



**HAL**  
open science

# Cinétique de la CVD du nitrure de bore dans le système BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-Ar : application aux matériaux composites SiC/SiC à interphase BN

Stéphane Prouhet

## ► To cite this version:

Stéphane Prouhet. Cinétique de la CVD du nitrure de bore dans le système BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-Ar : application aux matériaux composites SiC/SiC à interphase BN. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Bordeaux, 1991. Français. NNT : . tel-03621718

**HAL Id: tel-03621718**

**<https://hal.science/tel-03621718v1>**

Submitted on 28 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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

**Stéphane 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 A INTERPHASE BN**

---

*Soutenue le 20 septembre 1991, devant la Commission d'examen :*

MM. P. HAGENMULLER .....	<i>Président.</i>
J. BOUIX .....	} <i>Examineurs.</i>
J.C. CAVALIER .....	
A. GUETTE .....	
F. LANGLAIS .....	
R. MORANCHO .....	
R. NASLAIN .....	
J.M. QUENISSET .....	







# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

**Stéphane 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 A INTERPHASE BN**

---

*Soutenue le 20 septembre 1991, devant la Commission d'examen :*

MM. P. HAGENMULLER .....	<i>Président.</i>
J. BOUIX .....	} <i>Examineurs.</i>
J.C. CAVALIER .....	
A. GUETTE .....	
F. LANGLAIS .....	
R. MORANCHO .....	
R. NASLAIN .....	
J.M. QUENISSET .....	

---









La présente étude a été menée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (Unité Mixte de Recherche 47 CNRS-SEP-UB1).

Monsieur le Professeur Roger NASLAIN, Directeur du LCTS, m'a accueilli au sein de son unité de recherche et m'a permis d'y effectuer ce travail. Qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur HAGENMULLER de l'attention qu'il a portée à ce travail en me faisant l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse.

Monsieur le Professeur Jean BOUIX, Directeur du Laboratoire de Physicochimie minérale de Lyon a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail, qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Monsieur le Professeur Roland MORANCHO, de l'Institut National Polytechnique de Toulouse a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail, je tiens à lui adresser l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur Jean-Michel QUENISSET, Directeur du Laboratoire de Génie Mécanique de L'IUT de Talence a bien voulu me faire l'honneur de juger ce mémoire, qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Monsieur Jean-Claude CAVALIER, Ingénieur à la Société Européenne de Propulsion, a aimablement accepté de participer à mon jury de thèse. Je lui adresse mes sincères remerciements.

Monsieur Francis LANGLAIS, Chargé de Recherches au CNRS, m'a apporté une aide précieuse lors de l'étude de la cinétique de dépôt en phase vapeur et a aimablement accepté de participer à mon jury de thèse. Je l'en remercie vivement.

Monsieur Alain GUETTE, Maître de Conférences, a dirigé ce travail avec attention. Son soutien scientifique constant et avisé et ses nombreux encouragements m'ont permis de mener à bien cette étude. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde estime.



Je témoigne ma gratitude à ceux qui ont étroitement collaboré à la réalisation de ce travail :

Michel LAHAYE, du Centre Universitaire de Microscopie Electronique et de Microanalyse par Sondes Electroniques, pour l'intérêt scientifique qu'il a porté à l'étude du nitrure de bore par microanalyse et à la caractérisation des zones interfaciales dans les matériaux composites SiC/BN/SiC,

Thierry MACKÉ, chef du département de génie mécanique et productique de l'Institut Universitaire de Technologie de Bordeaux, pour l'étude de la tenue au choc de ces composites,

Gérald CAMUS, Chargé de Recherches au CNRS, et Bruno HUMEZ pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la conduite et l'interprétation des essais mécaniques de traction et de cisaillement relatifs à ces matériaux,

Christine LABRUGERE, en cours de thèse au LCTS, pour sa participation à l'étude au MET des zones interfaciales des SiC/BN/SiC,

Gérard VIGNOLES et Roland FEDOU, pour les discussions fructueuses relevant de l'étude de la cinétique des dépôts CVD de nitrure de bore,

et enfin, tout particulièrement, Olivier DUGNE, dont le travail en équipe s'est révélé très fructueux.

Mes remerciements s'adressent également aux ingénieurs de la Société Européenne de Propulsion, Messieurs Jean-Philippe ROCHER, Christian ROBIN-BROSSE, Jacques REY et Stéphane GOUJARD dont les remarques et les conseils avisés m'ont témoigné l'intérêt qu'ils portaient au déroulement de ces travaux.

Je souhaiterais adresser mes sincères remerciements à toutes celles et à tous ceux qui grâce à leur sympathie et à leur bonne humeur ont contribué à créer au laboratoire une ambiance de travail agréable. Je soulignerais la collaboration amicale que j'ai eu avec Etienne SIPP lors de la mise en place des installations de CVD et de la mise au point des procédés de dépôt qui constitue l'un de mes précieux souvenirs.

Je remercie, enfin, le ministère de la Recherche et de la Technologie ainsi que la Société Européenne de Propulsion qui ont apporté le soutien financier nécessaire à la conduite de ces recherches.



**Liste des communications et publications rédigées durant la thèse :**

- "On the Kinetics of Boron Nitride CVD from  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  : 1 - Influence of Temperature and Total Pressure on the Kinetic Control by Mass Transfer or Chemical Reactions."

S. Prouhet, F. Langlais, A. Guette and R. Naslain

J.Rey

soumis à European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry

- "On the Kinetics of Boron Nitride CVD from  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  : 2 - Influence of the Precursor Composition and Chemical Mechanism."

S. Prouhet, G. Vignoles, F. Langlais, A. Guette and R. Naslain

soumis à European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry

- "Mechanical Characterization and Impact Behavior of SiC (ex PCS) Fiber/SiC (CVI) Matrix Composites with a BN Interphase."

S. Prouhet, G. Camus, C. Labrugère and A. Guette

T. Macke

à soumettre à J. Mat. Sci. ou J. Am. Ceram. Soc

- "An Experimental Kinetic Study of Boron Nitride CVD from  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  Mixtures"

S. Prouhet, A. Guette and F. Langlais

Proc. Euro CVD 8 (M. Hitchman, ed.), Sept. 9-13, 1991, Glasgow, Journal de Physique, 50/C5

- "Turbostratic Boron Nitride as interphase material in SiC/SiC Ceramix Matrix Composites"

S. Prouhet, G. Camus, C. Labrugère, A. Guette, R. Naslain, C Robin-Brosse and J-P. Rocher

Second European Coll. : Designing Ceramic Interfaces ; "Understanding and tailoring interfaces for coating, composite and joining applications", Nov. 11-12, 1991, Petten.



- "Interface Characterization by Transmission Electron Microscopy and Auger Electron Spectroscopy in Tough SiC Fiber (Nicalon) - SiC Matrix Composites with a Boron Nitride Interphase"

O. Dugne, S. Prouhet, A. Guette, R. Naslain and J. Sevely

Proc. ECCM3 (A.R Bunsell et al., eds.) Bordeaux, March 20-23, 1989, pp. 129-135, Elsevier Applied Science, London and New York.

- "AES, XPS and TEM Characterization of Boron Nitride Deposited Under Chemical Vapor Infiltration (CVI) Conditions"

O. Dugne, S. Prouhet, A. Guette, R. Naslain, R. Fourmeaux, K. Hssein, J. Sevely, C. Guimon, D. Gonbeau and G. Pfister-Guillouzo

Proc. Euro CVD-7 (M. Ducarroir, C. Bernard et L. Vandenbulcke, eds.), Perpignan 19-23 juin 1989 Journal de Physique, 50/C5 (1989) 333-341

- "Interface Characterization by TEM, AES and SIMS in Tough SiC (ex-PCS) Fiber/SiC (CVI) Matrix Composites with a BN-interphase"

O. Dugne, S. Prouhet, A. Guette, R. Naslain, R. Fourmeaux, Y. Khin, J. Sèvely, J.P. Rocher and J. Cotteret

Accepted in J. Mat. Sci.

- "On the Thermodynamic Approach of the Chemical Phenomena Involved in the Formation of a BN Interphase by CVD/CVI from  $\text{BF}_3\text{-NH}_3$  Precursor"

O. Dugne, S. Prouhet, A. Guette, R. Naslain and C. Bernard

Accepted in J. Less-common Metals.





## SOMMAIRE

### INTRODUCTION

<b>1- LES COMPOSITES A FIBRES LONGUES .....</b>	<b>6</b>
<b>1.1- Les composites à matrice organique.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2- Les composites à matrice métallique.....</b>	<b>7</b>
<b>1.3- Les composites à matrice céramique (CMC).....</b>	<b>7</b>
<b>2- ELABORATION DES CMC .....</b>	<b>10</b>
<b>2.1- Les différentes méthodes d'élaboration.....</b>	<b>10</b>
<b>2.2- Procédés d'élaboration par voie gazeuse .....</b>	<b>11</b>
<b>3- LES COMPOSITES SiC/SiC .....</b>	<b>13</b>
<b>3.1- Les fibres SiC (ex-PCS) .....</b>	<b>13</b>
<b>3.2- La matrice SiC .....</b>	<b>14</b>
<b>3.3- Le Comportement mécanique des SiC/SiC .....</b>	<b>15</b>
<b>3.4- L'interphase .....</b>	<b>17</b>
<b>4- OBJECTIFS ET CONTENU DU PRESENT TRAVAIL .....</b>	<b>18</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>20</b>

### CHAPITRE 1

#### ON THE KINETICS OF BORON NITRIDE CVD FROM $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$ :

**1 - INFLUENCE OF TEMPERATURE AND TOTAL PRESSURE ON THE KINETIC CONTROL BY MASS TRANSFER OR CHEMICAL REACTIONS.**

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>27</b>
<b>1- INTRODUCTION .....</b>	<b>28</b>
<b>2- EXPERIMENTAL .....</b>	<b>30</b>

<b>3- GROWTH KINETICS .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1- Influence of temperature.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2- Influence of total pressure .....</b>	<b>32</b>
<b>3.3- Influence of total flow rate .....</b>	<b>33</b>
<b>4- DISCUSSION .....</b>	<b>34</b>
<b>ACKNOWLEDGEMENTS.....</b>	<b>37</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>37</b>

## **CHAPITRE 2**

### **ON THE KINETICS OF BORON NITRIDE CVD FROM $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$ :**

#### **2 - INFLUENCE OF THE PRECURSOR COMPOSITION AND CHEMICAL MECHANISMS.**

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>42</b>
<b>1- INTRODUCTION .....</b>	<b>43</b>
<b>2- RESULTS.....</b>	<b>44</b>
<b>2.1- Influence of the initial gas phase composition on the transition     between physical and chemical rate control.....</b>	<b>44</b>
<b>2.2- Apparent reaction orders.....</b>	<b>45</b>
<b>3- DISCUSSION .....</b>	<b>49</b>
<b>3.1- Mechanism A ( <math>T &gt; 1300 \text{ K}</math>).....</b>	<b>51</b>
<b>3.2- Mechanism B (<math>T \leq 1300 \text{ K}</math>, <math>1 \leq P_{\text{tr}} \leq 4 \text{ kPa}</math>).....</b>	<b>53</b>
<b>3.3- Mechanism C (<math>T \leq 1300 \text{ K}</math>, <math>6 \leq P_{\text{tr}} \leq 18 \text{ kPa}</math>) .....</b>	<b>55</b>
<b>4- CONCLUSION .....</b>	<b>56</b>
<b>ACKNOWLEDGEMENTS.....</b>	<b>57</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>57</b>
<b>APPENDIX .....</b>	<b>60</b>

## **CHAPITRE 3**

### **MECHANICAL CHARACTERIZATION AND IMPACT BEHAVIOR OF SIC (EX-PCS) FIBER/ SIC (CVI) MATRIX COMPOSITES WITH A BN-INTERPHASE.**

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>63</b>
<b>1- INTRODUCTION .....</b>	<b>64</b>
<b>2- EXPERIMENTAL PROCEDURE.....</b>	<b>66</b>
<b>2.1- Materials.....</b>	<b>66</b>
<b>2.2- Mechanical tests.....</b>	<b>67</b>
<b>2.3- Characterization of the interfacial zones .....</b>	<b>68</b>
<b>3- ANALYSIS OF THE RESULTS.....</b>	<b>69</b>
<b>3.1- Mechanical behavior.....</b>	<b>69</b>
<b>3.1.1- Tensile tests.....</b>	<b>69</b>
<b>3.1.2- Shear tests.....</b>	<b>73</b>
<b>3.1.3- Fractography .....</b>	<b>74</b>
<b>3.2 Impact behavior .....</b>	<b>74</b>
<b>3.3- Characterization of the interfacial zones .....</b>	<b>77</b>
<b>3.3.1- The Boron Nitride interphase.....</b>	<b>77</b>
<b>3.3.2- BN/matrix and BN/fiber interfaces .....</b>	<b>78</b>
<b>4- DISCUSSION .....</b>	<b>79</b>
<b>4.1- Efficiency of boron nitride as a coupling interphase .....</b>	<b>79</b>
<b>4.2- Influence of the initial interphase thickness .....</b>	<b>80</b>
<b>4.2.1- Elastic constants .....</b>	<b>81</b>
<b>4.2.2- Mechanical behavior.....</b>	<b>83</b>
<b>4.2.3- Correlations with the microstructure of the interfacial         zones.....</b>	<b>86</b>
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>87</b>

<b>ACKNOWLEDGEMENTS.....</b>	<b>89</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>89</b>
<b>APPENDIX .....</b>	<b>94</b>

<b>ANNEXES.....</b>	<b>95</b>
---------------------	-----------

## **ANNEXE I**

### **MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE DE L'INSTALLATION DE CVD DE NITRURE DE BORE**

<b>1- CHOIX DE L'INSTALLATION.....</b>	<b>97</b>
<b>1.1- Objectifs.....</b>	<b>97</b>
<b>1.2- Caractéristiques .....</b>	<b>98</b>
<b>2- DESCRIPTION DE L'INSTALLATION .....</b>	<b>98</b>
<b>3- CONTROLE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>100</b>
<b>3.1- Pression totale.....</b>	<b>100</b>
<b>3.2- Température.....</b>	<b>100</b>
<b>3.3- Débits partiels .....</b>	<b>101</b>
<b>4- MESURES CINETIQUES IN-SITU .....</b>	<b>102</b>
<b>4.1- Microbalance .....</b>	<b>102</b>
<b>4.2- Mode opératoire.....</b>	<b>102</b>
<b>5- INFORMATISATION DE L'INSTALLATION .....</b>	<b>103</b>
<b>5.1- Configuration des signaux.....</b>	<b>104</b>
<b>5.2- Centrale de mesure.....</b>	<b>104</b>
<b>5.3- Logiciel d'acquisition et de pilotage .....</b>	<b>105</b>

**ANNEXE II  
RÉGIME D'ÉCOULEMENT**

<b>1- NOMBRE DE REYNOLDS ET RÉGIME D'ÉCOULEMENT.....</b>	<b>108</b>
<b>2- APPLICATION AU SYSTEME BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-Ar.....</b>	<b>111</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>112</b>

**ANNEXE III**

**APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE L'INTERACTION PHASE  
VAPEUR-SUBSTRAT LORS DE L'INFITRATION (CVI) D'UNE  
INTERPHASE DE BN A PARTIR D'UN PRECURSEUR BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>**

<b>RESUME.....</b>	<b>115</b>
<b>1- INTRODUCTION .....</b>	<b>116</b>
<b>2- APPROCHE THERMODYNAMIQUE.....</b>	<b>117</b>
<b>3- RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>119</b>
<b>3.1- Substrats inertes ou peu réactifs.....</b>	<b>120</b>
<b>3.1.1- Influence du rapport <math>\alpha</math>.....</b>	<b>121</b>
<b>3.1.2- Influence de la température et de la pression.....</b>	<b>121</b>
<b>3.2- Substrats réactifs.....</b>	<b>122</b>
<b>3.2.1- Influence du rapport <math>\alpha</math>.....</b>	<b>124</b>
<b>3.2.2- Influence de la température et de la pression.....</b>	<b>124</b>
<b>4- CONCLUSION .....</b>	<b>126</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>126</b>

<b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>	<b>128</b>
-----------------------------------	------------



## INTRODUCTION

.....

<b>1- LES COMPOSITES A FIBRES LONGUES.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1- Les composites à matrice organique.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2- Les composites à matrice métallique.....</b>	<b>7</b>
<b>1.3- Les composites à matrice céramique (CMC).....</b>	<b>7</b>
<b>2- ELABORATION DES CMC .....</b>	<b>10</b>
<b>2.1- Les différentes méthodes d'élaboration.....</b>	<b>10</b>
<b>2.2- Procédés d'élaboration par voie gazeuse .....</b>	<b>11</b>
<b>3- LES COMPOSITES SiC/SiC .....</b>	<b>13</b>
<b>3.1- Les fibres SiC (ex-PCS).....</b>	<b>13</b>
<b>3.2- La matrice SiC .....</b>	<b>14</b>
<b>3.3- Le Comportement mécanique des SiC/SiC .....</b>	<b>15</b>
<b>3.4- L'interphase .....</b>	<b>17</b>
<b>4- OBJECTIFS ET CONTENU DU PRESENT TRAVAIL .....</b>	<b>18</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>20</b>





## INTRODUCTION

.....

Le concept composite est défini comme l'association de différents solides au sein d'un matériau unique dont les propriétés sont originales par rapport à celles de chacun des constituants pris séparément [1]. Dans le cadre des matériaux de structure, les composites présentent des caractéristiques spécifiques intéressantes, alliant une faible densité à de bonnes propriétés mécaniques. La configuration la plus courante associe deux constituants: (i) un renfort constitué de fibres longues, destiné à supporter l'essentiel des contraintes mécaniques appliquées au matériau et (ii) une matrice jouant vis à vis du renfort le rôle de liant et de protection, et assurant le transfert de charge. C'est ainsi que les matrices métalliques sont renforcées par des fibres céramiques afin d'être rigidifiées alors que les matrices céramiques peuvent être associées à des fibres métalliques ou céramiques pour pallier leur fragilité.

### 1- LES COMPOSITES A FIBRES LONGUES

Les composites à fibres longues peuvent être classés en trois catégories selon la nature de la matrice et, par voie de conséquence, de la gamme d'utilisation possible en température : les composites à matrice organique, à matrice métallique et à matrice céramique.

### **1.1- Les composites à matrice organique**

L'utilisation des composites à matrice organique (i. e. polyester, polyépoxyde ...) renforcée par des fibres de verre, de carbone ou de nature organique (e. g. polyamide aromatique), s'étend aux applications les plus courantes à basses températures. Ces matériaux qui présentent des résistances mécaniques spécifiques (rapportées à l'unité de masse) excellentes, ont trouvé un large éventail d'utilisation dans des domaines allant du secteur des articles de sport et de loisirs à l'industrie aéronautique et spatiale. Cependant, la stabilité thermique des matrices organiques devient insuffisante pour des températures supérieures à 250°C.

### **1.2- Les composites à matrice métallique**

Les composites à matrice métallique sont mis en œuvre aux moyennes températures ( $T < 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Pour des considérations de densité, ces matrices sont généralement des alliages d'aluminium, de magnésium ou de titane, renforcées par des fibres de carbone, de carbure de silicium ou d'alumine. En raison de la difficulté de leur élaboration et de leur coût, l'industrialisation de ces matériaux reste limitée. Cependant, la mise au point de nouveaux procédés, tel que le forgeage liquide, leur ouvre des perspectives nouvelles (pièces de moteur) [2].

### **1.3- Les composites à matrice céramique (CMC)**

Pour les applications à hautes températures, e. g. dans des turbines à gaz, les seuls matériaux envisageables sont les céramiques. Elles présentent

une excellente réfractairité, de hauts modules d'élasticité, une dureté élevée, des masses volumiques relativement faibles, une bonne inertie chimique (le carbure de silicium, par exemple, résiste en atmosphère oxydante au-delà de 1400 °C) et sont généralement des isolants électriques [3, 4]. Les liaisons fortes covalentes ou iono-covalentes au sein de ces matériaux expliquent leurs propriétés. Leur principal inconvénient est leur fragilité ; les systèmes de glissement étant peu nombreux, les céramiques ne possèdent pas de déformation plastique. Elles sont donc très sensibles aux effets d'entaille et aux défauts préexistants. Leurs propriétés sont gouvernées par la nature, la taille et la répartition de ces défauts. La population de ces défauts étant difficilement maîtrisable, une grande dispersion de la résistance à rupture est généralement observée [5, 6].

Une façon d'améliorer les caractéristiques mécaniques des céramiques consiste à limiter la taille et le nombre de défauts. L'optimisation de l'élaboration d'éléments de petit volume permet ainsi de produire des fibres céramiques de faible diamètre (quelques  $\mu\text{m}$ ) qui atteignent 3000 MPa pour la contrainte à rupture et des allongements de l'ordre de 1% [7]. Les renforts produits à partir de ces fibres peuvent avoir des architectures très simples ou très complexes. La structure sera unidirectionnelle (composite 1D) dans le cas d'un chargement uniaxial, mais elle pourra être multidirectionnelle (composite n-D) dans le cas de chargements plus complexes. L'association de ces fibres longues avec une matrice céramique aboutit à des matériaux réfractaires (composites à matrice céramique : CMC) dont les caractéristiques mécaniques sont compatibles avec leur utilisation en tant que matériaux de structure (ils sont aussi appelés matériaux composites thermostructuraux). Le choix des directions préférentielles, du taux de fibre et de matrice, allié au choix des propriétés intrinsèques de la matrice et/ou des fibres (inertie

chimique, conductivité thermique et/ou électrique...) permet l'obtention d'une pièce aux propriétés modulables répondant spécifiquement à la configuration d'utilisation établie lors de sa conception. Cette notion prend toute son importance dans le cas des CMC pour lesquels les possibilités de mise en forme et d'usinage sont extrêmement limitées compte tenu de la dureté, de la rigidité, de la réfractarité et de la fragilité de chacun des constituants.

Les premiers composites thermostrostructuraux ayant connu un développement industriel significatif sont les composites carbone-carbone. Ces matériaux sont utilisés pour leurs intéressantes propriétés thermomécaniques (tuyères, divergents, protection thermique dans le secteur aéronautique et spatial), pour leurs caractéristiques tribologiques (système de freinage dans le secteur des transports) ou enfin pour leur biocompatibilité (prothèses osseuses et vasculaires en chirurgie). Les propriétés spécifiques des composites carbone-carbone permettraient de les employer dans de larges domaines d'application s'ils ne s'oxydaient à l'air à partir de 500°C. Afin de pallier cet inconvénient, des recherches furent conduites en vue de remplacer tout ou partie de la matrice carbonée par une matrice présentant une meilleure tenue à l'oxydation. C'est ainsi furent développés les composites à matrice carbure : SiC [8], TiC [9], B<sub>4</sub>C [10] ; nitrure : BN [11], et enfin oxyde : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12] et ZrO<sub>2</sub> [13]. Parallèlement, la nature des fibres céramiques commercialisées s'est également diversifiée (carbone, carbure de silicium, alumine...). De cette diversité, de nombreuses combinaisons fibre-matrice sont apparues permettant ainsi de mieux répondre aux diverses applications à hautes températures.

## 2- ELABORATION DES CMC

### 2.1- Les différentes méthodes d'élaboration

Elaborer un composite à matrice céramique revient à incorporer une céramique à haut point de fusion au sein d'une préforme poreuse constituée de fibres céramiques. Il existe trois types de procédés : voie solide, voie liquide et voie gazeuse.

La voie solide dérive des techniques de la métallurgie des poudres et s'applique essentiellement aux composites à fibres courtes.

Dans le cas de la voie liquide, une barbotine, un précurseur organo-métallique ou un hydrosol (procédé sol-gel) sont utilisés pour imprégner la préforme fibreuse. Le pré-imprégné ainsi obtenu est ensuite séché, pyrolysé et densifié par compression à chaud. Pour réaliser le composite final, la séquence imprégnation-séchage-pyrolyse est répétée le nombre de fois nécessaire à l'obtention d'un taux de matrice ( $V_m$ ) désiré. Cette technique conduit à des matériaux comportant une porosité résiduelle qui peut être très faible (typiquement  $V_p < 5\%$ ). Elle semble être prometteuse compte tenu des temps d'élaboration relativement courts comparés à ceux pratiqués dans le cas du procédé d'infiltration par voie gazeuse. En revanche, elle peut induire une altération du renfort.

Pour la voie gazeuse, l'enrobage des fibres se fait par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition). La méthode repose sur la mise en œuvre d'une réaction chimique hétérogène à partir d'espèces gazeuses qui conduit au dépôt d'une céramique solide à la surface d'un substrat porté en température.

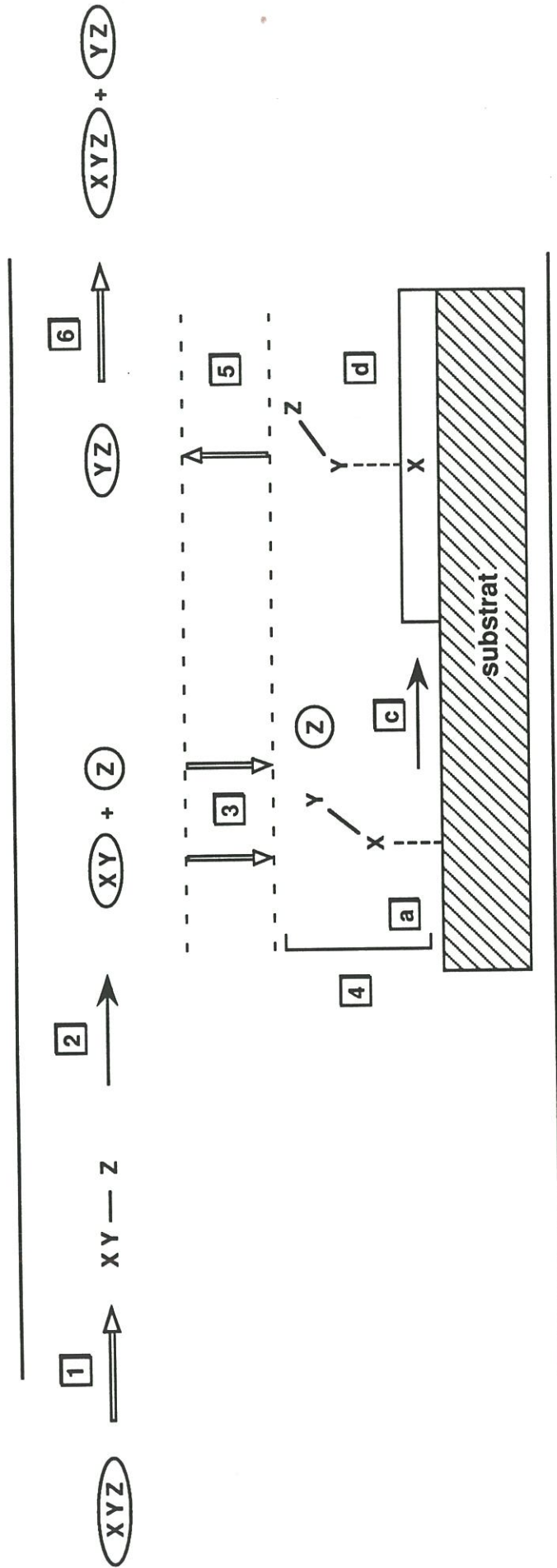
## 2.2- Procédés d'élaboration par voie gazeuse

Le procédé CVD a été notamment développé et industrialisé dans le secteur de la microélectronique dans le cadre de l'élaboration de couches minces semi-conductrices (Si, AsGa...), isolantes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BN...) ou conductrices (W,  $\text{WSi}_2$ ...) pour circuits intégrés ou dispositifs optoélectroniques [14]. Plus récemment, des matériaux comme le diamant [15] ou des supraconducteurs [16] ont été synthétisés par CVD. Un des intérêts majeurs de cette méthode réside dans le fait que sa mise en œuvre est réalisée à une température très inférieure à celle de fusion ou de décomposition de la céramique déposée (e. g.  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  au lieu de  $3000\text{ }^\circ\text{C}$  environ pour le nitrure de bore hexagonal). Cet atout explique que la CVD soit un procédé de choix d'élaboration des CMC.

Cependant, la connaissance des mécanismes intervenant dans le processus de densification s'avère encore très incomplète en raison de leur complexité. La synthèse par CVD d'un solide dans un réacteur à parois chaudes (Fig.1) comprend la séquence d'étapes phénoménologiques suivante [17,18]:

- 1) transport par convection forcée des gaz introduits à proximité du substrat,
- 2) réaction chimique en phase homogène : formation d'espèces gazeuses réactives (stables à haute température et basse pression) à partir des espèces introduites,
- 3) transport par convection et diffusion des espèces réactives de la phase gazeuse vers la surface du substrat,
- 4) réactions chimiques hétérogènes au contact du substrat telles que :  
(a) adsorption des espèces réactives, (b) réactions chimiques de surface

# ZONE CHAUDE DU REACTEUR



⇨ transfert aérothermochimique

→ réaction chimique homogène ou hétérogène

Fig. 1 : Schéma réactionnel de principe du processus de dépôt du solide X à partir de l'espèce gazeuse source XYZ:  $XYZ(g) \xrightarrow{\text{-----}} X(s) + YZ(g)$



entre espèces adsorbées, (c) migrations de surface et incorporation des espèces solides produites, (d) désorption des espèces gazeuses produites,

- 5) transport par convection et diffusion des produits de réaction de la surface du substrat vers la phase gazeuse,
- 6) transport par convection forcée des gaz produits et des gaz n'ayant pas réagi, de la zone réactionnelle vers la sortie du réacteur.

Ces étapes, souvent interdépendantes, sont régies par des mécanismes physiques (1, 3, 5 et 6) et chimiques (2 et 4), dont la compréhension fait appel aux notions de mécanique des fluides, de transferts de chaleur ou de matière, de thermodynamique et de cinétique chimique, homogène et hétérogène. Dans la mesure où ces étapes se produisent séquentiellement, la plus lente est dite limitante elle détermine la vitesse du processus global (c. a. d. la vitesse de dépôt de la céramique). Le processus de CVD est contrôlé soit par les transferts de matière (étapes 3 et 5) soit par les réactions de surface (étape 4). L'influence des variations des paramètres CVD (température, pression et débit total) est différente suivant le type de régime cinétique établi. Ainsi, dans le cas d'une limitation par les transferts de matière, une augmentation de débit total entraîne une variation importante de la vitesse de dépôt alors qu'elle est indépendante des variations du débit total dans le cas d'un régime contrôlé par les réactions de surface.

Dans la mesure où le substrat à densifier est une préforme multidimensionnelle poreuse, la technique directement dérivée du procédé CVD est dite Infiltration Chimique en Phase Vapeur ou CVI (Chemical Vapor Infiltration). Cette méthode est mise en œuvre au plan industriel pour infiltrer une matrice de carbone ou de carbure de silicium selon un procédé

isotherme/isobare (ICVI)<sup>1</sup>. Les vitesses de réaction sont lentes afin de ne pas boucher prématurément l'entrée des pores, ce qui implique des cycles de densification relativement longs. Néanmoins, il est possible d'infiltrer simultanément de nombreuses pièces de géométrie complexe, ce qui n'est pas le cas si on applique un gradient de température et de pression à la préforme dans le but d'accroître la vitesse de densification (procédé FCVI<sup>2</sup> variante du procédé ICVI) [19].

Enfin, de nouvelles études sont en cours jouant sur l'alimentation en gaz réactifs et sur le pompage des gaz produits en séquences successives de très courtes durées (CVI pulsée) [20,21].

### 3- LES COMPOSITES SiC/SiC

L'évolution vers les matériaux composites SiC/SiC s'est effectuée à la suite du développement d'une nouvelle génération de fibres SiC ex-polycarbosilane (PCS) par Yajima et coll. [22]. Ces fibres sont commercialisées<sup>3</sup> sous la forme de mèches multifilamentaires tissables. En raison de leurs caractéristiques thermomécaniques [23] et de leur compatibilité chimique avec nombre de matrices elles ont été à la base de l'essor des CMC.

#### 3.1- Les fibres SiC (ex-PCS)

La production des fibres à base de carbure de silicium a été rendue possible grâce à la synthèse de polymères organosiliciés filables et donnant

---

<sup>1</sup> développé par la Société Européenne de Propulsion sur la base de recherches conduites au Laboratoire de Chimie du Solide

<sup>2</sup> développé par Oak Ridge National Laboratory

<sup>3</sup> Fibres Nicalon de Nippon Carbon

après réticulation et pyrolyse un fort rendement en céramique. Le polycarbosilane (PCS) représenté par la formule  $-(\text{MeHSiCH}_2)_n-$  possède ces caractéristiques. Des fibres crues sont filées à partir du PCS fondu à une température de l'ordre de 300 °C, sous courant d'azote. Elles subissent ensuite un traitement de stabilisation sous air ou sous oxygène afin de les rendre infusibles ; durant cette étape, elles s'enrichissent en oxygène. Enfin, la dernière étape du procédé est une pyrolyse sous gaz inerte et à température allant jusqu'à 1200°C. Le résidu obtenu est constitué d'une phase microcristallisée de SiC  $\beta$  (taille moyenne des grains : 2,5 nm), de carbone libre et d'une phase oxycarbure amorphe SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (avec  $x+y= 4$ ) [24-25]. Les caractéristiques mécaniques à température ambiante des fibres ex-PCS ( $E \approx 200$  GPa,  $\sigma_R \approx 2800$  MPa) associées à une faible densité ( $d= 2,56$ ), à une utilisation aisée sous forme de mèches multifilamentaires et de tissus et à une bonne tenue à l'oxydation les prédisposent à occuper une place de choix dans l'élaboration de matériaux composites à matrice céramique.

Cependant, le système instable que constitue la fibre a tendance à évoluer vers un état d'équilibre lorsqu'il est porté en température [26]. La contrainte à rupture chute rapidement au-dessus de 1200°C et le module décroît progressivement avec la température [23,27]. De plus, l'évolution thermochimique de la fibre SiC-ex PCS peut conduire à la formation de couches de carbone et/ou de silice à sa périphérie qui jouent un rôle important dans le comportement mécanique des composites SiC/SiC [28-30].

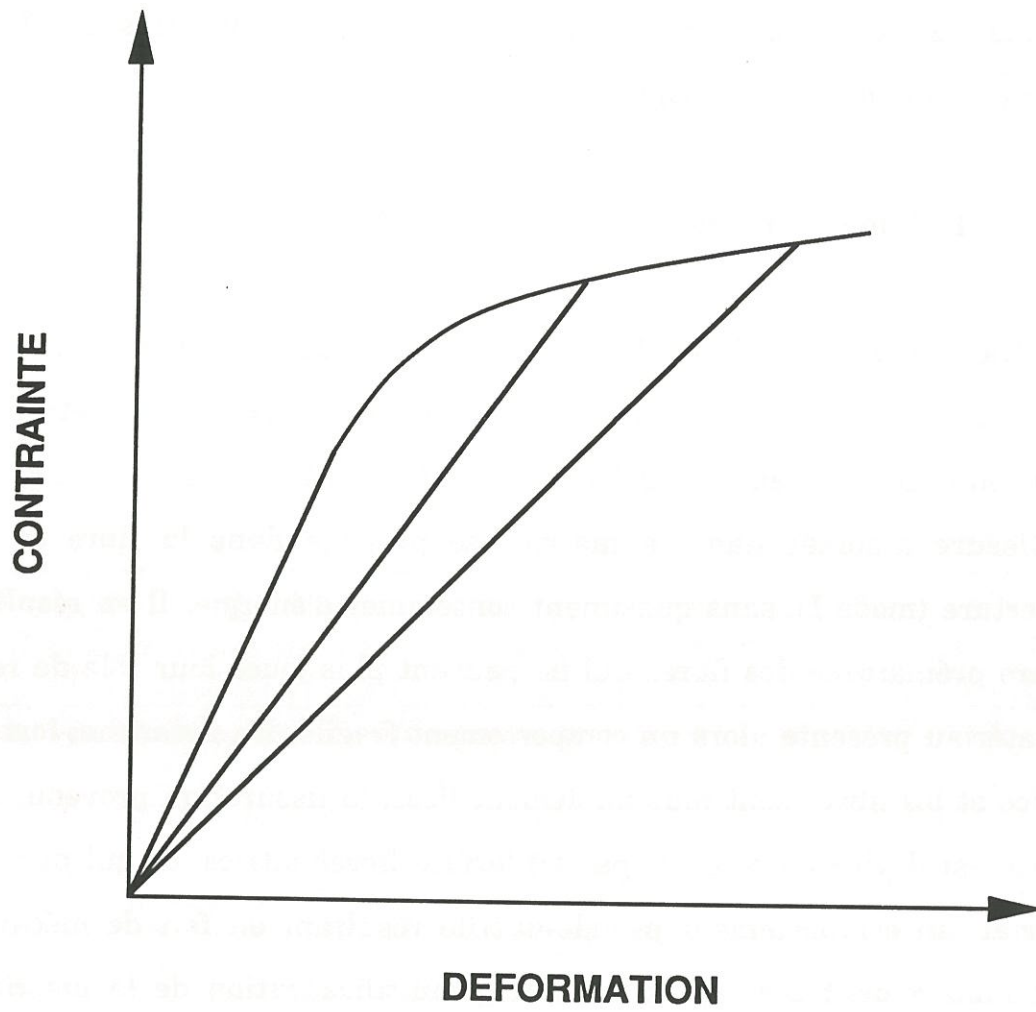
### 3.2- La matrice SiC

La matrice de SiC est déposée à l'intérieur d'une préforme à partir d'un mélange gazeux méthyltrichlorosilane/hydrogène, dans des conditions de CVI

favorables à l'homogénéité du dépôt ( $T \approx 1000^\circ\text{C}$ ,  $P = 5-50 \text{ kPa}$ ) [31]. La matrice SiC (CVI) possède une rigidité supérieure et une déformation à rupture inférieure à celle des fibres ce qui confère aux composites SiC/SiC un comportement mécanique original.

### **3.3- Le Comportement mécanique des SiC/SiC**

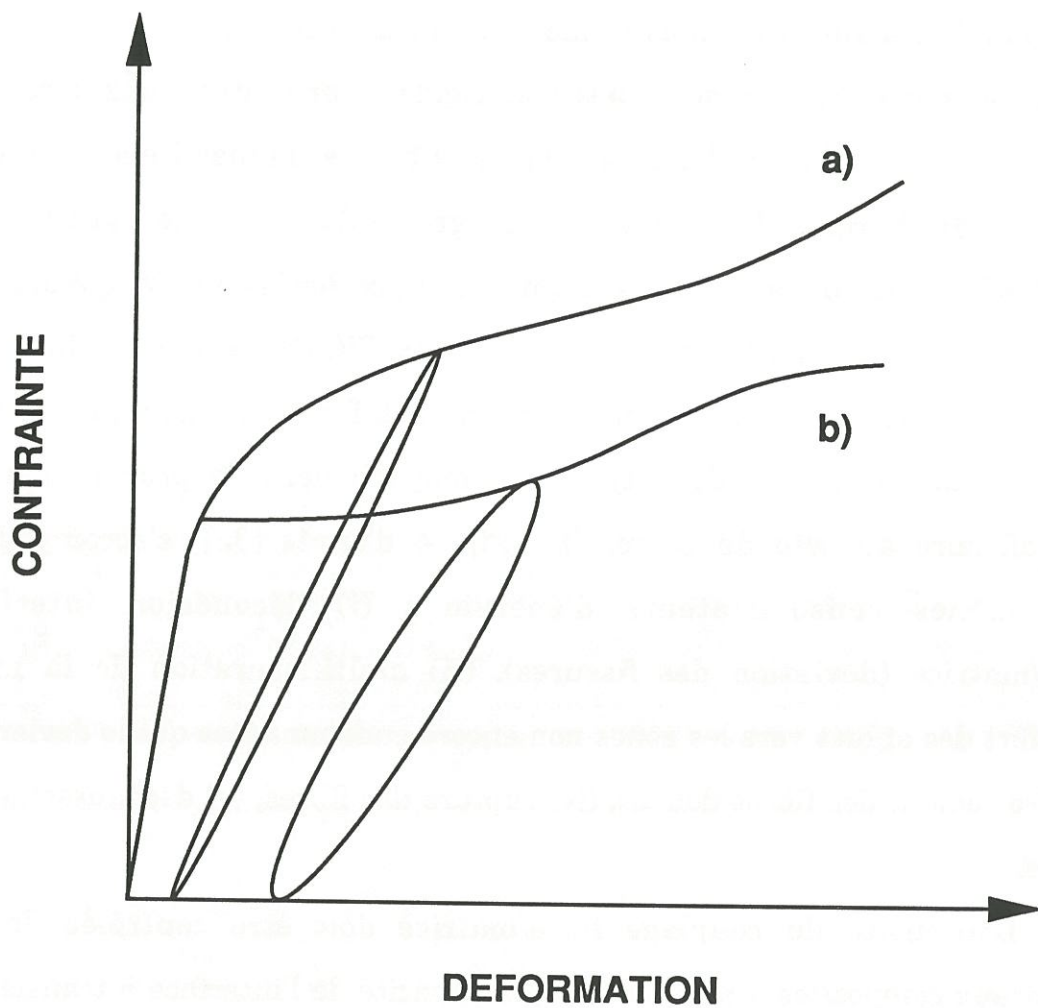
Dans le cas des SiC/SiC, la matrice se fissure la première lorsque le matériau est sollicité mécaniquement, et son comportement sera étroitement lié au couplage fibre/matrice. Si la liaison entre la fibre et la matrice est forte, une fissure amorcée dans la matrice se propage dans la fibre en mode d'ouverture (mode I), sans quasiment consommer d'énergie. Il en résulte une rupture prématurée des fibres qui ne peuvent plus jouer leur rôle de renfort. Le matériau présente alors un comportement fragile. En revanche, lorsque la matrice et les fibres sont plus faiblement liées, la fissuration provenant de la matrice est déviée en mode II par l'interface fibre/matrice, ce qui procure au matériau un comportement pseudo-ductile résultant en fait de mécanismes d'endommagement correspondant à une multifissuration de la matrice. Au cours de ces endommagements, la rigidité du matériau composite diminue globalement et progressivement alors que localement le phénomène n'est pas progressif. Ce type de comportement élastique endommageable est illustré à la figure 2. Les cycles charge-décharge permettent de le distinguer d'un comportement élastoplastique puisque l'augmentation de la souplesse du matériau est accompagnée de déformations résiduelles très faibles. Toutefois lorsque les déformations ne sont pas entièrement réversibles et que des boucles d'hystérésis apparaissent, la compréhension de ces comportements devient plus délicate en raison de l'anisotropie des modes d'endommagement et de



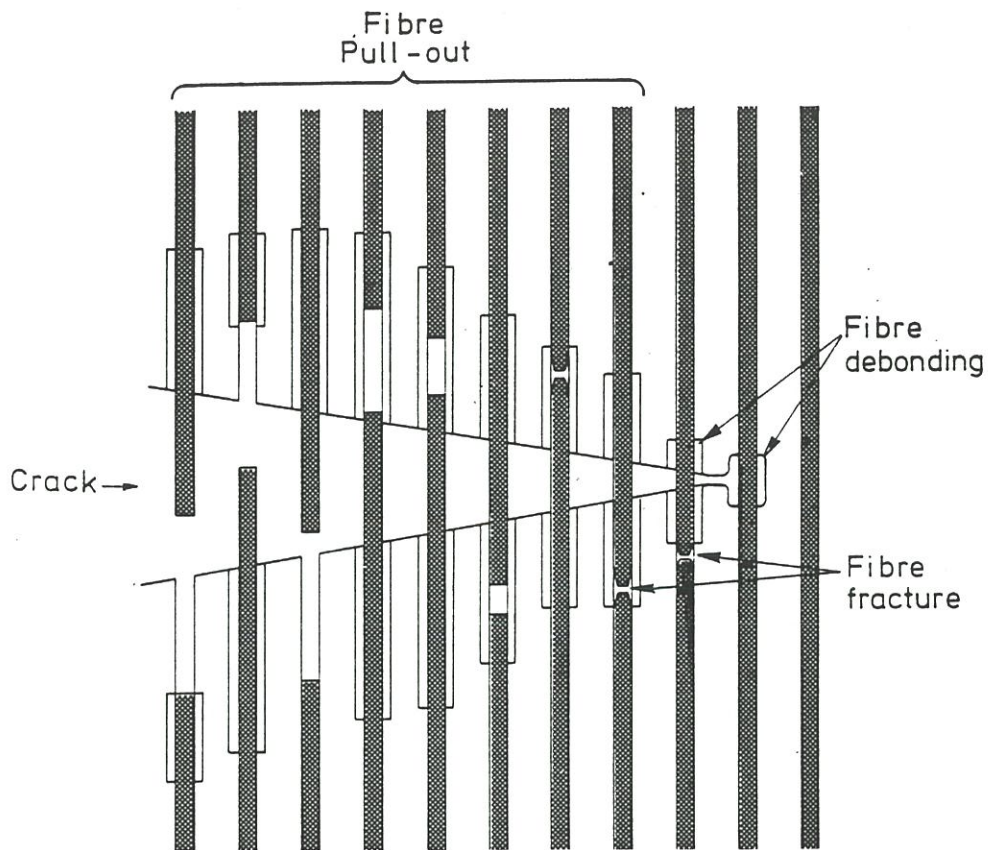
**Fig. 2 : Représentation d'un comportement élastique-endommageable**

leur couplage. Dans le cas où la liaison fibre/matrice n'est pas trop faible, la diminution de la rigidité par endommagement permet au composite de s'adapter à des surcontraintes locales par un transfert des efforts allant des zones endommagées vers des zones plus rigides. Par contre, dans le cas d'une interphase trop faible, la décohésion entre la fibre et la matrice s'effectue sans transfert de charge et la macrofissure progresse dans le matériau en laissant intactes les fibres qui se retrouvent seules à supporter les efforts appliqués. Les deux types de comportement des matériaux SiC/SiC correspondant à des liaisons fibre-matrice faibles mais d'intensités différentes sont représentés à la figure 3 [32]. Dans ces deux types de comportement, la propagation de la macrofissure au sein du composite (Fig. 4 d'après [33]) s'accompagne de phénomènes consommateurs d'énergie : (i) décohésion interfaciale fibre/matrice (déviation des fissures), (ii) multifissuration de la matrice (transfert des efforts vers les zones non encore endommagées qui le deviennent), (iii) frottement des fibres déliées, (iv) rupture des fibres, (v) déchaussement des fibres.

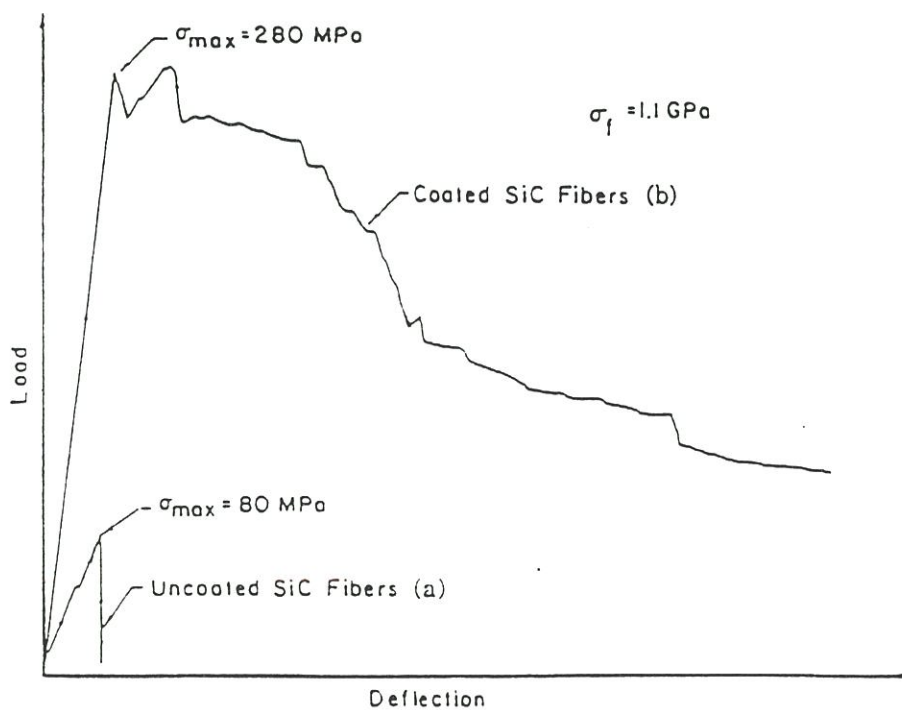
L'intensité du couplage fibre/matrice doit être contrôlée dans les matériaux composites à matrice SiC ; la capacité de l'interface à transférer les efforts entre fibre et matrice doit être optimisée de manière à retarder le début de la rupture des fibres sans pour autant limiter le développement des mécanismes de fissuration jusqu'à saturation. L'intensité de ce couplage dépend de considérations thermo-mécaniques (e. g. frottement de la fibre par la matrice) et de la nature physico-chimique des zones interfaciales .



**Fig. 3 : Représentations de comportement de SiC/SiC à interphase de carbone ayant un couplage Fibre/Matrice différent (d'après 32):**  
**a) couplage faible avec un transfert de charge important**  
**b) couplage faible avec un transfert de charge peu important**



**Fig. 4 : Phénomènes d'endommagement se produisant lors de la propagation d'une fissure au sein d'un composite fibreux céramique-céramique d'après [33]**



**Fig. 5 : Influence de la présence d'une interphase de BN sur le comportement mécanique de composites à matrice céramique élaborés à partir: (a) de fibres SiC non revêtues, (b) de fibre SiC revêtues d'un film de BN d'après [34]**



### 3.4- L'interphase

Dans les SiC/SiC, le contrôle de l'interface est généralement réalisé par l'interposition entre la fibre et la matrice d'une phase supplémentaire de faible rigidité, appelée interphase. L'effet de l'interphase au plan mécanique est illustré à la figure 5 [34]. Toutefois, cette interphase peut être engendrée in-situ, c'est le cas notamment des matériaux composites à fibre SiC (ex-PCS) où l'évolution thermochimique de la fibre peut se traduire par l'apparition de couches de carbone et/ou de silice en périphérie de fibre, ce qui favorise l'accroissement de la tenacité du composite (i. e. composites à base de fibres SiC (ex-PCS) et de matrices SiC ou vitrocéramique) [30,35]. Ce mode de formation de l'interphase met en jeu des phénomènes de diffusion à l'état solide et de consommation de la fibre par le départ d'espèces gazeuses. Il peut donc être préférable de déposer cette interphase à la surface des fibres antérieurement à leur enrobage par la matrice, ce qui n'exclue pas la formation de la double couche silice/carbone durant cette phase [36].

Les matériaux d'interphase les plus fréquemment utilisés sont le carbone et le nitrure de bore hexagonal (Tableau 1). Ces deux matériaux possèdent des caractéristiques très voisines : (i) une faible rigidité ( $\approx 80$  GPa) comparée à celles des autres constituants des matériaux composites SiC/SiC et (ii) des structures lamellaires fortement anisotropes.

Les fibres céramiques sont très sensibles aux effets d'environnement et les matériaux les utilisant doivent donc être élaborés selon une voie dite "douce", excluant les hautes températures (frittage) et les hautes pressions (pressage). La CVI est un procédé de choix pour l'élaboration des interphases dans la mesure où elle n'implique pas des températures d'élaboration élevées et qu'aucune contrainte mécanique n'est imposée au renfort fibreux. Ce

fibres	interphase	matrice	réf.
BAS <sup>+</sup> N 312 <sup>**</sup>	C	vitrocéramique	[13]
BAS <sup>+</sup> N 312 <sup>**</sup>	BN (NH <sub>3</sub> )	vitrocéramique	[13]
mullite N 440 <sup>**</sup>	BN (BCl <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> )	mullite	[14]
SiC SCS 6 <sup>***</sup>	BN (BCl <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> )	mullite	[14]
carbone AS4 <sup>****</sup>	BN (BCl <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> )	mullite	[14]
carbone T 300 <sup>*****</sup>	C (CH <sub>4</sub> )	SiC	[15]
SiC Nicalon <sup>*</sup>	C (CH <sub>4</sub> )	vitrocéramique	[16]
SiC Nicalon <sup>*</sup>	C (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	SiC	[17]
SiC Nicalon <sup>*</sup>	C (CH <sub>4</sub> )	SiC	[15]
SiC Nicalon <sup>*</sup>	C (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	SiC	[11]
SiC Nicalon <sup>*</sup>	BN (BCl <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> )	SiC	[2]
SiC Nicalon <sup>*</sup>	BN (BF <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> )	SiC	[15]
SiC Nicalon <sup>*</sup>	BN	ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	[7]
SiC Nicalon <sup>*</sup>	BN	ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	[7]

\* Nippon Carbon, \*\* Nextel, \*\*\* AVCO, \*\*\*\* Hercules, \*\*\*\*\* Toray, + alumino-silicate

Tableau 1 : Exemples de composites comportant des interphases (C ou BN) élaborées à partir d'un précurseur gazeux

procédé a été utilisé à diverses reprises dans le cadre de recherches destinées à améliorer les caractéristiques mécaniques des composites à matrice céramique [30,37-44]. Par ailleurs, les études conduites par H. O. Pierson et H. Hannache [45-11] ayant démontré qu'il est possible d'infiltrer une matrice de nitrure de bore au sein d'une préforme fibreuse à partir du système précurseur  $\text{BF}_3\text{-NH}_3$ , cette solution a été retenue pour déposer une interphase de BN dans les composites SiC (ex-PCS)/SiC (CVI) afin d'en améliorer la tenacité.

Malgré l'expérience acquise au cours du développement des procédés d'élaboration des matériaux composites thermostrostructuraux, l'optimisation des conditions d'infiltration permettant d'obtenir un dépôt homogène en épaisseur et réparti uniformément au sein de la préforme reste encore relativement empirique. Toutefois, il a été montré au Laboratoire que le dépôt de céramique au sein d'un milieu poreux ne peut être obtenu que si le processus est pour l'essentiel contrôlé par les réactions de surface. Il est donc apparu souhaitable d'aborder l'élaboration en couche mince de nitrure de bore (BN) par une étude cinétique sur substrat plan, afin de définir ces conditions.

#### **4- OBJECTIFS ET CONTENU DU PRESENT TRAVAIL**

Le présent travail avait pour objectifs (i) de mieux comprendre le processus de CVD du nitrure de bore à partir des sources gazeuses trifluorure de bore ( $\text{BF}_3$ ) et ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et (ii) d'améliorer la tenacité des matériaux composites SiC/SiC par l'interposition d'une interphase de nitrure de bore entre la fibre SiC (ex-PCS) et la matrice SiC CVI chargée d'atténuer l'intensité de leur couplage.

Dans un premier temps, une étude cinétique nous a permis d'approfondir les connaissances des mécanismes physiques et chimiques qui contrôlent le dépôt de BN. Dans ce but, un réacteur CVD (décrit à l'annexe I) a été conçu et réalisé afin de suivre in situ et en continu la vitesse de dépôt de BN. Dans un second temps, des matériaux composites SiC (ex-PCS)/BN/SiC à épaisseur d'interphase variable ont été élaborés et caractérisés aux plans mécanique et physico-chimique.

Les résultats de ces études font l'objet du présent mémoire qui s'articule autour de trois chapîtres présentés sous la forme de publications soumises à des revues scientifiques.

Le **premier chapitre** décrit l'influence des variations des paramètres pression, température et débit total sur la cinétique de dépôt de BN. Les énergies d'activation apparentes sont déterminées pour différents domaines de température et de pression totale. La transition entre régime de dépôt contrôlé par les réactions de surface (régime chimique) et régime régi par les transferts de matière (régime physique) est établie en suivant l'influence des variations des paramètres expérimentaux sur la vitesse de dépôt. Cette étude est menée pour deux compositions initiales de la phase gazeuse. L'influence du type de régime cinétique contrôlant le processus CVD sur la morphologie et la structure des dépôts est abordée .

Le **deuxième chapitre** présente l'influence de la composition initiale de la phase gazeuse sur la transition entre les deux régimes. Dans les domaines de régime chimique, les lois cinétiques apparentes de dépôt sont établies et les ordres partiels de réaction par rapport aux espèces introduites précisés. Des mécanismes de dépôt, en accord avec ces lois cinétiques et des analyses chimiques (microsonde X) effectuées sur des dépôts obtenus dans les domaines

d'application de ces lois, sont proposés pour expliquer le processus de dépôt de BN.

Enfin, le comportement mécanique des matériaux composites SiC/SiC à interphase BN d'épaisseur variable fait l'objet du **troisième chapitre**. Une optimisation des conditions d'infiltration de préformes 2D à base de fibres SiC (ex-PCS) a permis de déposer une interphase sur ces fibres sous la forme de couches minces de BN turbostratique. Les préformes ont été ensuite densifiées SiC par CVI<sup>4</sup>. Ces matériaux ont été testés en traction, en cisaillement et au choc à température ambiante. Les modifications des caractéristiques mécaniques et des comportements d'endommagement constatées sont attribuées à la variation de l'épaisseur d'interphase et à l'évolution de la nature physico-chimique (contrôlée par microscopie électronique en transmission et spectrométrie des électrons Auger) de la zone périphérique des fibres au cours de l'élaboration de cette interphase.

## REFERENCES

- [1] R. NASLAIN, Introduction aux matériaux composites, Ed. R. NASLAIN, (Editions CNRS/IMC) Bordeaux, **2** (1985).
- [2] F. GIROT, Thèse N° 100, Université de Bordeaux I, (1987).
- [3] W. D. KINGERY, H. K. BOWEN, D. R. H. UHLMANN, Introduction to ceramics, Editeurs J Wiley and sons (1989).

---

<sup>4</sup> à la Société Européenne de Propulsion

- [4] J. L. CHERMANT, Les céramiques thermomécaniques, Presses du CNRS (1989).
- [5] R. LABBENS, Introduction à la mécanique de la rupture, Editions Pluralis, Paris (1980).
- [6] J. F. KNOTT, Fundamentals of fracture Mechanics, Butterworths Ed., London (1973).
- [7] L. C. SAWYER, R. ARONS, F. HAINBACK, M. JAFFE and K. D. RAPPAPORT, Ceram. Eng. and Sci. Proc., [7-8] (1985) 567.
- [8] F. CHRISTIN, R. NASLAIN and C. BERNARD, Proc. 7th Int. Conf. on CVD, T. O. Sedgwick and al. eds, The Electrochem. Soc., Princeton, (1979) 499.
- [9] J. Y. ROSSIGNOL, F. LANGLAIS, R. NASLAIN and C. BERNARD, Proc. 9th Int. Conf. on CVD, Mc D. Robinson and al. eds, The Electrochem. Soc., Pennington, (1984) 596.
- [10] H. HANNACHE, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, Proc. 5th European Conf. on CVD, J. O. Carlsson and al. eds, Uppsala, (1985) 219.
- [11] H. HANNACHE, R. NASLAIN and C. BERNARD, J. Less Common Met., **95** (1983) 221.

- [12] R. COLMET, R. NASLAIN P. HAGENMULLER and C. BERNARD, Proc. 8th Int. Conf. on CVD, J. M. Blocher and al. eds, The Electrochem. Soc., Pennington, (1981) 17.
- [13] J. MINET, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, J. Less Common Met., **132** (1987) 273.
- [14] A. SHERMAN, Chemical vapor deposition for microelectronics, Noyes Publications, (1987).
- [15] K. E. SPEAR, J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989) 171.
- [16] G. WAHL, F. SCHMADERER, J. Mat. Sc., **24** (1989) 1141.
- [17] K. E. SPEAR, Proc. 9 th Int.Conf. on CVD, Mc D. Robinson and al. eds), The Electrochem. Soc., Pennington, (1984) 81.
- [18] C. E. MOROSANU, Thin films in chemical vapor deposition, Elsevier Ed. , Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1990)
- [19] T. M. BESMANN, R. A. LOWDEN, D. P. STINTON and T. L. STARR, Proc. 7th European Conf. on CVD, Journal de physique, Colloque C5, Suppl. 5, **50** (198) 229.
- [20] K. SUGIYAMA, Y. OHSAWA, J. Mat. Sc., **7** (1988) 1221-1224.
- [21] K. SUGIYAMA, Y. OHSAWA, J. Mat. Sc., **25** (1990) 4511-4517.

[22] S. YAJIMA, K. OKAMURA, T. MATSUZAWA, Y. HASEGAWA, T. SHISHIDO, *Nature*, **279** [5715] (1979) 706-707.

[23] G. SIMON, Thèse, Ecole Nationale des Mines de Paris (1984).

[24] L. PORTE and SARTRE, *J. Mat. Sc.*, **24** (1989) 271-275.

[25] C. LAFFON, A. M. FLANCK, P. LAGARDE, M. LORIDJANI, R. HAGEGE, P. OLRYS, J. COTTERET, J. DIXMIER, J. L. MICQUEL, H. HOMMEL and A. P. LEGRAND, *J. Mat. Sc.*, **24** (1989) 1503-1512.

[26] K. L. LUTHRA, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986) C-231-C233.

[27] D. J. PHYSSHER, K. C. GORETTA, R. S. HODDER and R. E. TRESSLER, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [2] (1989) 284-288.

[28] S. YAJIMA, K. OKAMURA, J. HAYASHI, M. HIMURA, *J. Mat. Sc.*, **13** (1978) 2569.

[29] Y. MANIETTE, Thèse, Université de Pau (1988).

[30] M. H. RAWLINS, T. A. NOLAN, D. P. STINTON and R. A. LOWDEN, *Proc. of MRS Symposium "Adv. Struct. Ceram."*, P. F. Becher and al. eds, **78** (1986) 223.



- [31] R. NASLAIN, J. Y. ROSSIGNOL, P. HAGENMULLER, F. CHRISTIN, L. HERAUD and J. J. CHOURY, *Rev. de Chim. Min.*, **18** (1981) 544.
- [32] V. ARNAULT, Thèse, Institut National des Sciences et Techniques de Lyon (1989)
- [33] D. P. PHILLIPS, Ceramic composites for high temperature engineering applications, Commission of the European Communities Pub. (1985) 48
- [34] R. W. RICE, U. S. PAT. 4,642,271, Feb. 10, 1987.
- [35] J. J. BRENNAN, Tailoring multiphase and composite ceramics, R. E. tressler and al. eds, *Mater. Sci. Res.*, Plenum Press, New York, **20** (1986) 549.
- [36] O. DUGNE, S. PROUHET, A. GUETTE, R. NASLAIN, R. FOURMEAUX, Y. KHIN, J. SEVELY, J. P. ROCHER to be published in *Journal of Materials Science*
- [37] K. W. PREWO, J. J. BRENNAN and G. J. LACKEY, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65,2** (1986) 305
- [38] L. GRATEAU, N. LOB and M. PARLIER, *Proc. of 14th Int. Conf. Science of Ceramics* (D. Taylor ed.) Canterbury, U. K. (1987) 885
- [39] J. G. THEBAULT, F. Patent 2567 874 Jul. 20, 1984

- [40] B. BENDER, D. SHADWELL, C. BULIK, L. INCORVATI and D. LEWIS III,  
Am. Ceram. Soc. Bull., **65**, 2 (1986) 363-369
- [41] R.N. SINGH and M.K. BRUN, Adv. Ceram. Mater. **3**, 3 (1988) 235-237
- [42]- D.P. PARTLOW, Adv. Ceram. Mater., **3**, 6 (1988) 553-556
- [43] E. MENESSIONER, A. GUETTE, R. PAILLER, R. NASLAIN, L.RABARDEL,  
B. HOSTEN, T. MACKE and P. LESPADÉ, Proc. of ECCM 3 Bordeaux 1989 (A.  
R. Bunsell et col. Ed.) Elsevier Appl. Science, London/New York (1989) 121
- [44] A. J. CAPUTO W. J. LACKEY and STINTON, Proc. of the 9th Ann. Conf.  
of Comp. and Adv. Ceram. Mater., Cocoa Beach (1985)
- [45] H. O. PIERSON, J. Composite Mater., **9** (1975) 828.



## CHAPITRE 1

.....

### ON THE KINETICS OF BORON NITRIDE CVD FROM $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$ :

#### 1 - INFLUENCE OF TEMPERATURE AND TOTAL PRESSURE ON THE KINETIC CONTROL BY MASS TRANSFER OR CHEMICAL REACTIONS.

ABSTRACT .....	27
1- INTRODUCTION .....	28
2- EXPERIMENTAL .....	30
3- GROWTH KINETICS .....	31
3.1- Influence of temperature.....	31
3.2- Influence of total pressure .....	32
3.3- Influence of total flow rate .....	33
4- DISCUSSION .....	34
ACKNOWLEDGEMENTS.....	37
REFERENCES .....	37



soumis à European Journal of solid State and Inorganic Chemistry

**ON THE KINETICS OF BORON NITRIDE CVD FROM  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  :**  
**1 - INFLUENCE OF TEMPERATURE AND TOTAL PRESSURE ON THE**  
**KINETICS CONTROL BY MASS TRANSFER OR CHEMICAL REACTIONS.**

**S. PROUHET, F. LANGLAIS, A. GUETTE and R. NASLAIN**

**Laboratoire des Composites Thermostructuraux,**

**(UMR-47,CNRS-SEP-UB1),**

**3, Allée La Boétie,**

**33600 PESSAC (France)**

**J. REY**

**Société Européenne de Propulsion,**

**B. P. 37,**

**33165 SAINT MEDARD EN JALLES (France)**

**ABSTRACT**

*A proper control of the CVD of boron nitride from the B-N-H-F-Ar system ( $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  mixtures), as very thin films in electronic devices or ceramic matrix composites, needs a thorough knowledge of the mechanisms of the process. An experimental study is used to assess the kinetics of the CVD of boron nitride for two compositions of the gas phase, the influence of the CVD parameters, including the temperature, the total pressure and the total flow rate, on the two main phenomena which govern the kinetic process. The transition from mass transfer to chemical reaction rate-controlled processes*

*can be induced by all the mentioned parameters. For a given total flow rate ( $Q_{tot}= 119$  sccm), a pressure-temperature diagram is proposed, which defines the boundaries of both kinetic control domains for two compositions of the precursor. In the surface reaction controlled regime, the thermal variations of the BN deposition rate obey different Arrhenius laws depending on the total pressure, precursor compositions and temperature range. The transition between the two kinetic mechanisms of deposition induces changes in morphology and structure of the deposits. In the regime corresponding to high reactant gas supersaturation (low temperature, low pressure), dense turbostratic deposits are obtained. Conversely, under lower supersaturation (high temperature and high pressure), the deposits exhibit a porous surface morphology and contain a crystalized phase.*

**KEY WORDS:** Boron Nitride, CVD, Kinetics, Rate-controlling-regime.

## **1- INTRODUCTION**

Boron nitride, as thin films obtained by chemical vapor deposition (CVD), is used in many electronic devices for its high electrical resistivity, high thermal conductivity and chemical inertia [1].

Hexagonal-BN has a lamellar structure very similar to that of graphite and a better resistance towards oxidation. In the field of ceramic matrix composites (CMC) it has been suggested to prepare, by BN chemical vapor infiltration (CVI) within fibrous porous preforms, BN-based CMC as an alternative to carbon-carbon composites for applications at high temperature in oxidizing conditions [2-6].

More recently, it has been shown that the occurrence of an interphase (e.g. pyrocarbon) between the fiber and the matrix of a CMC can improve the toughness of the material by monitoring the strength of the fiber-matrix bonding [7-8]. The use of BN as interphase has been studied in various CMC (made of SiC based fibers and zirconia, mullite, glass-ceramics or SiC matrices) in order to achieve high toughness values under severe environmental conditions [9-13].

Various precursors have been used for the CVD of BN : (i) a single source species containing boron and nitrogen, such as borazine  $B_3N_3H_6$  [14] or  $\beta$ -trichloroborazine  $B_3N_3H_3Cl_3$  [15] ; (ii) a mixture of  $NH_3$  with diborane  $B_2H_6$  [16] or related organoborane species such as  $B(C_2H_5)_3$  [17] ; and (iii) a mixture of  $NH_3$  with a boron halide e. g.  $BCl_3$  [18-20] or  $BF_3$  [3-5]. In the chemical system  $NH_3$ - $BF_3$ , boron fluoride molecule has a high enough thermal stability to permit the chemical vapor infiltration (CVI) of turbostratic BN in porous fibrous bodies whose structure is consistent with its use as interphase [21].

A control of the properties (e. g. thickness) of very thin BN films needs a good knowledge of the deposition mechanism which can be determined through a thorough kinetic study.

The purpose of the present contribution is to give a detailed experimental study of the CVD of BN from  $BF_3$ - $NH_3$ -Ar mixtures in order (i) to describe quantitatively the dependence of the BN growth rate on the experimental CVD parameters, (ii) to derive the conditions of a mass transfer or a chemical reaction controlled kinetic process and (iii) to study the influence of these conditions on the morphology and the structure of the deposits.





## 2- EXPERIMENTAL

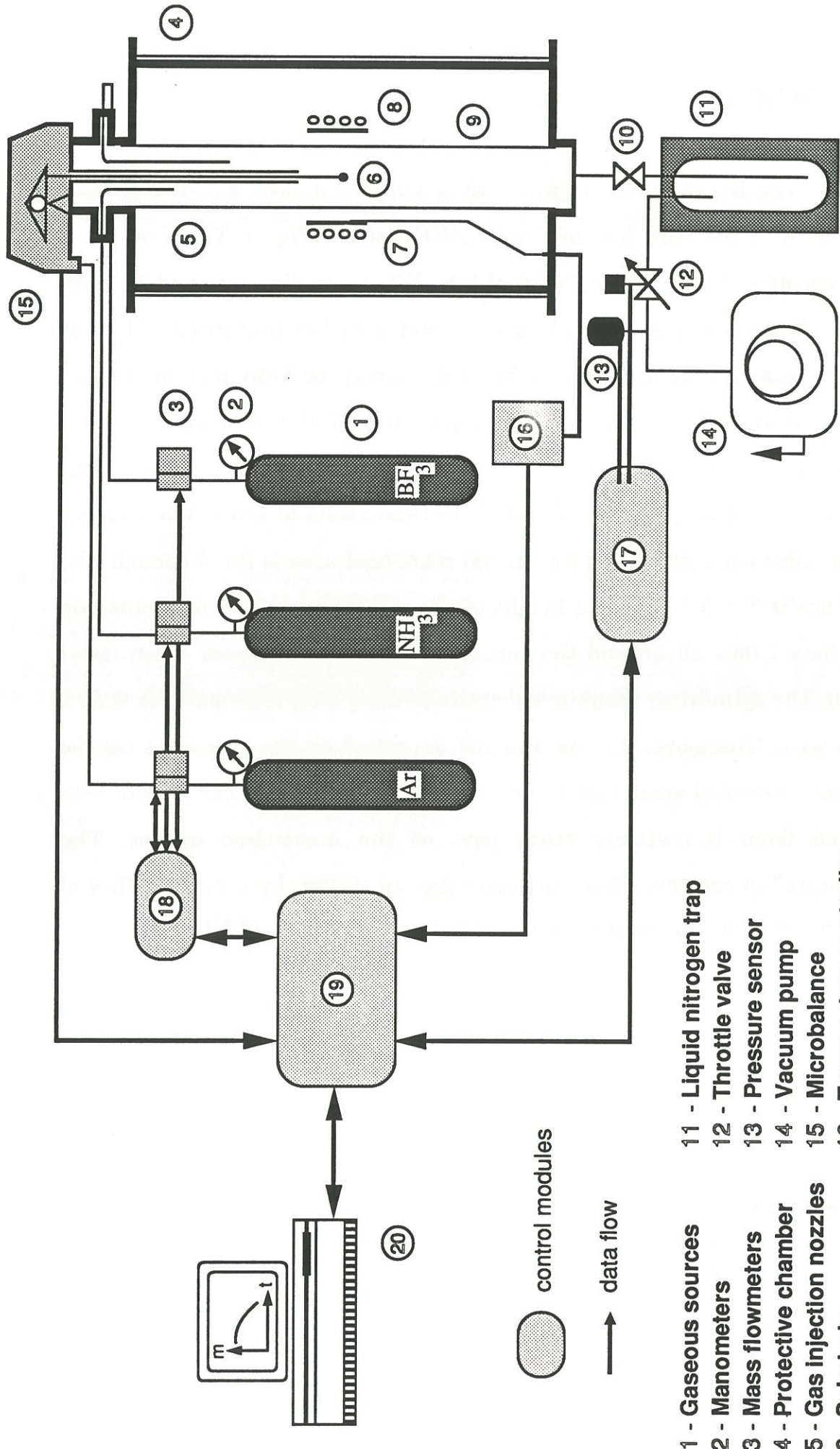
The BN deposits on graphite<sup>1</sup> or sintered  $\alpha$ -SiC<sup>2</sup> substrates were carried out in a hot wall low pressure CVD reactor (Fig.1). The deposition chamber consists of a vertical cylindrical tube (50 mm in diameter and 700 mm in length) located inside a stainless steel water cooled protection. The hot reactional area is obtained with a graphite susceptor (150 mm in height) heated by r.f. induction. BF<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> injection nozzles are located in a hot enough zone in order to prevent their obstruction by formation of complex compounds such as BF<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> or BF<sub>4</sub>NH<sub>4</sub> ( which are solid at low temperatures). Below the injection nozzles, the isothermal reactional area is large enough (the temperature is  $T \pm 5$  ° C over a height of about 50 mm) to permit a creeping laminar forced flow all around the substrate (Reynolds numbers much lower than 100). The cylindrical graphite substrate is hung on a microbalance with a tungsten wire. Therefore, the mass of BN deposited on the substrate can be continuously recorded versus time with an accuracy of 2.5  $\mu$ g. The growth rate is derived from the steady state part of the mass-time curves. The microbalance<sup>3</sup> is protected from corrosive gas up-stream by a counter-flow of argon which is added to the stream of reactive species (BF<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub>).

---

<sup>1</sup> from CARBONE LORRAINE

<sup>2</sup> from CERAMIQUES ET COMPOSITES

<sup>3</sup> B 85 from SETARAM



- 1 - Gaseous sources
- 2 - Manometers
- 3 - Mass flowmeters
- 4 - Protective chamber
- 5 - Gas injection nozzles
- 6 - Substrate
- 7 - Thermocouple
- 8 - Inductor, susceptor
- 9 - Tubular CVD reactor
- 10 - Shut-off valve
- 11 - Liquid nitrogen trap
- 12 - Throttle valve
- 13 - Pressure sensor
- 14 - Vacuum pump
- 15 - Microbalance
- 16 - Temperature controller
- 17 - Pressure controller
- 18 - Mass flow controller
- 19 - Data acquisition system
- 20 - Microcomputer

Fig.1 : Apparatus used for the CVD of BN (schematic)

The reactor is equipped with accurate controlling systems for the regulation of temperature<sup>4</sup> ( $1125 < T < 1925$  K) and total pressure<sup>5</sup> ( $0.5 < P < 60$  kPa). All the gas flow rates ( $Q_{\text{BF}_3}$ ,  $Q_{\text{NH}_3}$  and  $Q_{\text{Ar}}$ ) are measured with mass flowmeters<sup>6</sup>, their variation ranges being :  $0 < Q_{\text{BF}_3} < 200$  sccm,  $0 < Q_{\text{NH}_3} < 200$  sccm and  $0 < Q_{\text{Ar}} < 300$  sccm (sccm stands as standard  $\text{cm}^3 \text{mn}^{-1}$ ). The initial composition of the gas phase is described by the ratios  $\alpha = Q_{\text{NH}_3}/Q_{\text{BF}_3}$  and  $\beta = Q_{\text{Ar}}/(Q_{\text{NH}_3} + Q_{\text{BF}_3})$ .

The BN CVD films were characterized by X-ray diffraction (XRD with a filtered Cu-K $\alpha$  radiation diffractometer)<sup>7</sup>, scanning electron microscopy (SEM)<sup>8</sup> and optical microscopy.

### 3- GROWTH KINETICS

#### 3.1- Influence of temperature

The logarithm of the growth rate  $R$  is plotted in figure 2 as a function of the reciprocal temperature for various total pressures ranging from  $P = 0.5$  to 40 kPa, a total flow rate  $Q_{\text{tot}}$  fixed at 119 sccm and an initial composition of the gas phase given by  $\alpha = 1.2$  and  $\beta = 0.6$ . The temperature  $T$  is varied from 1125 to 1925 K.

For low total pressures ( $P \leq 10$  kPa), very similar variations are observed within three distinct temperature ranges: (i) for  $T < 1300$  K, the growth rate is very low and slightly thermally activated with an apparent activation energy of

---

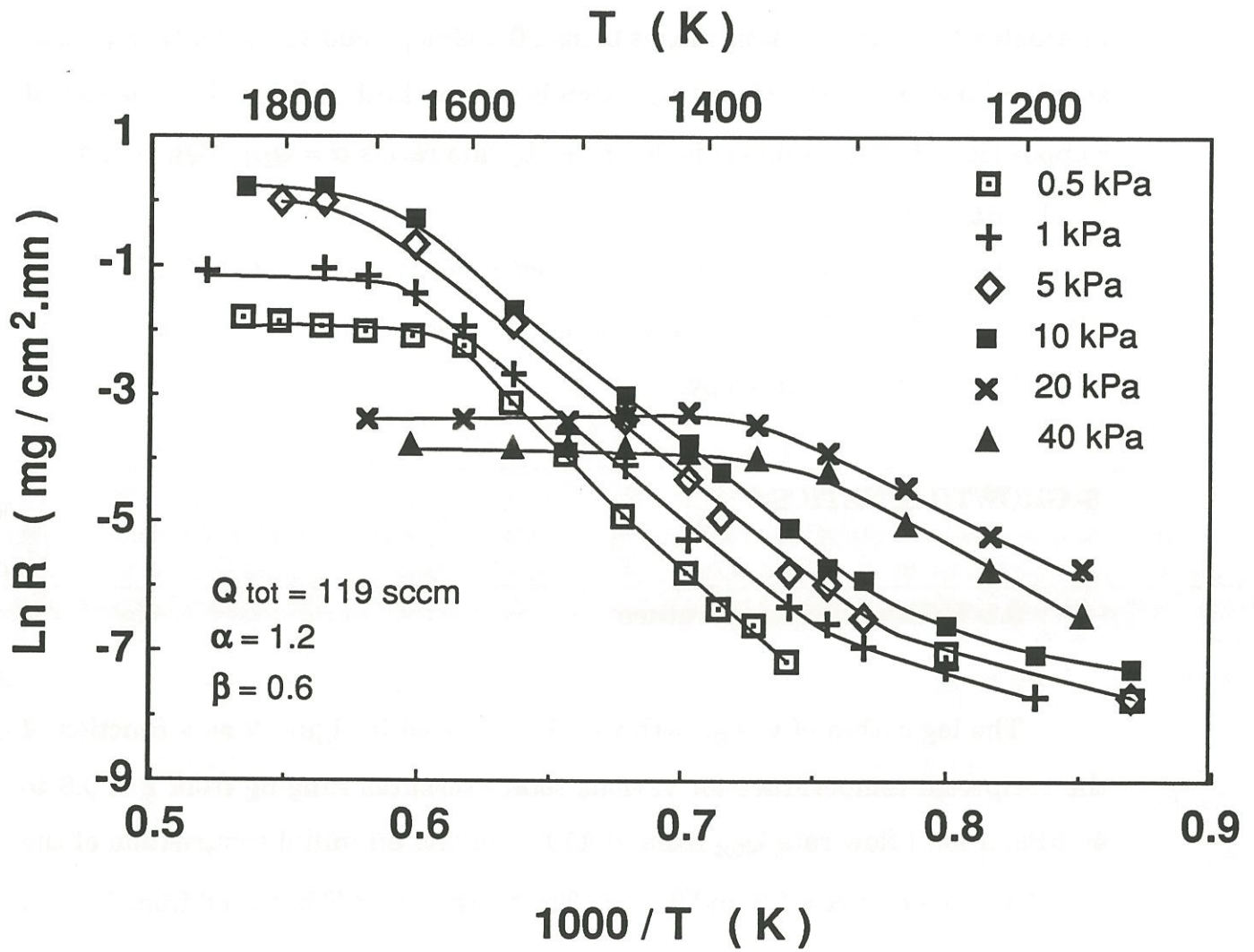
<sup>4</sup> 818 P from Eurotherm

<sup>5</sup> 252 A from MKS Instruments

<sup>6</sup> AFC 25 from ASM

<sup>7</sup> D 5000 from SIEMENS

<sup>8</sup> JSM 840 A from JEOL



**Fig.2 : Variations of BN growth rate with reciprocal temperature for various total pressures and  $\alpha = 1.2$**

$100 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , (ii) for  $1300 < T < 1600\text{-}1750 \text{ K}$ , the results correspond to higher deposition rates with a higher apparent activation energy of  $290 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$  and (iii) for  $T > 1600\text{-}1750 \text{ K}$ , the growth rate no longer depends on the temperature.

At higher pressures ( $P > 10 \text{ kPa}$ ), a single Arrhenius law is observed with an apparent activation energy of  $185 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . The transition towards a non-activated growth rate occurs for temperatures as low as  $1350 - 1400 \text{ K}$ .

Other Arrhenius plots (Fig. 3), recorded for another initial composition of the gas phase ( $\alpha = 0.7$ ), similar total flow rate ( $Q_{\text{tot}} = 118 \text{ sccm}$ ) and dilution ratio ( $\beta = 0.6$ ), exhibit a single domain of thermally activated growth rate with an apparent activation energy of  $265 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Matsuda et al., for the  $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$  system, determined an activation energy of only  $134 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [19]. The corresponding value given by Tanji et al. for the same system and  $P = 0.266 \text{ kPa}$  is  $210 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [20].

For all these Arrhenius plots, a transition from an activated to a non-activated kinetic regime is observed. The temperature of the transition between these two regimes and the corresponding level of growth rate depend on the total pressure.

### 3.2- Influence of total pressure

The variations of the growth rate as a function of the total pressure are shown in figures 4 and 5 for  $T = 1250, 1350, 1450$  and  $1700 \text{ K}$ ,  $Q_{\text{tot}} = 119 \text{ sccm}$ ,  $\alpha = 1.2$  and  $\beta = 0.6$  in the  $0.5 - 60 \text{ kPa}$  pressure range. Rather similar behaviours are observed for the various investigated temperatures : at low pressure, R increases with the total pressure, reaches a maximum value and then remains rather constant or decreases. The same variations are found for an  $\alpha$  ratio of 0.7 at  $1350$  and  $1550 \text{ K}$  (Fig.6).

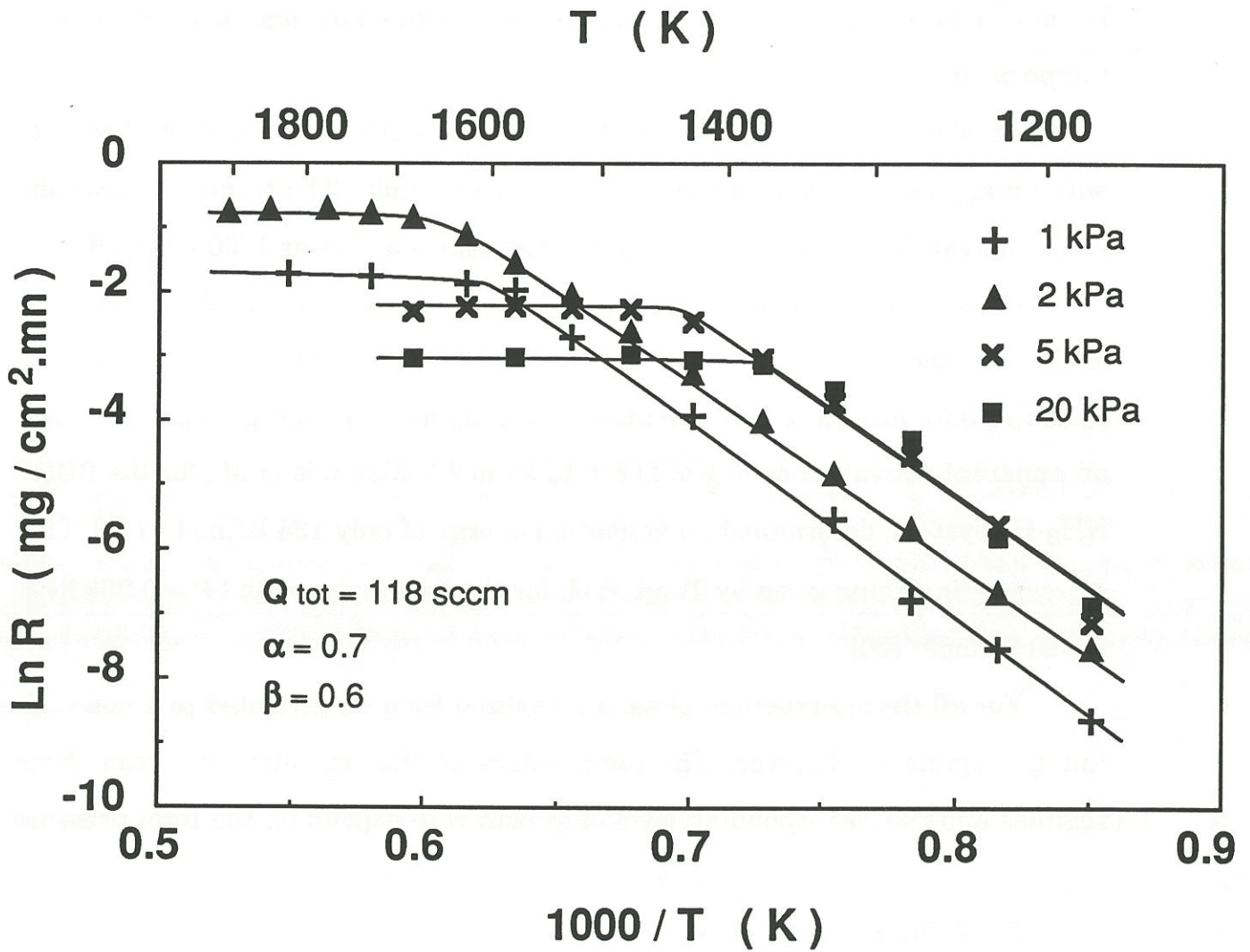


Fig.3 : Variations of BN growth rate with reciprocal temperature for various total pressures and  $\alpha = 0.7$

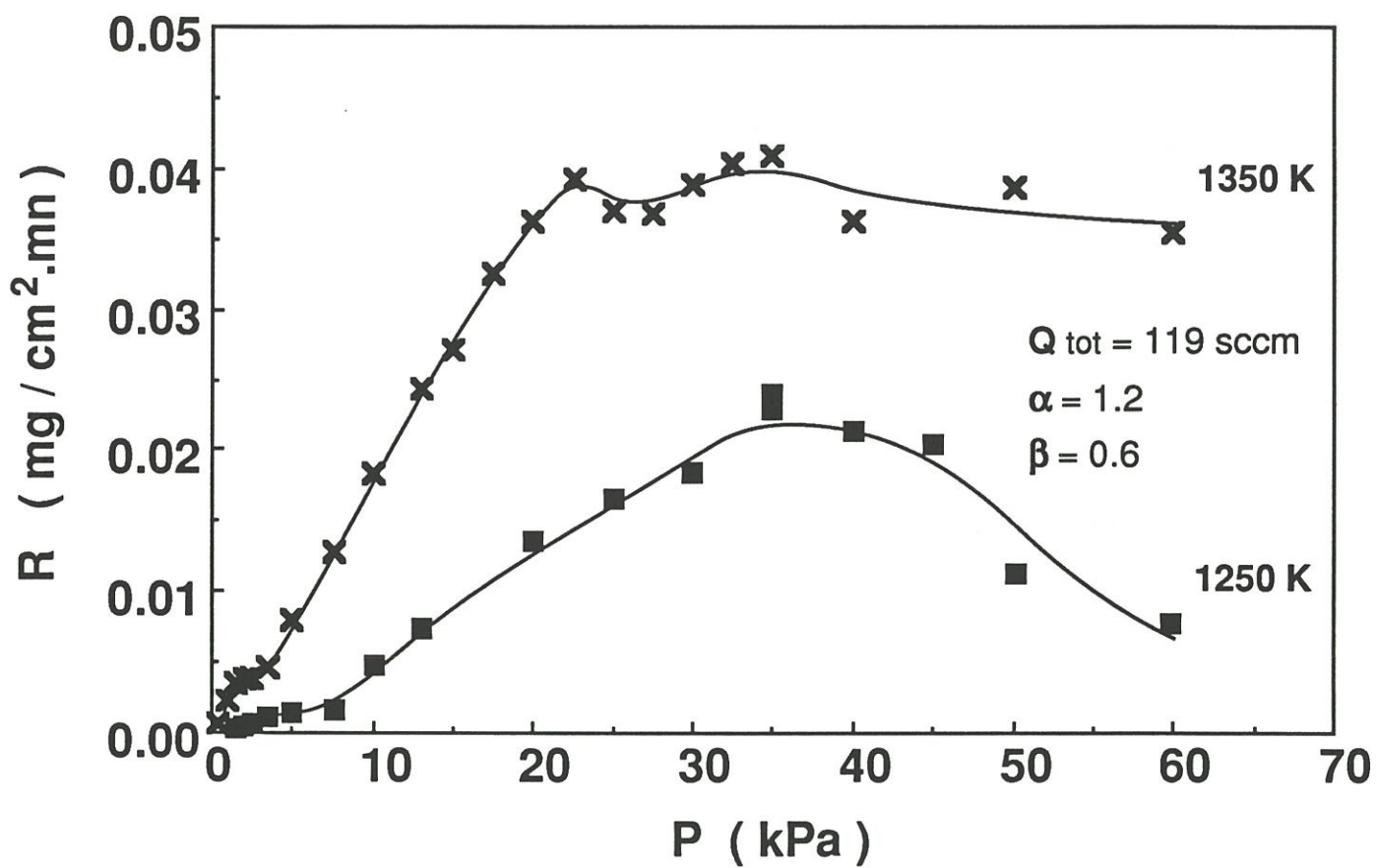
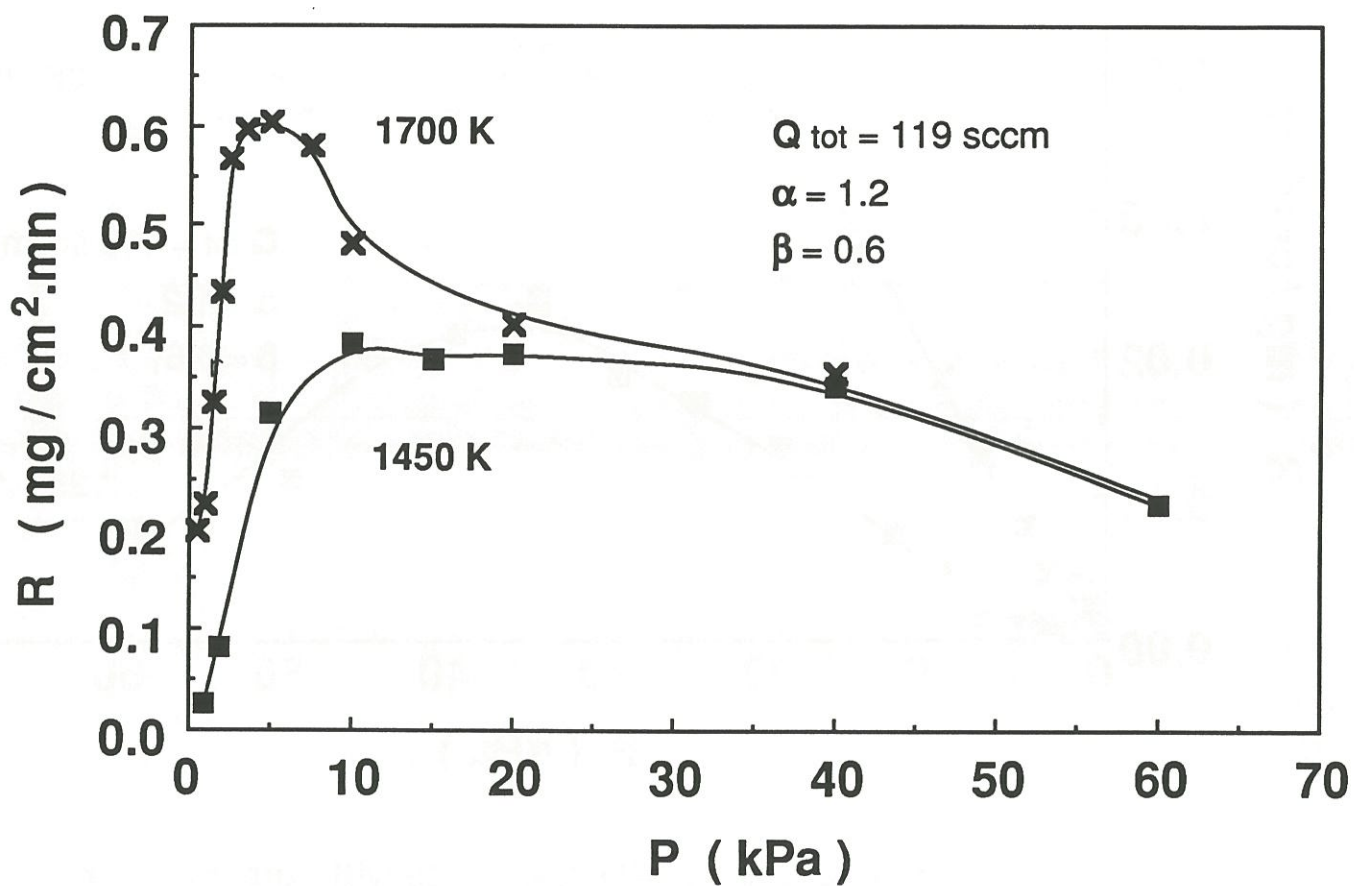


Fig.4 : Variations of BN growth rate with total pressure  
 for T= 1250 and 1350 K and  $\alpha = 1.2$





**Fig.5 : Variations of BN growth rate with total pressure for  $T= 1450, 1700 \text{ K}$  and  $\alpha = 1.2$**

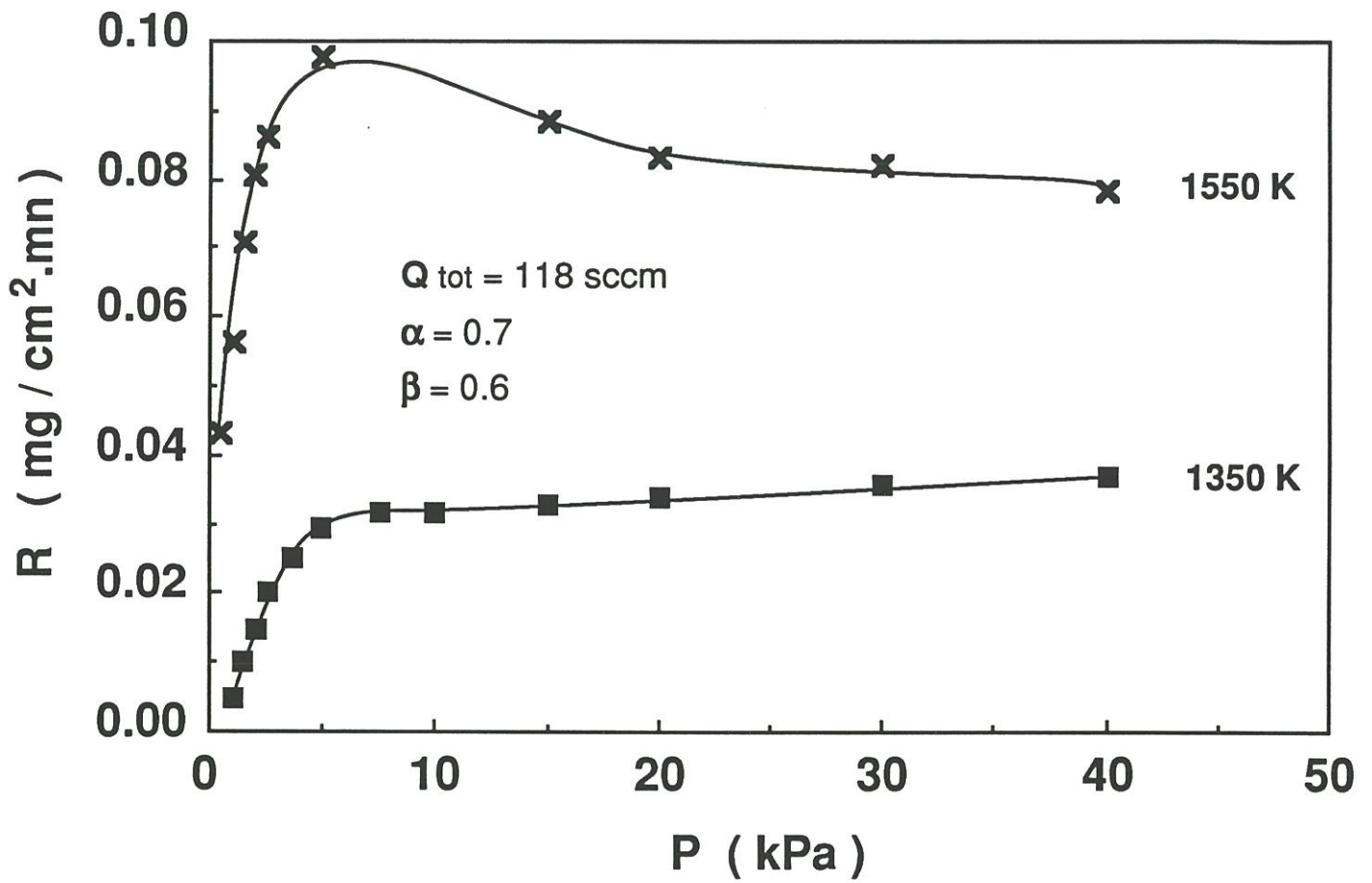


Fig.6 : Variations of BN growth rate with total pressure for  $T = 1350, 1550 \text{ K}$  and  $\alpha = 0.7$

On the basis of this pressure influence study, it can be noted that the pressure corresponding to the maximum of the growth rate is decreased by raising the temperature. Similar results were reported by Matsuda for  $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$  system [19].

The curve plotted for  $\alpha = 1.2$  and 1700 K seems to be rather singular because of the important decrease of the growth rate after its maximum value and the stabilization which occurs at about 20 kPa. This kind of variation was previously reported in the case of SiC deposition [22].

### 3.3- Influence of total flow rate

The growth rate is plotted in figures 7 to 9 as a function of the total flow rate (ranging from 30 to 600 sccm) for an initial composition defined by  $\alpha = 1.2$  and  $\beta = 0.6$ , for  $1 < P < 30$  kPa and  $T = 1350, 1450$  and 1700 K.

For  $T = 1350$  K and  $P \leq 10$  kPa (Fig. 7), the growth rate is not influenced by the total flow rate, whereas for 30 kPa two distinct behaviors occur : from 30 to 200 sccm R raises rapidly, up to a maximum value, and then slightly decreases for higher flow rates. Similar variations, with a transition between two regimes, are observed for (i)  $T = 1450$  K and  $P = 15$  kPa (Fig. 8) and (ii)  $T = 1700$  K and  $P = 5$  kPa (Fig. 9). This transition occurs at a total flow rate of about 200 sccm for 1350 K and 1450 K and 120 sccm for 1700 K.

For  $\alpha = 0.7$ , the variations of the deposition rate of BN are given in figure 10. For  $T = 1350$  K and  $P = 2$  or 5 kPa, R does not depend on the total flow rate. At 1550 K and 5 kPa, the transition previously noticed takes place at 300 sccm.

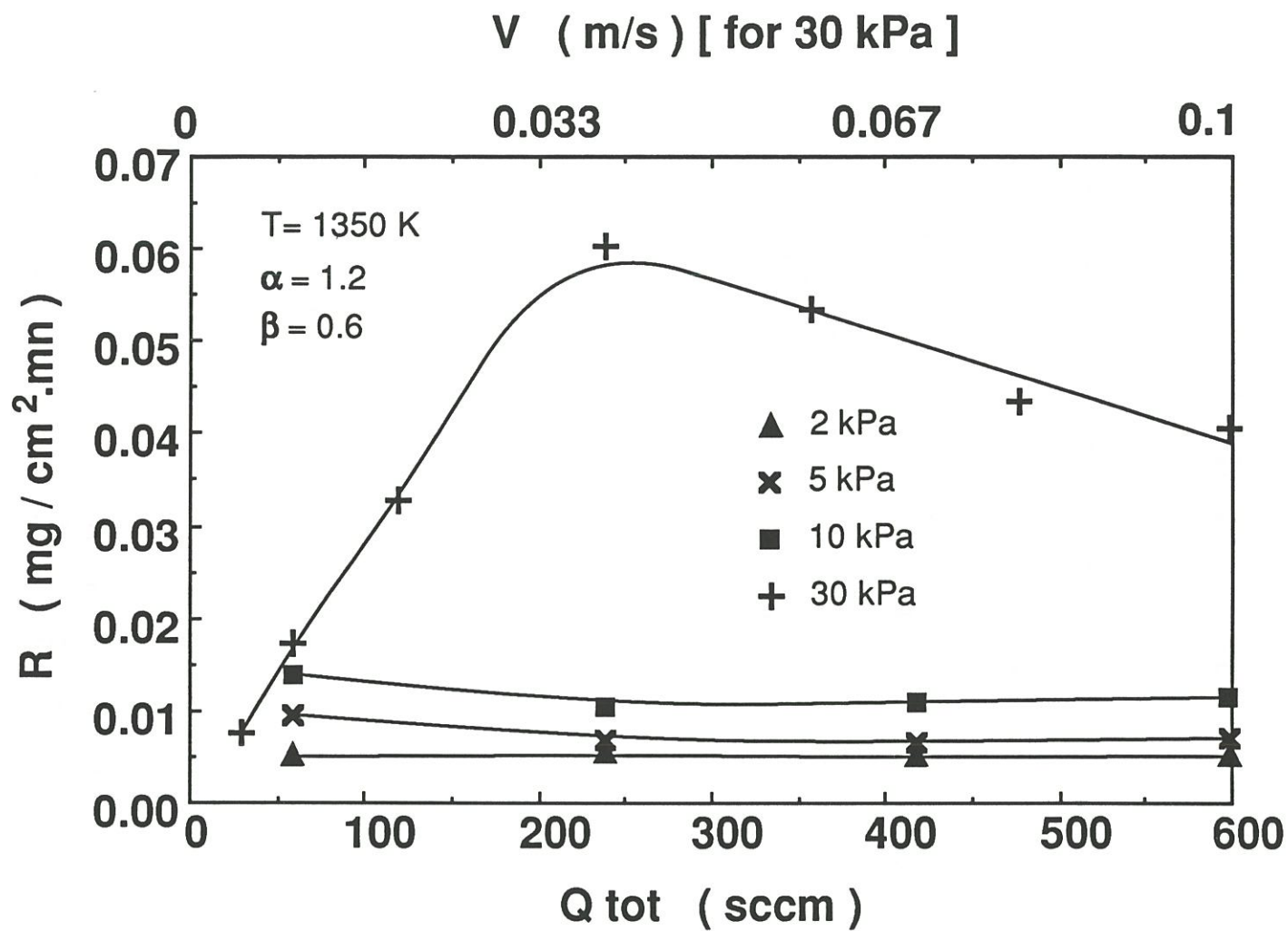


Fig.7 : Variations of BN growth rate with total flow rate for  $T = 1350$  K, various total pressures and  $\alpha = 1.2$

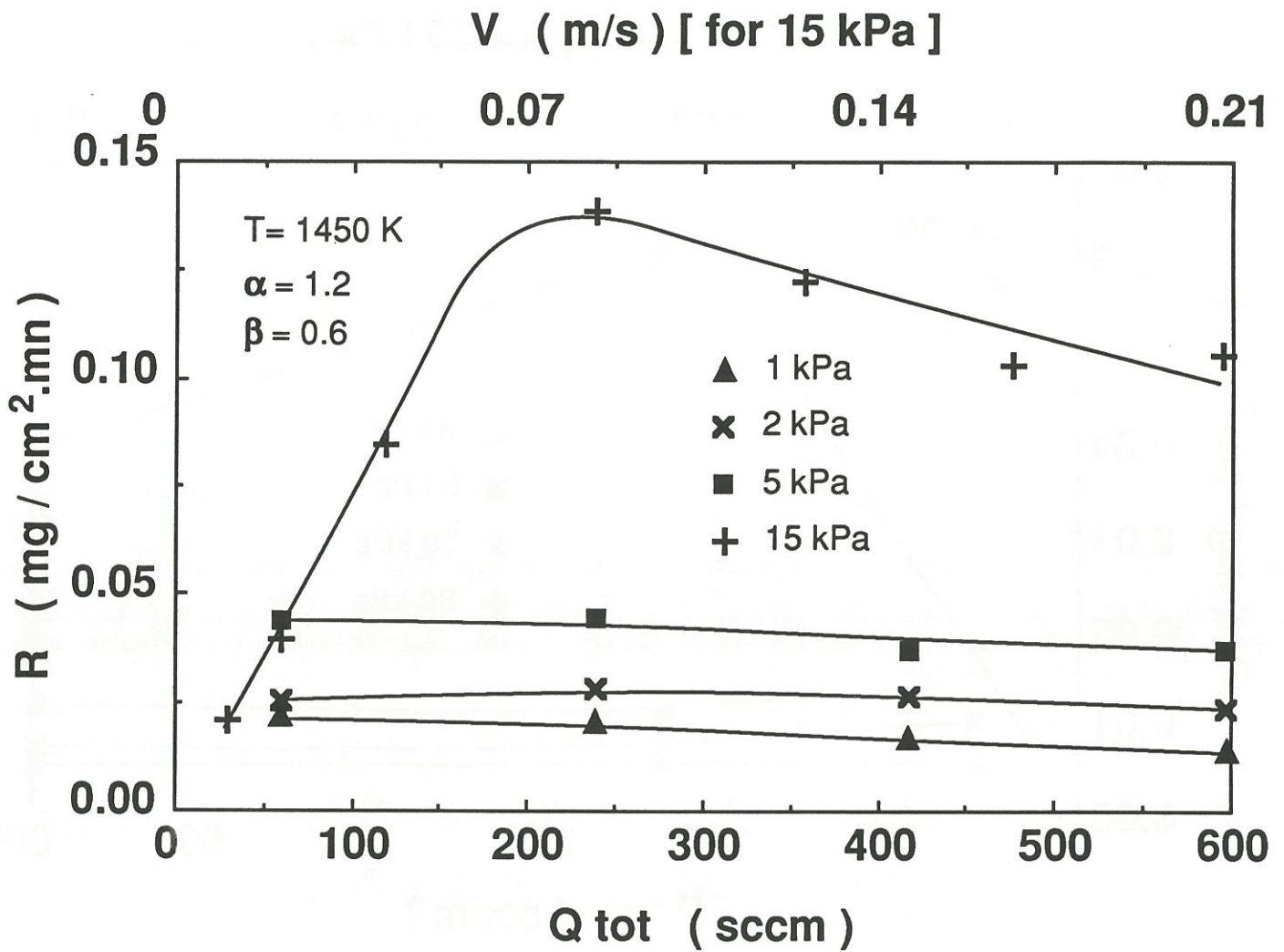
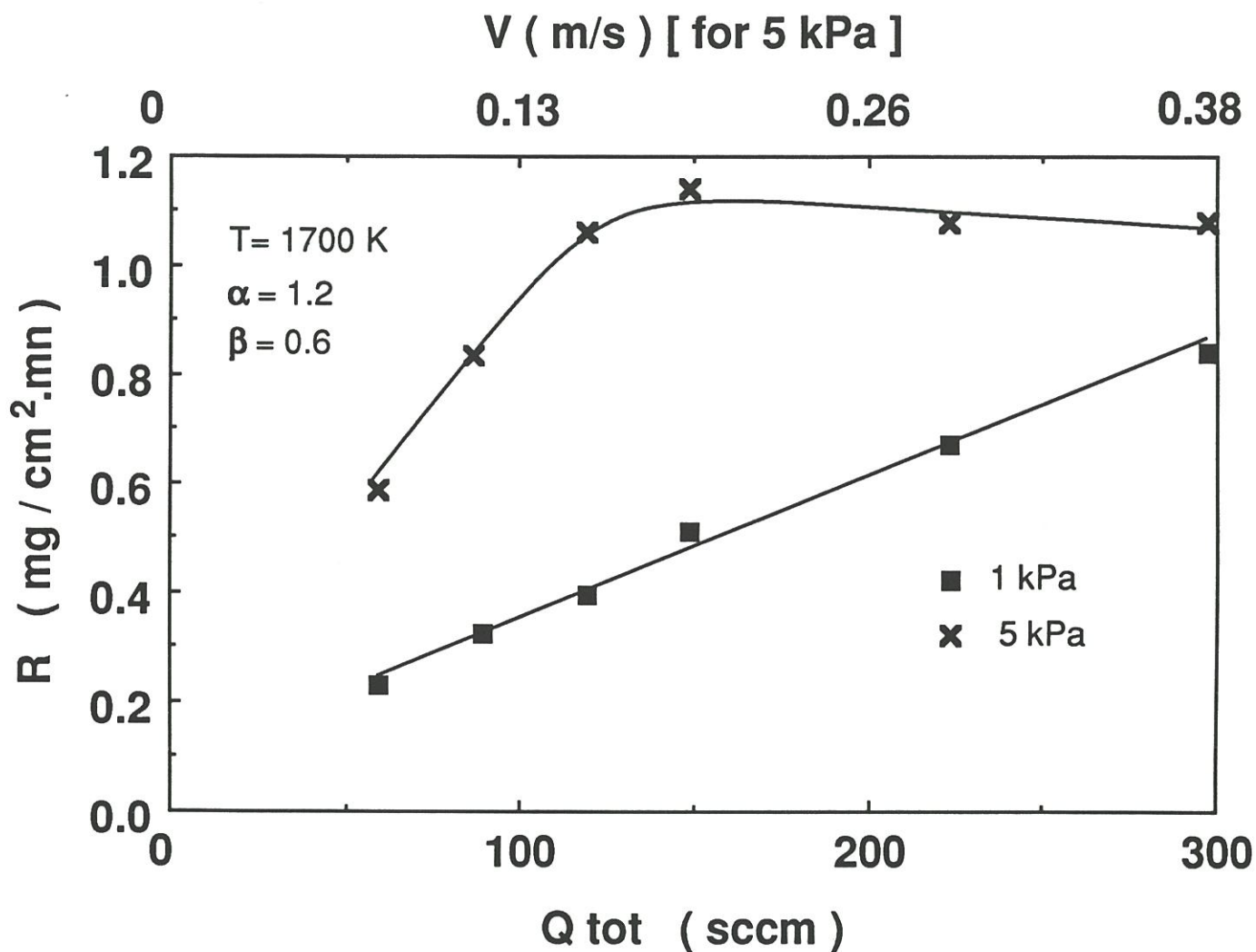
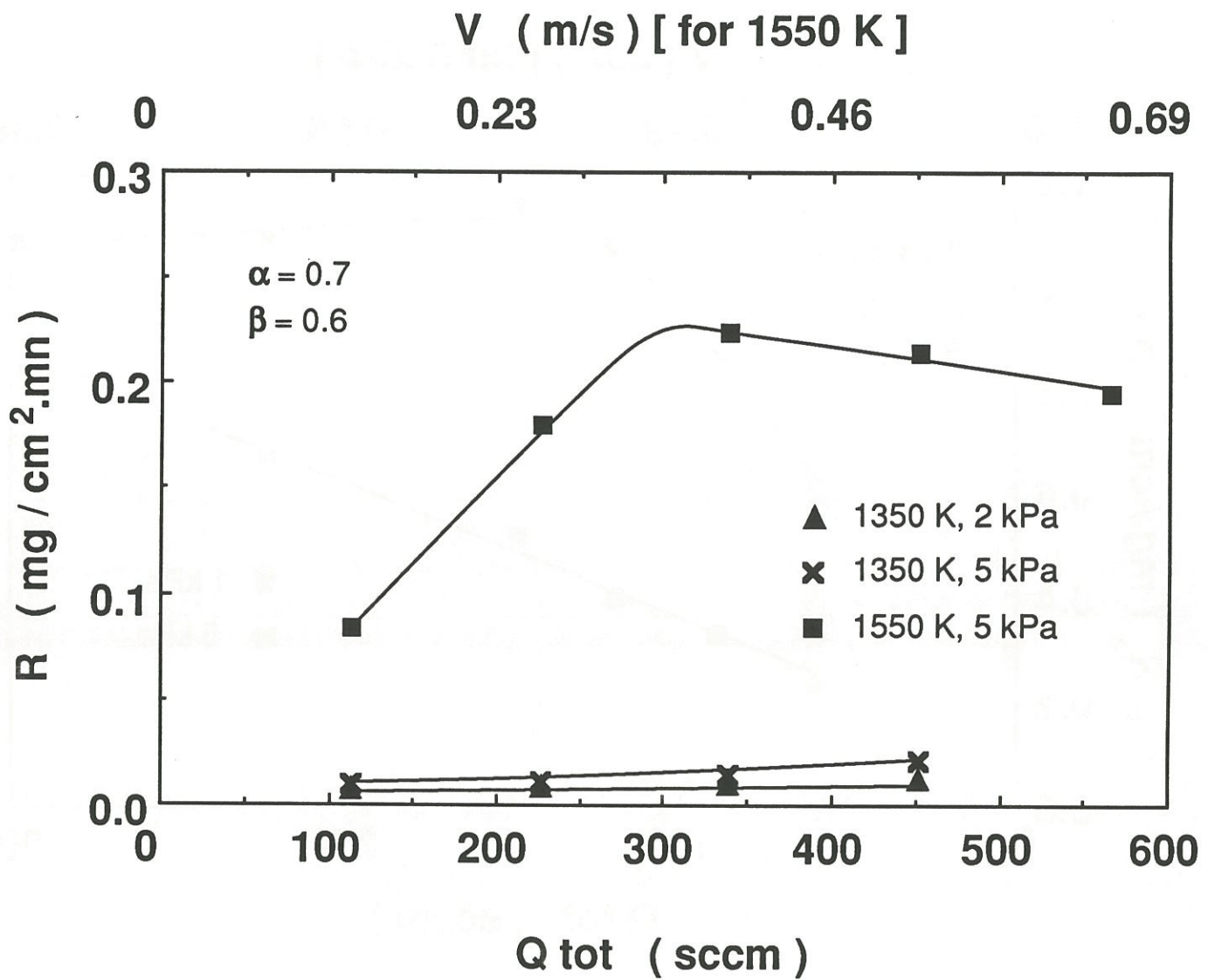


Fig.8 : Variations of BN growth rate with total flow rate  
 for  $T = 1450 \text{ K}$ , various total pressures and  $\alpha = 1.2$



**Fig.9 : Variations of BN growth rate with total flow rate for T= 1700 K, P= 1 and 5 kPa and α = 1.2**



**Fig.10 : Variations of BN growth rate with total flow for various temperatures, total pressures and  $\alpha = 0.7$**

#### 4- DISCUSSION

The present experimental results, recorded in large ranges of temperature, total pressure and total flow rate, can be used to determine the transition from a kinetic process limited by mass transfers to a chemical reactions rate-controlled process.

The total flow rate  $Q_{tot}$  influences directly the mass transfers by convection (enhanced by increasing  $Q_{tot}$ ) and diffusion (also raised by increasing  $Q_{tot}$  which decreases the boundary layer thickness) and does not affect reaction rates. As a consequence,  $Q_{tot}$  is a very convenient and sensitive parameter to be used in order to confirm the type of rate-controlling phenomenon for a given couple P-T.

As evidenced in the Arrhenius plots (Fig. 2 and 3) and the curves  $R=f(Q_{tot})$  (Fig. 7-10), the thermally activated domains (at low temperatures) correspond to a process rate controlled by the chemical reactions where R is found independent of  $Q_{tot}$ . In the thermally non activated part (high temperatures), mass transfers become the limiting phenomena of the process :  $Q_{tot}$  variations result in important variations of R. Then, a temperature of transition is determined for each Arrhenius curve recorded at a given total pressure P. Such transition temperatures was previously proposed by Tanji et al. for the  $BCl_3-NH_3-N_2$  system and only one pressure  $P = 0.266$  kPa [20], and reported by Matsuda et al., for the same system, to depend on the total pressure ( $0.66 < P < 7.9$  kPa) [19].

As discussed elsewhere, if the kinetic process is controlled by the mass transfers by diffusion and convection in a cylindrical reactor subjected to a creeping laminar flow around the substrate, the growth rate is found not to



depend on the total pressure [23]. Conversely, the chemical reaction kinetics are usually highly dependent on the total pressure, due to the reaction orders with respect to the various chemical species involved in the deposition process. Consequently, the present results (Fig. 4-6) exhibit a pressure-induced transition from a chemical control (in the low pressure range) to a physical control (in the high pressure range) of the overall kinetic process of BN deposition.

The influence of the total flow rate variations on  $R$  (fig. 7-10) shows that the transition from a chemical reaction to a mass transfer controlled kinetics, can be also induced by decreasing the total flow rate. This  $Q$ -induced transition was previously reported in the literature for a few other systems [24-27].

As discussed above, an increase in total pressure induces a transition from a chemical to a physical rate controls. Nevertheless, at a high temperature ( $T \approx 1700$  K), specific variations of the deposition rate as a function of the total flow rate are observed (Fig. 9). In that case, a decrease of the total pressure below 5 kPa results in the reverse transition, i. e.  $R$  increases with  $Q$  for  $P = 1$  kPa which corresponds to a mass transfer control of the process. This feature, which seems characteristic of the high temperature range, is consistent with the shift of the transition temperature observed in the plots shown in figure 2.

For a  $Q_{\text{tot}}$  value of 119 sccm, the curves giving the growth rate versus  $T$ , on the one hand, and  $P$  on the other hand, permit to define various couples ( $T$ ,  $P$ ) corresponding to the transition zone between both limiting phenomena. They are plotted in a ( $T$ ,  $P$ ) diagram for  $\beta = 0.6$  and  $\alpha = 1.2$  in figure 11. These couples, derived from the  $R = f(P)$  and  $\text{Log } R = f(1/T)$  curves, are in rather good accordance. The other set of growth rate measurements carried out for a  $\text{NH}_3$  depleted initial gaseous mixture ( $\alpha = 0.7$ ) is used to draw the corresponding

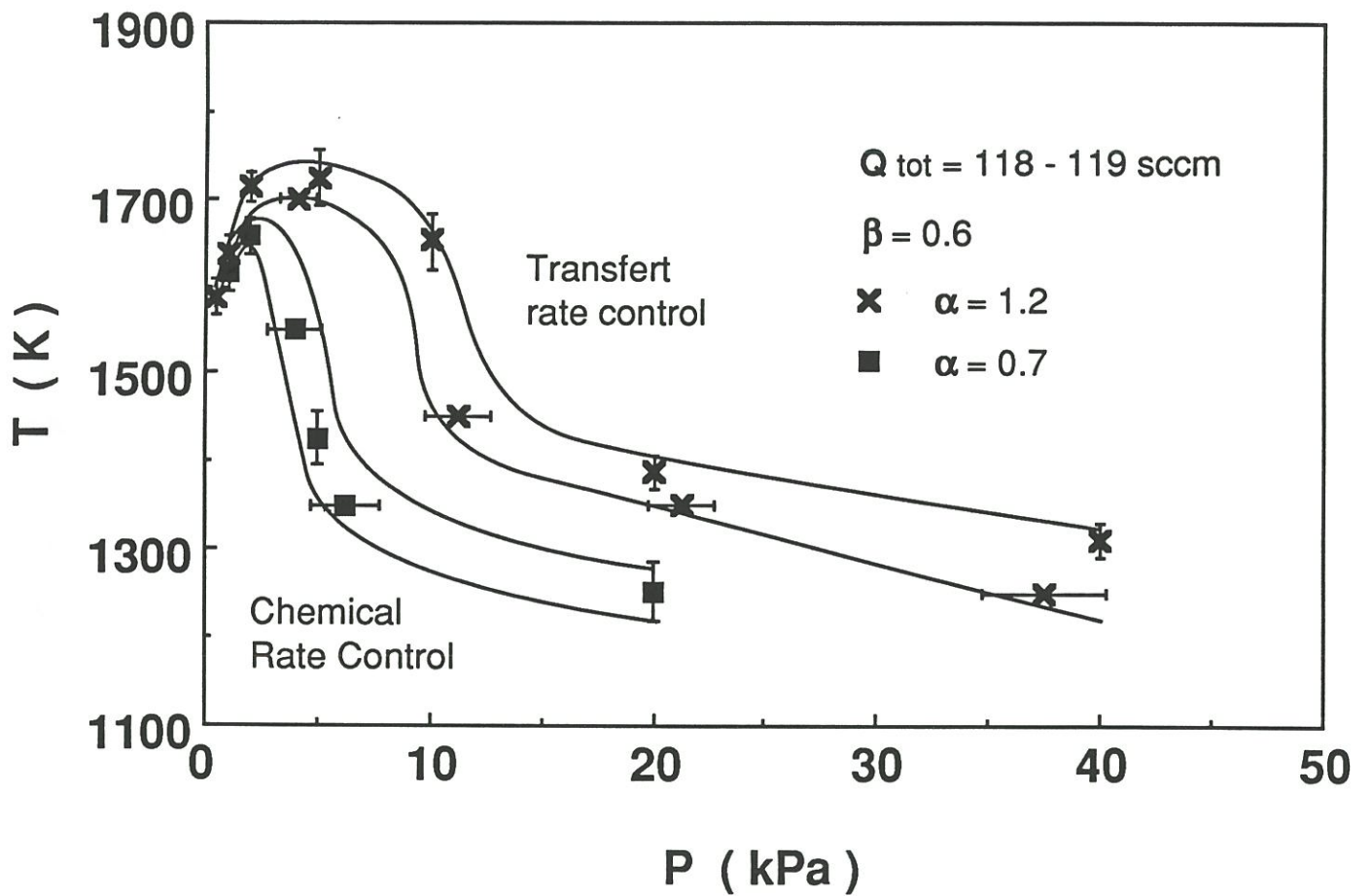


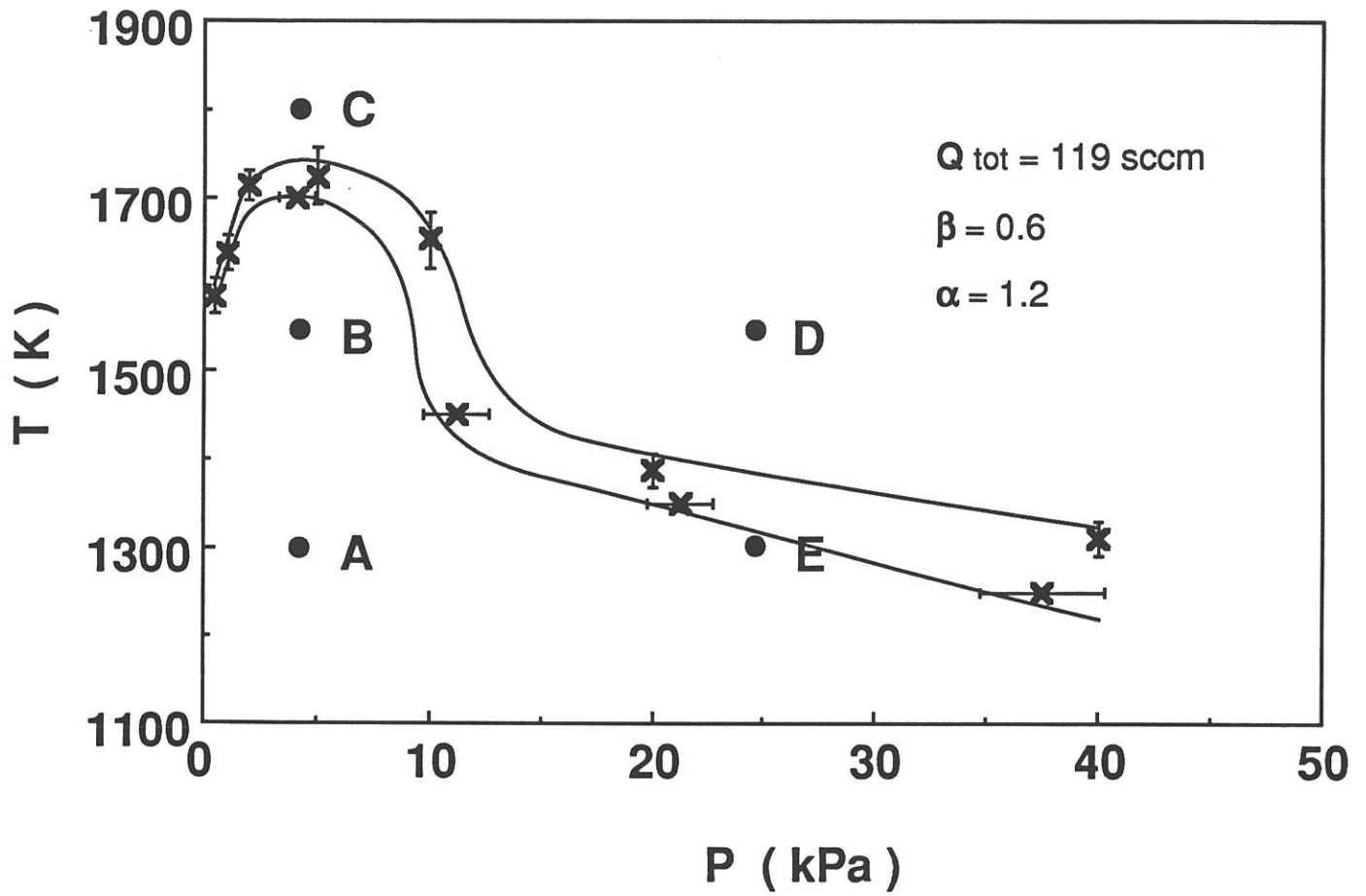
Fig.11 : P, T ranges of (i) transfer rate control (TRC) and (ii) chemical rate control (CRC) of the BN deposition for  $\alpha = 1.2$  and  $0.7$

transition zone. The figure 11 evidences a similar boundary and a markedly less important domain with a chemical control.

It is known that rate-limiting CVD phenomena and local supersaturation (difference between the actual partial pressures of the reactant species at the surface  $P_s$  and the equilibrium partial pressure of reaction  $P_{eq}$ ) are closely linked : in chemical reaction rate controlled domain, the supersaturation is large ( $P_s \gg P_{eq}$ ), on the contrary it is small in mass transfer controlled kinetics region ( $P_s \approx P_{eq}$ ) [28,29]. In order to observe the influence of these different conditions on the morphology and the structure of the CVD BN deposits, some of them, obtained on SiC substrates, were characterized by XRD, SEM and optical microscopy. The conditions of synthesis of these samples (named A,B,C,D and E) are shown in figure 12 (for  $\alpha= 1.2$ ).

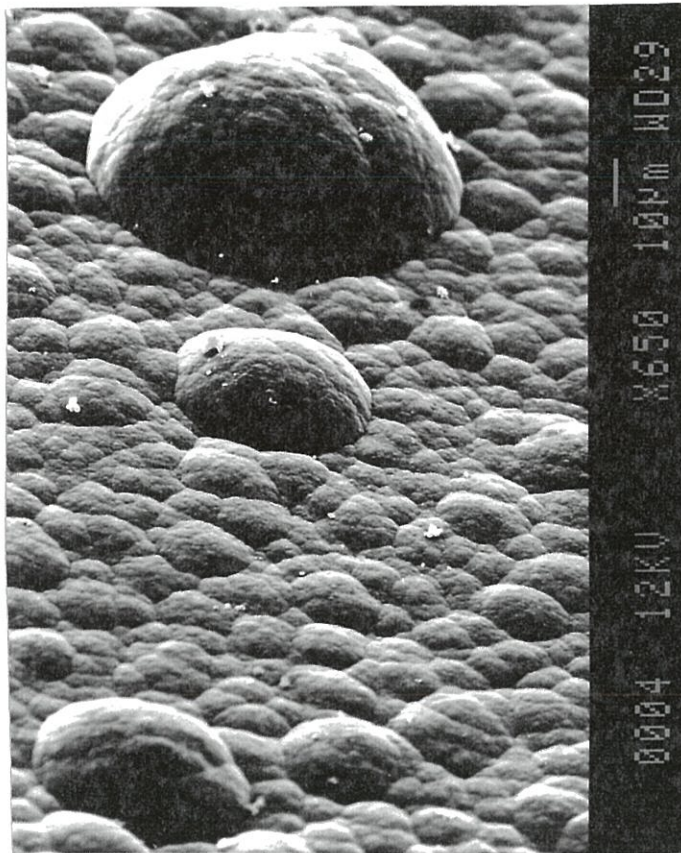
As shown in figures 13 and 14, the deposits obtained in reaction rate controlled domain (A, B and E) exhibit a rather smooth surface and a good thickness homogeneity all around the substrate. The corresponding XRD patterns (Fig. 15 a,b) contain a single broad peak reflection (002), characteristic of a turbostratic BN ( $d_{(002)}= 3.45- 3.50 \text{ \AA}$ ). Under these conditions of high supersaturation, adatoms are expected to have limited surface mobility (which is inhibited by the other adsorbed reactants atoms). This feature promotes continuous nucleation which favours very small grain size and thus, the formation of a smooth surface morphology.

For other conditions (C, D), the deposits becomes more porous and exhibit a significant thickness gradient (Fig. 16 and 17). The XRD patterns (Fig. 18), exhibits a second sharp peak at a higher angular value ( $d_{(002)}= 3.35 \text{ \AA}$ ) assigned to the (002) reflection which seems to indicate the occurrence of two phases differently crystalized. Similar results were reported for the  $\text{BCl}_3$ -



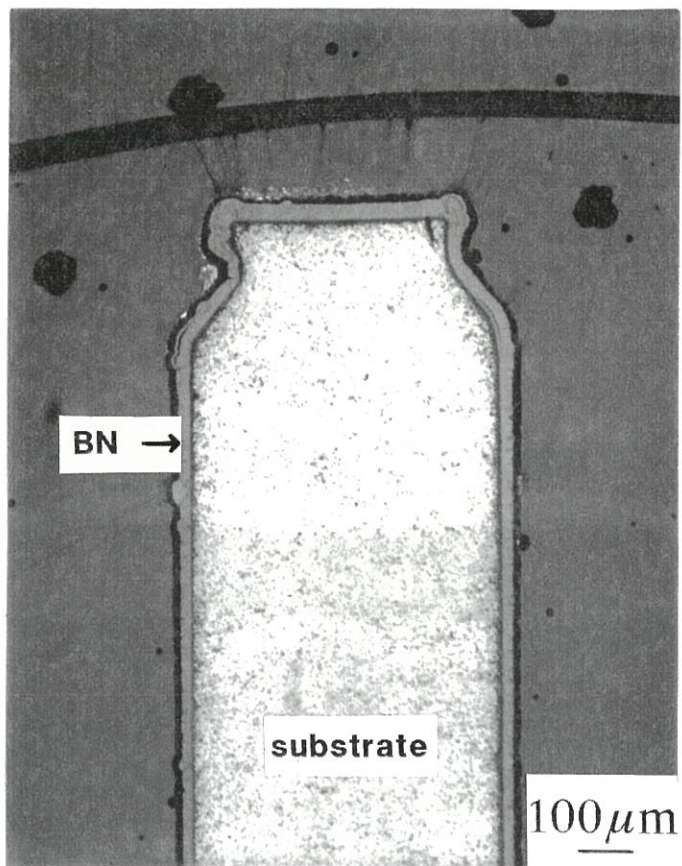
**Fig.12 : Pressure and Temperatures conditions of synthesis for the samples characterized by XRD, SEM and optical microscopy**





**Fig.13 : Scanning electron micrograph of BN deposit layer prepared at  $T= 1550$  K and  $P= 4$  kPa (sample B)**

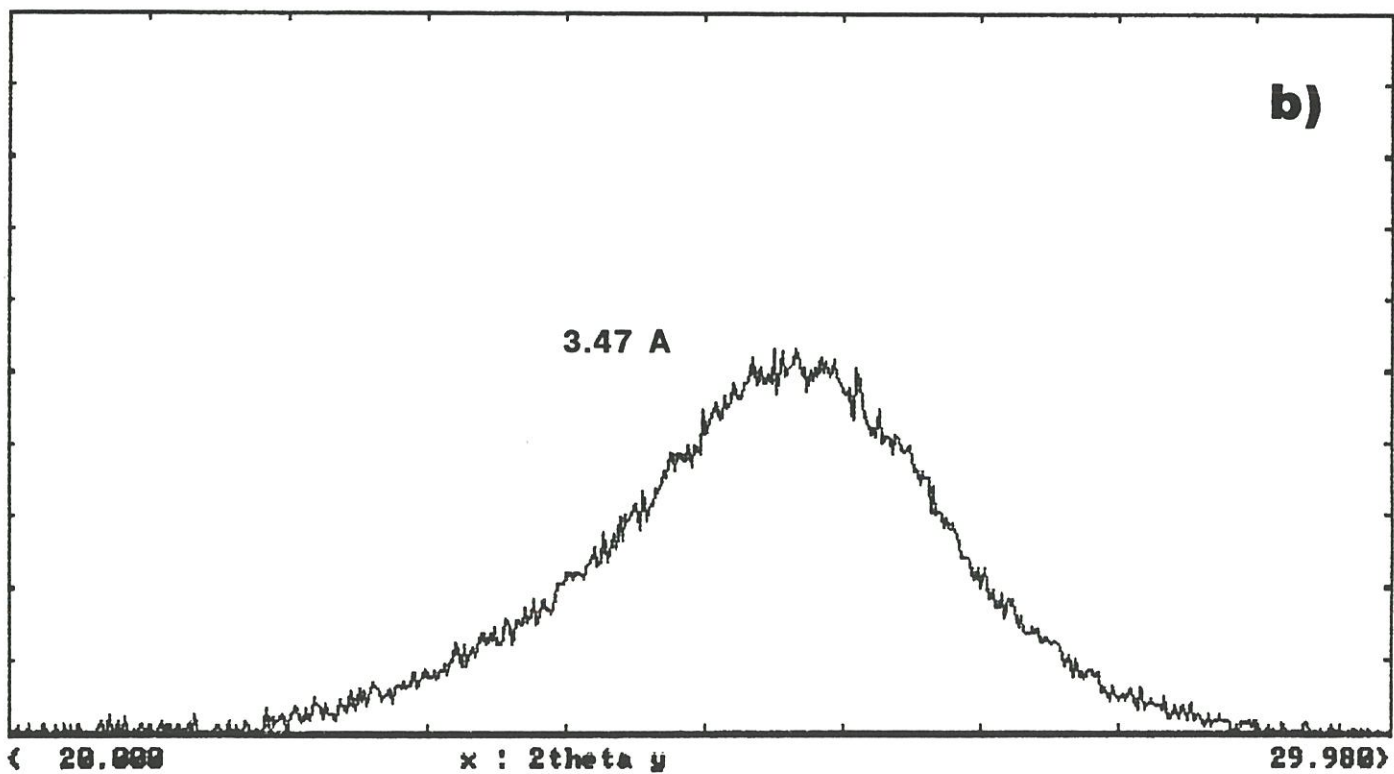
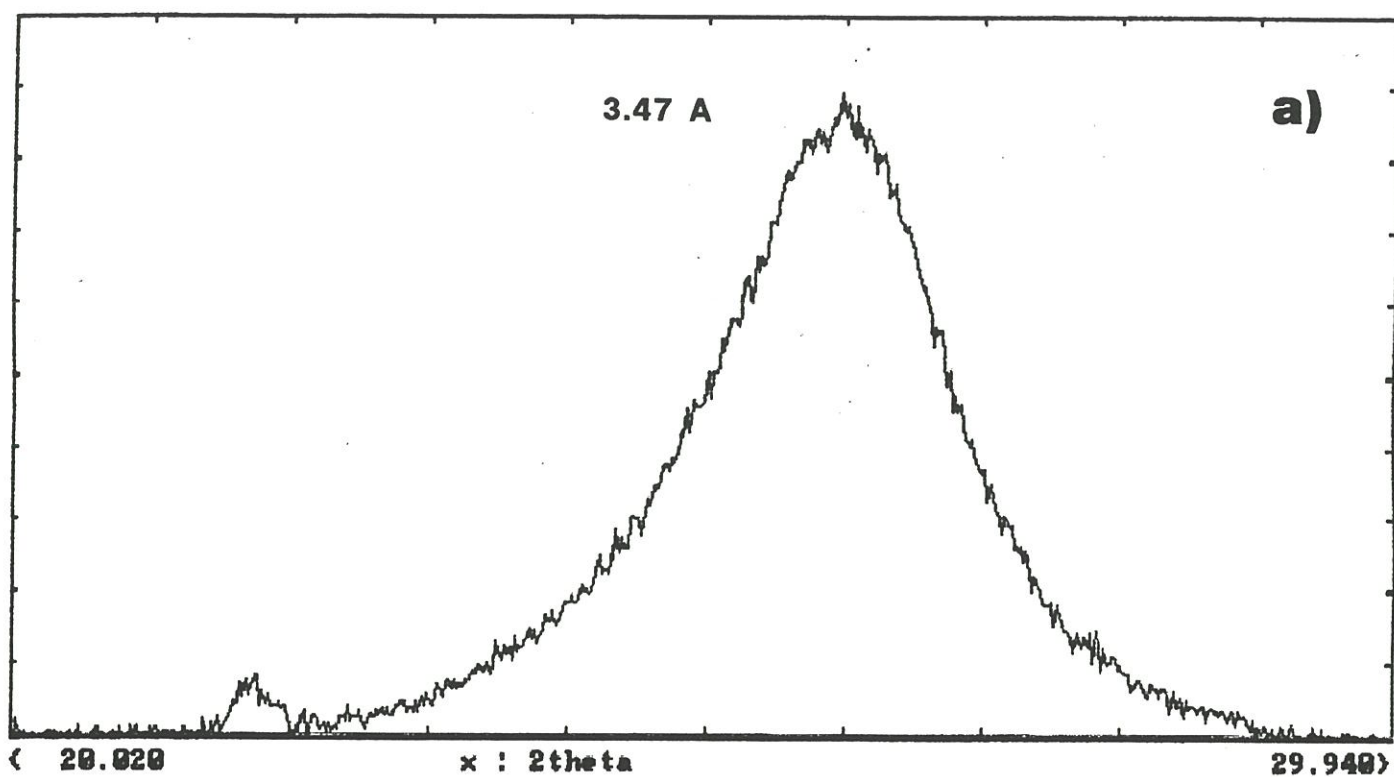




**Fig.14 : Optical micrograph exhibiting the homogeneity of the BN deposit thickness obtained at  $T= 1550$  K and  $P= 4$  kPa (sample B)**



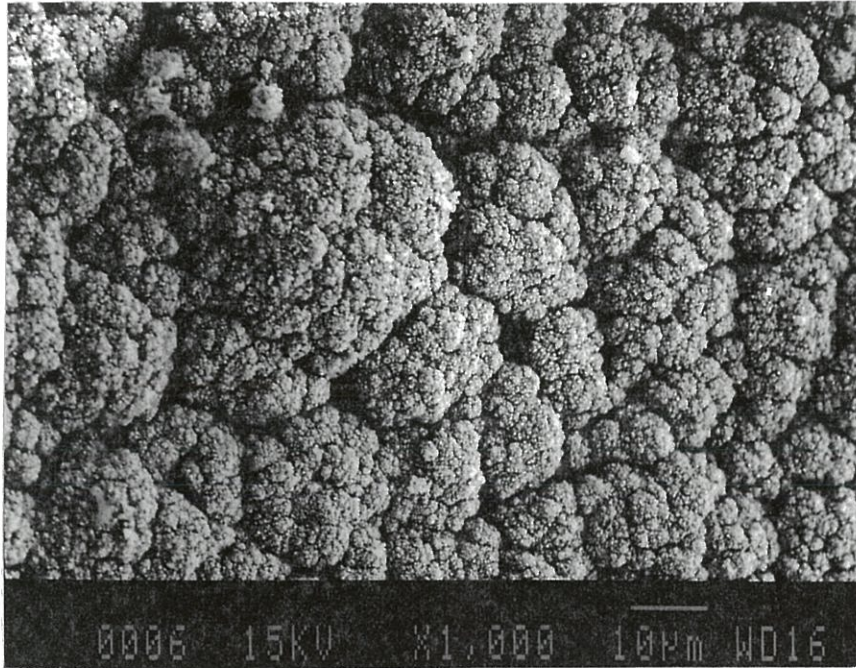




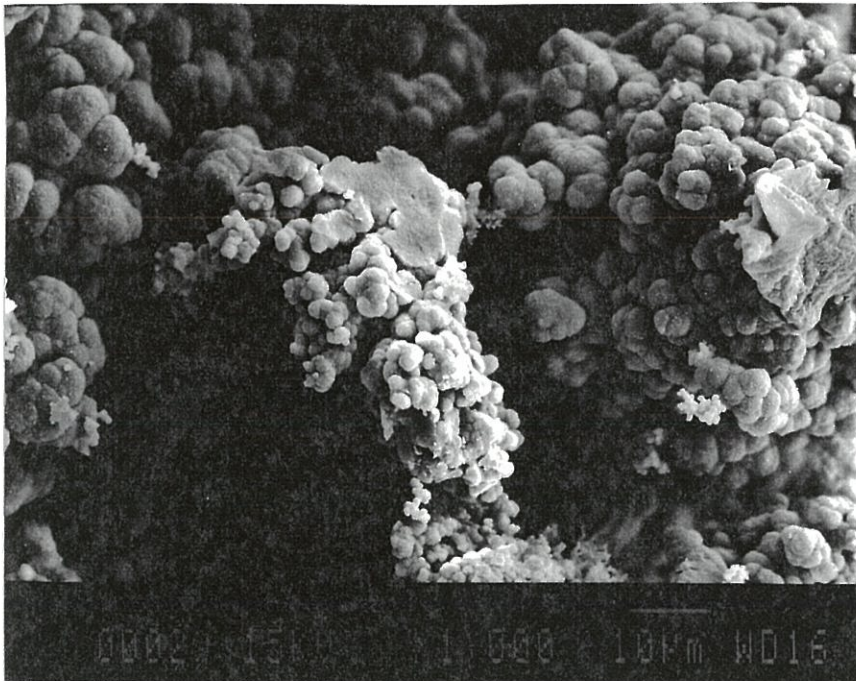
**Fig.15 : XRD patterns of BN deposit exhibiting the (002) reflection**  
**a) T= 1300 K and P= 25 kPa (sample E)**  
**b) T= 1550 K and P= 4 kPa (sample B)**



a)

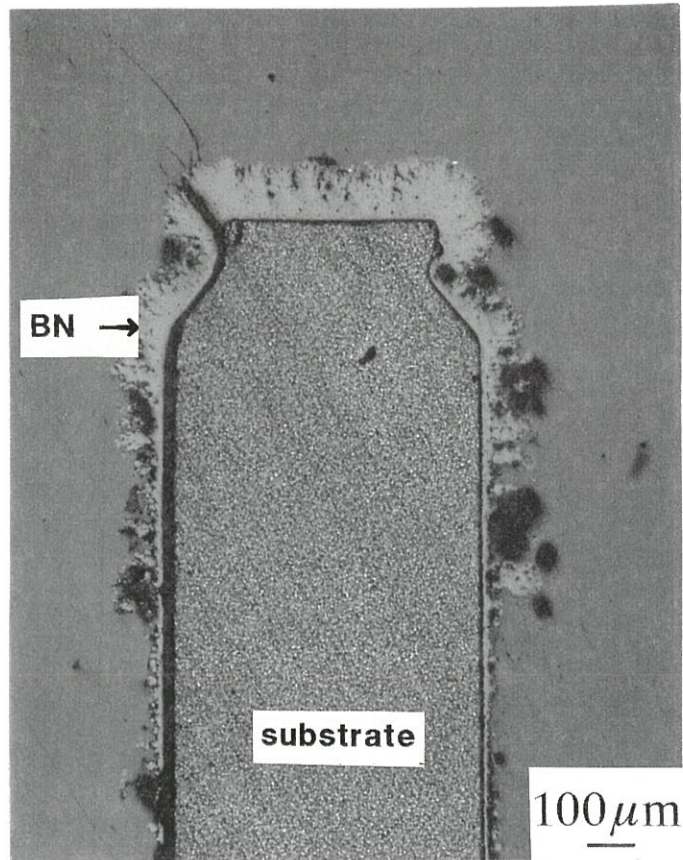


b)



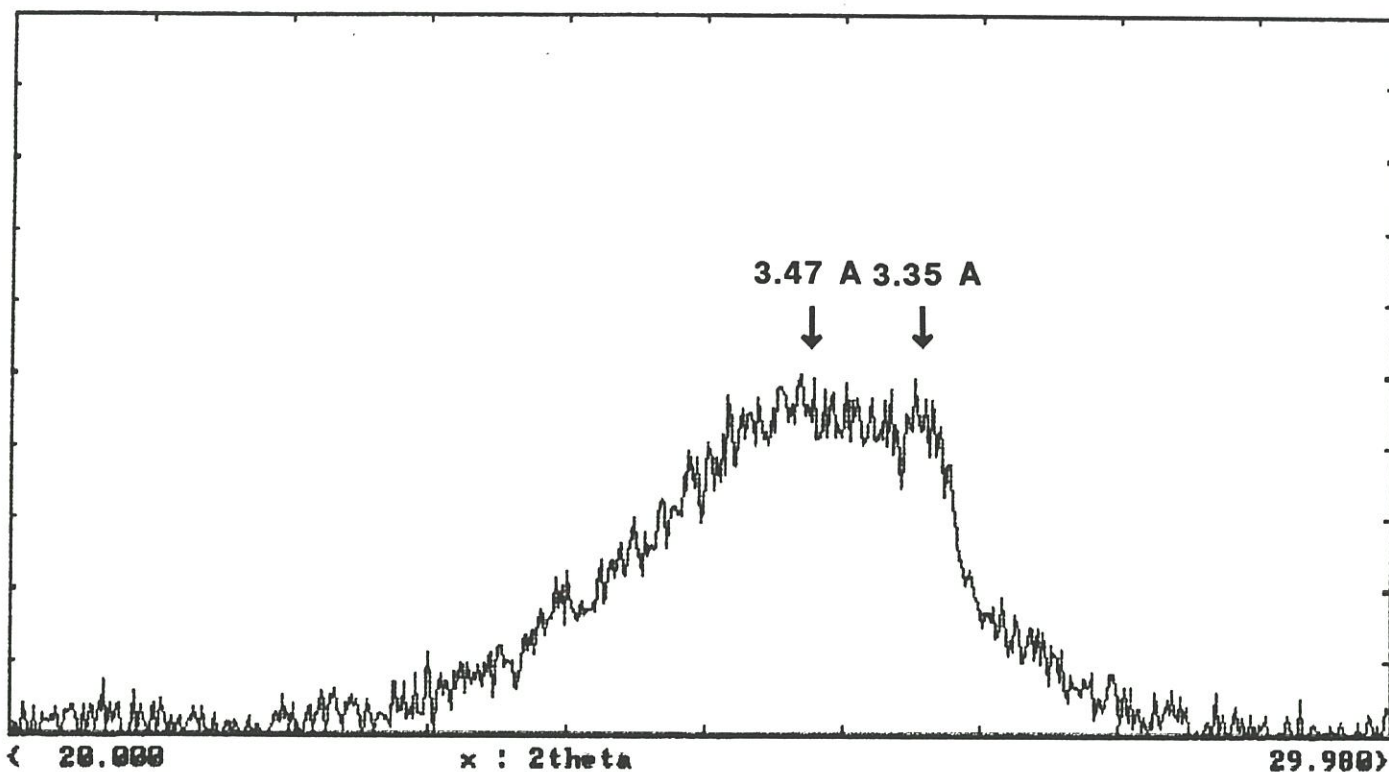
**Fig.16 : Scanning electron micrograph of BN deposit layers prepared at**  
a)  $T = 1800\text{ K}$  and  $P = 4\text{ kPa}$  (sample C)  
b)  $T = 1550\text{ K}$  and  $P = 25\text{ kPa}$  (sample D)





**Fig.17 : Optical micrograph exhibiting the inhomogeneity of the BN deposit thickness obtained at  $T= 1800$  K and  $P= 4$  kPa (sample C)**





**Fig.18 : XRD pattern of BN deposited at T= 1550 K and P= 25 kPa exhibiting the two (002) reflections (sample D)**



NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Ar system [30]. These deposits are synthesized under mass transfer conditions and it is noteworthy that the heterogeneous thickness of their profiles is in good accordance with the simulation of silicon deposition profiles performed for such conditions in the Si-H-Cl system [23]. Under these conditions of low supersaturation, the adatoms are expected to have a greater surface mobility and to find stable growth sites which results in a larger grain size.

As a conclusion, it can be said that the transition between the two types of kinetic process correlates with the changes in morphology, structure and microstructure of the deposits, as previously reported for the CVD of Si and SiC [28, 31 and 32].

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors wish to thank C. ROBIN-BROSSE (from SEP) for fruitful discussions on various experimental aspects. This work has been supported by Société Européenne de Propulsion and the French Ministry of Research and technology (via a grant given to S. Prouhet)

#### **REFERENCES**

- [1]- S.P.S. ARAYA and D'AMICO, Thin solid films, **157** (1988) 267-282
- [2]- J.J. GEBHARDT, Proc. 4th Int. Conf. on CVD, The Electrochem. Soc. (1973) 460-472
- [3]- H.O. PIERSON, J. Compos. Mater., **9** (1975) 228-240

- [4]- H. HANNACHE, R. NASLAIN and C. BERNARD, *J. Less-Common Met.*, **95** (1983) 221-246
- [5]- H. HANNACHE, J.M. QUENISSET, R. NASLAIN and L. HERAUD, *J. Mater Sci.*, **19** (1984) 202-212
- [6]- G. LACRAMBE, Thesis n° 2232, University of Bordeaux (1988)
- [7]- K. W. PREWO, J. J. BRENNAN and G. J. LACKEY, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65**,2 (1986) 305
- [8]- L. GRATEAU, N. LOB and M. PARLIER, *Proc. of 14th Int. Conf. Science of Ceramics* (D. Taylor ed.) Canterbury, U. K. (1987) 885
- [9]- J. G. THEBAULT, F. Patent 2567 874 Jul. 20, 1984
- [10]- M. H. RAWLINS, T. A. NOLAN, D. P. STINTON and R. A. LOWDEN, *Proc. of MRS Symposium "Adv. Struct. Ceram."* (P. F. Becher and al. eds) **78** (1986) 223
- [11]- B. BENDER, D. SHADWELL, C. BULIK, L. INCORVATI and D. LEWIS III, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 2 (1986) 363-369
- [12]- R.N. SINGH and M.K. BRUN, *Adv. Ceram. Mater.* **3**, 3 (1988) 235-237
- [13]- D.P. PARTLOW, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 6 (1988) 553-556
- [14]- A.C. ADAMS, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 1378-1379

- [15]- R.N. SINGH, Proc. 10th Int. Conf. on CVD, G.W. Cullen, ed., The Electrochem. Soc., Pennington (1987) 543-549
- [16]- A.C. ADAMS and C.D. CAPIO, J. Electrochem. Soc., **127** (1980) 399
- [17]- K. NAKAMURA, J. Electrochem. Soc., **133**, 6 (1986) 1120-1123
- [18]- T. MATSUDA, N. UNO, H. NAKAE and T. HIRAI, J. Mater. Sci., **21** (1986) 649-658
- [19]- T. MATSUDA, H. NAKAE and T. HIRAI, J. Mater. Sci., **23** (1988) 509-514
- [20]- H. TANJI, K. MONDEN and M. IDE, Proc. 10th Int. Conf. on CVD, G.W. Cullen, ed., The Electrochem. Soc., Pennington (1987) 562-569
- [21]- O. DUGNE, S. PROUHET, A. GUETTE, R. NASLAIN, R. FOURMEAUX, Y. KHIN, J. SEVELY, J.P. ROCHER and J. COTTERET, to be published in J. Mater. Sci.
- [22]- C. PREBENDE, Thesis n° 347, University of Bordeaux (1989)
- [23]- F. LANGLAIS, C. PREBENDE and J.P. COUDERC, to be published in J. Crystal Growth
- [24]- R.N. GHOSTAGORE, J. Electrochem. Soc., **117**, 4 (1970) 529-534

- [25]- W.A. BRYANT, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 9 (1978) 1534-1543
- [26]- H. TANAKA, N. NAKANISHI and E. KATO, *Proc. 10th Int. Conf. on CVD*, G.W. Cullen, ed., *The Electrochem. Soc.*, Pennington (1987) 155-164
- [27]- K.S. YI and J.S. CHUN, *Proc. 10th Int. Conf. on CVD*, G.W. Cullen, ed., *The Electrochem. Soc.*, Pennington (1987) 570-578
- [28]- J. BLOEM and L.J. GILING, *Current Topics in materials science*, Volume 1, E. Kaldis, ed., North-Holland Publishing Company, (1978) 147
- [29]- V.S. BAN and S. GILBERT, *J. Crystal Growth*, **31**, (1975) 284-289
- [30]- T. TAKAHASHI, H. ITOH and A. TAKEUCHI, *J. Crystal Growth*, **47**, (1979) 245-250
- [31]- J. CHIN, P.K. GANTZEL and R.G. HUDSON, *Thin Solids Films*, **40**, (1977) 57-72
- [32]- F. SIBIEUDE, G. BENEZECH, *J. Mater. Sci*, **23**, (1988) 1632-1636



## CHAPITRE 2

.....

ON THE KINETICS OF BORON NITRIDE CVD FROM  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  :

### 2 - INFLUENCE OF THE PRECURSOR COMPOSITION AND CHEMICAL MECHANISMS.

ABSTRACT .....	42
1- INTRODUCTION .....	43
2- RESULTS.....	44
2.1- Influence of the initial gas phase composition on the transition between physical and chemical rate control.....	44
2.2- Apparent reaction orders.....	45
3- DISCUSSION .....	49
3.1- Mechanism A ( $T > 1300 \text{ K}$ ).....	51
3.2- Mechanism B ( $T \leq 1300 \text{ K}$ , $1 \leq P_{\text{tr}} \leq 4 \text{ kPa}$ ).....	53
3.3- Mechanism C ( $T \leq 1300 \text{ K}$ , $6 \leq P_{\text{tr}} \leq 18 \text{ kPa}$ ) .....	55
4- CONCLUSION .....	56
ACKNOWLEDGEMENTS.....	57
REFERENCES .....	57
APPENDIX .....	60



soumis à European Journal of solid State and Inorganic Chemistry

**ON THE KINETICS OF BORON NITRIDE CVD FROM  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  :**  
**2 - INFLUENCE OF THE PRECURSOR COMPOSITION AND CHEMICAL**  
**MECHANISMS.**

**S. PROUHET, G. VIGNOLES, F. LANGLAIS, A. GUETTE and**  
**R.NASLAIN**

**Laboratoire des Composites Thermostructuraux,**  
**(UMR-47,CNRS-SEP-UB1),**  
**3, Allée La Boétie,**  
**33600 PESSAC (France).**

**ABSTRACT**

*An experimental study is used to assess the kinetics of boron nitride CVD from  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  mixtures and the influence of the initial gas phase composition on the transition from mass transfer to chemical reaction rate-controlled processes. The extension of the chemical reaction rate-controlled domain in the coordinates  $P_{\text{BF}_3}\text{-}P_{\text{NH}_3}$  is determined for three temperatures (1250, 1350 and 1450 K) and a given total flow rate ( $Q_{\text{tot}}= 119$  sccm). In the surface reaction controlled regime, the kinetic laws are established ; apparent partial reaction orders with respect to  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , Ar and HF are given for various conditions. The apparent partial reaction orders with respect to Ar and  $\text{NH}_3$  are nil and those with respect to  $\text{BF}_3$  and HF are depending on temperature and total pressure. Finally, reactional mechanisms, according to the kinetic laws and chemical analyses performed on deposits obtained in the*



*domains corresponding to these laws, are proposed to explain the chemical processes of BN deposition. One mechanism assumes the occurrence of the  $BF_3:NH_3$  adduct in the gas phase at low temperatures ; the other, at higher temperatures, is based on the hypothesis that  $NH_3$  is preferentially adsorbed on the substrate and reacts with the  $BF_3$  present in the gas phase.*

**KEY WORDS :** Boron Nitride, CVD, Kinetics,  $BF_3$ ,  $NH_3$ , Reactionnal mechanisms

## 1- INTRODUCTION

Chemically vapour deposited boron nitride exhibits very interesting physical and chemical properties which are known to highly depend on the conditions of synthesis (i. e. electrical properties and sensivity to the moisture [1]).

Whatever the gas mixture used as precursor of BN, the change of the experimental parameters (i. e. pressure, temperature and total flow rate) induces important variations in density, morphology, structure of the deposits and stability to moisture [2-8]. Moreover, the oxygen plays an important catalytic role in the "graphitization process" of turbostratic boron nitride [9]. The influence of the initial gas phase composition on the nature of the deposit was approached in previous studies [3,4,10] that described the variation of morphology and growth rate as a function of the ratio  $NH_3/BCl_3$ .

The companion article (part 1) [11] detailed the influence of the main CVD parameters on the BN deposition kinetics, in the  $BF_3-NH_3-Ar$  system. Moreover, the initial composition of the gaseous precursor defined by the  $\alpha$  ratio of the partial pressures of  $NH_3$  and  $BF_3$  :  $\alpha = P_{NH_3} / P_{BF_3}$  seemed to be a

critical parameter. Indeed, the extension of the chemically controlled deposition domain was found to be very different for two distinct  $\alpha$  values.

The purpose of the present contribution is : (i) to study more precisely the influence of the  $\alpha$ -parameter on the transition from mass transfer to chemical reaction rate controlled processes and on the chemical composition of the deposit and(ii) to determine, in the different thermally activated domains, the kinetic laws and to propose an approach of the chemical mechanisms.

## 2- RESULTS

### 2.1- Influence of the initial gas phase composition on the transition between physical and chemical rate control.

The influence of the initial composition of the gas phase upon the transition between the diffusion-controlled and the reaction-controlled regimes is studied following the method developed in part 1 [11]. The experiments were performed by using the previously described apparatus for three temperatures (1250, 1350 and 1450 K) with an  $\alpha$  ratio ranging from 0.5 to 5, the dilution ratio  $\beta$  ( $\beta = P_{Ar} / (P_{NH_3} + P_{BF_3})$ ) and the total flow rate ( $Q_{tot} = 110-120$  sccm) being maintained constant.

Under these conditions, the variations of the growth rate, as a function of the total reactive pressure (defined as  $P_{tr} = P_{NH_3} + P_{BF_3}$ ), and the corresponding total pressure ( $P = P_{Ar} + P_{tr} = (1 + \beta) P_{tr}$ ) are shown in figures 1 to 3. For the three temperatures, the curves exhibit two distinct parts. At low pressures, the growth rate increases with  $P_{tr}$  and then remains rather constant or slightly decreases. A transition pressure range, located around the maximum of growth rate-total reactive pressure curve, is defined for each  $\alpha$

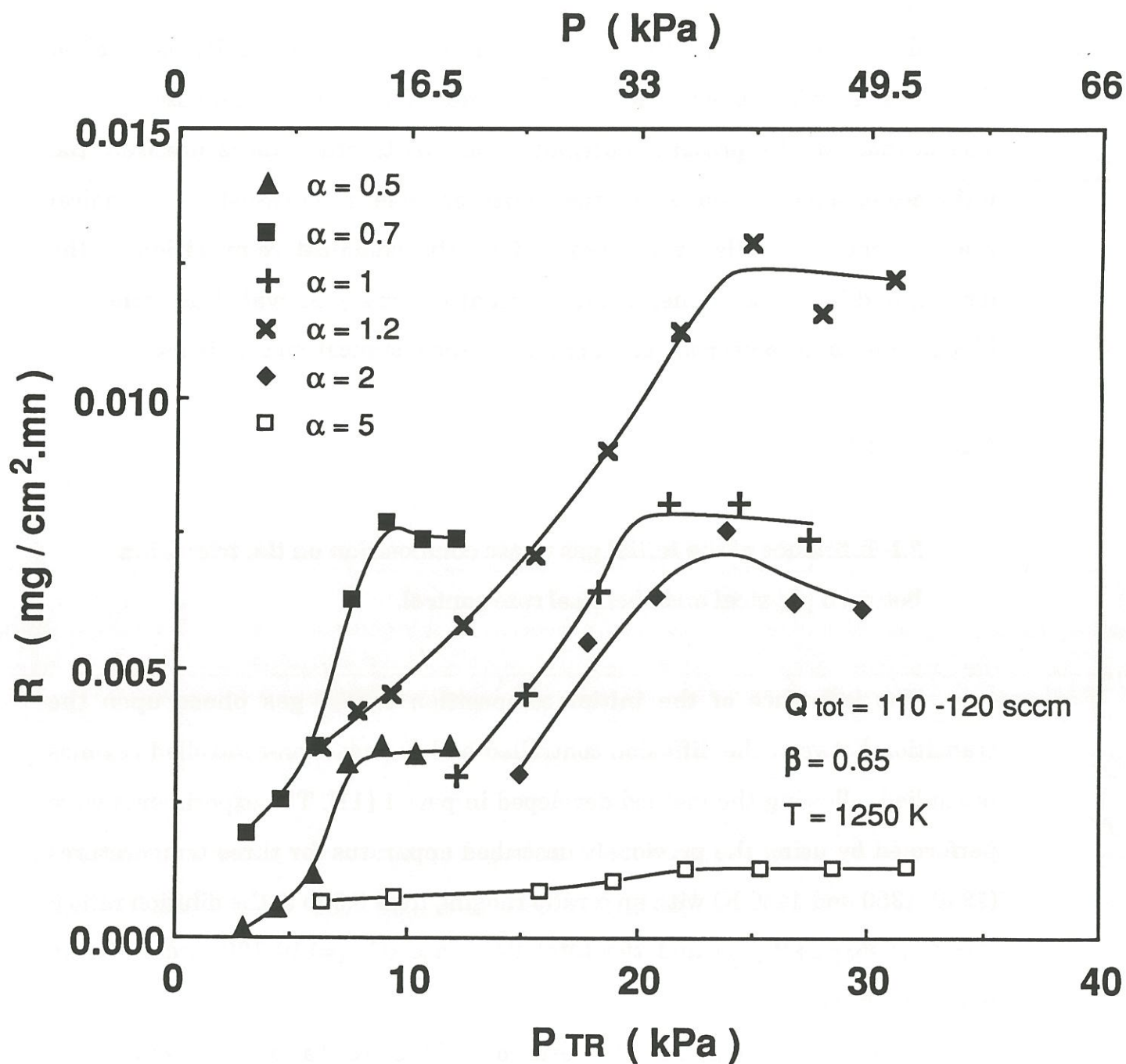


Fig.1 : Variations of BN growth rate with total pressure  $P$  and total reactive pressure  $P_{tr}$  for  $T = 1250 \text{ K}$  and various  $\alpha$  values

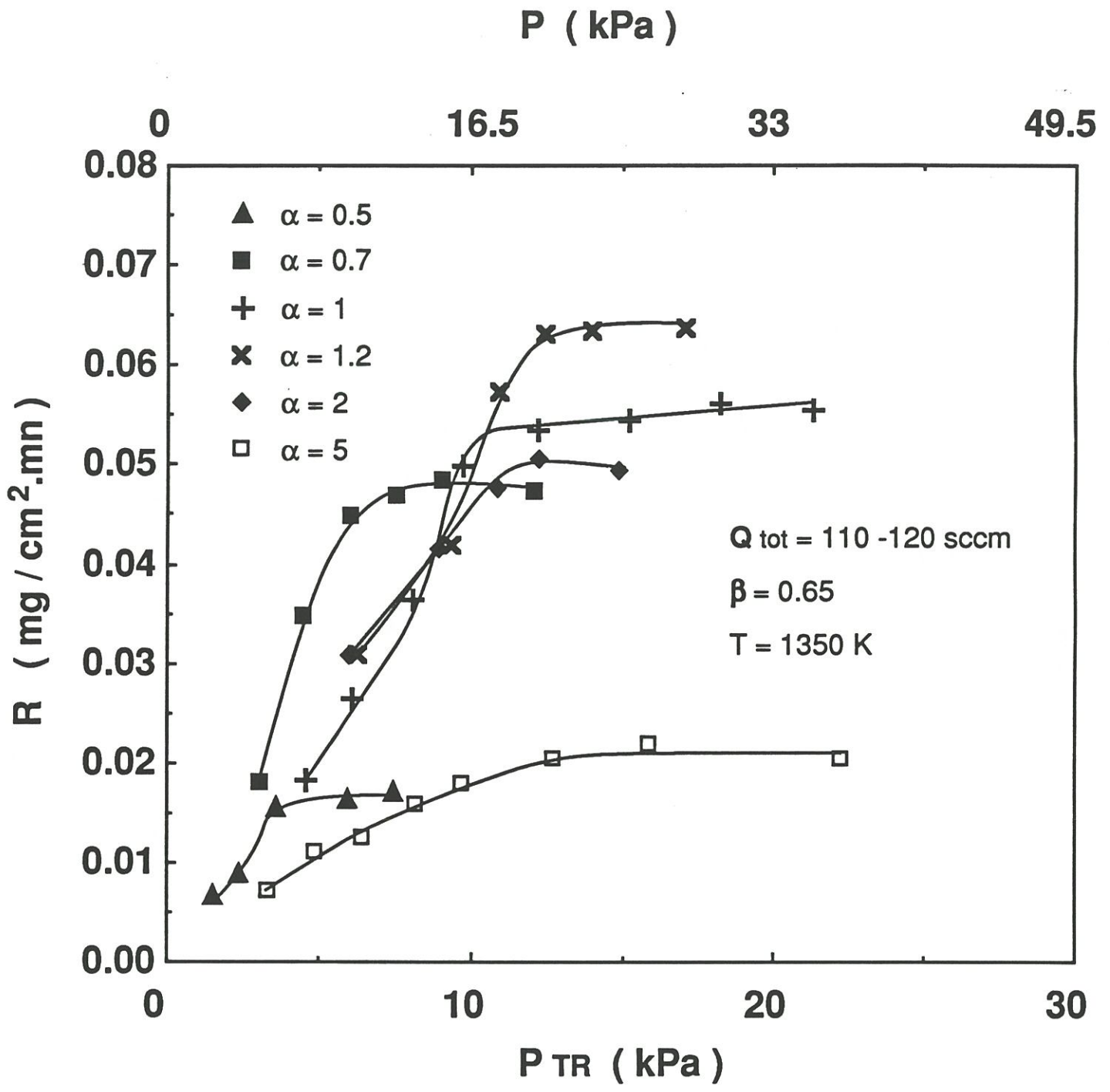
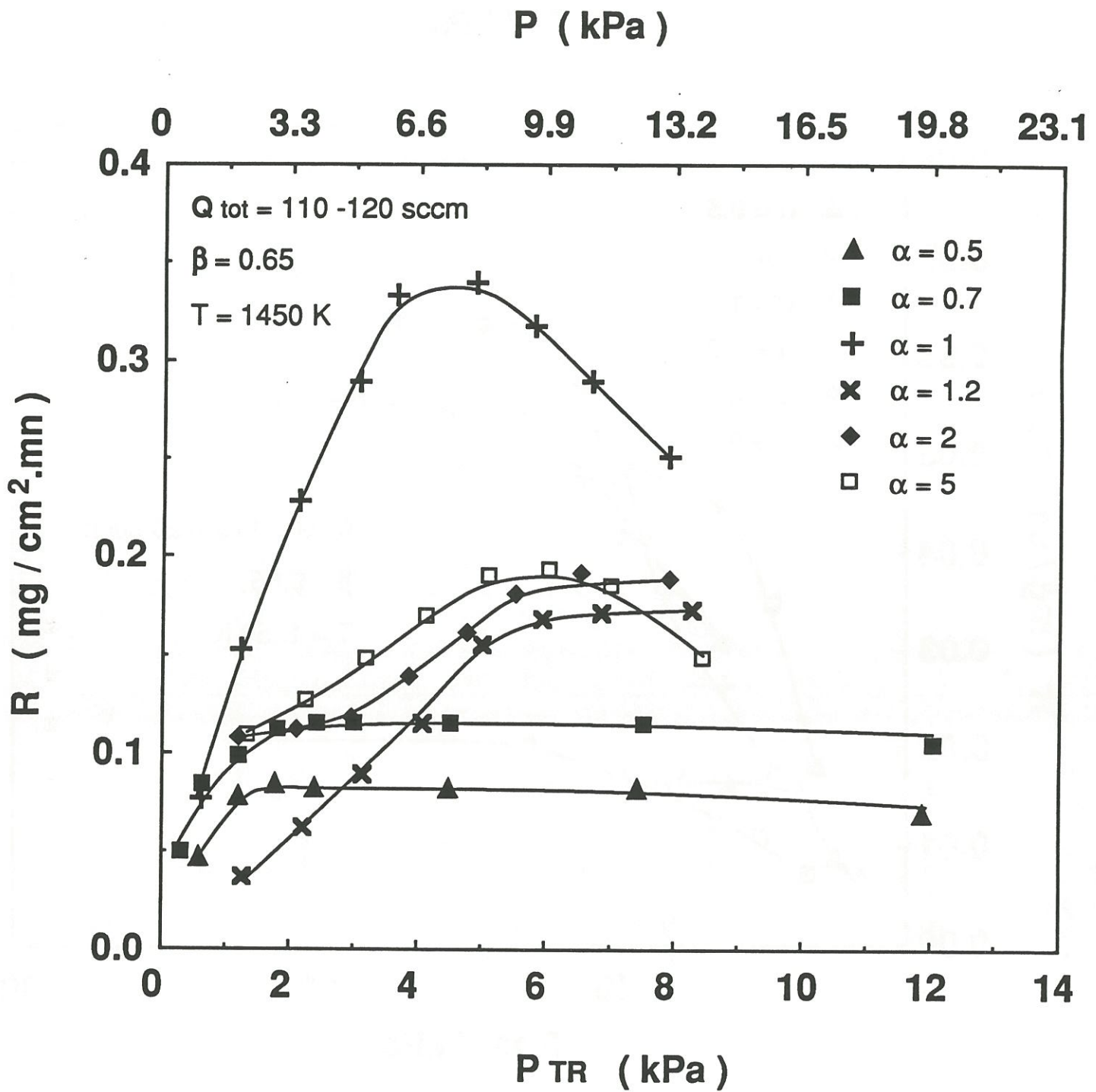


Fig.2 : Variations of BN growth rate with total pressure  $P$  and total reactive pressure  $P_{tr}$  for  $T = 1350 \text{ K}$  and various  $\alpha$  values



**Fig.3 : Variations of BN growth rate with total pressure  $P$  and total reactive pressure  $P_{tr}$  for  $T = 1450 \text{ K}$  and various  $\alpha$  values**

ratio at a given temperature, total flow rate and dilution ratio. The  $(\alpha, P_{tr})$  couples are then plotted in the plane  $(P_{BF_3}, P_{NH_3})$ . The interest of such a representation mode is detailed in appendix. The plots established for  $T= 1250$  K (Fig. 4) define the limit between two domains. In the low pressures domain, the deposition rate is limited by chemical reaction kinetics. For higher total reactive pressures, mass transfers become the limiting phenomena of the deposition process. Total reactive pressure values which induce the transition between these two regimes are constant for  $\alpha \geq 1$ . For  $\alpha \leq 1$ , the transition pressure decreases with  $\alpha$ . The chemical rate-controlled domain is narrowed when  $BF_3$  becomes the major species in the initial gaseous phase.

As the temperature is increased, the extension of the reaction-controlled domain decreases but exhibits the same shape, (Fig. 5). This is in accordance with the tendencies determined from the  $(P,T)$  plots in [11], and with the general trend in CVD processes which is to favor physical rate limitation by increasing temperature [10-13].

## 2.2- Apparent reaction orders

When the chemical reactions are the rate-controlling steps in the CVD process, it is of interest to assess experimental apparent reaction orders with respect to the reactant species ( $NH_3$  and  $BF_3$ ) introduced in the gas phase. The influences of HF (the main gas product) and Ar (used as dilution species) must be also studied in order to derive complete kinetic laws and to suggest chemical mechanisms for the deposition process. In the case of HF (the main reaction product), the added partial pressure is rather important with respect to total reactive pressure  $P_{tr}$ .

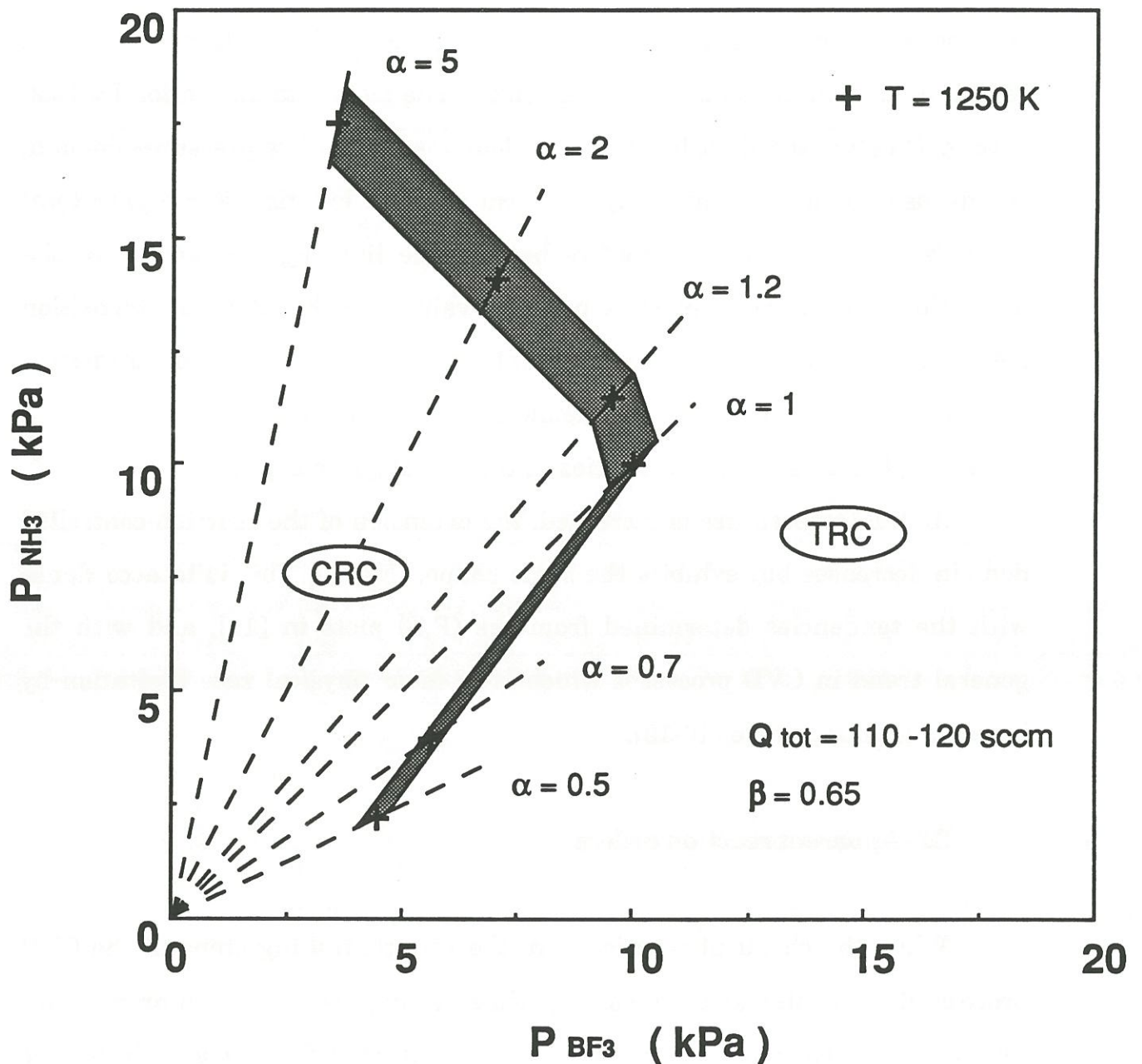


Fig.4 : Transition zone in terms of  $P_{\text{BF}_3}$  and  $P_{\text{NH}_3}$  between transfer rate control (TRC) at high pressures and chemical rate control (CRC) at low pressures of the BN deposition process, for  $T = 1250 \text{ K}$  and various compositions of the initial gaseous mixture

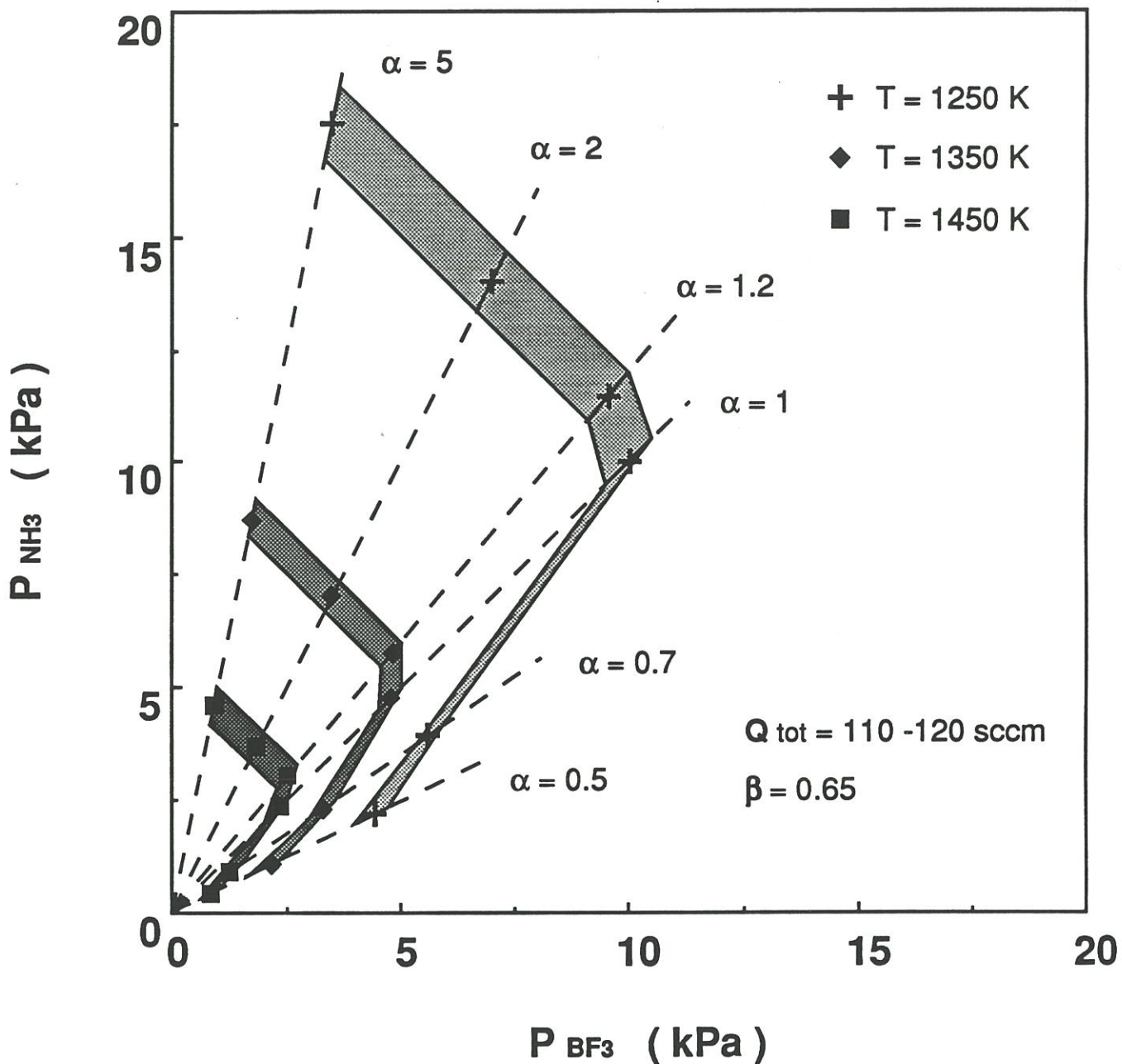


Fig.5 : Transition zone in terms of  $P_{\text{BF}_3}$  and  $P_{\text{NH}_3}$  between transfer rate control (TRC) at high pressures and chemical rate control (CRC) at low pressures of the BN deposition process, for  $T = 1250, 1350$  and  $1450 \text{ K}$ , and various compositions of the initial gaseous mixture



The influence of various partial pressures on the deposition rate of BN was quantitatively studied for three temperatures (1250, 1350 and 1450 K) and conditions of total reactive pressure suitably defined according to the conclusions of the last section. In order to determine the apparent reaction order with respect to a species  $i$ , the experiments are performed by maintaining constant the flow rates  $Q_j$  and the partial pressures  $P_j$  of all the species  $j$  (with  $j \neq i$ ) and by varying the total pressure and the partial flow rate and pressure of the considered species  $i$ . The data are shown in figures 6 to 19 as  $\ln R = f(\ln P_i)$  curves. These are found to be straight lines and for HF species the slope  $n_3$  is negative. In order to get a finite value for the growth rate  $R$  when  $P_{HF}$  is very low, a kinetic law of the following kind can fit with the experimental results :

$$R = \frac{k'_0 \exp(-\mathcal{E}'_a/\mathcal{R}T) [P_{BF_3}]^{n_1} \cdot [P_{NH_3}]^{n_2} \cdot [P_{Ar}]^{n_4}}{1 + (k''_0 \exp(-\mathcal{E}''_a/\mathcal{R}T) [P_{HF}]^{-n_3})}$$

where  $R$  is the reaction rate (mg/mn.cm<sup>2</sup>),  $k'_0$  and  $k''_0$  the pre-exponential factors of the kinetic constants,  $\mathcal{E}'_a$  and  $\mathcal{E}''_a$  the apparent activation energies,  $\mathcal{R}$  the perfect gas constant,  $T$  the temperature,  $P_i$  the partial pressure of the species  $i$  (with  $i=1$  to 4) and  $n_i$  the apparent reaction orders with respect to the reactants ( $NH_3$ ,  $BF_3$ ), the product ( $HF$ ) and the dilution species ( $Ar$ ).

If  $k''_0 \exp(-\mathcal{E}''_a/\mathcal{R}T) [P_{HF}]^{-n_3} \ll 1$  (i. e.  $[P_{HF}] \approx 0$ ), this law could be written as :

$$R = k'_0 \exp(-\mathcal{E}'_a/\mathcal{R}T) [P_{BF_3}]^{n_1} \cdot [P_{NH_3}]^{n_2} \cdot [P_{Ar}]^{n_4}$$

On the contrary, when  $k''_0 \exp(-\mathcal{E}''_a/\mathcal{R}T) [P_{\text{HF}}]^{-n_3} \gg 1$ , the kinetic law becomes :

$$R = k_0 \exp(-(\mathcal{E}'_a - \mathcal{E}''_a)/\mathcal{R}T) [P_{\text{BF}_3}]^{n_1} \cdot [P_{\text{NH}_3}]^{n_2} \cdot [P_{\text{HF}}]^{n_3} \cdot [P_{\text{Ar}}]^{n_4}$$

or

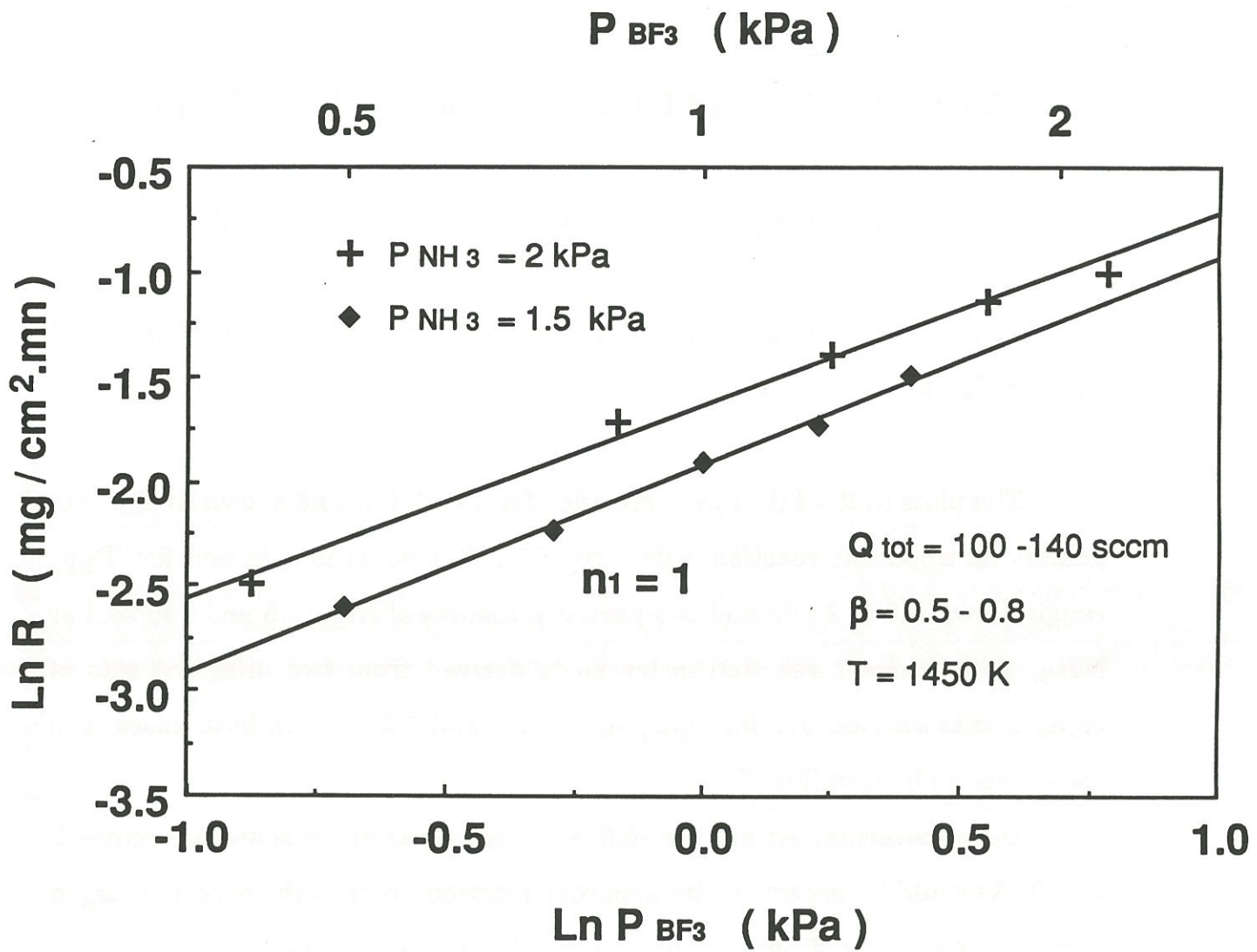
$$R = k_0 \exp(-E_a/\mathcal{R}T) [P_{\text{BF}_3}]^{n_1} \cdot [P_{\text{NH}_3}]^{n_2} \cdot [P_{\text{HF}}]^{n_3} \cdot [P_{\text{Ar}}]^{n_4}$$

where  $k_0$  is the pre-exponential factor of the kinetic constant, and  $E_a = \mathcal{E}'_a - \mathcal{E}''_a$  the apparent activation energy.

The plots  $\ln R = f(\ln P_{\text{BF}_3})$ , recorded for  $T = 1450$  K and shown in figure 6, exhibit an apparent reaction order  $n_1 = 1$ . This value is obtained for  $P_{\text{BF}_3}$  ranging from 0.5 to 2 kPa and two partial pressures of  $\text{NH}_3$  (1.5 and 2 kPa). For  $\text{NH}_3$ , the apparent reaction order  $n_2$  is derived from two different sets of experiments carried out for  $P_{\text{BF}_3}$  equal to 1 and 0.5 kPa. In both cases it is considered to be zero (Fig. 7).

Data concerning Ar and HF [ $0.6 \leq P_{\text{HF}} \leq 1.35$  kPa] are shown in figures 8 and 9. As could be expected, the apparent reaction order with respect to argon derived from three different runs in the total pressure range (1-6 kPa), is observed to be zero ( $n_4 = 0$ ). The significant negative value ( $n_3 = -3$ ) of the apparent reaction order with respect to HF suggests the important rôle played by this species in the formation of BN.

As a result, the following kinetic law is proposed for  $T = 1450$  K and the domain of partial pressures defined in figure 9 and 10 :



**Fig.6 : Variation of BN growth rate with partial pressure of  $\text{BF}_3$  for  $T = 1450 \text{ K}$**

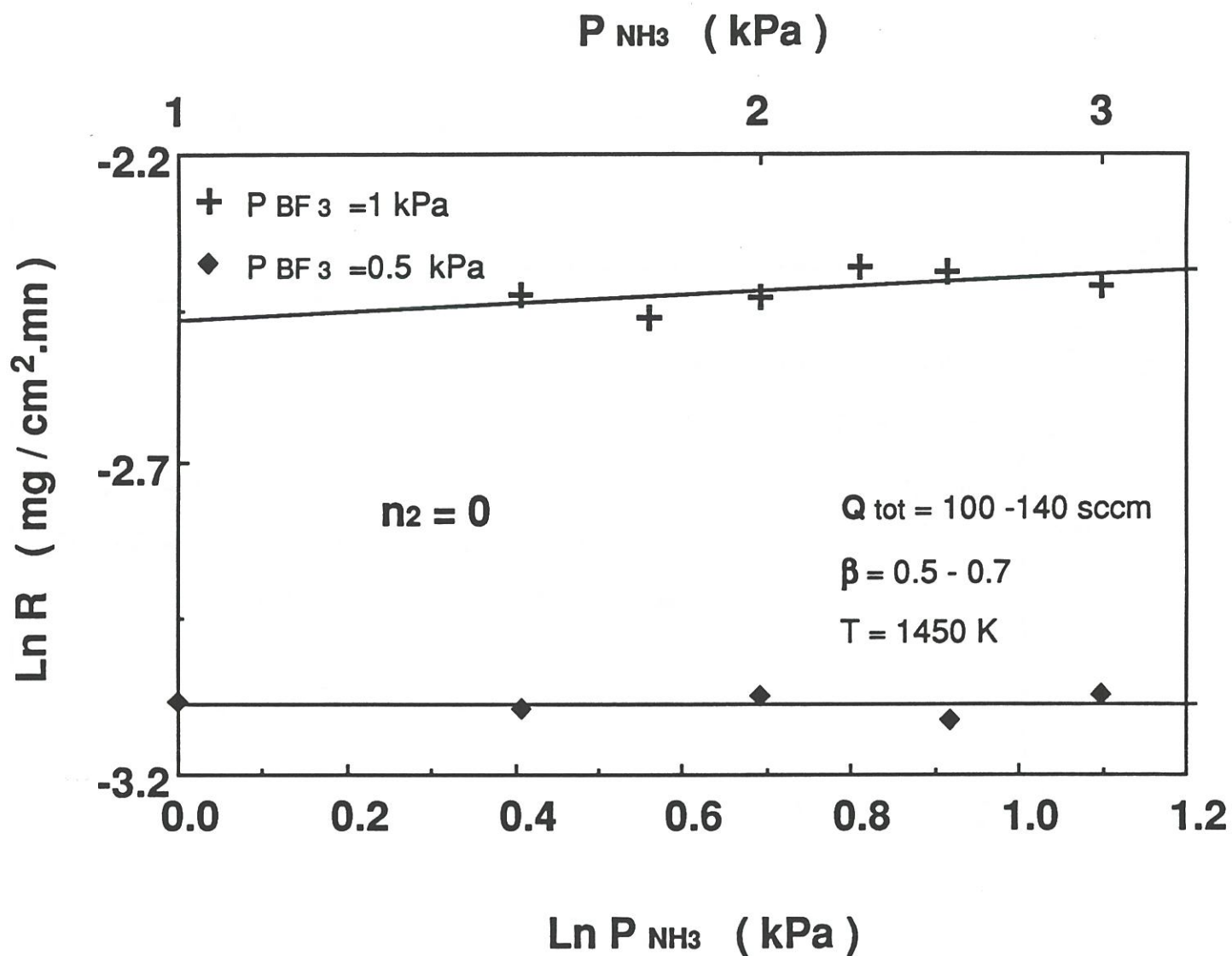


Fig.7 : Variation of BN growth rate with partial pressure of NH<sub>3</sub> for T= 1450 K

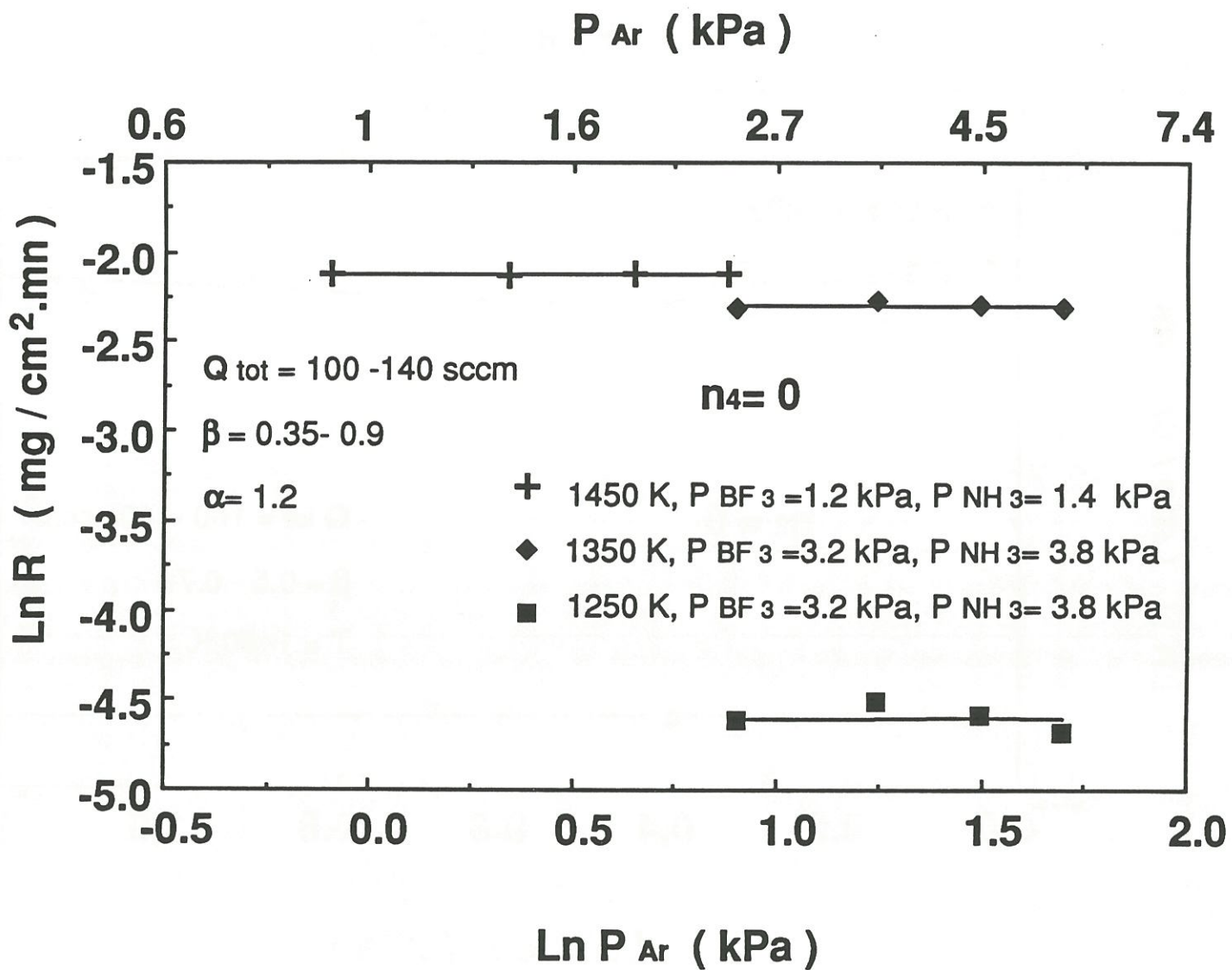


Fig.8 : Variation of BN growth rate with partial pressure of Ar for different temperatures and total reactive pressures

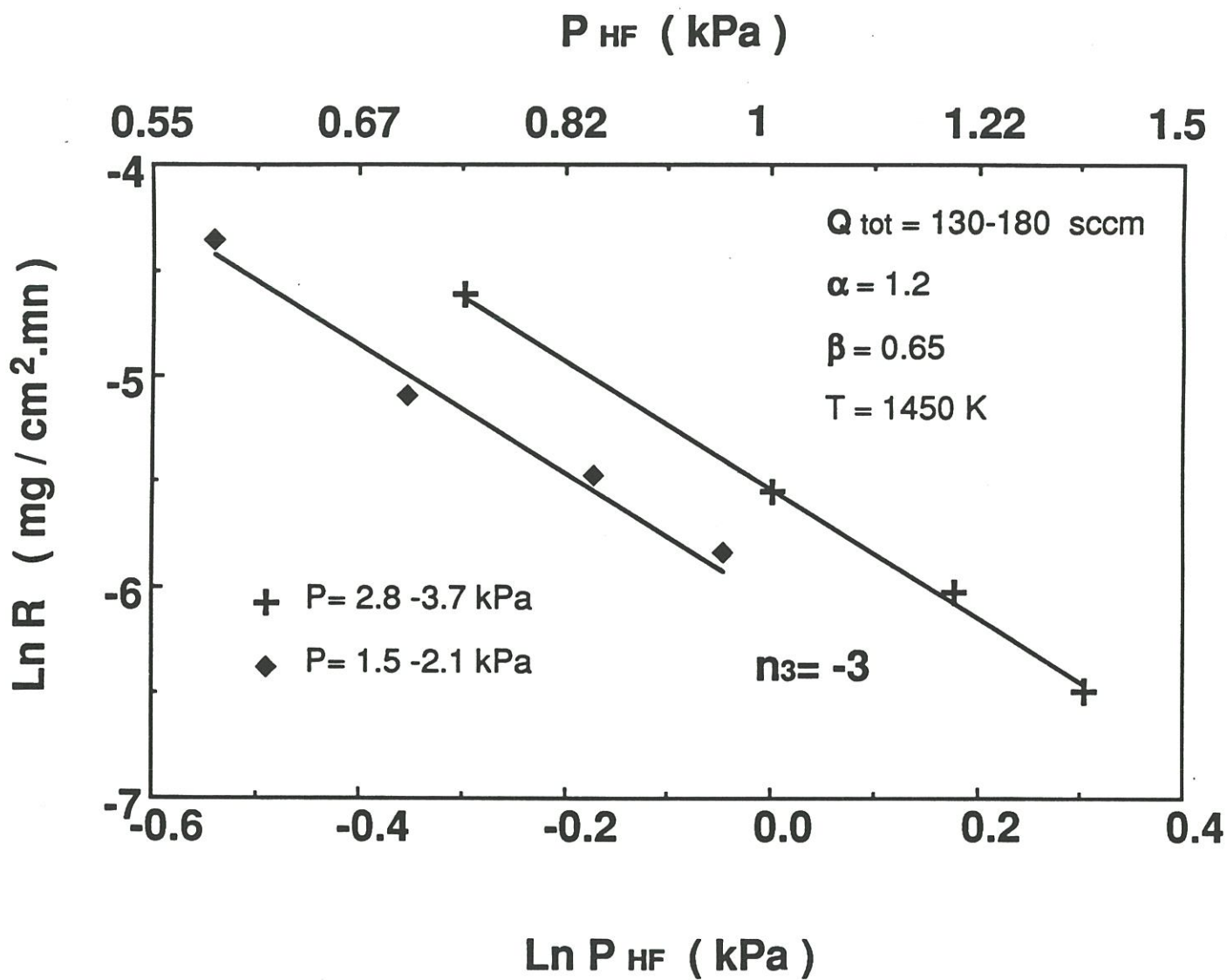
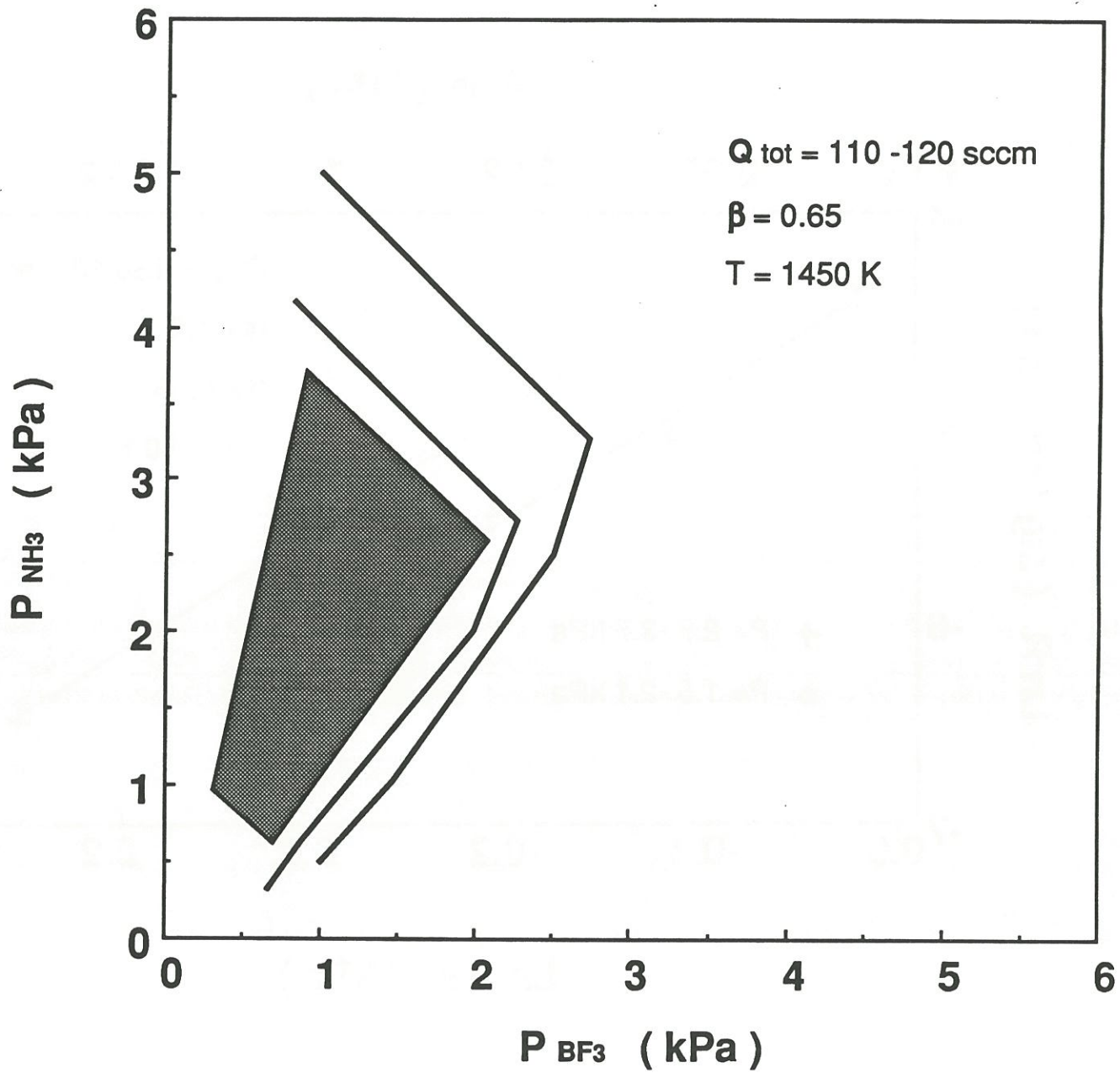


Fig.9 : Variation of BN growth rate with partial pressure of HF for T= 1450



**Fig.10 : Domain of validity for the kinetic law A at  $T= 1450$  K**

$$R = k_0 \exp(-E_a/RT) [P_{BF_3}]^1 \cdot [P_{NH_3}]^0 \cdot [P_{HF}]^{-3} \cdot [P_{Ar}]^0 \quad (\text{Law A})$$

where  $E_a = 290 \pm 15 \text{ kJmol}^{-1}$  [11],  $\langle k_0 \rangle = 1.03 \cdot 10^{14} \text{ mg.Pa}^2/\text{cm}^2.\text{mn}$

$\langle k_0 \rangle$  is an average value calculated from all the experimental growth rates obtained in presence of added HF at 1450 K

The data reported for  $T = 1350 \text{ K}$  in figures 8, 11, 12, and 13, give the same partial orders with respect to all the species studied as in the preceding case.

The same kinetic law is proposed for a given domain of partial pressures of  $BF_3$  and  $NH_3$  (Fig. 14) and  $0.55 \leq P_{HF} \leq 1.4 \text{ kPa}$ :

$$R = k_0 \exp(-E_a/RT) [P_{BF_3}]^1 \cdot [P_{NH_3}]^0 \cdot [P_{HF}]^{-3} \cdot [P_{Ar}]^0 \quad (\text{Law A})$$

where  $E_a = 290 \pm 15 \text{ kJmol}^{-1}$  [11],  $\langle k_0 \rangle = 6.5 \cdot 10^{14} \text{ mg.Pa}^2/\text{cm}^2.\text{mn}$

$\langle k_0 \rangle$  is an average value calculated from all the experimental growth rates obtained in presence of added HF for 1350 K

From the  $\ln R = f(\ln P_i)$  graphs established for  $T = 1250 \text{ K}$  and shown in figures 8 and 15 to 19, it can be seen that the apparent reaction orders with respect to  $NH_3$  and argon are unchanged ( $n_2 = n_4 = 0$ ).

On the other hand, the influences of the partial pressures of  $BF_3$  and HF on the deposition rate of BN are more complex. The data recorded from several runs, show the existence of two distinct partial reaction orders with respect to each species :

$$- n_1 = 0 \text{ and } n_3 = -1$$

$$- n_1 = 1.5 \text{ and } n_3 = -2$$

As a consequence, two different kinetic laws depending on the values of partial pressures of  $BF_3$  and  $NH_3$  (Fig. 20) are proposed :



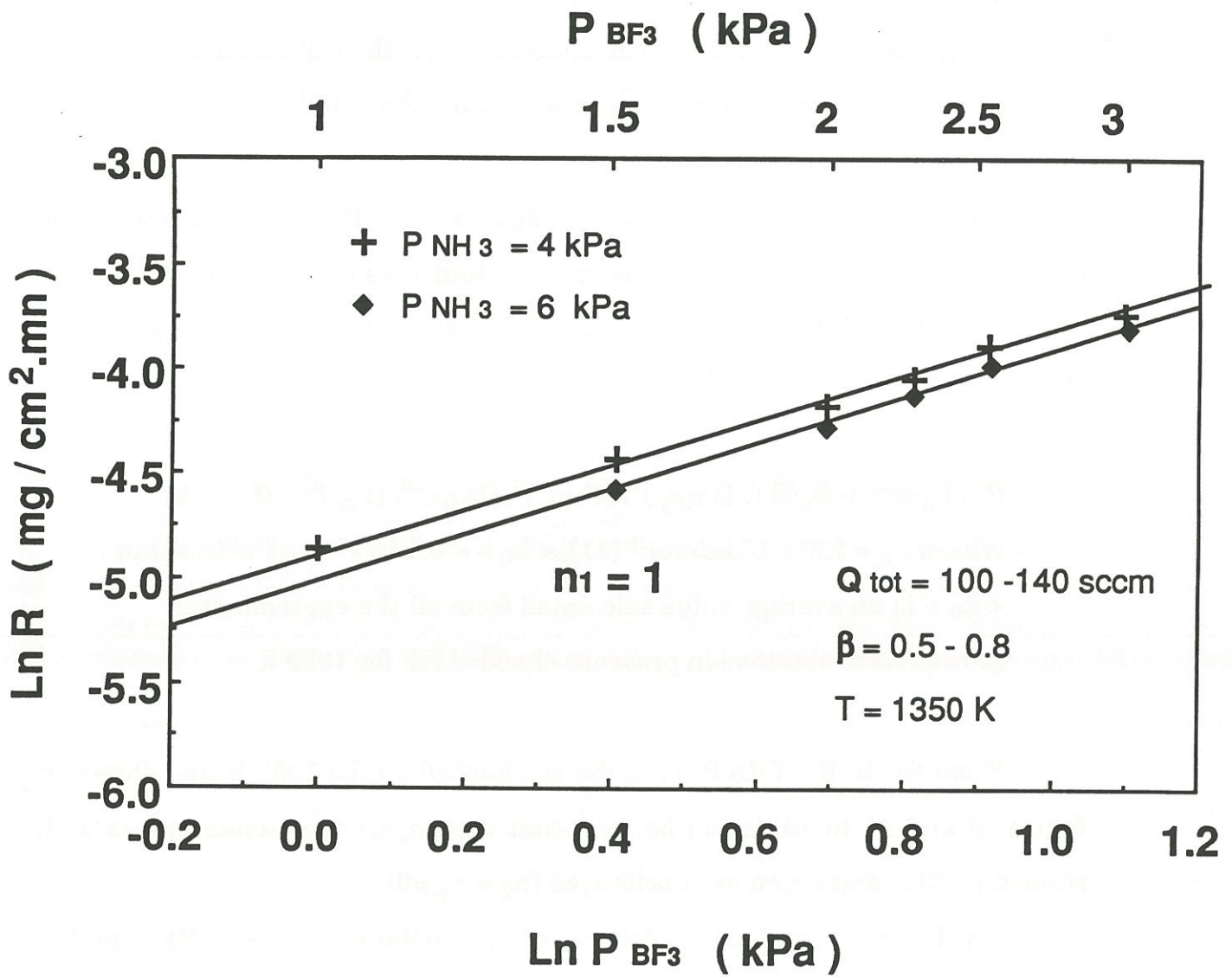


Fig.11 : Variation of BN growth rate with partial pressure of  $BF_3$  for  $T = 1350$  K

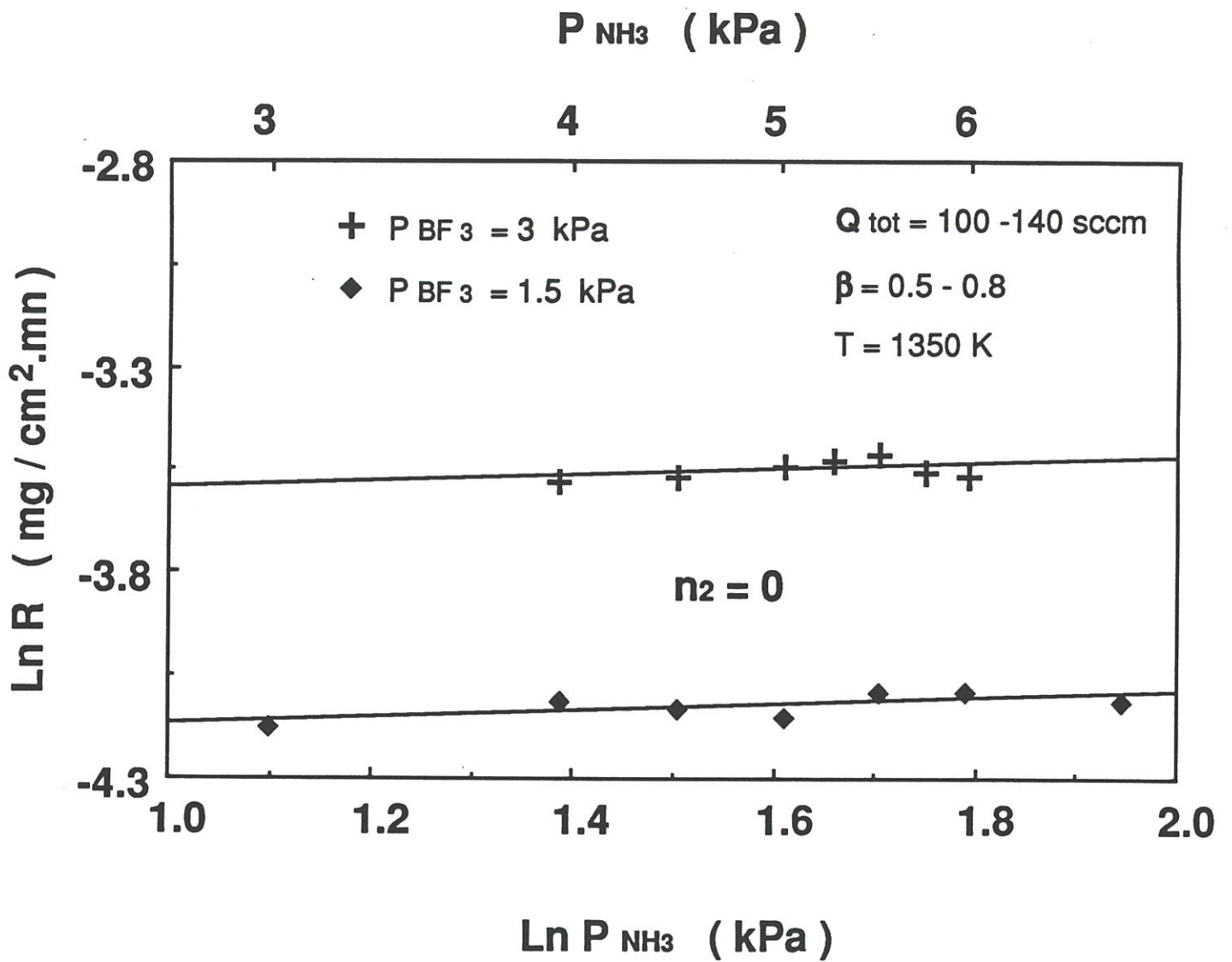


Fig.12 : Variation of BN growth rate with partial pressure of  $\text{NH}_3$  for  $T = 1350$  K

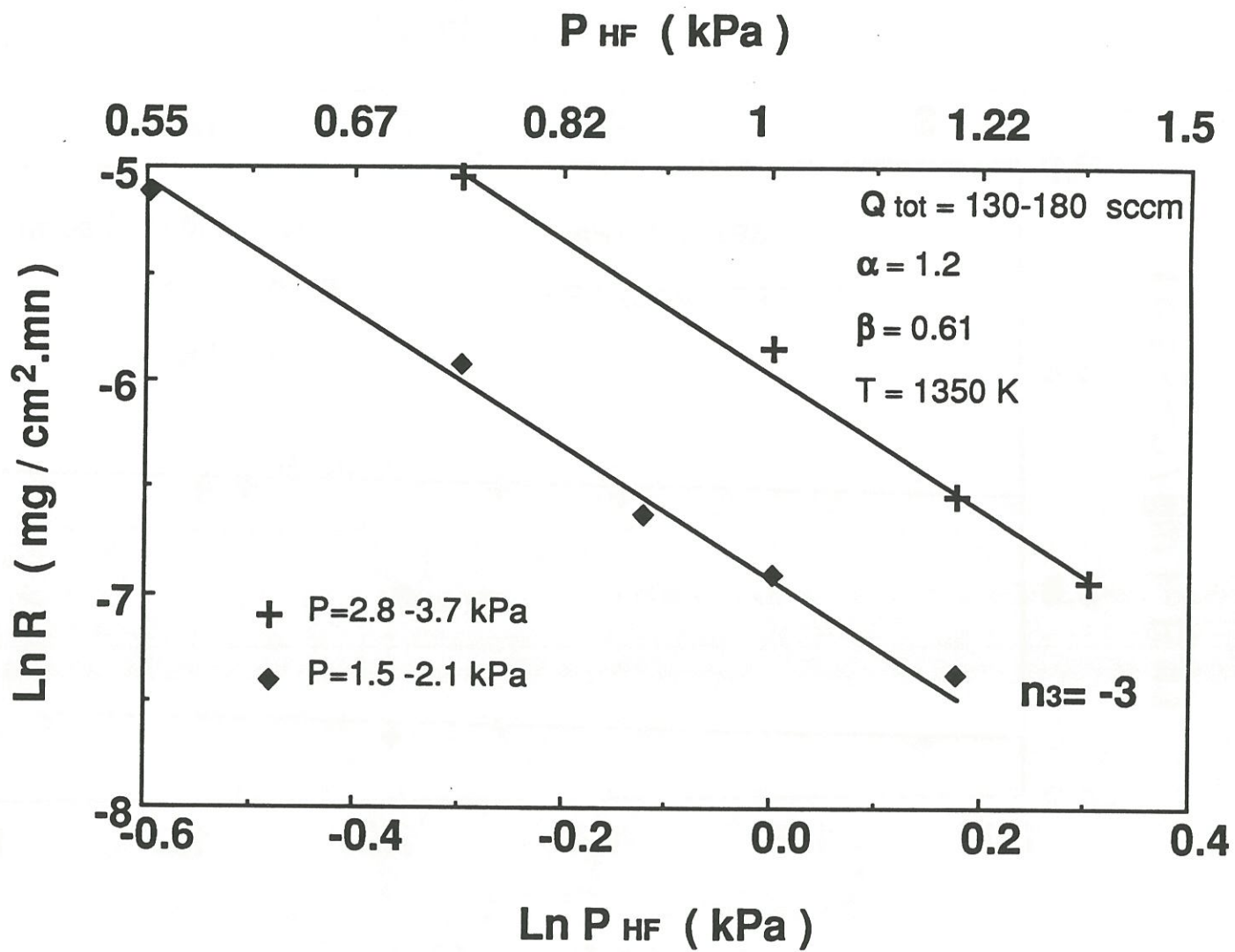


Fig.13 : Variation of BN growth rate with partial pressure of HF for  $T = 1350$  K

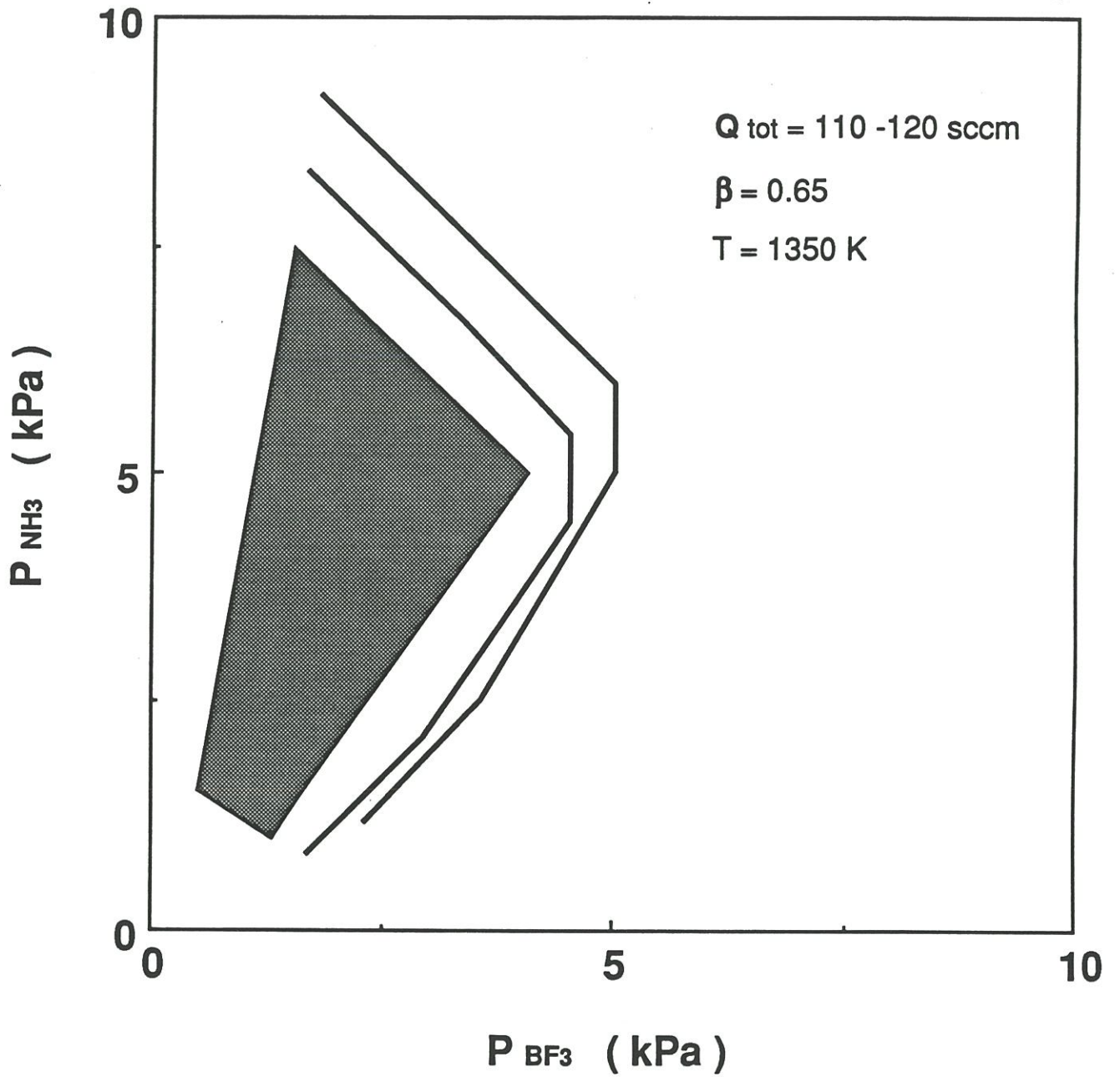


Fig.14 : Domain of validity for the kinetic law A at  $T = 1350 \text{ K}$

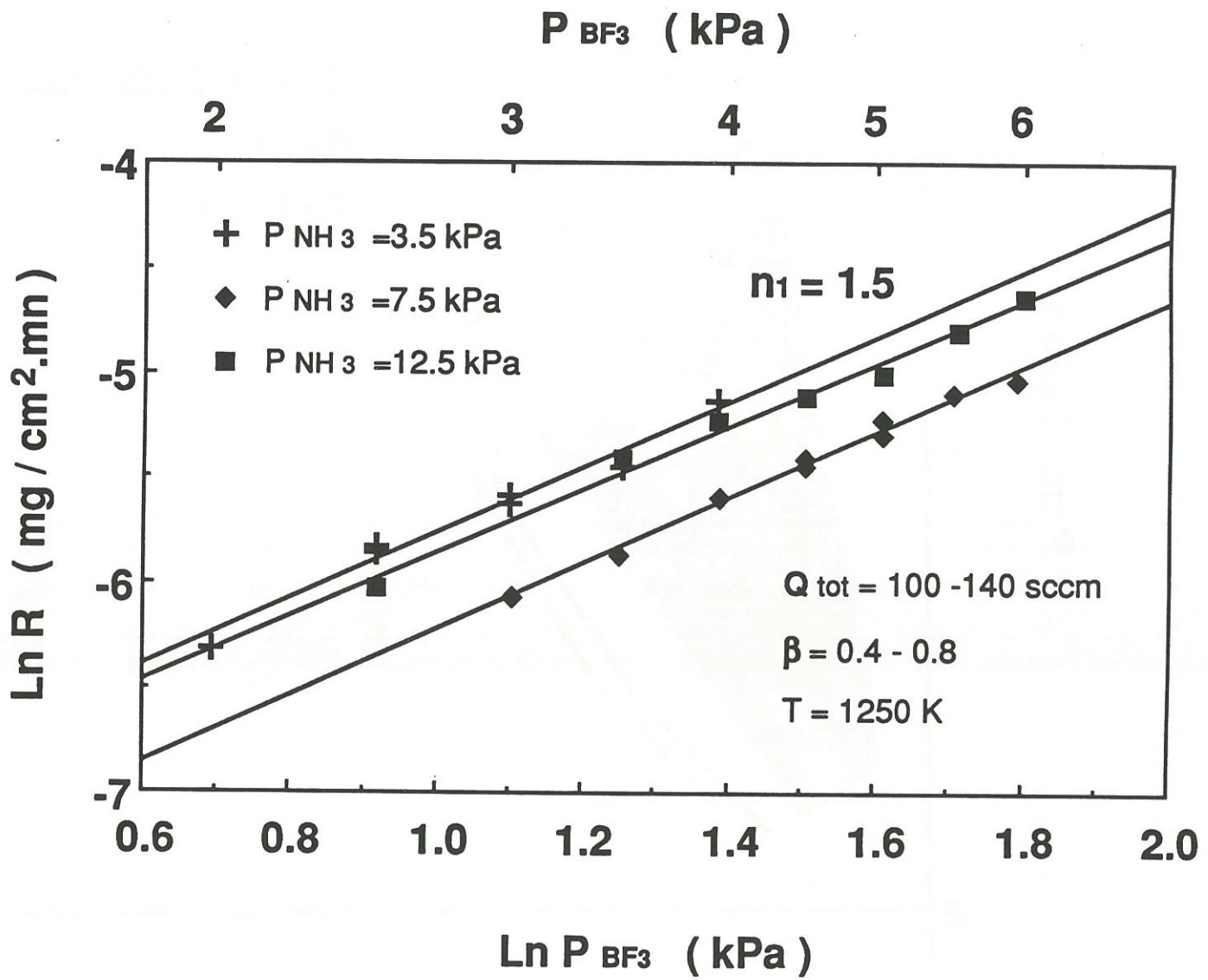


Fig.15 : Variation of BN growth rate with partial pressure of  $\text{BF}_3$  for  $T = 1250 \text{ K}$

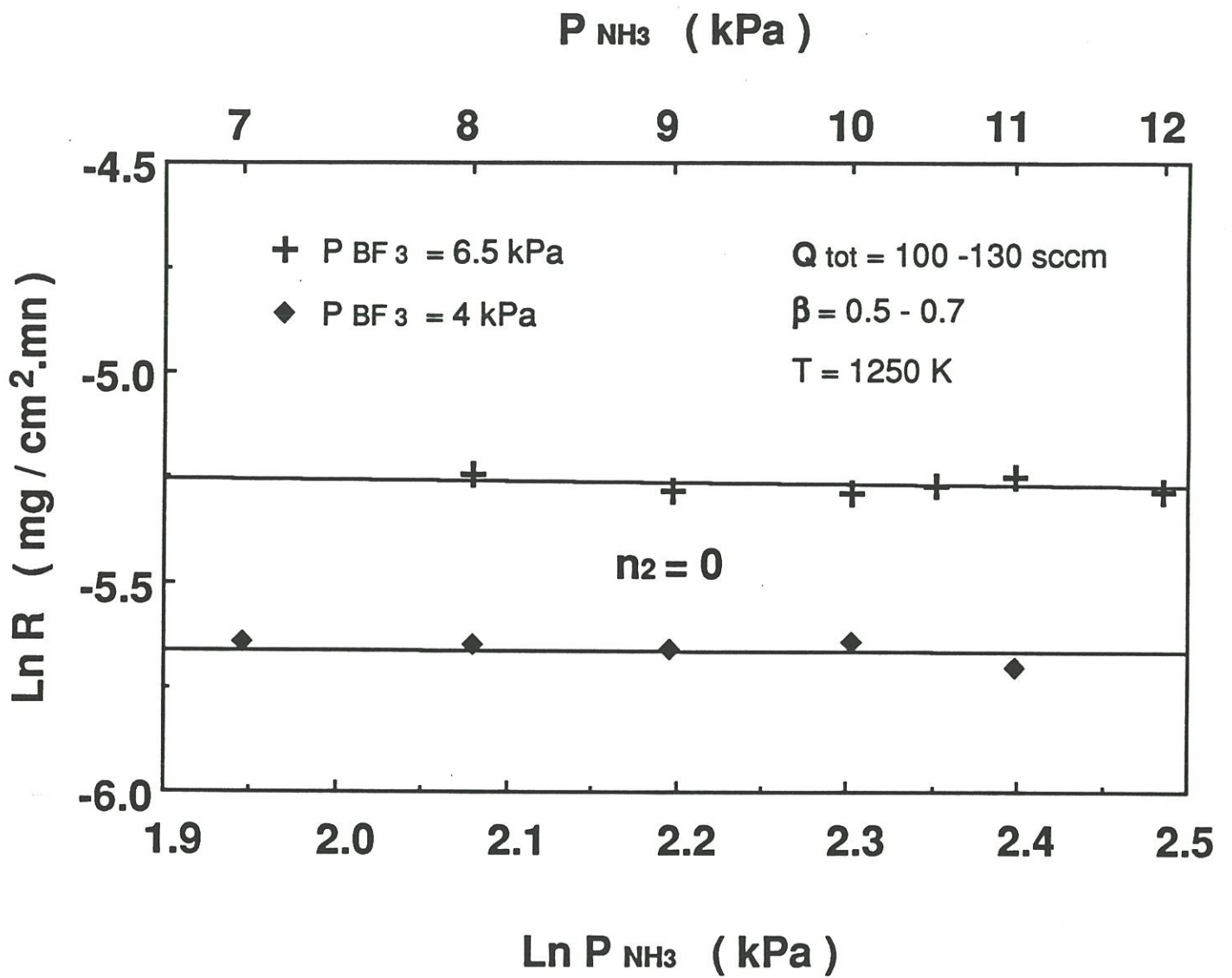


Fig.16 : Variation of BN growth rate with partial pressure of  $\text{NH}_3$  for  $T = 1250$  K

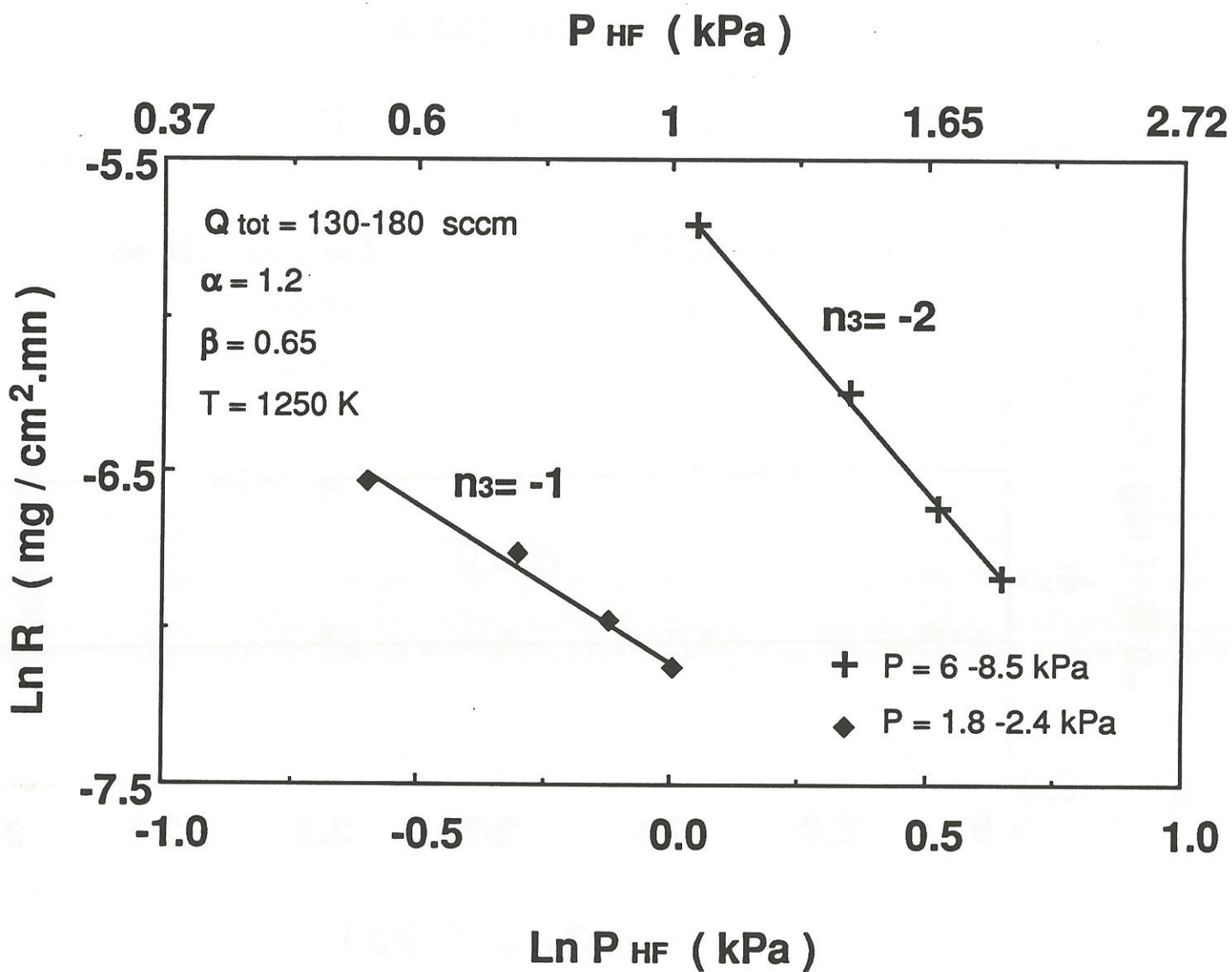


Fig.17 : Variation of BN growth rate with partial pressure of HF for  $T = 1250$  K

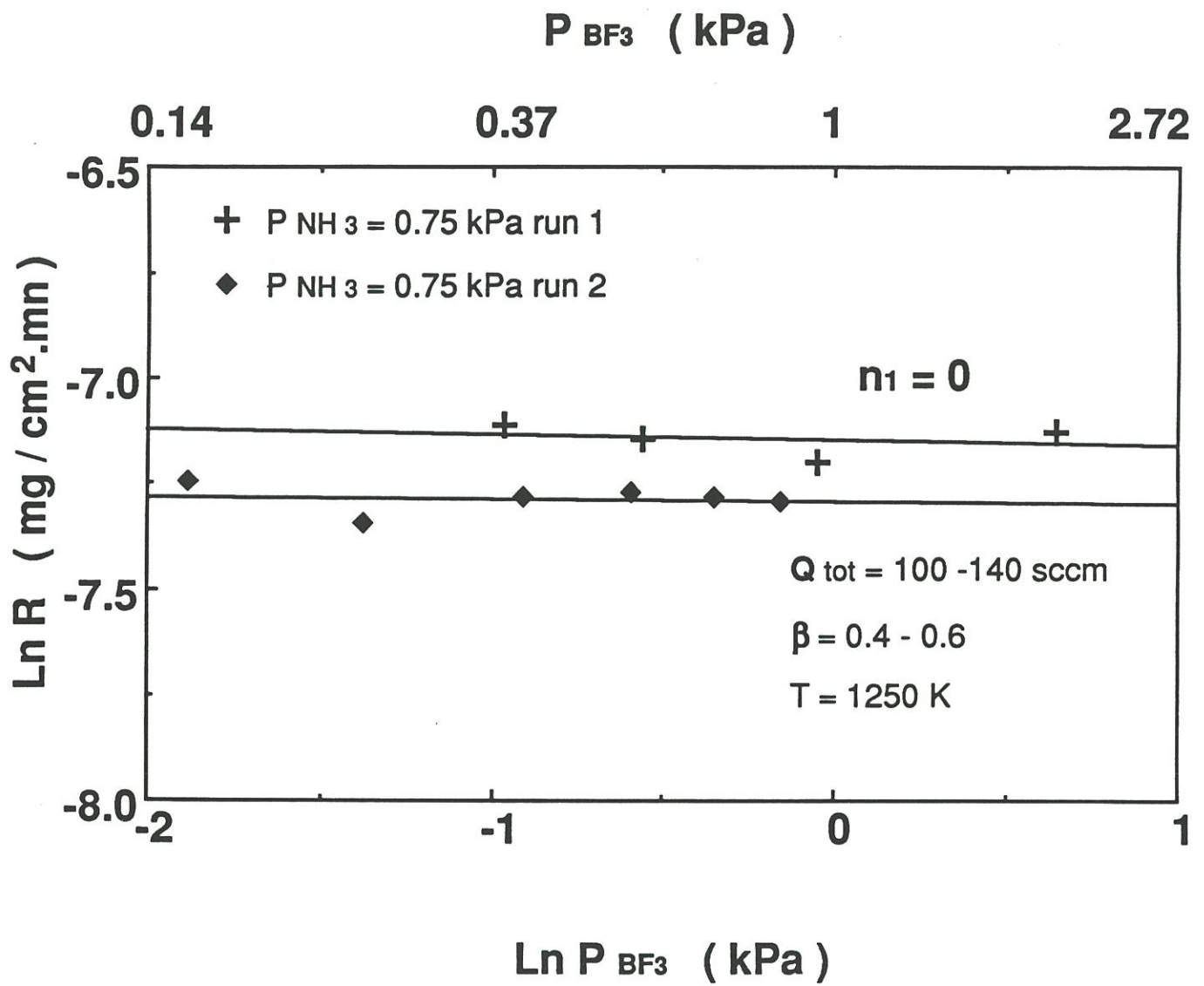


Fig.18 : Variation of BN growth rate with partial pressure of BF<sub>3</sub> for T= 1250 K



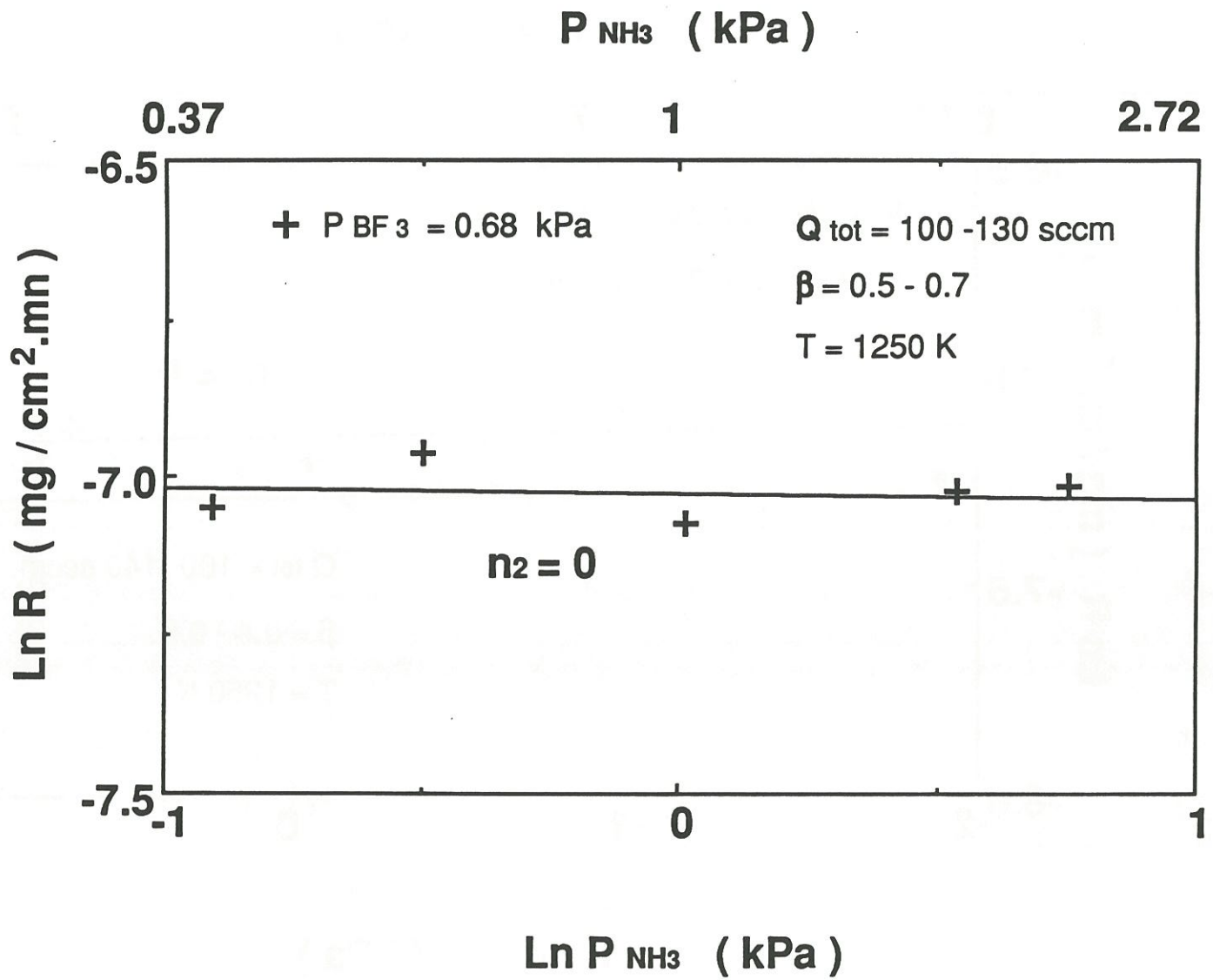


Fig.19 : Variation of BN growth rate with partial pressure of NH<sub>3</sub> for T= 1250 K

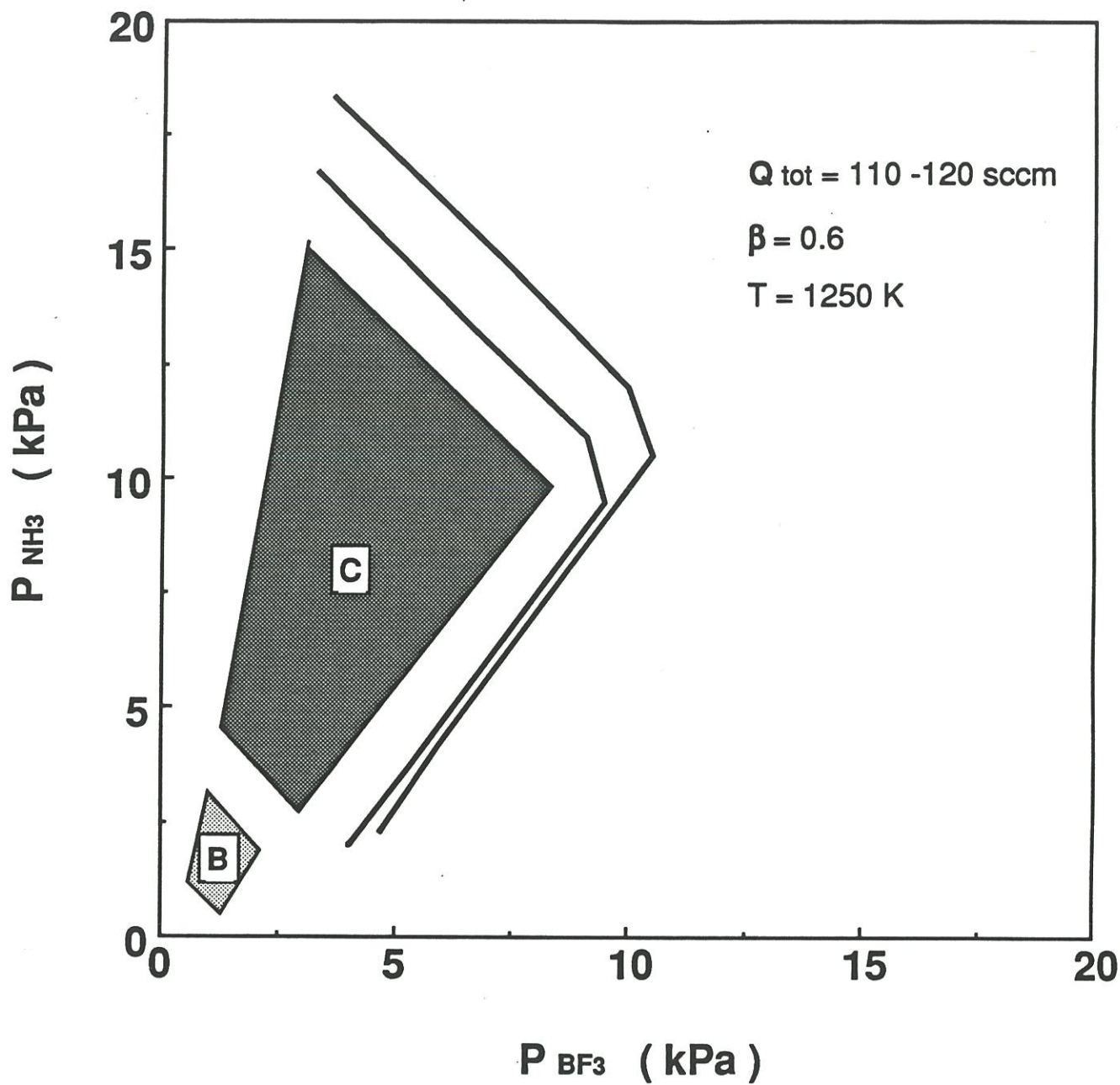


Fig.20 : Domains of validity for the kinetic laws B and C at  $T = 1250 \text{ K}$

**For  $1 \leq P_{tr} \leq 4$  kPa and  $0.5 \leq P_{HF} \leq 1$  kPa**

$$R = k_0 \exp(-E_a/RT) [P_{BF_3}]^0 \cdot [P_{NH_3}]^0 \cdot [P_{HF}]^{-1} \cdot [P_{Ar}]^0 \quad (\text{Law B})$$

**where  $E_a = 100 \pm 20$  kJ mol<sup>-1</sup> [11],  $\langle k_0 \rangle = 9.3 \cdot 10^3$  mg.Pa/cm<sup>2</sup>.mn**

$\langle k_0 \rangle$  is an average value calculated from all the experimental growth rates obtained in presence of added HF for 1250 K and  $1 \leq P_{tr} \leq 4$  kPa

**For  $6 \leq P_{tr} \leq 18$  kPa,  $1.1 \leq P_{HF} \leq 2$  kPa**

$$R = k_0 \exp(-E_a/RT) [P_{BF_3}]^{1.5} \cdot [P_{NH_3}]^0 \cdot [P_{HF}]^{-2} \cdot [P_{Ar}]^0 \quad (\text{Law C})$$

**where  $E_a = 185 \pm 15$  kJmol<sup>-1</sup> [11],  $\langle k_0 \rangle = 5.4 \cdot 10^5$  mg.Pa<sup>0.5</sup>/cm<sup>2</sup>.mn**

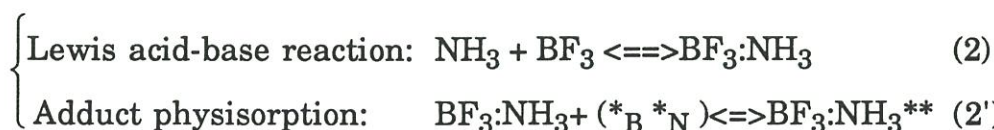
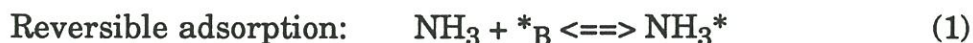
$\langle k_0 \rangle$  is an average value calculated from all the experimental growth rates obtained in presence of added HF for 1250 K and  $6 \leq P_{tr} \leq 18$  kPa

### 3 - DISCUSSION

The apparent reaction order with respect to argon is zero for the three temperatures and the pressure range studied. This species has been used to prevent diffusion of corrosive gases in the microbalance. It does not participate directly to the reaction of BN formation. In the considered range of  $\beta$  ratio, Ar does not affect the kinetic process.

The deposition rate does not depend on the initial partial pressure of NH<sub>3</sub>, whatever the experimental conditions of temperature and pressure. Other authors have previously reported a similar result for two CVD systems where NH<sub>3</sub> is used as nitrogen source : BN deposited from BCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> mixtures [10], and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formed from Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> mixtures [14]. A nil

apparent partial order in heterogeneous catalysis could be linked to a major adsorption of  $\text{NH}_3$  or a species derived from it, *e.g.* the Lewis adduct  $\text{BF}_3:\text{NH}_3$  (identified on the cold walls of the reactor). Therefore, two different paths are considered :



where \* stands for an adsorption site of the substrate surface.

Although the surface electrons are somewhat delocalized, there remains an excess of electron density on  $*_{\text{N}}$  surface sites and a corresponding lack of electron density on the  $*_{\text{B}}$  sites. Consequently, any N-containing molecule adsorbs preferentially on a  $*_{\text{B}}$  site and any B-containing one on a  $*_{\text{N}}$  site, since a B--N bond is much more energetically favored than N--N or B--B bonds. This is why equation (1) involves only  $*_{\text{B}}$  sites and equilibrium (2') involves ( $*_{\text{B}} *_{\text{N}}$ ) site pairs.

The choice between different kinetic laws can arise from the nature of the major adsorbed species,  $\text{NH}_3$  or the adduct  $\text{BF}_3:\text{NH}_3$ . Adduct formation (2) is known to be a rapid reaction at low temperatures [15]. Reaction (1) should be considered at higher temperatures than reactions (2)-(2').

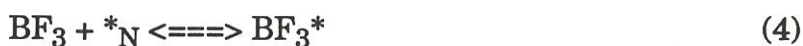
$\text{BF}_3$  species seems to play different mechanistic rôles according to the CVD conditions, as indicated by the three different partial orders 1, 1.5, and 0. The 0 order may arise from the existence of a major adsorption effect as for  $\text{NH}_3$  ; in this case, equilibria (2)-(2') account for 0 order simultaneously for  $\text{BF}_3$  and  $\text{NH}_3$ . These equilibria are expected at low temperatures ; indeed, partial order 0 is obtained for  $\text{BF}_3$  at low temperatures and low pressures (law B). On

the other hand, first-order kinetics with respect to  $\text{BF}_3$  are expected at higher temperatures, where equilibrium (1) is predominant.  $\text{BF}_3$  can then react with the abundant  $\text{NH}_3^*$  to give some intermediate adsorbed species:

– either by an Eley-Rideal (E R) mechanism :



– or by a Langmuir-Hinshelwood (L H) bimolecular mechanism :



The partial order 1.5 arises probably from more complex mechanisms, involving complex intermediates such as cyclic compounds and/or competition between two or more reaction paths.

The apparent partial order relative to HF is either -3, -2, or -1 depending on the conditions. Etching is not believed to occur, because even a HF-rich gas phase composition does not lead to weight loss. Explanation of negative integer orders can lie in the number of HF molecules which must be eliminated in order to obtain some critical intermediate species.

### 3.1- Mechanism A ( $T > 1300 \text{ K}$ )

In this case, the gas phase adduct formation is not important ; on the other hand,  $\text{NH}_3$  adsorption is predominant (Eq. (A1)).  $\text{BF}_3$  reacts with it according to an E-R or L-H mechanism. Both paths result in the formation of

$B\equiv N^{**}$  chemisorbed intermediate and elimination of 3 HF molecules (Eq. (A2)). The remaining  $B\equiv N^{**}$  adsorbed molecule is then slowly and irreversibly incorporated to the deposit network (because it probably has to migrate to a stable site (Eq. (A3)). The mechanism is summarized by the following equations:



The final rate R derived from equation (A3):

$$R = k_3 \cdot [B\equiv N^{**}]$$

The intermediate  $[B\equiv N^{**}]$  is calculated upon the assumption of quasi-steady-state regime:

$$\frac{d[B\equiv N^{**}]}{dt} = k_2 P_{BF_3} [NH_3^*] \cdot \theta_N - k_{-2} [B\equiv N^{**}] P_{HF}^3 - k_3 [B\equiv N^{**}] = 0$$

$$[B\equiv N^{**}] = \frac{k_2 P_{BF_3} [NH_3^*] \cdot \theta_N}{k_3 + k_{-2} \cdot P_{HF}^3}$$

where  $\theta_N$  is the fraction of  $*_{N}$  sites uncovered and  $[NH_3^*]$  the fraction of  $*_{B}$  sites covered with  $NH_3$ .

If  $k_3 \ll k_{-2} P_{HF}^3$ , then  $[B\equiv N^{**}] \approx K_2 [NH_3^*] \theta_N P_{BF_3} P_{HF}^{-3}$ , with  $K_2 = k_2 / k_{-2}$

Under the double assumption that  $[NH_3^*] \approx 1$  and that  $\theta_N \approx 1$  (predominant adsorption of  $NH_3$  on  $*_{B}$ , partial orders corresponding to those actually observed (law A) are derived from the following equation :

$$R = k_3 K_2 P_{\text{BF}_3} P_{\text{HF}}^{-3} \quad (\text{Eq. 1})$$

In order to determine the influence of  $\alpha$  on the chemical composition of the deposits prepared under the conditions of the law A, thick films of BN were synthesized, at 1450 K and  $P_{\text{tr}} = 1.5$  kPa, on flat sintered  $\alpha$ -SiC substrates and analysed by using an electron probe X-ray microanalyser (EPMA)<sup>1</sup>. The results are listed in Table 1. It was found that N/B ratios are nearly equal to the stoichiometric value when  $\alpha \geq 1$ .

On the other hand, when  $\alpha \leq 1$  (i. e.  $P_{\text{NH}_3} < P_{\text{BF}_3}$  in the initial gaseous mixture), the obtained deposit contains more boron than nitrogen in atomic percentage. The apparent reaction orders have not been determined for these  $\alpha$  values, but this chemical composition suggests competition between two mechanisms, one conducting to BN, the other to boron containing species (i. e. oxides). The latter assumes a non-negligible  $\text{BF}_3$  adsorption (the major species in the gaseous phase) and a decrease of  $\text{NH}_3$  adsorption, in contradiction with the hypotheses leading to the eq. 1.

### 3.2- Mechanism B ( $T \leq 1300$ K, $1 \leq P_{\text{tr}} \leq 4$ kPa)

In this case, and as suggested by the partial nil orders with respect to  $\text{NH}_3$  and  $\text{BF}_3$ , the  $\text{BF}_3:\text{NH}_3$  adduct exists in the gas phase (Eq. (B1)) and physisorbs majoritarily on the substrate following (2') (Eq. (B2)). An intermediate stage is the formation of a chemisorbed species  $\text{BF}_2\text{-NH}_2$  by elimination of one HF molecule (Eq. (B3)). This intermediate species is then irreversibly incorporated to the substrate, eliminating slowly and irreversibly

---

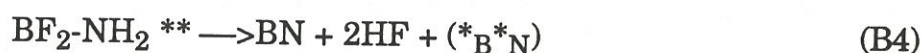
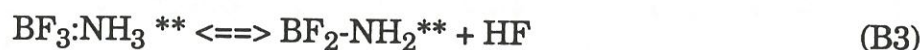
<sup>1</sup> 75 from CAMEBAX

$\alpha$	B ( % at. )	N ( % at. )	O ( % at. )	N / B ( at. )
0.5	$48.4 \pm 0.5$	$42.1 \pm 1.4$	$9.2 \pm 1$	$0.87 \pm 0.05$
0.7	$47.7 \pm 0.6$	$42.7 \pm 0.5$	$8.4 \pm 0.4$	$0.89 \pm 0.03$
1	$48.0 \pm 0.7$	$42.4 \pm 0.5$	$9 \pm 0.2$	$0.88 \pm 0.03$
1.2	$46.4 \pm 0.5$	$44.0 \pm 0.3$	$8.9 \pm 0.3$	$0.95 \pm 0.02$
2	$45.3 \pm 0.5$	$44.8 \pm 0.5$	$9.3 \pm 0.3$	$0.99 \pm 0.02$
5	$44.4 \pm 0.4$	$43.6 \pm 0.7$	$11.8 \pm 0.7$	$0.98 \pm 0.02$

**Table 1 : EPMA derived atomic compositions of the deposits for T= 1450 K, P<sub>tr</sub>= 1.5 kPa, Q<sub>tot</sub>= 119 sccm and  $\beta$ = 0.6**



two more HF molecules (Eq. (B4)). The mechanism is summarized by the following equations:



The final rate R is expressed from reaction (B4) as :

$$R = k'_4 \cdot [\text{BF}_2\text{-NH}_2^{**}]$$

The intermediate  $[\text{BF}_2\text{-NH}_2^{**}]$  is derived upon the assumption of quasi-steady-state regime:

$$\frac{d[\text{BF}_2\text{-NH}_2^{**}]}{dt} = k'_3 [\text{BF}_3:\text{NH}_3^{**}] - k'_{-3} [\text{BF}_2\text{-NH}_2^{**}] P_{\text{HF}} - k'_4 \cdot [\text{BF}_2\text{-NH}_2^{**}] = 0$$

$$[\text{BF}_2\text{-NH}_2^{**}] = \frac{k'_3 [\text{BF}_3:\text{NH}_3^{**}]}{k'_4 + k'_{-3} P_{\text{HF}}}$$

If  $k'_4 \ll k'_{-3} P_{\text{HF}}$ , then  $[\text{BF}_2\text{-NH}_2^{**}] \approx K'_3 [\text{BF}_3:\text{NH}_3^{**}] P_{\text{HF}}^{-1}$ ,

with  $K'_3 = k'_3 / k'_{-3}$

From equation (B2),  $[\text{BF}_3:\text{NH}_3^{**}]$  is determined as :

$$[\text{BF}_3:\text{NH}_3^{**}] = K'_2 \cdot P_{\text{BF}_3:\text{NH}_3} \theta_{\text{BN}}$$

where  $\theta_{\text{BN}}$  represents the fraction of pairs of sites  $(*_{\text{B}}*_{\text{N}})$  uncovered and obeys the balance equation:

$$\theta_{\text{BN}} = 1 - [\text{BF}_3:\text{NH}_3^{**}]$$

with  $[\text{BF}_3:\text{NH}_3^{**}]$  representing the fraction of pairs of sites ( $*_{\text{B}}*_{\text{N}}$ ) covered by the adduct .

From the two preceding equations,  $[\text{BF}_3:\text{NH}_3^{**}]$  is calculated to be :

$$[\text{BF}_3:\text{NH}_3^{**}] = \frac{K'_2 \cdot P_{\text{BF}_3:\text{NH}_3}}{1 + K'_2 \cdot P_{\text{BF}_3:\text{NH}_3}}$$

Involving the equilibrium (B1), another expression is derived :

$$[\text{BF}_3:\text{NH}_3^{**}] = \frac{K'_2 \cdot K'_1 \cdot P_{\text{NH}_3} P_{\text{BF}_3}}{1 + K'_2 \cdot K'_1 P_{\text{NH}_3} P_{\text{BF}_3}}$$

The adduct presence at the surface becomes independent of  $P_{\text{BF}_3}$  and  $P_{\text{NH}_3}$  when  $K'_2 \cdot K'_1 \cdot P_{\text{NH}_3} P_{\text{BF}_3} \gg 1$ . Partial orders corresponding to those observed experimentally (law B) are thus obtained, as shown by the following theoretical kinetic law :

$$R \approx k'_4 \cdot K'_3 \cdot P_{\text{HF}}^{-1} \quad (\text{Eq.2})$$

The experiment data show that the activation energy is three times smaller in this case than in mechanism A, due possibly to the lower physisorption energy of the adduct involved here with respect to that corresponding to the chemisorption of  $\text{NH}_3$  and  $\text{BF}_3$ .

The above mechanism is consistent with : (i) the stoichiometry of the deposits actually observed for  $T = 1250 \text{ K}$  and  $P_{\text{tr}} = 1.5 \text{ kPa}$ , and (ii) the reaction order with respect to  $\text{BF}_3$  constant and equal to zero, whatever the values of  $\alpha$  (Table 2).

### 3.3- Mechanism C ( $T \leq 1300 \text{ K}$ , $6 \leq P_{\text{tr}} \leq 18 \text{ kPa}$ )

The noninteger partial order in  $\text{BF}_3$  suggests the existence of more complex or intricate reaction paths. The adsorption of a majoritary  $\text{NH}_3$ -

$\alpha$	B (% at.)	N (% at.)	O (% at.)	N / B (at.)
0.5	$46.7 \pm 1$	$48.0 \pm 1.4$	$5.3 \pm 1$	$1.03 \pm 0.05$
0.7	$48.1 \pm 0.8$	$49.4 \pm 0.6$	$2.4 \pm 0.3$	$1.03 \pm 0.03$
1	$46.3 \pm 1.9$	$48.2 \pm 1.8$	$4.5 \pm 0.3$	$1.04 \pm 0.07$
1.2	$45.7 \pm 1.6$	$48.5 \pm 1.5$	$4.4 \pm 0.5$	$1.05 \pm 0.05$
2	$46.7 \pm 0.3$	$49.3 \pm 0.2$	$3.0 \pm 0.1$	$1.05 \pm 0.01$
5	$47.3 \pm 1.8$	$49.5 \pm 1.5$	$3.4 \pm 0.3$	$1.04 \pm 0.06$

**Table 2 : EPMA derived atomic compositions of the deposits  
for  $T= 1250$  K,  $P_{tr}= 1.5$  kPa,  $Q_{tot}= 119$  sccm and  $\beta= 0.6$**

containing species at the surface should be valid ( $\text{NH}_3$  partial order is 0). Nevertheless, no complete set of equations could be properly written yet.

#### 4- CONCLUSION

The present experimental kinetic study of the CVD of BN from  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  mixtures establishes the influence of the initial gas phase composition on the transition from mass transfer to chemical reaction rate-controlled processes for three temperatures. The latter domain (in terms of  $P_{\text{NH}_3}$ ,  $P_{\text{BF}_3}$ ) is significantly narrowed when (i)  $\text{BF}_3$  becomes the major reactive species, and (ii) the temperature is increased.

In the chemical rate-controlled regime, three distinct experimental kinetic laws have been written (when  $\alpha > 1$ ) as :

##### Law A

$$R = k_0 \exp(-E_a/\mathcal{R}T) [P_{\text{BF}_3}]^1 \cdot [P_{\text{NH}_3}]^0 \cdot [P_{\text{HF}}]^{-3} \cdot [P_{\text{Ar}}]^0$$

where  $E_a = 290 \pm 15 \text{ kJmole}^{-1}$  and

$$\langle k_0 \rangle = 1.03 \cdot 10^{14} \text{ mg.Pa}^2/\text{cm}^2.\text{mn}, \text{ for } T = 1450 \text{ K and } P_{\text{tr}} \leq 4 \text{ kPa}$$

$$\langle k_0 \rangle = 6.5 \cdot 10^{14} \text{ mg.Pa}^2/\text{cm}^2.\text{mn}, \text{ for } T = 1350 \text{ K and } P_{\text{tr}} \leq 9 \text{ kPa}$$

##### Law B

$$R = k_0 \exp(-E_a/\mathcal{R}T) [P_{\text{BF}_3}]^0 \cdot [P_{\text{NH}_3}]^0 \cdot [P_{\text{HF}}]^{-1} \cdot [P_{\text{Ar}}]^0 \quad (\text{Law B})$$

where  $E_a = 100 \pm 20 \text{ kJ mole}^{-1}$  and  $\langle k_0 \rangle = 9.3 \cdot 10^3 \text{ mg.Pa/cm}^2.\text{mn}$

for  $T = 1250 \text{ K}$  and  $1 \leq P_{\text{tr}} \leq 4 \text{ kPa}$

**Law C**

$$R = k_0 \exp(-E_a/RT) [P_{\text{BF}_3}]^{1.5} \cdot [P_{\text{NH}_3}]^0 \cdot [P_{\text{HF}}]^{-2} \cdot [P_{\text{Ar}}]^0 \quad (\text{Law C})$$

where  $E_a = 185 \pm 15 \text{ kJmole}^{-1}$  and  $\langle k_0 \rangle = 5.4 \cdot 10^3 \text{ mg.Pa}^{0.5/\text{cm}^2.\text{mn}}$

for  $T = 1250 \text{ K}$  and  $6 \leq P_{\text{tr}} \leq 18 \text{ kPa}$

Two mechanisms, accounting for these kinetic laws, are proposed to explain the chemical deposition processes of BN ; one corresponding to law A and the second to law B. The former is based on the hypothesis of a predominant  $\text{NH}_3$  adsorption, the adsorbed species reacting with  $\text{BF}_3$  according to Eley-Rideal or Langmuir-Hinshelwood mechanisms with the simultaneous evolution of three HF molecules. The latter assumes the occurrence of the  $\text{BF}_3:\text{NH}_3$  adduct in the gas phase, its physisorption on the solid and the evolution of three HF molecules in two steps.

**ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors wish to thank M. LAHAYE for experiments and advices in the field of EPMA characterization and R. FEDOU for fruitful discussions on various experimental and theoretical aspects. This work has been supported by Société Européenne de Propulsion and the French Ministry of Research and Technology ( via a grant given to S. P.).

**REFERENCES**

- [1]- T. KIMURA, K. YAMOMOTO, T. SHIMIZU and S. YUGO, Thin Solid Films, **70** (1980) 351-362

- [2]- K. NAKAMURA, J. Electrochem. Soc., **133**, 6 (1986) 1120-1123
- [3]- S. MOTOJIMA, Y. TAMURA and K. SUGIYAMA, Thin Solid Films, **88**  
(1982) 269-274
- [4]- T. TAKAHASHI, H. ITOH and A. TAKEUCHI, J. Crystal Growth, **47**,  
(1979) 245-250
- [5]- T. MATSUDA, N. UNO, H. NAKAE and T. HIRAI, J. Mater. Sci., **21**  
(1986)649-658
- [6]- T. MATSUDA, H. NAKAE and T. HIRAI, J. Mater. Sci., **23** (1988) 509-514
- [7]- A. W. MOORE, S. L. STRONG, Ceram Eng. Proc. , **10** [7-8] (1989) 846-856
- [8]- T. MATSUDA, J. Mater. Sci., **24** (1988) 2353-2358
- [9]- A. MARCHAND, G. LACRAMBE and M TRINQUECOSTE, Carbon, **18**, 23  
(1988) 355-357
- [10]- H. TANJI, K. MONDEN and M. IDE, Proc. 10th Int. Conf. on CVD, G.W.  
Cullen, ed., The Electrochem. Soc., Pennington (1987) 562-569
- [11]- S. PROUHET, F. LANGLAIS, A. GUETTE and R. NASLAIN submitted to  
European J. of Solid State and Inorg. Chem.

[12]- H. TANAKA, N. NAKANISHI and E. KATO, Proc. 10th Int. Conf. on CVD, G.W. Cullen, ed., The Electrochem. Soc., Pennington (1987) 155-164

[13]- K.S. YI and J.S. CHUN, Proc. 10th Int. Conf. on CVD, G.W. Cullen, ed., The Electrochem. Soc., Pennington (1987) 570-578

[14]- N. ROELS, T. LECOINTE, R. CUINEBRETIERE and J. DESMAISON, J. de Physique, Colloque C5, suppl. to n° 5, **50** (1989) 435-444

[15] A.W. LAUGENBAYER, G.F. CONDIKE, J.Am.Chem.Soc.,**70**, (1948) 2274

## APPENDIX

The figure A1 represents a plane ( $P_{\text{BF}_3}, P_{\text{NH}_3}$ ) where the coordinates of a given point are related to  $\alpha$  and  $P_{\text{tr}}$  according to the following transformation:

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P_{\text{tr}}$$

$$P_{\text{BF}_3} = \frac{1}{1+\alpha} P_{\text{tr}}$$

This transformation is merely the inverse expression of  $\alpha$  and  $P_{\text{tr}}$  as functions of  $P_{\text{NH}_3}$  and  $P_{\text{BF}_3}$ . Any point M of coordinates ( $P_{\text{BF}_3}, P_{\text{NH}_3}$ ) is characterized by a total reactive pressure equal to the sum of its coordinates ( $P_{\text{tr}} = P_{\text{BF}_3} + P_{\text{NH}_3}$ ). The  $\alpha$  value is given by their ratio ( $\alpha = P_{\text{NH}_3} / P_{\text{BF}_3}$ ). All the points corresponding to the same total reactive pressure ( $P_{\text{tr}}$ ) build up a segment, between  $M_1 (P_{\text{tr}}, 0)$  and  $M_2 (0, P_{\text{tr}})$ . A shift towards  $M_2$  along this segment increases the  $\alpha$  ratio. Similarly, the points corresponding to a constant  $\alpha$  ratio form a straight line joining the origin O and M. Along this line, the total reactive pressure increases by moving away from the origin. Varying the partial pressure of one of the reactive species ( $P_{\text{BF}_3}$  or  $P_{\text{NH}_3}$ ) corresponds to moving along a segment parallel to the appropriate axis.



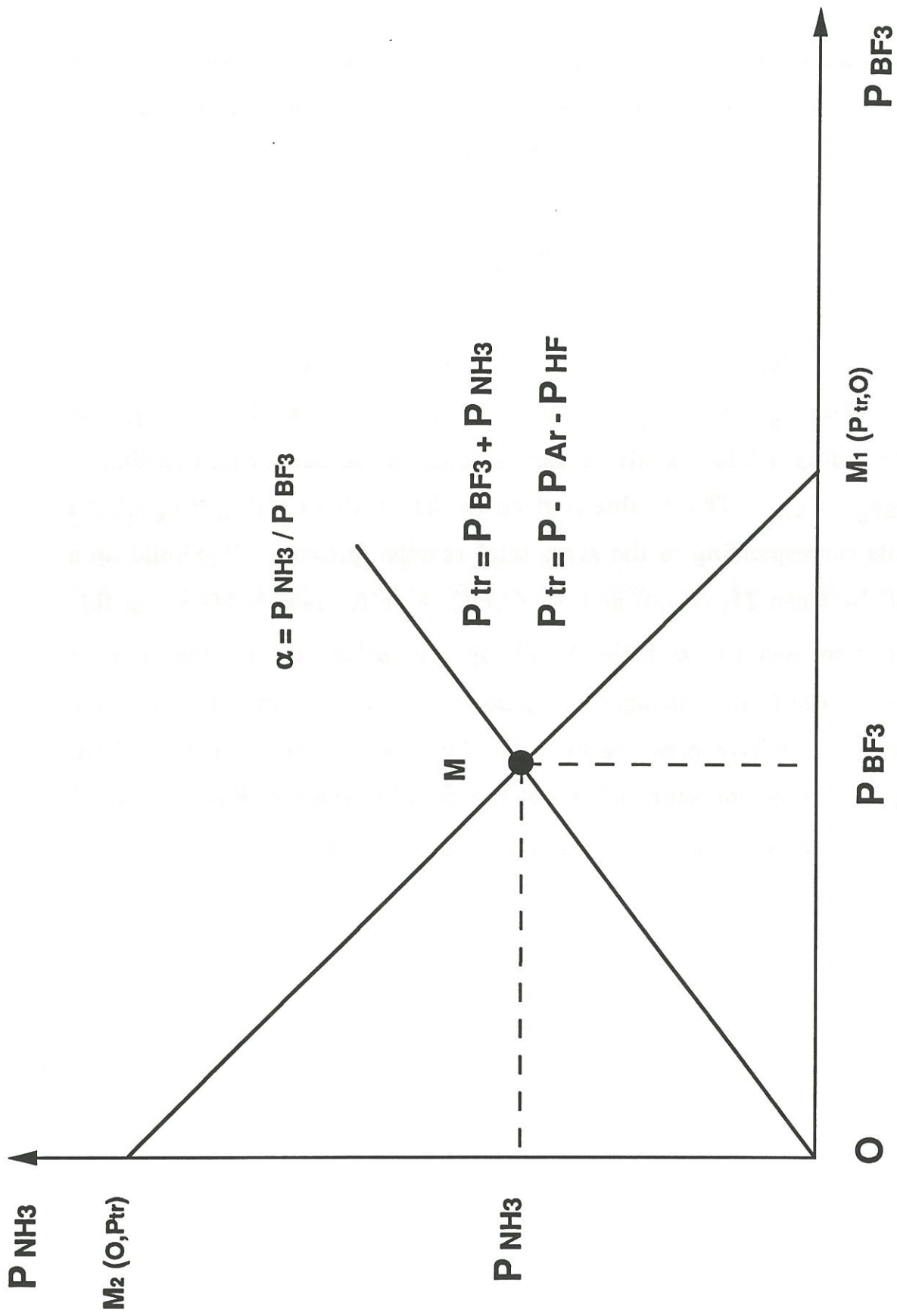


Fig.A1 : Signification of  $\alpha$  and  $P_{tr}$  in the plane ( $P_{BF_3}, P_{NH_3}$ )

## CHAPITRE 3

.....

### MECHANICAL CHARACTERIZATION AND IMPACT BEHAVIOR OF SIC (EX-PCS) FIBER/ SIC (CVD) MATRIX COMPOSITES WITH A BN-INTERPHASE.

<b>ABSTRACT.....</b>	<b>63</b>
<b>1- INTRODUCTION.....</b>	<b>64</b>
<b>2- EXPERIMENTAL PROCEDURE.....</b>	<b>66</b>
<b>2.1- Materials.....</b>	<b>66</b>
<b>2.2- Mechanical tests.....</b>	<b>67</b>
<b>2.3- Characterization of the interfacial zones .....</b>	<b>68</b>
<b>3- ANALYSIS OF THE RESULTS.....</b>	<b>69</b>
<b>3.1- Mechanical behavior.....</b>	<b>69</b>
<b>3.1.1- Tensile tests.....</b>	<b>69</b>
<b>3.1.2- Shear tests.....</b>	<b>73</b>
<b>3.1.3- Fractography.....</b>	<b>74</b>
<b>3.2 Impact behavior .....</b>	<b>74</b>
<b>3.3- Characterization of the interfacial zones .....</b>	<b>77</b>
<b>3.3.1- The Boron Nitride interphase.....</b>	<b>77</b>
<b>3.3.2- BN/matrix and BN/fiber interfaces .....</b>	<b>78</b>
<b>4- DISCUSSION .....</b>	<b>79</b>
<b>4.1- Efficiency of boron nitride as a coupling interphase .....</b>	<b>79</b>
<b>4.2- Influence of the initial interphase thickness .....</b>	<b>80</b>



4.2.1- Elastic constants .....	81
4.2.2- mechanical behavior.....	83
4.2.3- correlations with the microstructure of the interfacial zones .....	86
CONCLUSIONS.....	87
ACKNOWLEDGEMENTS.....	89
REFERENCES .....	89



**MECHANICAL CHARACTERIZATION AND IMPACT BEHAVIOR  
OF SiC (EX-PCS) FIBER/ SiC (CVI) MATRIX COMPOSITES  
WITH A BN-INTERPHASE.**

.....

**S. PROUHET, G. CAMUS, C. LABRUGERE and A. GUETTE**

**Laboratoire des Composites Thermostructuraux**

**(UMR-47,CNRS-SEP-UB1),**

**3, Allée La Boétie, 33600 PESSAC**

**T. MACKÉ, Laboratoire de Génie Mécanique de l'IUT A, Université de  
Bordeaux-I**

**351, Cours de la Libération, 33405 TALENCE**

**ABSTRACT**

*The mechanical behavior of three CVI-processed 2D woven SiC/BN/SiC composite materials with different initial BN interphase thicknesses of 0.15, 0.50 and 2.7  $\mu\text{m}$ , respectively, has been investigated by means of tensile, shear and impact tests. A major parallel study has been the characterization of the interfacial zones, through AES and TEM analyses and an assessment of how they relate to the composites behavior. The results have established the efficiency of a BN interphase in promoting a non-linear/non-brittle tensile behavior coupled to an high impact resistance. An important influence of variations in the initial BN interphase thickness on the resulting mechanical behavior has also been evidenced. An increase in the BN interphase thickness leads to a continuous decrease in the values of elastic constants, whereas the tensile strength and the impact characteristics go through a maximum for the*

*intermediate interphase thickness value of 0.5  $\mu\text{m}$ . Characterization of the fiber/matrix interfacial zones has revealed the presence of a  $\text{SiO}_2/\text{C}$  double layer at the BN/fiber interface, which might result from a decomposition undergone by the ex-PCS fiber during processing. The presence of important discontinuities in this  $\text{C}/\text{SiO}_2$  sequence is thought to be responsible for the overall poor mechanical behavior of the material with the thinner initial interphase. It is suggested that the influence of the interphase thickness on the mechanical properties, in the case of SiC (ex-PCS) fiber/BN/SiC (CVI) matrix composites, results from both changes occurring in the composition and morphology of the interfacial zones and modifications of the interfacial forces induced by variations in the accommodation of the radial residual clamping stress.*

**KEY WORDS:** Ceramic Matrix Composite, SiC/SiC, BN Interphase, Mechanical Characterization, Impact test, TEM, AES.

## **1- INTRODUCTION**

SiC/SiC composites, as other continuous fiber reinforced ceramic matrix composites (CMCs), usually exhibit an high impact resistance, with respect to monolithic ceramics, coupled to an extended non-linear behavior under tension loading. These properties are directly related to the occurrence of various well identified energy dissipating mechanisms such as matrix microcracking, fiber/matrix debonding and/or sliding and fiber pull-out, which contribute to increase dramatically the work of fracture and resistance to crack propagation, and to avoid catastrophic failure [1, 2]. Besides, it is now well established that the onset of these energy dissipating mechanisms requires an adequately low shear strength interface between the fibers and the

matrix [3, 4]. This requirement is usually achieved through the use of an interfacial compliant material, referred to as the interphase. So far, carbon has been the most widely used interphase material, either deposited on the fiber surface prior to infiltration of the SiC-matrix in the case of CVI-processed SiC/SiC composites [5, 6] or formed in-situ as the result of a chemical reaction between the fiber and the matrix in hot-pressed SiC/LAS composites [7]. However, the efficiency of a carbon interphase in materials intended for service at elevated temperatures is limited by its low resistance to oxidation [8, 9].

Boron nitride has been recently suggested as an alternative to carbon for being used as a coupling interphase in various CMCs [10]. As a matter of fact, hexagonal boron nitride possess the graphite-like turbostratic layered structure (i.e. similar to pyrocarbon) which is thought to help into the onset of the energy dissipating mechanisms described above. In addition, it provides a high refractoriness, a better resistance towards oxidation as compared to pyrocarbon and it also gives rise to an oxide, i.e.  $B_2O_3$ , which remains in a condensed state over a rather wide temperature range. BN as an interphase material has already been successfully used in various composite systems including even lately CVI-processed SiC/SiC composites [11,12]. A SiC/BN/SiC composite (with a unique BN interphase thickness of the order of 1  $\mu\text{m}$ ) has also been recently extensively studied in terms of composition and microstructure of the interfacial zones [13,14]. Among the various results depicted in this last study, one of particular interest concerns the presence of a  $SiO_2/C$  amorphous double layer at the BN/fiber interface (possibly due to the decomposition of the ex-PCS SiC fiber during processing) which was thought to play an important role into determining the propagation path of microcracks in the fiber/matrix interfacial zones. Conversely, no detailed investigation of the mechanical behavior of SiC/BN/SiC composites has been yet reported.



The aim of the present contribution was therefore to report the results of a study performed on CVI-processed SiC/BN/SiC composites in terms of room temperature tensile, shear and impact behavior. A special attention was devoted to the influence of the initial BN interphase thickness on the resulting mechanical characteristics of the composites. Similar studies previously performed on SiC/SiC composites with a carbon interphase have indeed already shown that an optimum in the interphase thickness has to be found in order to get a good balance between the onset of the toughening mechanisms, on the one hand, and elevated strength and stiffness values, on the other hand [15,16]. Possible modifications in the microstructure of the interfacial zones resulting from variations of the BN interphase thickness were also characterized through AES and TEM analyses (with a view to correlate the observed differences in the mechanical behavior).

## **2- EXPERIMENTAL PROCEDURE**

### **2.1- Materials**

The materials used in the present investigation were prepared according to a two-step CVI procedure, from a 0° stack of ex-PCS Si-C-O fiber<sup>1</sup> two dimensional (plain-weave) fabrics. In the first CVI step, the BN interphase was deposited within the preform porosity, from a BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub> mixture at a temperature of about 1000° C and under reduced pressure, according to a procedure which has been described elsewhere [17]. Three different interphase thicknesses of 0.15 μm, 0.50 μm and 2.7 μm (determined through AES and TEM analyses) were thus processed. The corresponding SiC/BN/SiC composite

---

<sup>1</sup> Nicalon fibers (NLP 201 ceramic grade) from Nippon Carbon

materials will be further referred to as material A, B and C, respectively. In the second CVI-step, the matrix was deposited<sup>2</sup> within the porosity of the 2D-SiC/BN preform, from a  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$  precursor, also at about  $1000^\circ\text{C}$  and under reduced pressure, according to the well known isothermal/isobaric CVI-process [18]. The fiber content was kept constant for the three materials and approximately equal to 37 vol % while a remaining porosity of about 6 vol % was measured (by mercury porosimetry technique<sup>3</sup>). This residual porosity, which is inherent to the CVI-process, is apparent on the typical microstructure exhibited in Figure 1. Pertinent informations concerning the materials apparent density and respective interphase and matrix volume contents (calculated according to a procedure explained in appendix) are listed in Table I. It is worthy of note that material C has an interphase volume content of the same order than its matrix content and might be therefore more reasonably considered as SiC/BN tows sealed together with a SiC matrix. In fact, such an interphase thickness was only selected in order to enhance the possible changes which might appear in the mechanical behavior as well as in the microstructure of the interfacial zones when the interphase thickness is increased.

## 2.2- Mechanical tests

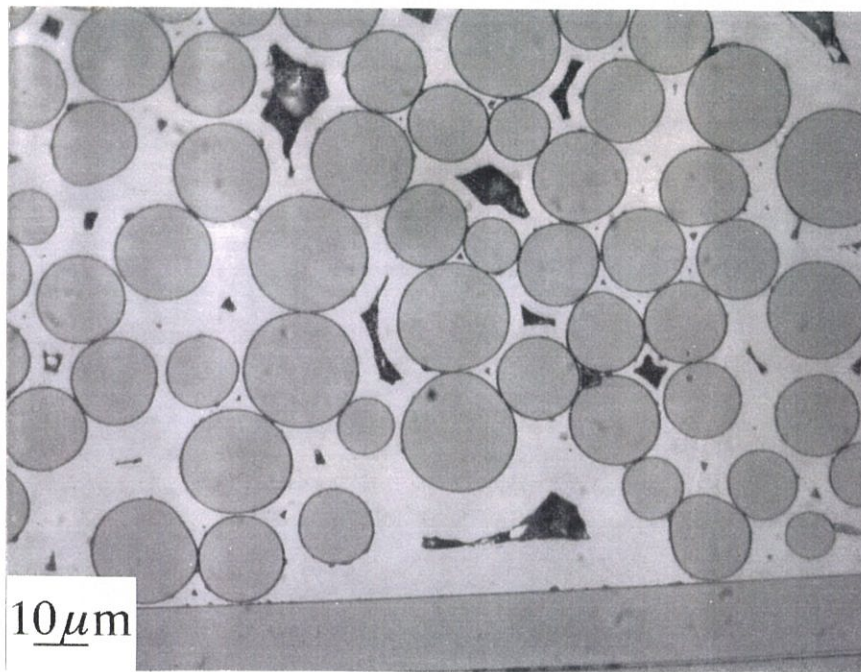
Mechanical tests used to identify the mechanical characteristics of the materials in the plane (1,2), i.e. the plane of the plies, were run at room temperature, in tension along the fiber axis and in shear. Shear characterizations were derived from the Iosipescu shear test, which

---

<sup>2</sup> by SEP, Le Haillan (France)

<sup>3</sup> 9200 from Micromeritics





**Fig.1: Microstructure of a CVI-processed SiC/BN/SiC 2D woven composite (material A, interphase thickness = 0.15 μm)**



**Table I : Interphase and matrix content of the SiC/BN/SiC materials**

<b>Material</b>	<b>BN interphase thickness (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Apparent density (<math>\text{g.cm}^{-3}</math>)</b>	<b>Interphase content, <math>V_i</math> (Vol. %)</b>	<b>Matrix content, <math>V_m</math> (Vol. %)</b>
<b>A</b>	<b><math>0.15 \pm 0.05</math></b>	<b><math>2.74 \pm 0.03</math></b>	<b><math>1.7 \pm 0.1</math></b>	<b><math>55.3 \pm 0.7</math></b>
<b>B</b>	<b><math>0.50 \pm 0.07</math></b>	<b><math>2.69 \pm 0.03</math></b>	<b><math>5.2 \pm 0.3</math></b>	<b><math>51.8 \pm 0.5</math></b>
<b>C</b>	<b><math>2.70 \pm 0.1</math></b>	<b><math>2.45 \pm 0.02</math></b>	<b><math>27.0 \pm 1.5</math></b>	<b><math>30 \pm 0.3</math></b>

In the three materials, the fiber content ( $V_f$ ) and the residual porosity were kept and/or found constant and equal to 37 % ( $\pm 0,5$ ) and 6 % ( $\pm 0,3$ ), respectively.

description and adaptation to CMCs have been formerly reported [19]. The dimensions, geometry and orientation of the specimens used are represented in Figure 2. All these tests were performed at a constant strain rate of  $0.02 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$  in order to remain under quasi-static conditions, using strain gauges glued on each wide specimen faces, at  $0^\circ$  and  $90^\circ$  for the tensile specimens and at  $\pm 45^\circ$  in the central area for the shear specimens, respectively. During the tensile tests, acoustic emission was recorded continuously and loading/unloading cycles were interposed in order to follow the occurrence and the extension of damage over the materials.

The impact tests were performed with an instrumented Charpy equipment according to a technique which has been described elsewhere [20]. A representation of the specimen geometry, dimensions and orientation is also exhibited in Figure 2. An impact velocity of  $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  was imposed for all the tests during which load versus time curves were continuously recorded. Microstructures and fracture surfaces of broken tensile specimens were examined by optical and scanning electron microscopy, respectively.

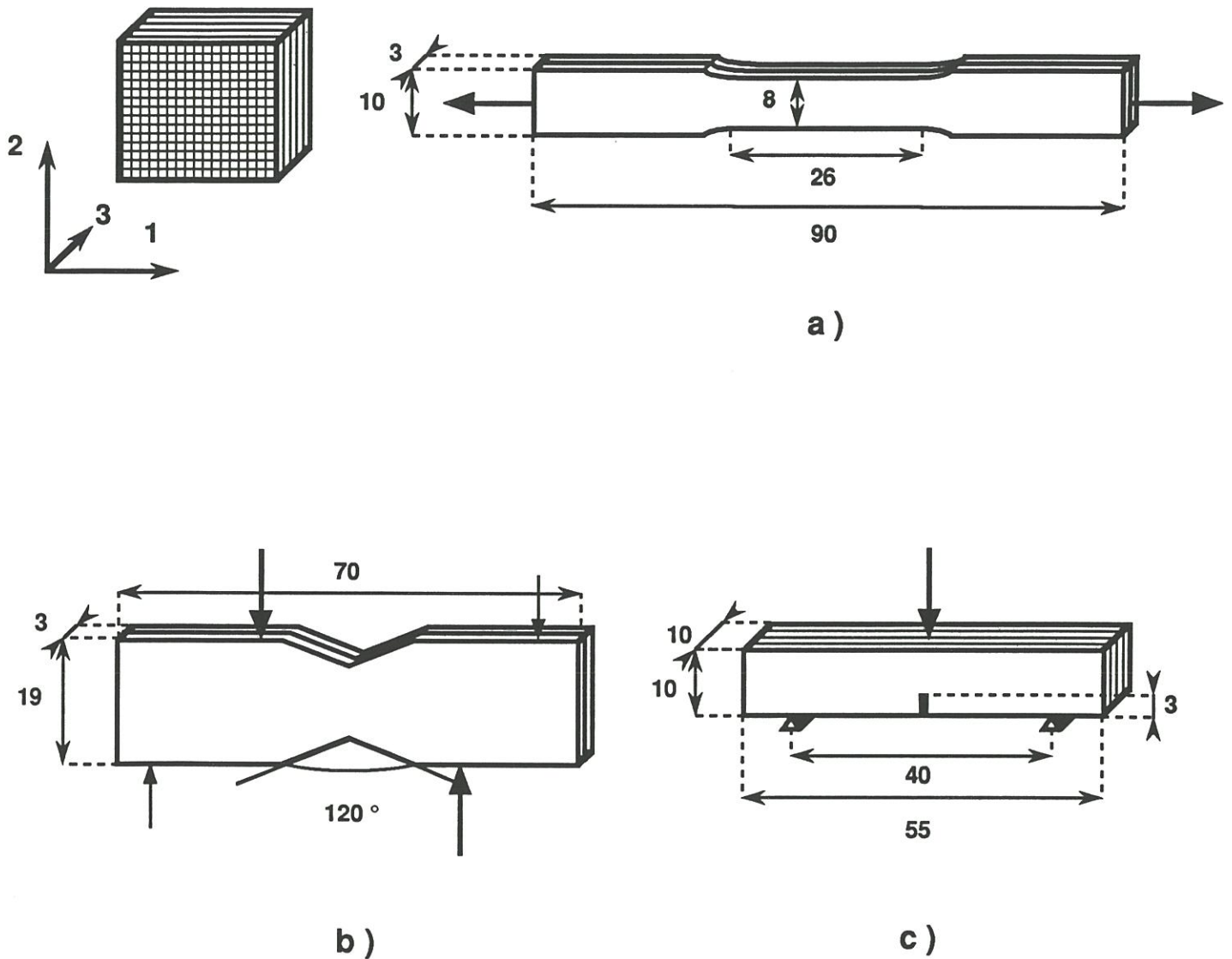
### **2.3- Characterization of the interfacial zones**

The structure and composition of the interfacial zones present between the fiber and the matrix were studied by means of transmission electron microscopy (TEM)<sup>4</sup> and Auger Electron Spectroscopy (AES)<sup>5</sup>. TEM analyses were performed on thin foils normal to the fiber axis, prepared by mechanical dimpling and by ion beam thinning, from unbroken as-processed materials. AES depth profile analyses were conducted on the fracture surfaces of broken

---

<sup>4</sup> 2000 FX from JEOL

<sup>5</sup> PHI 590 SAM from Physical Electronics/ Perkin Elmer



**Fig. 2 : Dimensions, geometry, orientation (with respect to the fibrous preform) and loading mode of the specimens used for the mechanical tests performed under : a) tension ; b) shear ; c) impact**



tensile specimens, on both pulled-out fibers and troughs left by these pulled-out fibers on the matrix side. A complete profile of the interfacial zones was thus systematically obtained.

### 3- ANALYSIS OF THE RESULTS

#### 3.1- Mechanical behavior

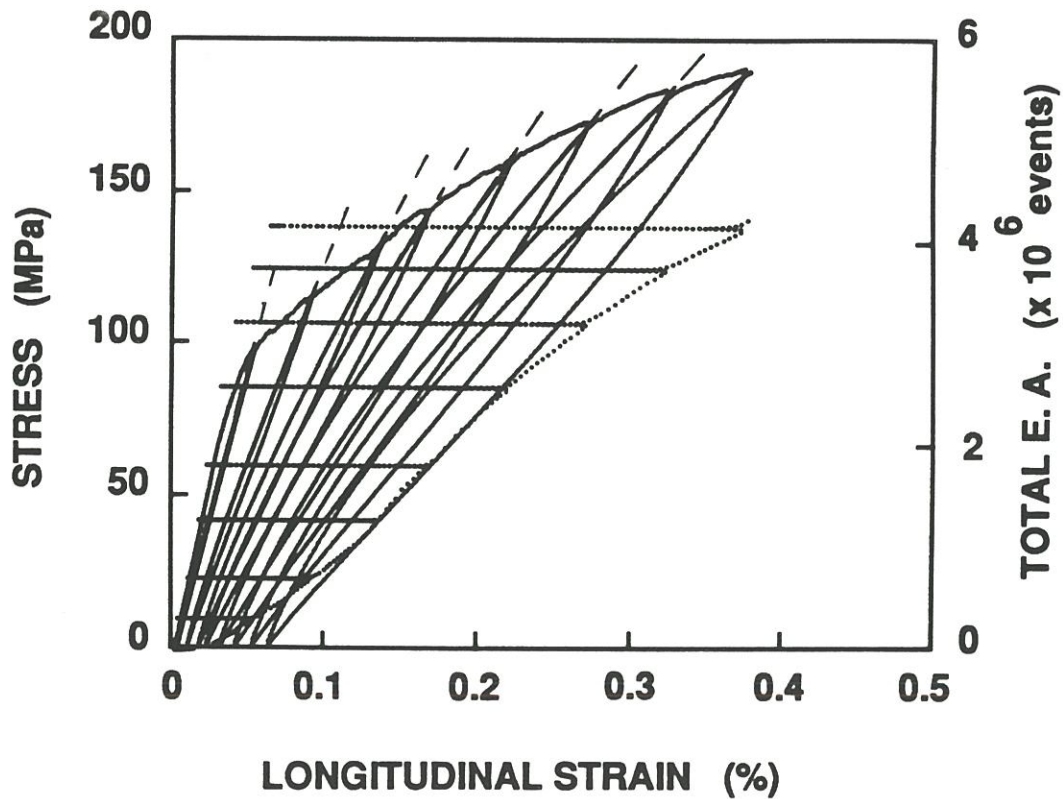
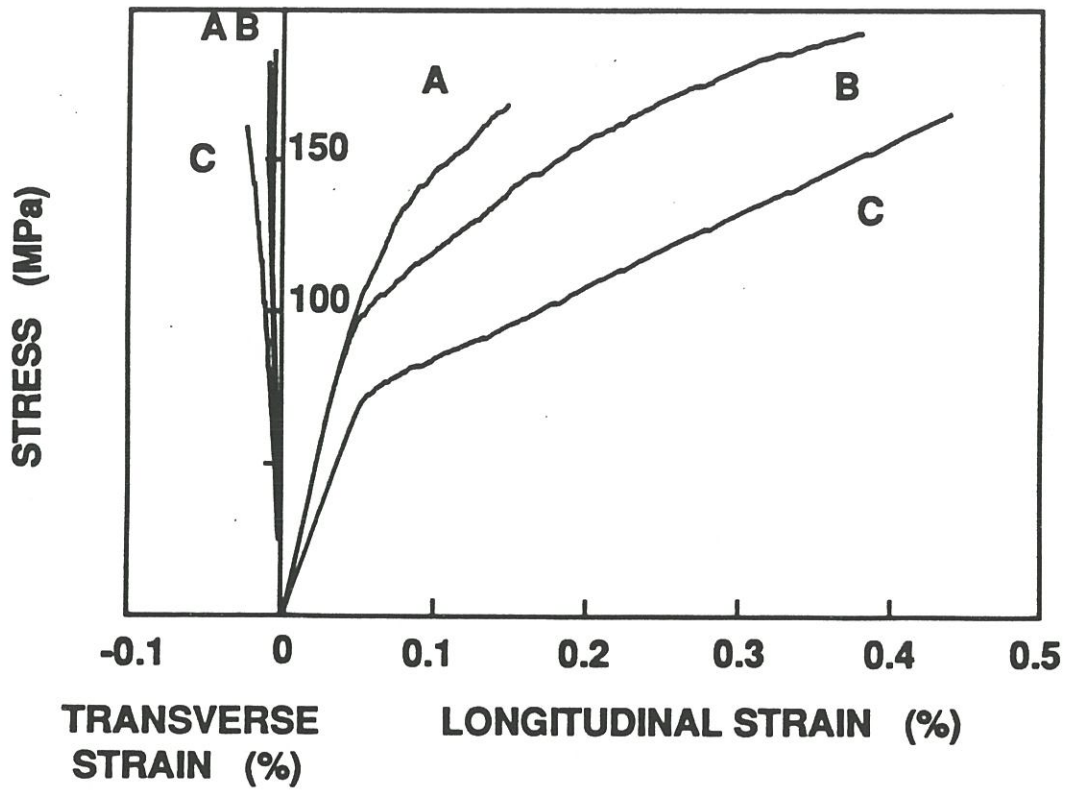
The room temperature tensile and shear properties of the three different SiC/BN/SiC materials are summarized in Table II, in terms of elastic constants (i.e. Young's modulus  $E_1$ , shear modulus  $G_{12}$  and Poisson's ratios  $\nu_{12}$ , respectively), tensile rupture stress and rupture strain, and stress at first apparent damage ( $\sigma_{1D}$ , as determined by acoustic emission recording).

The tensile stress-strain curves obtained for each material are plotted in Figure 3.

##### 3.1.1- Tensile tests

Under tension loading, the three composites behave as typical damageable materials exhibiting a linear part and a knee followed by a non-linear domain on the  $\sigma$ - $\epsilon$  curves (Fig. 3a). The general phenomena associated with this behavior may be more easily assessed from the typical stress-strain curve shown as an exemple in Figure 3b, over which the loading/unloading cycles performed during the test and the recording of the total acoustic emission count are included.

A slight deviation from linearity occurs before the knee and corresponds to the first significant damage detected by acoustic emission. An extended non-linear part following this initial deviation then takes place along with a nearly



**Fig.3 : 0° room temperature tensile stress-strain curves of the SiC / BN / SiC composites : a) comparison between the three materials, b) Example of material B with cycling and Acoustic Emission recording**

**Table II: Measured SiC/BN/SiC composites tensile and shear properties**

<b>Material</b>	<b>E<sub>1</sub> (GPa)</b>	<b>G<sub>12</sub> (GPa)</b>	<b>ν<sub>12</sub></b>	<b>σ<sub>1D</sub> (MPa)</b>	<b>σ<sub>1R</sub> (MPa)</b>	<b>ε<sub>1R</sub> (%)</b>
<b>A</b>	<b>230 ± 5</b>	<b>79 ± 2</b>	<b>0.15 ± 0.01</b>	<b>65 ± 5</b>	<b>172 ± 8</b>	<b>0.15 ± 0.01</b>
<b>B</b>	<b>230 ± 5</b>	<b>55 ± 1</b>	<b>0.15 ± 0.02</b>	<b>65 ± 5</b>	<b>187 ± 5</b>	<b>0.34 ± 0.05</b>
<b>C</b>	<b>140 ± 10</b>	<b>50 ± 1</b>	<b>0.13 ± 0.02</b>	<b>50 ± 5</b>	<b>162 ± 5</b>	<b>0.42 ± 0.02</b>

E<sub>1</sub>, G<sub>12</sub>, ν<sub>12</sub> are the Young's modulus, the shear modulus and the Poisson's ratio, respectively. σ<sub>1R</sub> and ε<sub>1R</sub> are the stress and strain to rupture, whereas σ<sub>1D</sub> represents the stress at first apparent damage.

constant increase in the total acoustic emission count. This markedly non-linear behavior is related to the occurrence and the multiplication of matrix microcracking and fiber/matrix partial debonding without any fiber failure (the failure strain of the SiC-CVI matrix is much lower than that of the ex-PCS Si-C-O fiber). Close to rupture, a decrease in the acoustic emission slope, corresponding to a saturation stage in matrix microcracking, occurs. The load is then entirely transferred to the fibers until the propagation of a macrocrack leads to the material failure.

Loading/unloading cycles performed during the test, point out the damage consequences, i. e. a progressive decrease in the material longitudinal stiffness along with an extension of the hysteresis loops and residual strains. Residual strains may be attributed to the conjugation of several phenomena : (i) the presence of fragments of matrix removed from their initial position and crushed upon unloading, as illustrated by increased stiffnesses at the lower end of the loops [21], (ii) the onset of irreversible frictions [22] and (iii) the effect of normal residual stresses (i. e. parallel to the loading direction) present in the composite from processing [23]. Conversely, the area contained in the hysteresis loops developed upon unloading and reloading is usually related to a dissipation of energy due to the work of the forces variously involved (i. e. debris crushing, friction between fibers and matrix or between debris). As a consequence of these considerations, it has also been suggested [21] that the most meaningful value of the damaged material longitudinal stiffness is obtained upon reloading, in the upper part of the hysteresis loop (as represented by the dot straight lines on Figure 3b).

Comparisons between the tensile behavior of the three materials lead to the following remarks concerning the consequences of an increase in the BN interphase thickness. An increase in the interphase thickness from 0.15  $\mu\text{m}$  to

0.5  $\mu\text{m}$  (i. e. materials A and B, respectively) does not lead to any noticeable change in the Young's modulus (230 GPa) and the stress at first apparent damage (65 MPa) while these values are significantly reduced down to 140 GPa and 50 MPa, respectively, when the interphase thickness is raised up to 2.7  $\mu\text{m}$  (material C) (Table II). Conversely, Materials B and C exhibit comparable strains to rupture, of the order of 0.3- 0.4 %, while material A failed after only 0.15 % of elongation. Furthermore and as a consequence of these observed trends in the modulus and strain to rupture values, material B exhibits the highest failure strength (187 MPa). Examination of the acoustic emission recordings performed during the tests revealed some noticeable differences into the development of the damaging phenomena. Thus, contrary to material B, material A did not exhibit any decrease in the A. E. slope before failure. This behavior suggests that failure occurred before any saturation stage into matrix microcracking was reached. On the other hand, the A. E. response of material C presented the most important slope in its linear part and an extended plateau before rupture, indicating therefore that saturation matrix cracking might have been reached within a relatively narrow stress range. These remarks are seemingly consistent with the observed stress-strain behaviors, i. e. highly non-linear hardening but premature rupture for material A and bi-linear hardening for material C.

It is also important of note that, in all cases, the changes occurring in the materials moduli due to the onset of damage always correspond to linear elastic materials. In other words, prolongation of the upper parts of the reloading sequences always go back to the origin of the stress/strain axis.

Measurement of the in-plane transverse strains leads to initial Poisson's ratio values  $\nu_{12}$  almost similar for materials A and B (of the order of 0.15) and slightly smaller for material C (0.13). The variations of the transverse strains

$\epsilon_2$  as a function of the applied stress (Fig. 3a) remain linear over the major part of the curves until a given stress, different for the three materials, over which the behaviors then slightly differ. For materials A and B, the transverse strain remains constant until failure occurs, while for material C a non linear behavior takes place. It should be noted that the stresses over which the linearity is lost are largely superior to the stresses at first damage previously obtained from the axial strains.

The mechanism responsible for the transverse strain behavior of materials A and B, although not fully understood, may be somewhat related to an effect of matrix microcracking and fiber/matrix debonding which, at some point, induce an increase of lateral strain opposing Poisson's effect. Conversely, in the case of material C, the persistent decrease in transverse strain indicates that the Poisson's effect is always preponderant. The important BN content of this material may be held responsible for this behavior, i. e. the cracking/debonding effects would be counterbalanced by the high elastic deformation capability of the soft compliant interphase material.

Finally, the onset and the extension of damage into the materials may also be represented by their continuous variations in longitudinal stiffness [24], according to the following equation :

$$D = 1 - E_1/E_1^0 \quad (1)$$

where D represents the damage parameter ( $0 \leq D \leq 1$  ; D = 0 for the undamaged material and D = 1 when rupture occurs),

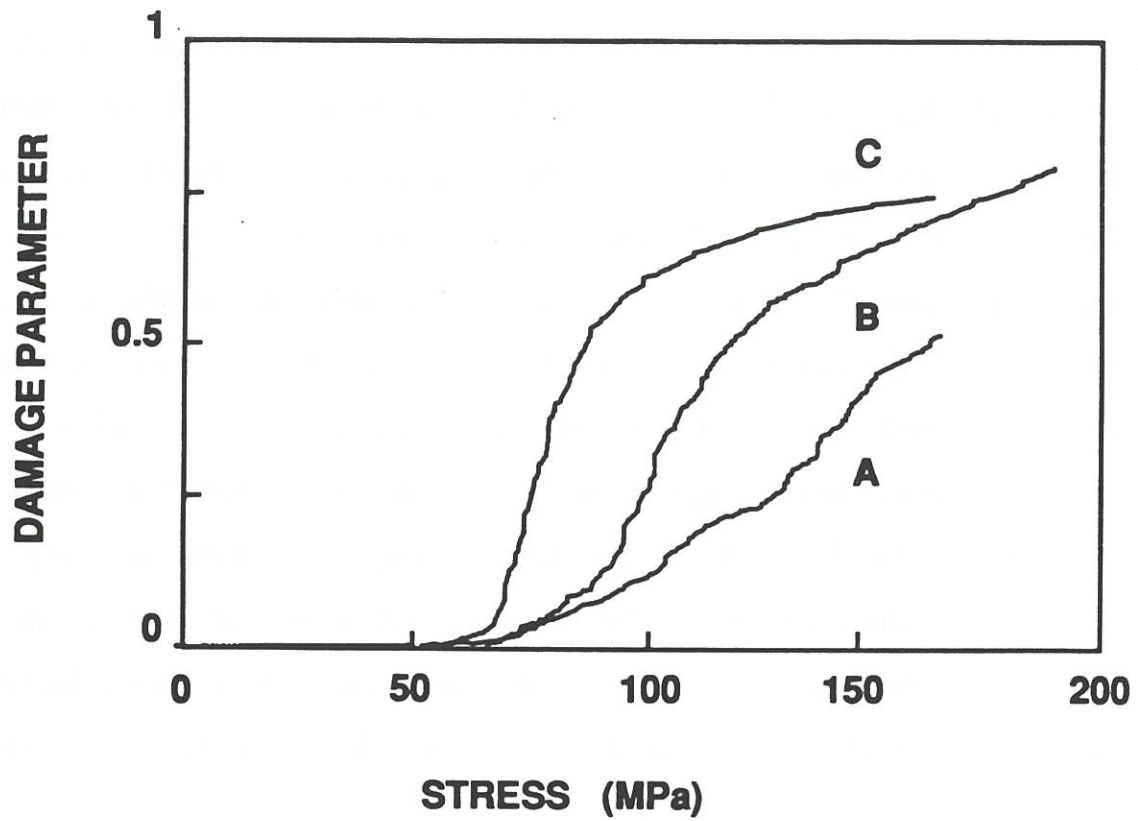
$E_1^0$  is the initial Young's modulus (in the loading direction),

$E_1$  is the sequent modulus (for the materials tensile behavior may be described as damageable-elastic).

The evolution of the damage parameter  $D$  as a function of the applied stress is plotted in Figure 4 for the three materials. The general tendencies are similar to those previously established from E.A. recordings but the following direct comparisons may be added : (i) the highest level of damage is reached with material B, (ii) in the case of material A, rupture occurred prematurely before any saturation step was reached (i. e. no plateau is observed), at a maximum level of damage largely inferior to that of material B and C, and (iii) the slope of the linear part , i. e. the damage growth rate, increases with an increase in the BN interphase thickness.

### *3.1.2- Shear tests*

Characterization of the composites under shear, carried out through the Iosipescu shear test, leads to overall behaviors similar to those exhibited under tension, i. e. a linear part followed by an extended non linear domain. However, it should be mentioned that the previous studies devoted to the adaptation of this shear test to CMCs [19] have shown that, once damage is initiated into the material, pure shear conditions are not maintained at the specimen center, i. e. exact values may not be any longer derived from the stress/strain curves. Nevertheless, the presence of significant linear domains allows the calculation of the shear moduli  $G_{12}$ . From the results listed in table II, it may be seen that, contrary to the trend followed by the Young's modulus, an increase in the interphase thickness leads to a consistent decrease in the shear modulus, with values standing between 79 GPa (material A) and 50 GPa (material C).



**Fig.4 : Variations of the damage parameter D as a function of the applied tensile stress for the three SiC / BN / SiC composites**

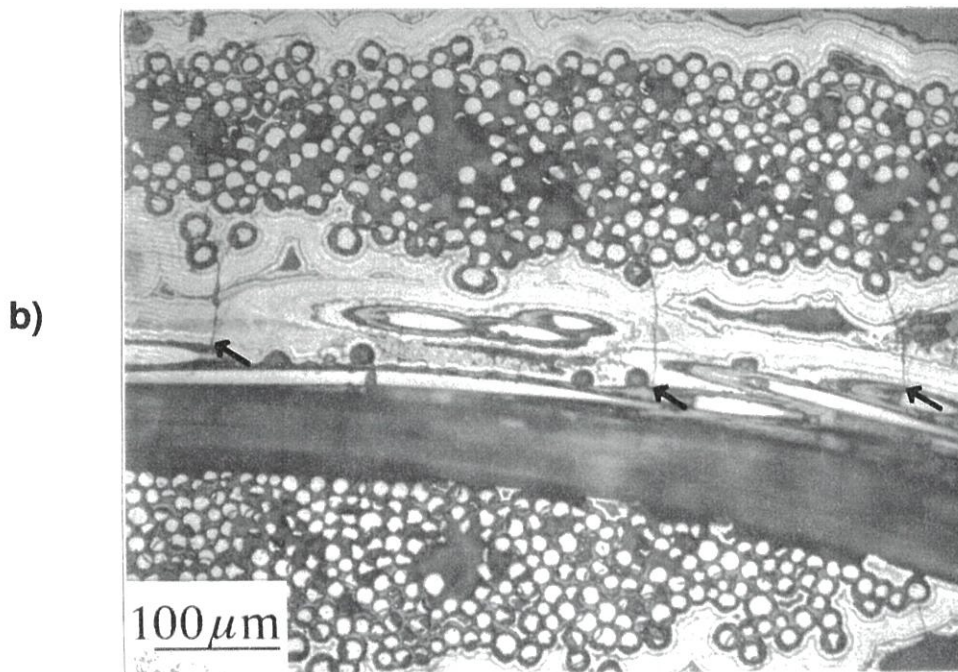
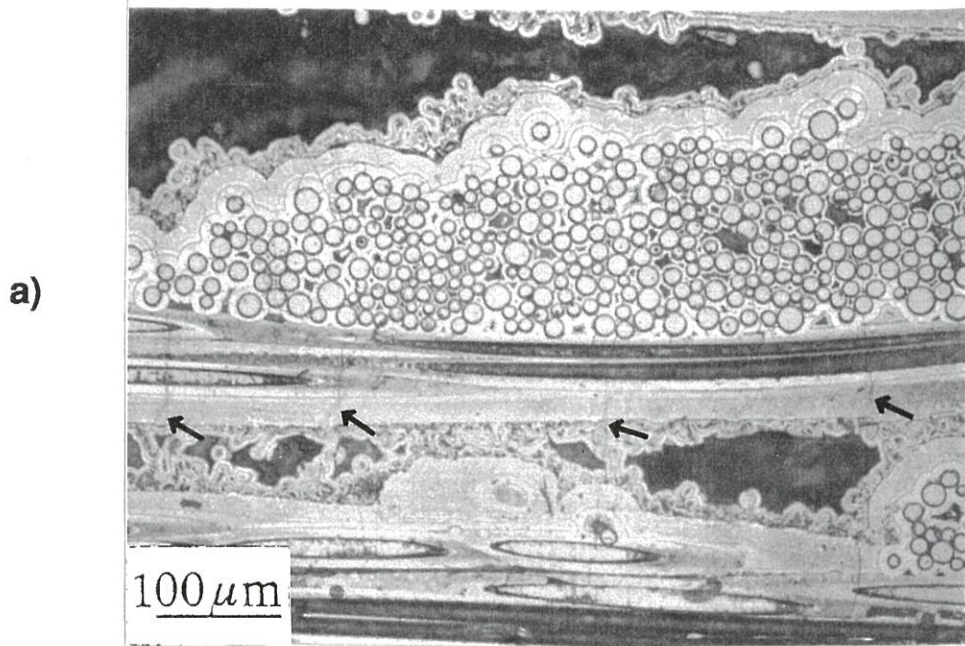


### 3.1.3- Fractography

Examination of fractured tensile specimens provided the informations listed in Table III, related to matrix cracking and failure modes. The three materials all exhibit matrix multiple cracking (Fig. 5), and fibrous fractures (Fig. 6), i. e. with numerous pulled-out fibers. The smallest value of saturation crack spacing (i. e. the highest crack density) is observed for material B. However, care should be taken into comparing these values since it was impossible to identify matrix cracks inside each individual fiber bundle in the case of material C (due to the low matrix content/large interphase thickness). In that case, the crack spacing value reported in Table III was determined in the matrix rich areas contained between the fiber bundles, which is not as representative of the damage mechanisms involved as inside the fiber bundles. Conversely, the observed average pull-out length, or more precisely in the present case, the range over which was observed to fall ~ 80 % of the pulled-out fibers, appears to increase with an increase in the interphase thickness, with values ranging from 50-200  $\mu\text{m}$  for material A to 300-1000  $\mu\text{m}$  for material C.

### 3.2 Impact behavior

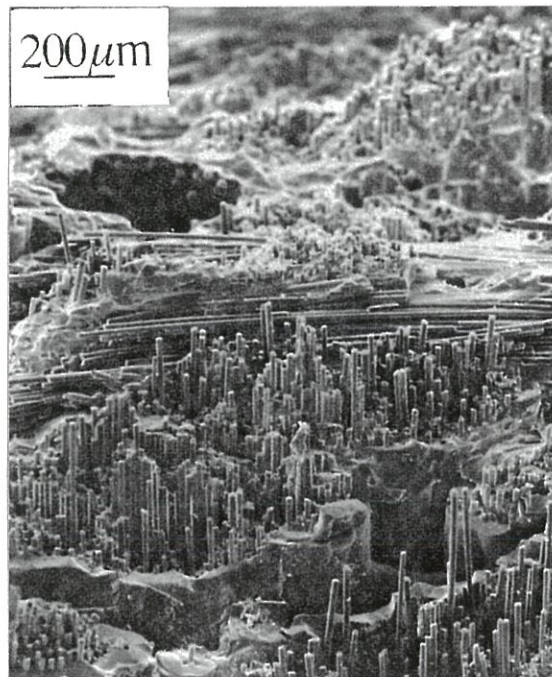
The instrumented Charpy impact tests performed on the SiC/BN/SiC composites result in the load-time curves exhibited in Figure 7. Pertinent informations derived and/or calculated from these curves are listed in Table IV in terms of work of fracture ( $U_D$ ), time to rupture ( $t_r$ ), maximum load reached during the test ( $F_{\text{max}}$ ), dynamic toughness ( $K_{IDy}$ ) and strain energy release rate at fracture initiation ( $G_{Id}$ ). The latter values  $K_{IDy}$  and  $G_{Id}$ , contrary to the others, were not directly derived from the load-time curves, but were calculated according to a procedure thoroughly explicated elsewhere



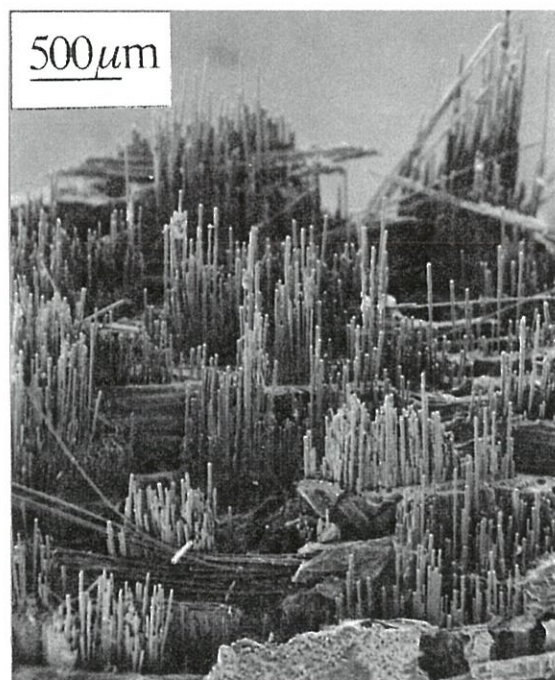
**Fig.5: Matrix cracks observed in :**  
**a) material B inside a tow (interphase thickness =  $0.50 \mu\text{m}$ )**  
**b) material C between two tows (interphase thickness =  $2.7 \mu\text{m}$ )**



a)



b)



**Fig.6 : Fracture surfaces of broken tensile specimens :**  
**a) material A (interphase thickness = 0.15 μm)**  
**b) material C (interphase thickness = 2.7 μm)**

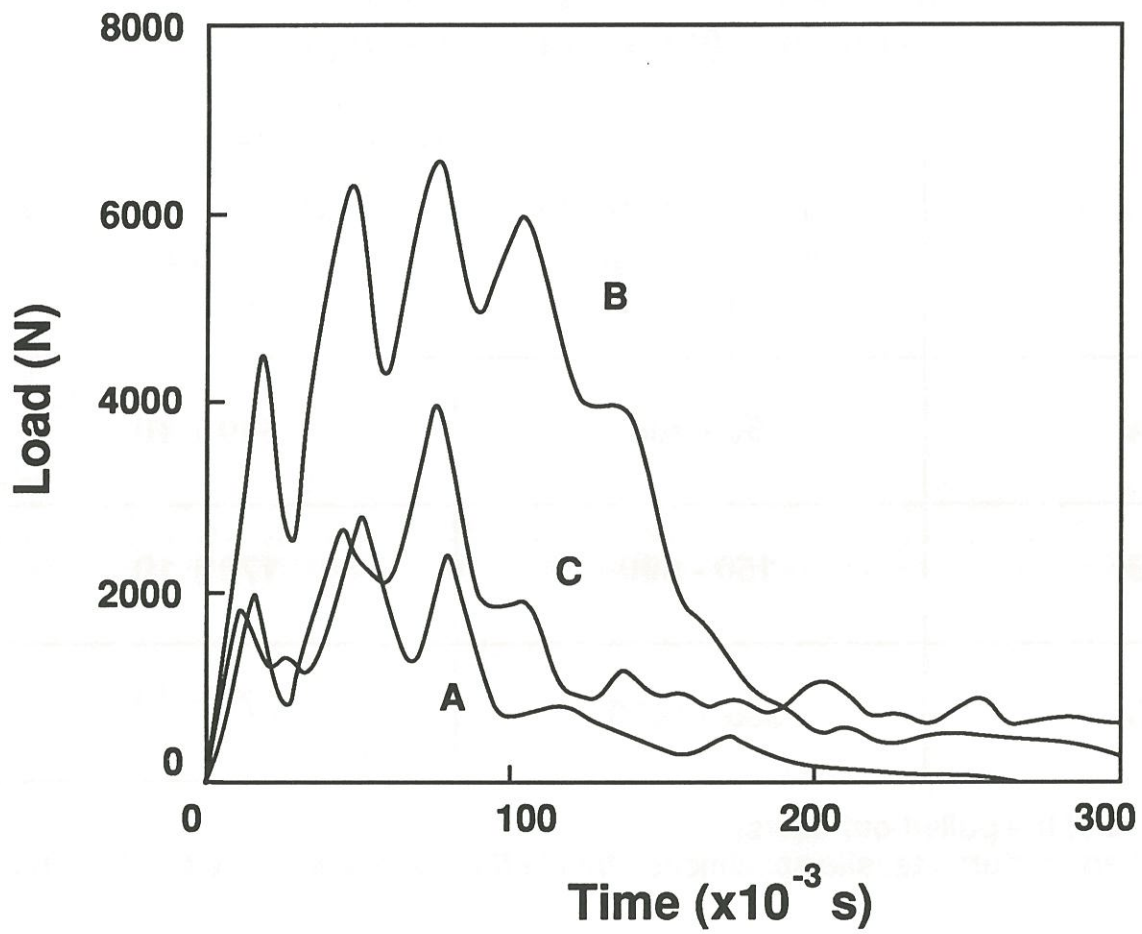


**Table III : Observed composites microstructural parameters after rupture (under tension loading)**

<b>Material</b>	<b>Range of average pull-out length (μm) (*)</b>	<b>Matrix crack spacing (μm) (**)</b>
<b>A</b>	<b>50 - 200</b>	<b>330 ± 10 +</b>
<b>B</b>	<b>150 - 400</b>	<b>170 ± 10 +</b>
<b>C</b>	<b>300 - 1000</b>	<b>270 ± 10 o</b>

(\*)concerns 80 % of the pulled-out fibers,

(\*\*)as observed on fractured tensile specimens:+inside fiber bundles,o between fiber bundles



**Fig. 7 : Impact load time curves of the three SiC/BN/SiC composites**

**Table IV : Impact characteristics of the SiC/BN/SiC composites**

<b>Material</b>	<b><math>U_D</math> (KJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>t_R</math> (<math>\mu</math>s)</b>	<b><math>F_{max}</math> (N)</b>	<b><math>K_{IDy}</math> (MPa.<math>\sqrt{m}</math>)</b>	<b><math>G_{Id}</math> (KJ/m<sup>2</sup>)</b>
<b>A</b>	<b><math>6.5 \pm 1</math></b>	<b><math>275 \pm 100</math></b>	<b><math>3100 \pm 500</math></b>	<b><math>17.5 \pm 3</math></b>	<b><math>2.5 \pm 0.2</math></b>
<b>B</b>	<b><math>23 \pm 6</math></b>	<b><math>400 \pm 150</math></b>	<b><math>5450 \pm 1500</math></b>	<b><math>29 \pm 5</math></b>	<b><math>7 \pm 0.3</math></b>
<b>C</b>	<b><math>14.5 \pm 1</math></b>	<b><math>545 \pm 60</math></b>	<b><math>4500 \pm 700</math></b>	<b><math>24.5 \pm 5</math></b>	<b><math>3 \pm 0.3</math></b>

**$U_D$ ,  $t_R$ ,  $F_{max}$ ,  $K_{IDy}$ , and  $G_{Id}$  are the dynamic work of fracture, time to rupture, maximum load reached during the test, dynamic toughness and strain energy release rate at fracture initiation, respectively.**

**All these values have been averagely determined from five tests for each material.**

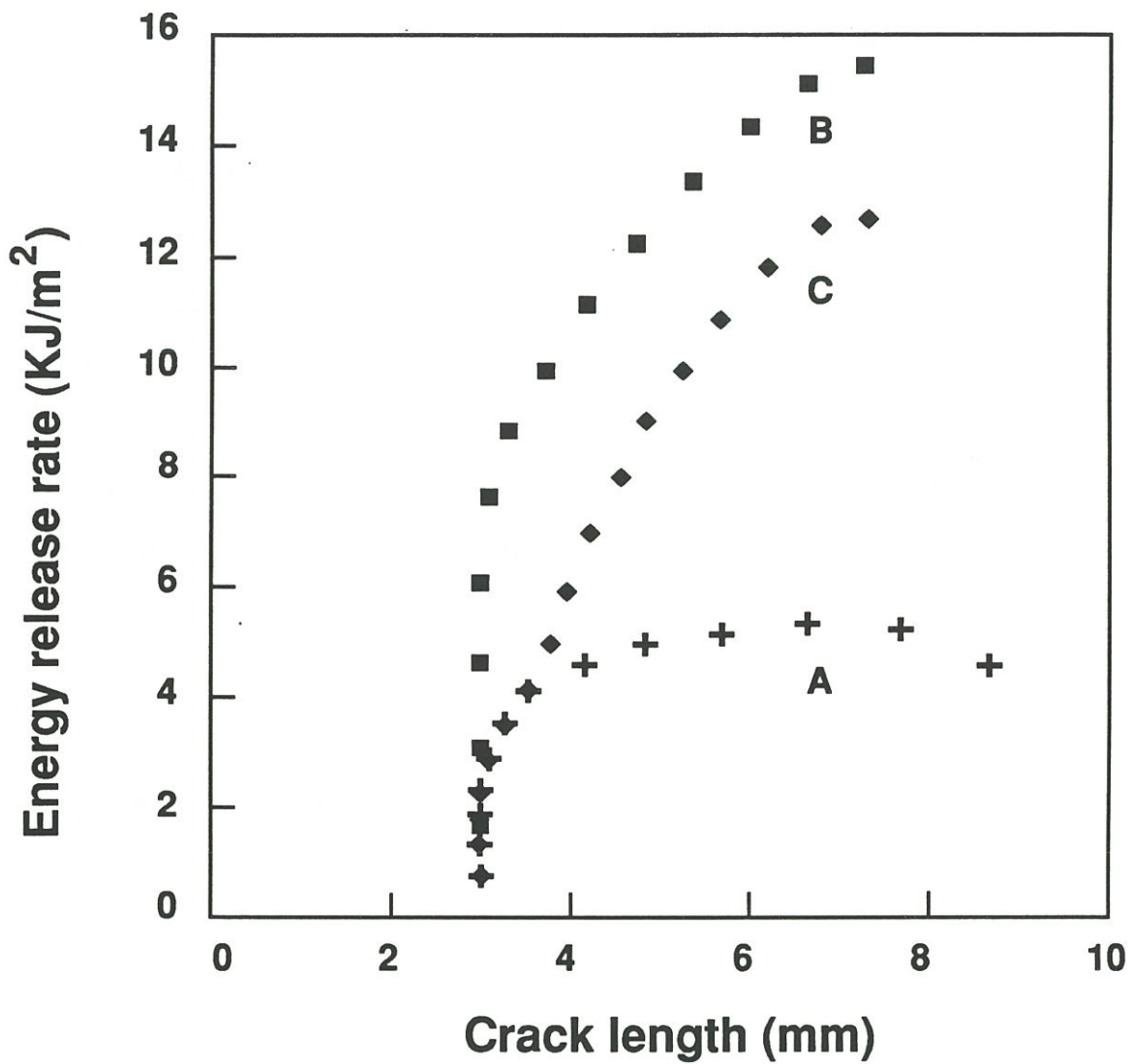


[20,25]. This procedure, based on the integration of the inertial effects which result in oscillations in the load-time curves, leads to the evaluation of an actual stress intensity factor as a function of time  $K_{1D}(t)$ . In addition, crack initiation may be localized in time by assuming that any significant change in the quasi-linear part of the  $K_{1D}(t)$  curve corresponds to the crack-initiating from the notch tip. Thus, the stress intensity factor at the yielding point,  $K_{1Dy}$ , may be considered as being representative of the dynamic toughness.

Similarly, it has been shown that, under certain conditions, it is also possible to derive crack growth resistance curves (R-curves) from the load-time curves. The main assumptions are that (i) the damage mechanisms are localized in the vicinity of the macrocrack tip and (ii) the material mechanical behavior can be described as elastic damageable (which is actually the case for the present study, as established in the preceding section). Under such conditions, changes in the specimen compliance,  $C(t)$ , can be derived at any time from the true load-time curve,  $F_D(t)$  (Also determined from equations taking into account the oscillations resulting from inertial effects). The composite dynamic R-curve may be then drawn using the following formula :

$$G_{Id}(a) = \frac{1}{2B} \cdot F_D^2(a) \cdot \frac{dC}{da} \quad (2)$$

where  $B$  is the thickness of the notched bending specimens and  $a$  the crack length, which evolution,  $a(t)$ , is determined with the help of a compliance-crack length calibration curve. Typical R-curves calculated from this method for the three materials are displayed in Figure 8. However, care should be taken into interpreting toughness values and R-curves. Thus, numerous studies devoted to fracture mechanics of CMCs have shown that these values may not be regarded as intrinsic characteristics of the material, i. e. due to the particular damage modes which take place into the material (fiber bridging in



**Fig. 8: Calculated R-curves for the three SiC/BN/SiC composites**

the crack wake, matrix cracking and fiber/matrix debonding in a process zone ahead of the crack tip) the results are strongly influenced by the initial crack length [21]. Nevertheless, it has been shown that such calculated values may be useful when comparing materials of the same kind, especially regarding the values derived at fracture initiation,  $K_{IDy}$  and  $G_{Id}$ , where the damaging phenomena described above are minimized, as well as the crack resistance increase rate  $\Delta G/\Delta a$  which is less sensible to the initial crack length. Comparisons between the impact results obtained for the three materials bring up the following remarks :

(i) the load-time curves exhibit the same general features for the three materials, with a tendency towards an increase in the number of oscillations with increasing interphase thickness. The highest load reached during the impact test is obtained for material B, while material C exhibits the longest time to rupture. However, in the case of material B, the "tail" of the load-time curve corresponds to a domain of higher energy. In other words, for this material, the work due to the mechanisms involved into crack propagation, i. e. sliding, matrix and fiber fracture and fiber pull-out, requires a higher energy,

(ii) At the exception of the time to rupture, the highest impact characteristics, as listed in table IV, always correspond to material B. Conversely, material A presents, in any case, the lowest impact characteristics,

(iii) Besides the differences in  $G_{Id}$  values, R-curves (Fig. 8) display some other noticeable differences between material A on one hand, and material B and C on the other hand. For the last two materials, an extended linear domain corresponding to a constant increase in the energy necessary for crack propagation is largely present beyond the yielding point. A weakly extended

plateau is then reached slightly before rupture. The slope of the linear domain  $\Delta G/\Delta a$ , i. e. the crack resistance increase rate, which may be regarded as the capacity of the material for increasing its resistance towards crack propagation (through the extension of a process zone) is more important in the case of material C. In other words, taking into account both  $G_{ID}$  and  $\Delta G/\Delta a$  values, it appears that material C presents a better aptitude in developing a process zone but at a lower level of initiation. Conversely, beyond its yielding point, material A displays a very limited linear domain, followed by an extended low energy plateau before rupture. This feature may be regarded as representative of a material presenting a somewhat important degree of brittleness.

Observation of the fracture surfaces of broken impact specimens gave results similar to those obtained from the tensile tests, with yet accentuated differences in the average pull-out lengths. Thus, material C exhibited an extensively fibrous fracture which may explain its impact behavior, i. e. a longer time to failure essentially related to an extended low energy "tail".

### **3.3- Characterization of the interfacial zones**

#### *3.3.1- The Boron Nitride interphase*

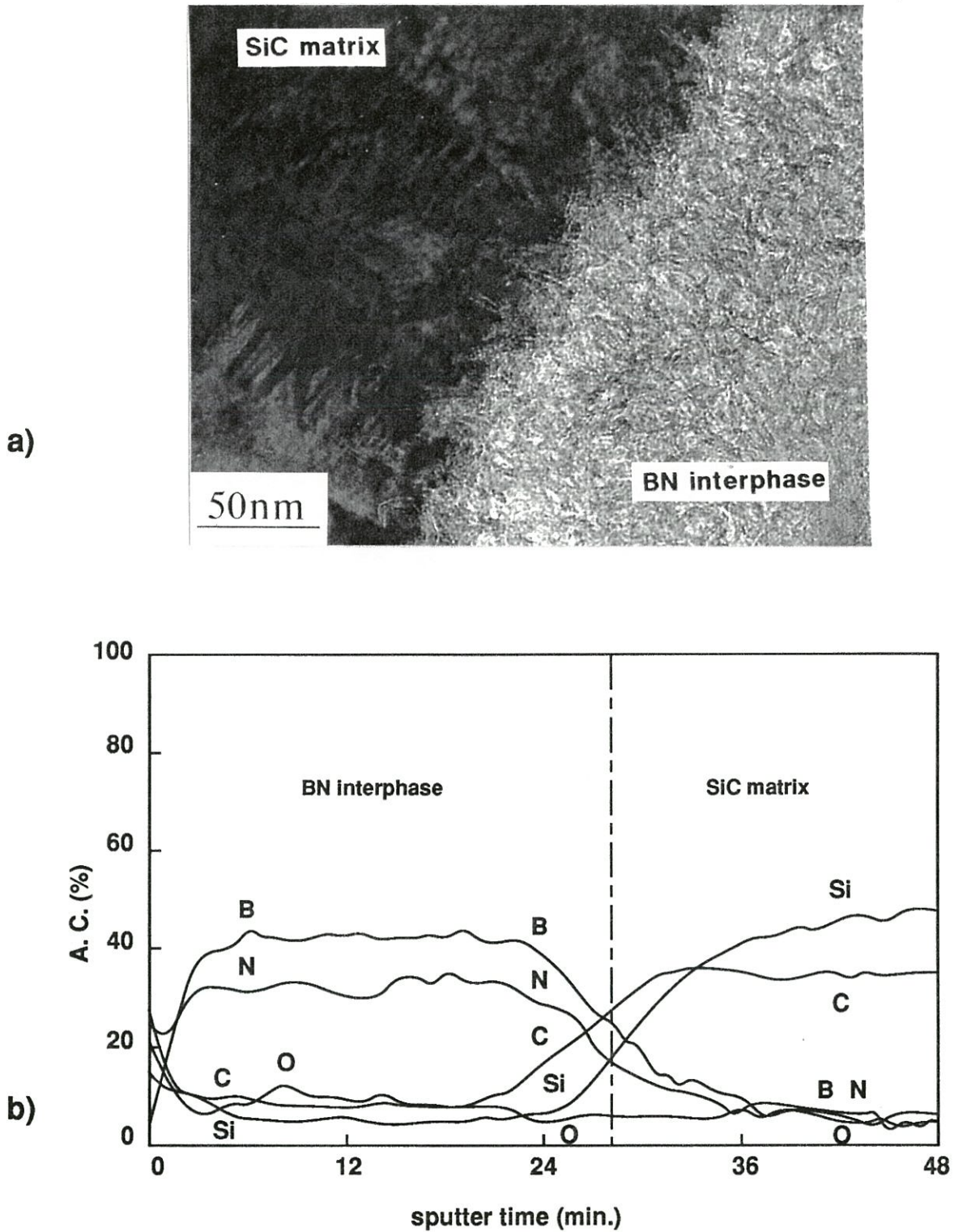
Results obtained from the characterization of the CVD-processed BN interphase in terms of microstructure and composition, through TEM and AES analyses were similar to those mentioned in previous studies [13,14] : (i) the BN layers are always turbostratic with an important interlayer distance of the order of 3.5 Å and (ii) the N/B atomic ratio tends towards the BN stoichiometry (i. e. falls actually in the range of 0.9 to 1) but an important oxygen content, of the order of 5-10 % in weight, may be noticed.

### 3.3.2- BN/matrix and BN/fiber interfaces

As illustrated in Figure 9 with the example of material A, no extended interaction zone was evidenced at the BN/SiC-CVI matrix interface for any of the three materials investigated. This feature is in good agreement with previous thermodynamic studies which had established that a BN substrate should remain chemically stable in the presence of the SiC-CVI gaseous precursor at the temperature/pressure infiltration conditions currently used [26].

Conversely, the BN/fiber interface proved to be more complex, i. e. two thin sublayers are present at the fiber/interphase boundary (Fig. 10). These layers have been assigned, on the basis of AES depth profile analyses, to silica on the BN side and carbon on the fiber side (Fig. 11). This SiO<sub>2</sub>/C double layer is present in the three materials, but with yet noticeable differences in thickness, as listed in Table V. In the case of material A, each sublayer has a maximum thickness of about 50 nm, and important variations resulting in discontinuities in their presence everywhere at the fiber/BN interface may be noticed (Fig. 12). For materials B and C, on the other hand, the two sublayers are regular and continuous, and their thicknesses range from 100 nm to 150 nm. Furthermore, these last two materials also present a deeper fiber degradation, resulting in the presence of a zone containing the elements C, Si and O in a proportion different from that of the fiber core (Fig. 11a and table V). For material B, this zone may correspond to a mixture of free carbon and silica while, in the case of material C, dark field electron microscopy has revealed the existence, inside this zone, of an important concentration in SiC microcrystals (Fig. 13)

Finally, the AES analyses performed on the fracture surfaces of the composites tensile specimens also help to reveal the localization of the



**Fig. 9 :** Characterization of the BN/matrix interfacial zone (material A) :

a) TEM micrograph (bright field)

b) AES depth profile (perpendicular to the surface of a cavity left by a pulled-out fiber)

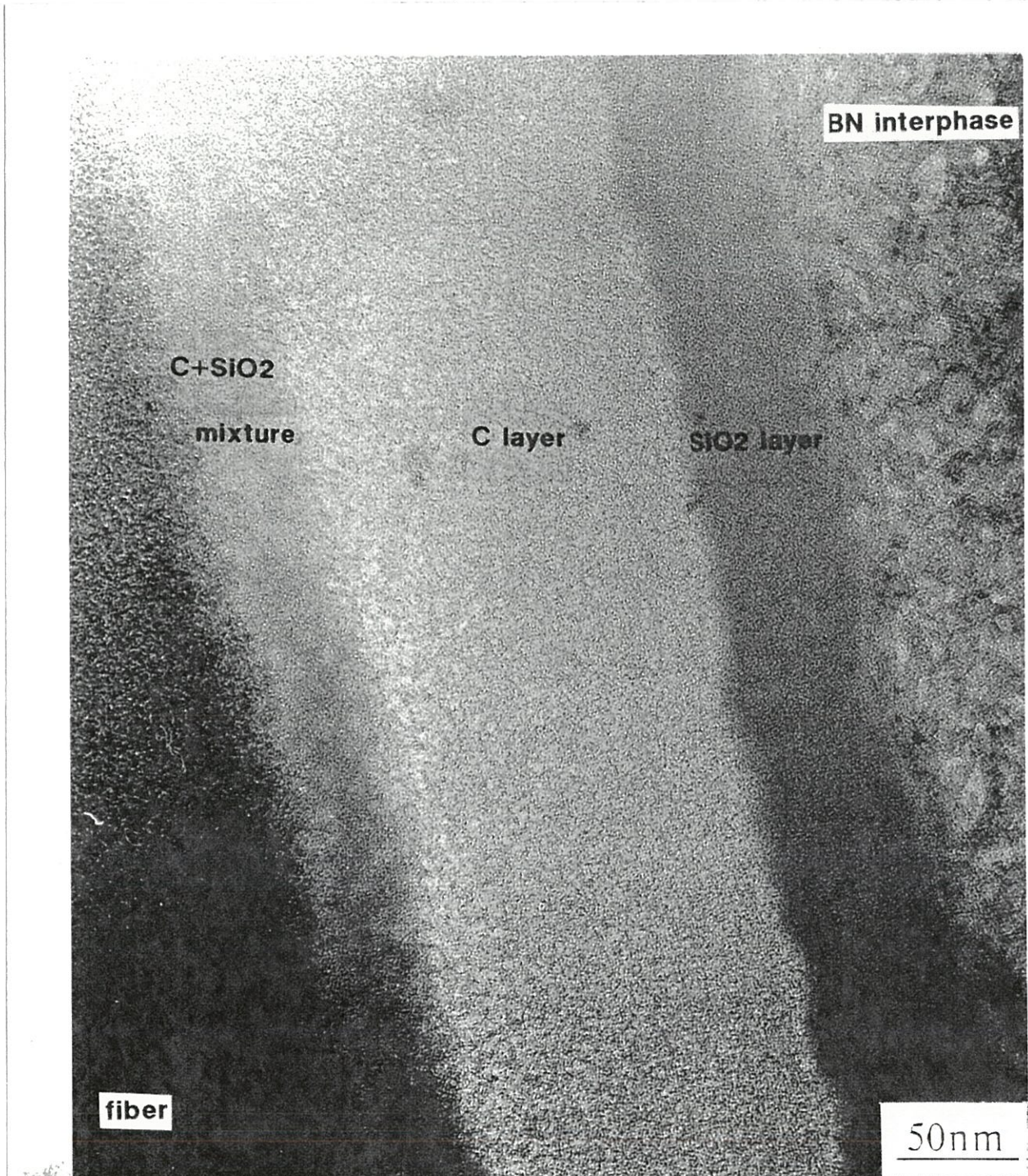


**Table V: sequence of phases present in the fiber/matrix interfacial zone of the three SiC/BN/SiC materials as determined from TEM and AES analyses**

<b>Material</b>	<b>interfacial phase sequence (thickness in nm)</b>					
<b>A</b>	<b>fiber</b>	<b>C</b> (0-50)	<b>SiO<sub>2</sub></b> (0-50)	<b>BN</b> (150)	<b>SiC matrix</b>	
<b>B</b>	<b>fiber</b>	<b>C+SiO<sub>2</sub> (mixing)</b> (50)	<b>SiO<sub>2</sub></b> (100-150)	<b>BN</b> (500)	<b>SiC matrix</b>	
<b>C</b>	<b>fiber</b>	<b>C+SiO<sub>2</sub>+ SiC (mixing)</b> (300)	<b>SiO<sub>2</sub></b> (100-150)	<b>BN</b> (2700)	<b>SiC matrix</b>	

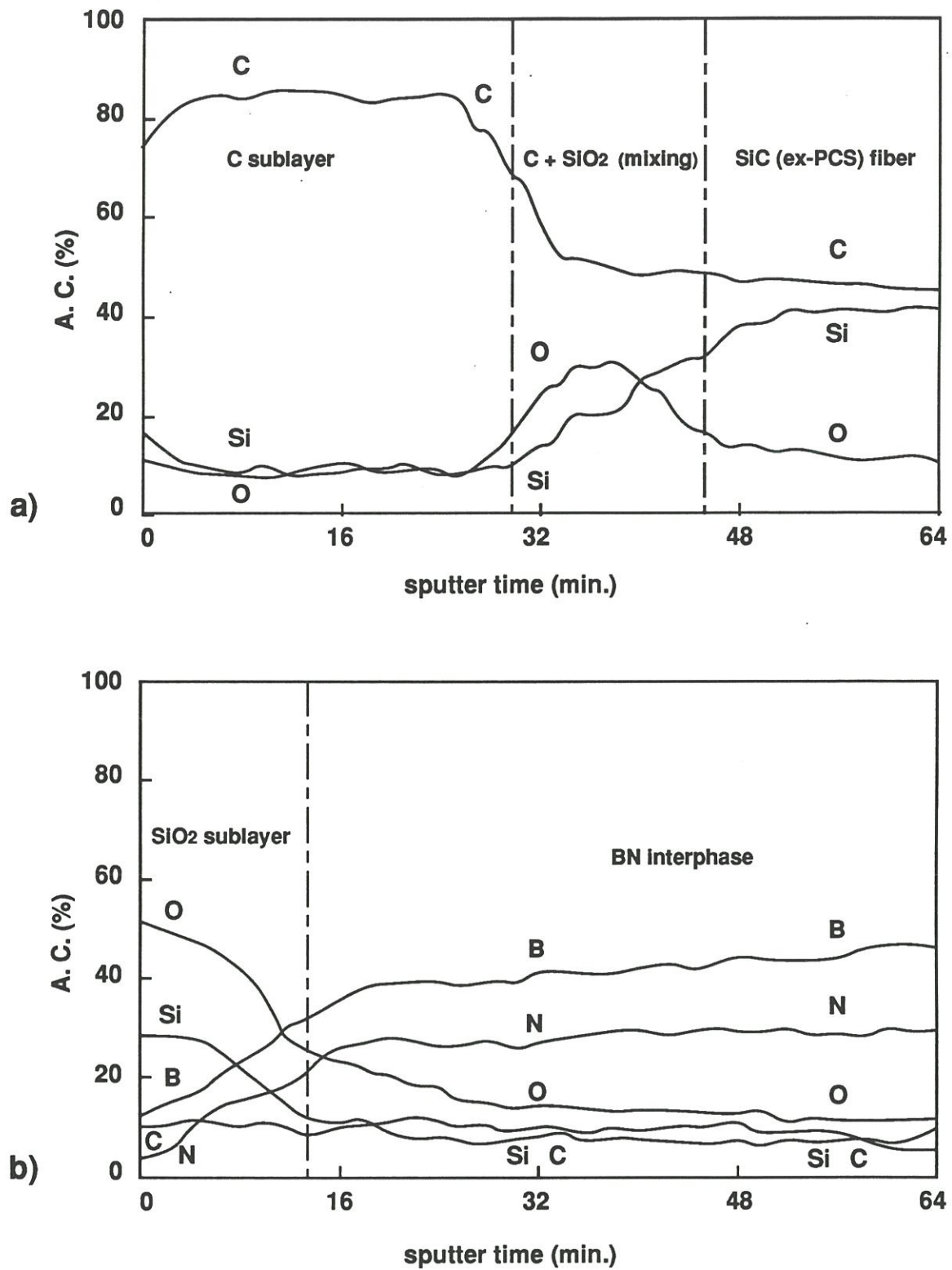






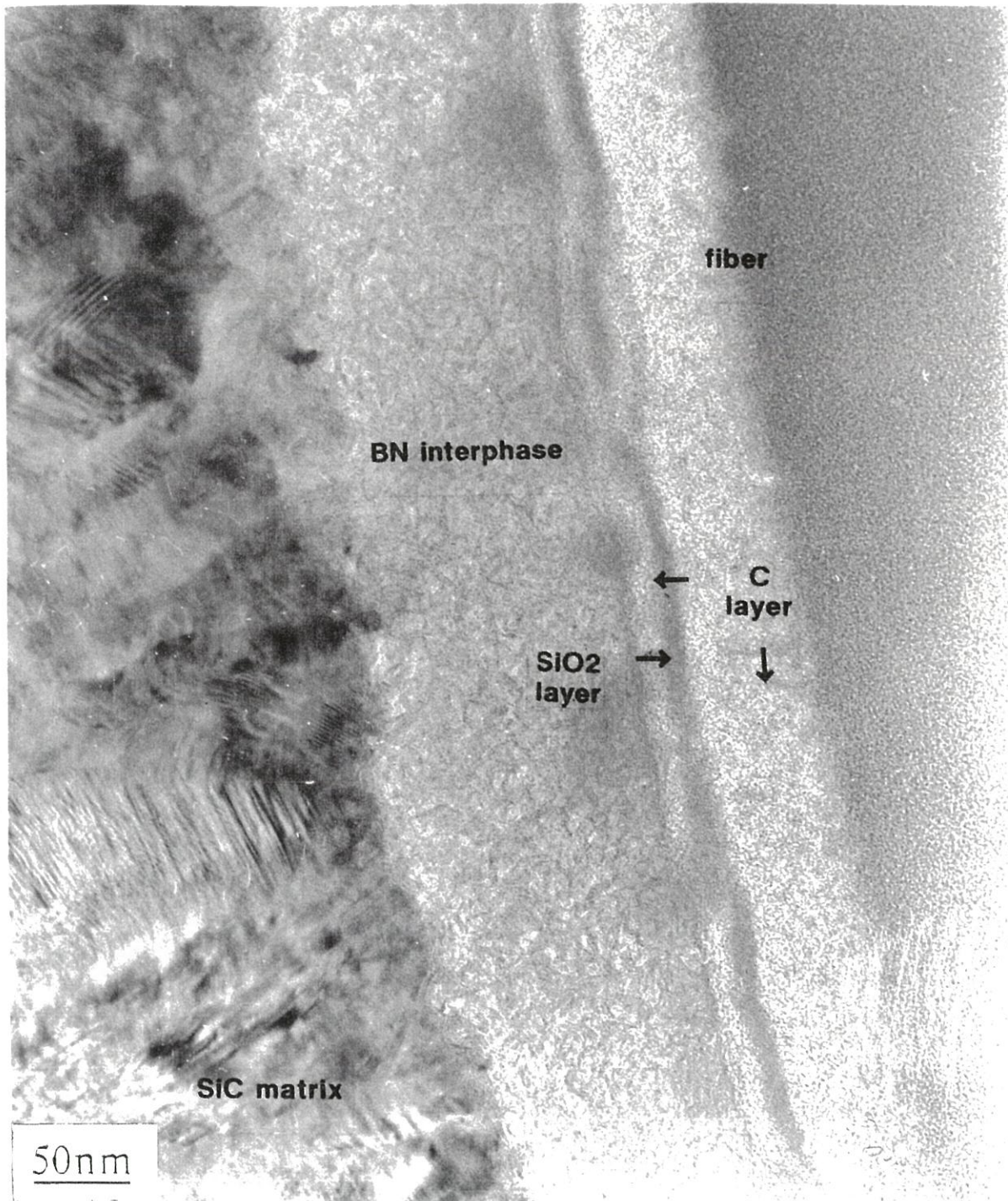
**Fig. 10 : TEM microstructure characterization of the BN/fiber interfacial zone in a 2D-SiC (ex-PCS)/BN/SiC (CVI) composite (material B)**





**Fig. 11: AES depth profiles obtained from a failure surface (material B) :**  
**a) perpendicular to the surface of a fiber extracted from the composite,**  
**b) perpendicular to the surface of a cavity left by a pulled-out fiber**

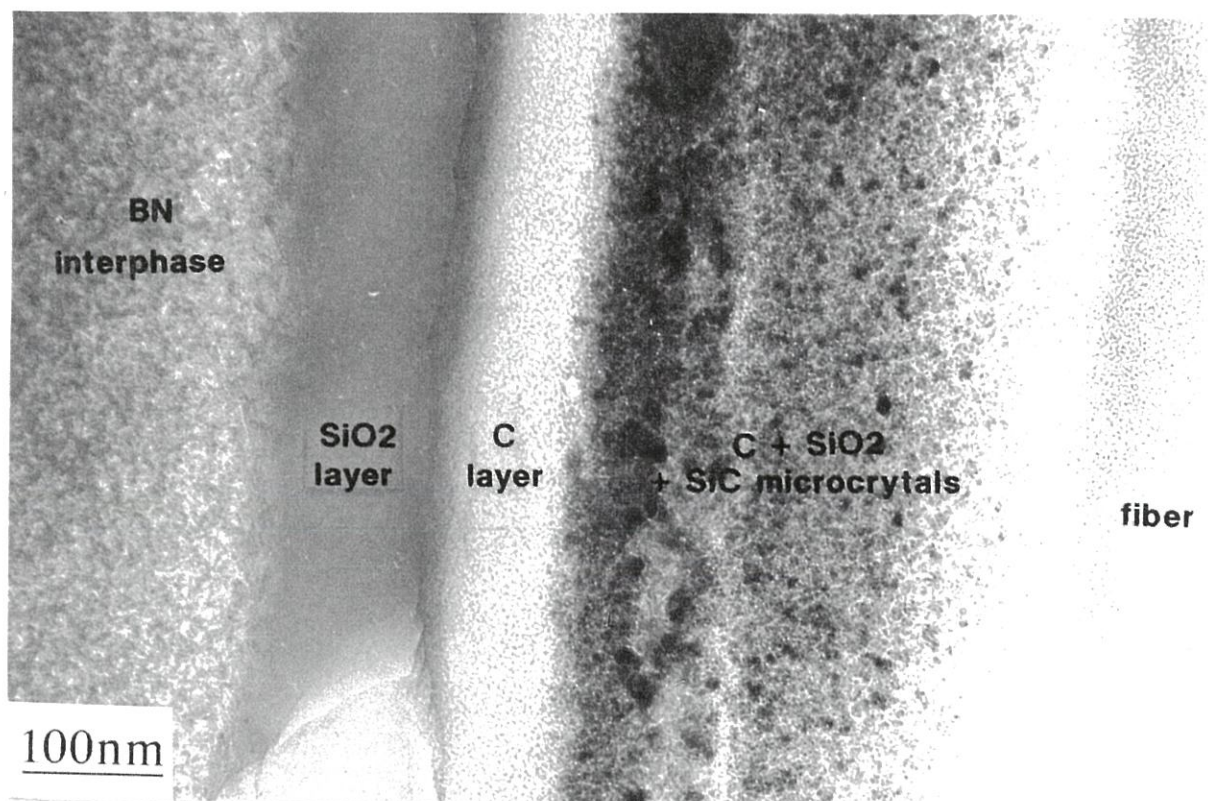




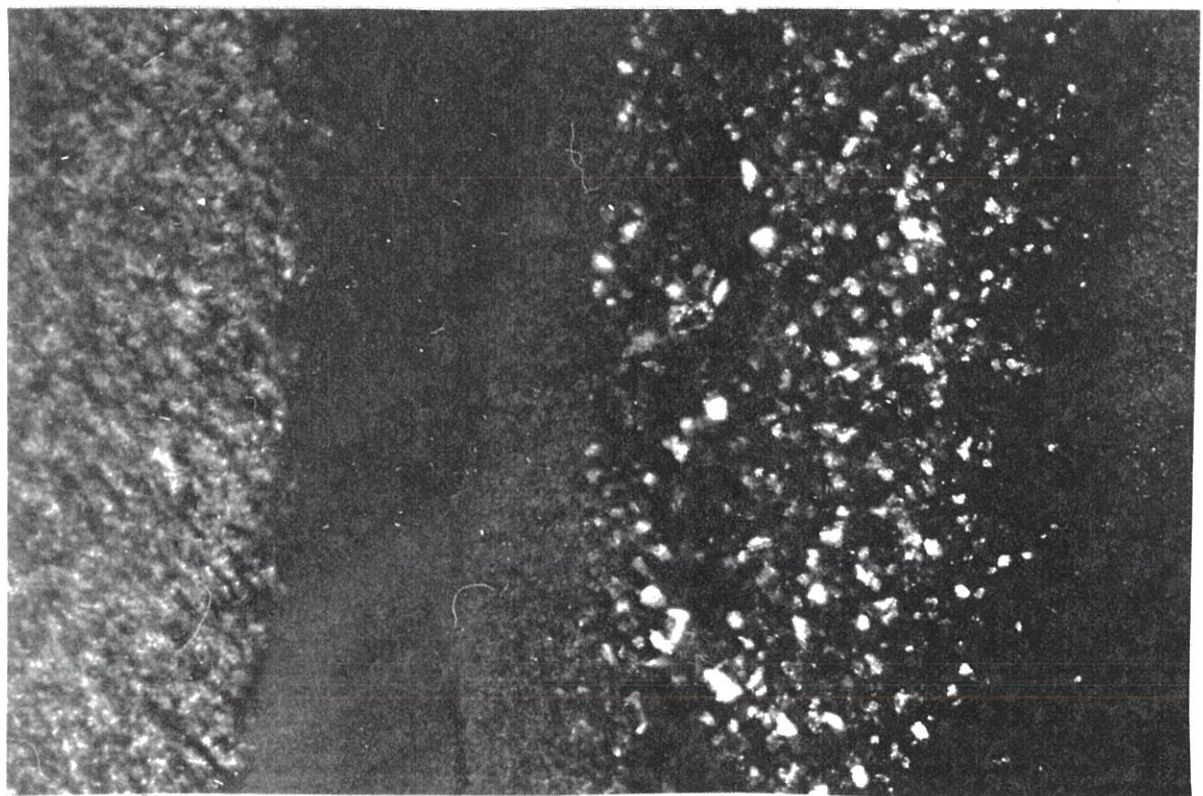
**Fig. 12: TEM microstructure characterization of the BN/fiber interfacial zone in material A showing important discontinuities in the SiO<sub>2</sub> /C sublayers**



a)



b)



**Fig. 13 : TEM microstructural characterization of the BN/fiber interfacial zone in material C :**  
a) bright-field image,  
b) dark-field image revealing SiC microcrystals (on the fiber side).





microcracks propagation path in the fiber/matrix interfacial zones. As a matter of fact, it appears that the silica sublayer is always located either at the surface of the pulled-out fibers concurrently with carbon or at the surface of the troughs left by these pulled-out fibers on the matrix side. Thus, it is very likely that the interfaces located on both sides of the silica layers govern fiber/matrix debonding.

## **4- DISCUSSION**

### **4.1- Efficiency of boron nitride as a coupling interphase**

The above results show that, as expected from previous studies, the use of boron nitride as a coupling interphase between the fiber and the matrix in place of pyrocarbon proves to be efficient into promoting the desired non-linear non-brittle tensile behavior/high impact performance. Besides, even though important differences in the mechanical behavior as well as in the microstructure of the interfacial zone have been evidenced (as discussed lately), this feature is achieved for any of the three materials investigated. The microstructural observations made on fractured specimens have shown that the mechanisms usually associated with non-linearity and high "toughness", i. e. matrix microcracking, fiber/matrix partial debonding and fiber pull-out, are always present. Therefore, the interposition of boron nitride between the fibers and the matrix in the SiC (ex-PCS) / SiC (CVI) system obviously satisfies the debonding requirement associated with the low shear strength interfaces. Moreover, the observed mechanical characteristics of the 2-D woven SiC/BN/SiC materials may be fairly compared with values taken from the literature and reported in table VI for their CVI processed SiC/C/SiC

counterpart. The tensile values fall in the same range, while the impact characteristics are even averagely improved when a BN interphase is used. However, care should be taken when interpreting these results since no informations concerning the interphase thickness and the respective fiber and matrix content (and therefore residual porosity) were specified for the SiC/C/SiC composites.

#### **4.2- Influence of the initial interphase thickness**

Changing the initial BN interphase thickness has resulted, as already mentioned, in important modifications in the composite overall mechanical behavior as well as in the microstructure of the fiber/BN interfacial zone. This result was more or less foreseeable since : (i) the gradual replacement, through an increase in thickness, of a part of the matrix content by a compliant (low stiffness) material should result in a decrease of the elastic constants and engineering elastic moduli, (ii) the mechanical behavior beyond the elastic part, i. e. essentially the matrix first cracking stress and the strengthening rate, are largely governed by the load-transfer conditions present between the matrix and the fibers. The presence of a soft material of varying thickness between the fibers and the matrix is thus likely to change these conditions ; (iii) the Si-C-O ex-PCS fiber is metastable and might undergo a thermal decomposition under the conditions employed during the different CVI processing steps [13,14]. The advancement of this decomposition reaction is time dependant and is therefore very likely to increase with an increase in the interphase thickness. Each of these assessments are discussed more extensively in the following sections. However, it should be pointed out at first that a general tendency may be observed which results in the best overall

**Table VI : Tensile and Impact characteristics of a typical  
2D -SiC/C/SiC composite (\*)**

<b>E<sub>1</sub></b> <b>(GPa)</b>	<b>σ<sub>1R</sub></b> <b>(MPa)</b>	<b>ε<sub>1R</sub></b> <b>(%)</b>	<b>K<sub>IDy</sub></b> <b>(MPa.√m)</b>	<b>G<sub>Id</sub></b> <b>(KJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>U<sub>D</sub></b> <b>(KJ/m<sup>2</sup>)</b>
<b>210-230</b> <b>(+)</b>	<b>180-200</b> <b>(+)</b>	<b>0.2-0.3</b> <b>(+)</b>	<b>26.8</b> <b>(o)</b>	<b>2.8</b> <b>(o)</b>	<b>10.5</b> <b>(o)</b>

**(\*) produced by the Société Européenne de Propulsion  
(the carbon interphase thickness is unspecified)**

**(+) obtained from references [21] and [27]**

**(o) obtained from reference [20]**

characteristics, at least in terms of tensile and impact behavior, obtained for material B (i. e. with the intermediate interphase thickness of 0.5  $\mu\text{m}$ ) while material A (0.15  $\mu\text{m}$ ) exhibits, on the other hand, the poorest characteristics.

#### *4.2.1- Elastic constants*

An increase in the initial BN interphase thickness leads to an almost constant decrease in the values of the elastic constants, i.e. the Young's modulus  $E_1$ , shear modulus  $G_{12}$  and major Poisson's ratio  $\nu_{12}$  (Table II). An exception is yet observed in the case of material B for which the Young's modulus and Poisson's ratio remain unchanged, as compared to material A. These results were more or less intuitively expected since : (i) as already mentioned, an increase in the BN thickness amounts to a gradual softening of the resulting composite material and (ii) the corresponding increase in the interphase content,  $V_i$ , appears to be proportionally much more important for an interphase thickness of 2.7  $\mu\text{m}$  than for a thickness of 0.5  $\mu\text{m}$  as compared to the thinner interphase of 0.15  $\mu\text{m}$  (see Table I). Furthermore, a simple calculation based on an adapted rule-of-mixtures formulation, in which both the interphase content and the bidimensional structure of the materials are considered, may significantly account for the trends observed in these results. It has been recently shown that, because the modulus of the SiC matrix is relatively high (as compared to the ex-PCS fiber), the contribution of the fiber waviness to the composite stiffnesses is negligible [28]. Therefore, the calculation of the composites elastic constants may be conducted by assimilating the 2D cross-weave structure to a cross-ply laminate and using a classical lamination theory [29]. The following set of equations has thus been used (with neglecting the Poisson's effect in the case of the longitudinal modulus):

$$\begin{aligned}
E_L &= (E_1 + E_2)/2 \\
G_{LT} &= G_{12} \\
\nu_{LT} &= 2\nu_{12}.E_2/(E_1 + E_2)
\end{aligned}
\tag{3}$$

L and T represent the loading direction and the transverse direction, respectively.  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $G_{12}$  and  $\nu_{12}$  are the elastic constants of the equivalent unidirectional ply calculated according to the rule of mixtures, using the following set of equations :

$$\begin{aligned}
E_1 &= E_m.V_m + E_f.V_f + E_i.V_i \\
1/G_{12} &= V_m/G_m + V_f/G_f + V_i/G_i \\
\nu_{12} &= \nu_m.V_m + \nu_f.V_f + \nu_i.V_i \\
1/E_2 &= V_m/E_m + V_f/E_f + V_i/E_i
\end{aligned}
\tag{4}$$

The subscripts m, f and i refer to the matrix, fiber and interphase, respectively. The values used for estimating the composites properties were, in terms of stiffness, shear modulus and Poisson's ratio, 425 GPa, 180 GPa and 0.19 for the SIC-CVI matrix [26], 200 GPa, 85 GPa and 0.12 for the ex-PCS fiber [30] and 22 GPa, 9 GPa and 0.3 for the hexagonal BN interphase, respectively. Values calculated from this method are listed in Table VII. It may be seen that this rough approach leads to acceptable values, i.e. not too far from reality at least in terms of Young's modulus and major Poisson's ratio. More interestingly, the trends obtained with the effect of a variation of the interphase thickness are similar to those actually observed. In fact, the major part of the discrepancy between the measured and predicted values has to be related to the

**Table VII : Theoretical elastic moduli values calculated from a rule-of-mixtures for the SiC/BN/SiC materials**

<b>Material</b>	<b>E<sub>L</sub> (GPa)</b>	<b>V<sub>LT</sub></b>	<b>G<sub>LT</sub> (GPa)</b>
<b>A</b>	<b>280</b>	<b>0.14</b>	<b>105</b>
<b>B</b>	<b>240</b>	<b>0.12</b>	<b>75</b>
<b>C</b>	<b>135</b>	<b>0.09</b>	<b>30</b>

use of the rule-of-mixtures which is known to largely overestimate the transverse properties.

#### *4.2.2- Mechanical behavior*

The mechanical properties of a fiber-reinforced composite are determined, to a large extent, by the stress-transfer capability of the fiber/matrix interface. The degree of capability is usually related to an interfacial shear stress which characterizes the combination of the stress necessary to debond the interface and the frictional forces developed at this interface. Thus, if this interfacial shear stress is too high, debonding and crack deflection do not occur and the composite fails in a brittle manner. Conversely, if the interfacial shear stress is excessively low, the load-transfer capability of the interface is poor and the material tends to exhibit, in tension, a low value of stress at first damage coupled to a substantially limited strain hardening rate. These assumptions, based on the values taken by an interfacial shear stress,  $\tau$ , are derived from various shear-lag models [1,4,23] all inspired from the early work of Aveston, Cooper and Kelly (and the so called ACK Theory [31]). All these models propose interrelations between the composite tensile behavior and the interfacial shear stress  $\tau$ , the matrix first cracking stress  $\sigma_D$  and the saturation crack spacing  $d$  which result in the following trends :

- An elevated value of  $\tau$  (but yet not too high in order to prevent brittle failure) corresponds to a high  $\sigma_D$ , an important strengthening rate and a low value of  $d$  coupled to limited pull-out.
- A low value of  $\tau$  corresponds to a low  $\sigma_D$ , a low strengthening rate illustrated by a bilinear hardening feature (sometimes with a plateau in the matrix cracking area) and an important value of  $d$  coupled to extended pull-out.



The interposition of an interphase between the fiber and the matrix is the most developed method to control interfacial bonding. Moreover, by varying the thickness of this interphase, it is also possible to modify the frictional forces and, to a less extent, the degree of bonding. As a matter of fact, the compressive stresses acting on the fiber which are responsible for the frictional forces are essentially related to the thermal expansion mismatch between the fiber and the matrix. In the present case of SiC/SiC composites, the radial thermal expansion coefficient of the matrix is greater than that of the fiber. The matrix, therefore, radially compresses the fibers upon cooling, which increases the degree of bonding and friction at the fiber/matrix interface. The compliant BN interphase, through its ability to largely deform elastically and thus to accommodate the residual radial thermal stresses, is therefore susceptible to alter the compressive stresses at the interface. The effects of an interphase material interposed at the interface between the fiber and the matrix on the thermal residual stresses has been examined on the basis of analytical calculations extrapolated from a model previously developed by Mikata et al. [31]. The predicted influence of the BN interphase thickness on the radial residual stresses at the fiber/BN and BN/matrix interfaces is shown in figure 14, in the case of three cylinders model microcomposites with a unique matrix thickness of 5  $\mu\text{m}$ . It may be seen that, as the BN interphase thickness increases, the radial stresses present at the fiber-BN-matrix interfaces constantly increase and rapidly change from a compression to a tension state.

All the existing shear-lag models have been developed for unidirectional glass or glass/ceramic matrix composites containing a very thin interphase (which is never taken into account in the calculations) and limited residual porosity. In the present case of 2D woven composites with

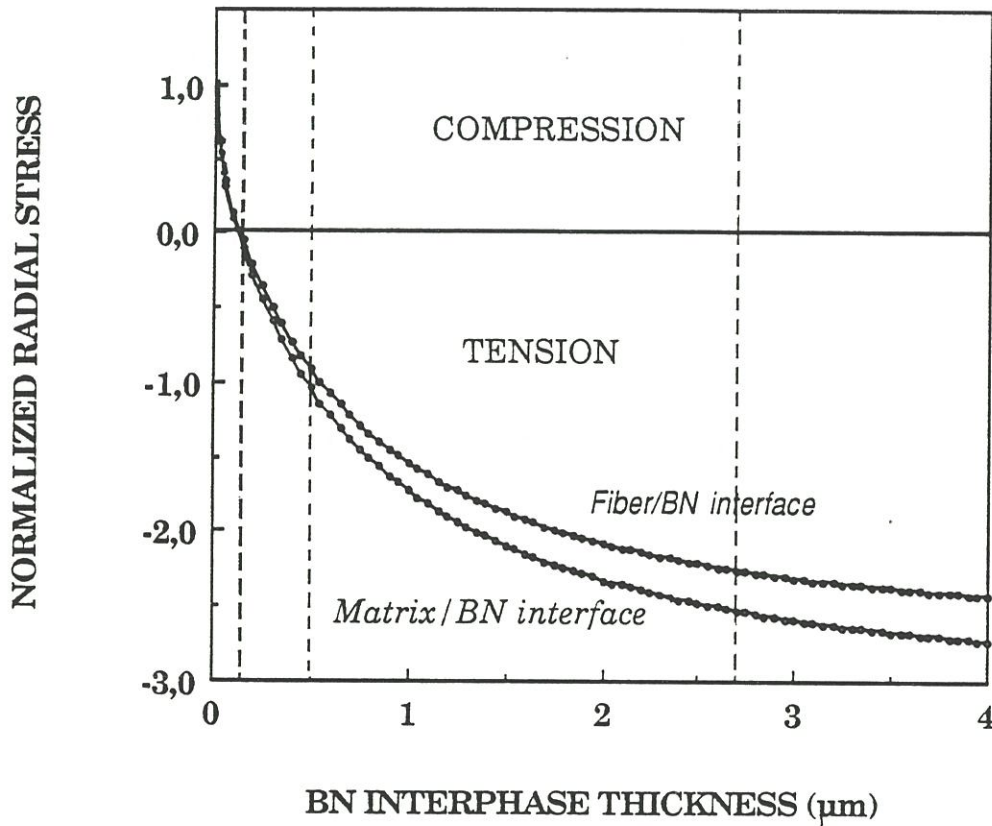


Fig. 14: The simulated influence of a variation in the BN interphase thickness on the radial thermal stresses at the fiber/matrix interface for a SiC/BN/SiC system (normalized by  $\sigma_r$  without any interphase).

appreciable interphase thickness and higher level of residual porosity, it is therefore impossible (and undesirable) to derive exact values of  $\tau$  from the usual formulae. However, it should be noticed that the trends derived from the variations in the strengthening rates, stresses at first damage and average pull-out lengths as a function of the interphase thickness are consistent with the predicted evolutions of the thermal radial residual stresses and tend to account for an interfacial shear stress being inversely proportional to the BN initial interphase thickness. Similar results have been recently obtained with SiC/C/SiC materials [16]. Moreover, in this later case, correlations were made with values of  $\tau$  directly derived from an established indentation method. Conversely, if the results concerning the observed matrix crack spacing do not corroborate this assessment, it is essentially related to the fact that (i) material A failed before saturation matrix cracking was reached and (ii) due to its high intra bundle BN content, material C is able to release matrix stresses after microcracking through shear deformation of the interphase.

The results obtained from the impact tests are, not surprisingly, coherent with those exhibited from the tensile tests, i. e. the material with the intermediate interphase thickness of 0.5  $\mu\text{m}$  has the highest impact resistance while material A rapidly fails in a semi-brittle manner. As a matter of fact, the mechanisms involved are identical (matrix cracking, partial debonding, sliding and pull-out) but are also enhanced due to the notch effect which concentrates the damage phenomena in a reduced zone of the specimens.

On the other hand, the shear behavior of the three materials, i. e. an equally elevated shear tolerance once damage is initiated, suggests that the mechanisms involved should be quite different. It is very likely that the shear deformation capacity of the compliant BN interphase takes over matrix cracking and fiber/matrix debonding.

#### *4.2.3- Correlations with the microstructure of the interfacial zones*

The observation of the three materials processed with three different initial BN interphase thicknesses (and thus various infiltration durations under both the BN and SiC infiltration conditions), has evidenced three different steps of the evolution of the fiber outer zone. This evolution results in the onset of carbon and silica sublayers, as it has been already mentioned in previous works [13,14]. These layers are irregular in the case of the thinner interphase, i. e. the transformations are not achieved, while the presence of SiC microcrystals for material C corresponds to a much more advanced reaction step. It is very likely, from the analyses performed by AES on the fractured surfaces, that fiber/matrix debonding is controlled by the silica thin layer resulting from the changes that have occurred near the surface of the PCS fiber during processing. Thus, and as already suggested from previous studies on the basis of TEM observations [13] the interfaces generated by the SiO<sub>2</sub> sublayer might be the weakest links in the interfacial phase sequence. This feature is very important and may explain why material A, although exhibiting a non-linear, non-brittle behavior in tension, failed prematurely as compared to the two other composites. As a matter of fact, the processing conditions used for this material did not yield enough fiber surface decomposition and thus a too thin SiO<sub>2</sub>/C double layer with important discontinuities was formed. These discontinuities may be regarded as surface flaws which locally weaken the fibers. Therefore, once damage is initiated, the load-transfer process implied in the gradual matrix microcracking mechanisms through a continuous stress redistribution in the fiber and the matrix, leads to the load bearing capacity of the fiber to be prematurely overpassed. This feature has already been pointed out in the case of SiC/C/SiC

composites through an extended study of the interfacial zones present in materials exhibiting various strains to failure, by means of high resolution TEM [33]. Even though no silica layer was present in this case, the material having the lowest strain to rupture exhibited important variations in roughness at the fiber/C interface.

## CONCLUSIONS

Boron nitride, as expected from previous studies, has proved to be an efficient interphase material for the SiC (ex-PCS) fiber /SiC (CVI) matrix system. The deposition of a turbostratic BN layer on the fibers prior to infiltration of the matrix results in SiC/BN/SiC composites exhibiting a non-linear/non-brittle behavior under tensile loading and an high impact resistance. Furthermore, the overall results obtained from the various mechanical tests compare fairly well with identically processed SiC/SiC composites containing the classical pyrocarbon interphase, more especially regarding the impact performances. Variations in the thickness of the BN interphase strongly affect the different mechanical properties of the resulting materials. An increase in the thickness of the compliant BN interphase results in an almost persistent decrease in the elastic moduli of the composite materials, in a proportion which may be qualitatively predicted from a rough application of the rule of mixture. Conversely, the variations in the materials impact strength and tensile stress and strain to rupture resulting from changes in the interphase thickness are not monotonic. Thus, among the three different SiC/BN/SiC materials tested, the one processed with the intermediate BN thickness of 0.5  $\mu\text{m}$  exhibits the best overall mechanical properties.

Detailed analyses by TEM and AES of the fiber/matrix interfacial zones have shown that a **SiO<sub>2</sub>/C double layer**, resulting from a decomposition undergone by the ex-PCS fibers upon processing (most probably mainly during the deposition of the BN interphase), is always present at the fiber/BN interface. Fiber-matrix debonding has been found to occur preferentially at the interfaces generated by the SiO<sub>2</sub> sublayer which may thus be considered as the weakest links in the matrix/BN/SiO<sub>2</sub>/C/fiber sequence. Besides, the presence of important discontinuities in this SiO<sub>2</sub>/C double layer is thought to be responsible for the premature tensile rupture and low impact characteristics of the material with the smallest interphase thickness of 0.15 μm. This material, however, exhibits the best overall "damage strengthening" behavior and , therefore, the most efficient fiber-matrix load transfer conditions. These observations suggest the following conclusions:

- The influence of variations in the interphase thickness of the SiC (ex-PCS) fiber / BN / SiC (CVI) matrix composite system on the resulting mechanical properties is likely to result from the combination of (i) variations in the accommodation of the radial residual clamping stress leading to modifications of the interfacial shear strength (the interfacial shear stress being apparently, in the present study, inversely proportional to BN thickness) and (ii) the effects of the thermal decomposition undergone by the ex-PCS fiber during processing leading to a more or less well achieved sequence of SiO<sub>2</sub>/C layers at the interfacial zone.
- The interphase thickness might be further optimized in terms of elastic constants, mechanical behavior and impact strength, to a value ranging between 0.15 μm and 0.5 μm, provided that the duration of processing is long enough to form an adequate (i. e. well achieved) interfacial structure.



## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported jointly by the French Ministry of Research and Technology and the Société Européenne de Propulsion through a grant given to S. P.. The authors are indebted to M. Lahaye for AES analyses and to B. Humez for performing the tensile and shear tests. Finally, the assistance of SEP for the SiC infiltration of the materials is acknowledged.

## REFERENCES

- [1]- A. G. EVANS and D. B. MARSHALL, "The mechanical behavior of ceramic matrix composites", *Acta Metall.*, 37, 2567-83 (1989).
- [2]- J. M. QUENISSET, "Damage mechanisms in ceramic matrix composites reinforced by continuous fibers", to appear in the proceedings of the 2nd European Conference on Advanced Materials and Processes, Euromat 91, Cambridge, U.K., July 1991.
- [3]- H. C. CAO, E. BISCHOFF, O. SBAIZERO, M. RUHLE, A. G. EVANS, D. B. MARSHALL and J. J. BRENNAN, "Effect of interfaces on the properties of fiber-reinforced ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [6], 1691-99 (1990).
- [4]- P. PERES, L. ANQUEZ and J. JAMET, " Micromechanical analysis of fracture in ceramic composites", (in french), *Revue Phys. Appl.* , 23, 213-28 (1988).
- [5]- A. J. CAPUTO, D. P. STINTON, R. A. LOWDEN and T. M. BESMANN, "Fiber-reinforced SiC composites with improved mechanical properties", *Ceram. Bull.*, 66 [2], 268-272 (1987).
- [6]- J. G. THEBAULT, "Fabrication Process of a composite material with a refractory reinforcement and a ceramic matrix and structure elaborated with such a process", *Fr. Patent 2 567 874 A1*, July 20, 1984.





- [7]- J. J. BRENNAN," Interfacial Characteristics of glass-ceramic matrix/SiC fiber composites", *J. de Physique, Colloque C5 Suppl.*,10 [49], 791-809 (1988).
- [8]- L. FILIPUZZI, G. CAMUS, J. THEBAULT and R. NASLAIN,"Effect of high temperature ageing treatments on the mechanical behavior of unidirectionnal SiC/SiC fibrous composites", pp. 283-289, *Proceedings of the 11<sup>th</sup> Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science*, edited by J. J. Bentzen et al. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1990.
- [9]- T. W. COYLE, H. M. CHAN and U. V. DESHMUKH,"Effects of heat treatments in air on the microstructure and mechanical behavior of the fiber/matrix interface in an LAS glass-ceramic matrix-SiC fiber composite", pp. 489-501, *Proceedings of the second International Conference on composite interfaces*, edited by H. Ishida, Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, 1988.
- [10]- R. W. RICE, "BN coating of ceramic fibers for ceramic fiber composites", U. S. Patent 4,642 271, Feb. 10, 1987.
- [11]- R.N. SINGH and M.K. BRUN, "Effect of Boron Nitride coating on fiber/matrix interactions", *Adv. Ceram. Mater.* **3**, [3], 235-237 (1988).
- [12]- R. A. LOWDEN and K. L. MORE, "The effect of fiber coating on interfacial shear strength and the mechanical behavior of ceramic composites", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol 170, 205-14 (1990).
- [13]- O. DUGNE, S. PROUHET, A. GUETTE, R. NASLAIN AND J. SEVELY, "Interface characterization by Transmission Electron Microscopy and Auger Electron Spectroscopy in tough SiC Fiber (Nicalon)-SiC matrix composites with a Boron Nitride interphase", pp. 129-135, *Proceedings of ECCM 3*, edited by A. R. Bunsell et al., Elsevier Applied Science, London and New-York, 1989.
- [14]- R. NASLAIN, O. DUGNE, A. GUETTE, J. SEVELY, C. ROBIN-BROSSE, J.P. ROCHER and J. COTTERET," Boron Nitride interphase in ceramic matrix composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [10], 2482-2488 (1991).



- [15]- E. MENESSIER, A. GUETTE, R. PAILLER, R. NASLAIN, L. RABARDEL, B. HOSTEN, T. MACKE and P. LESPADÉ, "Thermo-mechanical characterization of ceramic composites made of a LAS glass-ceramic reinforced with silicon carbide fibers", pp. 121-127, Proceedings of ECCM 3, edited by A. R. Bunsell et al., Elsevier Applied Science, London and New York 1989.
- [16]- R. A. LOWDEN, "Fiber coatings and the mechanical properties of fiber-reinforced ceramic composites", pp 619-630, Ceramic Transactions Vol. 19, Advanced Composite Materials, edited by M.D. Sacks, The American Ceramic Society Inc, Westerville Ohio, 1991.
- [17]- H. HANNACHE, J. M. QUENISSET, R. NASLAIN and L. HERAUD, "Composite materials made from a porous 2D-carbon-carbon preform densified with Boron Nitride by chemical vapour infiltration", J. Mater. Sci., 19, 202-212 (1984).
- [18]- R. NASLAIN, J. Y. ROSSIGNOL, P. HAGENMULLER, F. CHRISTIN, L. HERAUD and J. J. CHOURY, "Synthesis properties of new composite materials for high temperature applications based on carbon fibers and C-SiC or C-TiC hybrid matrices", Rev. Chimie Minérale, 18, 544-564 (1981).
- [19]- P. PLUVINAGE, M. BOUQUET, B. HUMEZ and J. M. QUENISSET, "Shear characterization of silicon carbide matrix composites"; pp. 435-440 Proceedings of ECCM4, edited by J. Fuller et al., Elsevier Applied Science, London and New York, 1990.
- [20]- T. MACKE, J. M. QUENISSET, D. NEUILLY, J. P. ROCHER and R. NASLAIN, "A comparative study of the impact behavior of ceramic matrix composites", Comp. Sci. and Tech., 37, 267-278 (1990).
- [21]- M. BOUQUET, J. M. BIRBIS and J. M. QUENISSET, "Toughness assessment of ceramic matrix composites", Comp. Sci. and Tech., 37, 223-248 (1990).



- [22]- M. BOUQUET, J. M. BIRBIS, J. M. QUENISSET and R. NASLAIN, "Mechanical behavior study of ceramic matrix composites with a view to toughness characterization"; pp. 248-259, Proceedings of ICCM6-ECCM2, edited by F. L. Matthews et al., Elsevier Applied Science, London and New-York, 1987.
- [23]- W. S. KUO and T. W. CHOU, "Modeling of the thermomechanical behavior of glass matrix composites", pp. 311-318, in metal and ceramic matrix composites : processing, modeling and mechanical behavior, edited by R. B. Bhagat et al., The Minerals, Metals and Materials Society, 1990.
- [24]- J. LEMAITRE and J.L. CHABOCHE, "Phenomenological aspect of damage induced fracture", (in french) J. Méca. Appl., 2, 167-189 (1978).
- [25]- T. MACKE, J. J. BALETTE PAPE and J. M. QUENISSET, "A method for evaluation of dynamic toughness and impact loading resistance", in impact loading and dynamic behavior of materials, vol. 1, edited by C. Y. Chien et al., DGM Informations Gesellschaft, 289-296 (1987).
- [26]- O. DUGNE, "Chemical, microstructural and micromechanical aspects of SiC-SiC composite materials with a boron nitride interphase" Thesis n° 375, University of Bordeaux (1989).
- [27]- J. C. CAVALIER, A. LACOMBE, J. M. ROUGES, "Ceramic matrix composites, new materials with very high performances", pp. 99-110, Proceedings of ECCM 3 (in french), edited by A. R. Bunsell et al, Elsevier Applied Science, London and New York (1989).
- [28]- W. S. KUO and T. W. CHOU, "Modeling of nonlinear constitutive relations of woven ceramic composites", Ceram. Eng. Sci. Proc. 12[7-8], 1556-1573 (1991).
- [29]- C. W. BERT, "Classical lamination theory", pp 11-16, in Manual on Experimental Methods for Mechanical Testing of Composites, edited by R. L. Pendleton and M. F. Tuttle, Elsevier Applied Science, London and New-York, 1989.



- [30]- J. F. VILLENEUVE, "Thermal expansion and thermomechanical behavior in tension and torsion of some ceramic fibers or monofilaments" Thesis, University of Bordeaux (1991).
- [31]- J. AVESTON, G. A. COOPER and A. KELLY, "Single and multiple fracture"; pp. 15-26, Proceedings of the Conference on the properties of fiber composites, National Physical Laboratory, England, November 4, 1971. IPC Science and Technology Press, Guilford, U. K., 1971.
- [32]- Y. MIKATA and M. TAYA, "Stress Field in a Coated Continuous Fiber Composite Subjected to Thermo-Mechanical Loadings", J. Comp. Materials, 19, 554-578 (1985).
- [33]- D. COJEAN, M. MONTHIOUX and A. OBERLIN, "Microtexture of interphases in silicon carbide matrix and fiber composites, with respect to their mechanical properties", C. R. Acad. Sci. Paris (in french), t. 311, Série II, 291-294 (1990).





## APPENDIX

### Determination of the BN interphase content in the 2D SiC / BN / SiC composites

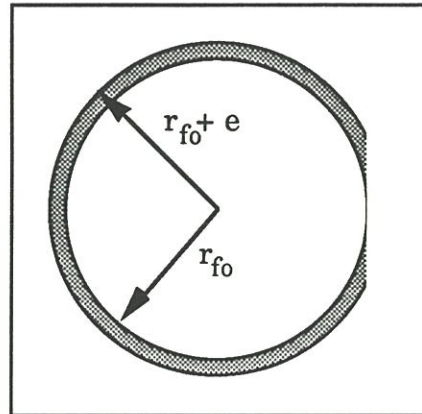


Fig.1: Schematic representation of a fiber/interphase system inside a composite

The surface of BN associated with one fiber having  $n$  points of contact is :

$$S_c = \pi((r_{fo} + e)^2 - r_{fo}^2) - n[(r_{fo} + e)^2 \left(\frac{\pi}{2} - \text{Arcsin}\left(\frac{r_{fo}}{r_{fo} + e}\right)\right) - r_{fo}\sqrt{(r_{fo} + e)^2 - r_{fo}^2}]$$

Then the BN content  $V_i$ , is derived by using the relation :

$$V_i = \frac{\rho_i V_f S_c}{\rho_c \pi r_{fo}^2}$$

with  $r_{fo}$  : average radius of the Si-C-O ex-PCS fiber (7  $\mu\text{m}$ )

$e$  : interphase thickness (0.15, 0.5 and 2.7  $\mu\text{m}$ , respectively)

$V_f$  : fiber content (0.37)

$\rho_i$  : density of the BN-CVD interphase (1.75  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

$\rho_c$  : density of the composite materials (Table I)

$n$  : number of contact points between fibers in actual composites

(averagely taken equal to 2 from micrographic observations)



**ANNEXE I**

.....

**MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE DE L'INSTALLATION DE CVD  
DE NITRURE DE BORE**

<b>1- CHOIX DE L'INSTALLATION.....</b>	<b>97</b>
<b>1.1- Objectifs.....</b>	<b>97</b>
<b>1.2- Caractéristiques.....</b>	<b>98</b>
<b>2- DESCRIPTION DE L'INSTALLATION .....</b>	<b>98</b>
<b>3- CONTROLE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>100</b>
<b>3.1- Pression totale.....</b>	<b>100</b>
<b>3.2- Température.....</b>	<b>100</b>
<b>3.3- Débits partiels .....</b>	<b>101</b>
<b>4- MESURES CINETIQUES IN-SITU .....</b>	<b>102</b>
<b>4.1- Microbalance .....</b>	<b>102</b>
<b>4.2- Mode opératoire.....</b>	<b>102</b>
<b>5- INFORMATISATION DE L'INSTALLATION .....</b>	<b>103</b>
<b>5.1- Configuration des signaux.....</b>	<b>104</b>
<b>5.2- Centrale de mesure.....</b>	<b>104</b>
<b>5.3- Logiciel d'acquisition et de pilotage .....</b>	<b>105</b>



## MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE DE L'INSTALLATION DE CVD DE NITRURE DE BORE

.....

### 1- CHOIX DE L'INSTALLATION

#### 1.1- Objectifs

Le réacteur de CVD, conçu, réalisé et mis en œuvre au cours de cette étude, est destiné à l'étude cinétique des dépôts de nitrure de bore à partir du système  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$ . Il doit permettre la mesure reproductible des vitesses de dépôt et le suivi en continu de leur variation en fonction des paramètres d'élaboration : température T, pression P, débit total Q et composition de la phase gazeuse initiale (débits partiels des gaz  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , Ar). Ces paramètres expérimentaux doivent être maîtrisés avec grande précision et cependant offrir de larges gammes de variation qui permettent de modifier les mécanismes mis en jeu lors de la formation de BN. La dynamique des écoulements gazeux et l'étendue de la zone isotherme sont des éléments à prendre particulièrement en compte lors de la conception d'une telle unité d'élaboration.

## 1.2- Caractéristiques

Le réacteur est de type :

- **LPCVD**, car les cinétiques contrôlées par les réactions chimiques apparaissent préférentiellement à basse pression, dans le domaine de température étudié (ce sont par ailleurs les conditions effectivement utilisées en CVI)

- **tubulaire cylindrique** afin d'établir un écoulement de la phase gazeuse de type laminaire,

- **à parois chaudes**, parce qu'une large zone isotherme évite la convection naturelle des gaz,

- **vertical** puisque le substrat est suspendu à une microbalance, sa masse est suivie en continu.

Ces caractéristiques avaient déjà été retenues dans le cadre de la mise en œuvre du réacteur CVD de silicium et de carbure de silicium par C. PREBENDE (thèse n° 347, Université de Bordeaux I, C. Prebende) et F. LANGLAIS.

## 2- DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

Les **sources gazeuses** utilisées ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{NH}_3$  et Ar) sont confinées dans des armoires de sécurité reliées à une gaine d'extraction. La distribution des gaz se fait par l'intermédiaire d'un tableau haute pression/basse pression installé dans l'armoire de sécurité, puis d'un réseau basse pression constitué de tubes en acier inoxydable électropolis aboutissant au panneau de gaz de l'installation. Après la régulation de leurs débits, les gaz réactifs  $\text{BF}_3$  et  $\text{NH}_3$  sont introduits séparément dans le tube réacteur par deux injecteurs en

acier inoxydable au niveau d'une zone suffisamment chaude pour éviter la formation de produits solides du type  $\text{BF}_x\text{NH}_x$  ( $x= 3$  et/ou  $4$ ) qui viendraient les obstruer. Cependant la distance qui sépare les injecteurs du substrat est suffisante pour qu'un écoulement de type laminaire s'établisse (voir Annexe II). L'argon est introduit par la microbalance dont il assure la protection vis à vis de la rétrodiffusion de gaz corrosifs.

Le **tube réactionnel** est soit constitué d'un tube de silice vitreuse, soit d'un tube de carbone vitreux, (possibilité d'atteindre des températures plus élevées), de diamètre intérieur 50 mm et de hauteur 700 mm. Ce tube, isolé de l'atmosphère ambiante par un presse-étoupe, est monté dans une enceinte protectrice en acier inoxydable (316 L) dont les doubles parois (couvercle, fond et fût) sont refroidies par une circulation d'eau.

Le **système de chauffage** est de type inductif haute fréquence. L'inducteur est un solénoïde en cuivre ; le suscepteur, un cylindre de graphite ( hauteur 150 mm), est placé à l'extérieur du tube réacteur afin d'éviter de perturber l'écoulement gazeux. Le chauffage de la zone réactionnelle est assuré par le rayonnement du suscepteur. Une isolation thermique externe évite les déperditions de rayonnement et de chaleur. Ce mode de chauffage, les matériaux utilisés (graphite ou carbone vitreux) et les circuits de refroidissement permettent d'atteindre en toute sécurité et rapidement des températures de l'ordre de 1700 °C.



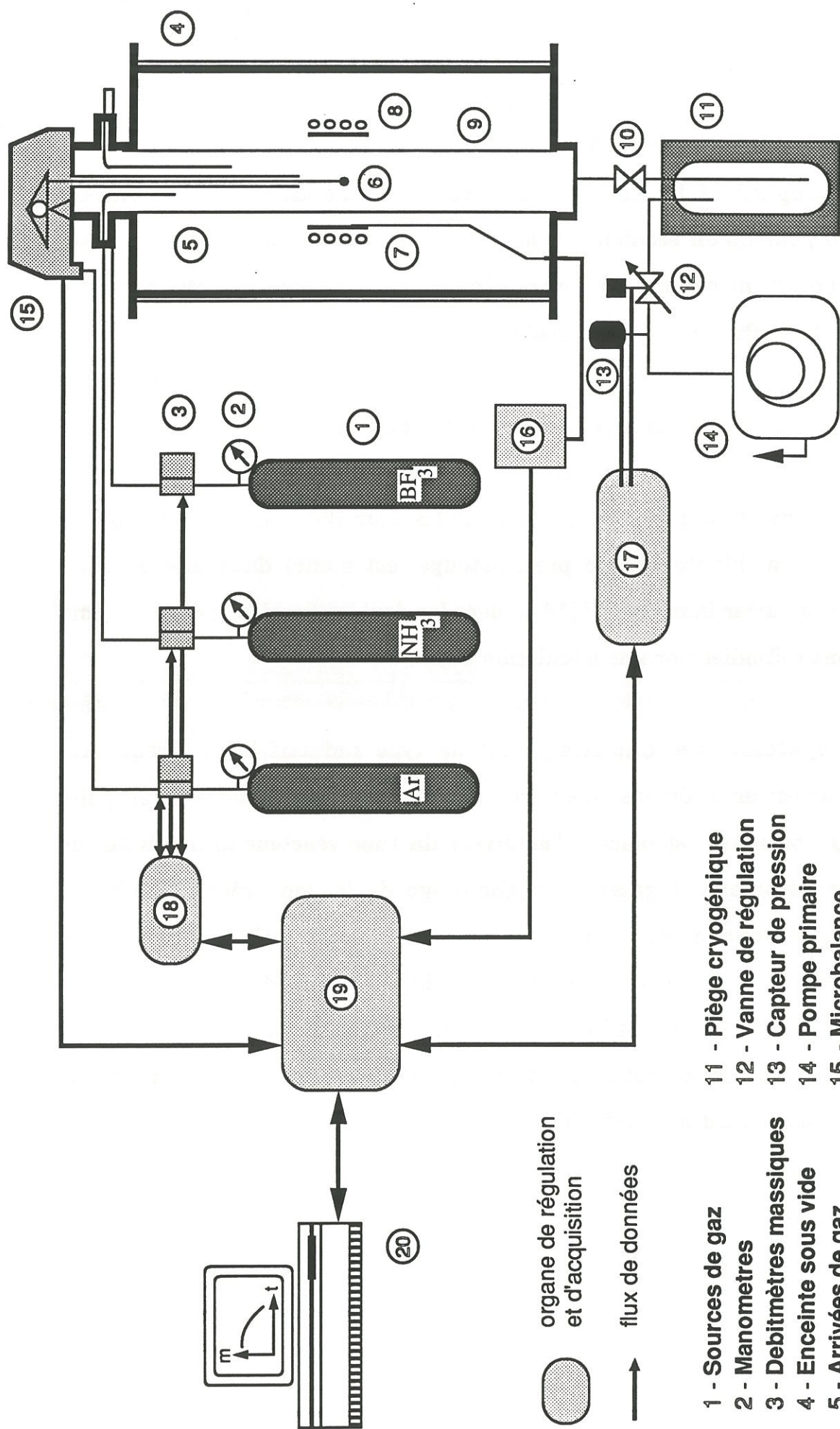


Fig.1 : Schéma général du réacteur de dépôt chimique en phase vapeur

- |   |   |
|---|---|
| <p>1 - Sources de gaz</p> <p>2 - Manomètres</p> <p>3 - Débitmètres massiques</p> <p>4 - Enceinte sous vide</p> <p>5 - Arrivées de gaz</p> <p>6 - Substrat</p> <p>7 - Thermocouple</p> <p>8 - Inducteur, suscepteur</p> <p>9 - Tube reacteur</p> <p>10 - Vanne d'isolement</p> | <p>11 - Piège cryogénique</p> <p>12 - Vanne de régulation</p> <p>13 - Capteur de pression</p> <p>14 - Pompe primaire</p> <p>15 - Microbalance</p> <p>16 - Régulateur de température</p> <p>17 - Régulateur de pression</p> <p>18 - Régulateur de débits</p> <p>19 - Centrale de mesure</p> <p>20 - Microordinateur de gestion</p> |
|---|---|

organe de régulation et d'acquisition

flux de données

### **3- CONTROLE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX**

L'appareillage étant destiné à la détermination des lois cinétiques de dépôt de nitrure de bore, la régulation des paramètres d'élaboration doit être particulièrement rigoureuse.

#### **3.1- Pression totale**

Le tube réacteur est maintenu sous vide au moyen d'une pompe à palettes (trivac D 65 BCS de Leybold-Heraeus). La pression est mesurée à l'aide d'un capteur capacitif thermostaté (manomètre 122 AA de MKS) placé en sortie de réacteur. Deux capteurs ont été utilisés, de gamme de mesure respective 0,001 à 13,3 kPa et 0,01 à 100 kPa. Une vanne papillon (253 A de MKS), asservie à un régulateur (252 A de MKS), assure le maintien de la pression à une valeur de consigne comprise entre 0,1 et 100 kPa, pour les débits envisagés.

#### **3.2- Température**

La température de la zone de dépôt est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type B (Platine rhodié 6-13 %) dont le choix a été dicté par les températures maximales à atteindre. La régulation de cette température est réalisée par un régulateur PID (818 P de Eurotherm) qui délivre un signal analogique transmis à la commande de puissance du générateur et qui permet la régulation de la source de puissance asservie à la lecture de température. Le profil de température au sein du réacteur est réalisé à l'aide un thermocouple

axial amovible. Une zone isotherme ( $\pm 5$  °C) d'une hauteur de 50 mm est observée. Il a été vérifié que les variations de pression et de débit envisagées ne modifiaient pas l'étendue de cette zone.

### 3.3- Débits partiels

Les trois espèces utilisées sont gazeuses à température ambiante, des débitmètres massiques (AFC 25 de ASM Qualiflow) mesurent et régulent leurs débits volumiques dans des conditions standard (25 °C et 101,325 kPa). L'utilisation des sources BF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> implique l'adoption de certaines précautions. Ces deux espèces sont mélangées dans le réacteur à des températures suffisamment élevées pour éviter la formation de produit d'addition solides qui risqueraient d'obstruer rapidement les canalisations. D'autre part, ces gaz corrosifs nécessitent la mise en place d'un système de purge des canalisations lors d'un arrêt prolongé de leur utilisation. Deux vannes trois voies permettent de dériver le flux d'argon dans les lignes et débitmètres de BF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> pour procéder à ces purges. Trois grandeurs caractérisant les débits sont utilisées au cours de l'étude cinétique :

- Q est le débit total du mélange gazeux :  $Q = Q_{Ar} + Q_{NH_3} + Q_{BF_3}$

- $\alpha$  est le rapport des espèces réactives :  $\alpha = \frac{Q_{NH_3}}{Q_{BF_3}}$

- $\beta$  est le rapport de dilution par l'argon :  $\beta = \frac{Q_{Ar}}{Q_{NH_3} + Q_{BF_3}}$

La connaissance de Q,  $\alpha$ ,  $\beta$  et P permet de calculer les pressions partielles des trois espèces BF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> et Ar :

comme  $P = P_{Ar} + P_{NH_3} + P_{BF_3}$

$$\alpha = \frac{P_{NH_3}}{P_{BF_3}}$$

et  $\beta = \frac{P_{Ar}}{P_{NH_3} + P_{BF_3}}$

il vient

$$P_{Ar} = \frac{1}{1+(1/\beta)} \cdot P = \frac{\beta}{1+\beta} \cdot P$$

$$P_{NH_3} = \frac{1-1/(1+1/\beta)}{1+(1/\alpha)} \cdot P = \frac{\alpha}{(1+\alpha)(1+\beta)} \cdot P$$

$$P_{BF_3} = \frac{1-1/(1+1/\beta)}{1+\alpha} \cdot P = \frac{1}{(1+\alpha)(1+\beta)} \cdot P$$

#### 4- MESURES CINÉTIQUES IN-SITU

##### 4.1- Microbalance

La mesure de la cinétique de dépôt est effectuée à l'aide d'une microbalance (B 85 de Setaram) détectant des variations de masse de 2,5 µg. L'échantillon, une pastille de graphite (Ø=10 mm, e= 1mm), est suspendu à l'un des bras du fléau par l'intermédiaire d'un fil de tungstène (Ø = 50 µm). L'équilibre du fléau est obtenu par une tare appropriée. La valeur  $\Delta m = m_{\text{échantillon}} - m_{\text{tare}}$  est disponible sous la forme d'un signal logique à la sortie du voltmètre numérique de la microbalance. Ce signal est repris par une centrale de mesure reliée à un micro-ordinateur, l'acquisition de couples (masse, temps) convient à un suivi en continu du processus de dépôt.

##### 4.2- Mode opératoire

La procédure opératoire est la suivante :

- dégazage du tube réacteur au vide limite de l'installation

- balayage d'argon
- mise en place et vérification du protocole de communication microbalance-micro-ordinateur
- chauffage de la zone réactionnelle à température de consigne
- régulation à la pression de consigne
- régulation de l'argon au débit de consigne
- mise en place des consignes de débits pour BF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>
- envoi de ces gaz dans l'enceinte
- attente des stabilisations en température et en pression
- attente de la stabilisation de la vitesse de prise de masse

Lorsque la vitesse de dépôt stable est obtenue le régime est stationnaire (Fig. 2). La pente,  $\Delta m/\Delta t$ , de la droite représentant la prise de masse en fonction du temps permet de déduire la vitesse de dépôt :

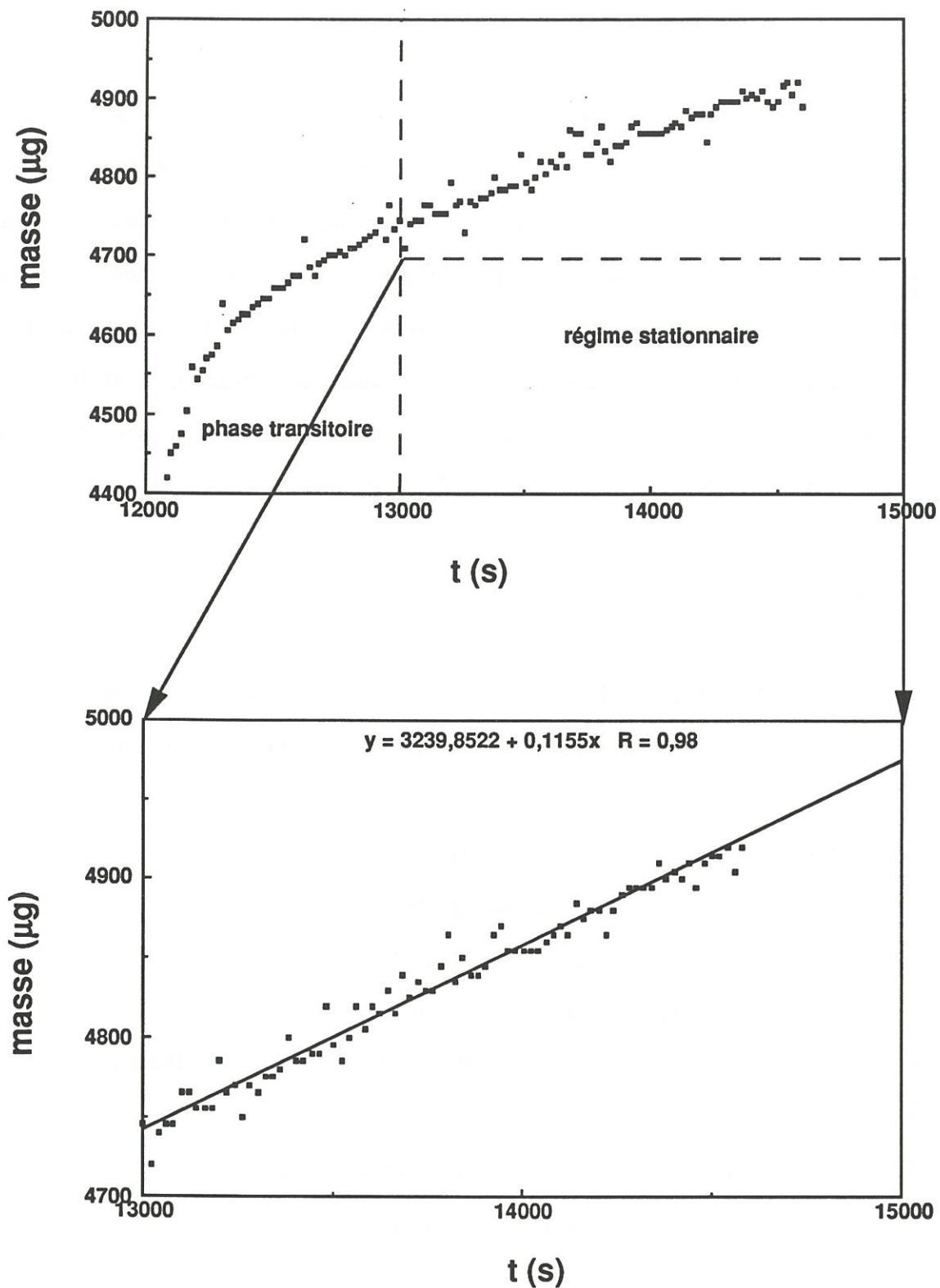
$$R = \frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

où S représente la surface du substrat, R représente la vitesse de dépôt exprimée en  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{mn}^{-1}$ .

A chaque début d'expérimentation il est préférable de vérifier la vitesse de dépôt obtenue pour des conditions d'élaboration parfaitement connues de manière à contrôler le parfait état de fonctionnement du réacteur.

## 5- INFORMATISATION DE L'INSTALLATION

Les objectifs de l'informatisation des installations de CVD sont multiples. A tout instant, les paramètres d'élaboration doivent être enregistrés



**Fig.2 : Variation de masse du substrat pendant un dépôt de BN : a) courbe globale montrant la phase transitoire et le régime stationnaire, b) régime stationnaire correspondant à une vitesse de prise de masse de 0,12 μg/s**

et régulés afin de réduire leurs possibilité de dérive dans le temps et de réaliser des cycles de CVD (ou CVI) contenant des séquences complexes d'élaboration. D'autre part, la surveillance en continu des conditions de fonctionnement de l'installation permet d'établir des procédures d'arrêt d'urgence en cas d'incident. Dans le cadre du choix des matériels à mettre en œuvre, certaines contingences sont à prendre en compte : (i) pollution chimique issue des produits corrosifs utilisés , (ii) pollution électromagnétique générée par les circuits oscillants du générateur à haute fréquence.

### **5.1- Configuration des signaux**

- BCD parallèle (17 charges TTL) pour la sortie microbalance
- 0-5 V analogique pour les entrées et sorties des débitmètres massiques
- 0-5 V et 0-10 V analogiques respectivement pour l'entrée et la sortie du régulateur de température
- 0-5 V et 0-10 V analogiques respectivement pour la sortie et l'entrée du régulateur de pression
- relais pour les vannes électropneumatiques du tableau de gaz
- relais pour les commandes d'ouverture et fermeture de la vanne papillon de la régulation de pression.

### **5.2- Centrale de mesure**

Cette centrale de mesure assure, par l'intermédiaire d'une série de cartes d'entrée-sortie, l'acquisition des voies logiques (microbalance) et

analogiques (régulateurs), la transmission des consignes externes appliquées aux régulateurs sous la forme de signaux analogiques et la commande des divers relais actionnant les vannes de l'installation. Cette centrale est installée auprès du réacteur de CVD, elle est adaptée à des conditions d'utilisation en milieu agressif (blindage et isolation du châssis). Elle est reliée au micro-ordinateur, installé hors du laboratoire, par une liaison IEEE 488 dont les protocoles de communication sont souples et relativement aisés à mettre en œuvre. Cette configuration allie plusieurs avantages :

- la possibilité d'évolution par l'adjonction de nouvelles cartes d'acquisition ou de contrôle dans la centrale de mesure,
- l'indépendance vis à vis du micro-ordinateur choisi,
- l'éloignement de celui-ci de l'ambiance agressive du laboratoire.

### **5.3- Logiciel d'acquisition et de pilotage**

Ce logiciel d'acquisition et de pilotage est un programme réalisé à partir d'un générateur d'application (LabView de National instrument). Son rôle est d'échanger les informations de régulation et de contrôle entre la centrale de mesure et le micro-ordinateur sous forme de chaînes de caractères ASCII formatées. Les données sont traitées dans des modules d'exploitation et de gestion. Ces modules concernent le suivi de la masse de céramique formée, la mise en place d'une procédure de purge du tableau de gaz, la lecture des paramètres et la mise en place des consignes dans les systèmes de régulation. Ces modules sont disponibles sous une forme élémentaire, il n'ont pas été, jusqu'à présent, intégrés dans une structure unique qui assurerait l'automatisation de l'intégralité d'une expérimentation de CVD. L'élaboration d'un tel logiciel prenant en compte toutes les étapes de la procédure opératoire,



permettant une grande diversité de séquences d'élaboration, un suivi plus précis des phénomènes complexes de la CVI et une bonne gestion de procédure de sauvegarde en cas d'incident peut représenter une voie d'amélioration importante des procédés d'élaboration des matériaux composites thermostrostructuraux.

**ANNEXE II**

.....

**REGIME D'ECOULEMENT**

**1- NOMBRE DE REYNOLDS ET REGIME D'ECOULEMENT.....108**  
**2- APPLICATION AU SYSTEME BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-Ar.....111**  
**REFERENCES .....112**



## REGIME D'ÉCOULEMENT

.....

### 1- NOMBRE DE REYNOLDS ET REGIME D'ÉCOULEMENT

Dans le cas d'un écoulement par convection forcée (cas d'un réacteur de LPCVD) le nombre de Reynolds caractérise le rapport des forces de viscosité ; il est défini par :

$$Re = \frac{V_m d}{\nu} = \frac{\rho V_m d}{\mu} = \frac{\rho Q}{S} \frac{d}{\mu} \quad (1)$$

avec

$V_m$  : vitesse moyenne du fluide (m.s<sup>-1</sup>)

$d$  : diamètre du réacteur (m)

$\nu$  : viscosité cinématique (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$\rho$  : masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>)

$\mu$  : viscosité dynamique (Pl)

$Q$  : débit volumique total (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)

$S$  : section du réacteur (m<sup>2</sup>)

- Si  $Re > 5000$ , le régime est dit turbulent
- Si  $Re < 2000$ , le régime est dit laminaire
- Si  $Re < 10$ , le régime est dit laminaire rampant

La longueur de tube cylindrique, nécessaire à l'établissement d'un régime d'écoulement laminaire au-delà de la dernière zone de perturbation, est donnée en fonction du diamètre du tube  $d$  et du nombre de Reynolds par l'expression:

$$l = 0,035 \text{ Re } d \quad (2)$$

D'après la loi des gaz parfaits,  $\rho$  et  $Q$  peuvent s'écrire :

$$\rho = \frac{MP}{RT} \quad Q = \frac{P_s}{P} \frac{T}{T_s} Q_{cs} \quad (3),(4)$$

avec

$M$  : masse molaire du gaz (g)

$P$  : pression ( $P_s=1 \text{ atm}$ )

$T$  : température ( $T_s=273,15 \text{ K}$ )

$R$  : constante des gaz parfaits

$Q_{cs}$  : débit volumique total dans des conditions standards

(1sccm=  $1 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$  dans les conditions standards)

D'où l'expression du nombre de Reynolds pour un tube cylindrique:

$$\text{Re} = \frac{M}{\mu} \frac{P_s}{RT_s} Q_{cs} \frac{d}{s} = \frac{M}{\mu} \frac{P_s}{RT_s} \frac{4Q_{cs}}{\pi d} \quad (5)$$

Les développements qui suivent sont extraits de deux ouvrages traitant en particulier de la viscosité des gaz [1, 2].

Dans la *théorie de Chapman-Enskog* [3], la viscosité d'un gaz pur monoatomique, à basse pression, est donnée par la relation suivante :

$$\mu = 2,6693 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{(M.T)}}{\sigma^2 \Omega} \quad (6)$$

L'établissement de cette relation fait appel aux paramètres entrant dans la définition de la *fonction énergie potentielle de Lennard-Jones*, *fonction empirique* décrivant les interaction de deux molécules dans la phase gazeuse :

$\sigma$  : diamètre caractéristique des molécules "diamètre collision" (Å)

$\epsilon$  : énergie caractéristique d'interaction moléculaire

$\Omega$  : fonction potentielle de Lennard-Jones (grandeur adimensionnelle)

$\Omega = f(T^*)$  avec  $T^* = kT/\epsilon$

Une équation empirique proposé par Neufeld et al. [4] convient à une résolution numérique de  $\Omega$  avec une précision satisfaisante :

$$\Omega = [A(T^*)^{-B}] + C [\exp (-DT^*)] + E [\exp (-FT^*)] \quad (7)$$

avec  $A=1,16145$  ;  $B=0,14874$  ;  $C=0,52487$  ;  $D=0,77320$  ;  $E=2,16178$  ;  $F=2,43787$

Si la relation (5) s'applique à un mélange gazeux,  $M$  doit représenter la masse molaire moyenne du mélange et  $\mu_{\text{mix}}$  la viscosité dynamique du mélange. La viscosité dynamique d'un mélange, sous faible pression, s'exprime par la formule semi empirique de Wilke [5]:

$$\mu_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}} \quad (8)$$

où

$x_i$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$

$\mu_i$  est la viscosité dynamique de l'espèce  $i$

$\phi_{ij}$  est un coefficient d'interaction entre les espèces  $i$  et  $j$

$\phi_{ij}$  coefficient est donné par:

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2 \quad (9)$$

Un programme de calcul a été réalisé. Il permet de calculer le nombre de Reynolds ainsi que de la longueur d'établissement d'un régime d'écoulement laminaire après la dernière perturbation en fonction de la composition de la phase gazeuse, de la température du débit total et du diamètre du tube .

## 2- APPLICATION AU SYSTEME $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$

Le calcul du nombre de Reynolds nécessite la connaissance de plusieurs données relatives à chaque espèce gazeuse : La masse molaire, mais surtout  $\sigma$ , diamètre caractéristique des molécules ("diamètre collision" (Å)), et  $\varepsilon$ , énergie caractéristique d'interaction moléculaire. Pour les gaz utilisés les valeurs sont disponibles dans la bibliographie [2] (pour Ar,  $\sigma=3,542$  Å  $\varepsilon/k= 93,3$  T, pour  $\text{BF}_3$  ;  $\sigma=4,198$  (Å)  $\varepsilon/k= 186,3$  T et pour  $\text{NH}_3$  ;  $\sigma= 2,90$  (Å)  $\varepsilon/k= 558,3$  T).

Les figures 1 à 3 donnent la distance d'établissement du régime laminaire après la dernière perturbation pour les gaz purs respectifs. Il est à souligner que BF<sub>3</sub> contribue à fortement augmenter cette distance par rapport à NH<sub>3</sub> et l'argon. Pour BF<sub>3</sub>, Le rapport  $\frac{M}{\mu}$  vaut plus du double de ceux calculés pour NH<sub>3</sub> et Ar dans toute la gamme de température envisagée. L'étude de la longueur d'établissement du régime dans le cas de conditions expérimentales envisagées est résumée aux figures 4 à 6. Pour la raison invoquée ci-dessus cette longueur croit quand la proportion de BF<sub>3</sub> augmente dans la phase gazeuse. Cependant, il ne faut jamais plus de 3,5 cm pour que le régime laminaire soit atteint. Ces valeurs limites ne sont enregistrées que dans des cas extrêmes, forts débits, rapport  $\alpha$  faible et très basses températures. Cette étude permet de conclure qu'en moyenne une distance de l'ordre du centimètre suffit à l'établissement d'un régime laminaire du flux gazeux. Dans la pratique la dernière injection de gaz à l'intérieur du réacteur s'effectue à 8 cm du substrat.

## REFERENCES

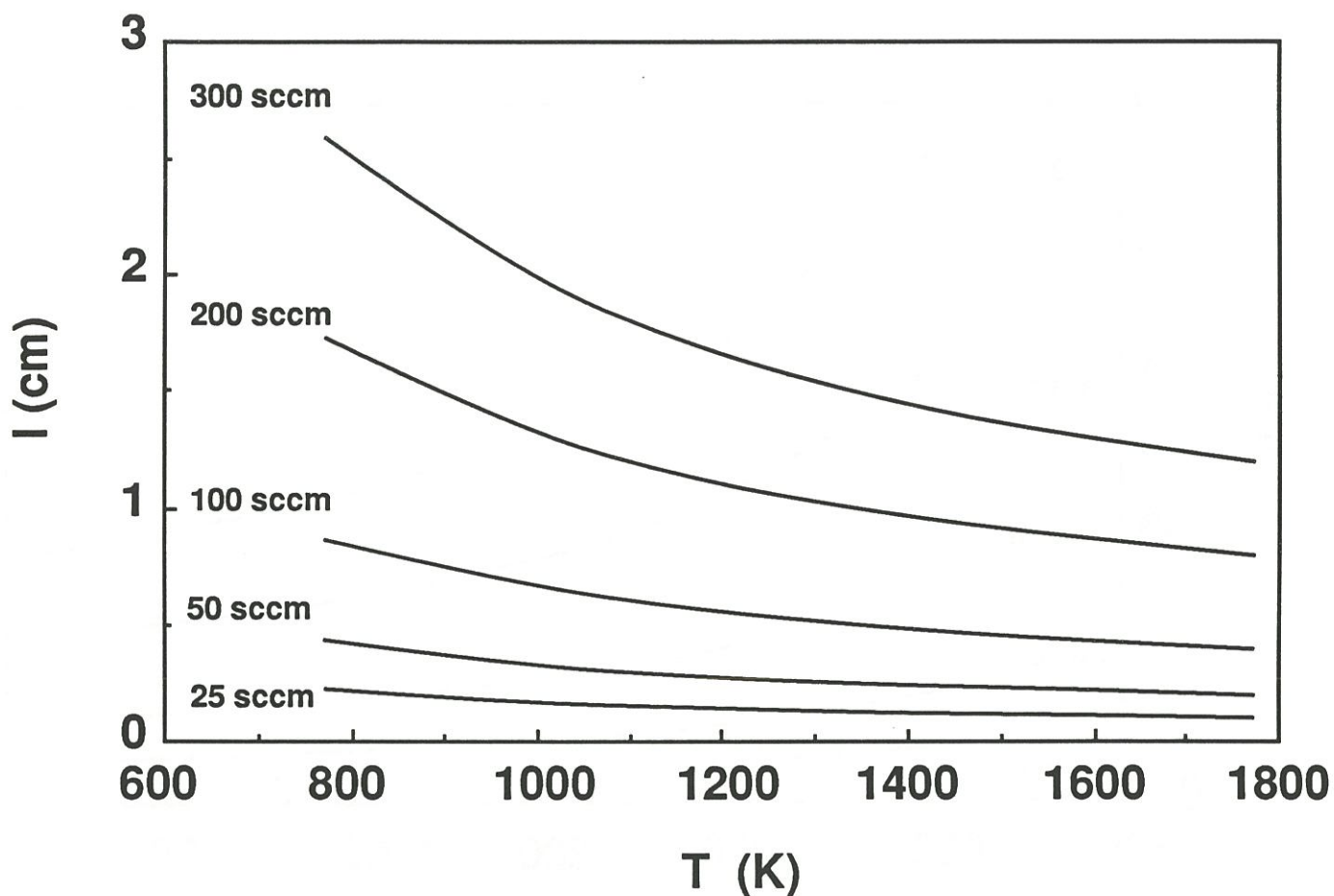
- [1]- R. B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, (J.Wiley et sons ,eds),(1960)
- [2]- R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The properties of gases and liquids*, 4 th Ed.(McGraw-Hill Book company,eds),(1987)



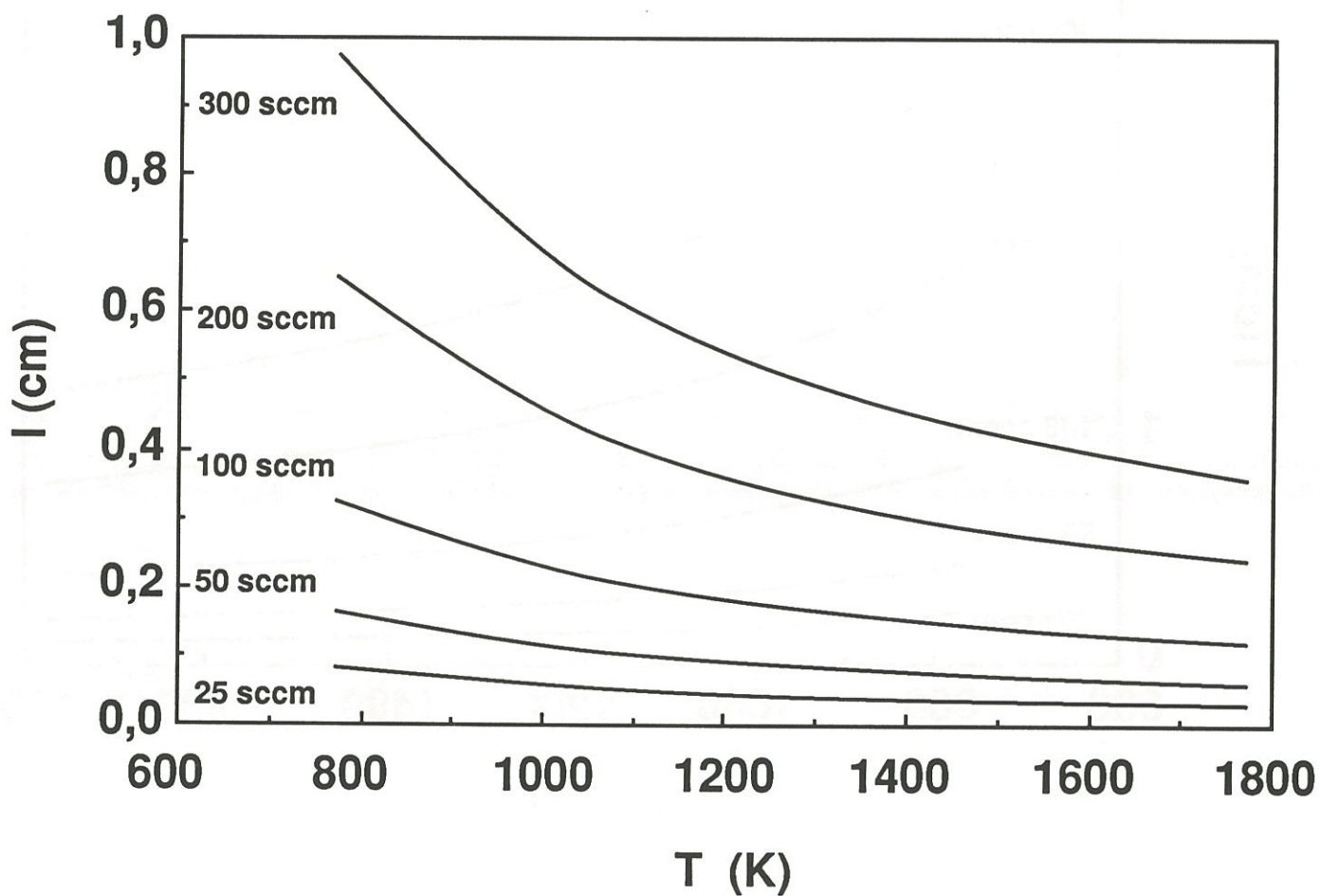
[3]-S. Chapman et T.G. Cowling, *mathematical theory of non-uniform gases*, 2nd Ed. (Cambridge University Press), (1951)

[4]-P.D. Neufeld, A.R. Janzen et R.A. Aziz, *J.Chem.Phys.*, **57**, 1000 (1950)

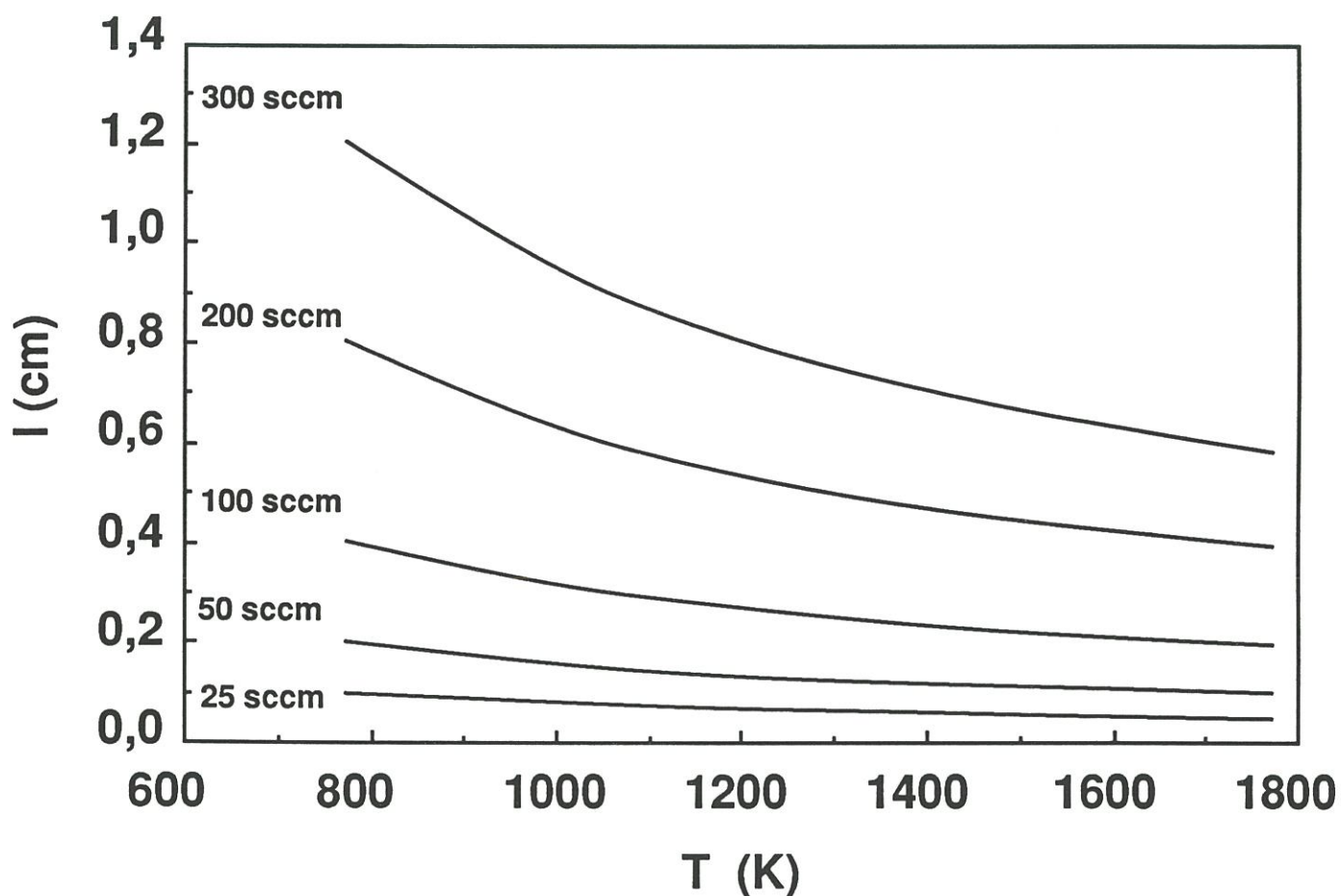
[5]-C.R. Wilke, *J.Chem.Phys.*, **18**, 517-519 (1950)



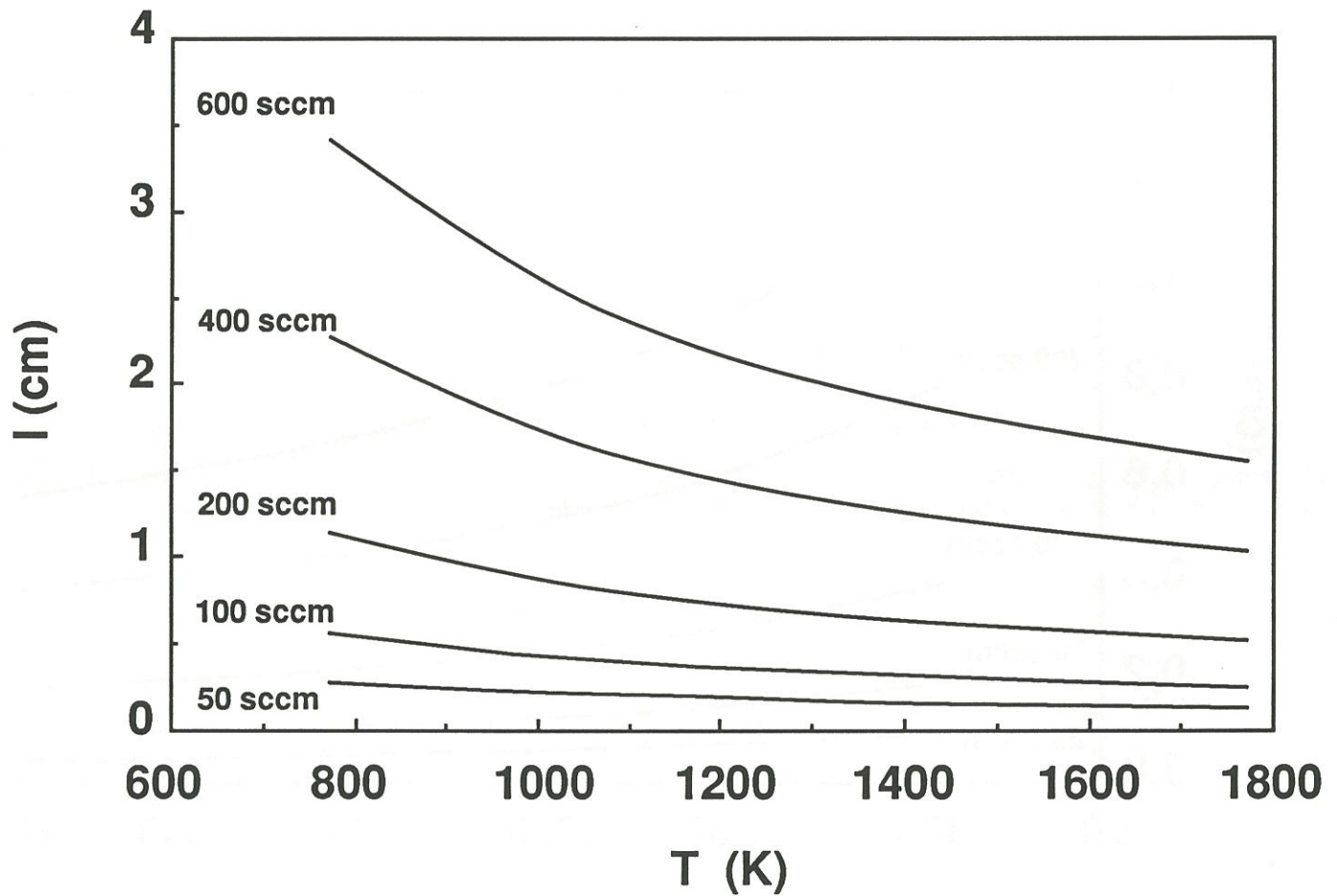
**Fig.1 : Variation de la longueur d'établissement du régime laminaire en fonction de la température pour différentes valeurs du débit de  $\text{BF}_3$**



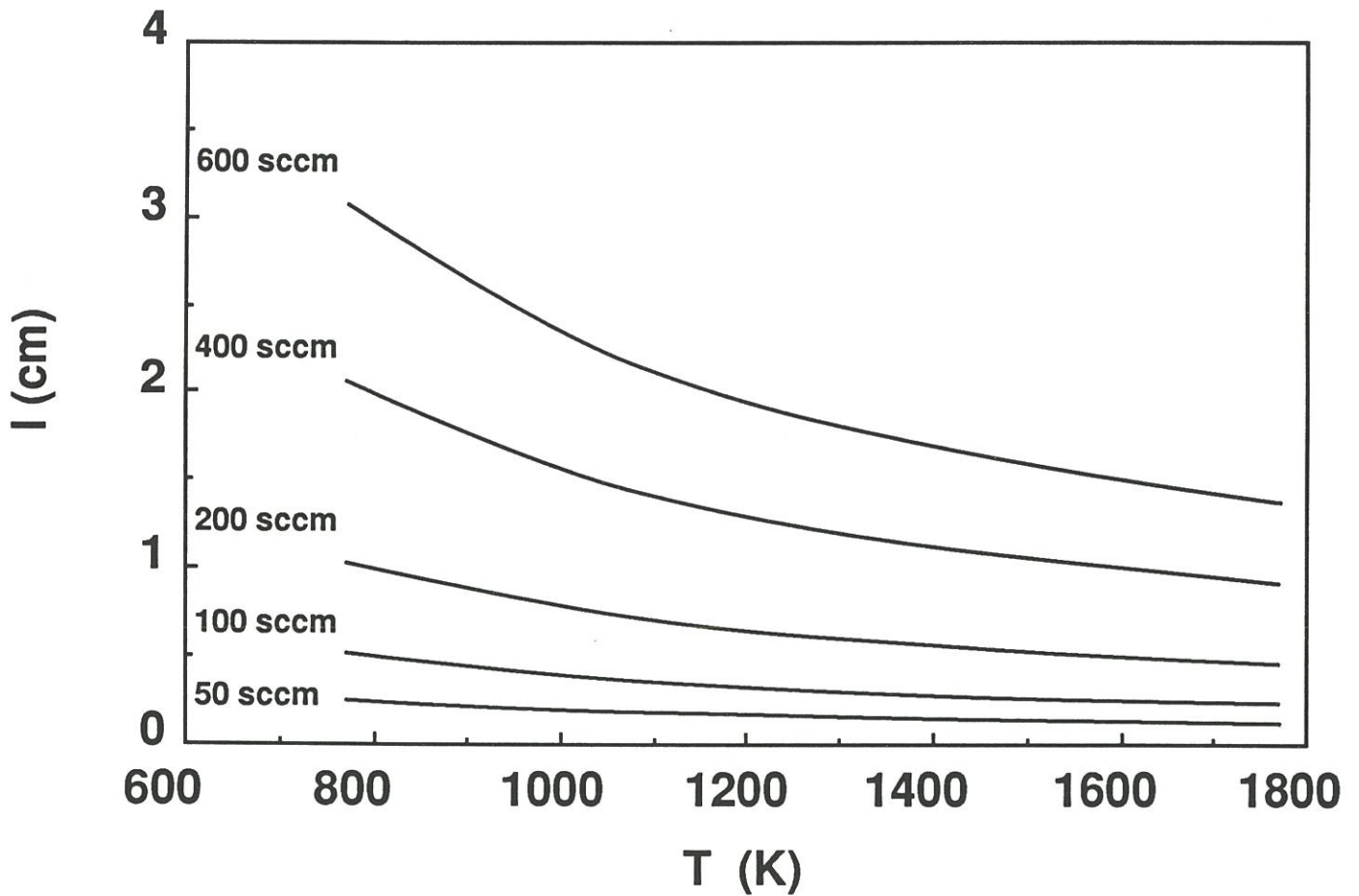
**Fig.2 : Variation de la longueur d'établissement du régime laminaire en fonction de la température pour différentes valeurs du débit de  $\text{NH}_3$**



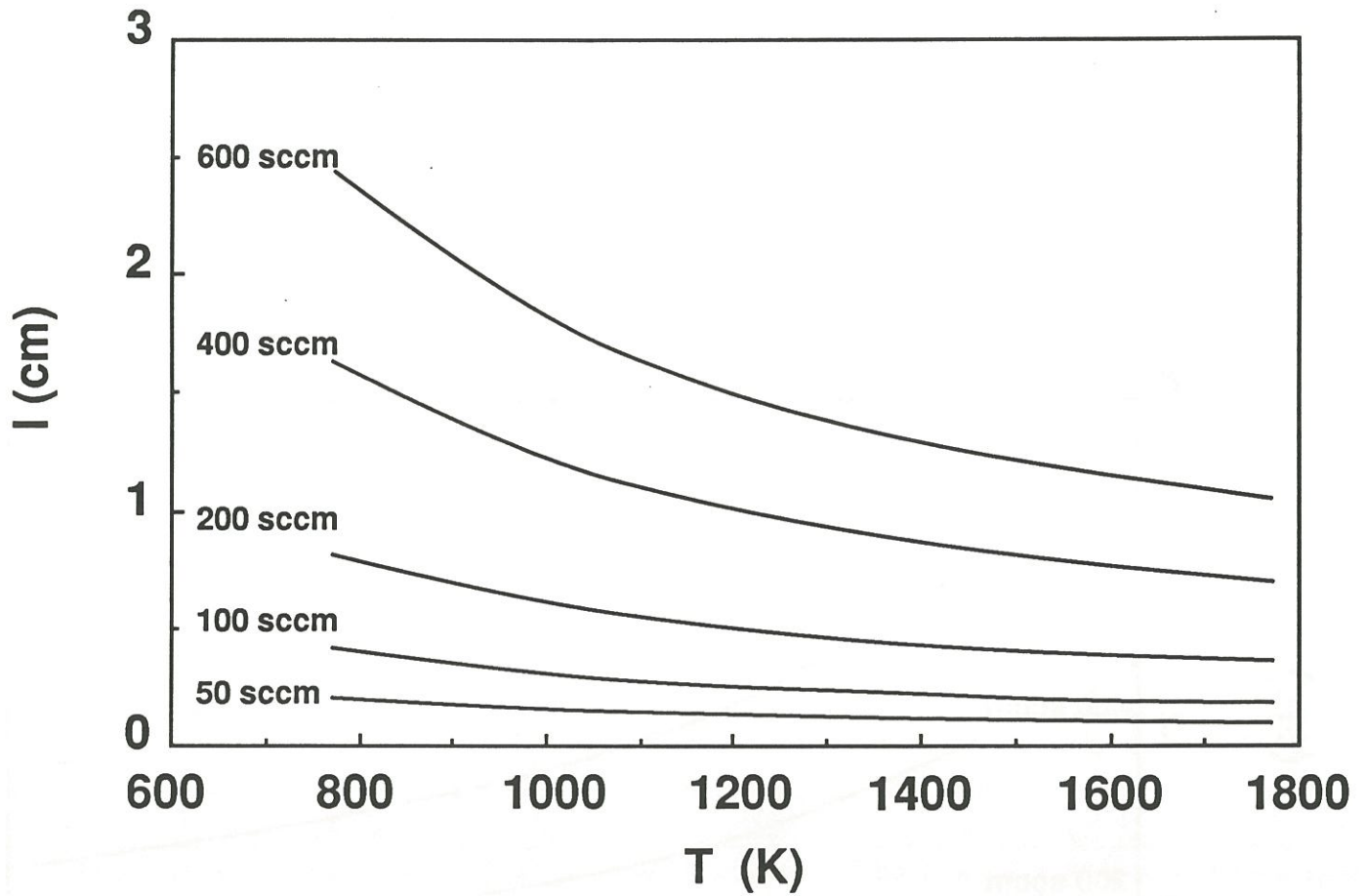
**Fig.3 : Variation de la longueur d'établissement du régime laminaire en fonction de la température pour différentes valeurs du débit d' argon**



**Fig.4 : Variation de la longueur d'établissement du régime laminaire en fonction de la température pour une composition du type  $\alpha= 0,5$  et  $\beta= 0,6$**



**Fig.5 : Variation de la longueur d'établissement du régime laminaire en fonction de la température pour une composition du type  $\alpha= 1$  et  $\beta= 0,6$**



**Fig.6 : Variation de la longueur d'établissement du régime laminaire en fonction de la température pour une composition du type  $\alpha= 5$  et  $\beta= 0,6$**

## ANNEXE III

.....

### APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE L'INTERACTION PHASE VAPEUR-SUBSTRAT LORS DE L'INFITRATION (CVD) D'UNE INTERPHASE DE BN A PARTIR D'UN PRECURSEUR $\text{BF}_3\text{-NH}_3$

<b>RESUME.....</b>	<b>115</b>
<b>1- INTRODUCTION.....</b>	<b>116</b>
<b>2- APPROCHE THERMODYNAMIQUE.....</b>	<b>117</b>
<b>3- RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>119</b>
<b>3.1- Substrats inertes ou peu réactifs.....</b>	<b>120</b>
<b>3.1.1- Influence du rapport <math>\alpha</math>.....</b>	<b>121</b>
<b>3.1.2- Influence de la température et de la pression.....</b>	<b>121</b>
<b>3.2- Substrats réactifs.....</b>	<b>122</b>
<b>3.2.1- Influence du rapport <math>\alpha</math>.....</b>	<b>124</b>
<b>3.2.2- Influence de la température et de la pression.....</b>	<b>124</b>
<b>4- CONCLUSION .....</b>	<b>126</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>126</b>





**ANNEXE III**

Communication Journées AMAC/CODEMAC sur les matériaux composites  
pour applications à hautes températures  
(Bordeaux, 29-30 mars 1990)

**APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE  
L'INTERACTION PHASE VAPEUR-SUBSTRAT  
LORS DE L'INFITRATION (CVI) D'UNE INTERPHASE  
DE BN A PARTIR D'UN PRECURSEUR  $\text{BF}_3\text{-NH}_3$**

**S.PROUHET, O.DUGNE, A.GUETTE, R.NASLAIN**

Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR 47 CNRS-SEP-UB1)  
1-3 Avenue Léonard de Vinci F-33600 Pessac

**C.BERNARD**

Laboratoire de Thermodynamique et Physico-chimie Métallurgiques (URA 29  
CNRS), INPG/ENSEEG, Domaine universitaire, B.P. 75,  
F 38401 St Martin d'Hères

**RESUME**

Une approche thermodynamique a permis de simuler les interactions entre le système  $\text{BF}_3\text{-NH}_3$  et divers substrats lors du dépôt CVD/CVI de BN en fonction des paramètres P, T et composition de la phase gazeuse. Les substrats

sont classés selon leur réactivité vis à vis du système  $\text{BF}_3\text{-NH}_3$ , en : (i) substrats peu réactifs (C, $\text{SiO}_2$ ), (ii) substrats très réactifs (SiC, mélange SiC/ $\text{SiO}_2$ ). L'étude permet de prévoir que les fibres SiC (ex-PCS) ne devraient théoriquement pas être altérées lors du dépôt d'une interphase BN dans un composite SiC/BN/matrice céramique, si elles sont recouvertes uniformément d'une couche de  $\text{SiO}_2$  et/ou de C.

## 1- INTRODUCTION

Le nitrure de bore, préparé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), est employé dans le domaine des composants électroniques pour sa grande résistivité électrique, sa bonne conductivité thermique et son inertie chimique [1].

Certains auteurs ont suggéré de remplacer, partiellement ou totalement, la matrice de pyrocarbone des composites C/C par du BN afin d'augmenter la résistance à l'oxydation [2-4]. Dans cette voie, Hannache et al. ont utilisé l'approche thermodynamique pour optimiser les paramètres d'infiltration d'une préforme de fibres de carbone par BN à partir d'un gaz précurseur  $\text{BX}_3\text{-NH}_3$  (avec X=Cl ou F) [5].

Plus récemment, il a été établi que les propriétés mécaniques des composites à matrice céramique (CMC) sont contrôlées par la présence d'une mince couche de matériau ( $e < 1 \mu\text{m}$ ), à structure lamellaire, peu rigide, à l'interface fibre-matrice. Le rôle de "fusible mécanique" joué par cette interphase semble lié à la faible énergie de cohésion entre les feuillets du matériau qui en déviant les fissures matricielles, protège les fibres en leur évitant une rupture prématurée et leur permet de jouer pleinement leur rôle de renfort. Les matériaux actuellement identifiés comme matériaux d'interphase sont le

pyrocarbone et le nitrure de bore, généralement déposés par CVD/CVI sur les fibres au sein même de la préforme avant l'enrobage par la matrice. Dans le cas des CMC destinés à travailler à moyennes températures en milieu oxydant, le pyrocarbone ne peut plus être utilisé. Pour de telles conditions, il a été suggéré de faire appel au nitrure de bore qui présente une meilleure résistance à l'oxydation que le carbone.

Durant l'étape de dépôt de BN sur les fibres SiC (ex-PCS) à partir d'une phase gazeuse  $\text{BF}_3\text{-NH}_3$ , particulièrement corrosive, il est possible qu'une altération chimique importante du substrat apparaisse. L'étude de l'interaction fibre/phase gazeuse est en outre compliquée par le fait que les fibres SiC (ex-PCS) représentent elles même un système chimique complexe constitué : (i) d'un mélange à l'échelle nanométrique de cristaux de SiC et de carbone libre dispersés dans une phase amorphe Si-(C,O), (ii) d'une fine pellicule de  $\text{SiO}_2$  en surface [6,7].

Devant le temps qu'aurait nécessité l'étude expérimentale des réactions chimiques susceptibles de se produire entre ces deux systèmes complexes, il est apparu qu'une approche thermodynamique pouvait être un bon moyen de rendre compte des phénomènes chimiques pouvant se produire lors de l'élaboration de l'interphase BN. Une telle approche avait déjà été choisie par Benson et al. [8] ainsi que par Cooper et Chyung [9] pour justifier la formation de l'interphase de carbone durant le processus d'élaboration des composites SiC (ex-PCS)/vitrocéramique.

L'objet de la présente contribution est d'étudier : (i) le processus chimique de dépôt de BN à partir d'un précurseur  $\text{BF}_3\text{-NH}_3$  dans un domaine de pression et de température compatible avec des conditions d'infiltration, et (ii) l'influence de la nature chimique du substrat sur ce processus.

## **2- APPROCHE THERMODYNAMIQUE**

L'approche thermodynamique a été basée sur la minimisation de l'enthalpie libre du système en tenant compte du bilan matière [10]. Les calculs ont été menés pour le système complexe B-N-H-F-Si-C-O à l'aide du programme SOLGASMIX mis au point par Eriksson [11], pour des températures et pressions compatibles avec des conditions de CVI ( $1123 < T < 1723$  K ;  $P = 0,1 ; 1$  et  $10$  kPa). La composition initiale de la phase gazeuse est définie par le rapport molaire  $\alpha = [\text{NH}_3]_{\text{in}} / [\text{BF}_3]_{\text{in}}$  avec  $0,1 < \alpha < 15$ . Dans tous les calculs,  $[\text{BF}_3]_{\text{in}}$ , qui représente le nombre de moles de  $\text{BF}_3$  introduit dans le mélange gazeux initial, a été choisi égal à 1 ; il en résulte que le rapport molaire  $\alpha$  représente aussi le nombre de moles de  $\text{NH}_3$  introduit ( $[\text{NH}_3]_{\text{in}}$ ).

Les espèces gazeuses et condensées retenues dans les calculs sont données au tableau 1. La plupart des données thermodynamiques sont extraites de [12] ; pour certaines espèces condensées ( $\text{SiB}_3$ ,  $\text{SiB}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) les valeurs sont extraites de [13, 14]. Dans le cas de la silice amorphe, les valeurs utilisées sont celles de la variété cristalline stable à la température de l'étude.

Pour simuler l'effet d'un substrat complexe constitué de fibres ex-PCS, les calculs ont été conduits en introduisant successivement dans la composition initiale du système un excès de C, de  $\text{SiO}_2$ , de SiC et d'un mélange de SiC/ $\text{SiO}_2$ . Afin de servir de référence, le cas d'un substrat hypothétique totalement inerte a été envisagé ; dans ce cas la composition initiale du système comporte uniquement le mélange  $\text{BF}_3$ - $\text{NH}_3$ . L'existence éventuelle d'interaction entre le matériau substrat et la phase gazeuse (traduisant une attaque du substrat) est déduite de l'analyse de la composition du système lorsque l'équilibre est atteint.

Dans cette étude, les résultats sont exprimés :

(i) en nombres de moles présentes à l'équilibre pour les phases condensées,

(ii) en fractions molaires  $X_i = P_i / P$  où  $P_i$  est la pression partielle de l'espèce  $i$  à l'équilibre et  $P$  la pression totale du système. Par commodité les espèces gazeuses dont la fraction molaire est inférieure à  $10^{-6}$  (1 ppm) ont été omises des figures et tableaux.

(iii) en taux de conversion de  $\text{BF}_3$  en BN noté  $\eta_{\text{BN}}$  défini par  $\eta_{\text{BN}} = \frac{\langle \text{BN} \rangle_{\text{eq}}}{[\text{BF}_3]_{\text{in}}} \times 100$ , cette grandeur permet de suivre quantitativement l'évolution de la formation de BN à l'équilibre,

(iv) en consommations molaires  $\gamma_i$  des diverses espèces gazeuses ou solides  $i$  exprimées par :  $\gamma_{\text{BF}_3} = [\text{BF}_3]_{\text{in}} - [\text{BF}_3]_{\text{eq}}$  ;  $\gamma_{\text{C}} = \langle \text{C} \rangle_{\text{in}} - \langle \text{C} \rangle_{\text{eq}}$  ;  $\gamma_{\text{SiC}} = \langle \text{SiC} \rangle_{\text{in}} - \langle \text{SiC} \rangle_{\text{eq}}$  et  $\gamma_{\text{SiO}_2} = \langle \text{SiO}_2 \rangle_{\text{in}} - \langle \text{SiO}_2 \rangle_{\text{eq}}$  où  $\langle i \rangle_{\text{in}}$  et  $\langle i \rangle_{\text{eq}}$  représentent respectivement les nombres de moles initiales et à l'équilibre pour l'espèce solide  $i$ ,  $[i]_{\text{in}}$  et  $[i]_{\text{eq}}$  ont la même signification quand l'espèce  $i$  est gazeuse. Les valeurs de  $\gamma_i$  permettent de suivre quantitativement l'évolution de la consommation de l'espèce  $i$  à l'équilibre.

### 3- RESULTATS ET DISCUSSION

Le tableau 2 regroupe les résultats des calculs pour  $T = 1323 \text{ K}$ ,  $P = 10 \text{ kPa}$  et quatre substrats introduits successivement en excès dans la composition initiale du système.

Les résultats indiquent que dans les cas du carbone et de la silice, l'attaque du substrat est très faible comme en attestent les valeurs des fractions molaires des espèces carbonées ou siliciées présentes dans la phase gazeuse. Dans le cas de substrats à base de SiC, la quantité importante de  $\text{SiF}_4$  présente à l'équilibre laisse à penser qu'une attaque importante du substrat a eu lieu. Ces résultats sont corroborés par les valeurs des consommations molaires des substrats ( $\gamma_i$ ) et par celles du taux de conversion de  $\text{BF}_3$  en BN ( $\eta_{\text{BF}_3}$ ) (tableau 3).

Les substrats peuvent donc être classés en deux catégories :

- (i) les substrats inertes ou peu réactifs (C, SiO<sub>2</sub>),
- (ii) les substrats réactifs (SiC, SiO<sub>2</sub>/SiC).

### 3.1- Substrats inertes ou peu réactifs

Le tableau 2 montre que la phase gazeuse à l'équilibre est constituée à 99,9 % d'hydrogène, d'azote, de BF<sub>3</sub> n'ayant pas réagi et de fluorure d'hydrogène. L'azote et l'hydrogène proviennent de la décomposition chimique de l'ammoniac, tandis que HF est produit par la réaction de formation de BN :



Les espèces BF<sub>2</sub>H et BF<sub>2</sub>, présentes en faible quantité (< 0,1 % mol), sont probablement le résultat d'une légère décomposition de BF<sub>3</sub>. Comme indiqué au tableau 3, les taux de conversion de BF<sub>3</sub> en BN restent faibles, en raison de la grande stabilité de l'espèce BF<sub>3</sub>.

Les valeurs des consommations molaires pour le carbone et la silice ( $\gamma_{\text{C}} = 0,41 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\gamma_{\text{SiO}_2} = 2,39 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) attestent de la faible altération chimique par la phase gazeuse. Bien que l'attaque du substrat SiO<sub>2</sub> soit plus importante que celle du substrat C et qu'elle s'accompagne d'une consommation molaire de BF<sub>3</sub> légèrement supérieure ( $\gamma_{\text{BF}_3} = 11,23 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  pour SiO<sub>2</sub> au lieu de  $8,16 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  pour le C), le taux de conversion de BF<sub>3</sub> en BN n'est que peu différent ( $\eta_{\text{BN}} = 7,58 \%$  pour le C et  $\eta_{\text{BN}} = 8,52 \%$  pour SiO<sub>2</sub>). En présence de silice, la plus forte consommation s'explique probablement par le fait (i) qu'une partie des atomes de bore réagissent avec l'oxygène pour former B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (ii) que les espèces siliciées

apparaissent dans la phase gazeuse ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiF}_3\text{H}$  et  $\text{SiF}_3$ ), expliquant en outre la corrosion accrue de la silice.

### 3.1.1- Influence du rapport $\alpha$

Les variations, en fonction de  $\alpha$ , des fractions molaires  $X_i$  des espèces gazeuses, des nombres de moles des phases condensées et quelques unes des valeurs  $\eta_i$  et  $\gamma_i$  sont données aux figures 1 et 2.

Dans le cas du matériau substrat de carbone, il apparaît (fig.1a) que  $X(\text{H}_2)$  et  $X(\text{N}_2)$  augmentent en même temps que  $\alpha$ , du fait de la décomposition accrue de l'ammoniac dont l'excès est de plus en plus important. Simultanément, sur la base de la loi d'action de masse, quand  $\alpha$  augmente, la réaction (1) est déplacée vers la droite comme le montre : (i) la diminution de la quantité de  $\text{BF}_3$  et l'augmentation de celle de  $\text{HF}$ , (ii) l'augmentation de  $\eta_{\text{BN}}$  (7,5% pour  $\alpha= 4,6$  et 15% pour  $\alpha= 15$ ). L'augmentation de  $\alpha$  favorise l'attaque du carbone puisque  $\gamma_{\text{C}}$  croît légèrement ( $0,41 \cdot 10^{-2}$  M pour  $\alpha= 4,6$  et  $1 \cdot 10^{-2}$  M pour  $\alpha= 15$ ). Cette attaque chimique consomme de l'hydrogène et de l'azote produits par la décomposition de l'ammoniac et se traduit par une augmentation de la quantité des espèces  $\text{CH}_4$  et  $\text{HCN}$ .

Au contraire, l'attaque du substrat de silice par la phase gazeuse est activée lorsque  $\alpha$  diminue ce qui est à corréliser avec la formation d'espèces fluorosiliciées qui résultent de la rupture des liaisons B-F.

### 3.1.2- Influence de la température et de la pression

L'évolution thermique de la composition de la phase gazeuse à l'équilibre est présentée aux figures 3 et 4. La consommation molaire de  $\text{BF}_3$  ( $\gamma_{\text{BF}_3}$ ) passe de  $5,6 \cdot 10^{-2}$  à  $17,9 \cdot 10^{-2}$  M lorsque la température croît de 1123 K à 1723 K. Toutefois une partie du  $\text{BF}_3$  consommé sert à produire  $\text{BF}_2\text{H}$  (et  $\text{BF}_2$ ). En outre

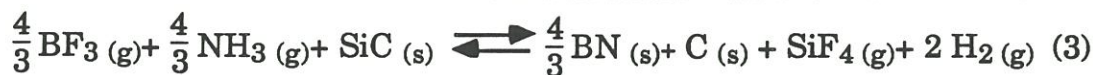


,une augmentation de la température se traduit par une corrosion légèrement plus importante des substrats comme le montrent les valeurs de  $\gamma_C$  et  $\gamma_{SiO_2}$  respectivement à 1323 K ( $\gamma_C = 0,41 \cdot 10^{-2}$  M et  $\gamma_{SiO_2} = 2,39 \cdot 10^{-2}$  M) et à 1723 K ( $\gamma_C = 2,4 \cdot 10^{-2}$  M et  $\gamma_{SiO_2} = 8,4 \cdot 10^{-2}$  M). Elle est accompagnée d'une modification des espèces produites lors de la corrosion des substrats ; ceci est particulièrement apparent dans le cas du carbone où l'accroissement de la quantité de HCN formé s'effectue au détriment de celle de  $CH_4$  produit. Dans le cas de la silice,  $SiF_3$ ,  $SiF_3H$ ,  $B_2O_3$ ,  $B_2O_2$ , BO et SiO remplacent progressivement  $SiF_4$  et  $H_2O$ . Le taux de conversion  $\eta_{BN}$  pour les deux substrats (fig.5) croit entre 1123 et 1500 K, passe par un maximum et diminue au-delà.

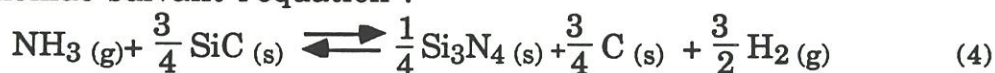
Ce type de variation est retrouvé (fig.6) pour les trois pressions étudiées. L'élévation de la pression favorise la formation de BN et , par ailleurs, la position du maximum est déplacée vers les hautes températures; ce rendement demeure toutefois faible (environ 9 %) dans le meilleur des cas.

### 3.2- Substrats réactifs

Une importante attaque chimique du substrat se produit lorsque du SiC ou un mélange SiC/SiO<sub>2</sub> sont introduits dans la composition initiale du système (tableaux 2 et 3). Dans le même temps, l'apport initial de BF<sub>3</sub> est pratiquement intégralement consommé puisque  $\gamma_{BF_3}$  devient presque égal à 1 ( $\gamma_{BF_3} = 99,7 \cdot 10^{-2}$  M) dans les deux cas. La réaction intervenant entre le substrat et la phase gazeuse est également soulignée par la consommation molaire pour SiC ( $\gamma_{SiC} = 2,36$  M). Elle est accompagnée par la présence en quantité plus significative d'espèces telles que  $SiF_4$  dans la phase gazeuse et le carbone dans le solide. Sur la base de ces résultats, le mécanisme réactionnel suivant semble plausible dans le cas d'un substrat de SiC pur :

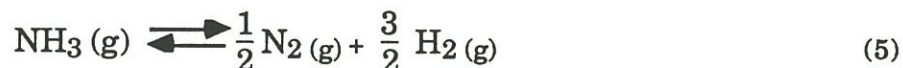


La formation de  $\text{SiF}_4$  (molécule très stable) et de carbone selon (2) consomme tout le fluorure d'hydrogène produit selon (1) avec pour résultat de déplacer fortement l'équation (1) vers la droite. D'autre part, l'attaque chimique subie par  $\text{SiC}$  peut aussi être due à une réaction entre  $\text{SiC}$  et l'ammoniac suivant l'équation :



comme l'indique la présence de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à l'équilibre.

Ces deux hypothèses semblent être validées par les résultats regroupés au tableau 4 qui permet de comparer les nombres de moles obtenus à partir de la stœchiométrie des réactions (3) et (4) auxquelles l'équation (5) doit être ajoutée :



, et ceux obtenus par le calcul thermodynamique, d'autre part.

Ces calculs appliqués à un système de composition initiale contenant un excès de  $\text{SiC}$  et de  $\text{SiO}_2$  montrent que : (i)  $\text{SiC}$  est encore fortement attaqué par la phase gazeuse selon les mécanisme décrits plus haut, (ii) la silice subit une attaque plus forte que quand elle est introduite seule.

### 3.2.1- Influence du rapport $\alpha$

A titre d'exemple, les variations de la composition du solide obtenu à l'équilibre, en fonction de  $\alpha$ , sont reportées aux figures 7 et 8 pour les substrats contenant SiC.

Dans le cas de SiC pur (fig.7), pour les faibles valeurs de  $\alpha$  (i.e.  $\alpha < 1$ ), les phases condensées formées à l'équilibre sont BN et du carbone libre. Il semble que le mécanisme chimique prépondérant soit celui représenté par (3). Pour les valeurs supérieures (i.e.  $\alpha > 1$ ), à l'attaque du substrat suivant (3) vient s'ajouter celle qui fait intervenir l'ammoniac suivant (4). Dans ces conditions, les phases solides obtenues sont BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et du carbone libre.

Le cas du système avec le substrat mixte SiC/SiO<sub>2</sub> est plus complexe (fig.8), puisqu'aux faibles et moyennes valeurs de  $\alpha$ , la silice est consommée et le solide est constitué d'un mélange complexe de BN, SiO<sub>2</sub>, SiC, C, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Pour les valeurs fortes de  $\alpha$  la silice est totalement consommée et le solide devient un mélange de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, C et BN en équilibre avec SiC. Ce comportement s'explique si l'on remarque que (i) la quantité de Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O ne reste constante qu'après la disparition de la silice, (ii) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ne se forme qu'en l'absence de SiO<sub>2</sub>.

### 3.2.2- Influence de la température et de la pression

Les variations, en fonction de la température, des nombres de moles des diverses phases condensées obtenues à l'équilibre sont représentées à la figure 9.

Dans le cas d'un substrat de SiC, deux domaines apparaissent. Pour  $T < 1373$  K, le carbure de silicium participe aux deux réactions (3) et (4) : (i) HF

attaque SiC et favorise le dépôt de BN, (ii) l'ammoniac en excès ( $\alpha=4,6$ ), le consomme également pour produire  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Corrélativement, du carbone libre est formé mais la quantité produite comme celle de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  décroît quand la température augmente. Pour  $T > 1373$  K, le substrat de SiC n'est plus attaqué par l'ammoniac et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  n'est plus formé. La phase solide est réduite à BN et au carbone libre en équilibre avec SiC. Dans ce domaine quand la température croît les nombres de moles de BN et de carbone libre diminuent lentement ensemble .

La variation thermique de la composition des phases condensées est plus complexe dans le cas du substrat formé du mélange SiC/SiO<sub>2</sub> (fig.10). A basse température  $T < 1310$  K, la quantité de SiO<sub>2</sub> est constante et l'attaque du substrat est limitée à SiC selon (3) et (4), avec pour résultat la formation de BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de carbone libre. Au-dessus de 1310 K,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ne se forme plus, cependant, quand la température croît, les quantités de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  produit à la place augmente. La nature des phases solides en équilibre avec la phase gazeuse dépend du domaine de température considéré ; trois domaines apparaissent dans lesquels les compositions sont successivement : (i) SiC-C-BN- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -SiO<sub>2</sub>, (ii) SiC-BN- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -SiO<sub>2</sub> et (iii) SiC-BN- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ .

La figure 11 souligne l'effet important de la pression sur la formation de BN et la consommation du matériau substrat SiC. Lorsque la pression diminue de 10 à 0,1 kPa, l'attaque du substrat SiC devient moins importante, alors que : (i) le taux de formation de BN devient plus faible (93,1 % à 0,1 kPa au lieu de 99,7 % à 10 kPa pour  $T = 1323$  K et  $\alpha = 4,6$ ), (ii) la formation de carbone et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  diminue. L'effet d'une réduction de la pression, relativement limité à 1323 K, devient extrêmement marquée à 1723 K ( $\eta_{\text{BN}} = 66,5$  % à 10 kPa ;  $\eta_{\text{BN}} = 0$  % pour 0,1 kPa).

De façon similaire, la diminution de la pression dans le cas du matériau substrat constitué d'un mélange de SiC et de SiO<sub>2</sub> a pour conséquence un affaiblissement de l'attaque du substrat et un rendement en BN moins élevé.

#### 4- CONCLUSION

Cette étude thermodynamique montre que les phénomènes chimiques intervenant lors du dépôt de BN à partir du système BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub> sont dépendants de la nature du substrat. Pour les substrats peu réactifs (C et SiO<sub>2</sub>), le dépôt de BN est régi essentiellement par la réaction (1) et possède les caractéristiques suivantes : (i) un rendement faible, (ii) une très faible attaque du substrat. Pour les substrats réactifs (SiC et SiC/SiO<sub>2</sub>), les mécanismes de dépôt mis en jeu sont différents et semblent obéir aux réactions (3),(4) et (5). Ils conduisent à des caractéristiques opposées : (i) un rendement de formation de BN très élevé, (ii) une forte attaque du substrat.

A partir des résultats de cette étude, il est possible de prévoir qu'une préforme réalisée à partir de fibres SiC ex-PCS (e.g. de type Nicalon) ne devrait pas être altérée au plan chimique, lors de l'infiltration de l'interphase BN à partir d'un précurseur BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>, si la surface des fibres est effectivement recouverte d'un film mince et continu de silice et/ou de carbone. En revanche, une préforme qui serait constituée de fibres de SiC pur devrait être altérée chimiquement et voir ses propriétés mécaniques diminuer lors de l'infiltration de l'interphase BN.

#### REFERENCES

- [1] - P.S. Araya and A. d'Amico, Thin Solid Film, 157 (1988) 267

- [2] - H. Hannache, J.M. Quenisset, R.Naslain and L. Heraud, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 202
- [3] - H.O. Pierson, *J. Composite Mater.* 9 (1975)
- [4] - J.J. Gebhart, *Proc. of 4th Int. Conf. CVD (Boston 1973) The Electrochem. Soc. Princeton, N.J.* (1973) 460
- [5] - H. Hannache, R.Naslain and C. Bernard, *J. Less. Common. Met.* 95 (1983) 221
- [6] - L. Porte and A. Sartre, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 271
- [7] - C.J. Macey, R.L. Lehmann and R.L. Moore, *Scanning Electron Microscopy IV* (1984) 1643
- [8] - P.M. Benson, K.E. Spear and C.G. Pantano, *Ceram. Eng. Sci. Pro* 9 [7-8] (1988) 663
- [9] - R.F. Cooper and K. Chyung, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 3148
- [10] - C. Bernard, private communication
- [11] - G. Eriksson, *Chem. Scri.* 8 (1975) 100
- [12] - JANAF Thermophysical Tables 3rd Ed., pub by the Am. Chem. Soc. and the Am. Inst. of Phys. (1985)
- [13] - M. Ignat, P. Metais, J.D. Dubois, C. Bernard and M.Ducarroi, Accepted for *J. Mater. Res.*
- [14]- H. Hendry, in *Nitrogen Ceramics* (F.L. Riley ed.) Noordhoff Leyden, The Netherlands (1977) 183

[B], [BF], [BF<sub>2</sub>], [BF<sub>3</sub>], [B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>], [BF<sub>2</sub>H], [BH<sub>2</sub>], [BH<sub>3</sub>], [B<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>], [BO], [BO<sub>2</sub>], [B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], [CF<sub>2</sub>], [CF<sub>3</sub>], [CF<sub>4</sub>], [C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>], [C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>], [C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>], [C<sub>2</sub>FH], [CFH<sub>3</sub>], [CF<sub>2</sub>H<sub>2</sub>], [CF<sub>3</sub>H], [CFN], [C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N], [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>], [CH<sub>4</sub>], [CH<sub>2</sub>O], [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O], [C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>], [CO], [CO<sub>2</sub>], [F], [F<sub>2</sub>], [H<sub>2</sub>], [HCN], [HF], [H<sub>2</sub>O], [N<sub>2</sub>], [NF<sub>3</sub>], [NH<sub>2</sub>], [NH<sub>3</sub>], [NO], [O<sub>2</sub>], [Si], [SiF<sub>3</sub>], [SiF<sub>4</sub>], [SiFH<sub>3</sub>], [SiF<sub>2</sub>H<sub>2</sub>], [SiF<sub>3</sub>H], [SiF<sub>2</sub>O], [SiH<sub>4</sub>], [SiO], [SiO<sub>2</sub>], <B>, <B<sub>4</sub>C>, <B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>, <BN>, <C>, <Si>, <SiB<sub>6</sub>>, <SiB<sub>3</sub>>, <SiC>, <Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>, <Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O>, <SiO<sub>2</sub>>

**Tableau 1** : Espèces gazeuses [ ] et condensées < > entrées dans les calculs thermodynamiques

Espèces à l'équilibre	substrat inerte	substrat de Carbone(*)	substrat de Silice(*)	substrat de SiC(*)	substrat de SiC /SiO <sub>2</sub> (**)
H <sub>2</sub>	6.6476 10 <sup>-1</sup>	6.6431 10 <sup>-1</sup>	6.6424 10 <sup>-1</sup>	8.1930 10 <sup>-1</sup>	8.2116 10 <sup>-1</sup>
N <sub>2</sub>	2.2177 10 <sup>-1</sup>	2.2178 10 <sup>-1</sup>	2.2159 10 <sup>-1</sup>	8.7036 10 <sup>-2</sup>	7.5611 10 <sup>-2</sup>
BF <sub>2</sub> H	5.2646 10 <sup>-4</sup>	5.2639 10 <sup>-4</sup>	5.1492 10 <sup>-4</sup>	1.6781 10 <sup>-5</sup>	1.8044 10 <sup>-5</sup>
BF <sub>3</sub>	9.0041 10 <sup>-2</sup>	9.0072 10 <sup>-2</sup>	8.7133 10 <sup>-2</sup>	3.4674 10 <sup>-4</sup>	3.7590 10 <sup>-4</sup>
HF	2.2879 10 <sup>-2</sup>	2.2874 10 <sup>-2</sup>	2.2618 10 <sup>-2</sup>	3.4066 10 <sup>-3</sup>	3.4122 10 <sup>-3</sup>
HCN	-	9.8370 10 <sup>-5</sup>	-	6.8435 10 <sup>-5</sup>	6.3858 10 <sup>-5</sup>
CH <sub>4</sub>	-	2.9861 10 <sup>-4</sup>	-	4.5420 10 <sup>-4</sup>	4.5627 10 <sup>-4</sup>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	3.5053 10 <sup>-6</sup>	-	-
SiF <sub>3</sub> H	-	-	6.0237 10 <sup>-6</sup>	2.4001 10 <sup>-3</sup>	2.4065 10 <sup>-3</sup>
SiF <sub>3</sub>	-	-	5.8980 10 <sup>-6</sup>	1.5885 10 <sup>-3</sup>	1.5910 10 <sup>-3</sup>
SiF <sub>4</sub>	-	-	2.3367 10 <sup>-3</sup>	8.5349 10 <sup>-2</sup>	8.5525 10 <sup>-2</sup>
CO	-	-	-	-	9.3350 10 <sup>-3</sup>

(\*) 10 moles (\*\*) SiC : 8 moles ; SiO<sub>2</sub> : 2 moles dans la composition initiale

**Tableau 2**: Composition chimique de la phase gazeuse (fractions molaires)

à l'équilibre, calculée pour  $\alpha = 4,6$  ;  $T = 1323$  K ;  $P = 10$  kPa et divers matériaux substrats représentatifs des conditions de CVI de l'interphase BN à partir du précurseur BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub> dans une préforme de fibres SiC (ex-PCS) .

	substrat inerte	substrat Carbone(*)	substrat Silice(*)	substrat SiC(*)	substrat SiC - SiO <sub>2</sub> (**)
Espèces	(moles)	(moles)	(moles)	(moles)	(moles)
BN	7.5899 10 <sup>-2</sup>	7.5863 10 <sup>-2</sup>	8.5208 10 <sup>-2</sup>	9.9695 10 <sup>-1</sup>	9.9673 10 <sup>-1</sup>
C	-	9.9959	-	2.3522	2.3810
SiO <sub>2</sub>	-	-	9.9761	-	1.3764
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	-	-	5.3584	-
Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	-	-	-	-	1.1690
SiC	-	-	-	7.6430	5.5365
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> liq.	-	-	1.0781 10 <sup>-2</sup>	-	-
Consomma- tion molaire	(moles)	(moles)	(moles)	(moles)	(moles)
γBF <sub>3</sub>	8.16 10 <sup>-2</sup>	8.53 10 <sup>-2</sup>	11.23 10 <sup>-2</sup>	99.71 10 <sup>-2</sup>	99.68 10 <sup>-2</sup>
γSiC	-	-	-	2.357	2.463
γSiO <sub>2</sub>	-	-	2.39 10 <sup>-2</sup>	-	0.624
γC	-	0.41 10 <sup>-2</sup>	-	-	-
taux de Conversion	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
ηBN	7.58	7.58	8.52	99.69	99.67

(\*) 10 moles (\*\*)SiC : 8 moles ; SiO<sub>2</sub> : 2 moles dans la composition initiale

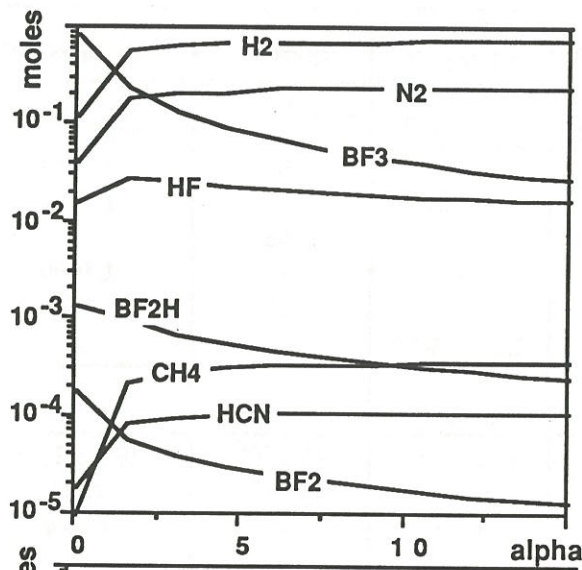
**Tableau 3:** Composition chimique du dépôt, consommations molaires  $\gamma_i$  et taux de conversion  $\eta_i$ , calculés pour  $\alpha= 4.6$  ; T= 1323 K P= 10 kPa et divers matériaux substrats dans des conditions de CVI de l'interphase BN à partir de BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>

	Equation(3)	Equation(4)	Equation(5)	Total	Calculs thermo.
SiC consommé	0,75	1,6057	-	2,3557	2,357
BN formé	1	-	-	1	0,9969
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> formé	-	0,5352	-	0,5352	0,5358
C formé	0,75	1,6057	-	2,3557	2,3522
H <sub>2</sub> formé	1,5	3,2114	2,1886	6,9	6,8674
SiF <sub>4</sub> formé	0,75	-	-	0,75	0,7154
N <sub>2</sub> formé	-	-	0,7295(*)	0,7295(*)	0,7295(*)

(\*) supposé égal à la valeur donnée par les calculs thermodynamiques, par hypothèse.

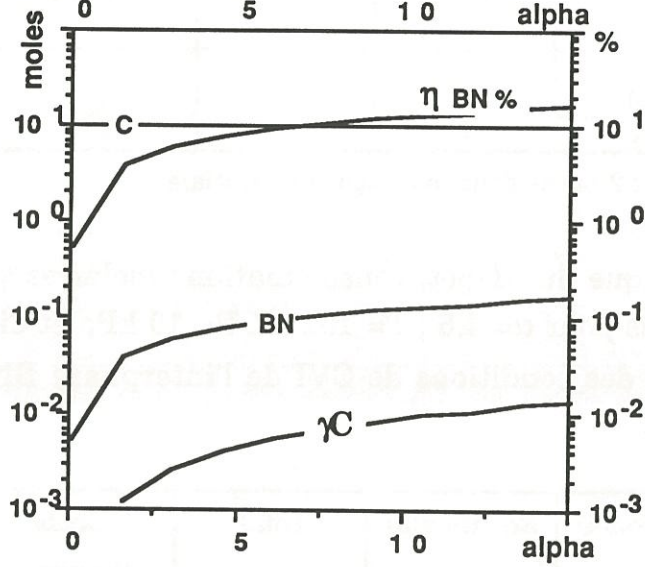
**Tableau 4 :** Bilan après réaction chimique pour un système constitué de BF<sub>3</sub> (1 mole), de NH<sub>3</sub>(4,6 moles) et de SiC (10 moles) d'après : (i) les réactions (3), (4) et (6) et (ii) l'approche thermodynamique pour T= 1323 K ; P=10kPa



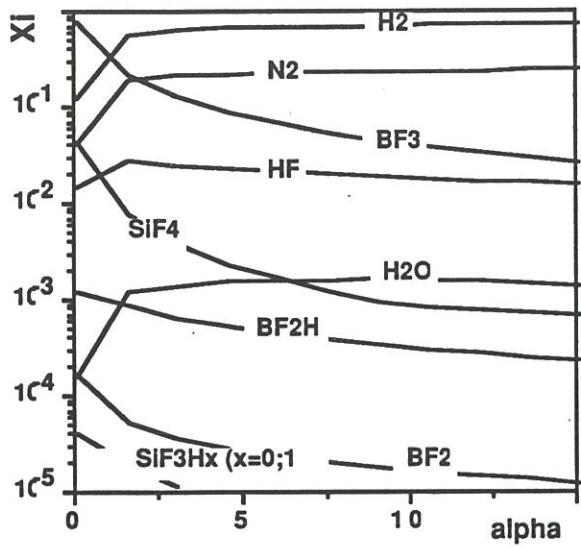


a)

Fig. 1: Evolution en fonction de  $\alpha$   
 a) des fractions molaires  $X_i$  des  
 espèces gazeuses b) des nombres  
 de mole de phases condensées,  
 taux de conversion en BN ( $\eta$  BN)  
 et consommation molaire en C  
 ( $\gamma_C$ ) pour  $T=1323$  K ;  $P=10$  kPa;  
 $\langle C \rangle_{in.} = 10$  moles ;  $[BF_3]_{in.} = 1$   
 mole

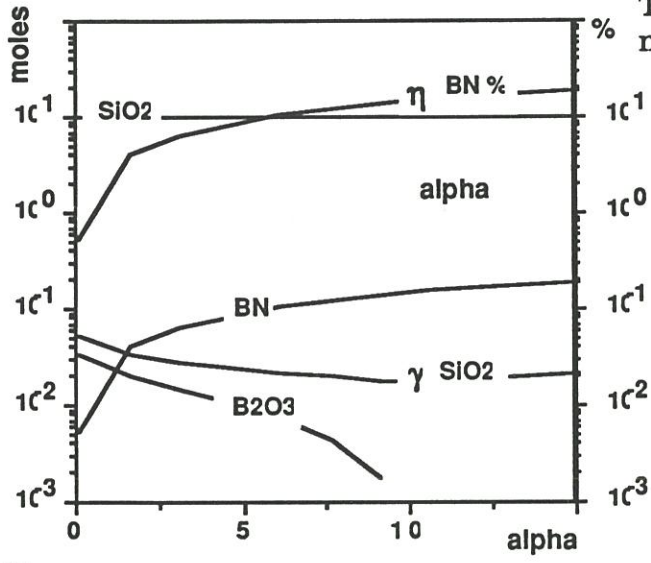


b)



a)

Fig. 2: Evolution en fonction de  $\alpha$  a) des fractions molaires  $X_i$  des espèces gazeuses b) des nombres de mole de phases condensées, du taux de conversion en BN ( $\eta$  BN) et de la consommation molaire en  $\text{SiO}_2$  ( $\gamma \text{SiO}_2$ ) pour  $T=1323 \text{ K}$ ;  $P=10 \text{ kPa}$ ;  $\langle \text{SiO}_2 \rangle = 10 \text{ moles}$ ;  $[\text{BF}_3]_{\text{in.}} = 1 \text{ mole}$



b)

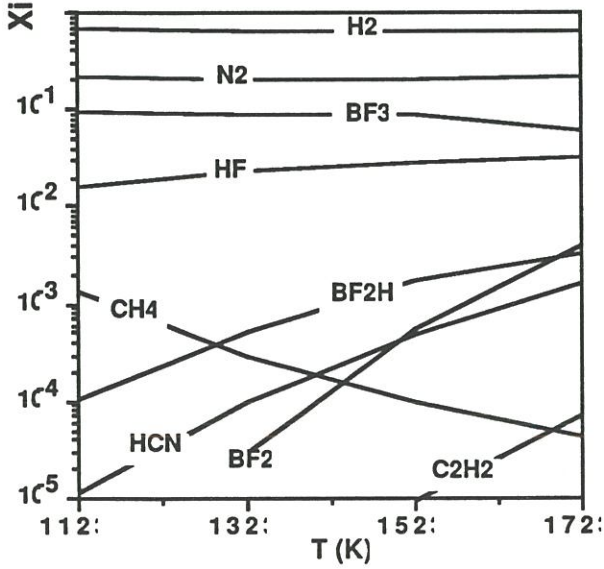


Fig. 3: Evolution thermique des fractions molaires  $X_i$  d'espèces gazeuses en présence de  $\text{C}$  pour  $P=10 \text{ kPa}$ ;  $\langle \text{C} \rangle_{\text{in.}} = 10 \text{ moles}$ ;  $[\text{BF}_3]_{\text{in.}} = 1 \text{ mole}$ ;  $a=4,6$

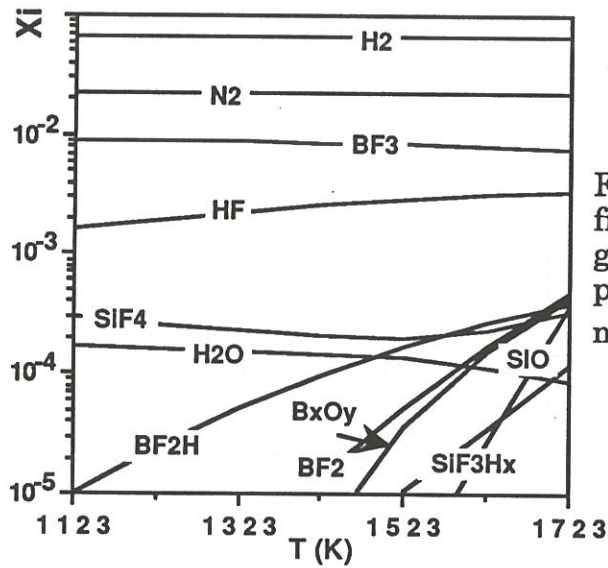


Fig. 4: Evolution thermique des fractions molaires  $X_i$  d'espèces gazeuses en présence de  $\text{SiO}_2$  pour  $P=10 \text{ kPa}$  ;  $\langle \text{SiO}_2 \rangle_{\text{in.}}=10$  moles ;  $[\text{BF}_3]_{\text{in.}}=1$  mole ;  $\alpha=4.6$

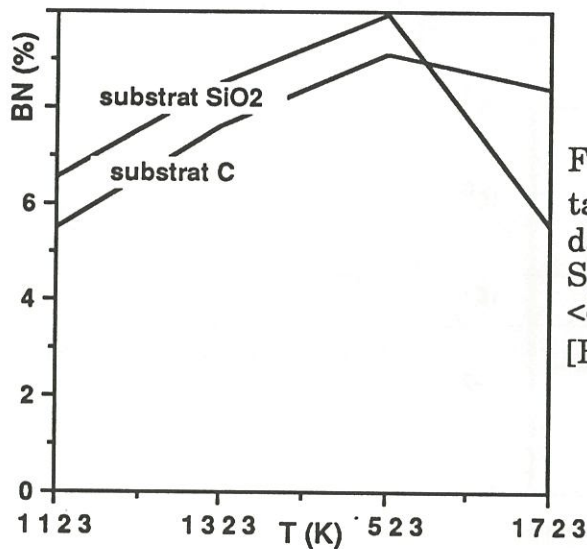


Fig. 5: Evolution thermique du taux de conversion en BN ( $\eta_{\text{BN}}$ ) dans le cas de substrats C et  $\text{SiO}_2$  pour  $\langle \text{C} \rangle_{\text{in.}}=10$  moles ;  $\langle \text{SiO}_2 \rangle_{\text{in.}}=10$  moles ;  $[\text{BF}_3]_{\text{in.}}=1$  mole ;  $\alpha=4.6$

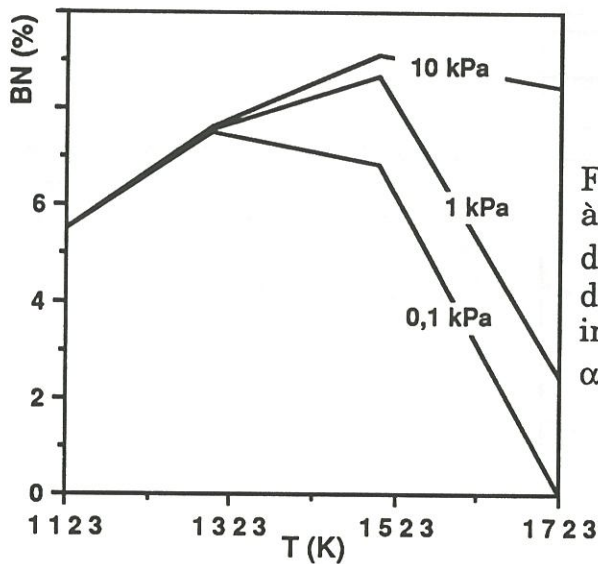


Fig. 6: Evolution thermique et à différentes pressions du taux de conversion en BN ( $\eta_{\text{BN}}$ ) dans le cas d'un substrat inerte pour  $[\text{BF}_3]_{\text{in.}}=1$  mole ;  $\alpha=4.6$

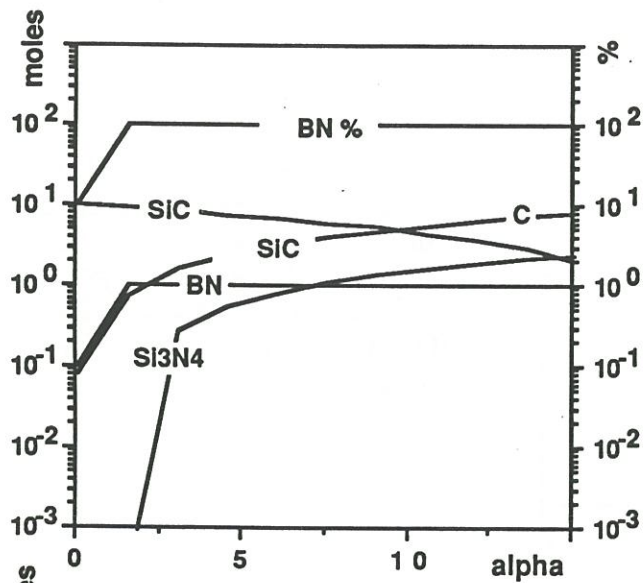


Fig. 7: Evolution, en fonction de  $\alpha$ , des nombres de moles de phases condensées, du taux de conversion en BN ( $\eta_{BN}$ ), dans le cas de substrats de SiC pour  $T=1323$  K;  $P=10$  kPa;  $\langle SiC \rangle_{in.}=10$  moles ;  $[BF_3]_{in.}=1$  mole

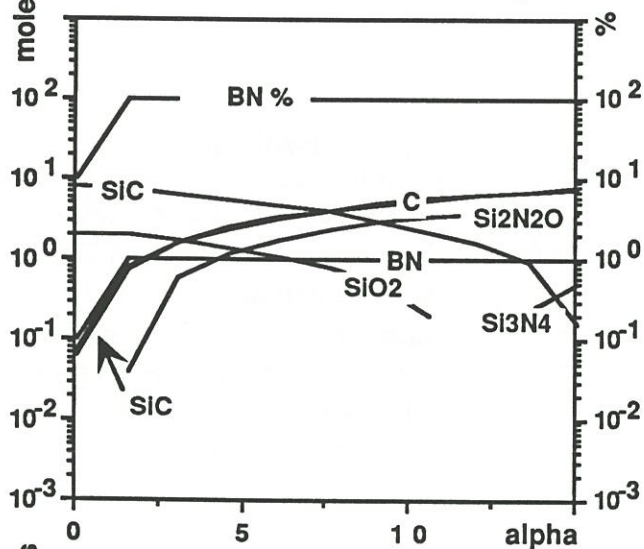


Fig. 8: Evolution, en fonction de  $\alpha$ , des nombres de moles de phases condensées, du taux de conversion en BN ( $\eta_{BN}$ ) dans le cas de substrats SiC-SiO<sub>2</sub> pour  $T=1323$  K;  $P=10$  kPa;  $\langle SiC \rangle_{in.}=8$  moles  $\langle SiO_2 \rangle_{in.}=2$  moles  $[BF_3]_{in.}=1$  mole

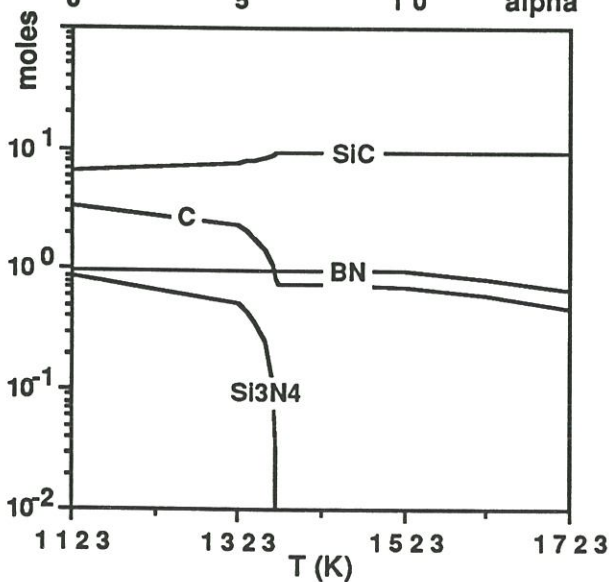


Fig. 9: Evolution en fonction de la température du nombre de moles de phases condensées en présence de SiC pour  $P=10$  kPa ;  $\langle SiC \rangle_{in.}=10$  moles ;  $[BF_3]_{in.}=1$  mole ;  $\alpha=4,6$

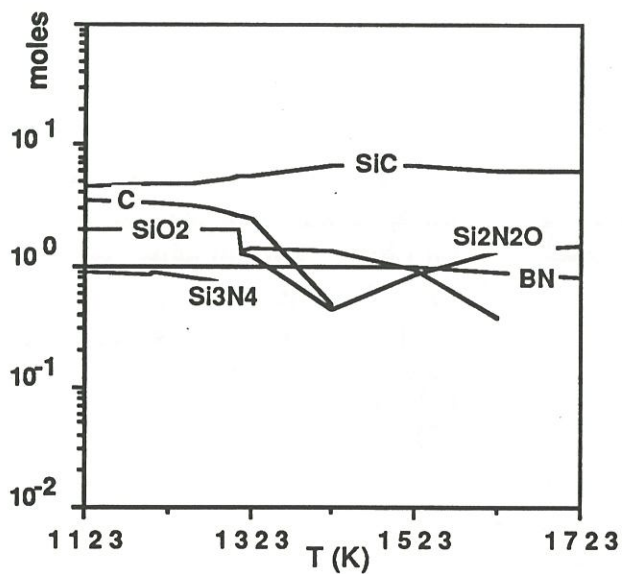


Fig. 10: Evolution, en fonction de la température, du nombre de moles de phases condensées en présence de SiC-SiO<sub>2</sub> pour P=10 kPa ;  $\langle \text{SiC} \rangle_{\text{in.}}=8$  moles ;  $\langle \text{SiO}_2 \rangle_{\text{in.}}=2$  moles ;  $[\text{BF}_3]_{\text{in.}}=1$  mole ;  $\alpha=4,6$

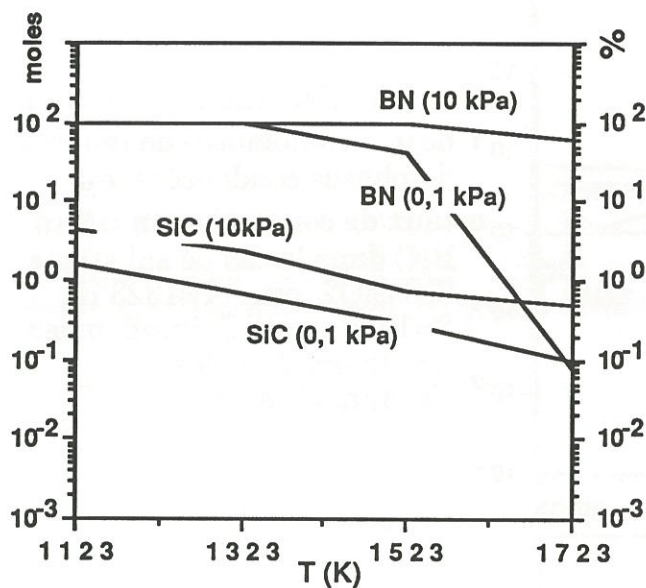


Fig. 11: Evolution, en fonction de la température à 10 kPa et 0.1 kPa, du taux de conversion en BN ( $\eta_{\text{BN}}$ ) et de la consommation molaire en SiC ( $\gamma_{\text{SiC}}$ ) dans le cas du substrat de SiC pour  $\langle \text{SiC} \rangle_{\text{in.}}=10$  moles ;  $[\text{BF}_3]_{\text{in.}}=1$  mole ;  $\alpha=4.6$

## CONCLUSIONS GENERALES

.....

La présente étude s'inscrit dans le cadre plus général des recherches poursuivies au Laboratoire des Composites Thermostructuraux sur la compréhension : (i) des processus physico-chimiques impliqués dans l'obtention de céramiques par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD/CVI) et (ii) du rôle des interphases dans le comportement mécanique des matériaux composites fibreux à matrice céramique. Elle concerne plus précisément l'élaboration de pyro-nitride de bore et l'utilisation de ce matériau en tant qu'interphase dans les matériaux composites SiC/SiC. Elle faisait suite aux travaux de H. Hannache sur le système  $\text{BF}_3\text{-NH}_3$  qui montraient, sur la base d'une modélisation thermodynamique et d'une étude expérimentale qu'il était possible d'infiltrer du nitride de bore dans une préforme carbonée. Par ailleurs, une caractérisation physico-chimique de la zone interfaciale fibre-matrice dans le cas des composites SiC/BN/SiC, menée par O. Dugne, a permis de mettre en évidence l'existence d'une séquence BN/SiO<sub>2</sub>/C/fibre et de prévoir le rôle important que doit jouer la double couche SiO<sub>2</sub>/C dans le comportement mécanique de ces matériaux. Les objectifs propres à notre étude étaient (i) de mieux comprendre les aspects cinétiques du processus de dépôt de nitride de bore à partir du système  $\text{BF}_3\text{-NH}_3$ , et (ii) de vérifier que l'utilisation de BN en tant qu'interphase dans les composites SiC/SiC conduit à des matériaux présentant un comportement non fragile.

L'élaboration d'une couche mince uniforme et répartie d'une façon homogène au sein d'une préforme fibreuse nécessite une bonne compréhension des mécanismes régissant la CVD du nitrure de bore. Dans ce but, une étude cinétique a été entreprise; elle a consisté à suivre l'influence des variations des paramètres expérimentaux (température, pression, débit total et composition de la phase gazeuse) sur la vitesse de dépôt de la céramique selon une méthodologie introduite au laboratoire par C. Prebende et F. Langlais dans le cas des dépôts de silicium et de carbure de silicium. Elle a nécessité le développement d'un appareillage spécifique (décrit à l'Annexe I) et d'une procédure adaptée à la mesure précise des vitesses de dépôt et couplée à un contrôle rigoureux des paramètres d'élaboration.

Les résultats et les conclusions de cette étude font l'objet des chapitres 1 et 2 de ce mémoire.

Le **premier chapitre** concernait la détermination des domaines de température, pression et débit total dans lesquels la cinétique de dépôt de nitrure de bore est limitée par les réactions de surface dans le système  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$ . L'étude combinée de l'influence de ces trois paramètres sur la vitesse de dépôt a permis de définir dans le plan (P,T), pour un débit total fixé ( $Q = 119$  sccm) et deux compositions initiales de la phase gazeuse ( $\alpha = P_{\text{NH}_3}/P_{\text{BF}_3} = 1,2$  et  $\alpha = 0,7$ ), une zone de transition entre les domaines où la cinétique est contrôlée par les réactions de surface et ceux où la cinétique est limitée par les transferts de matière. La position de cette zone de transition entre les deux régimes cinétiques s'avère être dépendante de la composition initiale de la phase gazeuse, puisque le domaine de cinétique chimique déterminé pour  $\alpha = 0,7$  est moins étendu que pour  $\alpha = 1,2$ . Ces résultats montrent que la transition entre les deux régimes de dépôt peut être induite par une variation des paramètres température, pression et débit total ou bien encore, ce qui semble

constituer un résultat original, par une modification de la composition initiale de la phase gazeuse.

En outre, selon les conditions d'élaboration, des modifications importantes sont observées dans la morphologie, la structure et l'homogénéité en épaisseur des dépôts. A basse pression et basse température, dans le domaine où les réactions de surface constituent l'étape limitante du processus de dépôt, les dépôts de BN turbostratique sont lisses et obtenus avec une épaisseur constante. Au contraire, les dépôts qui présentent une morphologie de surface très poreuse, un mélange de phases et une inhomogénéité importante en épaisseur sont élaborés à haute température et haute pression, dans des conditions qui correspondent à un régime contrôlé par les transferts de masse.

Cette étude expérimentale nous a conduit à tracer, pour un débit total fixé et pour deux compositions particulières de la phase gazeuse ( $\alpha=1,2$  et  $\alpha=0,7$ ), les courbes d'Arrhénius à diverses pressions totales. Les courbes enregistrées pour  $\alpha=1,2$  montrent que l'activation thermique du processus de dépôt dépend des domaines de température et de pression décrits. Lorsque la pression est maintenue inférieure ou égale à 10 kPa, deux domaines sont identifiés selon la valeur de la température : pour  $T > 1300$  K,  $E_a = 290 \pm 15$  kJ.mol<sup>-1</sup> ; pour  $T < 1300$  K,  $E_a = 100 \pm 20$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Par contre lorsque P est augmentée au-delà de 10 kPa, un seul domaine est observé pour lequel  $E_a = 185 \pm 15$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Dans le cas où  $\alpha=0,7$ , quelle que soit la pression totale imposée, une seule énergie d'activation est déterminée :  $E_a = 265 \pm 15$  kJ.mol<sup>-1</sup>.

La composition initiale de la phase gazeuse paraît donc être un facteur important du processus de dépôt de nitrure de bore à partir du mélange gazeux BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-Ar puisqu'elle influe : (i) sur la position (dans le plan (P,T) de la transition entre les deux régimes cinétiques (limitation par les réactions de



surface <---> limitation par les transferts de matière), et (ii) sur les énergies d'activation du processus de dépôt, ce qui traduit probablement l'existence de mécanismes réactionnels différents.

Le **deuxième chapitre** avait pour objectif d'établir les lois cinétiques apparentes du dépôt de nitrure de bore dans le système  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  et de proposer des mécanismes réactionnels en accord avec ces lois. Les ordres apparents de réaction sont déterminés, à température constante, en étudiant l'influence de la pression partielle d'une espèce sur la vitesse de dépôt dans les domaines de pression et de composition de la phase gazeuse où l'étape limitante de la cinétique est constituée par les réactions de surface. Lorsque cette procédure est appliquée à la détermination des ordres partiels par rapport aux espèces  $\text{BF}_3$  et  $\text{NH}_3$ , le paramètre  $\alpha$  qui lie les pressions partielles de ces deux espèces est donc constamment modifié. Les conclusions du chapitre 1 quant à l'influence de  $\alpha$  sur l'extension du domaine de régime de cinétique contrôlée par les réactions de surface, nous ont conduit à rechercher la position de la zone marquant la transition entre les deux régimes cinétiques à température et débit constants et à  $\alpha$  variable. Cette zone a été déterminée et représentée dans le plan  $(P_{\text{BF}_3}, P_{\text{NH}_3})$  pour trois températures particulières (1250, 1350, 1450 K) choisies à partir des conclusions tirées des courbes d'Arrhénius.

Pour chaque température et dans les domaines de pression et de composition de la phase gazeuse appropriés les ordres partiels de réaction par rapport aux espèces  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , Ar et HF (principal gaz produit) ont été déterminés, ce qui a conduit à énoncer les trois lois cinétiques suivantes:

**Loi A**

$$R = k_0 \exp(-E_a/\mathcal{R}T) [P_{\text{BF}_3}]^1 \cdot [P_{\text{NH}_3}]^0 \cdot [P_{\text{HF}}]^{-3} \cdot [P_{\text{Ar}}]^0$$

où  $E_a = 290 \pm 15 \text{ kJ.mole}^{-1}$  et

$\langle k_0 \rangle = 1.03 \cdot 10^{14} \text{ mg.Pa}^2/\text{cm}^2.\text{mn}$ , pour  $T = 1450 \text{ K}$  et  $P \leq 6,5 \text{ kPa}$

$\langle k_0 \rangle = 6.5 \cdot 10^{14} \text{ mg.Pa}^2/\text{cm}^2.\text{mn}$ , pour  $T = 1350 \text{ K}$  et  $P \leq 15 \text{ kPa}$

**Loi B**

$$R = k_0 \exp(-E_a/\mathcal{R}T) [P_{\text{BF}_3}]^0 \cdot [P_{\text{NH}_3}]^0 \cdot [P_{\text{HF}}]^{-1} \cdot [P_{\text{Ar}}]^0$$

où  $E_a = 100 \pm 20 \text{ kJ.mole}^{-1}$  et  $\langle k_0 \rangle = 9.3 \cdot 10^3 \text{ mg.Pa}/\text{cm}^2.\text{mn}$

pour  $T = 1250 \text{ K}$  et  $1,5 \leq P \leq 6,5 \text{ kPa}$

**Loi C**

$$R = k_0 \exp(-E_a/\mathcal{R}T) [P_{\text{BF}_3}]^{1.5} \cdot [P_{\text{NH}_3}]^0 \cdot [P_{\text{HF}}]^{-2} \cdot [P_{\text{Ar}}]^0$$

où  $E_a = 185 \pm 15 \text{ kJ.mole}^{-1}$  et  $\langle k_0 \rangle = 5.4 \cdot 10^3 \text{ mg.Pa}^{0.5}/\text{cm}^2.\text{mn}$

pour  $T = 1250 \text{ K}$  et  $10 < P \leq 30 \text{ kPa}$

où la vitesse de dépôt de nitrure de bore,  $R$ , est exprimée en  $\text{mg}/\text{mn}.\text{cm}^2$ .

C'est à notre connaissance la première fois que des lois aussi précises s'étendant sur des domaines de pression et de température aussi larges sont proposées. Il paraît également intéressant de souligner les points suivants: (i) l'existence d'une loi cinétique apparente unique (loi A) pour deux températures appartenant à un même domaine d'activation thermique (1350 et 1450 K), (ii) pour une température (1250 K) l'existence de deux lois cinétiques apparentes distinctes (loi B et C) correspondant à deux domaines de pression où les énergies d'activation sont différentes ( $1,5 \leq P \leq 6,5 \text{ kPa}$  où  $E_a = 100 \pm 20 \text{ kJ.mole}^{-1}$  et  $10 < P \leq 30 \text{ kPa}$  où  $E_a = 185 \pm 15 \text{ kJ.mole}^{-1}$ ).

Deux mécanismes de dépôt en accord avec les valeurs des ordres partiels de réaction par rapport aux espèces étudiées sont proposés. Le premier correspondant à la loi A est basé sur l'adsorption prédominante de  $\text{NH}_3$ , afin d'expliquer l'ordre nul par rapport à cette espèce, suivie de la réaction avec  $\text{BF}_3$  selon un mécanisme du type Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood conduisant à l'élimination simultanée de trois molécules de HF. Le second mécanisme, correspondant à la loi B, fait intervenir le composé d'addition  $\text{BF}_3:\text{NH}_3$  dans la phase gazeuse pour expliquer les ordres nuls par rapport à  $\text{BF}_3$  et  $\text{NH}_3$ . La physisorption de cette espèce sur le substrat est rapidement suivie de l'élimination d'une première molécule de HF, les deux autres s'éliminant simultanément au cours d'une étape ultérieure plus lente. En ce qui concerne la loi C, aucun mécanisme qui expliquerait les ordres partiels apparents par rapport aux espèces  $\text{BF}_3$  et HF n'a pu être trouvé. A ce stade de connaissance du système  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  il pourrait être intéressant de tenter de modéliser la densification d'un pore de géométrie simple selon l'approche développée par R. FEDOU au laboratoire avec pour objectifs : (i) de vérifier que ce modèle peut être utilisé dans le cas de trois lois cinétiques complexes (définies pour le même système précurseur), (ii) d'établir par le calcul l'influence des paramètres d'élaboration sur l'homogénéité en épaisseur du dépôt de BN dans un pore et (iii) de confronter ces conclusions à des résultats expérimentaux.

Le troisième chapitre portait sur la caractérisation mécanique de matériaux composites 2D SiC (ex-PCS) / BN / SiC (CVI) dont l'interphase, constituée de nitrure de bore turbostratique, a été déposée selon le procédé ICVI à partir du système  $\text{BF}_3\text{-NH}_3$  dans des conditions de basse pression, et basse température. Une attention particulière a été portée à l'étude de l'évolution des caractéristiques mécaniques de ces matériaux en fonction de

l'épaisseur d'interphase. Dans ce but, trois matériaux ont été élaborés avec des épaisseurs de 0,15 ; 0,50 et 2,7  $\mu\text{m}$  de BN. Le comportement de ces matériaux a été étudié sous diverses sollicitations (essais de traction et de cisaillement dérivé de l'essai de cisaillement Iosipescu) à température ambiante. Une caractérisation au choc a également été réalisée à l'aide d'un essai Charpy instrumenté.

Ces matériaux SiC / BN / SiC présentait : (i) un comportement non fragile sous charge et (ii), pour deux d'entre eux une résistance élevée au choc. Les résultats obtenus dans le cadre de cette caractérisation mécanique sont tout à fait comparables à ceux relevés pour les matériaux SiC / SiC à interphase de pyrocarbone élaborés selon le même procédé. Les variations en épaisseur de l'interphase BN s'accompagnent d'importantes différences dans les propriétés mécaniques des composites SiC / BN / SiC. Ainsi, une augmentation de l'épaisseur d'interphase se traduit par une forte diminution des modules d'élasticité du composite, en bon accord avec les résultats de la loi des mélanges appliquée en première approximation aux composites 2D. Par contre, les variations de la tenue au choc ainsi que des contraintes à rupture en traction et en cisaillement en fonction de l'augmentation de l'épaisseur d'interphase ne sont pas monotones. Parmi les trois matériaux testés, celui possédant l'épaisseur d'interphase intermédiaire (0,5  $\mu\text{m}$ ) présente globalement les meilleures propriétés mécaniques.

Une analyse détaillée de la zone interfaciale fibre-matrice, réalisée par microscopie électronique en transmission et spectrométrie d'électrons Auger, a permis de constater la présence au sein des trois matériaux de la double couche  $\text{SiO}_2$  / C et de confirmer la séquence fibre / C /  $\text{SiO}_2$  / BN / matrice SiC (CVI). Cette double couche pourrait résulter de la décomposition de la fibre ex-PCS durant le processus d'élaboration du matériau, vraisemblablement lors de

l'infiltration de l'interphase. La décohésion fibre-matrice se produisant préférentiellement aux interfaces générées par la couche de silice, ces interfaces sont considérées comme les maillons fragiles de la séquence interfaciale. De plus, les discontinuités importantes de la double couche SiO<sub>2</sub> / C observées lors de la caractérisation de l'interface dans le matériau à plus faible épaisseur d'interphase (0,15 µm) expliquent certainement la rupture prématurée en traction et la faible tenue au choc de ce matériau. C'est toutefois ce composite qui en début d'endommagement sous traction présentait le meilleur transfert de charge.

Vu et approuvé

Talence, le

Le Président de  
l'Université de Bordeaux-I











## RESUME :

La connaissance des mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors du processus de CVD du nitrure de bore est essentielle pour l'utilisation de ce matériau en tant qu'interphase dans les matériaux composites SiC/SiC. L'étude expérimentale des variations de la vitesse de dépôt de BN dans le système  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  en fonction des paramètres pression, température, débit total et composition initiale de la phase gazeuse a permis : (i) de mettre en évidence une transition entre des processus cinétiques contrôlés par des réactions de surface ou des transferts de matière, (ii) d'identifier différentes lois cinétiques et (iii) de proposer des mécanismes réactionnels en accord avec ces lois. D'autre part, le comportement mécanique de matériaux composites 2D SiC/SiC à interphase de BN variable en épaisseur a été caractérisé à l'aide d'essais de traction, de cisaillement (essai Iosipescu) et de choc. Cette étude fait apparaître des comportements en tension et en tenue au choc qui dépendent de l'épaisseur d'interphase de BN et sont expliqués, entre autre, par la modification des interfaces observées entre le renfort fibreux (fibres ex-PCS) et l'interphase BN.

## MOTS CLES

Nitrure de bore, DCPV, Cinétique, mécanismes réactionnels, Composites SiC/BN/SiC, Interphase, Caractérisation mécanique, Caractérisation physico-chimique

## ABSTRACT

The knowledge of the mechanisms involved in the CVD process of boron nitride is essential regarding the use of this material as interphase in SiC/SiC composites. The experimental study of the variations of the BN growth rate as a function of pressure, temperature, total flow rate and initial gas phase composition has allowed : (i) to observe the transition from mass transfer to chemical reaction rate-controlled processes, (ii) to establish different kinetic laws, (iii) to propose reactional mechanisms, according to these laws. The mechanical behavior of 2D SiC/BN/SiC composite materials containing various interphase thicknesses has been characterized under tensile, shear (Iosipescu shear test) and impact loading. An influence of the variation in the BN-interphase thickness on the tensile behavior and impact resistance is evidenced. The different behaviors result, among other things, from the modifications observed in the interfacial zone between the fibrous preform (ex-PCS fibers) and the BN-interphase.

## KEY WORDS

Boron nitride, CVD, Kinetics, Reactional mechanisms, SiC/BN/SiC Composites, Interphase, Mechanical characterization, XRD-EPMA-AES-TEM Characterizations