2O_3 sont similaires dans les deux cas. La principale différence entre les dépôts $BN(\alpha_2)$ et $BN(\alpha_3)$ réside dans la durée du domaine (1).

Il est important de noter que contrairement au comportement observé lors de l'oxydation en atmosphère sèche, les courbes d'ATG ne présentent plus le plateau généralement présent en début du test d'oxydation et qui avait été interprété comme le temps nécessaire au démarrage de l'oxydation. Ce nouveau comportement suggère qu'en présence d'humidité, l'activation des sites d'oxydation ne dépend pas ou peu de la texture.

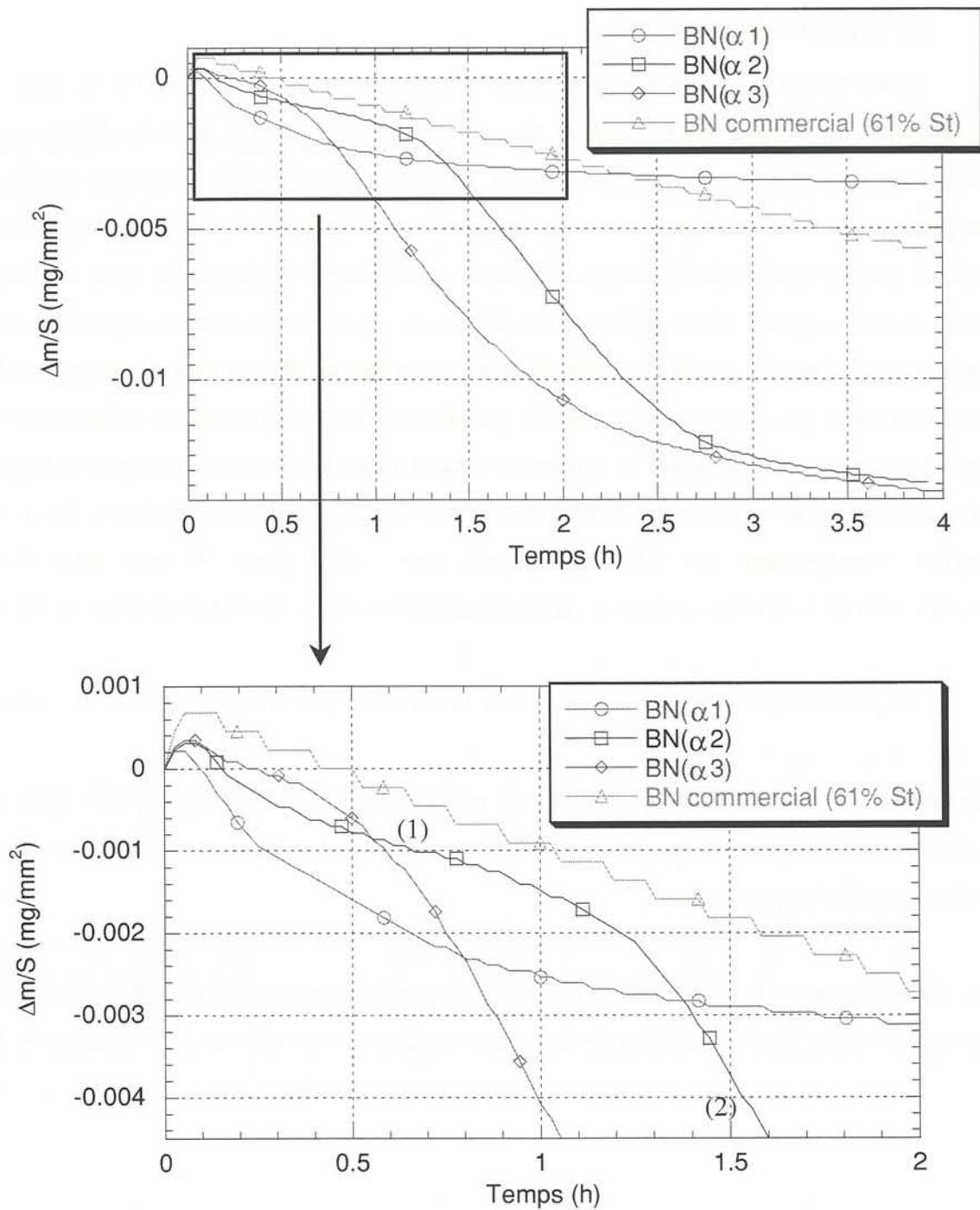


Figure II.19 : Tenue à l'oxydation des dépôts de BN sur fils et du BN commercial sous air humide, à 950°C

3.3. Comparaison avec BN commercial

Le matériau du commerce, étant un échantillon de BN massif, le domaine (2) n'est pas observé même après quatre heures de tests d'oxydation. Le phénomène de récession s'établit par conséquent sur un temps plus long.

Ce nitrure de bore caractérisé par une fraction de bords de plan égale à 61% de la surface totale présentait en atmosphère sèche une constante d'oxydation k comparable à celle de $\text{BN}(\alpha_2)$. Le maximum de la variation de masse relative correspond à un temps légèrement supérieur à celui de $\text{BN}(\alpha_2)$ et montrerait que sa vitesse initiale d'oxydation serait un peu plus élevée (temps pour que la vitesse d'oxydation soit égale à la vitesse de volatilisation, plus long).

3.4. Résistance à l'oxydation des dépôts de BN(Si)

Les dépôts de BN(Si) présentent également en atmosphère humide une plus grande stabilité que les dépôts de BN (**Figure II.20**). L'oxydation des dépôts BN(Si) conduit à la formation d'un verre borosilicaté, plus stable que B_2O_3 en présence d'humidité. Une analyse par ESCA de la surface du dépôt BN(Si)₂ oxydé montre qu'elle est uniquement formée de silice. B_2O_3 s'est effectivement volatilisé en présence d' H_2O . Quant à SiO_2 , il semble tout à fait stable vis à vis de H_2O à ces températures relativement basses et forme une couche protectrice vis à vis de l'oxydation.

3.5. Bilan

Contrairement à ce qui avait été observé sous air sec, l'oxydation du nitrure de bore en présence d'humidité semble peu dépendante de la texture du dépôt et par conséquent de la proportion de bords de plan accessibles à l'oxygène. La présence d'humidité dans l'air se traduit par une vitesse de consommation du nitrure de bore considérablement plus grande. A titre d'exemple, une heure suffit sous air humide pour oxyder quelques μm de BN, alors qu'au bout de cinq heures sous air sec, l'oxydation de la même quantité de BN n'est pas complète. La réactivité importante de B_2O_3 vis à vis de H_2O et sa volatilisation limitent donc l'intérêt que BN pourrait apporter en terme de résistance à l'oxydation par rapport au PyC.

De façon analogue à ce qui a été observé sous air sec, les dépôts de BN(Si) présentent une meilleure stabilité à haute température sous air humide que les dépôts de BN.

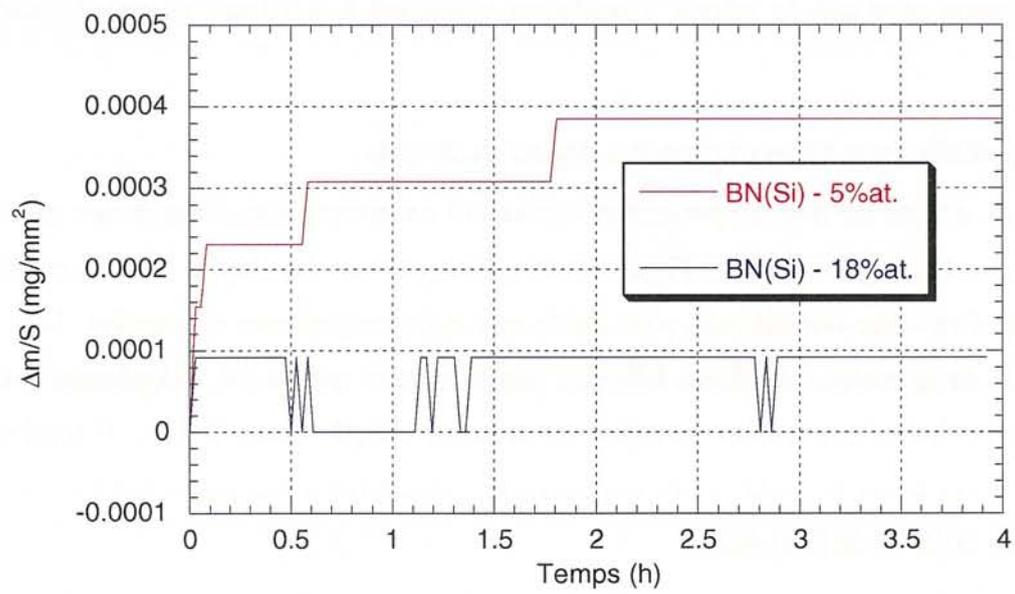


Figure II.20 : Tenue à l'oxydation des dépôts BN(Si) sur fils sous air humide, à 950°C

4. CONCLUSION

La stabilité vis à vis de l'air ambiant et la tenue à l'oxydation (en particulier en atmosphère humide) des dépôts de BN sont rapidement mises en défaut lorsque le nitrure de bore est turbostratique. L'utilisation de ces dépôts comme interphase n'est pas compatible avec les conditions d'obtention d'un BN hexagonal (température d'élaboration et/ou de traitement thermique post-élaboration élevée) qui aurait l'avantage lui d'être plus résistant à l'oxydation.

Compte tenu de leur stabilité à température ambiante et à haute température, à la fois sous air sec et humide, l'utilisation des dépôts de BN(Si) en tant qu'interphase devrait permettre d'améliorer de manière significative la durée de vie des composites. Il ne faut cependant pas perdre de vue son rôle de fusible mécanique. Le chapitre 3 est précisément consacré à l'étude de l'aptitude de ces dépôts à dévier les fissures matricielles.

CHAPITRE 3 : COMPORTEMENT MECANIQUE DES MINICOMPOSITES SiC/BN/SiC

1. ELABORATION DE COMPOSITES MODELES (MINICOMPOSITES)	96
1.1. Endommagement des fibres par le dépôt d'interphase	96
1.1.1. Méthode de caractérisation des fibres	96
1.1.1.1. Procédure d'essais de traction monofilamentaire	96
1.1.1.2. Détermination des propriétés mécaniques et des paramètres statistiques	97
1.1.2. Description des fibres	98
1.1.3. Caractérisation des fibres	98
1.1.3.1. Essais de traction monofilamentaire	98
1.1.3.2. Observation des faciès de rupture	102
1.2. La matrice de SiC	102
2. METHODES DE CARACTERISATION DES MINICOMPOSITES	104
2.1. Procédures d'essais de traction et de fatigue statique	104
2.2. Détermination des propriétés mécaniques	105
3. ETUDE MECANIQUE DE MINICOMPOSITES SiC/BN/SiC	108
3.1. Description des matériaux	108
3.1.1. Préliminaire : incidence de la répartition de la matrice	108
3.1.2. Influence du traitement thermique à T_1 et de l'épaisseur d'interphase	110
3.1.3. Caractérisation par MET des interphases et des interfaces	112
3.2. Comportements mécaniques	117
3.2.1. Courbes de comportement mécanique	117
3.2.2. Faciès de rupture	120
3.2.3. Pas de fissuration	123
3.2.4. Evolution de la rigidité	125
3.2.5. Relations entre propriétés interfaciales et comportements mécaniques	125
3.3. Durées de vie	128
3.4. Bilan	134
4. ETUDE MECANIQUE DE MINICOMPOSITES SiC/BN(Si)/SiC	135
4.1. Description des matériaux	135
4.2. Comportements mécaniques	138
4.2.1. Courbes de comportement mécanique	138
4.2.2. Faciès de rupture	138
4.2.3. Pas de fissuration	140
4.2.4. Relations entre propriétés interfaciales et comportements mécaniques	140
4.3. Bilan	140
5. CONCLUSION	141

L'exploration d'un grand nombre de conditions de dépôt de BN et la caractérisation de ces dépôts, décrites dans les chapitres précédents, ont permis de classer les nitrures de bore en fonction de leur texture et de leur tenue à l'oxydation. En vue d'une utilisation comme interphase dans des composites modèles SiC/SiC, deux dépôts de BN ont été retenus : BN(α_2) issu d'une phase gazeuse diluée (cf § 4.2) et BN(Si) (condition n°1 du paragraphe 5.2).

Avant d'entreprendre l'étude du comportement mécanique à l'ambiante des minicomposites, il a été vérifié que les conditions d'élaboration CVD/CVI respectives de ces deux nitrures de bore ne dégradait pas les propriétés mécaniques des fibres de SiC. Les matériaux les plus prometteurs (c'est-à-dire qui allient une résistance mécanique élevée à un comportement non fragile) ont été testés sous charge, à haute température, en atmosphère oxydante.

1. ELABORATION DE COMPOSITES MODELES (MINICOMPOSITES)

Le dépôt de BN (matériau d'interphase) ayant été largement décrit dans les chapitres précédents, cette partie est donc consacrée (i) à l'étude des effets du dépôt d'interphase et du traitement à la température T_1 sur le comportement mécanique des fibres et (ii) à la détermination des conditions de dépôt de la matrice de SiC.

1.1. Endommagement des fibres par le dépôt d'interphase

Les caractéristiques mécaniques à rupture du composite dépendant de celles du renfort fibreux, l'influence du dépôt d'interphase sur les propriétés mécaniques des fibres a été déterminée par des essais de traction sur monofilaments.

1.1.1. Méthode de caractérisation des fibres

1.1.1.1. Procédure d'essais de traction monofilamentaire

Les essais de traction monofilamentaire ont consisté à mesurer la force et l'élongation à rupture en traction de fibres unitaires auxquelles une vitesse de déformation de 0,5%/min constante était imposée. La charge appliquée, mesurée avec une cellule de force (0-2N), et l'élongation ont permis de déterminer les propriétés mécaniques à rupture, qui ont été ensuite analysées statistiquement. La déformation à rupture des monofilaments testés est calculée à partir de l'élongation enregistrée, en tenant compte de la déformation de l'ensemble du système de traction (complaisance machine). La complaisance machine a été déduite pour chaque lot, à l'aide d'essais réalisés avec des longueurs de jauge différentes (10 et 25mm).

Avant l'essai de traction, le diamètre de chaque fibre (d_f) est mesuré par diffraction laser, en utilisant l'approximation de Fraunhofer.

1.1.1.2. Détermination des propriétés mécaniques et des paramètres statistiques

Les caractéristiques mécaniques qui ont été déterminées sont la contrainte à rupture ($\sigma_{R,f}$), la déformation à rupture ($\epsilon_{R,f}$) et le module d'Young (E_f).

La contrainte à rupture de la fibre est calculée en divisant sa force à rupture par l'aire de sa section droite. Lorsque les fibres sont revêtues d'un dépôt d'interphase (d'épaisseur faible : 0,35 à 0,5 μ m), la contrainte à rupture reste calculée en ramenant la force à rupture à l'aire de la section droite de la fibre. La part de la force supportée par le dépôt d'interphase, de module d'Young faible, est en effet négligeable.

La distribution statistique des données à rupture des fibres est décrite par le module de Weibull et la contrainte à rupture relative à une probabilité de rupture de 50% [Patankar, 1991]. Les contraintes à rupture $\sigma(i)$ étant classées par ordre croissant de i , la probabilité de rupture cumulée au rang i correspondante, pour un lot de N échantillons, est calculée grâce à l'estimateur suivant :

$$P_{ri} = \frac{(i-0,5)}{N} \quad (1)$$

où i est le rang de la donnée $\sigma(i)$ et P_{ri} la probabilité de rupture associée. Le choix de cet estimateur est motivé par le fait qu'il donne les paramètres les moins biaisés [Khalili, 1991, Johnson, 1994].

L'expression de la probabilité de rupture utilisée est :

$$P_r = 1 - \exp \left[- \left(\frac{V_f}{V_0} \right) \times \left(\frac{\sigma_{R,f}}{\sigma_{0f}} \right)^{m_f} \right] \quad (2)$$

où V_f est le volume de l'échantillon, V_0 un volume de référence (choisi égal à 1m³), $\sigma_{R,f}$ la contrainte à rupture de la fibre, m_f le module de Weibull et σ_{0f} le facteur d'échelle.

Une méthode de régression linéaire est utilisée pour déterminer le module de Weibull à partir des distributions des contraintes à rupture obtenues expérimentalement, présentées sous la forme suivante :

$$\ln \ln(1/(1-P_r)) = \ln(V_f) + m_f \ln(\sigma_{R,f}) - m_f \ln(\sigma_{0f}) \quad (3)$$

1.1.2. Description des fibres

Portées à haute température, les fibres Hi-Nicalon, telles que reçues, présentent une évolution structurale et chimique superficielle qui est susceptible d'affecter leurs propriétés mécaniques et notamment leurs durées de vie sous air à chaud. Afin d'améliorer la stabilité de ces fibres, Bertrand [Bertrand, 1998] a mis au point un traitement thermique qui permet de remédier à cet inconvénient. Ce traitement thermique est à l'origine d'un appauvrissement en silicium à la surface de la fibre. La couche de carbone, résultant de la décomposition locale des cristaux de SiC, représente seulement 10nm mais le déficit en silicium s'étend sur 80nm.

L'élimination de cette couche de carbone est nécessaire car elle limite la durée de vie des composites en température sous atmosphère oxydante et affaiblit la liaison fibre/BN [Ogbuji, 1999]. Les fibres ont été pour cela traitées sous NH_3 ; les conditions de traitement retenues sont basées sur des travaux antérieurs, traitant de la réactivité chimique d'espèces gazeuses à la surface des fibres [Rebillat, 1999A]. Les profils de concentrations des éléments C, N, O et Si en profondeur, obtenus par spectrométrie des électrons Auger, montrent qu'un traitement de 30 minutes sous NH_3 suffit à éliminer complètement la couche de carbone initialement présente en surface (**Figure III.1**).

Une fois traitées sous NH_3 , les fibres sont revêtues d'un dépôt d'interphase de nitrure de bore. Les épaisseurs de $\text{BN}(\alpha_2)$ et $\text{BN}(\text{Si})$ déposés sont respectivement 0,5 et 0,35 μm . Dans le chapitre 1, il a été montré qu'un traitement thermique à la température T_1 des dépôts était nécessaire pour améliorer le degré de cristallisation du nitrure de bore. Par conséquent, une partie de ces fibres revêtues de BN a subi ce traitement.

1.1.3. Caractérisation des fibres

1.1.3.1. Essais de traction monofilamentaire

Les propriétés mécaniques des fibres ont été déterminées à trois stades, après (i) le traitement sous NH_3 , (ii) le dépôt de BN et (iii) le traitement à la température T_1 afin de détecter la moindre dégradation chimique (et indirectement mécanique) consécutive à l'une de ces étapes. Les résultats rassemblés au **Tableau III.1** pour les jauges de 10mm et au **Tableau III.2** et à la **Figure III.2** pour les jauges de 25mm résultent d'une moyenne sur une quinzaine d'échantillons.

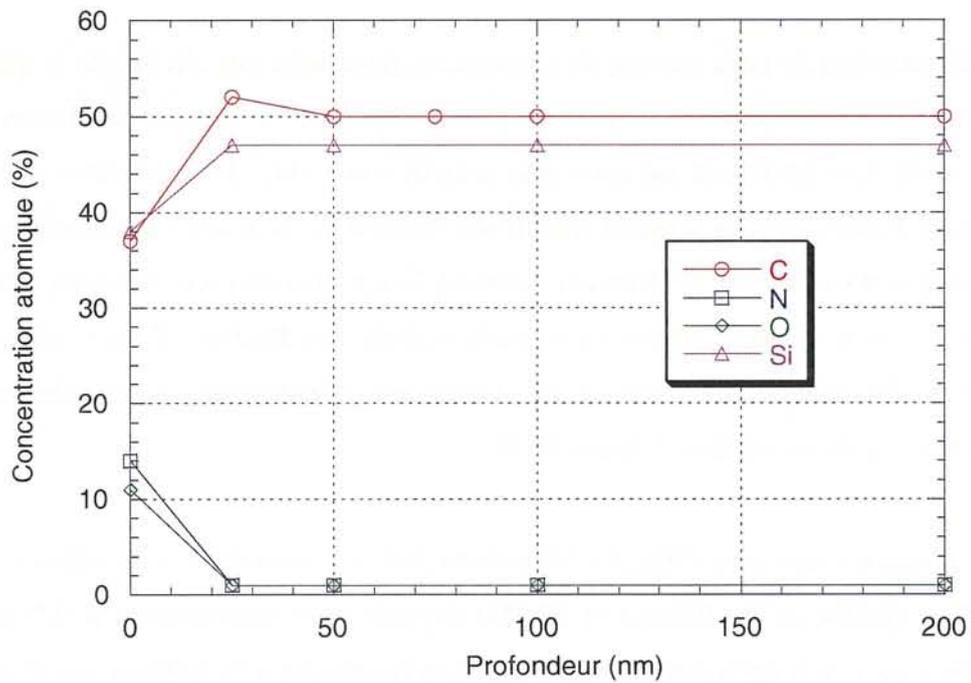


Figure III.1 : Profils de concentration en profondeur obtenus par SEA sur les fibres Hi-Nicalon après traitement sous NH_3

(épaisseur recalculée à partir du temps de décapage en supposant une vitesse de décapage de 0,3nm/min avec Ta_2O_5 comme référence)

	σ_f^R (MPa)	ε_f^R	E_f (GPa)	m_f	σ_f^R (50%)
	[Ecart-type]	(%)	[Ecart-type]		(MPa)
Fibre stabilisée selon le procédé Bertrand	2910 [442]	0,92	320 [31]	-	-
Après traitement sous NH_3	2985 [316]	0,94	320 [40]	10,7	3020
Après dépôt de $BN(\alpha_2)$	2680 [368]	0,91	300 [24]	8,3	2720
Après dépôt de $BN(\alpha_2)$ traité à T_1	2790 [412]	0,91	310 [36]	7,4	2850
Après dépôt de $BN(Si)$	3310 [258]	1,01	325 [27]	11,8	3435
Après dépôt de $BN(Si)$ traité à T_1	3030 [538]	1,03	305 [36]	6,7	3075

Tableau III.1 : Caractéristiques mécaniques en traction à température ambiante des fibres pour une longueur de jauge 10mm

	$\sigma_{R,f}$ (MPa)	$\varepsilon_{R,f}$	E_f (GPa)	m_f	$\sigma_{R,f}$ (50%)
	[Ecart-type]	(%)	[Ecart-type]		(MPa)
Fibre stabilisée selon le procédé Bertrand	2625 [534]	0,88	300 [23]	5,7	2660
Après traitement sous NH_3	2640 [552]	0,88	300 [38]	5,1	2675
Après dépôt de $BN(\alpha_2)$	2605 [502]	0,95	275 [23]	6,2	2640
Après dépôt de $BN(\alpha_2)$ traité à T_1	2440 [402]	0,79	310 [15]	8,2	2475
Après dépôt de $BN(Si)$	2890 [374]	0,93	315 [46]	8,4	2930
Après dépôt de $BN(Si)$ traité à T_1	2930 [278]	0,98	300 [23]	-	-

Tableau III.2 : Caractéristiques mécaniques en traction à température ambiante des fibres pour une longueur de jauge 25mm

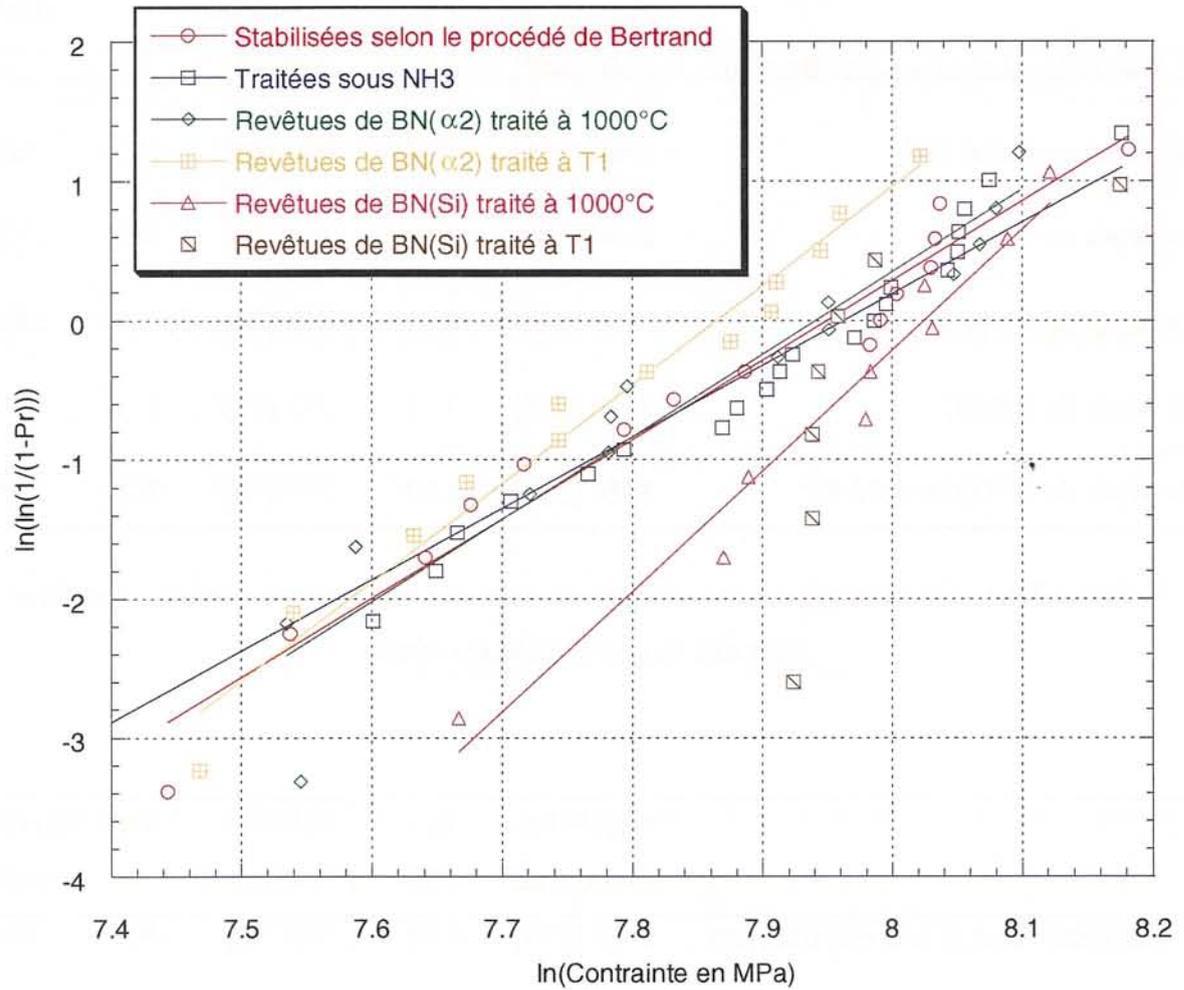


Figure III.2 : Distribution statistique des contraintes à rupture en traction à température ambiante des fibres, pour une longueur de jauge 25mm

Il ressort de l'analyse de ces résultats que :

- la chute des contraintes à rupture des fibres de 25mm vis à vis des fibres de 10mm traduit l'effet de volume : la probabilité de trouver un défaut de taille critique augmente avec le volume testé.

- la contrainte à rupture des fibres n'a pas évolué à la suite du traitement sous NH_3 traduisant l'absence de nouveaux défauts surfaciques, d'une part, et d'un éventuel effet cicatrisant relatif à la nitruration de l'extrême surface (**Figure III.1**), d'autre part.

- à la suite du dépôt $\text{BN}(\text{Si})$, la contrainte à rupture des fibres augmente légèrement (de 10%), suggérant, dans ce cas, la cicatrisation d'un certain nombre de défauts de surface.

- le dépôt $\text{BN}(\alpha_2)$ ainsi que le traitement thermique à la température T_1 sur la contrainte à rupture sont sans effet notable.

Les conditions de traitement (sous NH_3 et à T_1) et de dépôt ($\text{BN}(\alpha_2)$ et $\text{BN}(\text{Si})$) ne semblent pas dégrader les fibres Hi-Nicalon malgré l'agression possible de la surface des fibres par le dégagement d' HCl (issu de la décomposition de BCl_3 et de MTS), d'une part, et le grossissement des grains lors du traitement thermique, d'autre part, qui auraient pu être craints.

1.1.3.2. Observation des faciès de rupture

Les faciès de rupture des fibres, examinés par MEB, présentent, dans tous les cas, un faciès de type miroir, caractéristique d'une rupture fragile. Bertrand [Bertrand, 1998] avait estimé à 50% la proportion des défauts surfaciques, responsables de la rupture des fibres stabilisées. Elle n'a pas évolué à la suite du traitement sous NH_3 .

Au niveau du faciès de rupture, l'éclatement du dépôt $\text{BN}(\alpha_2)$ (traité ou non à T_1) sous l'effet de la rupture suggère une liaison fibre/dépôt plutôt faible. Par contre, le maintien de l'adhésion du dépôt $\text{BN}(\text{Si})$ (traité ou non à T_1) à la fibre lors de la rupture reflète une liaison fibre/dépôt plus forte (**Figure III.3**). Le traitement thermique à T_1 , en lui-même, ne semble pas modifier la force de la liaison fibre/dépôt.

1.2. La matrice de SiC

Le choix des conditions d'élaboration de SiC a été motivé par l'intérêt particulier porté à la rugosité du dépôt en vue de l'élaboration de matériaux multicouches.

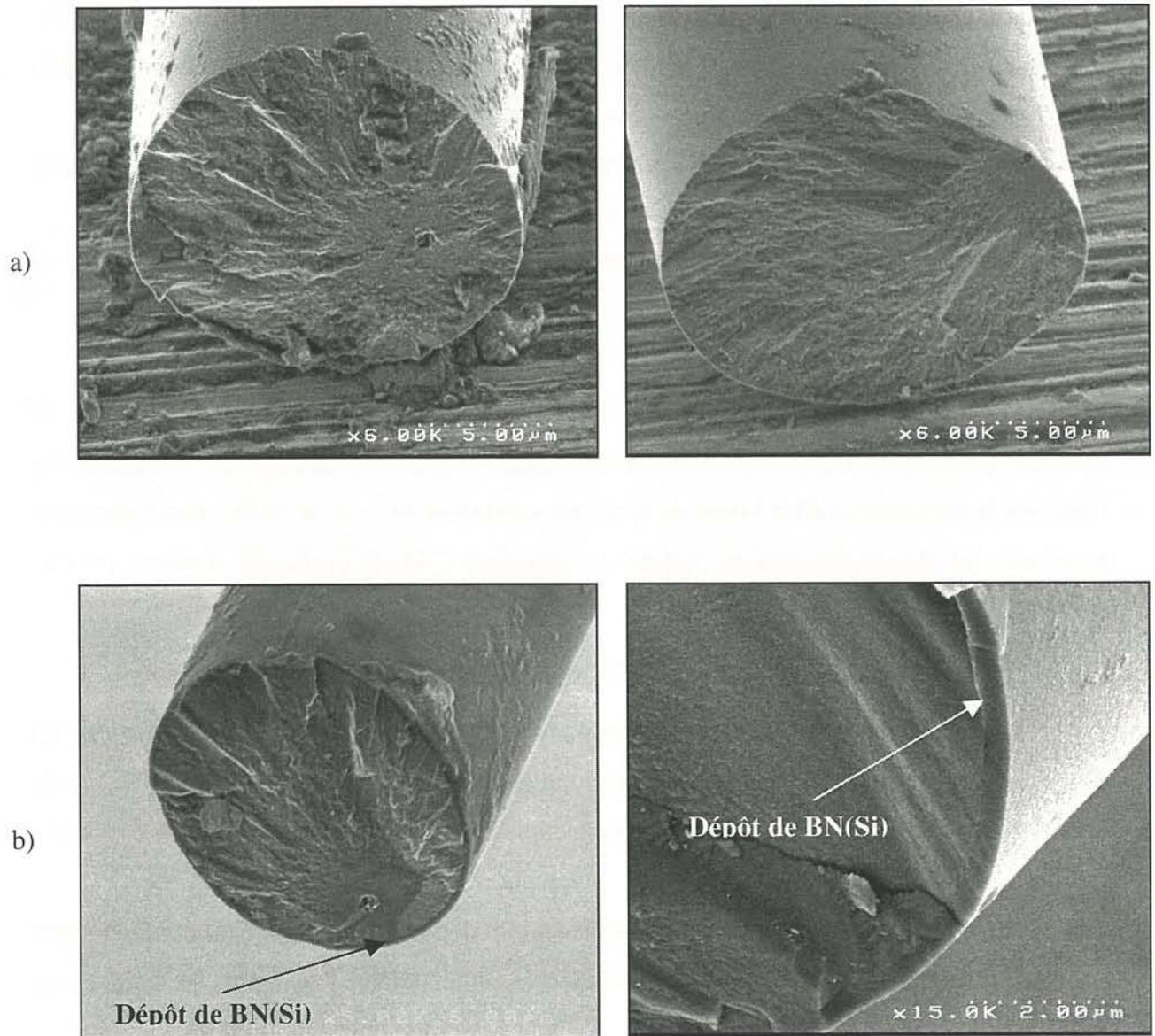


Figure III.3 : Faciès de rupture des fibres revêtues de
 a) BN (épaisseur de BN = $0,5\mu m$)
 b) BN(Si) (épaisseur de BN(Si) = $0,35\mu m$)
 après traction à température ambiante

Loumagne [Loumagne, 1993] avait montré qu'une pression d'élaboration élevée favorisait un dépôt lisse (associé à une taille de grains réduite) du fait de la présence de silicium en excès. Les dépôts de SiC ont été réalisés à partir du mélange gazeux MTS+H₂ caractérisé par un rapport α ($=Q_{H_2}/Q_{MTS}$) de 4. La température et la pression d'élaboration sont respectivement de 900°C et de 10kPa, assurant une vitesse de dépôt modérée (1,5 μ m/h) ainsi qu'une morphologie et une rugosité acceptables.

La structure du dépôt de SiC correspond à la variété allotropique β . L'analyse structurale du dépôt par spectrométrie Raman et de sa composition chimique par microsonde X a confirmé l'excès de silicium avec un rapport des pourcentages atomiques Si/C de 1,1.

2. METHODES DE CARACTERISATION DES MINICOMPOSITES

2.1. Procédures d'essais de traction et de fatigue statique

Les essais de traction ont été effectués sur une machine conçue au Laboratoire qui est constituée de :

- deux mors en demi-coquille, qui permettent le serrage des talons,
- deux capteurs de déplacement (de type LVDT), disposés de part et d'autre de l'éprouvette, qui permettent de vérifier l'alignement de l'échantillon dans l'axe de sollicitation,
- d'un capteur de force d'une capacité de 500N,
- d'un moteur pas à pas permettant le déplacement de la traverse inférieure, à vitesse de déformation constante (50 μ m.min⁻¹).

La complaisance du système a été déterminée en réalisant des essais à longueur de jauge variable. Elle est de 0,3 μ m/N.

Les essais de durée de vie en fatigue statique sur les minicomposites ont été réalisés sur un banc expérimental, conçu au Laboratoire, qui est un dispositif à mors chauds. Les minicomposites sont collés, à l'aide d'une colle à base d'alumine, dans des tubes en alumine, eux-mêmes fixés en zone froide du four. Afin d'éviter une interaction physico-chimique entre la colle réfractaire et le composite, une attention particulière a été portée à la limitation de la diffusion de la colle au sein du minicomposite lors de l'essai (collage et cuisson en plusieurs étapes). La longueur de jauge testée était de 25mm. La mise sous charge a été effectuée une fois la température d'essai atteinte. Les essais de fatigue statique ont été réalisés, sous air, à 700°C.

2.2. Détermination des propriétés mécaniques

Les caractéristiques mécaniques des matériaux, extraites des courbes de comportement en traction des minicomposites, exprimées en Force-Déformation sont :

- les caractéristiques en limite du domaine élastique (F_e et ϵ_e),
- les caractéristiques à rupture (F_R et ϵ_R),
- le module d'élasticité à l'origine (E_0)

L'évolution du paramètre d'endommagement $1-E_{(t)}/E_0$ est déterminée à partir de l'exploitation des cycles d'hystérésis de déchargement-rechargement.

La contrainte de cisaillement interfacial τ a été estimée à partir des modèles :

- Lamon-Rebillat-Evans (LRE) [Lamon, 1995]
- Lamon-Rechiniac-Lissart-Corne (LRLC) [Lamon, 1992]
- Corne-Lamon-Rechiniac (CLR) [Corne, 1992]

Les modèles initialement établis pour les microcomposites restent valables pour les minicomposites qui peuvent être considérés comme une somme de microcomposites. Dans ces modèles, on considère que l'interphase est suffisamment fine pour être assimilée à une interface et que τ est constant le long des surfaces frottantes.

- Le modèle LRE utilise notamment la mesure de l'ouverture des cycles de déchargement-rechargement pour calculer τ . D'après ce modèle, τ est donné par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{b_2 \cdot N \cdot (1 - a_1 V_f)^2 \cdot R_f \cdot \sigma_p^2 \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_p} \right) \cdot \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_p} \right)}{2 \cdot E_m \cdot V_f^2 \cdot \delta\Delta} \quad (4)$$

avec les coefficients d'Hutchinson et Jensen [Hutchinson, 1990] définis par

$$\begin{cases} a_1 = \frac{E_f}{E_0} \\ b_2 = \frac{(1 + \nu) E_m \cdot [E_f + (1 - 2\nu) E_0]}{E_f \cdot [(1 + \nu) E_f + (1 - \nu) E_0]} \end{cases}$$

où $\delta\Delta$ est la largeur du cycle (mesurée à σ), σ la contrainte appliquée au cours du cycle de déchargement-rechargement, N le nombre de fissures, σ_p le niveau de contrainte maximum du

cycle, E_0 le module d'élasticité à l'origine du minicomposite, E_f et E_m les modules d'Young respectivement des fibres et de la matrice, V_f la fraction volumique de fibre et R_f le rayon d'une fibre.

Les valeurs $\delta\Delta$ sont mesurées pour différentes contraintes σ sur le cycle de déchargement-rechargement précédant la rupture du minicomposite. Le nombre de fissures matricielles N , est considéré constant entre le dernier cycle et la rupture (égal au rapport de la longueur de jauge sur le pas de fissuration moyen mesuré après la rupture). Le pas de fissuration est évalué à partir de l'observation au microscope optique des sections longitudinales polies des minicomposites.

Au cours d'un cycle, l'endommagement ne progresse plus, la longueur déliée est considérée comme constante. Le phénomène de propagation de la fissure n'intervenant pas, l'ouverture du cycle reflète uniquement les différences de déplacements entre fibre et matrice le long d'une zone déliée, limités par les frottements à l'interface fibre/matrice (caractérisés par la contrainte de cisaillement interfacial). En front de fissure, les contraintes au sein de la fibre et de la matrice ne sont pas forcément continues, rendant compte indirectement de la présence d'une liaison chimique.

Le modèle LRE utilise également la courbe enveloppe pour calculer τ . Dans ce cas-là, le modèle introduit explicitement dans les équations la grandeur G_{ic} (énergie nécessaire à la propagation de la fissure à l'interface fibre/matrice). τ et G_{ic} sont déterminés à partir de l'équation :

$$\Delta = \left[\left(\frac{b_2 E_m}{\tau} \right) \left(\frac{(1-V_f) E_m}{V_f E_0} \right)^2 R_f \right] \left[\left(\frac{\sigma_p / E_m}{2} \right)^2 + \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \left(\frac{\sigma_p}{E_m} \right) \varepsilon_T + \left(\frac{c_2}{c_1} \right)^2 \frac{\varepsilon_T^2}{2} - \frac{\gamma^2}{2c_1^2} \right] \quad (5)$$

avec les coefficients d'Hutchinson et Jensen [Hutchinson, 1990] définis par

$$c_1^2 = \frac{(1+\nu)(1-V_f)E_m^2[E_f + (1-2\nu)E_0]}{4 \cdot V_f^2 E_0 E_f [(1+\nu)E_f + (1-\nu)E_0]}$$

$$c_2^2 = \frac{(1-V_f)E_f [(1+\nu)E_f + (1-\nu)E_0]}{4(1+\nu)E_0 [(1-2\nu)E_0 + E_f]} \left\{ 1 + \frac{2\nu E_0}{[(1+\nu)E_f + (1-\nu)E_0]} \right\}^2$$

où Δ est le déplacement non linéaire induit par une fissure matricielle, $\gamma (= \sqrt{\frac{G_{ic}}{R_f E_m}})$ l'énergie de création de surface et ε_T les contraintes résiduelles d'origine thermique.

En première approximation, $\varepsilon_T (= (\alpha_f - \alpha_m)\Delta T)$ avec $\alpha_f \approx \alpha_m \approx 4,6 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ peut être considéré comme peu différent de 0.

- Le modèle LRLC utilise uniquement la mesure de l'allongement dû à l'endommagement (par rapport à un composite idéalement élastique). D'après ce modèle, τ est donné par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{N \cdot a^2 \cdot T^2}{2 \cdot 500 \cdot \pi \cdot R_f \cdot (1+a) \cdot A_c \cdot E_0 \cdot u'} \quad (6)$$

$$\text{avec } \begin{cases} a = \frac{E_m V_m}{E_f V_f} \\ T = \text{force appliquée} \\ A_c = \text{section droite du minicomposite} \\ u' = \text{allongement dû à l'endommagement} \end{cases}$$

Dans ce modèle, les contraintes résiduelles d'origine thermique ne sont pas prises en compte et G_{ic} est pris égal à 0. Par conséquent, les valeurs calculées de τ peuvent se retrouver indirectement surestimées par la présence de contraintes d'origine thermique et/ou de liaison chimique éventuelles.

- Le modèle CLR utilise le travail des forces de frottement (W) déterminé à partir de l'aire du cycle de déchargement-rechargement pour calculer τ . D'après ce modèle, τ est calculé à partir de l'équation suivante :

$$W = 500N \left[\frac{4\pi R_f (1+a) \ell_d^2 T}{A_c E_0} \tau - 500 \frac{22\pi^2 R_f^2 (1+a)^2 \ell_d^3}{3a A_c E_0} \tau^2 \right] \quad (7)$$

avec T la force maximale du cycle. Il nécessite la connaissance préalable de la demi-longueur de décohésion fibre-matrice d'un des N sites provoqués par N fissures matricielles ℓ_d (limitée en extension par la présence d'une liaison chimique). ℓ_d est obtenu à partir de la pente de la zone linéaire en fin de cycle de rechargement :

$$\ell_d = \frac{l}{2aN} \left[A_c E_0 \left(\frac{du(T)}{dT} \right)_T - L_0 \right] \quad (8)$$

G_{ic} est déduit des valeurs de τ et ℓ_d précédemment calculées à partir de l'équation suivante :

$$G_{ic} = \frac{a \left[T - \frac{500 \cdot 2\pi R_f \tau (1+a)}{a} \ell_d \right]^2}{500 \cdot 4\pi R_f A_c E_0} \quad (9)$$

3. ETUDE MECANIQUE DE MINICOMPOSITES SiC/BN/SiC

3.1. Description des matériaux

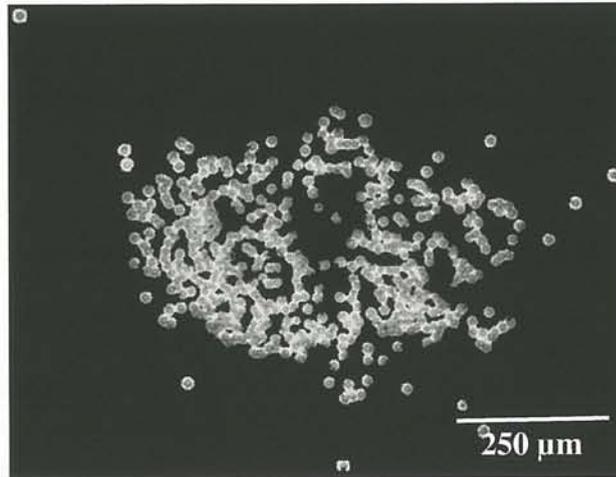
3.1.1. Préliminaire : incidence de la répartition de la matrice

La réalisation des minicomposites exige de fixer au préalable les fils Hi-Nicalon sur des cadres en SiC. Trois configurations différentes ont été utilisées pour l'ensemble des minicomposites étudiés. L'utilisation de plusieurs configurations était motivée par la volonté d'éviter le foisonnement des fils et d'améliorer leur densification. Les configurations envisagées sont les suivantes :

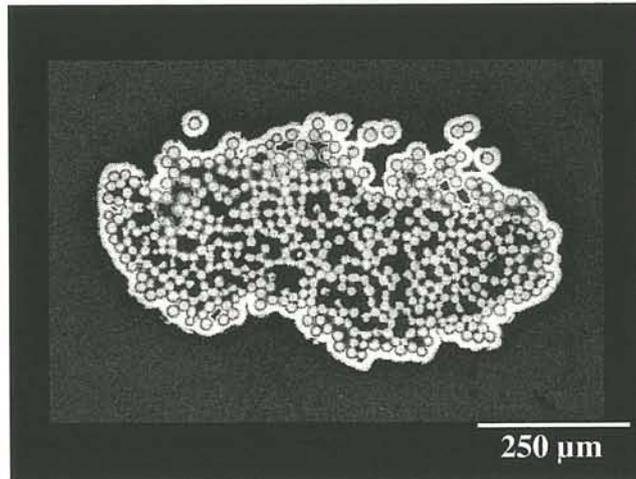
- configuration A : les fils étaient torsadés (2tours/15cm) et collés après avoir été stabilisés selon le procédé de Bertrand,
- configuration B : les fils étaient torsadés (2tours/15cm) et collés avant d'être stabilisés,
- configuration C : les fils étaient collés non torsadés avant d'être stabilisés.

Les sections transverses des minicomposites relatives à chaque configuration sont présentées à la **Figure III.4**. La répartition de l'interphase et de la matrice diffère de façon importante d'une configuration à l'autre. La configuration A conduit à des minicomposites qui pourraient être considérés comme une somme de microcomposites. Cet ensemble peu cohésif présente par ailleurs des microcomposites de courbure différente. La configuration B entraîne la formation d'une croûte de matrice en surface du minicomposite alors que les épaisseurs de dépôt sont très faibles à cœur. Des trois configurations, C est celle qui offre le meilleur compromis, i.e., qui conduit à la meilleure densification du fil.

Configuration A



Configuration B



Configuration C

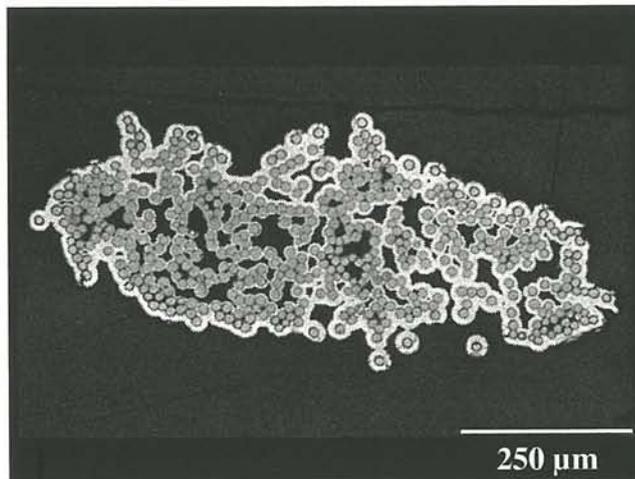


Figure III.4 : Sections transverses polies de minicomposites résultant des configurations A, B et C

Pour chaque configuration, la fraction volumique de matrice a été estimée. Les moyens mis en œuvre pour sa détermination sont l'analyse d'images sur des sections transverses polies et la pesée des minicomposites. L'analyse d'images est très rapidement mise en défaut, les zones analysées n'étant vraisemblablement pas représentatives de la section de l'ensemble du minicomposite en raison de la non-uniformité des dépôts.

La fraction volumique de matrice déterminée par pesée des minicomposites est évaluée à 60%, quelle que soit la configuration.

Afin d'être en mesure de comparer l'ensemble des minicomposites étudiés entre eux, il était nécessaire de connaître l'incidence de la répartition de la matrice sur les propriétés mécaniques (σ_e , ϵ_e et σ_R , ϵ_R) et le comportement mécanique du minicomposite. Des essais de traction à l'ambiante ont par conséquent été réalisés sur des minicomposites résultant de configurations différentes (type A, B ou C) mais réalisés à partir d'un même nitrure de bore et élaborés à partir de temps de dépôt (de BN et SiC) identiques.

Les courbes force-déformation caractéristiques de ces minicomposites sont présentées à la **Figure III.5**. Les minicomposites résultant de la configuration C ont une force et déformation à rupture plus importantes, qui peuvent être attribuées à une meilleure répartition de la charge sur un plus grand nombre de fibres alignées suivant l'axe de sollicitation lors de l'essai de traction (fibres non torsadées). Les minicomposites résultant de la configuration B présentent la limite élastique la plus basse. Quelle que soit la configuration, ces matériaux *présentent tous un plateau* de longueur comparable entre la zone élastique et celle de reprise de l'effort par les fibres. Il semble ainsi que le comportement mécanique ne soit pas fondamentalement modifié par la répartition de la matrice. Il est donc raisonnable de comparer le comportement mécanique des minicomposites étudiés bien que résultant de configurations différentes.

3.1.2. Influence du traitement thermique à T_1 et de l'épaisseur d'interphase

Il a été montré au chapitre 1 que la cristallisation du nitrure de bore, nécessaire pour améliorer sa résistance à l'oxydation, requérait à la fois un traitement thermique à la température T_1 et la présence d'espèces oxygénées au sein du dépôt.

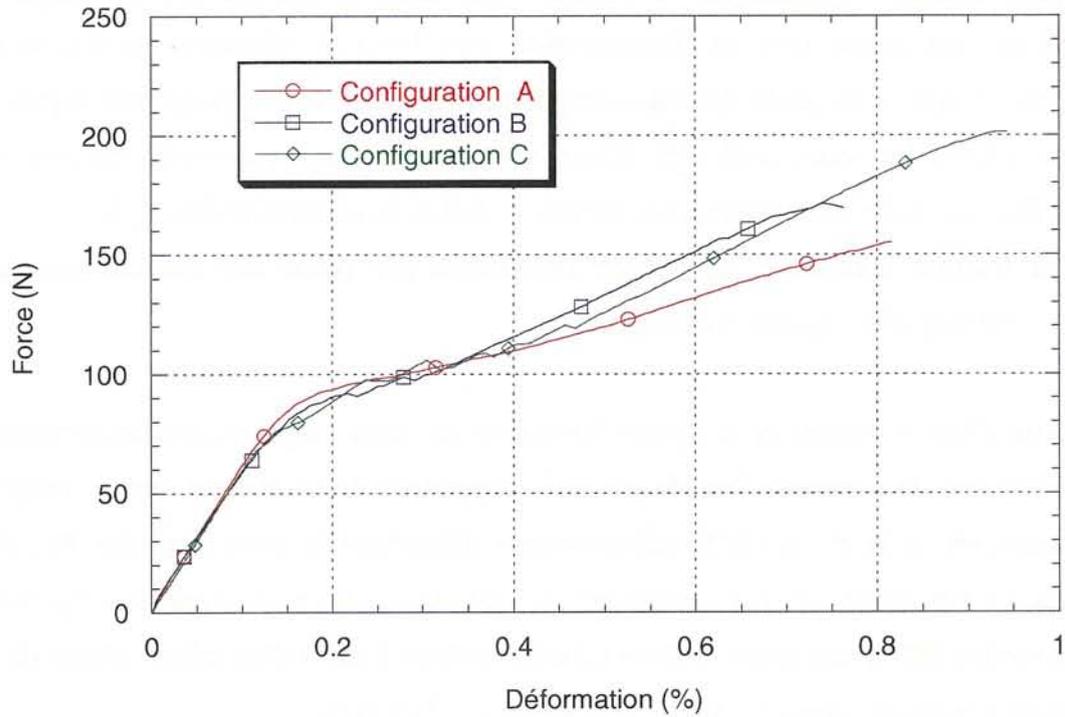


Figure III.5 : Incidence de la répartition de la matrice sur le comportement mécanique en traction à température ambiante des minicomposites résultant des configurations A, B et C

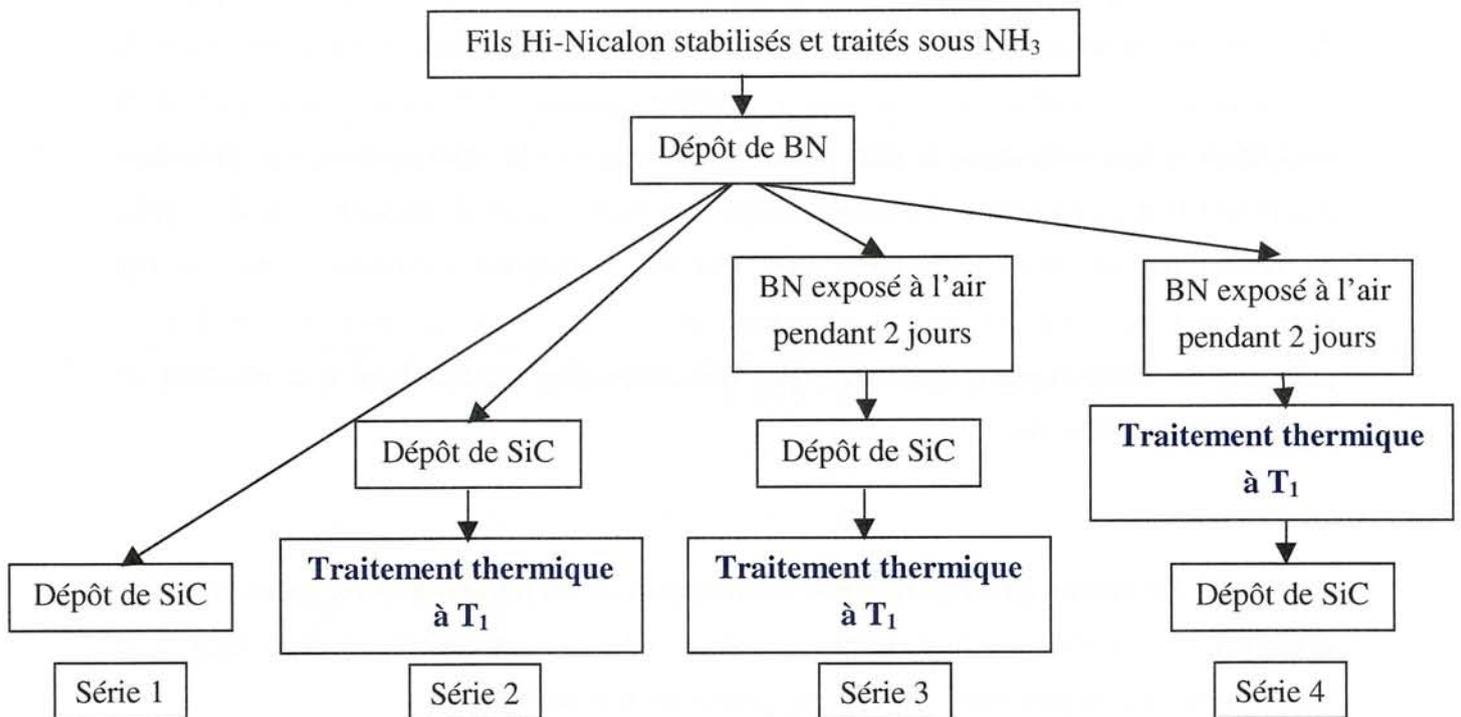


Figure III.6 : Description du procédé d'élaboration des minicomposites

Afin de mesurer l'influence de ces deux paramètres sur l'intensité de la liaison fibre/matrice ainsi que celle de l'état d'organisation de BN, quatre types de minicomposites ont été étudiés. Leurs élaborations font intervenir suivant les cas une exposition à l'air de l'interphase de BN avant dépôt de la matrice et/ou un traitement thermique à la température T_1 (**Figure III.6**).

D'après les résultats présentés au chapitre 1 § 2.2, les minicomposites des séries 1 et 2 présenteraient une interphase de BN "amorphe" alors que l'interphase de BN des minicomposites des séries 3 et 4 serait cristallisée. La caractérisation par MET des dépôts de BN des séries 2 et 3 développée au paragraphe 3.1.3. a montré que le dépôt de la série 3 n'était pas aussi cristallisé qu'escompté.

Ces minicomposites présentent une fraction volumique de matrice de 60% et une épaisseur d'interphase de BN de 0,5 μ m. Les minicomposites de la série 1 résultent de la configuration B alors que les minicomposites des séries 2, 3 et 4 sont élaborés à partir de la configuration A.

L'influence de l'épaisseur de l'interphase sur le comportement mécanique a été étudiée à travers trois nouvelles séries de minicomposites 1a, 2a et 3a, la fraction volumique de matrice étant maintenue à 60%. En raison de la vitesse de dépôt de BN élevée, l'épaisseur d'interphase a été abaissée au mieux à 0,2 μ m. Ces nouveaux minicomposites ont été préparés selon la configuration B.

3.1.3. Caractérisation par MET des interphases et des interfaces

Afin de comprendre les différences de comportements mécaniques à température ambiante et à haute température des minicomposites (liées aux propriétés de l'interface fibre/matrice), des caractérisations par MET des interphases et des interfaces ont été réalisées. Les **Figures III.7, 8 et 9** présentent respectivement les images MET en haute résolution et les clichés de DEAS correspondants de l'interphase de BN ainsi que les images en fond noir et les images en haute résolution de la séquence interfaciale dans les minicomposites des séries 2 et 3.

Les arcs étendus et diffus des clichés de DEAS montrent que le dépôt de BN dans les minicomposites des séries 2 et 3 est quasi isotrope et faiblement cristallisé. Le liseré blanc observé sur l'image en fond noir et l'arrangement des plans (002) sur les images en haute résolution montrent que le dépôt de BN est plus anisotrope au contact de la fibre.

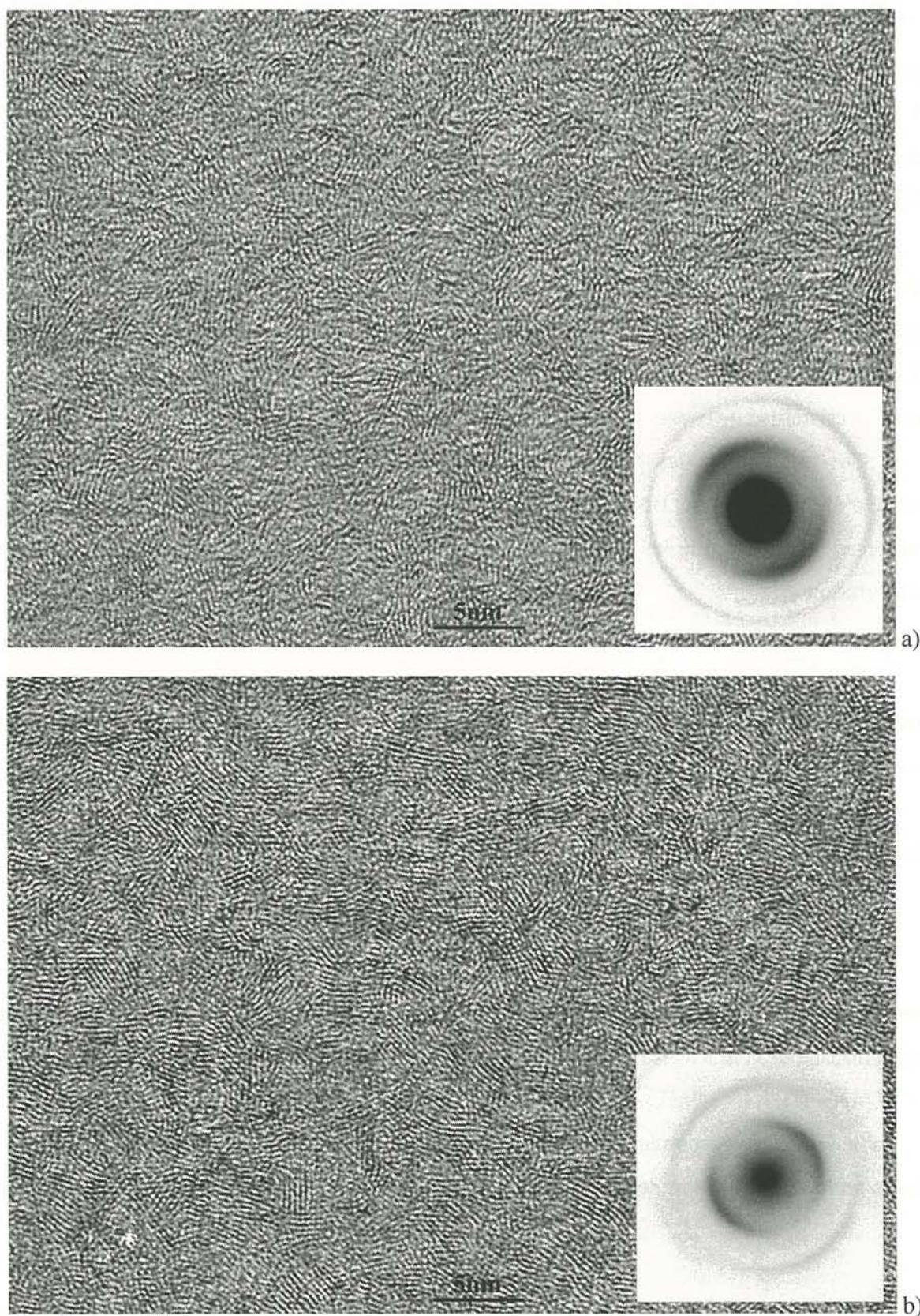


Figure III.7 : Images MET en haute résolution et clichés de DEAS correspondants de l'interphase de BN
a) dans les minicomposites de la série 2
b) dans les minicomposites de la série 3

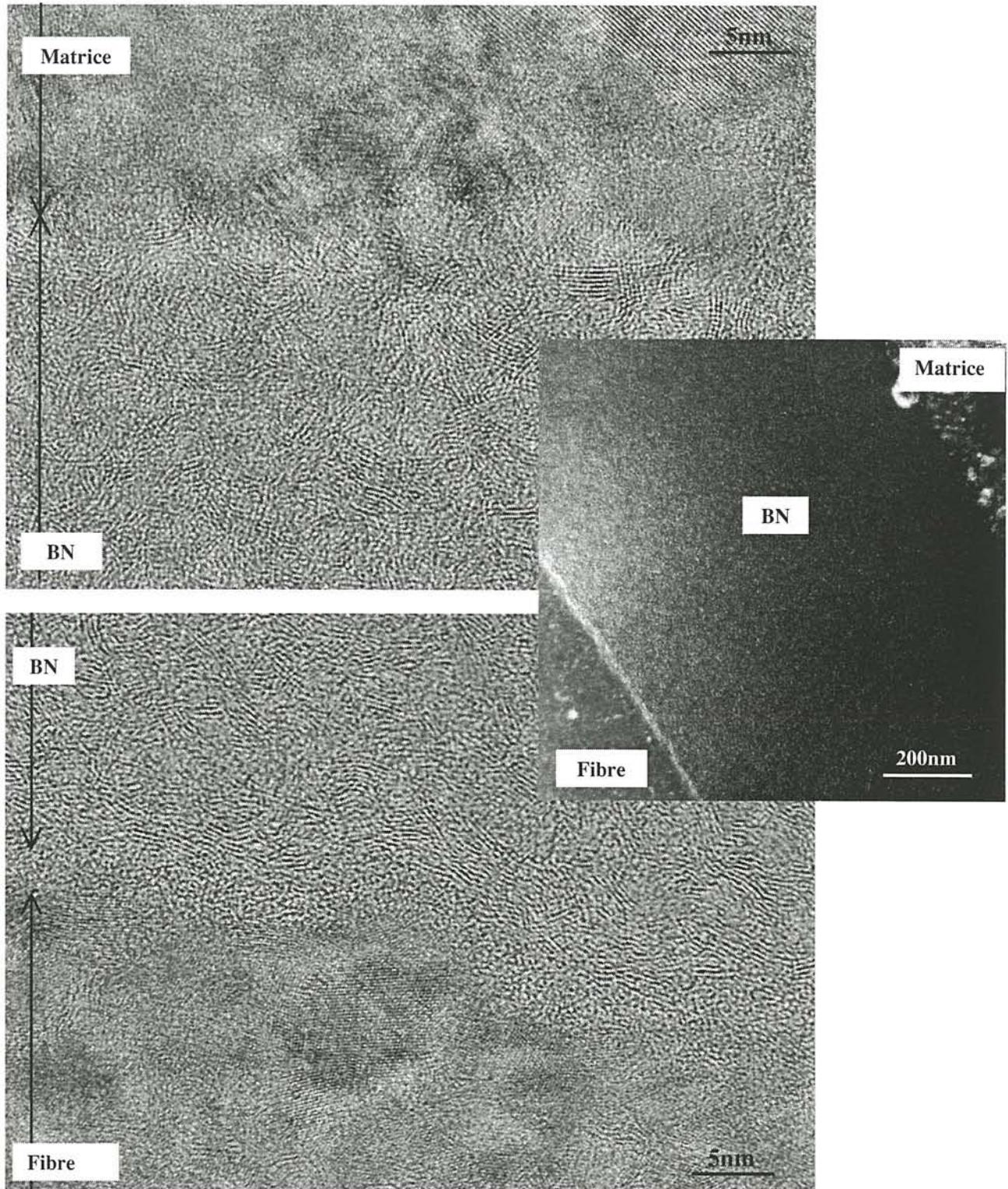


Figure III.8 : Images en fond noir et images MET en haute résolution de la séquence interfaciale dans les minicomposites de la série 2

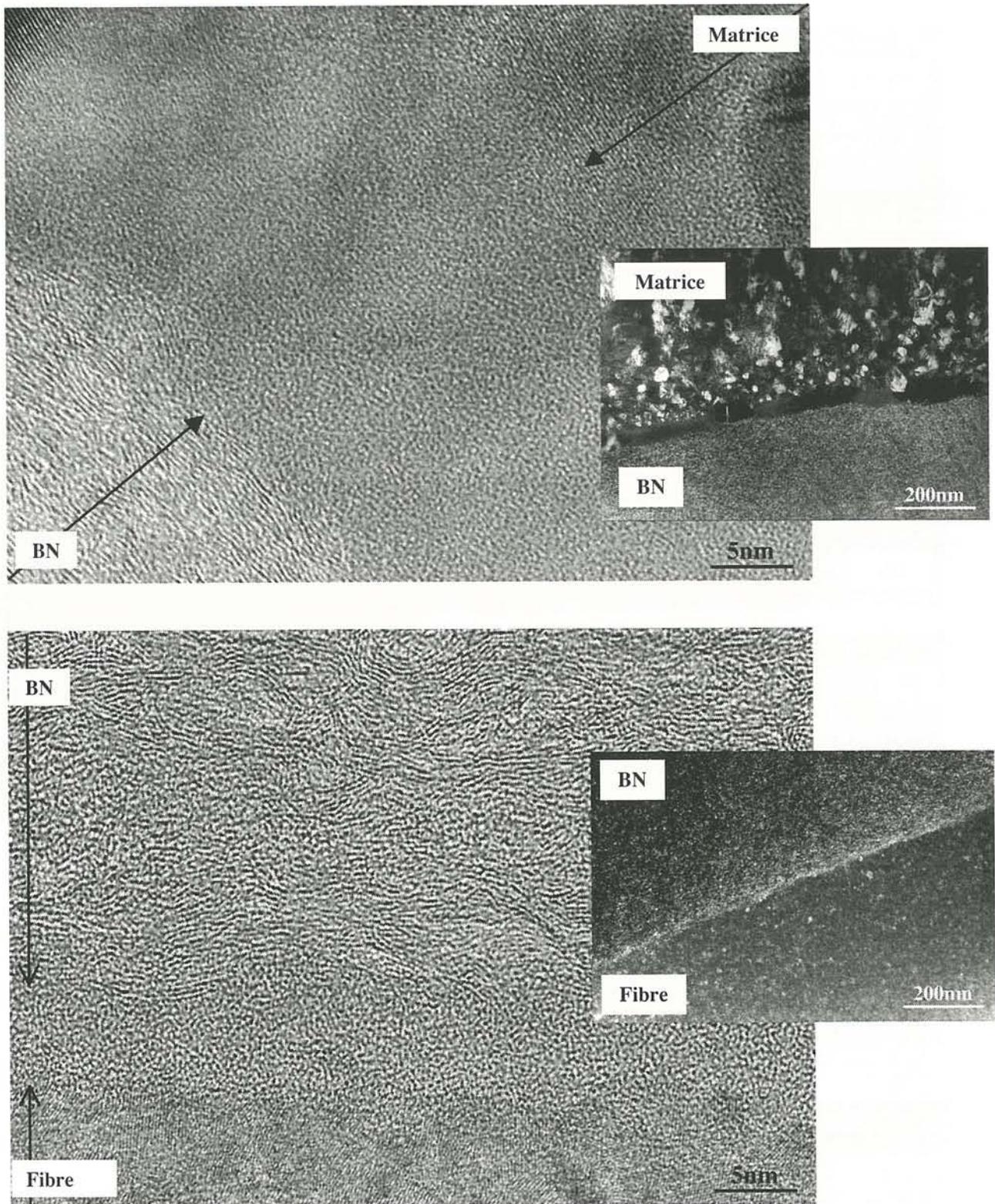


Figure III.9 : Images en fond noir et images MET en haute résolution de la séquence interfaciale dans les minicomposites de la série 3

Il a déjà été observé dans le cas de nitrure de bore issu du système (BF_3 , NH_3 , Ar) que les plans (002) avaient tendance à s'aligner parallèlement à la surface de la fibre sur une dizaine de nm puis à être orientés aléatoirement [Dugne, 1989]. Cette singularité avait été attribuée à des mécanismes de dépôt différents ainsi qu'à un effet du substrat. Les plans de BN peuvent en effet s'aligner parallèlement à la surface du substrat lorsque sa rugosité est faible, ce que favorise la présence de silice en surface des fibres. Dans le cas de la série 3, l'anisotropie est également marquée au voisinage de la matrice.

Il existe une fine couche respectivement d'environ 4nm et 10nm d'épaisseur entre la fibre et le dépôt de BN dans les minicomposites des séries 2 et 3 qui pourrait correspondre à du carbone ou de la silice. A priori, la présence de carbone en surface des fibres a été éliminée à la suite du traitement sous NH_3 (cf § 1.1.2.). Etant donnée l'anisotropie du dépôt de BN observée au contact de cette fine couche, il est très probable qu'il s'agisse de silice.

La principale différence entre les minicomposites des séries 2 et 3 réside dans l'interface BN/matrice. Elle est en effet caractérisée dans le cas des minicomposites de la série 3, par la présence d'une fine couche au sein de laquelle de gros cristaux sont présents. Bien qu'aucune analyse chimique par EELS n'ait été effectuée, les images en haute résolution laisseraient à penser que cette couche soit composée de silice amorphe enrobant des cristaux de SiC ou de cristobalite.

Dans la mesure où les dépôts de BN ont été exposés à l'air avant d'être recouverts de la matrice de SiC, la présence d'oxygène sous la forme de silice aux interfaces fibre/BN et BN/matrice dans les minicomposites de la série 3 ne serait pas vraiment surprenante. Bien que le traitement à T_1 permette en partie l'élimination de l'oxygène absorbé, une certaine quantité d'oxygène (environ 5%at.) reste au sein du dépôt (cf chapitre 2). L'observation de ces couches de silice suggérerait que l'oxygène ait migré du cœur de l'interphase BN vers les interfaces lors du traitement à la température T_1 du minicomposite pour réagir avec le carbure de silicium.

A la vue des résultats obtenus à partir des dépôts épais présentés au paragraphe 3.2.5.2. du chapitre 1, l'interphase de BN au sein des minicomposites de la série 3 était attendue plus cristallisée et anisotrope qu'elle ne l'est en réalité. Dans le cas de $\text{BN}(\text{ex-BF}_3)$, Rebillat [Rebillat, 1997] avait observé que le degré d'organisation du dépôt de BN était plus faible dans la partie relative aux premiers instants du dépôt. Par ailleurs, le dépôt $\text{BN}(\alpha_2)$ étudié dans le chapitre 1 et l'interphase utilisée dans les minicomposites résultent de

conditions d'élaboration légèrement différentes (phase gazeuse diluée dans l'argon dans le cas de l'interphase). Bien que l'analyse par DRX (cf chapitre 1) ait montré que des dépôts épais de ces deux types de nitrures de bore présentaient un degré de cristallisation relativement proche, il est possible que comme dans le cas des dépôts de BN(ex-BF₃), les premiers instants du dépôt ne soient plus représentatifs du reste du dépôt lorsque la vitesse de dépôt diminue.

Les différences de degré de cristallisation et de texture des interphases de BN sont faibles dans les minicomposites des séries 2 et 3. Les mesures d'ouverture angulaire et de distance inter-réticulaire, effectuées sur les clichés de DEAS, sont présentées dans le **Tableau III.3**.

	O.A. (°)	d ₀₀₂ (nm)	L _c (nm)
Série 2	94	0,369	1,2
Série 3	74	0,359	1,3

Tableau III.3 : Caractéristiques des interphases de BN dans les minicomposites des séries 2 et 3

Le **Tableau III.3** montre que l'interphase de BN dans les minicomposites de la série 3 n'est que très légèrement mieux cristallisée et plus anisotrope que celle dans les minicomposites de la série 2. Ce phénomène est probablement lié aux procédés d'élaboration respectifs des minicomposites.

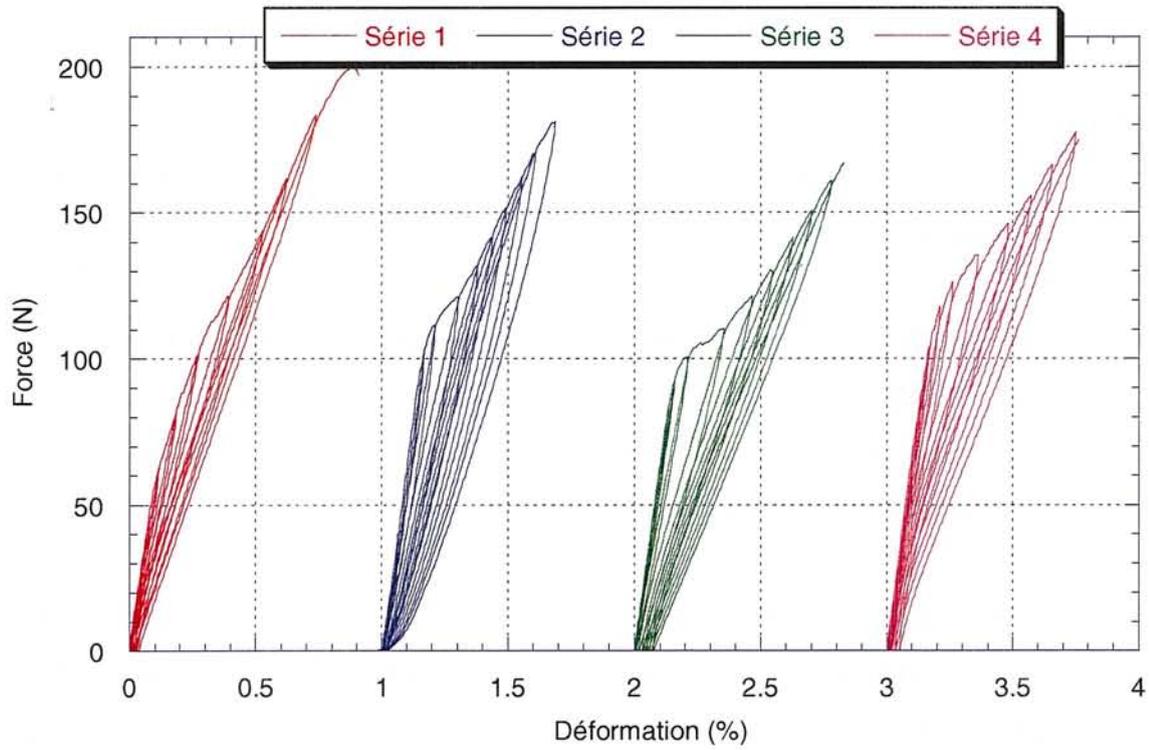
Les valeurs de d₀₀₂ obtenues à partir des clichés de DEAS sont normalement supérieures à celles généralement observées par DRX.

3.2. Comportements mécaniques

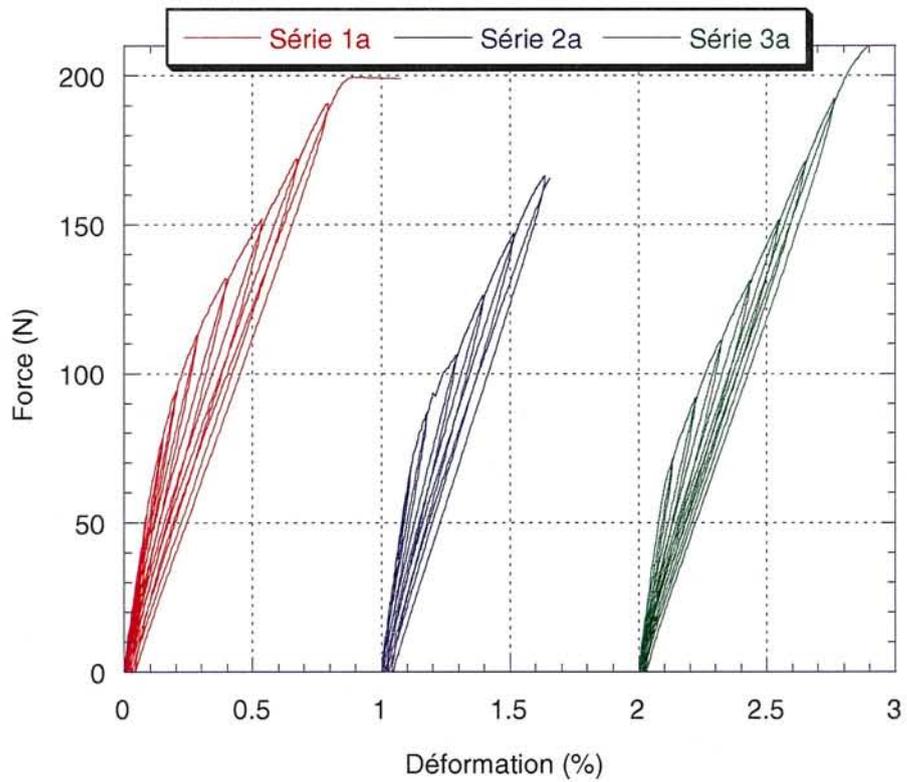
3.2.1. Courbes de comportement mécanique

Les courbes Force-Déformation caractéristiques de chaque série de minicomposites sont présentées à la **Figure III.10**.

Pour l'ensemble des séries de minicomposites avec une interphase BN de 0,5µm, la forme des courbes est similaire et traduit un comportement non linéaire endommageable. La présence d'un plateau entre la zone élastique et celle de reprise de la charge par les fibres suggère que la fissuration matricielle atteint rapidement la saturation. Le comportement mécanique serait donc associé à une liaison fibre/matrice relativement faible.



a)



b)

Figure III.10 : Courbes de traction à température ambiante avec cycles de déchargement-rechargement
 a) des minicomposites avec une épaisseur de BN de 0,5 μm
 b) des minicomposites avec une épaisseur de BN de 0,2 μm

Les propriétés mécaniques à l'ambiante des minicomposites sont pour :

- les forces et déformations moyennes à la limite élastique, respectivement comprises entre 45 et 90N et entre 0,07 et 0,14%.
- les forces et déformations à rupture moyennes, respectivement comprises entre 156 et 188 N et entre 0,6 et 0,8 %.

Les légères différences observées entre les caractéristiques mécaniques (en particulier la limite élastique plus basse et les forces et déformations à rupture plus élevées des minicomposites de la série 1) ne sont vraisemblablement pas à relier aux propriétés de l'interface fibre/matrice mais plutôt à attribuer au type de configuration des échantillons (cf § 3.1.1).

Les comparaisons de la série 1 avec la série 2 et de la série 2 avec la série 3 montrent que le traitement thermique à la température T_1 et la présence d'oxygène dans les dépôts engendrent entre la zone élastique et celle de reprise de la charge par les fibres un plateau plus important, traduisant un transfert de charge plus faible entre les fibres et la matrice.

Le traitement à la température T_1 de l'interphase BN qu'il soit réalisé avant ou après avoir déposé la matrice de SiC ne semble pas modifier le comportement mécanique à température ambiante.

Pour l'ensemble des séries de minicomposites avec une interphase BN de $0,2\mu\text{m}$, la forme des courbes est également similaire mais traduit cette fois-ci un comportement non linéaire endommageable, associé à une liaison fibre/matrice plus forte que précédemment car le plateau entre la zone élastique et celle de reprise des fibres est fortement diminué.

Les propriétés mécaniques à l'ambiante des minicomposites restent inchangées, avec des forces et déformations à la limite élastique moyennes respectivement de l'ordre de 55N et 0,08% et des forces et déformations à rupture moyennes d'environ 190N et 0,8%.

Les légères différences de comportement mécanique consécutives au traitement thermique à la température T_1 et à la présence d'oxygène qui étaient observées pour une épaisseur d'interphase de $0,5\mu\text{m}$, apparaissent fortement atténuées.

Dans le cas des matériaux étudiés, *le comportement mécanique à température ambiante semble plus lié à l'épaisseur de l'interphase qu'à son état de cristallisation*. Compte tenu des faibles différences d'états de cristallisation de l'interphase BN entre les séries (observées par MET), cette observation est peu étonnante.

3.2.2. Faciès de rupture

L'ensemble des matériaux (minicomposites avec une épaisseur d'interphase de 0,5 μ m ou de 0,2 μ m) présente le même type de faciès de rupture avec des fibres déchaussées caractéristique d'une rupture non fragile et d'une liaison fibre/matrice plutôt faible (**Figure III.11**).

Les faciès de rupture sont similaires aux différences suivantes près :

- pour les séries 1, 1a, 2 et 2a : l'analyse des surfaces des fibres extraites (après rupture du minicomposite) par spectrométrie des électrons Auger (SEA), sous la forme de profils de concentrations en profondeur, montre qu'il n'y a pas de BN en surface des fibres, suggérant que la décohésion fibre/matrice a plutôt lieu au niveau de l'interface fibre/BN (**Figure III.12a**).

- pour les séries 3, 3a et 4 : la présence assez systématique de BN a été notée au droit des fissures matricielles et sur les fibres déchaussées, mais recouvrant seulement en partie les fibres. Les profils de concentrations en profondeur obtenus par SEA en analysant une zone de la fibre recouverte par le nitrure de bore (**Figure III.12b**) montrent une interface BN/fibre, sans excès d'oxygène, simplement avec une légère diffusion de l'azote et du bore dans la fibre. L'analyse d'une zone de la fibre à nu (**Figure III.12c**) montre des traces de bore et d'azote ainsi qu'un excès d'oxygène en surface. Cet oxygène a sans doute été absorbé par le nitrure de bore lors de la mise en contact avec l'air dès la fin de l'essai de traction car la fine couche de silice (4 à 10 nm) mise en évidence par MET à l'interface fibre/BN serait difficilement détectable par SEA.

L'aspect de surface du nitrure de bore des minicomposites de la série 3 comporte de petits dômes, absents à la surface du nitrure de bore des minicomposites de la série 4 (**Figure III.11b et c**). Ces rugosités sont probablement causées par des modifications structurales lors du traitement à la température T_1 qui se produisent avec une volatilisation des espèces oxygénées (cf chapitre 1, § 2.3) contrariée par la présence de la matrice SiC.

Dans ces matériaux, la décohésion fibre/matrice a lieu aussi bien à l'interface fibre/BN qu'à l'interface BN/matrice. La décohésion à l'interface BN/matrice résulte probablement d'un début d'organisation structurale du nitrure de bore et/ou de la couche de silice (révélée par MET) présente entre l'interphase et la matrice. Dans le premier cas, la diminution de volume consécutive à l'organisation du nitrure de bore frotterait la fibre, renforçant la liaison fibre/BN par rapport à la liaison BN/matrice (alors en tension).

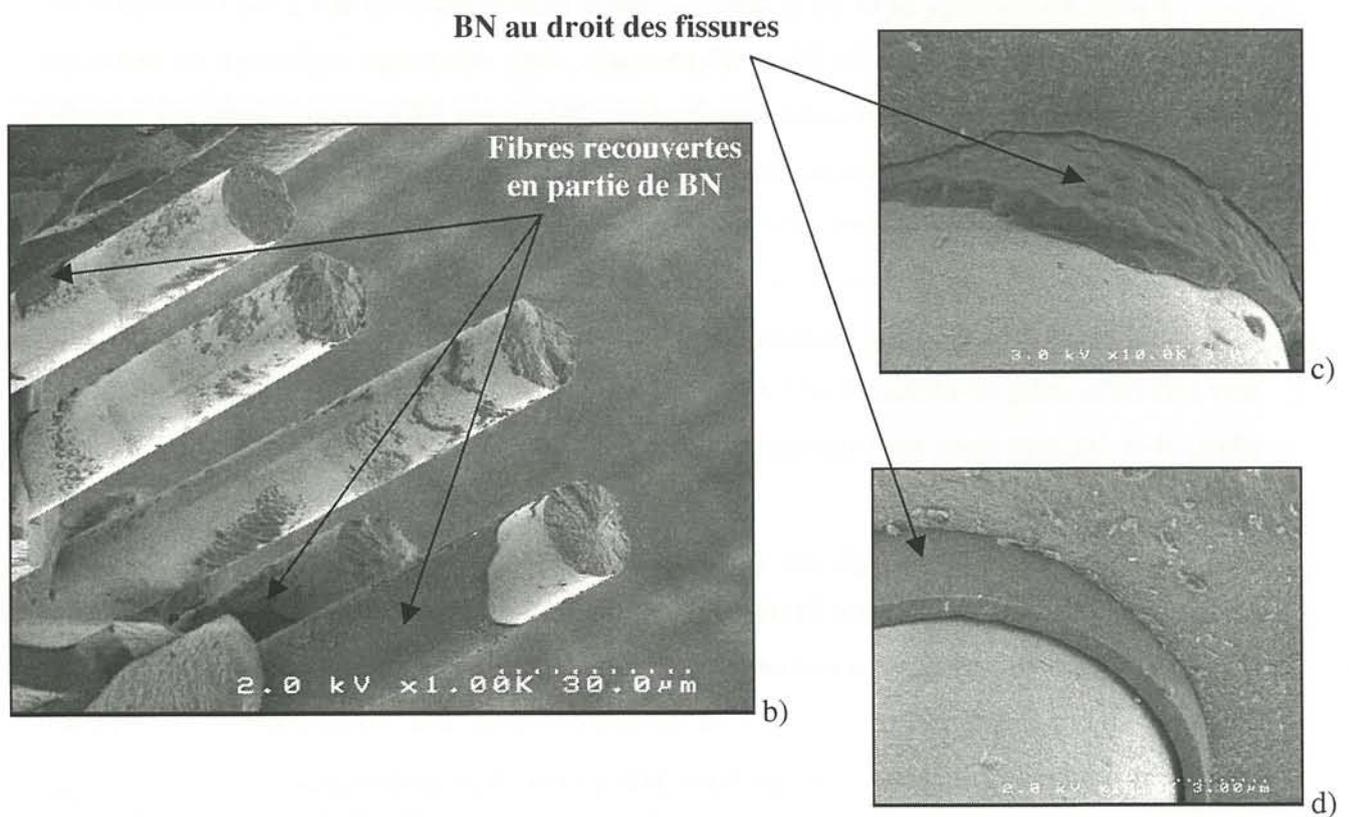
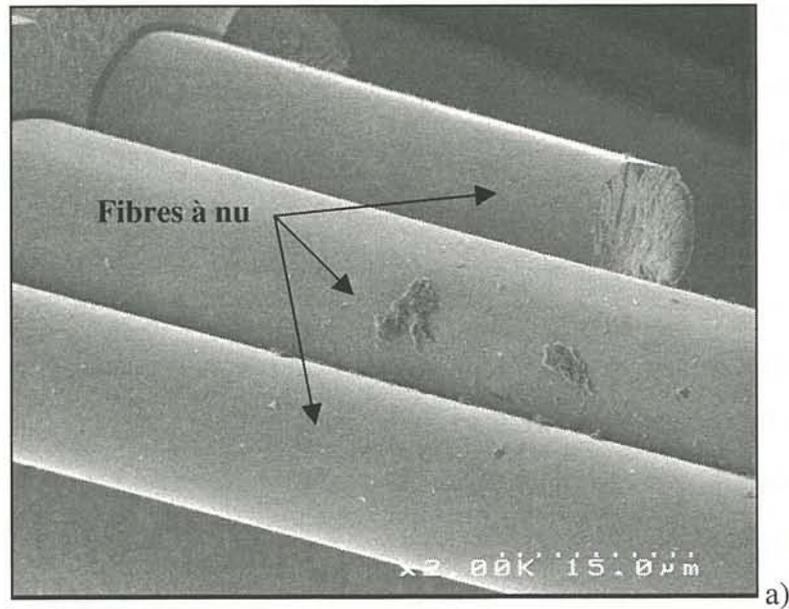


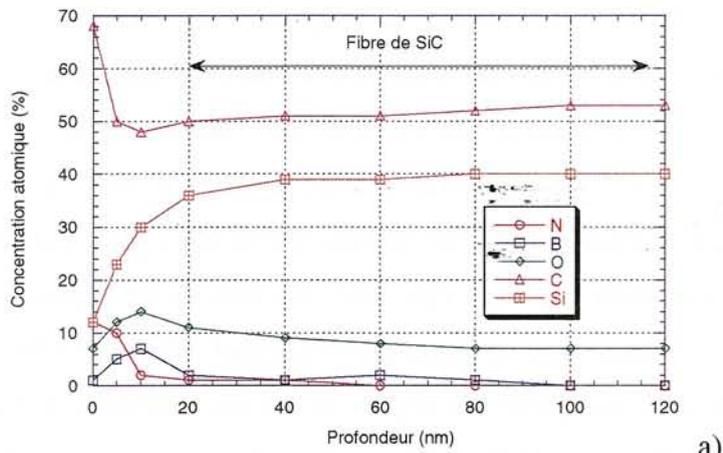
Figure III.11 : Observation au MEB du faciès de rupture (après essais de traction à température ambiante)

a) de la série 1 (identique pour les séries 2, 1a et 2a)

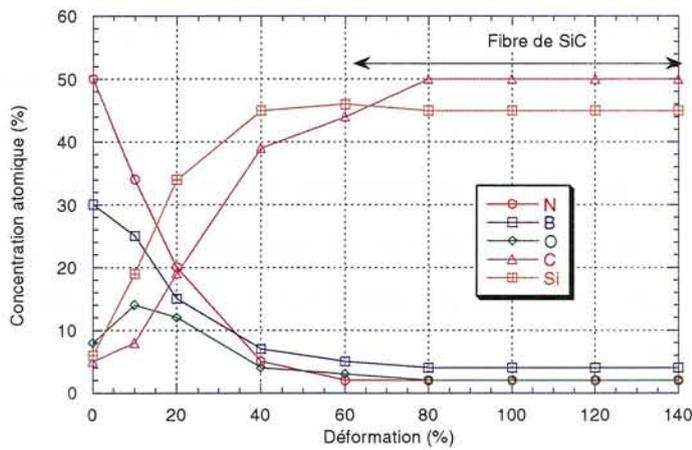
b) de la série 3 (identique pour les séries 3a et 4)

c) détail de la décohésion fibre/matrice (série 3, identique pour la série 3a)

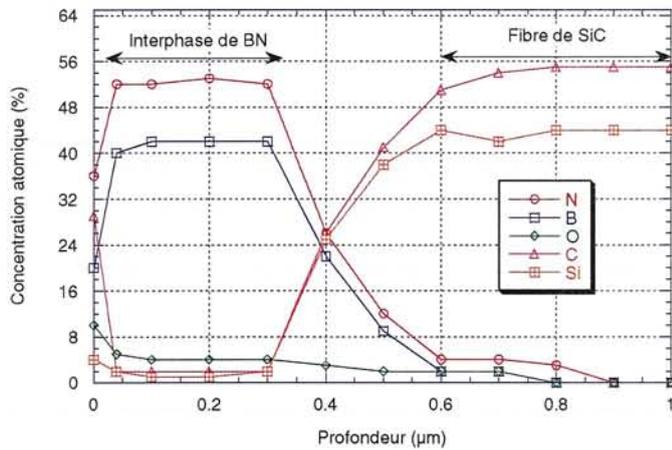
d) détail de la décohésion fibre/matrice (série 4)



a)



b)



c)

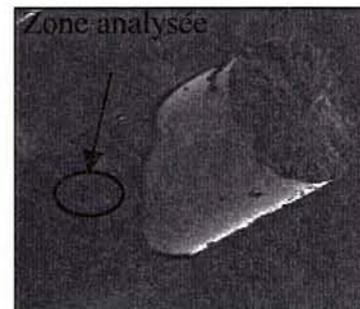
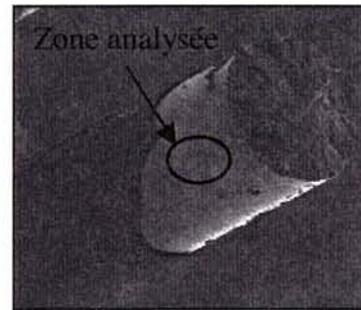


Figure III.12 : Profils de concentration en profondeur obtenus par SEA sur les fibres extraites des minicomposites
 a) de la série 1 (identique pour les séries 2, 1a et 2a)
 b) de la série 3 (identique pour les séries 4 et 3a) (zone analysée : fibre revêtue de BN)
 c) de la série 3 (identique pour les séries 4 et 3a) (zone analysée : fibre à nu)
 (épaisseur recalculée à partir du temps de décapage en supposant une vitesse de décapage de 0,3nm/min avec Ta₂O₅ comme référence)

Ce phénomène serait particulièrement marqué dans le cas des séries 3 et 3a pour lesquelles la matrice de SiC est déposée avant le traitement à la température T_1 . Dans le second cas, la décohésion à l'interface BN/matrice ne résulterait pas du renforcement de la liaison fibre/BN par rapport à la liaison BN/matrice. Elle serait plutôt consécutive à l'affaiblissement de la liaison BN/matrice en raison de la présence de silice entre l'interphase et la matrice par rapport à une liaison fibre/BN comparable entre les minicomposites des séries 2 et 3, d'après les observations par MET qui montrent, dans les deux cas, une fine couche de silice. Le passage d'une décohésion à l'interface BN/matrice (avec de faibles longueurs déliées) à celle à l'interface fibre/BN résulte probablement de la rugosité des dépôts de BN qui rend difficile les déplacements relatifs entre fibre et matrice à l'interface BN/matrice. Par contre, la faible rugosité à l'interface fibre/BN due à la fine couche de silice (révélée par MET), présente en surface des fibres, réduit les frottements et autorise plus facilement les glissements relatifs entre fibre et matrice. Lorsque l'épaisseur de l'interphase diminue, le transfert de charge entre fibre et matrice augmente, rendant encore plus difficile les glissements relatifs entre fibre et matrice à l'interface BN/matrice. Les fissures matricielles sont par conséquent déviées plus rapidement vers l'interface fibre/BN, ce qui se traduit par une diminution de la taille des plaques de BN restées accrochées à la fibre.

3.2.3. Pas de fissuration

Les pas de fissuration de l'ensemble des séries de minicomposites sont reportés au **Tableau III.4**.

	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4	Série 1a	Série 2a	Série 3a
Epaisseur de l'interphase (nm)	500				200		
Pas de fissuration (μm)	160	130	170	180	90	120	110
[écart-type]	[51]	[54]	[61]	[68]	[40]	[51]	[52]

Tableau III.4 : Pas de fissuration moyens pour l'ensemble des séries de minicomposites

Les séries de minicomposites ayant une interphase BN de $0,5\mu\text{m}$ présentent un pas de fissuration relativement élevé ($\geq 130\mu\text{m}$), traduisant un faible transfert de charge entre les fibres et la matrice. Il apparaît que :

- le traitement à la température T_1 de l'interphase de BN, qu'il soit avant ou après avoir déposé la matrice de SiC, n'a pas d'incidence sur le pas de fissuration. Les faciès de rupture ont montré que la liaison la plus faible était systématiquement l'interface fibre/BN. Par conséquent, l'interface BN/matrice n'étant pas déterminante dans le comportement à température ambiante du minicomposite, les légères différences observées entre les séries 3 et 4 (en particulier les bosses à la surface du dépôt de BN de la série 3) n'ont pas d'incidence sur le pas de fissuration.

- le traitement thermique à la température T_1 entraîne une diminution du pas de fissuration, d'après la comparaison de la série 1 avec la série 2.

- la présence d'oxygène dans le dépôt, qui favorise la cristallisation de BN et la présence de silice aux interfaces, engendre une augmentation du pas de fissuration.

Ces résultats corroborent, dans l'ensemble, les observations faites sur les courbes de comportement mécanique, excepté ceux sur l'incidence du traitement thermique. La courbe de comportement mécanique des minicomposites de la série 2 présente en effet un plateau entre la zone élastique et celle de reprise de la charge par les fibres plus important que pour celle des échantillons de la série 1. Le pas de fissuration dans la série 2 serait par conséquent attendu plus élevé que celui de la série 1.

Les séries de minicomposites ayant une interphase de BN de $0,2\mu\text{m}$ présentent un pas de fissuration moins élevé ($\leq 120\mu\text{m}$), suggérant un meilleur transfert de charge entre les fibres et la matrice. Les différences entre les pas de fissuration dans les séries 1a, 2a et 3a sont moins marquées. Ces observations corroborent les résultats déduits de la comparaison des courbes de comportement mécanique des minicomposites ayant une interphase de BN de $0,2\mu\text{m}$, d'une part, avec celles des minicomposites présentant une interphase de BN de $0,5\mu\text{m}$, d'autre part.

Compte tenu de l'allure des courbes de comportement en traction à température ambiante, les minicomposites de la série 1 devraient présenter un pas de fissuration plus faible que ceux des séries 2, 3 et 4 mais la diminution de l'épaisseur de l'interphase améliorant le transfert de charge entre les fibres et la matrice, le pas de fissuration dans la série 1 devrait rester supérieur à celui des échantillons de la série 1a. Le pas de fissuration dans la série 1 est par conséquent certainement surestimé, une valeur comprise entre 90 et $130\mu\text{m}$ serait plus raisonnable.

Une variation importante du pas de fissuration entre les séries 3 et 3a est observée, alors qu'elle est faible entre les séries 2 et 2a, suggérant que lorsque l'épaisseur de l'interphase diminue, (i) la variation de volume de l'interphase de BN consécutive à un début de cristallisation est moins significative et se retrouve mieux accommodée par le jeu des coefficients de dilatation thermique des différents constituants et/ou (ii) la quantité de silice aux interfaces à même d'affaiblir la liaison fibre/matrice est plus faible.

3.2.4. Evolution de la rigidité

L'évolution du paramètre d'endommagement $1-E_{(t)}/E_0$ estimé à partir du rapport des rigidités $E_{(t)}/E_0$ en fonction de la déformation est présentée à la **Figure III.13**.

Quels que soient l'épaisseur et le degré de cristallisation de l'interphase, $1-E_{(t)}/E_0$ augmente brutalement, ce qui traduit un endommagement important dès que la limite élastique est dépassée.

Pour les séries 3 et 4, $1-E_{(t)}/E_0$ augmente jusqu'à la valeur $1-E_f V_f/E_0$ (correspondant à la reprise de la charge par les fibres seules). Par contre, pour les autres, il semblerait que la matrice supporte encore une partie de l'effort jusqu'à la rupture du minicomposite.

L'évolution du paramètre d'endommagement laisse ainsi penser que la liaison fibre/matrice est particulièrement faible pour les minicomposites des séries 3 et 4, ce que corroborent leurs valeurs de pas de fissuration supérieures (170-180 μ m).

L'ensemble de ces matériaux s'endommagent plus rapidement que les minicomposites à interphase nanoséquencée SiC/(SiC/BN)_n/SiC de Bertrand [Bertrand, 1998].

3.2.5. Relations entre propriétés interfaciales et comportements mécaniques

Les contraintes de cisaillement interfacial τ et les taux critiques de restitution d'énergie de décohésion G_{ic} estimées à partir des modèles Corne-Lamon-Rechiniac (CLR), Lamon-Rechiniac-Lissart-Corne (LRLC) et Lamon-Rebillat-Evans (LRE) sont reportés au **Tableau III.5**.

Lorsque les modèles (LRE et CLR) prennent en compte à la fois τ et G_{ic} , les valeurs de τ obtenues sont inférieures aux valeurs de τ calculées en considérant G_{ic} nul. Il est ainsi observé des évolutions inverses des valeurs de τ et de G_{ic} :

$$\tau (\text{LRLC}) > \tau (\text{LRE, \acute{e}q. (5)}) > \tau (\text{CLR})$$

$$\text{alors que } G_{ic} (\text{LRLC}) < G_{ic} (\text{LRE, \acute{e}q. (5)}) < G_{ic} (\text{CLR}).$$

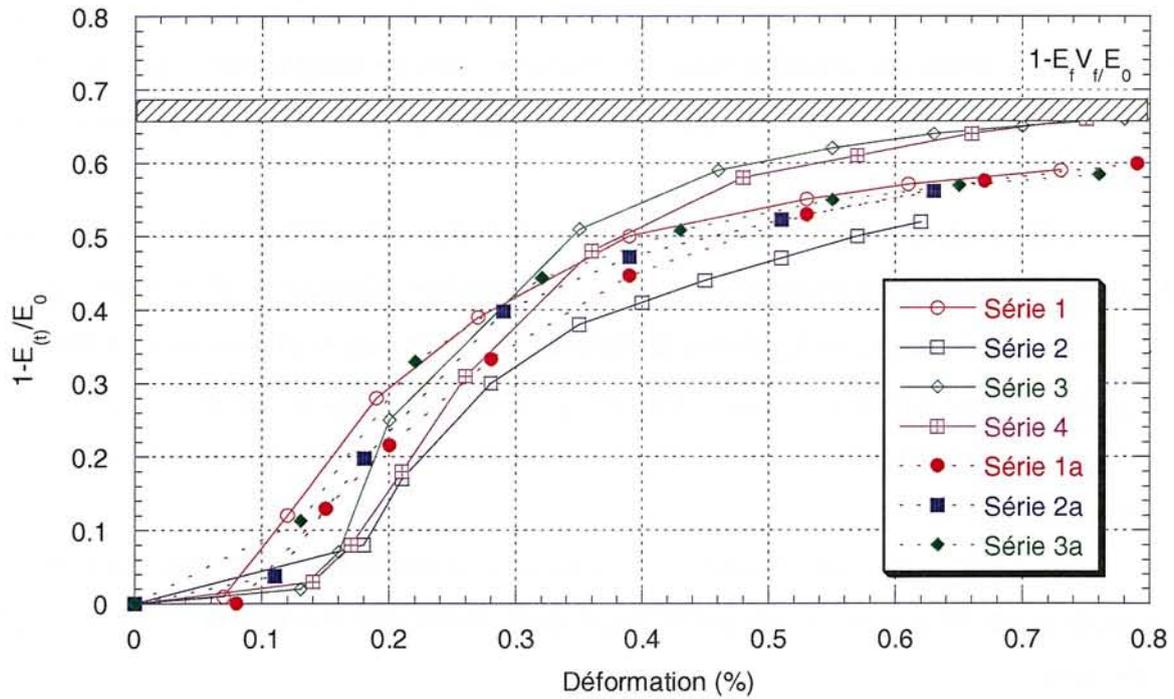


Figure III.13 : Evolution du paramètre d'endommagement pour l'ensemble des séries de minicomposites lors d'un essai de traction à température ambiante

	Modèle LRLC	Modèle LRC		Modèle LRE		
	Calcul de τ à partir de la courbe enveloppe (MPa)	Calcul de τ à partir du cycle saturation (MPa)	Calcul de Gic à partir du cycle à saturation (N/m)	Calcul de τ à partir du dernier cycle (MPa)	Calcul de τ à partir de la courbe enveloppe (MPa)	Calcul de Gic à partir de la courbe enveloppe (N/m)
Série 1	38 ± 14	8 ± 2	8 ± 1	85 ± 37	22 ± 5	$-0,8 \pm 0,8$
Série 2	76 ± 15	32 ± 10	11 ± 1	67 ± 13	30 ± 6	$2,8 \pm 0,2$
Série 3	29 ± 1	8 ± 1	8 ± 1	52 ± 4	13 ± 1	$1,5 \pm 0,3$
Série 4	28 ± 6	6 ± 1	11 ± 4	34 ± 9	12 ± 4	$2,5 \pm 0,1$
Série 1a	107 ± 30	15 ± 3	18 ± 1	220 ± 56	39 ± 1	$1,1 \pm 0,1$
Série 2a	69 ± 3	14 ± 2	9 ± 1	149 ± 17	32 ± 2	$1,2 \pm 0,08$
Série 3a	81 ± 10	13 ± 1	11 ± 1	212 ± 60	38 ± 1	$0,2 \pm 0,8$

Tableau III.5 : Contraintes de cisaillement interfacial et d'énergie de décohésion interfaciale calculées à partir des courbes de traction sur minicomposites

Il ressort de l'analyse des résultats qu'un même état d'endommagement est estimé différemment selon les modèles mais de manière correcte compte tenu que la part du frottement dans le processus de dissipation d'une même quantité d'énergie évolue de façon inverse à celle de la création de surface.

A défaut de donner des valeurs de τ et G_{ic} identiques, les différents modèles expriment globalement les mêmes évolutions entre les minicomposites. Notamment, ils montrent que :

- les minicomposites ayant une interphase de BN de $0,2\mu\text{m}$ présentent un transfert de charge plus important que les minicomposites ayant une interphase de BN de $0,5\mu\text{m}$,
- les minicomposites des séries 3 et 4 présentent la contrainte de cisaillement interfacial la plus faible.

Ces remarques corroborent les résultats précédents issus des courbes de comportements mécaniques et des pas de fissuration, confirmant une liaison fibre/matrice plus faible pour :

- des minicomposites ayant une interphase BN de $0,5\mu\text{m}$ par rapport aux minicomposites ayant une interphase BN de $0,2\mu\text{m}$,
- des minicomposites présentant une interphase de nitrure de bore supposé plus cristallisé par rapport à ceux avec une interphase BN "amorphe".

Les valeurs de τ issues de la bibliographie sont généralement données par le modèle LRE à partir de l'équation (4). Etant donné que les valeurs de τ diffèrent d'un modèle à l'autre, seules les valeurs de τ calculées à partir du modèle LRE (en exploitant l'ouverture des cycles) ont été comparées à celles trouvées dans la bibliographie. Les valeurs de τ des minicomposites présentant une interphase de $0,2\mu\text{m}$ sont très largement supérieures à celles obtenues par Bertrand [Bertrand, 1998] pour une interphase de $0,15\mu\text{m}$ de BN ($\tau \approx 40\text{MPa}$). De même, les valeurs de τ des minicomposites présentant une interphase de $0,5\mu\text{m}$ sont plus importantes que celles obtenues par Morscher *et al.* [Morscher, 1999] ($\tau \approx 15\text{MPa}$). Les faibles valeurs de τ obtenues par ces auteurs résultent d'une décohésion interfaciale au niveau de la fine couche de carbone présente en surface des fibres Hi-Nicalon, qui s'est formée lors du procédé d'élaboration des minicomposites. Dans le cas des minicomposites étudiés, la stabilisation puis le traitement sous NH_3 des fibres Hi-Nicalon avant l'élaboration du minicomposite, permet d'éliminer cette couche de carbone en surface des fibres (cf observations par MET de l'interface fibre/BN décrites au paragraphe 3.1.3) et ainsi d'augmenter le transfert de charge entre fibre et matrice.

3.3. Durées de vie

Les essais de durée de vie ont été réalisés selon la procédure décrite au chapitre 3, § 2.1.1. et ont porté sur deux à trois échantillons en moyenne par série (en recherchant la reproductibilité des résultats). L'ensemble des minicomposites testés a été élaboré avec la configuration de type B. Pour des charges appliquées légèrement supérieures à la limite élastique, le matériau est peu endommagé, les temps à rupture sont par conséquent extrêmement longs (**Tableau III.6a**).

	Série 2	Série 3	Série 4
Charge appliquée (N)	86	81	63
Durée de vie (h)	73	> 165*	> 165*

Tableau III.6a : Durées de vie en fatigue statique, à 700°C, sous air (charge appliquée = force légèrement supérieure à la limite élastique)
(* : essai interrompu avant la rupture du matériau)

Afin d'évaluer l'incidence de l'ouverture des fissures matricielles sur la durée de vie du matériau, les minicomposites ont été soumis à des charges plus élevées (notamment à 100N, correspondant pour l'ensemble des matériaux à des déformations voisines de 0,15%) (**Tableau III.6b**). Lorsque la dispersion devient importante, les valeurs minimale et maximale sont présentées.

	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4	Série 3a
Durée de vie (h)	25 – 75,5	0,3 – 4,5	21	20	133,5

Tableau III.6b : Durées de vie en fatigue statique (charge appliquée = 100N), à 700°C, sous air

A épaisseur de BN égale, il est observé que :

- les minicomposites des séries 3 et 4 présentent des durées de vie identiques. Ces minicomposites montrant des transferts de charge à température ambiante entre fibre et matrice (caractérisé par le pas de fissuration et l'ouverture des fissures) ainsi que des états de cristallisation analogues, il n'est pas étonnant d'observer que le traitement à T_1 , réalisé avant

ou après avoir déposé la matrice de SiC, n'a pas d'incidence sur les propriétés mécaniques du matériau.

- la durée de vie des minicomposites de la série 2 est très largement inférieure à celle des minicomposites des séries 3 et 4. Les minicomposites des séries 3 et 4 offrent un moins bon transfert de charge entre fibre et matrice à température ambiante et présentent une interphase de nitrure de bore seulement légèrement plus organisé, qui ne peut probablement pas justifier à elle seule de telles différences de durée de vie. L'éventuelle présence de décohésions à l'interface BN/matrice, telles celles observées après rupture des minicomposites testés en traction à l'ambiante, a probablement permis l'amélioration de la durée de vie du matériau en augmentant le chemin de diffusion de l'oxygène jusqu'à la fibre. De plus, la fine couche de silice observée par MET à cette interface pourrait avoir contribué à la cicatrization des fissures matricielles.

- la durée de vie des minicomposites de la série 1 est supérieure à celle des minicomposites de la série 2. Ces minicomposites présentent *a priori* des interphases avec des degrés de cristallisation voisins ("amorphe"). La durée de vie améliorée des minicomposites de la série 1 pourrait être reliée à la présence de fissures matricielles moins ouvertes en raison d'un transfert de charge fibre/matrice plus important et/ou de contraintes résiduelles d'origine thermique moins intenses compte tenu de l'absence de traitement thermique à la température T_1 . Par ailleurs, il a été observé sur des fils de SiC revêtus de dépôts épais de BN ($\sim 10\mu\text{m}$) traités à la température T_1 une décohésion systématique à l'interface fibre/BN (**Figure III.14**), susceptible de corroborer les hypothèses faites sur les effets du traitement thermique à la température T_1 .

- la durée de vie des minicomposites de la série 1 est également supérieure à celle des minicomposites des séries 3 et 4. Un début d'organisation du dépôt de BN ainsi que les décohésions à l'interface BN/matrice dans les séries 3 et 4 ne suffisent pas à inhiber les effets pénalisants du traitement thermique.

Une diminution de l'épaisseur de l'interphase améliore fortement la durée de vie du matériau (séries 3 et 3a). Les minicomposites ayant une interphase de $0,2\mu\text{m}$ présentent en effet un meilleur transfert de charge entre fibre et matrice qui limite l'ouverture des fissures matricielles. Leparoux [Leparoux, 1997] avait également observé que la durée de vie des composites SiC/SiC dépendait de l'épaisseur de l'interphase BN.

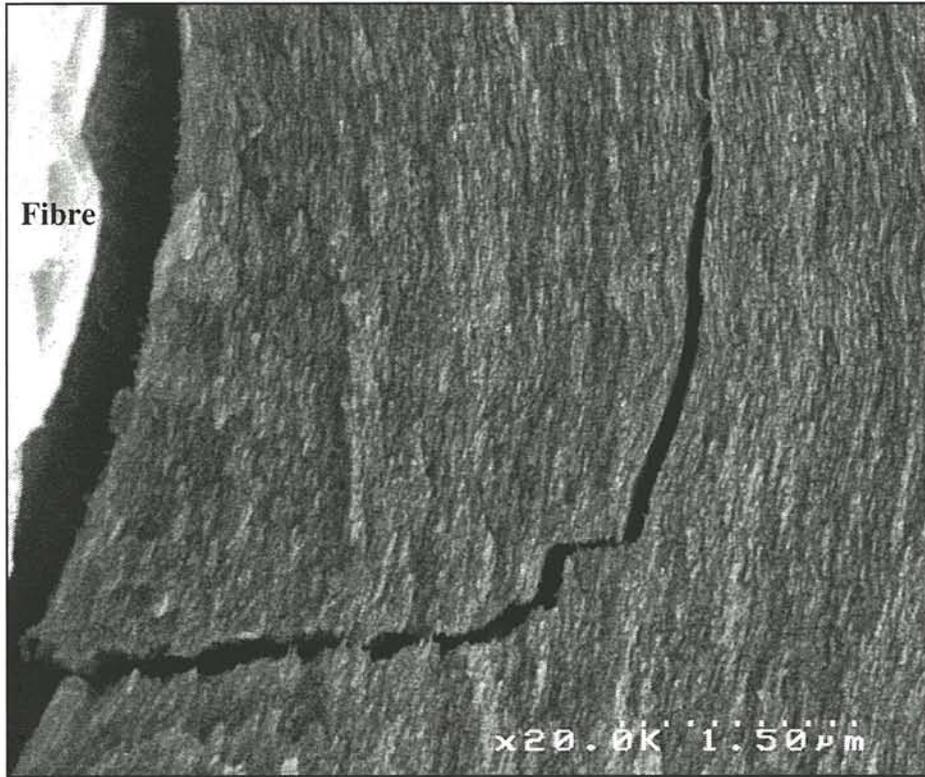


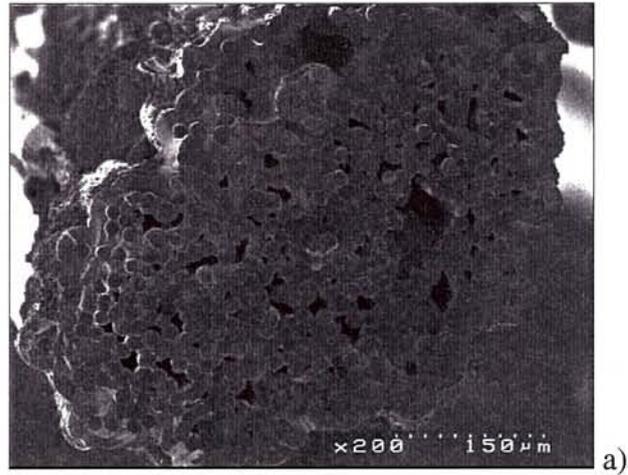
Figure III.14 : Observation par MEB de l'interface fibre/BN après traitement à T_1
pour $BN(\alpha_2)$

Les observations par MEB des faciès de rupture des minicomposites de la série 3 testés en fatigue statique montrent que les fibres se sont rompues dans le même plan que celui de la matrice (**Figure III.15a**). Ce faciès de rupture est caractérisé par un grand nombre de miroirs de la taille des fibres, suggérant une fissuration sous-critique ou des ruptures à contrainte très faible des fibres. L'interphase BN est partiellement oxydée (**Figure III.15b**). Les défauts initiateurs de la rupture des fibres sont généralement surfaciques. Ils peuvent avoir été créés par la réaction de l'oxyde de bore avec le carbure de silicium et/ou par la formation de ponts de silice entre les fibres et la matrice (**Figure III.15b** et **c**). Ces modifications conduisent respectivement à la dégradation des propriétés mécaniques des fibres et à des concentrations de contraintes en leur surface. Elles se traduisent par la rupture prématurée des fibres et par conséquent des minicomposites (c'est-à-dire pour des charges inférieures à celles que celles-ci sont en mesure de supporter à température ambiante).

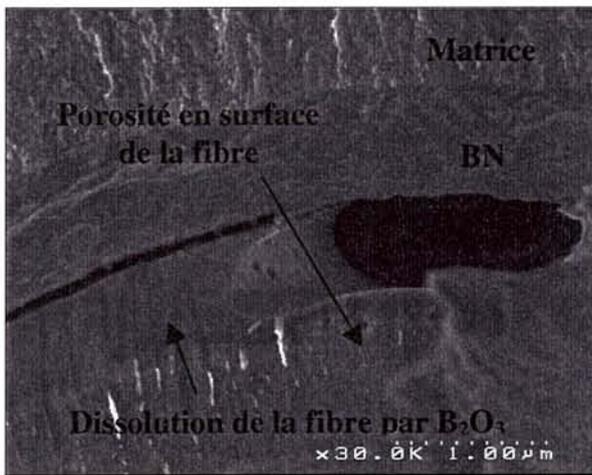
Les minicomposites avec une épaisseur de BN de $0,5\mu\text{m}$ présentent logiquement un nombre plus faible de ponts de silice que les minicomposites avec une épaisseur de BN de $0,2\mu\text{m}$.

Dans les minicomposites avec une interphase BN de $0,2\mu\text{m}$, aucune fibre extraite n'est observée sur le faciès de rupture. Les faciès miroirs des fibres sont plus petits (les plus grands étant en périphérie du minicomposite) et un certain nombre de défauts volumiques est encore observé.

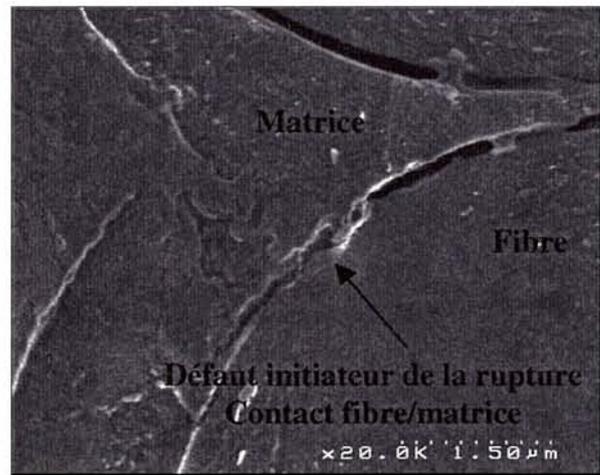
Les durées de vie de ces matériaux ont été comparées à celles des minicomposites SiC/BN/SiC de Morscher [Morscher, 1997] sur la base de la contrainte équivalente, c'est-à-dire la contrainte que supporteraient les fibres si toute la matrice était déchargée (**Figure III.16**). Dans ces travaux, l'interphase BN a été élaborée à 1400°C à partir du système gazeux (BCl_3 , NH_3 , Ar) et présentait des domaines cohérents caractérisés par une valeur de L_c de $3,5\text{nm}$ et une distance inter-réticulaire d_{002} de $0,344\text{nm}$ [Moore, 1995]. Ces caractéristiques ont été obtenues par DRX alors que celles des interphases BN de la présente étude ont été estimées par MET (cf § 3.1.3). Elles ne sont par conséquent pas directement comparables, les valeurs données par MET étant généralement supérieures en terme de d_{002} et inférieures en terme de L_c à celles données par DRX. L'épaisseur de l'interphase variait entre $0,5$ et $3\mu\text{m}$ au sein des minicomposites.



a)



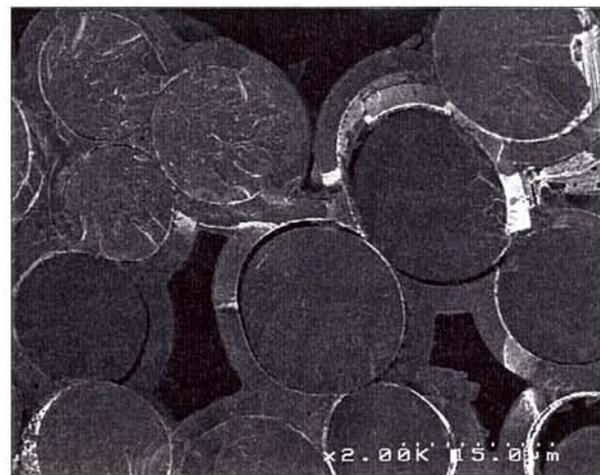
b)



c)



d)



e)

Figure III.15 : Observations par MEB des minicomposites testés en fatigue statique, sous air, à 700°C, pour une charge de 100N

a) b) et d) série 3

c) et e) série 3a

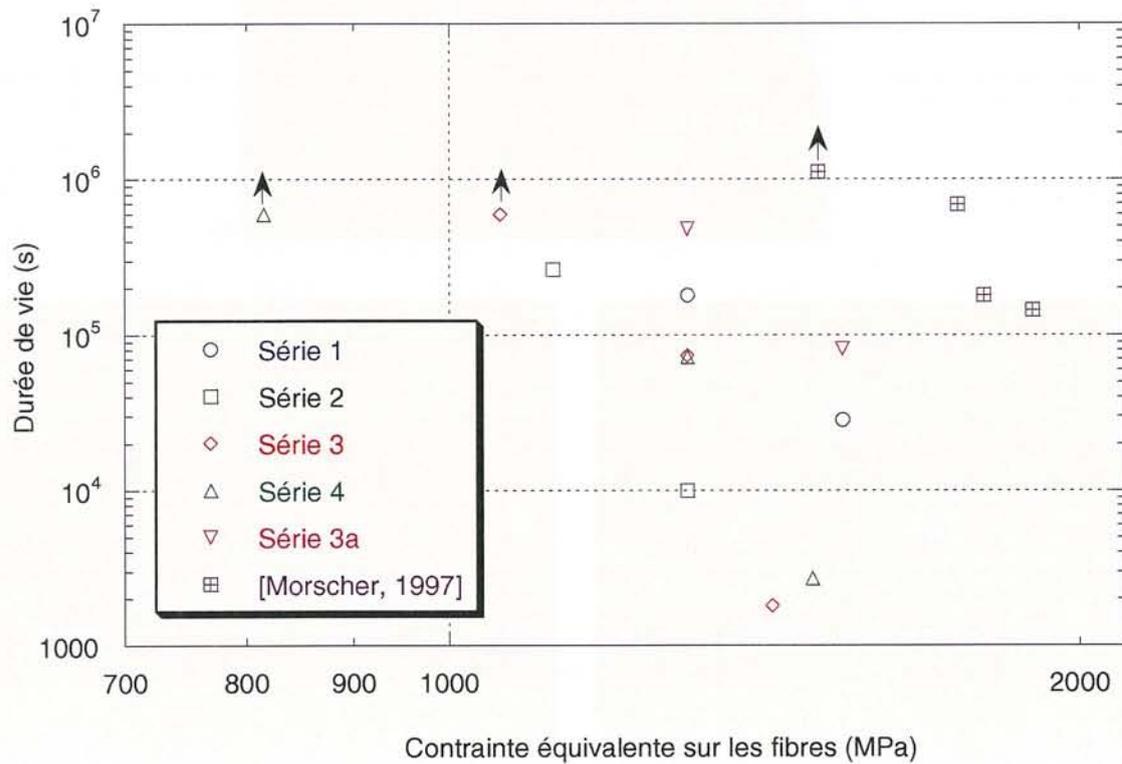


Figure III.16 : Durées de vie des minicomposites de la présente étude et de Morscher [Morscher, 1997] en fatigue statique sous air, à 700°C

La **Figure III.16** montre que les durées de vie des minicomposites de Morscher sont supérieures à celles des matériaux étudiés dans le présent travail. Les minicomposites de Morscher ne seraient pourtant pas caractérisés par une interphase de nitrure de bore particulièrement mieux cristallisé. De plus, la contrainte de cisaillement interfacial de ces matériaux ($\tau = 30\text{MPa}$, mesuré par indentation) est faible, ce qui n'est pas surprenant compte tenu des épaisseurs d'interphase importantes. Avec une telle contrainte de cisaillement interfacial et un tel degré de cristallisation, les durées de vie des minicomposites de Morscher ne devraient pas être aussi largement supérieures. Cependant, les fissures matricielles étaient apparemment à peine ouvertes. Ceci suggérerait qu'une cicatrisation a eu lieu, celle-ci aurait pu être favorisée par un excès de silicium dans la matrice. Cette hypothèse pourrait se justifier par le fait que l'interphase était moins dégradée à 700°C qu'à 500°C (température trop faible pour qu'une cicatrisation puisse avoir lieu).

3.4. Bilan

La présente étude a mis en évidence que le traitement thermique post-élaboration de l'interphase ainsi que l'absorption d'oxygène par cette dernière, indispensables à l'amélioration de son degré de cristallisation, conduisaient à *l'affaiblissement de la liaison fibre/matrice*. L'oxygène contenu dans les dépôts semblerait en effet réagir avec la fibre et la matrice aux interfaces du nitrure de bore pour conduire à la formation d'une fine couche de silice. Ce résultat suggère qu'il serait préférable d'élaborer directement un nitrure de bore très bien cristallisé. Les conditions d'élaboration, généralement avancées (température de dépôt élevée), conduisant à un nitrure de bore cristallisé sont cependant incompatibles avec le substrat (fibres Hi-Nicalon) ou avec les faibles vitesses de dépôt recherchées pour la CVI. Les durées de vie dépendraient du degré de cristallisation du nitrure de bore et très fortement de l'efficacité du transfert de charge entre fibres et matrice, ce dernier limitant l'ouverture des fissures et par conséquent l'accès de l'oxygène vers les fibres.

Bien que l'interphase BN ne semble pas présenter la même efficacité en tant que fusible mécanique que celle de pyrocarbone, celle-ci reste en terme de durée de vie plus performante en raison de la meilleure tenue à l'oxydation du nitrure de bore vis à vis du pyrocarbone [Leparoux, 1997, Bertrand, 1998].

4. ETUDE MECANIQUE DE MINICOMPOSITES SiC/BN(Si)/SiC

L'observation des faciès de rupture des fibres revêtues de dépôts minces de BN(Si) résultant des essais de traction monofilamentaire (cf 1.1.3.2.) montrait un meilleur accrochage du dépôt à la fibre que dans le cas de fibres revêtues de dépôts minces de BN, suggérant que la liaison fibre/BN(Si) était plus forte que la liaison fibre/BN. Cette liaison fibre/BN(Si), dans la mesure où elle ne serait pas trop forte, ne pourrait qu'améliorer le comportement mécanique des minicomposites à interphase de BN qui présentent une courbe Force-Déformation à plateau (cf 2.3.1.).

4.1. Description des matériaux

Les minicomposites présentent une fraction volumique de matrice de 60% et une épaisseur d'interphase BN(Si) de 0,4 μ m. Ils ont été élaborés avec la configuration de type B. Le matériau d'interphase choisi est le dépôt BN(Si) présentant le taux de silicium le plus faible (<5% at.). L'incidence du traitement thermique à la température T_1 sur le comportement mécanique du minicomposite a également été prise en compte. Les minicomposites traités à la température T_1 l'ont été une fois le dépôt de la matrice effectué. Compte tenu de la stabilité des dépôts BN(Si) vis à vis de l'air ambiant, les dépôts n'ont pas été exposés à l'air avant le traitement thermique à la température T_1 .

Les **Figures III.11 et 12** présentent respectivement l'image MET en haute résolution et le cliché de DEAS correspondant de l'interphase BN(Si) ainsi que l'image en fond noir et l'image MET en haute résolution de la séquence interfaciale dans le cas d'un minicomposite ayant subi un traitement thermique à la température T_1 .

L'interphase BN(Si) est formée d'un nitrure de bore "amorphe" contre la fibre auquel un nitrure de bore particulièrement bien cristallisé et anisotrope succède. Ces deux couches présentent des épaisseurs comparables. Cette différence de structure pourrait correspondre à une inhomogénéité en composition au sein de l'interphase, la zone "amorphe" étant probablement plus riche en silicium. Elle pourrait résulter (i) de la phase d'initiation du dépôt, (ii) du mécanisme de dépôt ou (iii) du traitement thermique à la température T_1 qui aurait pu favoriser la diffusion du silicium. La zone cristallisée présente une distance inter-réticulaire d_{002} de 0,351nm et une ouverture d'angle de 54°, traduisant respectivement un meilleur degré de cristallisation et une anisotropie plus importante que ceux de l'interphase de nitrure de bore dit cristallisé de la série 3.

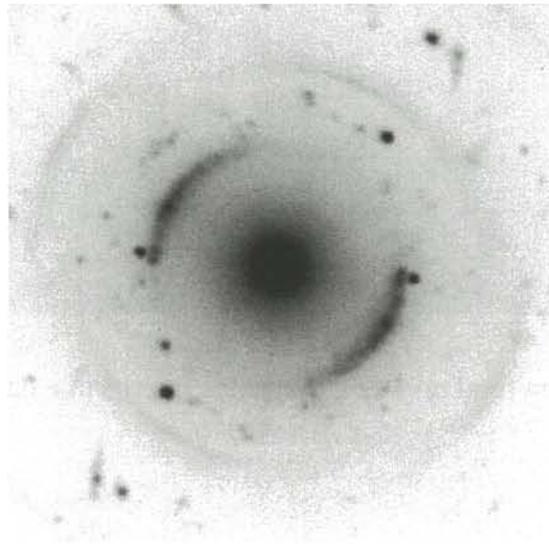
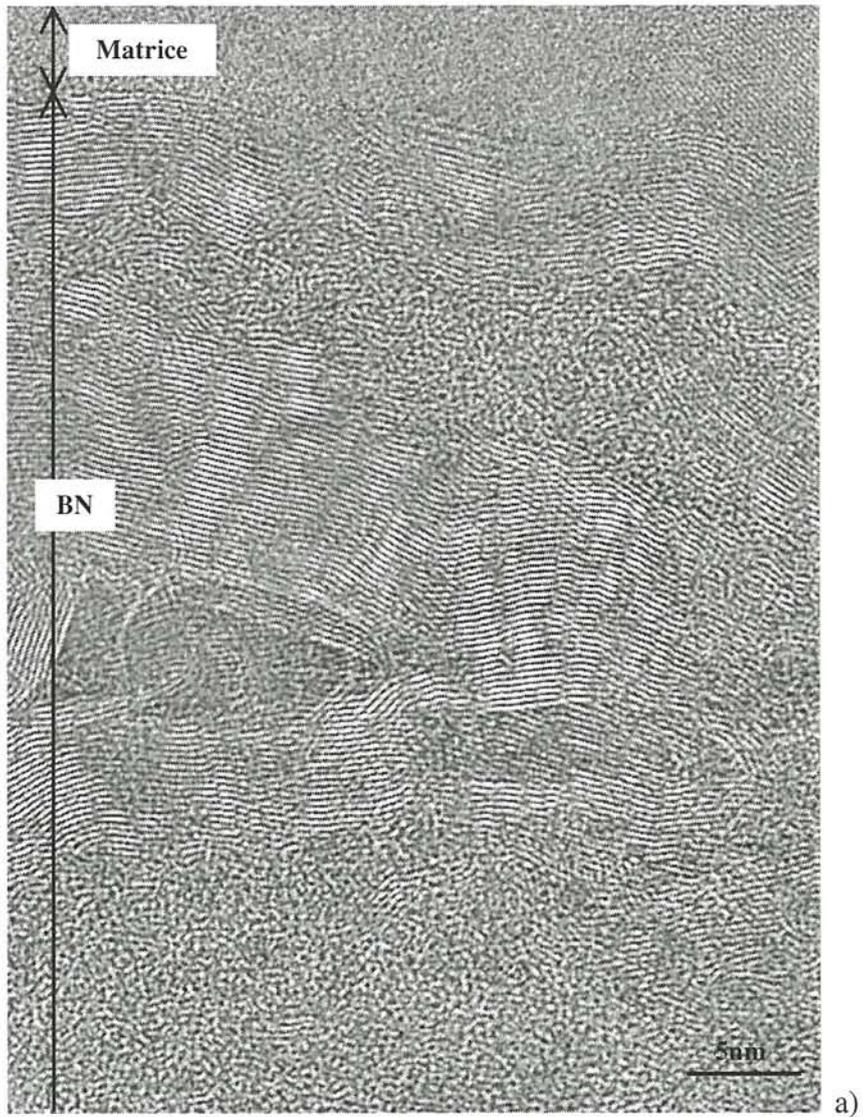


Figure III.11 : Image MET en haute résolution (a) et cliché de DEAS correspondant (b) de l'interphase BN(Si)

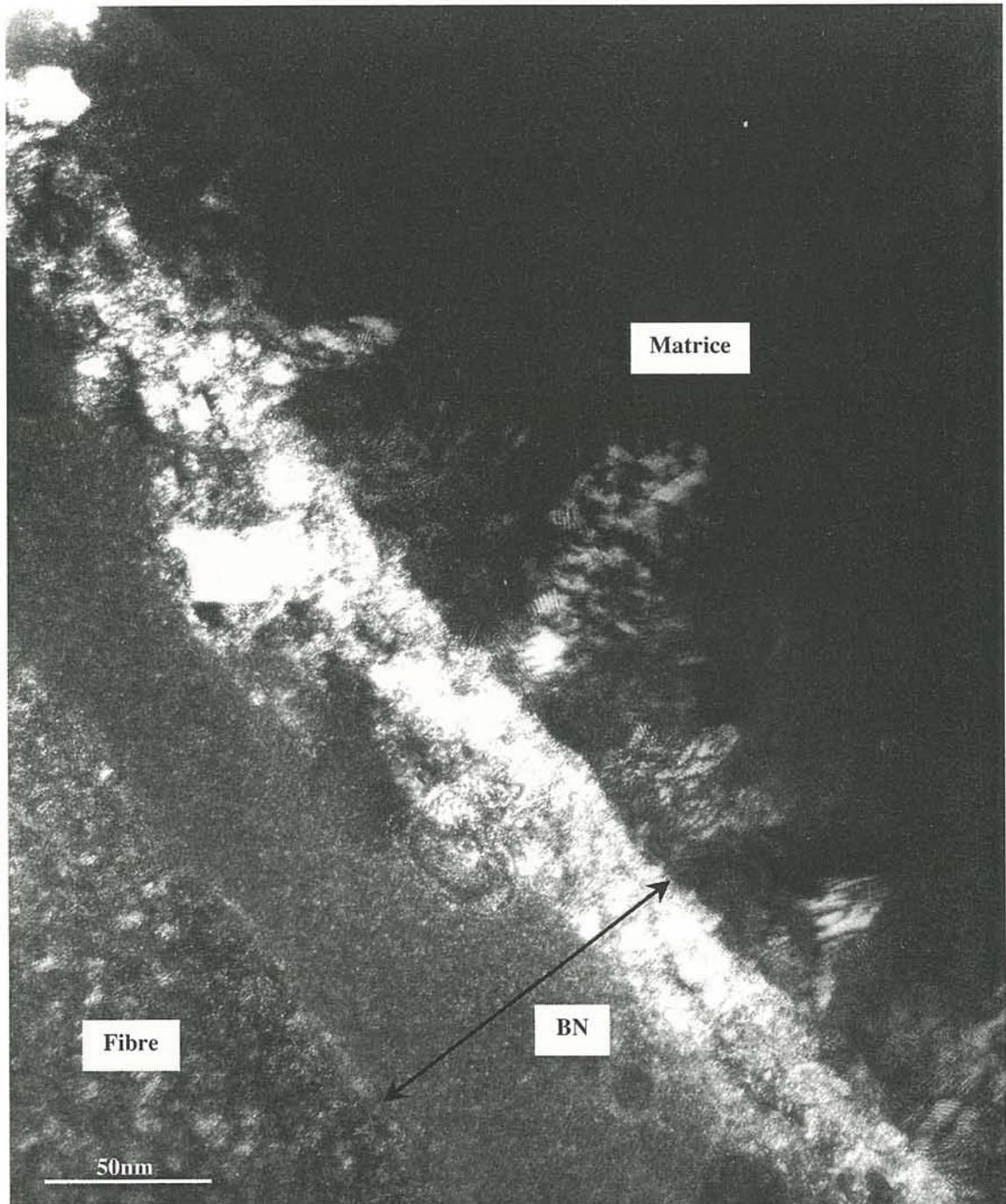


Figure III.12 : Image en fond noir de la séquence interfaciale dans les minicomposites SiC/BN(Si)/SiC

Il est important de noter que contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des séries de minicomposites SiC/BN/SiC précédentes, aucune présence de silice n'est révélée aux interfaces fibre/BN(Si) et BN(Si)/matrice dans les minicomposites SiC/BN(Si)/SiC.

4.2. Comportements mécaniques

4.2.1. Courbes de comportement mécanique

Les courbes Force-Déformation relatives aux minicomposites SiC/BN(Si)/SiC avant et après traitement à la température T_1 sont reportées à la **Figure III.13**.

La forme des courbes et les propriétés mécaniques à l'ambiante sont similaires avec :

- un comportement quasi linéaire fragile caractéristique d'une liaison fibre/matrice forte,
- des forces et des déformations moyennes à la limite élastique de 49N et 0,08% avant traitement à la température T_1 et de 44,5N et 0,08% après traitement à la température T_1 ,
- des forces et des déformations à rupture moyennes de 91N et 0,2% avant traitement à la température T_1 et de 57N et 0,12% après traitement à la température T_1 .

Les faibles valeurs de force et déformation à rupture des minicomposites à interphase BN(Si) correspondent aux forces et déformations en limite élastique des minicomposites à interphase BN. Elles traduisent une liaison fibre/matrice trop forte qui conduit à la rupture du minicomposite après l'apparition des premières fissures matricielles.

Le traitement à la température T_1 entraîne une chute des propriétés mécaniques à rupture des minicomposites. Etant donné que le traitement à la température T_1 ne modifie pas les propriétés mécaniques des fibres revêtues de BN(Si), l'abaissement des caractéristiques mécaniques des minicomposites ne peut résulter que d'un renforcement de la liaison fibre/matrice, contrairement à ce qui était observé dans le cas des interphases BN.

4.2.2. Faciès de rupture

Les minicomposites avant et après traitement à la température T_1 présentent le même type de faciès de rupture avec des faciès plans caractéristiques d'une rupture fragile et d'une liaison fibre/matrice forte (**Figure III.14**).

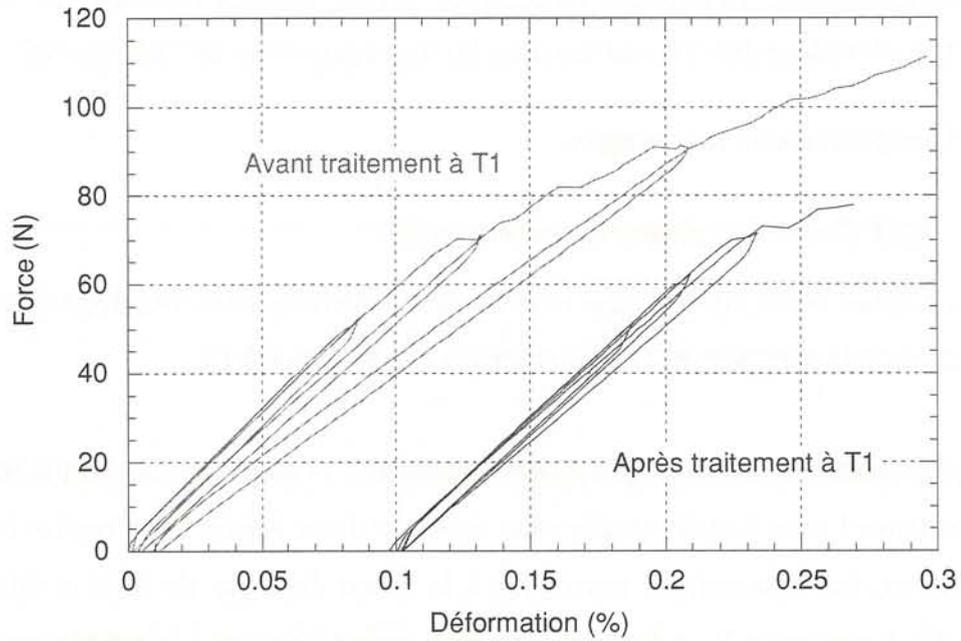


Figure III.13 : Courbes de traction à température ambiante avec cycles de déchargement-rechargement des minicomposites SiC/BN(Si)/SiC avant et après traitement à la température T_1

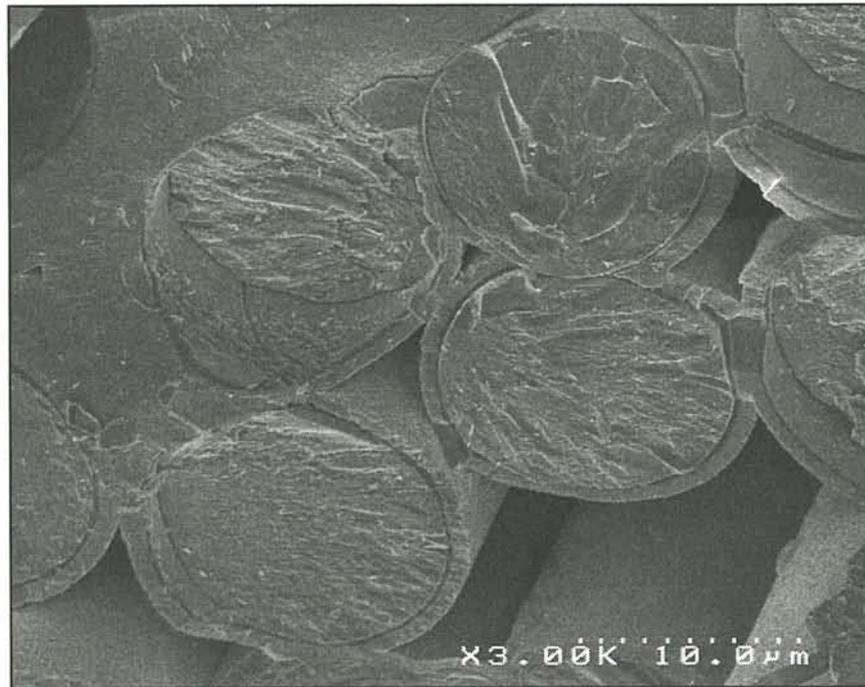


Figure III.14 : Faciès de rupture des minicomposites SiC/BN(Si)/SiC (après essais de traction à température ambiante)

4.2.3. Pas de fissuration

Les pas de fissuration des minicomposites avant et après traitement thermique sont reportés au **Tableau III.6**.

	Avant traitement à T_1	Après traitement à T_1
Pas de fissuration (μm)	120	135
[écart-type]	[58]	[67]

Tableau III.6 : Pas de fissuration moyens des minicomposites SiC/BN(Si)/SiC avant et après traitement à la température T_1

Les minicomposites SiC/BN(Si)/SiC présentent un pas de fissuration comparable à celui des minicomposites à interphase de BN "amorphe" ($0,5\mu\text{m}$ d'épaisseur) et des minicomposites à interphase de BN ("amorphe" et cristallisé) de $0,2\mu\text{m}$ d'épaisseur. Mais les minicomposites SiC/BN(Si)/SiC rompant prématurément par rapport aux minicomposites SiC/BN/SiC (entre 0,1 et 0,2% de déformation contre 0,8%), la fissuration matricielle n'a certainement pas atteint la saturation au moment de la rupture. L'état de fissuration est déjà relativement important pour ce faible état de déformation.

4.2.4. Relations entre propriétés interfaciales et comportements mécaniques

La contrainte de cisaillement interfacial (estimée à partir du modèle LRE, en exploitant l'ouverture des cycles) des minicomposites avant le traitement à la température T_1 est de l'ordre de 200MPa. Cette valeur de τ est comparable à celle obtenue pour les minicomposites avec une interphase BN de $0,2\mu\text{m}$. Dans le cas des minicomposites avec une interphase BN, la liaison chimique fibre/BN est faible alors que dans le cas des minicomposites avec une interphase BN(Si), cette liaison chimique est probablement fortement renforcée du fait de l'absence d'une couche de silice en surface des fibres et d'une continuité chimique entre la fibre et l'interphase au travers du silicium. Cette différence d'intensité de la liaison chimique pourrait expliquer que les comportements mécaniques soient de nature si différente pour des frottements à l'interface fibre/matrice aussi importants.

4.3. Bilan

L'intensité de liaison fibre/matrice dans les minicomposites SiC/BN(Si)/SiC est largement supérieure à celle dans les minicomposites à interphase BN, montrant qu'une faible

quantité de silicium (<5% at.) dans le dépôt de nitrure de bore suffit à renforcer la liaison fibre/matrice. Le dépôt de BN(Si) ne peut pas par conséquent être utilisé en tant qu'interphase dans un minicomposite, à moins de (i) diminuer la quantité de silicium présente dans le nitrure de bore et par conséquent de ne chercher qu'à améliorer la liaison fibre/matrice ou (ii) de l'associer à un matériau capable de dévier les fissures matricielles en son sein ou à l'une de ses interfaces. Le dépôt de BN(Si) serait donc éventuellement susceptible de présenter un intérêt dans les minicomposites à matrice ou à interphase multicouches.

De précédents travaux avaient montré que les composites 2D SiC/SiC à interphase BN(Si) présentaient des propriétés mécaniques à rupture certes moins intéressantes que des composites à interphase BN mais correctes tant que la teneur de silicium restait faible ($\sigma_R=175-240\text{MPa}$, $\varepsilon_R=0,4-0,6\%$ contre $\sigma_R=300\text{MPa}$, $\varepsilon_R=1-1,3\%$) [Boussant, 1998]. Ces différences de comportement mécanique entre les minicomposites de la présente étude et ceux de Boussant pourraient être reliées à la composition en surface des fibres et tendraient à montrer qu'avec les fibres NLM202, la liaison fibre/BN(Si) serait plus faible que dans le cas des fibres Hi-Nicalon.

5. CONCLUSION

Les conditions d'élaboration de nitrure de bore, compatibles avec le substrat (fibres Hi-Nicalon) et la CVI, ne permettent généralement pas de conduire à des interphases présentant un degré de cristallisation et une anisotropie élevés. Par ailleurs, la liaison fibre/matrice, dans le cas d'interphase de BN, est souvent faible.

L'intensité de la liaison fibre/BN et du transfert de charge fibre/matrice est améliorée lorsque (i) l'épaisseur de l'interphase diminue ou (ii) un élément chimique est commun à la composition de la fibre et de l'interphase, par exemple le silicium ou le bore. Récemment, il a été en effet montré que la liaison fibre/BN pouvait être forte dans le cas des fibres Sylramic [Yun, 2001]. Le meilleur transfert de charge entre fibres et matrice observé par Singh dans le cas de l'utilisation des fibres Sylramic plutôt que des fibres Hi-Nicalon résulterait vraisemblablement de la présence de bore dans les fibres Sylramic combinée éventuellement à une rugosité de la fibre plus élevée. Le cas extrême du point (ii) est de former une liaison chimique trop forte, comme cela est observé dans le cas de la présente étude avec BN(Si).

Pour pallier les défauts que l'interphase BN présente, un autre concept consiste à conserver cette interphase mais à l'utiliser au sein d'une matrice ou d'une interphase

multicouches. Dans la présente étude, il a paru intéressant de combiner au sein d'un multicouche les dépôts de BN "amorphe", cristallisé et de BN(Si) aux propriétés différentes.

CHAPITRE 4 : COMPORTEMENT MECANIQUE DE MINICOMPOSITES SEQUENCES

1. ELABORATION DE COMPOSITES A MATRICE ET INTERPHASE MULTICOUCHES _____	143
1.1. Description des matériaux _____	143
1.2. Caractérisation par MET des interfaces et interphases _____	144
2. ETUDE MECANIQUE DE MATERIAUX A MATRICE ET INTERPHASE MULTICOUCHES _____	146
2.1. Comportements mécaniques à température ambiante _____	146
2.1.1. <i>Courbes de comportement mécanique</i> _____	146
2.1.2. <i>Faciès de rupture</i> _____	149
2.1.3. <i>Pas de fissuration</i> _____	151
2.1.4. <i>Evolution de la rigidité</i> _____	151
2.1.5. <i>Relation entre propriétés interfaciales et comportements mécaniques</i> _____	153
2.2. Durées de vie _____	155
2.2.1. <i>Influence de la répartition de la matrice</i> _____	156
2.2.2. <i>Durées de vie</i> _____	156
3. CONCLUSION _____	158

Le chapitre précédent a montré les limites des propriétés mécaniques (en termes de comportement à température ambiante et de durée de vie) des minicomposites à interphase BN et BN(Si). Les résultats rapportés au chapitre 3 (concernant l'intensité des liaisons fibre/matrice en fonction du type de nitrure de bore et de l'épaisseur de l'interphase, ainsi que la durée de vie en fonction de la présence d'oxygène et du traitement thermique à la température T_1) ont été utilisés pour concevoir des matériaux susceptibles de présenter des propriétés mécaniques améliorées.

Des travaux antérieurs ont montré que les matrices et interphases multicouches pouvaient considérablement améliorer la durée de vie et la ténacité des matériaux. Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés mécaniques de matériaux réalisés à partir de matrices ou interphases séquencées.

1. ELABORATION DE COMPOSITES A MATRICE ET INTERPHASE MULTICOUCHES

1.1. Description des matériaux

Les matrices multicouches utilisées dans la présente étude peuvent être décrites par la séquence $(\text{BN}/\text{SiC})_n$ caractérisée par une épaisseur de SiC de $2,1\mu\text{m}$ et un dépôt de BN d'épaisseur et/ou de degré de cristallisation différents. Les multicouches étudiés présentent une architecture simple puisque le nombre de séquences n'a pas excédé deux. Les séquences ont été imaginées en partant du concept qu'un renforcement de la liaison fibre/matrice vis à vis de la liaison matrice/matrice (au niveau de la 2^{ème} interphase) était préférable afin de favoriser la déviation des fissures matricielles au niveau de la couche d'interphase située au sein de la matrice et ainsi maintenir les fissures le plus loin possible de la fibre [Droillard, 1997]. L'interphase conduisant à la liaison la plus forte et donc à un transfert de charge meilleur a par conséquent été déposée entre la fibre et la matrice. L'étude précédente a montré que les matériaux d'interphase potentiels pour cette application sont le nitrure de bore "amorphe" et le nitrure de bore contenant du silicium. Pour les mêmes raisons, l'épaisseur de cette interphase a été fixée à $0,2\mu\text{m}$ alors que celle de l'interphase dans la matrice a été choisie égale à $0,5\mu\text{m}$. Les matériaux à matrice multicouches étudiés sont les suivants :

- matériau A : Fibre / BN "amorphe" / SiC / BN cristallisé / SiC
- matériau B : Fibre / BN "amorphe" / SiC / BN "amorphe" / SiC
- matériau C : Fibre / BN(Si) / SiC / BN cristallisé / SiC

L'étude des interphases multicouches a été peu développée en raison des vitesses de dépôt de BN élevées, qui rendent difficile le contrôle des faibles épaisseurs. Le seul matériau à interphase multicouches étudié est le :

- matériau D : Fibre / BN(Si) / BN cristallisé / SiC

L'épaisseur totale de l'interphase est de 0,3 μ m avec respectivement 0,1 μ m de BN(Si) et 0,2 μ m de BN cristallisé.

L'ensemble de ces matériaux correspond à la configuration C (cf § 3.1.1. du chapitre 3) et a subi un traitement thermique à la température T_1 . Il est rappelé que contrairement à l'interphase de BN "amorphe", l'interphase de BN cristallisé a été exposée à l'air avant le traitement thermique à la température T_1 . Les observations par MET (cf chapitre 3) des interphases des minicomposites provenant des séries 2 et 3 ont montré que le nitrure de bore ne présentait en fait qu'un degré de cristallisation légèrement supérieur à celui du nitrure de bore "amorphe".

1.2. Caractérisation par MET des interfaces et interphases

Les interphases de BN "amorphe", de BN cristallisé et de BN(Si) déposées contre la fibre ont été largement décrites au chapitre 3. Les interphases déposées dans les mêmes conditions mais au sein de la matrice sont supposées présenter les mêmes particularités. Il n'est pas exclu cependant que les interfaces fibre/(BN)_{1ère séquence} et (SiC)_{1ère séquence}/(BN)_{2ème séquence} soient sensiblement différentes. La rugosité de la fibre est en effet plus faible que celle de la matrice SiC et les compositions chimiques de la fibre et de la matrice présentent respectivement un excès de carbone et de silicium par rapport à la stoechiométrie. Par ailleurs, la nature du substrat pourrait intervenir sur le mécanisme de dépôt, conduisant ainsi à des degrés de cristallisation des dépôts différents.

Compte tenu du comportement mécanique à température ambiante singulier du matériau C, l'interphase BN au sein de la matrice de ce composite a fait l'objet d'observations par MET.

Les arcs étendus et diffus des clichés de DEAS montrent que le dépôt de BN au sein de la matrice est faiblement cristallisé et peu texturé (**Figure IV.1**). L'ouverture angulaire (OA) de 70° et la distance inter-réticulaire d_{002} de 0,376nm traduisent respectivement une anisotropie identique et un degré de cristallisation plus faible que celui du nitrure de bore cristallisé. Celui-ci serait également plus faible que celui du nitrure de bore "amorphe".

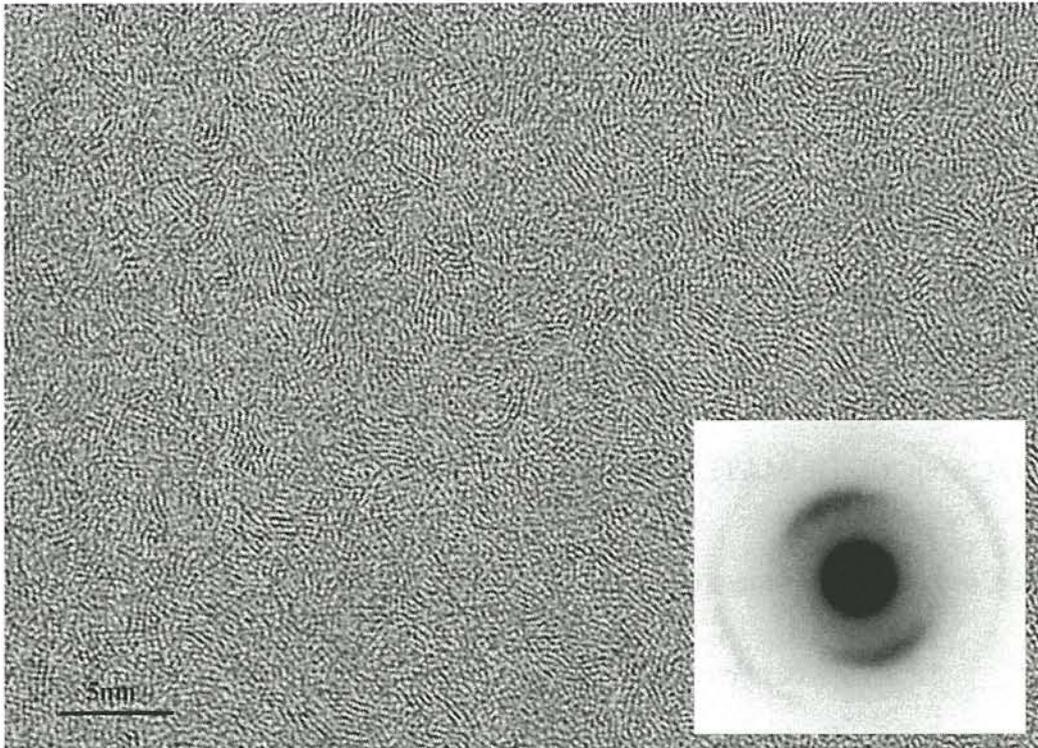


Figure IV.1 : Image MET en haute résolution et cliché de DEAS correspondant de l'interphase BN au sein de la matrice dans le matériau C

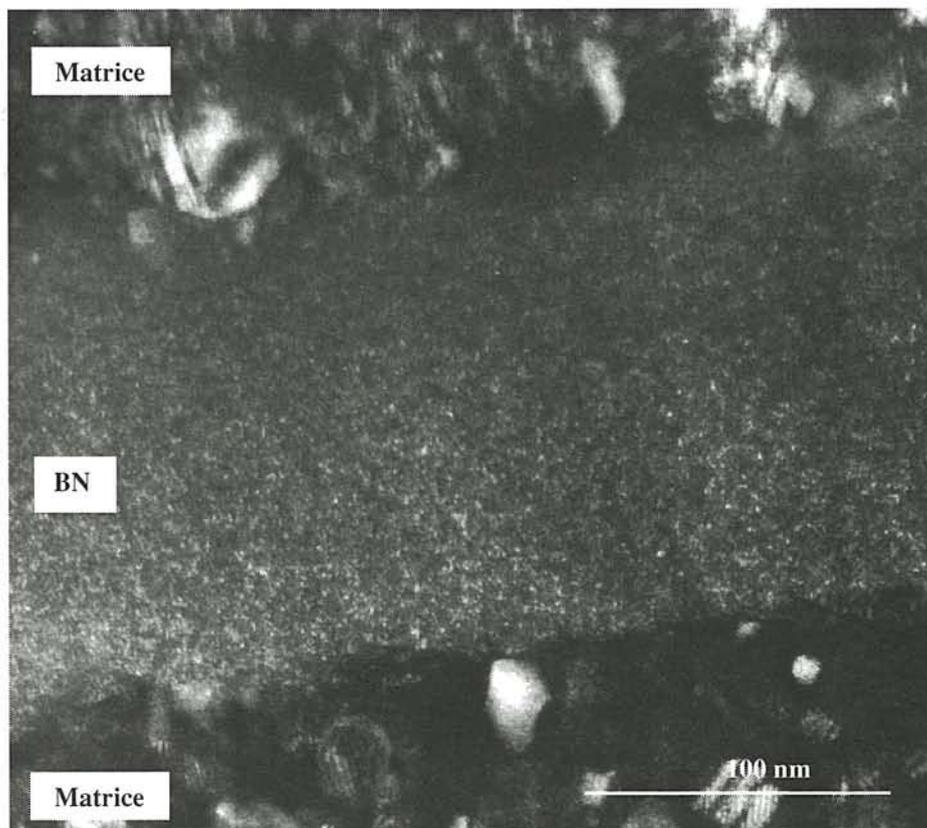


Figure IV.2 : Image en fond noir de l'interphase BN située au sein de la matrice dans le matériau C

L'analyse des deux zones interfaciales séparant l'interphase de nitrure de bore située dans la matrice ((SiC)_{1ère séquence}/(BN)_{2ème séquence} et (BN)_{2ème séquence}/(SiC)_{2ème séquence}) ne montre pas la présence de silice comme cela a pu être observé de part et d'autre de l'interphase dans les minicomposites de la série 3 (**Figure IV.2**).

Le fait que le degré de cristallisation de cette interphase soit plus faible que celui qui était attendu de même que l'absence de trace d'oxygène aux interfaces, conduisent à penser que les conditions d'élaboration de ce matériau étaient incorrectement contrôlées.

2. ETUDE MECANIQUE DE MATERIAUX A MATRICE ET INTERPHASE MULTICOUCHES

2.1. Comportements mécaniques à température ambiante

2.1.1. Courbes de comportement mécanique

Les courbes Force-Déformation caractéristiques de l'ensemble des matériaux séquencés sont présentées à la **Figure IV.3**.

L'allure des courbes et les propriétés mécaniques à température ambiante des divers matériaux sont très différentes. Leurs caractéristiques sont rassemblées au **Tableau IV.1**.

	Matériau A	Matériau B	Matériau C	Matériau D
Comportement mécanique	Non linéaire endommageable	Non linéaire endommageable	Linéaire fragile	Non linéaire endommageable
Nature de la liaison fibre/matrice	Liaison intermédiaire	Liaison intermédiaire	Liaison forte	Liaison faible
Force moyenne à la limite élastique (N)	115	95	-	75
Déformation moyenne à la limite élastique (%)	0,20	0,15	-	0,12
Force à rupture moyenne (N)	194 [5]	191 [22]	114 [28]	183 [22]
Déformation à rupture moyenne (%)	0,80	0,76	0,20	0,83

Tableau IV.1 : Caractéristiques mécaniques des matériaux à matrice et interphase multicouches sollicités en traction à température ambiante

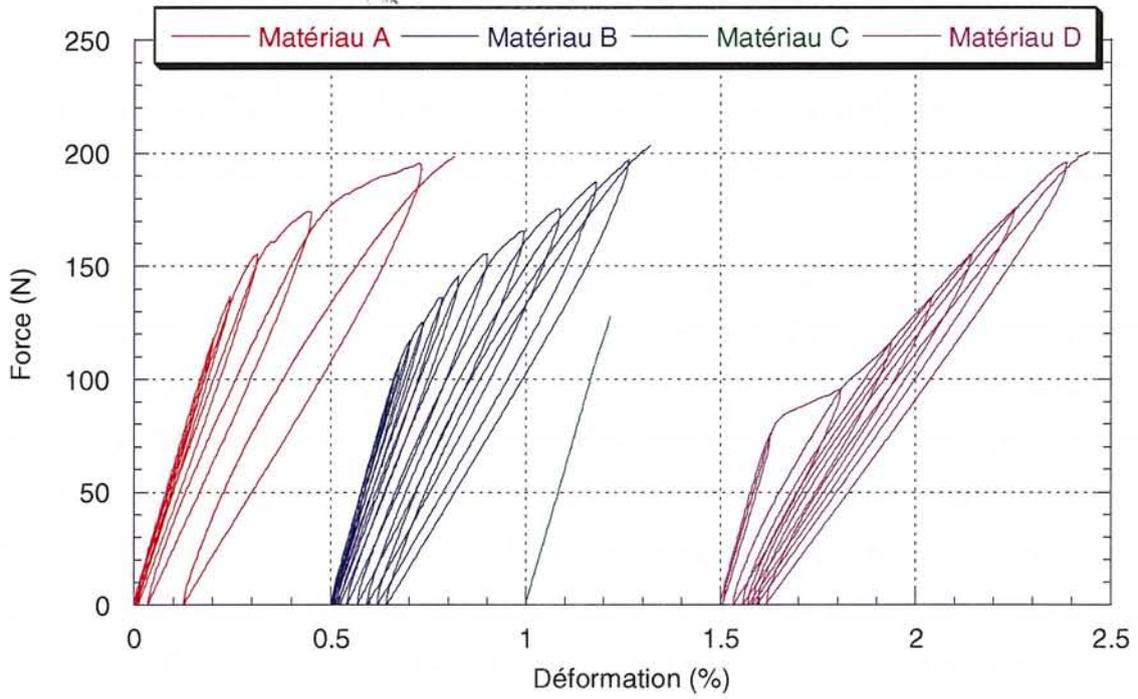


Figure IV.3 : Courbes de traction à température ambiante avec cycles de déchargement-rechargement des minicomposites à matrice et interphase multicouches

Les matériaux A, B et D présentent des propriétés mécaniques à rupture voisines de celles des minicomposites non séquencés. Le domaine élastique est en revanche plus étendu, en particulier dans le cas des matériaux A et B. Cette dernière observation ne résulterait vraisemblablement pas du type de configuration de l'échantillon (cf § 3.1.1. du chapitre 3). Des travaux antérieurs [Diefendorf, 1988] ont en effet montré que le séquençage de la matrice permettait d'augmenter la ténacité du matériau.

Les niveaux de force et de déformation à rupture du matériau C, relativement faibles correspondent approximativement aux valeurs en limite élastique des matériaux A et B.

Le comportement mécanique à température ambiante du matériau A, amélioré par rapport à celui du matériau B, pourrait être consécutif à la présence de l'interphase au sein de la matrice, jouant efficacement son rôle de fusible mécanique. Ce dernier peut être assuré grâce à l'existence : (i) d'une interphase présentant une texture anisotrope ou (ii) d'interfaces, de part et d'autre de l'interphase, caractérisées par des liaisons chimiques faibles. Les interphases au sein de la matrice des matériaux A et B présentent une microstructure et une microtexture relativement voisines (cf caractérisation par MET du chapitre 3). En revanche, la présence de couches de silice de part et d'autre du nitrure de bore au sein de la matrice du matériau A, pourrait favoriser une décohésion au niveau de cette interphase. La présence de couches de silice similaires avait en effet été observée dans le cas de minicomposites non séquencés et pour un nitrure de bore élaboré et traité dans des conditions identiques, au niveau des interfaces fibre/BN et BN/matrice. Ces couches de silice sont absentes ou elles sont d'épaisseur trop faible pour affaiblir les liaisons chimiques le long des interfaces du matériau B.

Le comportement mécanique à température ambiante du matériau D, par la présence d'un plateau entre la zone élastique et celle de reprise de la charge par les fibres, est à rapprocher de celui des minicomposites non séquencés présentant une interphase BN de $0,5\mu\text{m}$ d'épaisseur. Le comportement de ce composite est vraisemblablement associé à une liaison fibre/matrice plutôt faible. Il est à opposer à celui des minicomposites non séquencés avec une interphase BN contenant du silicium, qui présente un caractère fragile.

Le comportement fragile du matériau C est lui à rapprocher de celui des minicomposites non séquencés présentant une interphase BN(Si). Il montre que l'interphase BN au sein de la matrice ne joue pas dans ce cas son rôle de fusible mécanique. Les liaisons

chimiques entre cette interphase et la matrice, sont vraisemblablement trop fortes, comme le laisse suggérer l'absence de silice le long des interfaces.

2.1.2. *Faciès de rupture*

Les divers matériaux étudiés présentent des faciès de rupture très différents, en accord avec leurs comportements mécaniques à température ambiante (**Figure IV.4**).

Dans le cas du matériau A, les décohésions ont lieu aussi bien à l'interface fibre/BN qu'au sein de la matrice. Les longueurs de fibres extraites qui sont soit nues, soit recouvertes de la première couche de SiC sont respectivement inférieures à 50 μ m et à 30 μ m.

Dans le cas du matériau B, les décohésions se produisent essentiellement à l'interface fibre/BN, les longueurs de fibres nues extraites étant de l'ordre de quelques dizaines de μ m. Les fibres revêtues de la première couche de SiC sont en revanche très peu extraites. Ces observations suggèrent que pour un même nitrure de bore ("amorphe"), la liaison fibre/BN est plus faible que la liaison matrice/BN, probablement du fait des différences de rugosité et de composition chimique des surfaces de la fibre et de la matrice en vis à vis.

Les différences de longueurs de fibres revêtues de la première couche de SiC extraites des matériaux A et B corroborent l'hypothèse que le procédé d'élaboration du nitrure de bore cristallisé permet de créer des liaisons faibles au niveau des zones interfaciales, de part et d'autre de l'interphase et d'augmenter ainsi l'aptitude de cette interphase à dévier les fissures matricielles.

Le matériau C présente un faciès de rupture plan caractéristique d'une rupture fragile, démontrant que les interphases BN dans la matrice et contre la fibre ne jouent pas leur rôle de déviateur de fissures. Il est inattendu de constater que l'interphase BN cristallisée située au sein de la matrice n'ait pas joué son rôle de fusible mécanique comme dans le matériau A, alors que la décohésion au niveau de cette interphase aurait pu être favorisée par le renforcement de la liaison fibre/BN(Si) vis à vis de la liaison fibre/BN. L'observation par MET de l'interphase BN située au sein de la matrice du matériau C a mis en évidence qu'il s'agissait en fait d'un nitrure de bore "amorphe" alors qu'il aurait dû être cristallisé. Il n'est donc pas surprenant d'observer, une rupture de cette interphase dans le plan de la fissure matricielle, comme pour le matériau B.

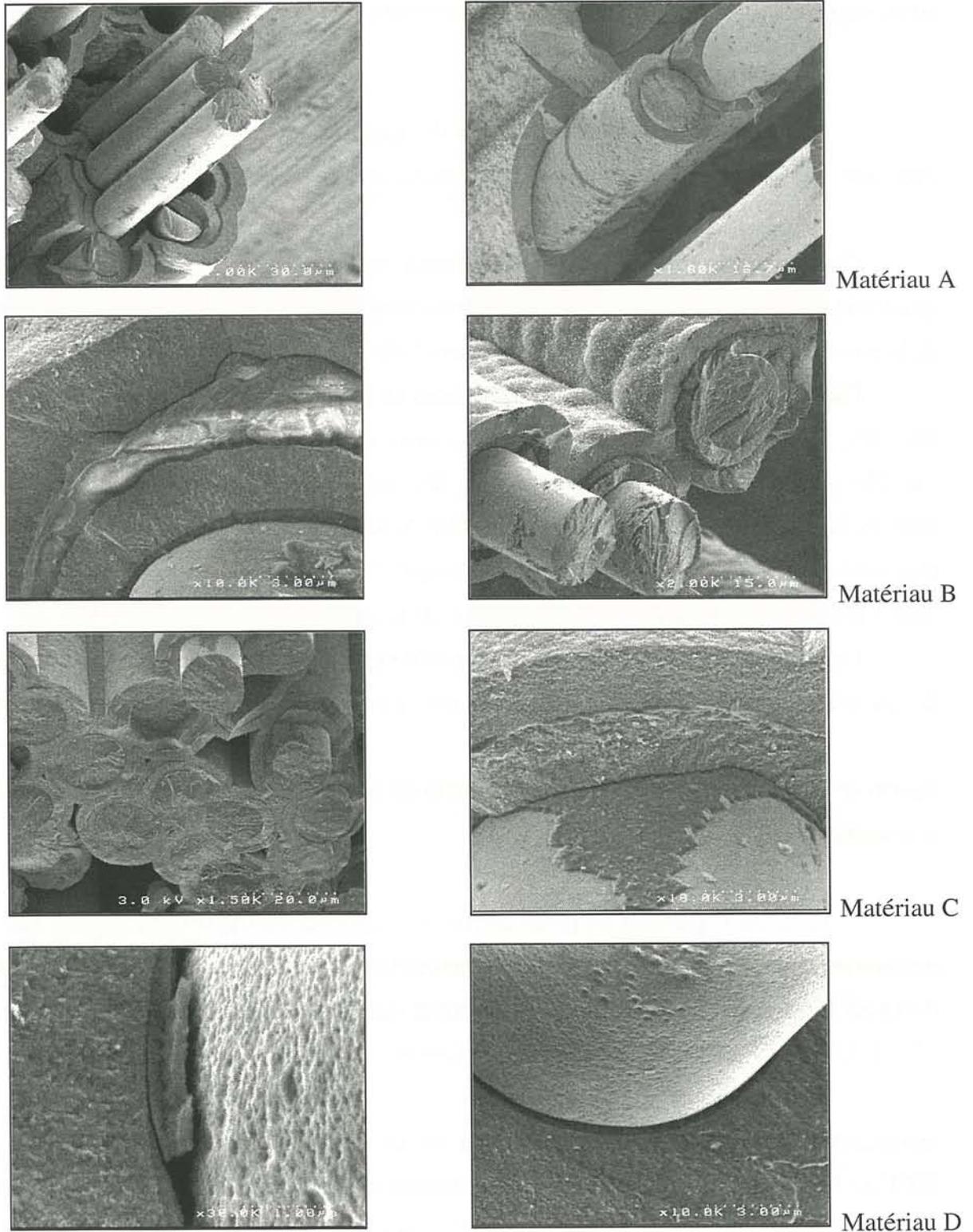


Figure IV.4 : Observations au MEB des faciès de rupture (après essais de traction à température ambiante) des minicomposites à matrice et interphase multicouches

Le matériau D présente un faciès de rupture montrant des fibres déchaussées caractéristique d'une rupture non fragile et d'une liaison fibre/matrice faible. Les analyses par SEA de la surface des fibres extraites montrent que les décohésions ont eu lieu à l'interface fibre/BN(Si), traduisant une liaison fibre/BN(Si) faible alors qu'elle était attendue particulièrement forte. L'effet couplé du traitement thermique post-élaboration et de la présence d'oxygène, résultant de l'exposition à l'air de la couche de nitrure de bore qui recouvre celle de BN(Si) est probablement responsable de cet affaiblissement inattendu.

2.1.3. Pas de fissuration

Le pas de fissuration des minicomposites testés a été mesuré au niveau de la couche externe de la matrice SiC. Il peut exister un pas de fissuration au niveau de la couche interne de la matrice SiC plus faible que celui mesuré au niveau de la couche externe, en particulier dans le cas du matériau A.

Les matériaux A, B et D présentent des pas de fissuration apparents voisins, de l'ordre de 150 μ m.

2.1.4. Evolution de la rigidité

L'évolution du paramètre d'endommagement (estimé à partir du rapport des rigidités $E_{(t)}/E_0$ en fonction de la déformation) en fonction de la déformation est présentée à la **Figure IV.5**.

Le paramètre d'endommagement augmente plus rapidement avec la déformation dans le cas du matériau D que dans le cas des matériaux A et B. Ce phénomène traduit un endommagement plus important au-delà de la limite élastique, qui est cohérent avec la liaison fibre/matrice particulièrement faible, déjà suggérée par l'allure des courbes de comportements mécaniques à température ambiante de ces matériaux. Quel que soit le matériau séquencé étudié, la limite $1-E_fV_f/E_0$ n'est jamais atteinte, montrant que la matrice supporte encore une partie de l'effort jusqu'à la rupture du minicomposite.

Quel que soit le matériau séquencé (matrice ou interphase), son endommagement reste plus faible que celui des matériaux non séquencés.

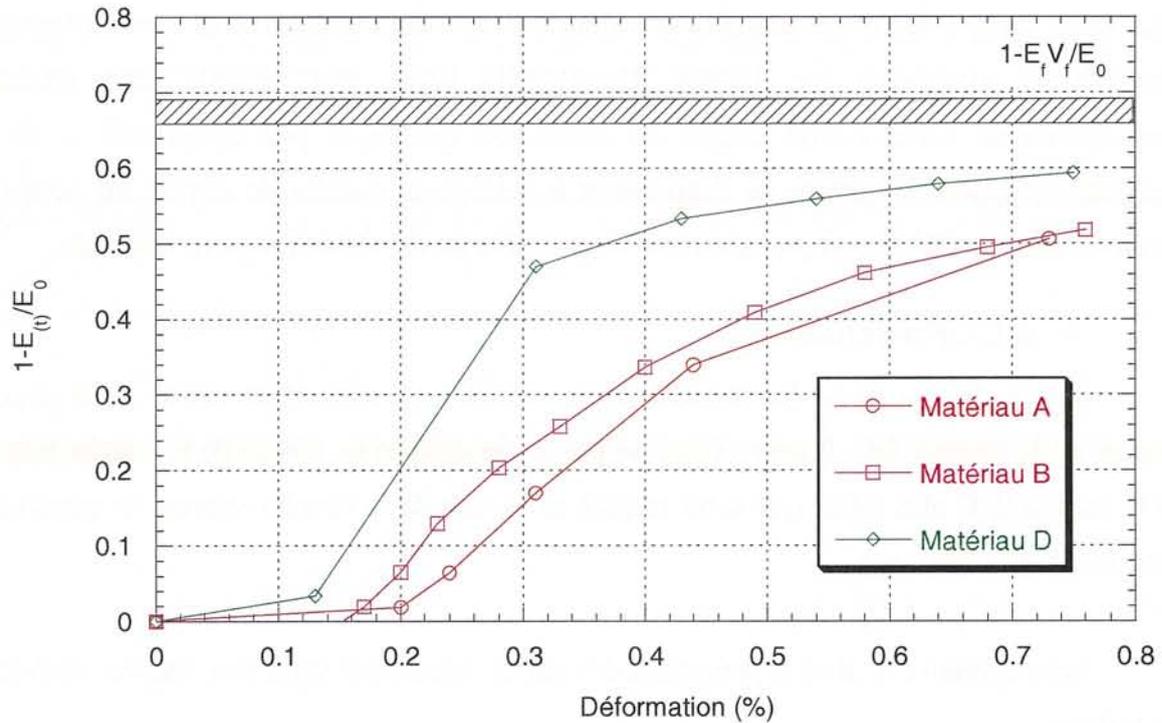


Figure IV.5 : Evolution du paramètre d'endommagement pour les minicomposites à matrice et interphase multicouches lors d'un essai de traction à température ambiante

	Modèle LRLC	Modèle CLR		Modèle LRE		
	Calcul de τ à partir de la courbe enveloppe (MPa)	Calcul de τ à partir du cycle de saturation (MPa)	Calcul de G_{ic} à partir du cycle de saturation (N/m)	Calcul de τ à partir du dernier cycle (MPa)	Calcul de τ à partir de la courbe enveloppe (MPa)	Calcul de G_{ic} à partir de la courbe enveloppe (N/m)
Matériau A	47 ± 4	9 ± 1	18 ± 2	48 ± 2	17 ± 2	$4,7 \pm 0,5$
Matériau B	60 ± 4	17 ± 2	16 ± 1	48 ± 5	24 ± 3	$3,3 \pm 0,7$
Matériau D	40 ± 1	15 ± 2	6 ± 1	48 ± 16	23 ± 4	$0,2 \pm 0,7$

Tableau IV.2 : Contraintes de cisaillement interfacial et d'énergie de décohésion interfaciale calculées à partir des courbes de traction sur minicomposites

2.1.5. Relation entre propriétés interfaciales et comportements mécaniques

Les contraintes de cisaillement interfacial τ et les taux critiques de restitution d'énergie de décohésion G_{ic} estimés à partir des modèles CLR [Corne, 1992], LRLC [Lamon, 1992] et LRE [Lamon, 1995] sont reportés au **Tableau IV.2**.

Les remarques faites sur les minicomposites non séquencés restent valables pour ces matériaux. Un même état d'endommagement est estimé différemment selon les modèles appliqués mais il reste cohérent, compte tenu que la contribution du frottement dans le processus de dissipation d'une même quantité d'énergie évolue de façon inverse à celle de création de surface.

Dans un minicomposite à matrice multicouche, le chemin de propagation des fissures matricielles devient complexe, puisqu'il n'est plus dans un seul plan. Appliquer les différents modèles LRE, CLR, LRLC à l'exploitation des courbes de traction des minicomposites à matrice multicouches revient à simplifier le système à une matrice monocouche équivalente (de même épaisseur) avec une fissure droite unique, conduisant à un déplacement identique pour une même force appliquée.

Dans le cas du matériau D, la fissure matricielle n'étant pas déviée avant d'atteindre les fibres, les valeurs des caractéristiques interfaciales extraites de sa courbe de comportement mécanique peuvent être considérées comme correctes vis à vis de celles obtenues pour les matrices monocouche.

En revanche, dans le cas du matériau A (et dans une moindre mesure, dans le cas du matériau B), des longueurs importantes de décohésion dans l'interphase située au sein de la matrice sont observées. Les valeurs des paramètres interfaciaux de ces matériaux ne sont pas en accord avec : (i) l'allure des courbes de comportement mécanique et d'évolution du paramètre d'endommagement, (ii) la complexité des processus dissipatifs d'énergie (tortuosité des fissures et multiplication des surfaces frottantes) et (iii) un transfert de charge entre les fibres et la matrice beaucoup plus intense comparé à celui de l'ensemble des matériaux de cette étude.

L'évolution de la contrainte de cisaillement interfacial du matériau D (calculée à partir du modèle LRLC) en fonction du déplacement montre que τ atteint une valeur constante à partir d'un certain degré d'allongement (correspondant à la saturation de la fissuration matricielle) comme dans le cas des matériaux non séquencés alors qu'il ne cesse d'évoluer jusqu'à la rupture dans le cas des matériaux A et B (**Figure IV.6**).

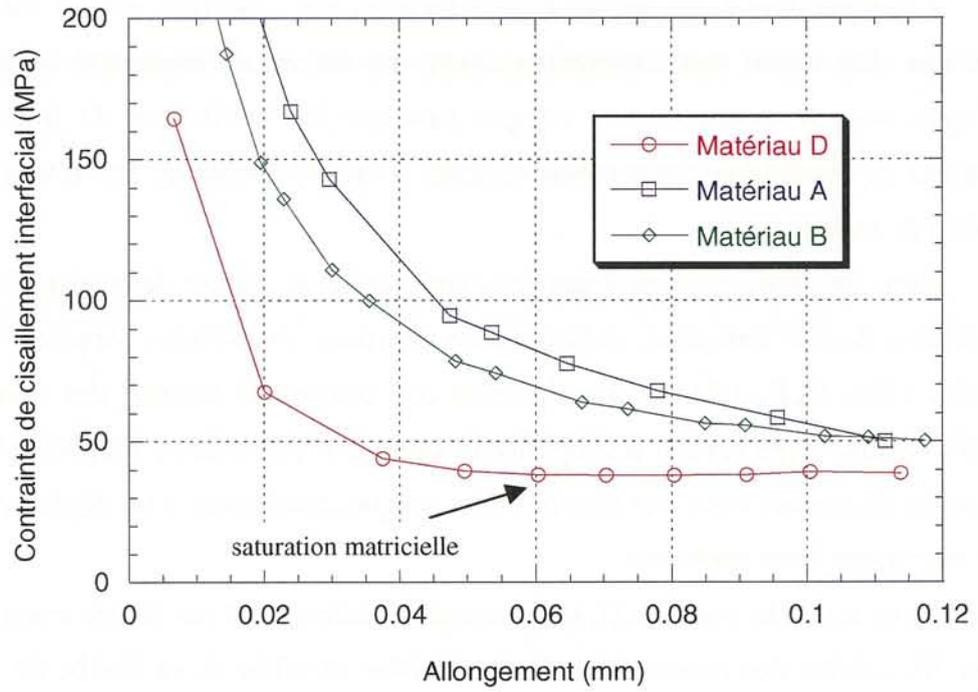


Figure IV.6 : Evolution de la contrainte de cisaillement interfacial en fonction du déplacement d'après le modèle LRLC

Il est probable, comme le montrait déjà l'évolution du paramètre d'endommagement en fonction de la déformation, que la saturation de la fissuration matricielle ne soit pas atteinte au moment de la rupture dans les matériaux A et B.

2.2. Durées de vie

Les essais de durée de vie ont été réalisés selon la procédure décrite au chapitre 3, § 2.1.1.. Ils ont porté sur deux à trois échantillons en moyenne par chaque type de matériau. L'ensemble des minicomposites testés correspond à la configuration de type C.

2.2.1. Influence de la répartition de la matrice

Tout comme l'influence du type de configuration des échantillons sur le comportement mécanique à température ambiante a été traitée au chapitre précédent (cf paragraphe 3.1.1.), son incidence sur la durée de vie des matériaux a été également étudiée, notamment parce que les minicomposites non séquencés et ceux à matrice et interphase multicouches sont issus de configurations différentes (respectivement B et C). Un lot de minicomposites correspondant à la série 3 a été élaboré selon les deux configurations.

Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau IV.3**.

	Configuration B	Configuration C
Durée de vie (h)	17	< 1

Tableau IV.3 : Durées de vie en fatigue statique, à 700°C, sous air sous une charge appliquée de 100N

Les minicomposites issus de la configuration B présentent une durée de vie voisine de celle obtenue pour le même type de minicomposites dans le chapitre 3, montrant une bonne reproductibilité des résultats. La durée de vie des minicomposites issus de la configuration C est par contre très largement inférieure à celle des minicomposites issus de la configuration B. Bien que la fraction volumique de matrice soit identique pour les deux configurations, l'épaisseur de matrice au cœur et en périphérie du minicomposite est très différente dans le cas de la configuration B. Il est vraisemblable que seule la matrice en périphérie du minicomposite soit fissurée au début du test de fatigue. Ce retard à la fissuration de la matrice pourrait se traduire par un plus grand nombre de fibres protégées contre l'oxydation et donc par l'amélioration de la durée de vie des minicomposites issus de la configuration B.

Il s'avère donc que les minicomposites à interphase ou matrice multicouches ont été élaborés dans une configuration plutôt défavorable par rapport aux minicomposites non séquencés. Ainsi, les durées de vie obtenues sont elles probablement sous estimées par rapport aux propriétés potentielles des minicomposites à interphase ou matrice multicouches.

2.2.2. Durées de vie

La limite élastique des matériaux à matrice et interphase multicouches étant supérieure à celle des matériaux non séquencés, ils ont été testés en fatigue sous des charges généralement plus élevées.

Les durées de vie des matériaux A, B et D testés en fatigue statique pour une charge de 120N sont rassemblées au **Tableau IV.4**.

	Matériau A	Matériau B	Matériau D
Durée de vie (h)	72	22,5	2-7,5

Tableau IV.4 : Durées de vie en fatigue statique à 700°C, sous air, sous une charge de 120N

Compte tenu de la faible différence de degré de cristallisation des interphases BN au sein de la matrice dans les matériaux A et B, la durée de vie supérieure du matériau A ne résulte probablement pas d'une meilleure résistance à l'oxydation de cette interphase. En revanche, le chemin de propagation des fissures matricielles observé sur les sections polies longitudinales après les tests de durée de vie montre que les chemins d'accès de l'oxygène vers les fibres sont plus longs dans le cas du matériau A du fait de la déviation des fissures au niveau de l'interphase située au sein de la matrice (**Figure IV.7**). Ainsi la durée de vie s'en retrouve-t-elle certainement améliorée.

Le matériau D présente la durée de vie la plus faible bien que les propriétés en terme de résistance à l'oxydation de son interphase soient attendues meilleures, suggérant qu'il est préférable de limiter l'ouverture des fissures et par conséquent d'améliorer le transfert de charge. Il présente en effet une durée de vie voisine de celle des minicomposites des séries 3 et 4 pour une charge de 100N.

La **Figure IV.8** montre que les minicomposites à matrice multicouche présentent une durée de vie supérieure aux autres minicomposites de la présente étude mais leurs propriétés restent encore bien inférieures à celles des matériaux de Morscher [Morscher, 1997] qui ne sont pourtant pas des matériaux séquencés.

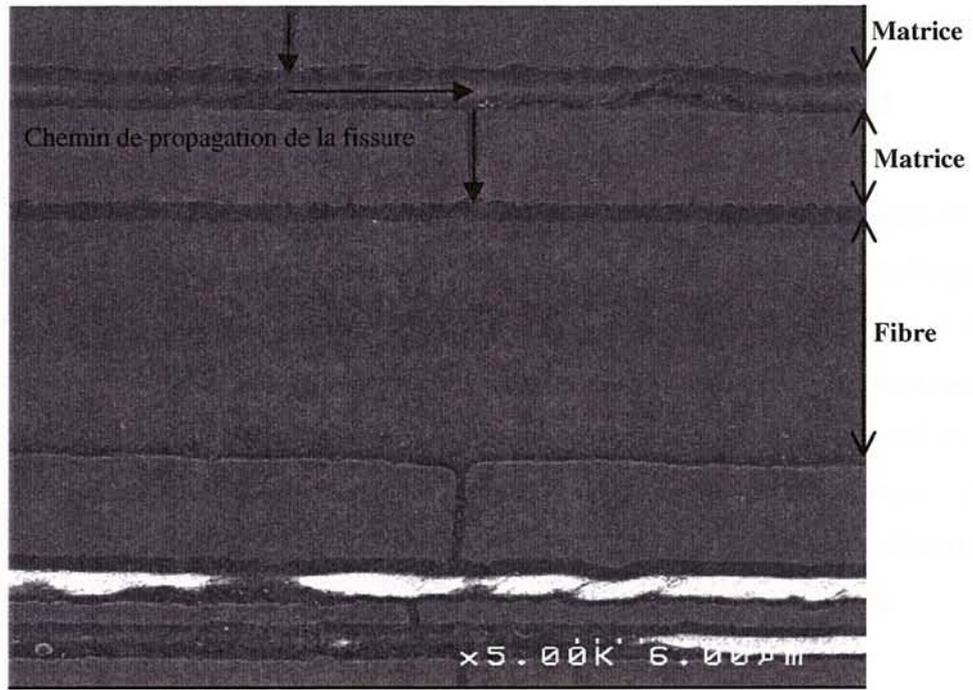


Figure IV.7 : Observation par MEB de la déviation des fissures matricielles dans le matériau B

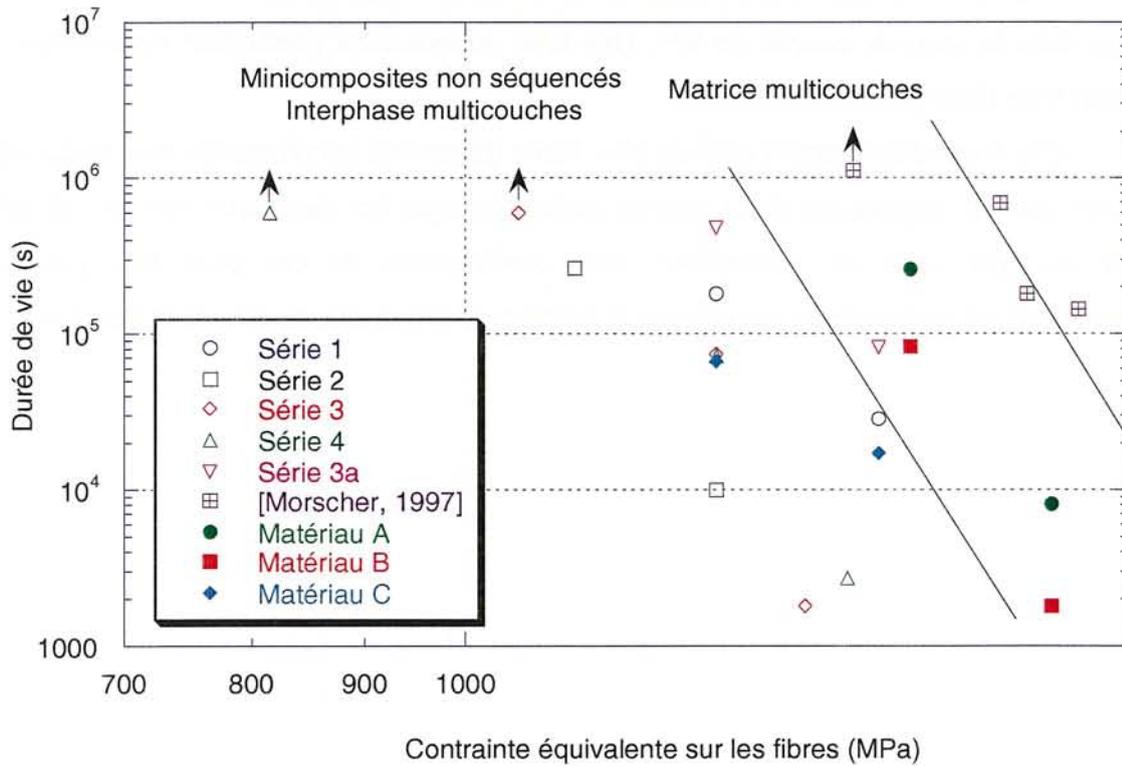


Figure IV.8 : Durées de vie des minicomposites de l'étude et de Morscher [Morscher, 1997], sous air, à 700°C

3. CONCLUSION

Le comportement mécanique à température ambiante et la durée de vie du matériau D sont similaires aux propriétés mécaniques des minicomposites présentant une interphase BN cristallisée de $0,5\mu\text{m}$ d'épaisseur. Le séquençage de l'interphase ne semblerait pas améliorer significativement le transfert de charge entre les fibres et la matrice. De même, l'amélioration de la résistance à l'oxydation de l'interphase avec l'introduction d'une sous-couche de BN(Si) n'apparaît pas être une solution déterminante pour accroître la durée de vie du minicomposite. Les fissures matricielles étant toujours déviées à la surface des fibres, la durée de vie est en fait contrôlée d'une part par la résistance à l'oxydation de la zone interfaciale et d'autre part par celle des fibres.

Il aurait été vraisemblablement pertinent d'étudier un minicomposite du type :

Fibre / BN(Si) / BN "amorphe" / SiC

afin de pouvoir effectivement juger de l'intérêt du séquençage de la matrice. Cette combinaison devrait en effet présenter une liaison fibre/BN(Si) plus forte (puisque dans ce cas-là, l'exposition à l'air de l'interphase de BN n'est pas requise), condition nécessaire pour que la décohésion se passe loin de la fibre, c'est-à-dire à l'interface entre les deux couches de BN ou dans la seconde couche de BN. Une telle combinaison permettrait de conclure sur l'efficacité de l'interphase multicouche.

Cette étude démontrerait qu'il est plus facile d'accroître les propriétés mécaniques d'un matériau par un séquençage de la matrice (même lorsque les séquences sont très simples) plutôt que par celui de l'interphase. Une amélioration de ces propriétés peut être raisonnablement envisagée en augmentant le nombre de séquences au sein de la matrice.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'est inscrite dans un contexte plus général au laboratoire qui vise à l'amélioration de la durée de vie des composites SiC/SiC. Ainsi, un certain nombre de travaux traitant de l'interphase de nitrure de bore, du séquençage de l'interphase et du développement du pouvoir autocicatrisant de la matrice a-t-il déjà été réalisé dans cette perspective. La présente étude a combiné l'interphase BN, qui possède une meilleure résistance à l'oxydation que l'interphase de pyrocarbone et le concept du séquençage de la matrice qui a déjà montré son efficacité sur les propriétés mécaniques à chaud et sous air dans les composites.

La résistance à l'oxydation du nitrure de bore peut être améliorée soit en donnant à ce dernier un degré de cristallisation élevé par élévation de la température de dépôt, par traitement thermique post-élaboration et/ou par dopage à l'aide de carbone, soit avec l'ajout de silicium qui conduit à la formation d'un oxyde borosilicaté plus visqueux.

Le nitrure de bore est élaboré à partir du système (BCl_3 , NH_3 , H_2) à basse température et sous faible pression. Lorsqu'il est élaboré dans de telles conditions, le nitrure de bore présente un faible degré de cristallisation. Du fait que sa stabilité vis à vis de l'air ambiant et que sa résistance à l'oxydation dépendent de son degré de cristallisation, ce nitrure de bore présente des propriétés médiocres. Un traitement thermique post-élaboration permet d'améliorer la cristallisation du nitrure de bore. La température d'élaboration ou de traitement thermique post-élaboration généralement requise pour obtenir un nitrure de bore hexagonal est de l'ordre de 2000°C . En présence d'oxygène, il est possible d'abaisser la température de ce traitement thermique à une valeur compatible avec la stabilité des fibres de SiC (Hi-Nicalon). Le degré de cristallisation des dépôts CVD/CVI traités thermiquement à une température modérée est voisin de celui d'un nitrure de bore pyrolytique commercial élaboré à partir du même système gazeux à 2000°C ; l'organisation tridimensionnelle de ce dernier est malgré tout supérieure. Par ailleurs, il est indispensable que l'interphase conserve son rôle de fusible mécanique et elle doit pour cela présenter une texture anisotrope. Une transition de texture d'isotrope à anisotrope, généralement observée avec l'augmentation de la température et de la pression d'élaboration, a également été observée dans le cadre de la présente étude avec l'accroissement du paramètre α ($= Q_{\text{NH}_3}/Q_{\text{BCl}_3}$) pour une température et une pression données après un traitement thermique post-élaboration. Cette transition pourrait correspondre à un changement de mécanisme de dépôt.

Des dépôts BN(C) ont été étudiés avec la perspective d'obtenir des interphases mieux cristallisées. Ces dépôts présentent cependant une faible teneur en carbone (inférieure à 10% at.) qui conduit, dès 2,5% at., à un abaissement du degré de cristallisation du nitrure de bore. Ils présentent de ce fait une mauvaise résistance à l'oxydation et n'ont pas été utilisés en tant qu'interphases.

Pour accroître la stabilité vis à vis de l'air ambiant, ainsi que la résistance à l'oxydation à haute température du nitrure de bore, des dépôts BN(Si) ont été réalisés. Le degré de cristallisation des dépôts diminue avec l'augmentation de la teneur en silicium.

L'instabilité du nitrure de bore vis à vis de l'air ambiant se traduit par la formation de cristaux de borate d'ammonium à la surface du dépôt. L'oxygène absorbé par le nitrure de bore suite à son exposition à l'air est essentiel à sa cristallisation lors d'un traitement thermique à température modérée. Au delà d'une concentration de 10% at., l'oxygène n'apporte plus aucune amélioration supplémentaire au degré de cristallisation. De plus, l'oxygène absorbé ne se volatilise que partiellement lors du traitement thermique post-élaboration, la quantité d'oxygène résiduel s'élevant à environ 5% at.. Par ailleurs, il est apparu que l'oxygène déjà présent au sein du nitrure de bore contribue à l'oxydation du dépôt lors de son exposition sous air sec à haute température.

Sous air sec, il a été montré que la résistance à l'oxydation d'un échantillon de nitrure de bore dépendait de son degré de cristallisation, de sa texture et de la proportion de bords de plan accessibles à l'oxygène. Sous air humide, l'intérêt que le nitrure de bore peut présenter vis à vis du pyrocarbone est très rapidement mis en défaut en raison de la volatilisation de B_2O_3 sous la forme d'espèces $H_xB_yO_z$.

Les dépôts BN(Si) présentent une résistance à l'oxydation accrue vis à vis des dépôts de BN à la fois sous air sec et sous air humide, qui résulte de la protection qu'offre la couche d'oxyde riche en silice.

Pour tester l'efficacité du nitrure de bore à jouer son rôle d'interphase, des minicomposites SiC/BN/SiC ont été élaborés. Une attention particulière a été portée au renfort fibreux avant son utilisation dans l'élaboration de composites. Les fibres Hi-Nicalon ont été en effet prétraitées thermiquement car celles-ci, telles que reçues, présentent une stabilité limitée lorsqu'elles sont portées à haute température. Le traitement conduit à la formation d'une fine couche de carbone en surface des fibres qu'il est nécessaire d'éliminer pour améliorer la liaison fibre/BN et la durée de vie des composites. Cette couche de carbone ne réapparaît pas

au cours du processus d'élaboration du composite (à la suite des dépôts de l'interphase et de la matrice et du traitement thermique post-élaboration). La caractérisation mécanique à température ambiante de minicomposites a montré que le traitement thermique post-élaboration ainsi que la présence d'oxygène au sein de l'interphase, conditions requises pour que l'interphase de BN cristallise, affaiblissaient la liaison fibre/matrice. L'oxygène absorbé lors de l'exposition à l'air de l'interphase réagit en effet à ses interfaces avec le carbure de silicium de la fibre et de la matrice pour former de la silice.

Une réduction de l'épaisseur de l'interphase permet d'améliorer le transfert de charge entre les fibres et la matrice, y compris dans le cas des minicomposites ayant été exposés à l'air et ayant subi un traitement thermique post-élaboration. Les degrés de cristallisation de l'interphase au sein des minicomposites étudiés étant relativement peu différents, la durée de vie de ces derniers apparaît être directement reliée au transfert de charge entre les fibres et la matrice. L'ajout de silicium dans le nitrure de bore permet d'augmenter l'intensité de la liaison fibre/matrice, en assurant une continuité en composition entre la fibre et l'interphase. La liaison chimique devient cependant déjà trop forte pour une concentration atomique en silicium de seulement 5% dans le nitrure de bore.

Les faiblesses et les atouts des différents types d'interphases étudiés ont été mis à profit pour concevoir des matériaux d'architecture plus complexe : interphase ou matrice séquencée. Le séquençage de l'interphase n'a pas apporté d'amélioration notable sur le comportement mécanique à température ambiante et à haute température vis à vis des minicomposites non séquencés. Le séquençage de la matrice, tout en restant très simple, a montré qu'une amélioration notable de ces propriétés pouvait être rapidement obtenue. La caractérisation mécanique de matériaux à matrice séquencée a montré que les propriétés mécaniques les plus intéressantes (en terme de comportement mécanique à température ambiante et de durée de vie) résultaient de la combinaison du dépôt d'une interphase offrant le meilleur transfert de charge contre la fibre, avec celui d'une interphase conduisant à de faibles liaisons interfaciales au sein de la matrice.

Une augmentation du nombre de séquences au sein de la matrice, vis à vis des matériaux de l'étude, d'architecture relativement simple, devrait permettre d'accroître la durée de vie des composites en allongeant davantage le chemin d'accès de l'oxygène vers les fibres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Adams, 1980]

A. C. Adams et C. D. Capio, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 127, p. 399, 1980

[Adams, 1981]

A. C. Adams, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 128, p. 1378, 1981

[Arya, 1988]

S. P. S. Arya, A. D'Amico, *Thin Solid Films*, Vol. 157, p. 267, 1988

[Bertrand, 1998]

S. Bertrand, "Amélioration de la durée de vie des composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°1927, 29 septembre 1998

[Bhatt, 1999]

R. T. Bhatt et Y. L. Chen, "Effects of high temperature argon heat treatment on tensile strength and microstructure of BN/SiC coated SiC fiber preforms", *Proceedings of 12th International Conference on Composite Materials*, 5-9 Juillet 1999, Paris

[Bodet, 1993]

R. Bodet, "Comportement à la rupture à chaud et en fluage, évolution de la microstructure de fibres issues de précurseurs organosiliciés", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°91, 9 Septembre 1993

[Boussant, 1998]

Y. Boussant, "Elaboration par ICVI et caractérisation de couches minces B-N-Si pour application comme interphases dans les matériaux composites", Thèse Univ. Orléans, 18 Septembre 1998

[Cao, 1990]

H. C. Cao, E. Bischoff, O. Sbaizero, M. Ruhle, A. G. Evans, D. B. Marshall et J. J. Brennan, "Effect of interfaces on the properties of fibre-reinforced ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 73, N°6, p. 1691-99, 1990

[Carrere, 1996]

P. Carrere, "Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°1592, 8 Octobre 1996

[Cavalier, 1998]

J. C. Cavalier, "Perspectives de développement et d'applications des C/C et des CMC", *Comptes rendus des onzième journées nationales sur les composites (JNC 11)*, publiés par J. Lamon, D. Baptiste, édité par Nofal SA, p. 3-11, Arcachon, novembre 1998

[Choi, 1993]

Y. Choi et S. Kang, "Effect of B₂O₃ and hBN crystallinity on cBN synthesis", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 76, N°10, p. 2525-28, 1993

[Cholet, 1990]

V. Cholet, "Dépôts chimiques à partir de la phase gazeuse du bore et de deux de ses composés : sous plasma micro-onde ou en infiltration dans des préformes fibreuses", Thèse Univ. Orléans, 25 Avril 1990

[Chollon, 1997]

G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain, F. Laanani, M. Monthieux, P. Olry, "Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon)", *Journal of Materials Science*, Vol. 32, p. 327-347, 1997

[Christin, 1979]

F. Christin, R. Naslain and C. Bernard, "A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide – CVD. Application to the CVD infiltration of porous carbon-carbon composites", *Proceedings 7th International Conference on CVD*, edited by T. O. Sedwick et al., *The electrochemical Society*, Pennington, p. 499-514, 1979

[Cofer, 1995]

C.G. Cofer et J. Economy, "Oxidative and hydrolytic stability of boron nitride. A new approach to improving the oxidation resistance of carbonaceous structures", *Carbon*, Vol. 33, N°4, p. 389-395, 1995

[Corne, 1992]

P. Corne, C. Rechiniac et J. Lamon, "Approche des propriétés de l'interface fibre/matrice dans les composites à matrice céramique : résistance à la décohésion", *Proceedings JNC 8*, edited by O. Allix, J. P. Favre et P. Ladeveze, AMAC, p 213-223, Paris, novembre 1992

[Dana, 1986]

S. S. Dana et J. R. Maldonado, *J. Vac. Sci. Technol.*, B4, N°1, p. 235, 1986

[Diefendorf, 1988]

R. J. Diefendorf et R. P. Boisvert, "Processing of polymeric precursor, Ceramic Matrix Composites", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 120, p.157-62, High Temperature / High Performance Composites : symposium held April 5-7, 1988, Reno, Nevada, édité par F. D. Lemkey, S. G. Fishman, A. G. Evans, J. R. Strife, 1988

[Droillard, 1995]

C. Droillard, J. Lamon et X. Bourrat, "Strong interface in CMCs, a condition for efficient multilayered interphases", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 365, p.371-76, Ceramic Matrix Composites-Advanced High Temperature Structural Materials: symposium held November 28 – December 2, 1994, Boston, Massachusetts, édité par R. A. Lowden, M. K. Ferber, J. R. Hellmann, K. K. Chawla, S. G. Dipietro, 1995

[Dugne, 1989]

O. Dugne, "Aspects chimiques, microstructuraux et micromécaniques des matériaux composites SiC-SiC à interphase de nitrure de bore", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°375, 17 Octobre 1989

[Dumont, 2001]

M. Dumont, "Composites Carbone/Carbone 3D densifiés par imprégnation/carbonisation de brai mésophasique", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°339, 1 Février 2001

[Filipuzzi, 1991]

L. Filipuzzi, "Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°593, 29 Mars 1991

[Forio, 2000]

P. Forio, "Comportement thermomécanique et durée de vie d'un composite 2D SiC/SiC à matrice multicouche et autocicatrisante", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°2171, 2000

[Gebhardt, 1973]

J. J. Gebhardt, "CVD boron nitride infiltration of fibrous structures – Properties of low temperature deposits", *Proceedings of the 4th CVD Conference*, 1973, Electrochemical Society Publication

[Handbook of Chemistry and Physics, 1969]

Handbook of Chemistry and Physics, 49^{ème} édition, The Chemical Rubber Co., 1969

[Hannache, 1984]

H. Hannache, "CVD du nitrure et carbure de bore. Applications aux matériaux composites céramique céramique", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°831, 26 Septembre 1984

[Heurtevent, 1996]

F. Heurtevent, "Matériaux multicouches nanoséquencés (PyC/SiC)_n. Application en tant qu'interphases dans les composites thermostucturaux", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°1476, 29 Mars 1996

[Huang, 1999]

J. Huang, C. Pan, D. Lii, "Investigation of the BN films prepared by low pressure chemical vapor deposition", *Surface and Coatings Technology*, N°122, p. 166-175, 1999

[Hutchinson, 1990]

J. W. Hutchinson and H. Jensen, "Models of fiber debonding and pullout in brittle composites with friction", *Mechanics of materials*, Vol. 9, p. 139-163, 1990

[Jacobson, 1999]

N. S. Jacobson, G. N. Morscher, D. R. Bryant et R. E. Tressler, "High temperature oxidation of boron nitride : II, boron nitride layers in composites", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, N°6, p. 1473-82, 1999

[Jacques, 1995]

S. Jacques, "Elaboration et caractérisation de matériaux C(B) – Application en tant qu'interphases dans les composites SiC/SiC", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°1398, 20 Décembre 1995

[Johnson, 1987]

W. A. Johnson, R. A. Levy, D. J. Resnick, T. E. Saunders, H. Betz et H. Oertel, *J. Vac. Sci. Technol.*, B5, N°1, p. 257, 1987

[Johnson, 1994]

C. A. Johnson and W. T. Tucker, "Weibull estimators for fracture data", *Life predictions methodologies and for ceramic materials*, ASTM STP 1201, C. R. Brinkman and S. F. Duffy, edited by American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 265-279, 1994

[Khalili, 1991]

A. Khalili and K. Kromp, "Statistical properties of Weibull estimators", *J. Mater. Sci.*, Vol. 26, p. 6741-6752, 1991

[Kim, 1995]

Dong-Pyo Kim, Hee-Dong Park et Jae-do Lee, "Improvement of oxidation resistance by coating on C/BN composites", *Journal of Ceramics*, Vol. 1, N°3, p. 155-59, 1995

[Kim, 1996]

Y. Kim, J. Lee, M. Kim, J. Park, "Effect of multilayer coating on mechanical properties of Nicalon-fibre reinforced silicon carbide composites", *Journal of Materials Science*, Vol. 31, p. 335-338, 1996

[King, 1988]

P. L. King, L. Pan, P. Pianetta, A. Shimkunas, P. Mauger et D. Seligson, *J. Vac. Sci. Technol.* B6, N°1, p. 162, 1988

[Kowbel, 1995]

W. Kowbel et L. K. Tsou, "A chemical vapor deposition (CVD) BN-Si₃N₄ interfacial coating for improved oxidation resistance of SiC-SiC composites", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol. 3, N°2, 1995

[Lacrambe, 1988]

G. Lacrambe, "Fabrication et graphitisation du nitrure de bore obtenu par dépôt chimique en phase vapeur à basse température", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°2232, 11 février 1988

[Lackey, 1997]

W.J. Lackey, S. Vaidyaraman et K.L. More, "Laminated C-SiC matrix composites produced by CVI", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, N°1, p.113-116, 1997

[Lamon, 1992]

J. Lamon, C. Rechiniac, N. Lissart, P. Corne, "Determination of interfacial properties in ceramic matrix composites using microcomposite specimens", Proceedings Fifth European Conference on Composite Materials (ECCM5), edited by A. R. Bunsell, J. F. Jamet and A. Massiah, EACM, p.895-900, Bordeaux, 1992

[Lamon, 1995]

J. Lamon, F. Rebillat, A. G. Evans, "Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 78, N°2, p. 401-405, 1995

[Lamouroux, 1999]

F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler et R. Naslain, "A multilayer ceramic matrix for oxidation resistant carbon fibers-reinforced CMCs", *Key Engineering Mat.*, Vol. 164-165, p.365-68, 1999

[Lee, 1998]

W. Y. Lee, E. Lara-Curzio and K. L. More, "Multilayered oxide interphase concept for ceramic-matrix composites", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 81, N°3, p.717-20, 1998

[Leparoux, 1995]

M. Leparoux, "Elaboration à partir de la phase gazeuse des interphases BN et BNSi pour composites SiC/BN(Si)/SiC, structure et propriétés des matériaux obtenus", Thèse Univ. Orléans, 29 septembre 1995

[Leparoux, 1997]

M. Leparoux, L. Vandenbulcke, V. Serin, J. Sevely, S. Goujard et C. Robin-Brosse, "Oxidizing environment influence on the mechanical properties and microstructure of 2D-SiC/BN/SiC composites processed by ICVI", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, p. 715-23, 1998

[Leparoux, 1999]

M. Leparoux, L. Vandenbulcke, C. Clinard, "Influence of isothermal chemical vapor deposition and chemical vapor infiltration conditions on the deposition kinetics and structure of boron nitride", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, N°5, p.1187-95, 1999

[Lopez-Marure, 1999]

A. Lopez-Marure, "La réalisation et le comportement d'interphases BN à gradient de propriétés. Applications à des composites céramiques", Thèse Univ. Lyon 1, N°303, 1999

[Loumagne, 1993]

F. Loumagne, "CVD du carbure de silicium à partir de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$: processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°1044, 17 décembre 1993

[Macquin, 1998]

B. Maquin, "Elaboration et Caractérisation de Particules submicroniques à base de Carbone, Bore et Azote", Thèse Univ. de Bordeaux 1, N°1943, 1998.

[Matsuda, 1988]

T. Matsuda, H. Nakae et T. Hirai, "Density and deposition rate of chemical vapour deposited boron nitride", *Journal of Materials Science*, Vol. 23, p. 509-514, 1988

[Matsuda, 1989]

T. Matsuda, "Stability to moisture for chemically vapour- deposited boron nitride", *Journal of Materials Science*, Vol. 24, p. 2353-58, 1989

[Meschi, 1960]

D. J. Meschi, W. A. Chupka et J. Berkowitz, "Heterogenous reactions studied by mass spectrometry. I. Reaction of $B_2O_3(s)$ with $H_2O(g)$ ", *J. Phys. Chem.*, Vol. 33, N°2, p. 530-533, 1960

[Moore, 1989]

A. W. Moore et S. L. Strong, "Variations in the structure and morphology of pyrolytic boron nitride", *Cer. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 10, N°7-8, p. 846-856, 1989

[Moore,1990]

A. W. Moore, "Characterisation of pyrolytic boron nitride for semiconductor materials processing", *Journal of crystal growth*, Vol. 106, p. 6-15, 1990

[Moore, 1995]

A. W. Moore, H. Sayir, S. C. Farmer and G. N. Morscher, "Improved interface coatings for SiC fibers in ceramic composites", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol. 16, N°4, p. 409-416

[More, 1999]

K. L. More, K. S. Ailey, R. A. Lowden, H. T. Lin, "Evaluating the effect of oxygen content in BN interfacial coatings on the stability of SiC/BN/SiC composites", *Composites : Part A* 30, p. 463-470, 1999

[Morscher, 1997]

G.N. Morscher, D.R. Bryant et R.E. Tressler, "Environmental durability of BN-based interphases (for SiC_f/SiC_m composites) in H_2O containing atmospheres at intermediate temperatures", *Proceedings of 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-A*, Jan. 12-16, 1997, Cocoa Beach (FL), *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, Vol. 18, issue 3, p. 525-34, 1997

[Morscher, 1997]

G. N. Morscher, "Tensile stress rupture of SiCf/SiCm minicomposites with carbon and boron nitride interphases at elevated temperatures in air", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, N°8, p.2029-42, 1997

[Morscher, 1999]

G.N. Morscher, J. Martinez-Fernandez, "Fiber effects on minicomposite mechanical properties for several silicon carbide fiber-chemically vapor infiltrated silicon carbide matrix systems", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, N°1, p. 145-155, 1999

[Motojima, 1982]

S. Motojima, Y. Tamura et K. Sugiyama, *Thin Solid Films*, Vol. 88, p. 269, 1982

[Naslain, 1993]

R. Naslain, "Fibre-matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI", *Composite interfaces*, Vol.1, N°3, p. 253-286, 1993

[Nemanich, 1981]

R.J. Nemanich, S.A. Solin and R.M. Martin, "Light Scattering of Boron Nitride Microcrystals", *Phys. Rev.*, Vol. 23, N°12, p. 6348-3356, 1981.

[Niedenzu, 1965]

K. Niedenzu, J. W. Dawson, "Boron nitrogen compounds", Academic Press, New York, 1965

[Oda, 1993]

K. Oda et T. Yoshio, "Oxidation kinetics of hexagonal boron nitride powder", *Journal of Materials Science*, Vol. 28, p. 6562-6566, 1993

[Ogbuji, 1998]

Linus U. J. T. Ogbuji, "A pervasive mode of oxidative degradation in a SiC – SiC composite", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 81, N°11, p. 2777-84, 1998

[Ogbuji, 2000]

Linus U. J. T. Ogbuji, "Interphase degradation in a Hi-Nicalon/BN/SiC composite : inception of oxidation", *Advances in Ceramic-Matrix Composites V*, édité par N. P. Bansal, J. P. Singh E. Ustundag, p. 467-477, 2000

[Opila, 1995]

E.J. Opila, "Influence of alumina reaction tube impurities on the oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.78, N°4, p 1107-10, 1995

[Patankar, 1991]

S. N. Patankar, "Weibull distribution as applied to ceramic fibres", *J. Mater. Sci. Let.*, Vol. 10, p. 1176-1181, 1991

[Pasquier, 1997]

S. Pasquier, "Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC à interphase séquencée – Effet de l'environnement", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°1727, 15 Septembre 1997

[Pippel, 2000]

E. Pippel, J. Woltersdorf, D. Dietrich, S. Stöckel, K. Weise, G. Marx, "CVD-coated boron nitride on continuous silicon carbide fibres : structure and nanocomposition", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, p. 1837-1844, 2000

[Podobeda, 1976]

L. G. Podobeda, A. K. Tsapuk et A. D. Buravov, "Oxidation of boron nitride under nonisothermal conditions", traduit de *Porshkovaya Metallurgiya*, Vol. 165, N°9, p. 44-47, 1976

[Prouhet, 1991]

S. Prouhet, "Cinétique de la CVD du nitrure de bore dans le système $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$. Application aux matériaux composites SiC/SiC à interphase de BN", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°662, 20 Septembre 1991

[Rand, 1968]

M. J. Rand et J. F. Roberts, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 115, p. 423, 1968

[Randall, 1960]

S. P. Randall, J. L. Margrave, "Gaseous molecules of geochemical significance", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 16, p. 29, 1960

[Rebillat, 1996]

F. Rebillat, "Propriétés des interfaces et matériaux d'interphases dans les CMCs", Thèse Univ. Bordeaux 1, N°1397, 24 Janvier 1996

[Rebillat, 1997]

F. Rebillat, A. Guette, R. Naslain et C. Robin-Brosse, "Highly ordered pyrolytic BN obtained by LPCVD", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, p. 1403-1414, 1997

[Rebillat, 1998]

F. Rebillat, A. Guette, L. Espitalier, C. Debieuvre et R. Naslain, "Oxidation resistance of SiC/SiC micro et minicomposites with a highly crystallised BN interphase", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, p.1809-1819, 1998

[Rebillat, 1999A]

F. Rebillat, A. Guette, C. Robin-Brosse, "Chemical and mechanical alterations of SiC Nicalon fiber properties during CVD/CVI process of boron nitride", *Acta. Mater.*, Vol. 47, N°5, p. 1685-96, 1999

[Rebillat, 1999B]

F. Rebillat, A. Guette, L. Espitalier et R. Naslain, "Chemical and mechanical degradation of Hi-Nicalon and Hi-Nicalon S fibers under CVD/CVI BN processing conditions", *Key Engineering Mat.*, Vol. 164-165, p.31-34, 1999

[Rockett, 1965]

T. J. Rockett and W. R. Foster, "Phase relations in the system boron oxide - - silica", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 48, N°2, p. 75-80, 1965

[Saugnac, 1990]

F. Saugnac, "Solutions solides carbone-bore-azote obtenues par dépôt chimique en phase vapeur : élaboration et caractérisation", Thèse Univ.Bordeaux 1, N°539, 29 Novembre 1990

[Sheldon, 1996]

B. W. Sheldon, E. Y. Sun, S. R. Nutt et J. J. Brennan, "Oxidation of BN-coated SiC fibers in ceramic matrix composites", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, N°2, p. 539-43, 1996

[Yun, 2001]

H. Yun, J. Di Carlo, "Effects of 2D fabric geometry on the tensile strength of stoichiometric SiC fiber reinforced composites", *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, édité par W. Krenkel, R. Naslain et H. Schneider, WILEY-VCH, Weinheim, p. 99-105, 2001

[Sugiyama, 1990]

K. Sugiyama et H. Itoh, "Chemical vapor deposition of turbostratic and hexagonal boron nitride", *Materials Science Forum*, Vols. 54-55, p. 141-152, 1990

[Takeda, 1994]

M. Takeda, J. Sakamoto, Y. Imai, H. Ichikawa et T. Ishikawa, "Properties of stoichiometric silicon carbide fiber derived from polycarbosilane", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 15, N°4, p. 133-141, 1994

[Takeda, 1996]

M. Takeda, J. Sakamoto, A. Saeki et H. Ichikawa, "Mechanical and structural analysis of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S", *Proceedings of the 20th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics Materials and Structures-B*, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7-11 Janvier 1996, Cocoa Beach, Etats-Unis, édité par V. Greenhut, publié par The American Ceramic Society, 1996

[Tedmon, 1966]

C. S. Tedmon, "The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloys", *Journal of the Electrochemical society*, Vol. 113, p. 766-768, 1966

[Thomas, 1963]

J. Thomas, N. E. Weston et T. E. O'Connor, "Turbostratic boron nitride, thermal transformation to ordered-layer-lattice boron nitride", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 84, N°24, p. 4619-22, 1963

[Tsapuk, 1978]

A. K. Tsapuk, L. G. Podobeda et N. N. Kovalevskii, "Oxidation of materials based of boron nitride", traduit de *Porshkovaya Metallurgiya*, Vol. 183, N°3, p. 51-54, 1978

[Yajima, 1975]

S. Yajima, J. Hayashi et M. Omori, "Continuous silicon carbide fibers of high tensile strength", *Chem. Letters*, Vol. 9, p. 931-34, 1975

Résumé. En vue d'améliorer la durée de vie des composites SiC/BN/SiC en atmosphère sèche et humide à haute température, deux voies ont été envisagées (i) l'amélioration de la résistance à l'oxydation de l'interphase de nitrure de bore et (ii) la déviation des fissures matricielles le plus loin possible des fibres, afin de ralentir la progression de l'oxygène vers celles-ci. La première voie consiste soit à accroître le degré de cristallisation du nitrure de bore, afin de retarder la formation de B_2O_3 , soit à doper le nitrure de bore à l'aide de silicium, pour réduire la sensibilité de B_2O_3 à l'humidité. L'amélioration du degré de cristallisation du nitrure de bore requiert un traitement thermique post-élaboration et la présence d'oxygène au sein du dépôt. La seconde voie consiste à réaliser une interphase ou une matrice multicouche selon un concept de liaison fibre/matrice plus forte que la liaison matrice/matrice. Un meilleur transfert de charge entre les fibres et la matrice est assuré lorsque (i) la couche de carbone initialement présente en surface des fibres est éliminée, (ii) le nitrure de bore est exempt d'oxygène et ne subit pas de traitement thermique post-élaboration, (iii) l'épaisseur d'interphase est faible ou (iv) le nitrure de bore contient une faible quantité de silicium.

The multilayered boron nitride interphase in the SiC/SiC composites

Abstract. In order to improve the lifetime of the SiC/BN/SiC composites in dry and wet air, two ways have been considered (i) the improvement of the oxidation resistance of the boron nitride interphase and (ii) the matrix cracks deviation away from the fibres, to prevent the oxygen diffusion to the fibres. The first way consists either in increasing the boron nitride crystallisation degree to delay the formation of B_2O_3 , or in doping the boron nitride with silicon to limit the sensitivity of B_2O_3 to moisture. The improvement of the boron nitride crystallisation degree requires a post-elaboration heat treatment and the presence of oxygen within the coating. The second way consists in processing a multilayered interphase or matrix according to a concept of fibre/matrix bond stronger than the matrix/matrix bond. A better load transfer between the fibres and the matrix is achieved when (i) the carbon layer initially present at the fibre surface is removed, (ii) the boron nitride is free of oxygen and is not heat treated after elaboration, (iii) the interphase thickness is low or (iv) the boron nitride contains a small amount of silicon.

Mots clés. Nitrure de bore, Dépôt chimique en phase vapeur, Texture, Oxydation, Comportement mécanique de composites modèles, Durée de vie

Discipline. Sciences chimiques

Laboratoire des Composites Thermostructuraux

UMR 5801 CNRS-Snecma-CEA-UB1

Domaine universitaire,

3 allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

