



HAL
open science

Sur l'oxydation active des céramiques à base de carbure de silicium

Béatrice Schneider

► **To cite this version:**

Béatrice Schneider. Sur l'oxydation active des céramiques à base de carbure de silicium. Matériaux. Université Bordeaux 1, 1995. Français. NNT : . tel-03624088

HAL Id: tel-03624088

<https://hal.science/tel-03624088v1>

Submitted on 30 Mar 2022

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

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

N° d'ordre : 1208

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Béatrice SCHNEIDER**

Ingénieur ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : SCIENCE DES MATÉRIAUX

**SUR L'OXYDATION ACTIVE DES CÉRAMIQUES À BASE
DE CARBURE DE SILICIUM**

Soutenue le : 7 avril 1995
Après avis de : MM. C. BERNARD
J. LAHAYE

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.
(nom et titre)

H. GASPAROUX, Professeur
R. NASLAIN, Professeur
C. BERNARD, Directeur de Recherche CNRS }
J. LAHAYE, Professeur }
R.E. TRESSLER, Professeur }
M. CATALDI, Ingénieur SEP }
A. GUETTE, Maître de Conférences }

Président
Rapporteur

Examineurs

N° d'ordre : 1208

THÈSE
PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES
Par **Béatrice SCHNEIDER**
Ingénieur ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : SCIENCE DES MATÉRIAUX

**SUR L'OXYDATION ACTIVE DES CÉRAMIQUES À BASE
DE CARBURE DE SILICIUM**

Soutenue le : 7 avril 1995
Après avis de : MM. C. BERNARD J. LAHAYE Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :
MM. H. GASPAROUX, Professeur Président
(nom et titre) R. NASLAIN, Professeur Rapporteur
C. BERNARD, Directeur de Recherche CNRS }
J. LAHAYE, Professeur }
R.E. TRESSLER, Professeur } Examineurs
M. CATALDI, Ingénieur SEP }
A. GUETTE, Maître de Conférences }

-- 1995 --

A tous ceux avec qui j'ai eu
le bonheur de faire un bout de chemin.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR 47 CNRS-SEP-Université de Bordeaux I) que dirige le Professeur R. NASLAIN. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail.

Monsieur C. BERNARD, Directeur du Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques de l'Université de Grenoble m'a fait l'honneur de juger ce travail. Je lui adresse mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur J. LAHAYE, du Centre de Recherches sur la Physico -Chimie des Surfaces Solides de l'Université de Haute Alsace a bien voulu juger mon travail. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance.

Je suis sensible à la présence dans mon jury de Monsieur le Professeur R.E. TRESSLER, Directeur du Département Matériaux de l'Université de Pennsylvanie qui a accepté d'examiner ce mémoire. Je l'en remercie vivement.

Monsieur le Professeur H. GASPAROUX, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, a accepté de juger ce travail et de présider la commission d'examen, je le remercie vivement d'avoir prêté attention à cette étude.

Monsieur M. CATALDI, Ingénieur à la Société Européenne de Propulsion, a toujours suivi ces recherches avec un grand intérêt. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Monsieur A. GUETTE, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux I, a dirigé le présent travail. Ses compétences scientifiques mais aussi sa grande gentillesse et sa disponibilité, m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance et de ma sincère amitié.

Messieurs J. THEBAULT, D. MOCAER, A. COSTECALDE et C. ROBIN-BROSSE, Ingénieurs à la Société Européenne de Propulsion, ont également suivi et participé au déroulement de cette étude. Je les en remercie vivement.

Je remercie aussi sincèrement tous les membres du Laboratoire des Composites Thermostructuraux et plus particulièrement N. LISSART , qui m'ont apporté leur soutien et qui par leur sympathie et leur bonne humeur ont créé une ambiance de travail agréable.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur M. LAHAYE, Ingénieur du département microanalyse du CUMENSE de l'Université de Bordeaux I, pour ses conseils dans le domaine des analyses par spectrométrie Auger et par microsonde de Castaing.

Je remercie B. HUMEZ, G. BONDIEU et M. ALRIVIE pour leur aide et leurs précieux conseils techniques.

De même, je tiens à remercier J. FORGET, F. CROIZER et C. DUPOUY qui ont contribué avec beaucoup de patience et de gentillesse à la réalisation de ce mémoire.

Que Monsieur M. COIGNARD trouve ici toute ma reconnaissance pour l'aide qu'il m'a apportée au plan administratif pendant mon séjour au Laboratoire.

Je tiens enfin à remercier la Société Européenne de Propulsion et le MRES qui grâce à la bourse de recherche qu'ils m'ont accordée, m'ont permis de conduire cette étude dans les meilleures conditions.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

<i>INTRODUCTION GÉNÉRALE</i>	1
<i>SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX RESULTATS</i>	6
<i>CONCLUSION GÉNÉRALE</i>	31
<i>PUBLICATION 1</i>	36
A Thermodynamic and Experimental Approach to the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide : Part I, Thermodynamic Model Based on Volatility Diagrams	
<i>PUBLICATION 2</i>	53
A Thermodynamic and Experimental Approach to the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide : Part II, Revised Model Including the Influence of Total Pressure and Linear Gas Flow Rate	
<i>PUBLICATION 3</i>	69
A Thermodynamic and Experimental Approach to the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide : Part III, From Experiments at High Temperature and Low Total Pressure	
<i>ANNEXES</i>	88

NOMENCLATURE

- α rapport de $P_{O_2}^r$ sur $P_{O_2}^b$.
- B constante parabolique de croissance de la couche de silice à la surface d'un substrat en SiC ($m^2.s^{-1}$).
- $C_{Réac.}$ rapport des coefficients stoechiométriques du SiC et de $O_{2(g)}$ dans l'équation de la réaction d'oxydation passive du carbure de silicium considérée.
- δ_i épaisseur de la couche limite relative à la diffusion de l'espèce gazeuse i (m).
- ΔG_{Rj} enthalpie libre de la réaction (Rj) ($J.mol^{-1}$).
- ΔG^0_{Rj} enthalpie libre standard de la réaction (Rj) ($J.mol^{-1}$).
- $\Delta m_{éch.}$ variation de masse de l'échantillon (kg).
- $\Delta S_{éch.}$ variation de surface externe de l'échantillon (m^2).
- D_i coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse i ($m^2.s^{-1}$).
- $D_{i,Dil.}$ coefficient de diffusion binaire de l'espèce gazeuse i dans le gaz diluant Dil. ($m^2.s^{-1}$).
- D_{i,SiO_2} coefficient de diffusion binaire de l'espèce i dans la couche de silice $SiO_{2(cond.)}$ ($m^2.s^{-1}$).
- $e_{éch.}$ épaisseur de l'éprouvette en SiC (m).
- e_{SiO_2} épaisseur de la couche de silice (m).
- $e_{SiO_2}^{cr}$ épaisseur critique stationnaire de la couche de silice à la surface d'un substrat SiC atteinte lorsque les vitesses de volatilisation et de formation de la silice sont égales (m).
- F_C rapport du nombre d'atomes C augmentant le dépôt de carbone à la surface d'un substrat en SiC sur le nombre de moles d'entités SiC consommées pendant le même laps de temps.
- F_{SiO_2} rapport du nombre de moles d'entités SiO_2 augmentant la couche de silice à la surface d'un substrat en SiC sur le nombre de moles d'entités SiC consommées pendant le même laps de temps.
- $h_{éch.}$ hauteur de l'éprouvette en SiC (m).
- $l_{éch.}$ largeur de l'éprouvette en SiC (m).
- $\mu_{mél.}$ (μ_{mix})
viscosité dynamique du mélange gazeux (Pl).
- m nombre d'atomes d'oxygène O dans la molécule CO_m .
- M_i masse molaire de l'espèce i ($g.mol^{-1}$).
- n nombre d'atomes d'oxygène O dans la molécule SiO_n .

O	origine du repère Oxyz.
P_{Dil}^b	pression partielle du gaz diluant injecté dans l'enceinte en amont de l'échantillon. Pression partielle du gaz diluant dans l'atmosphère ambiante (Pa).
P_i	pression partielle de l'espèce gazeuse i au point M(x,y,z) (Pa).
P_i^b	pression partielle de l'espèce gazeuse i dans l'atmosphère ambiante (Pa).
$P_i^{int.}$	pression partielle de l'espèce gazeuse i à la surface du substrat en SiC, à l'interface solide/gaz (Pa).
$P_{O_2}^1$	pression partielle de dioxygène dans l'atmosphère ambiante correspondant au cours d'un essai de traversée de frontière oxydation active/oxydation passive, au dernier palier de $P_{O_2}^b$ où l'on est sûr que \mathcal{R} croît avec $P_{O_2}^b$ (Pa).
$P_{O_2}^2$	pression partielle de dioxygène dans l'atmosphère ambiante correspondant au cours d'un essai de traversée de frontière oxydation active/oxydation passive, au premier palier de $P_{O_2}^b$ où l'on est sûr que \mathcal{R} décroît avec $P_{O_2}^b$ (Pa).
$P_{O_2}^b$	pression partielle de dioxygène injectée dans l'enceinte en amont de l'échantillon. Pression partielle de dioxygène dans l'atmosphère ambiante (Pa).
$P_{O_2}^r$	somme des pressions partielles à l'interface solide/gaz (surface de l'éprouvette en SiC) des espèces gazeuses oxygénées, pondérées par les coefficients stoechiométriques de la réaction (Rj) considérée (Pa).
$P_{O_2}^t$	pression partielle de dioxygène dans l'atmosphère ambiante caractéristique de la frontière oxydation active/oxydation passive du SiC dans des conditions fixées de $P_{tot.}$, $P_{O_2}^b$ et V_{gaz} (Pa).
$P_{O_2}^{tmax}(Rj)$	limite supérieure de la zone de transition oxydation active/oxydation passive relative à l'équation (Rj) (Pa).
$P_{O_2}^{tmin}(Rj)$	limite inférieure de la zone de transition oxydation active/oxydation passive relative à l'équation (Rj) (Pa).
$P_{O_2}^{Tpt}$	pression partielle de dioxygène au point triple du diagramme d'espèces volatiles du ternaire Si-C-O (Pa).

P_{SiOmax}

pression partielle de monoxyde de silicium au point triple du diagramme d'espèces volatiles du ternaire Si-C-O (Pa).

P_{tot}^s

pression totale seuil au dessus de laquelle la formation de bulles dans le film de silice n'est théoriquement pas possible (Pa).

P_{tot}

pression totale (Pa).

$\rho_{\text{éch}}$

masse volumique de l'éprouvette en SiC (kg.m^{-3}).

$\rho_{\text{mél.}} (\rho_{\text{mix}})$

masse volumique de la phase gazeuse (kg.m^{-3})

ρ_{SiO_2}

masse volumique de la silice (kg.m^{-3})

ρ_{th}

masse volumique théorique du SiC ($\rho_{\text{th.}} = 3,217.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$).

R

constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

\mathcal{R} ou \mathcal{R}_{exp}

vitesse de perte de masse globale par unité de surface externe d'un échantillon en SiC déterminée expérimentalement ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

$\mathcal{R}_{\text{cons.SiC}}$

contribution du phénomène de consommation du substrat en SiC à la vitesse de perte de masse globale par unité de surface externe d'un échantillon ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

$\mathcal{R}_{\text{form.C}}$

contribution du phénomène de dépôt d'une couche de carbone à la vitesse de gain de masse global par unité de surface externe d'un échantillon ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

$\mathcal{R}_{\text{form.SiO}_2}$

contribution du phénomène de dépôt d'une couche de silice à la vitesse de gain de masse global par unité de surface externe d'un échantillon ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

$\mathcal{R}_{\text{glob}}$

vitesse théorique de gain de masse global par unité de surface externe d'une éprouvette ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

\mathcal{R}_{th}

vitesse théorique de perte de masse globale par unité de surface externe d'un échantillon en SiC ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

$\mathcal{R}_{\text{vol.C}}$

contribution des phénomènes de volatilisation du carbone à la vitesse de perte de masse globale par unité de surface externe d'un échantillon ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

$\mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2}$

contribution des phénomènes de volatilisation de la silice à la vitesse de perte de masse globale par unité de surface externe d'un échantillon ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

S_{bal} .	signal délivré par la microbalance (kg).
t	temps (s).
T	température (K).
T_{biblio}^t .	valeur expérimentale publiée de la température caractéristique de la frontière oxydation active/oxydation passive du SiC dans des conditions fixées de $P_{tot.}$, $P_{O_2}^b$ et V_{gaz} (K).
T_{exp}^t .	valeur expérimentale déterminée au LCTS de la température caractéristique de la frontière oxydation active/oxydation passive du SiC dans des conditions fixées de $P_{tot.}$, $P_{O_2}^b$ et V_{gaz} (K).
T_{th}^t .	valeur théorique (calculée à l'aide du modèle décrit dans la publication II) de la température caractéristique de la frontière oxydation active/oxydation passive du SiC dans des conditions fixées de $P_{tot.}$, $P_{O_2}^b$ et V_{gaz} (K).
V_{gaz} (V_{gas})	débit gazeux linéaire ($m.s^{-1}$).
x	abscisse ou distance séparant le point de la phase gazeuse considéré, $M(x,y,z)$, de la surface de l'échantillon (m).
x_f	valeur de l'abscisse x où la fonction ΔG_{R14} (II : ΔG_2) atteint 90 % de sa valeur maximale ($x_f < x_{opt.}$) (m).
x_l	distance seuil dans la phase gazeuse au delà de laquelle une entité de SiO_2 formée ne peut revenir se déposer à la surface de l'échantillon en SiC (m).
$x_{opt.}$	valeur de l'abscisse x où la fonction ΔG_{R14} (II : ΔG_2) est maximale (m).
y	ordonnée (m).
z	côte ou niveau sur l'échantillon (m).

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

<i>I - Généralités</i>	<i>1</i>
<i>II - Rappels bibliographiques</i>	<i>2</i>
<i>II.1 - Oxydation passive du carbure de silicium et utilisation en tant que revêtement protecteur de composites (SiC/SiC, C/SiC et C/C)</i>	<i>2</i>
<i>II.2 - Oxydation active du carbure de silicium</i>	<i>3</i>
<i>II.3 - Transition oxydation active/oxydation passive du carbure de silicium</i>	<i>4</i>
<i>III - Objectifs</i>	<i>5</i>

INTRODUCTION GENERALE

I - Généralités

Un matériau composite est, par définition, formé de plusieurs constituants dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possède. Les composites les plus répandus comportent un renfort fibreux noyé dans une matrice. Les fibres apportent au matériau final une bonne résistance mécanique, la matrice assurant la répartition des charges entre les différents éléments du renfort et la mise en forme de la pièce. Dans les utilisations les plus courantes, à température ambiante ou faible température, la matrice en résine organique (époxyde, polyester, ...) est renforcée par une armature en fibres de verre, de carbone, de polyamides aromatiques (ou aramides), etc. A haute température, on utilise des composites carbone-carbone, carbone-céramique ou céramique-céramique [1], c'est à dire contenant des éléments réfractaires.

En atmosphère corrosive, la matrice ou un revêtement externe (ajouté dans certains cas) doit jouer un rôle de protection chimique du matériau. C'est le cas du carbure de silicium [2-4] dans les composites SiC/SiC, C/SiC ou C/C revêtus de SiC, utilisés dans le domaine de l'aérospatiale comme tuiles de protection thermique de navette spatiale ou comme partie de pièce moteur portée à haute température sous atmosphère oxydante. Sous oxygène, le carbure de silicium (SiC) présente l'avantage de se recouvrir d'une couche de silice [5,6], laquelle constitue une bonne barrière de diffusion pour $O_{2(g)}$ limitant dans le temps

l'avancement de la réaction d'oxydation du SiC. Ce phénomène d'autoprotection est nommé oxydation **passive** (ou passivante) du matériau.

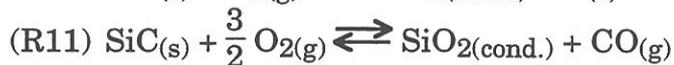
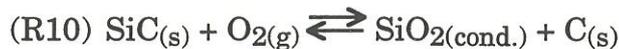
A très haute température et sous faible pression partielle d'oxygène, le ou les oxydes formés sont gazeux [7,8] et emportés loin du substrat, la surface en SiC reste en contact direct avec la phase gazeuse oxydante et le carbure de silicium est rapidement consommé. On parle dans ce cas d'oxydation **active** du carbure de silicium.

II - Rappels bibliographiques

Si de nombreux auteurs se sont intéressés à l'oxydation passive du carbure de silicium, relativement peu d'articles ont, par contre, été publiés sur l'oxydation active. Quelques études seulement, menées sur la transition entre les deux régimes d'oxydation ont fourni des résultats très dispersés.

II.1 - Oxydation passive du carbure de silicium et utilisation en tant que revêtement protecteur de composites (SiC/SiC, C/SiC et C/C)

L'oxydation passive du carbure de silicium a été amplement étudiée [3-6]. A moyenne température, sous pression totale et pression partielle d'oxygène élevées, le carbure de silicium réagit avec l'oxygène pour former l'oxyde condensé $\text{SiO}_{2(\text{cond.})}$ selon l'une des réactions suivantes :



Il a été montré que la croissance du film en silice suit une loi parabolique, c'est à dire que son épaisseur est une fonction linéaire de la racine carrée du

temps : $e_{\text{SiO}_2} = \sqrt{B} \sqrt{t}$ (lorsque l'instant initial désigne le matériau nu, sans couche d'oxyde). La constante parabolique, B (qui traduit, en épaisseur élevée au carrée par unité de temps, la vitesse de formation de la silice) croît avec la température.

Entre 800 et 1500°C [3] la silice formée est généralement amorphe, l'état cristallisé (sous forme de cristobalite) n'est observé que pour des durées d'oxydation élevées et à haute température (1500°C).

Le carbure de silicium est utilisé dans la protection, à haute température en atmosphère oxydante, de composites contenant des éléments en carbone (fibres, matrice et/ou interphase intercalée entre les deux premiers constituants) [3,4]. Le phénomène de "cicatrisation", c'est à dire la fermeture de pores (fissures dans le revêtement ou la matrice en SiC) qui constituent des voies d'accès pour l'oxygène au sein du matériau, par de la silice a été étudié et modélisé dans le cas des composites SiC/SiC à interphase de carbone [3] et C/SiC [4]. La protection par le SiC s'est avérée particulièrement efficace à des températures proches de 1400°C, lorsque la croissance de la couche de silice est suffisamment rapide pour limiter la corrosion interne du matériau à une zone restreinte en fond de fissure [4].

II.2 - Oxydation active du carbure de silicium

A haute température (essentiellement au delà de 1300°C) et sous faible pression partielle d'oxygène (jusqu'à quelques centaines de Pa), le carbure de silicium est en régime d'oxydation active. Le matériau (SiC) est rapidement dégradé par suite de sa consommation sous forme d'espèces gazeuses : principalement $\text{SiO}_{(g)}$ et $\text{CO}_{(g)}$ ou $\text{CO}_{2(g)}$.

Les vitesses de perte de masse par unité de surface du substrat en SiC sont élevées. Pour une température donnée, elles dépendent linéairement de la

pression partielle d'oxygène et augmentent généralement avec le débit gazeux [7].

Les réactions mises en cause à haute température sont très rapides. Narushima et al. [7] ont avancé l'hypothèse que la diffusion de l'oxygène dans la couche limite est l'étape lente de l'oxydation active du SiC pour un système ouvert.

Rosner et Allendorf [8] en travaillant sous débit gazeux linéaire élevé ($\approx 200 \text{ m.s}^{-1}$) ont supposé être dans des conditions d'oxydation active cinétiquement limitée par la réaction chimique SiC/O₂ à la surface du substrat.

II.3 - Transition oxydation active/oxydation passive du carbure de silicium

La connaissance des conditions limite d'utilisation du carbure de silicium est apparue fortement liée à celle de la frontière entre les deux régimes (actif et passif) d'oxydation du SiC. Singhal [9,10] et Schiroky et al. [11] ont calculés des valeurs théoriques de pression partielle d'oxygène et température caractéristiques de la transition oxydation active/oxydation passive du SiC, sur la base d'un modèle développé par Wagner [12] pour le silicium. D'autres auteurs, comme Hinze et Graham [13], Narushima et al. [14] ou Rosner et Allendorf [8], ont déterminé des conditions frontière (P_{O₂};T) expérimentales. Et Vaughn et Maahs [15], en regroupant dans un graphe $\log(P_{O_2}^b) - \frac{1}{T}$ les points frontière expérimentaux et théoriques alors publiés, ont mis en évidence une impressionnante dispersion des résultats.

Cette dispersion était difficile à expliquer, mais probablement liée aux différences de conditions opératoires. Ainsi Narushima et al. [14] et Vaughn et Maahs [15] ont montré qu'une augmentation du débit gazeux favorise l'oxydation passive du SiC, en déplaçant la frontière actif/passif vers les faibles pressions

partielles d'oxygène. Une autre raison invoquée pour expliquer les différences observées était la nature du substrat en SiC et plus précisément l'influence de la présence d'impuretés dans les matériaux frittés.

III - Objectifs

L'objectif de cette thèse était d'identifier et de comprendre les phénomènes d'oxydation du carbure de silicium à haute température (1300_1700°C) et sous faible pression totale (100_800 Pa), dans une gamme de débits gazeux linéaires relativement élevés (10 à 60 m.s⁻¹) mais tels que le flux gazeux au niveau du substrat en carbure de silicium reste laminaire. Il s'agissait de localiser les points frontière et de décrire les modes d'oxydation de part et d'autre de ces conditions limite.

L'approche est à la fois théorique, destinée à expliquer les raisons de la dispersion des résultats publiés, et expérimentale, dans des conditions opératoires (faible pression totale) encore peu explorées.

SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX RÉSULTATS

SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX RESULTATS

<i>A - CONDITIONS OPERATOIRES ET HYPOTHESES DE CALCULS</i>	<i>6</i>
<i>A.I- Conditions opératoires</i>	<i>6</i>
<i>A.II - Description du système et hypothèses de calculs</i>	<i>7</i>
<i>A.II.1 - Système étudié</i>	<i>7</i>
<i>A.II.2 - Hypothèses de calculs</i>	<i>8</i>
<i>B - RESULTATS ET DISCUSSION</i>	<i>12</i>
<i>B.I - Transition oxydation active/oxydation passive du carbure de silicium.</i>	<i>12</i>
<i>B.I.1 - Etude expérimentale</i>	<i>12</i>
<i>B.I.2 - Calculs théoriques</i>	<i>14</i>
<i>B.I.3 - Comparaison expériences-modèle</i>	<i>19</i>
<i>B.II - Oxydation passive du carbure de silicium</i>	<i>21</i>
<i>B.II.1 - Perte de masse globale de l'échantillon</i>	<i>21</i>
<i>B.II.2 - Formation de bulles au sein de la couche de silice</i>	<i>25</i>
<i>B.III - Oxydation active du carbure de silicium</i>	<i>28</i>
<i>B.III.1 - Etude expérimentale</i>	<i>28</i>
<i>B.III.2 - Recherche des réactions d'oxydation active prépondérantes</i>	<i>29</i>

SYNTHESE DES PRINCIPAUX RESULTATS

A - CONDITIONS OPERATOIRES ET HYPOTHESES DE CALCULS

A.I- Conditions opératoires

L'étude expérimentale a été menée dans un four spécifiquement réalisé et équipé pour contrôler les paramètres influençant les phénomènes d'oxydation active du SiC (T , $P_{tot.}$, $P_{O_2}^b$ et débits gazeux) (publication III et annexe 0). En outre une microbalance^(*) permettait le suivi au cours du temps (et in situ) de la masse de l'échantillon.

La géométrie de l'échantillon en SiC CVD de type β (structure blende) a été choisie de manière à ce que sa surface n'évolue pas ou de façon négligeable au cours des essais d'oxydation. Des éprouvettes cylindriques étaient devenues coniques après des tests d'oxydation active, et n'ont plus été utilisées par la suite car leur surface active (externe) était beaucoup trop modifiée et l'évolution de la forme trop difficile à modéliser dans le temps. Il leur a été préféré des petites plaquettes de faible épaisseur ($e_{éch.} \approx 1 \text{ mm}$), de hauteur 15 mm et de largeur 10 mm. La composition des plaquettes déterminées par spectrométrie de rayons X est voisine de la stoechiométrie (% Si = 51 ; % C = 49) et leur densité $\rho_{éch.} \approx 3,17 \text{ g.cm}^{-3}$ proche de la valeur théorique ($\rho_{th.} = 3,217 \text{ g.cm}^{-3}$). Des essais conduits sur ces éprouvettes ont montré qu'une variation de masse de l'ordre de 20 % ne modifiait la surface que de 4 %. Leurs faibles dimensions permettaient, en outre, de les maintenir dans une zone isotherme du four (à cinq degrés Celsius près).

(*) Microbalance CAHN, Série D-101 (sensibilité $\pm 1 \mu\text{g}$)

Le mélange gazeux réactif introduit dans l'enceinte est constitué de dioxygène (ou oxygène moléculaire) et d'un gaz vecteur ou diluant. L'argon a été préféré au diazote, en tant que gaz inerte, pour éviter de coupler aux phénomènes d'oxydation du SiC d'éventuelles réactions de nitruration (pour lesquelles on se reportera aux études d'oxydation du nitrure de silicium Si_3N_4 [16-18]). Le diazote, qui est plus proche des conditions réelles d'utilisation des matériaux (sous air) a cependant été utilisé, pour comparaison, au cours de certains essais.

A.II - Description du système et hypothèses de calculs

A.II.1 - Système étudié

Le système étudié, représenté à la figure 1, est calqué sur le type d'éprouvettes utilisées dans les essais d'oxydation. Il est constitué d'une plaquette en carbure de silicium (de dimensions $h_{\text{éch.}} = 15 \text{ mm}$, $l_{\text{éch.}} = 10 \text{ mm}$ et $e_{\text{éch.}} = 1 \text{ mm}$ négligeable devant $h_{\text{éch.}}$ et $l_{\text{éch.}}$), immergée dans un environnement gazeux oxydant.

La phase gazeuse réactive arrivant sur le substrat en carbure de silicium (en $z = 0$) est un mélange d'oxygène (moléculaire ou atomique) et d'un gaz vecteur inerte (argon) ou supposé comme tel dans les calculs (diazote).

Le repère orthonormé Oxyz permet de localiser chaque point du système. L'axe des abscisses x est perpendiculaire aux faces principales de l'éprouvette, l'axe des cotes z vertical est dirigé vers le bas (dans le sens au flux gazeux linéaire V_{gaz}), et l'origine O est située au milieu d'une arête du substrat en SiC (figure 1).

Le système est symétrique par rapport au plan ($x = -\frac{e_{\text{éch.}}}{2}$) découpant l'échantillon en SiC (en deux parties égales) dans son épaisseur. Pour cette raison, seuls les points d'abscisse positive ($x > 0$) sont considérés dans les calculs. x indique par

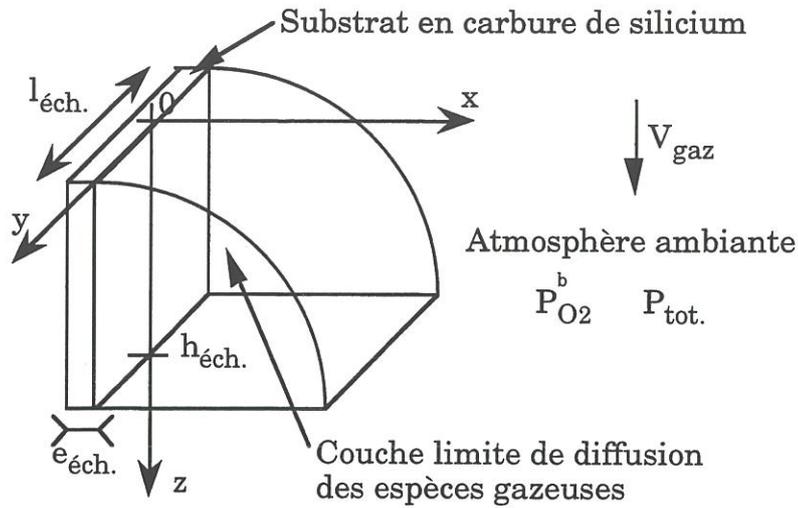


Figure 1 : Schéma du système étudié.

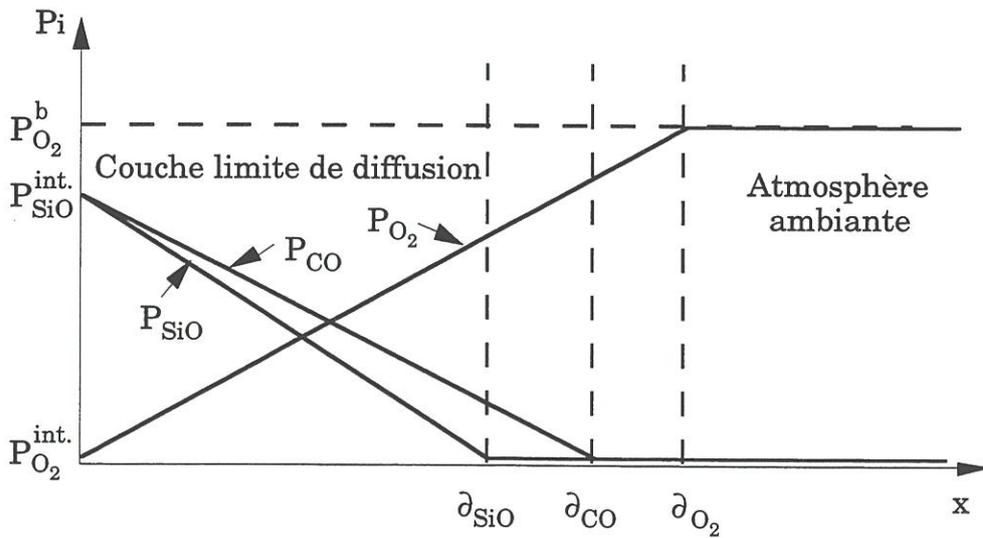


Figure 2 : Variations des pressions partielles des espèces SiO, CO et O₂ avec l'abscisse x . ∂_i désigne l'épaisseur de couche limite relative à la diffusion de l'espèce gazeuse i .

conséquent la distance séparant le point étudié de la surface de l'éprouvette (ou interface solide/gaz).

La composition de la phase gazeuse est décrite en tout point $M(x,y,z)$ de l'espace par l'ensemble des pressions partielles (notées P_i) des différentes espèces gazeuses (i) qui la constituent. La couche limite de diffusion des espèces gazeuses désigne la région de l'espace où la composition de la phase gazeuse évolue en fonction des coordonnées x , y et z (c'est à dire où il existe un gradient de concentration non nul des espèces gazeuses), par opposition à l'atmosphère ambiante où les pressions partielles P_i sont des constantes (indépendantes de x , y et z), notées P_i^b (figure 2).

A.II.2 - Hypothèses de calculs

Huit hypothèses servent de base pour les calculs théoriques présentés par la suite. Elles essaient de décrire le plus fidèlement possible les conditions opératoires des manipulations réalisées au Laboratoire, en apportant les simplifications nécessaires pour rendre la résolution des équations relativement aisée.

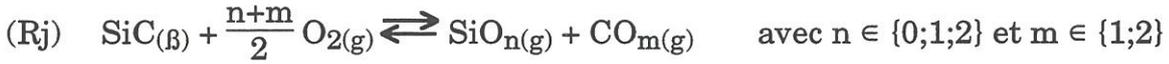
(H1) La phase gazeuse qui entoure l'échantillon en carbure de silicium est isobare et isotherme, maintenue à la même température T que le substrat en SiC.

(H2) Tous les constituants de la phase gazeuse suivent la loi des gaz parfaits. Leur fugacité est assimilée à leur pression partielle. L'activité des phases condensées pures est égale à l'unité.

(H3) Le flux gazeux est laminaire rampant (nombre de Reynolds [19] inférieur à cent) au niveau de l'échantillon.

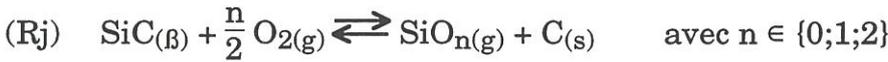
(H4) Les pressions partielles des différentes espèces gazeuses à l'interface solide/gaz ($P_i^{int.}$) vérifient les conditions d'équilibre (enthalpie libre nulle)

relatives à la réaction de décomposition ou d'oxydation active du SiC considérée (listes (a) et (b) du tableau 1) :



$$(1) \quad \Delta G_{R_j} = 0 = \Delta G_{R_j}^0 + R T \ln \left(\frac{P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}} P_{\text{CO}_m}^{\text{int.}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{int.} \frac{n+m}{2}}} \right) \quad \text{avec } P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}} = P_{\text{CO}_m}^{\text{int.}}$$

ou :



$$(2) \quad \Delta G_{R_j} = 0 = \Delta G_{R_j}^0 + R T \ln \left(\frac{P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{int.} \frac{n}{2}}} \right)$$

$\Delta G_{R_j}^0$ représente l'enthalpie libre standard de la réaction (Rj) à la température T considérée et R la constante des gaz parfaits.

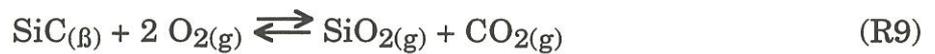
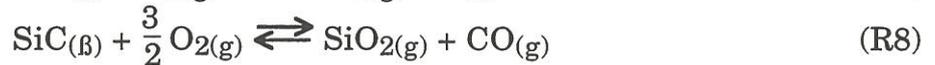
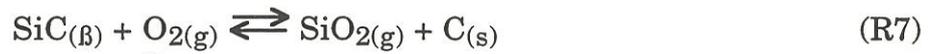
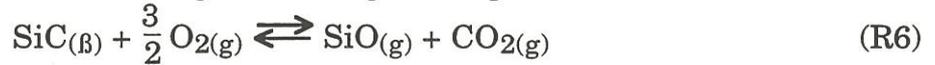
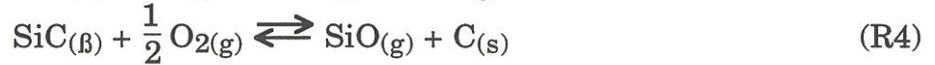
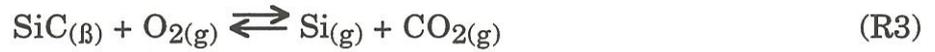
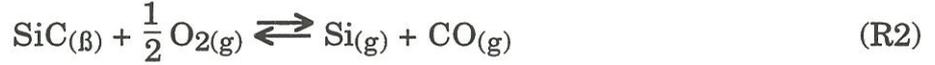
(H5) En toute rigueur, le potentiel d'oxygène arrivant à l'interface SiC/phase gazeuse devrait prendre en compte l'équilibre des flux à l'état stationnaire. Le couplage entre les phénomènes de diffusion et de réaction chimique n'est pas simple. En première approximation, une quantité, notée $P_{\text{O}_2}^r$, a été définie comme la somme des pressions partielles à l'interface solide/gaz des espèces gazeuses oxygénées, pondérées par des facteurs liés aux coefficients stoechiométriques de l'équation de la réaction considérée (Rj) :

$$(3) \quad P_{\text{O}_2}^r = \frac{n+m}{4} P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}} + \frac{n+m}{4} P_{\text{CO}_m}^{\text{int.}} + P_{\text{O}_2}^{\text{int.}}$$

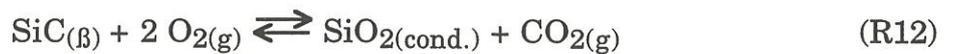
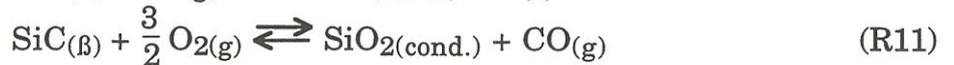
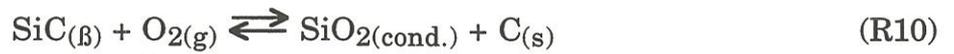
(a) Décomposition de SiC.



(b) Oxydation active du SiC.



(c) Oxydation passive du SiC.



(d) Volatilisation de $\text{SiO}_{2(\text{cond.})}$.

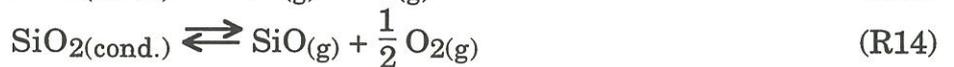


Tableau 1 : Liste des réactions de décomposition et d'oxydation du SiC, et de volatilisation de la silice (sous oxygène moléculaire).

(On notera que si n ou m est nul la pression partielle de l'espèce gazeuse non oxygénée correspondante ne doit plus apparaître dans l'équation, et le coefficient multiplicateur de la pression partielle du produit gazeux oxygéné restant est doublé (devient $\frac{n+m}{2}$)).

Cette relation équivaut à un bilan de matière en espèces gazeuses contenant de l'oxygène à l'interface solide/gaz (exprimé en unité de pression). Elle n'a plus lieu d'être lorsqu'il se forme un oxyde condensé (en l'occurrence de la silice) à la surface du substrat en SiC.

A l'instant initial (début de la réaction SiC/O₂), $P_{O_2}^r$ correspond à la quantité de dioxygène ayant atteint la surface du substrat en SiC avant réaction avec celui-ci. $P_{O_2}^r$ évolue dans le temps tant qu'un état stationnaire n'est pas atteint. La résolution du profil de diffusion n'étant pas le sujet de ce travail, une hypothèse simplificatrice commune à tous les calculs présentés ici, consiste à supposer que la valeur de $P_{O_2}^r$ est fixée, qu'elle demeure constante dans le temps.

(H6) La pression partielle de dioxygène dans l'atmosphère ambiante, $P_{O_2}^b$, est reliée à la quantité $P_{O_2}^r$ par le facteur α , comme suit :

$$(4) \quad P_{O_2}^r = \alpha P_{O_2}^b \quad \text{avec } 0 < \alpha \leq 1.$$

α ne peut dépasser la valeur de un car il n'y a pas d'autre source de dioxygène dans le milieu que le mélange gazeux O₂/gaz vecteur inerte introduit dans l'enceinte et atteignant le substrat en SiC dans le plan $z = 0$. Le facteur α est posé égal à un dans les calculs.

(H7) L'évolution de la composition du mélange gazeux autour de l'échantillon est décrite par le modèle de la couche limite, c'est à dire que la pression partielle P_i de chaque espèce gazeuse i est une fonction linéaire (pour des valeurs de y et z données) de l'abscisse x au sein de la couche limite d'épaisseur ∂_i (figure 2) :

$$(5) \quad \forall x \in [0, \partial_i] \quad P_i = \frac{P_i^b - P_i^{int.}}{\partial_i} x + P_i^{int.} \quad \text{et} \quad \forall x \in]\partial_i, \infty[\quad P_i = P_i^b.$$

La pression partielle de l'espèce i à la surface du substrat en SiC, $P_i^{int.}$, est déduite des conditions d'équilibre de la réaction (R_j) (hypothèse (H4)), de la relation entre pressions partielles liées à l'écriture de l'équation de la réaction et du bilan de matière en oxygène (hypothèses (H5) et (H6)).

A l'extérieur de la couche limite ($x > \partial_i$), P_i est constante et égale à P_i^b (pression partielle de i dans l'atmosphère ambiante). Pour les produits de réaction P_i^b est supposé négligeable devant $P_i^{int.}$.

Dans les conditions décrites précédemment, l'expression de l'épaisseur ∂_i de la couche limite relative à l'espèce gazeuse i (déduite de celle du nombre de Sherwood [19] : publication II) est donnée par la relation :

$$(6) \quad \forall z \in [0, h_{éch.}] \quad \partial_i = \frac{D_i^{\frac{1}{3}} \mu_{mél.}^{\frac{1}{6}} \sqrt{z}}{0,332 \rho_{mél.}^{\frac{1}{6}} \sqrt{V_{gaz}}}$$

(H8) Le diluant (argon ou diazote) est présent en quantité suffisante pour que les coefficients de diffusion des différentes espèces gazeuses du mélange correspondent aux coefficients de diffusion binaires $D_i = D_{i,Dil.}$

B - RESULTATS ET DISCUSSION

B.I - Transition oxydation active/oxydation passive du carbure de silicium

B.I.1 - Etude expérimentale

Le signal délivré par la microbalance, $S_{bal.}$, intègre toutes les variations en fonction du temps des forces extérieures agissant sur l'extrémité du fléau portant l'éprouvette. Parmi elles, les forces hydrodynamiques sont fortement dépendantes de la température et du débit gazeux. Les essais de traversée de frontière oxydation active/oxydation passive du carbure de silicium ont été pour cette raison réalisés à température, débit gazeux (linéaire et volumique) et pression totale constants, en changeant par palier la composition ($P_{O_2}^b$ et $P_{Ar}^b = P_{tot.} - P_{O_2}^b$) du mélange gazeux réactif (publication III).

Pour chaque composition fixée du mélange gazeux injecté dans l'enceinte, la masse de l'échantillon, enregistrée par la microbalance, décroît linéairement avec le temps (figure 3). La courbe dans son ensemble se découpe donc en segments de droite. La pente de ces derniers est déterminée par régression linéaire et la connaissance de la surface géométrique initiale S_0 de l'éprouvette permet d'en déduire la vitesse de perte de masse par unité de surface, notée \mathcal{R} , de l'échantillon en carbure de silicium. Le choix de S_0 est justifié à posteriori, puisqu'une perte de masse relativement importante de l'échantillon ne correspond qu'à une faible réduction de sa surface géométrique ($\frac{\Delta S_{éch.}}{S_0} \approx 4 \%$ pour $\frac{\Delta m_{éch.}}{m_0} = 20 \%$).

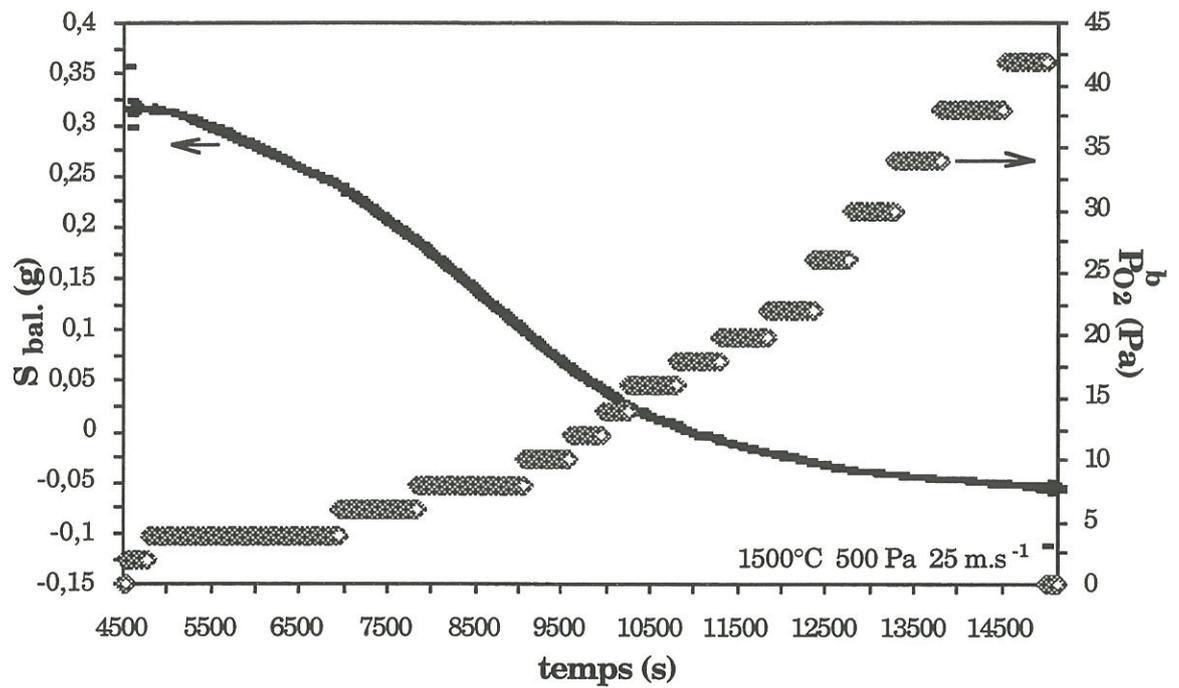


Figure 3 : Variations de masse en fonction du temps d'une plaquette en SiC- β CVD oxydée à 1773 K, $P_{tot.} = 500$ Pa et $V_{gaz} = 25$ m.s⁻¹.

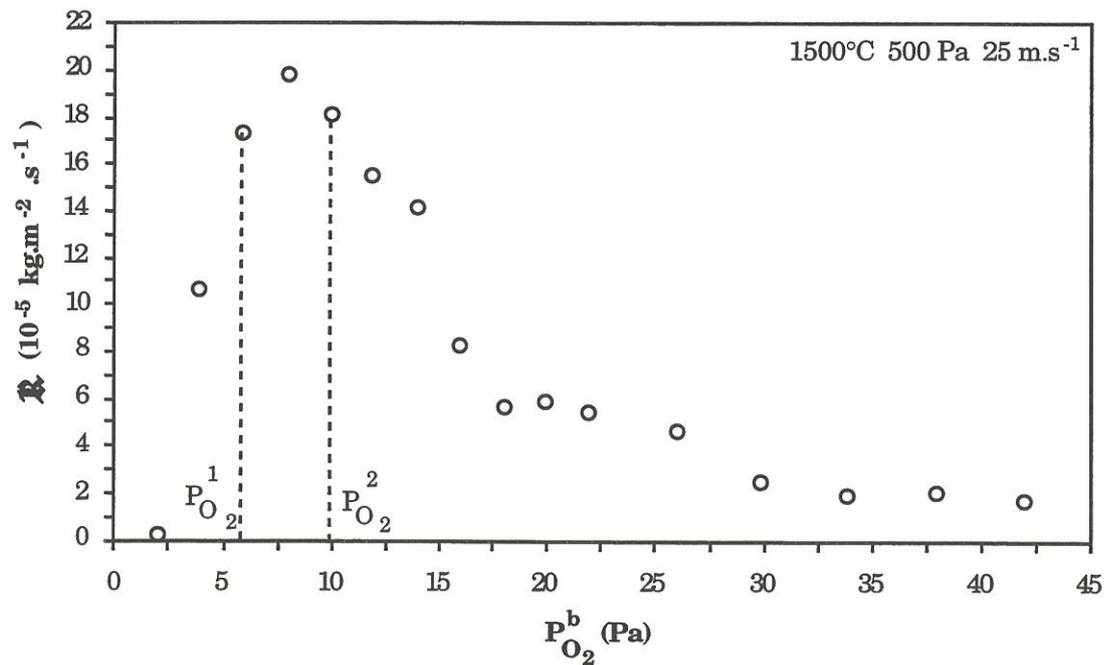


Figure 4 : Variations de la vitesse de perte de masse par unité de surface en fonction de $P_{O_2}^b$ d'une éprouvette en SiC- β CVD oxydée à 1500°C, sous $P_{tot.} = 500$ Pa et $V_{gaz} = 25$ m.s⁻¹.

La figure 4 représente les variations de \mathcal{R} en fonction de $P_{O_2}^b$ obtenues au cours d'un essai d'oxydation à 1500°C, 500 Pa de pression totale et un débit gazeux linéaire de 25 m.s⁻¹. Dans la première partie de la courbe, \mathcal{R} augmente rapidement avec $P_{O_2}^b$ jusqu'à une valeur maximale, puis diminue lorsque $P_{O_2}^b$ continue à croître. Bien qu'une perte de masse en fonction du temps soit toujours observée lors du dernier palier de pression partielle de dioxygène, l'échantillon analysé en fin de manipulation présente en surface un dépôt solide, isolant et translucide (ou blanc) identifié comme étant de la silice par spectrométrie des électrons Auger (figure 5). La transition oxydation active/oxydation passive a donc été franchie et le ou les derniers paliers de $P_{O_2}^b$ correspondent à des conditions d'oxydation passive du carbure de silicium (qui, par définition, est liée à la formation de silice en surface de l'éprouvette). L'analyse en fin de manipulation de la surface d'un échantillon oxydé dans des conditions opératoires où \mathcal{R} augmente avec $P_{O_2}^b$ n'a pas permis de détecter la présence d'une couche de silice (figure 6), indiquant alors que les conditions explorées ici se situent effectivement dans le domaine d'oxydation active du SiC.

La valeur, notée $P_{O_2}^t$, de la pression partielle de dioxygène pour laquelle \mathcal{R} est maximum est, par conséquent, caractéristique du point frontière entre les deux régimes d'oxydation du SiC. Elle est unique pour des conditions de température (T), pression totale ($P_{tot.}$) et débit gazeux linéaire (V_{gaz}) fixées.

Dans certaines expériences (figure 7) \mathcal{R} augmente avec $P_{O_2}^b$ jusqu'à la valeur limite explorable pour ce dernier paramètre, correspondant à l'introduction dans l'enceinte de dioxygène seul. Le point frontière entre les deux régimes d'oxydation du carbure de silicium est alors inexistant ou inobservable. Dans ce cas, \mathcal{R} est maximale lorsque la pression partielle de dioxygène est égale à la pression totale. Le tableau 2 regroupe les valeurs de $P_{O_2}^t$ déterminées au cours d'expériences réalisées entre 1300 et 1700°C sous une pression totale fixée entre 100 et 800 Pa et un débit gazeux linéaire de 10 à 60 m.s⁻¹. Ces points frontière expérimentaux

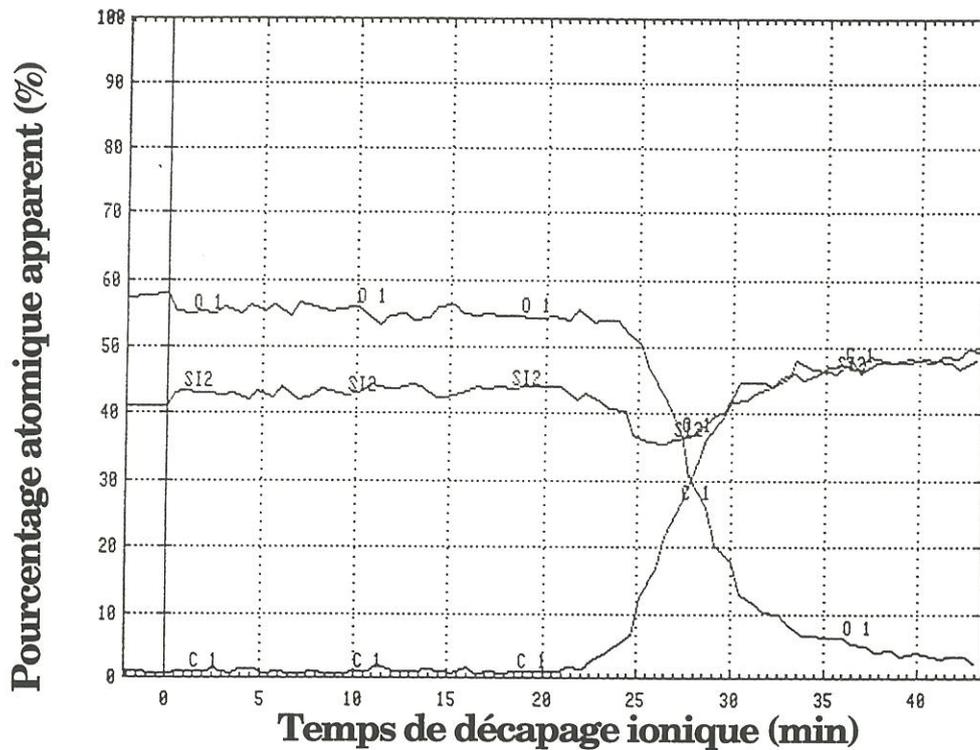


Figure 5 : Profil atomique déterminé par spectroscopie des électrons Auger et décapage ionique d'un échantillon en SiC oxydé à 1406°C, $P_{tot.} = 800 \text{ Pa}$, $V_{gaz} = 10 \text{ m.s}^{-1}$ et jusqu'à une pression partielle de dioxygène de 200 Pa.

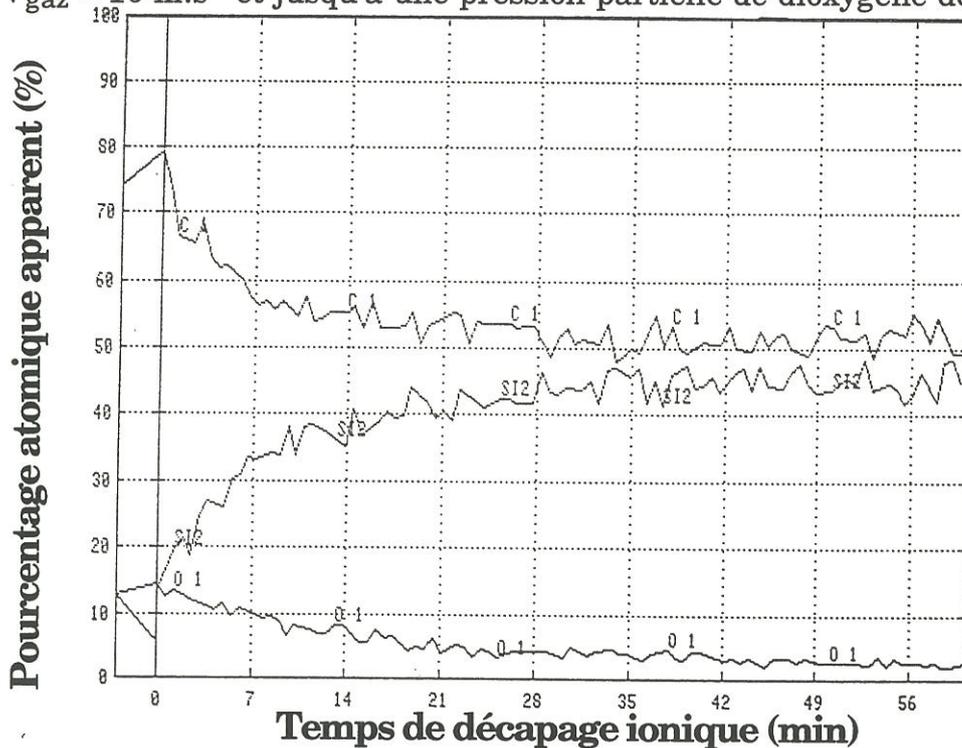


Figure 6 : Profil atomique déterminé par spectroscopie des électrons Auger et décapage ionique (10 nm.min^{-1} référence Ta_2O_5) d'un échantillon en SiC- β oxydé à 1600°C, $P_{tot.} = 100 \text{ Pa}$, $V_{gaz} = 60 \text{ m.s}^{-1}$ et $P_{\text{O}_2}^b < 15 \text{ Pa}$.

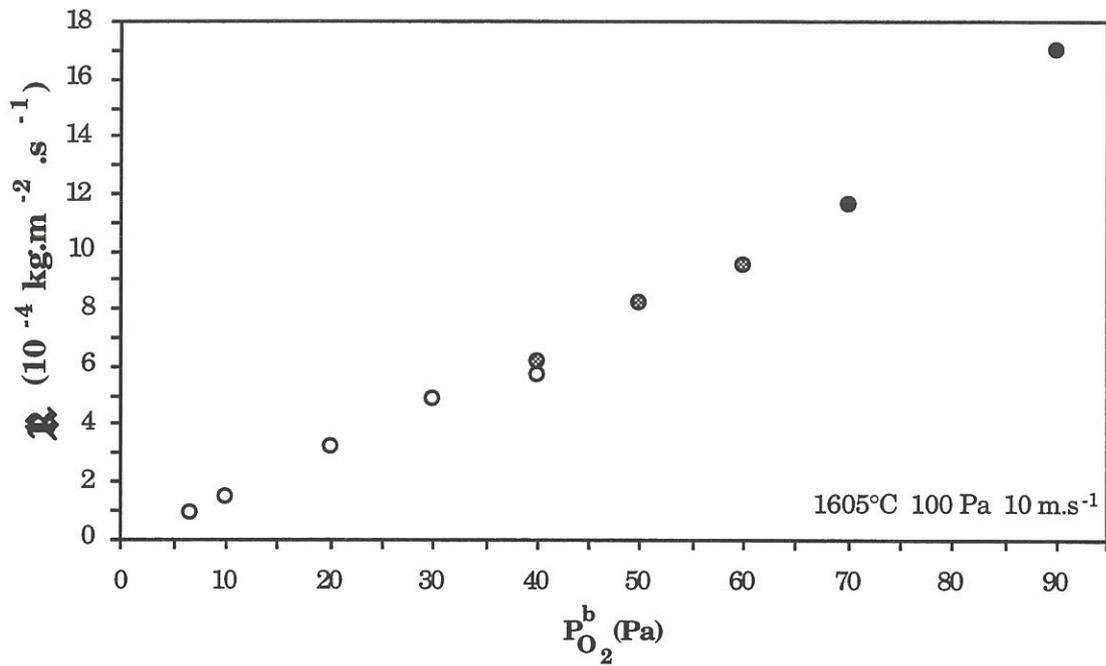


Figure 7 : Variations de la vitesse de perte de masse par unité de surface en fonction de $P_{O_2}^b$ de trois éprouvettes différentes en SiC- β CVD oxydées dans des conditions identiques de $T = 1878 \text{ K}$, $P_{\text{tot.}} = 100 \text{ Pa}$ et $V_{\text{gaz}} = 10 \text{ m.s}^{-1}$.

T (°C)	V _{gaz} (m.s ⁻¹)	P _{tot.} (Pa)	P _{O₂} ^t (Pa)	x _f (μm)
1300 (1573 K)	10	100	1 ± 1	585
1300 (1573 K)	10	800	1 ± 1	207
1400 (1673 K)	10	100	3 ± 3	914
1397 (1670 K)	60	100	1 ± 1	519
1406 (1679 K)	10	800	3 ± 3	335
1502 (1775 K)	10	100	11 ± 5	1250
1503 (1776 K)	60	100	2 ± 1	893
1500 (1773 K)	25	500	8 ± 2	
1504 (1777 K)	10	800	10 ± 3	460
1605 (1878 K)	10	100	non observé	
1602 (1875 K)	60	100	17 ± 3	851
1603 (1876 K)	10	800	45 ± 15	538

Tableau 2 : Points frontière expérimentaux déterminés entre 1573 K et 1878 K.

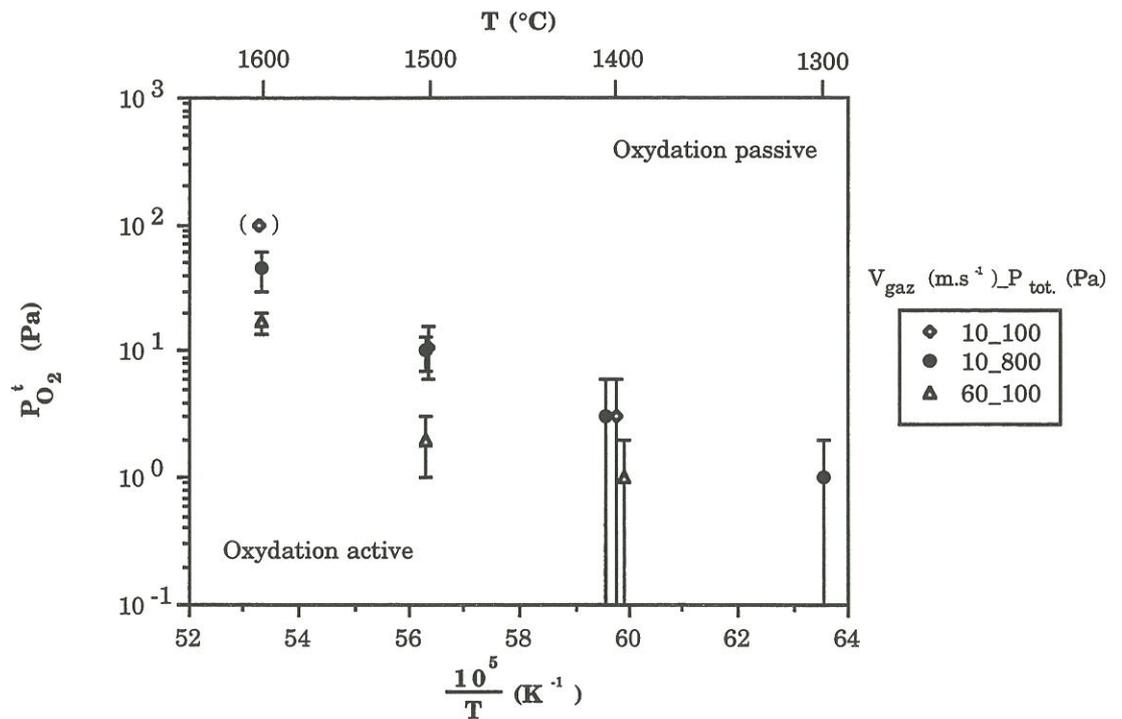


Figure 8 : Variations de $P_{O_2}^t$ en fonction de l'inverse de la température.

(\diamond) : transition non observée.

sont représentés à la figure 8 dans le plan $\log(P_{O_2}^b) - \frac{1}{T}$. Les barres d'incertitude sur $P_{O_2}^b$ qui leur sont affectées indiquent l'écart entre les valeurs $P_{O_2}^1$ et $P_{O_2}^2$ de la pression partielle de dioxygène des deux paliers de $P_{O_2}^b$ encadrant la valeur maximale de la vitesse \mathfrak{R} . Il est par exemple déduit de la figure 4 que $P_{O_2}^t$ est compris entre $P_{O_2}^1 = 6$ et $P_{O_2}^2 = 10$ Pa, soit $P_{O_2}^t = 8 \pm 2$ Pa à 1500°C , sous $P_{\text{tot.}} = 500$ Pa et $V_{\text{gaz}} = 25 \text{ m.s}^{-1}$.

B.I.2 - Calculs théoriques

Les **diagrammes d'espèces volatiles** (annexe 1) sont des graphes isothermes représentant les pressions partielles de deux corps gazeux en équilibre avec les différentes phases condensées existant dans un système. Pour les problèmes d'oxydation par le dioxygène, ce dernier, en tant qu'espèce gazeuse principale (agent oxydant), est représenté sur l'axe des abscisses par sa pression partielle. En ordonnée du diagramme figurent les pressions partielles des différents constituants gazeux susceptibles d'être en équilibre avec les phases condensées du système. Le diagramme final ne comporte plus que les courbes d'équilibre relatives aux composés gazeux majoritaires. Heuer et Lou [20] ont tracé les diagrammes correspondant au ternaire Si-C-O (en partant de celui relatif au système binaire Si-O). Son allure est schématisée à la figure 9.

Dans le raisonnement qui suit, on suppose, comme cela est généralement admis [7,13], que la réaction d'oxydation active du carbure de silicium conduit à la formation de monoxyde de silicium et de monoxyde de carbone gazeux (réaction (R5)) et fait abstraction de toutes les autres réactions possibles. Dans ce cas les pressions partielles de $\text{SiO}_{(g)}$, $P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}$, et de $\text{CO}_{(g)}$, $P_{\text{CO}}^{\text{int.}}$, à l'interface solide/gaz sont égales. La relation (3) (hypothèse (H5)) s'écrit alors :

$$P_{O_2}^r = \frac{1}{2} P_{\text{SiO}}^{\text{int.}} + \frac{1}{2} P_{\text{CO}}^{\text{int.}} + P_{O_2}^{\text{int.}}$$

soit :

$$P_{O_2}^r = P_{SiO}^{int.} + P_{O_2}^{int.}$$

Dans ces conditions, $P_{SiO}^{int.}$ prend une valeur au maximum égale à $P_{O_2}^r$. Deux équilibres chimiques, EQ1 (réaction R5) et EQ2 (réaction R14), correspondent à cette valeur de $P_{SiO}^{int.}$ (figure 9). Mais tant que l'on n'a pas atteint une valeur de pression partielle de dioxygène égale à $P_{O_2}^t_{min}$, abscisse du point d'intersection de la ligne d'équimolarité avec la droite d'équilibre $SiO_{2(cond.)}/SiO(g)$, un seul de ces deux équilibres est possible : celui pour lequel $P_{O_2}^{int.} < P_{O_2}^r$ et qui décrit une oxydation active du carbure de silicium (EQ1). Le facteur α (hypothèse (H6)) étant inférieur ou égal à un, si $P_{O_2}^b$ est plus petit que $P_{O_2}^t_{min}$ alors $P_{O_2}^r$ l'est nécessairement et on est en régime d'oxydation active du carbure de silicium. Inversement, dès que $P_{O_2}^r$ dépasse la pression $P_{O_2}^t_{max}$, définie comme la somme (i) de la valeur maximale de la pression partielle de monoxyde de silicium qui peut être en équilibre avec des phases condensées du système Si-C-O, P_{SiO}^{max} , et (ii) de la pression partielle de dioxygène correspondante, $P_{O_2}^{T_{pt}}$, on a nécessairement apparition de silice ($SiO_{2(cond.)}$), à l'interface solide/gaz, et, par suite, oxydation passive du carbure de silicium. En effet (publication I), d'après la relation (3) (hypothèse (H5)) et parce que $P_{SiO}^{int.}$ ne peut pas dépasser P_{SiO}^{max} , $P_{O_2}^{int.}$ est supérieur à $P_{O_2}^{T_{pt}}$ ce qui conduit forcément (figure 9) à un équilibre faisant intervenir la silice ($SiO_{2(cond.)}$). Si on suppose, en outre, que le facteur α (hypothèse (H6)) est égal à un, alors la condition établie sur $P_{O_2}^r$ s'applique à $P_{O_2}^b$. Ainsi, lorsque $P_{O_2}^b$ est supérieure à $P_{O_2}^t_{max}$ le substrat en SiC est nécessairement en régime d'oxydation passive.

Entre ces deux valeurs de pression partielle de dioxygène, $P_{O_2}^t_{min}$ et $P_{O_2}^t_{max}$, se situe obligatoirement la frontière entre les deux régimes d'oxydation du carbure de silicium. $P_{O_2}^t_{min}$ et $P_{O_2}^t_{max}$ ont été calculées pour différentes températures, à l'aide de données thermodynamiques relevées dans les tables JANAF [21]. Elles

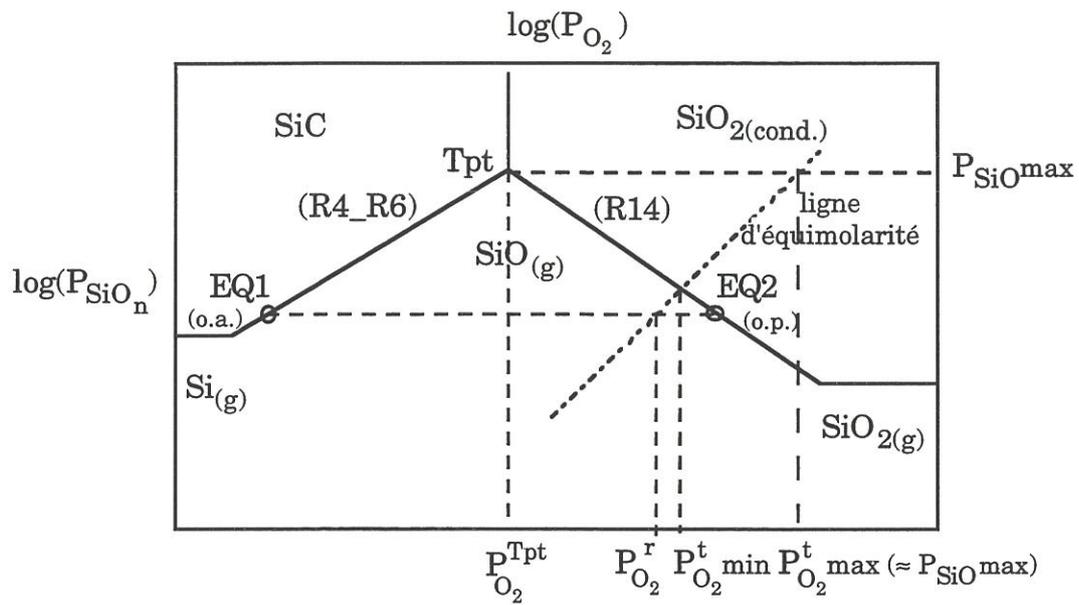


Figure 9 : Schéma du diagramme d'espèces volatiles du ternaire Si-C-O.

ont aussi été déterminées pour d'autres réactions d'oxydation active du SiC ((R4) ou (R6)) et en considérant non plus l'oxygène moléculaire (ou dioxygène) mais l'oxygène atomique comme agent oxydant.

$P_{O_2}^t$ et $P_{O_2}^b$ définissent dans un graphe $\log(P_{O_2}) = f(\frac{1}{T})$ une zone dans laquelle se situe obligatoirement la transition entre les deux modes d'oxydation (actif et passif) du carbure de silicium (figure 10). La limite supérieure ($P_{O_2}^b$) dépend du produit carboné considéré ($C_{(s)}$, $CO_{(g)}$ ou $CO_{2(g)}$). Elle est plus élevée lorsque l'oxydation active du carbure de silicium conduit à la formation de monoxyde de silicium et de monoxyde de carbone. Les points frontière expérimentaux de Balat et al. [22] se situent sur cette extrême limite et sont donc extérieurs aux zones de transition relatives aux autres équations d'oxydation active du SiC. En théorie, avec toutes les réserves liées aux hypothèses de calculs, le monoxyde de carbone serait donc l'espèce carbonée majoritairement formée en régime d'oxydation active du SiC.

Sous oxygène atomique, $P_{O_2}^t$ prend des valeurs plus faibles que sous oxygène moléculaire. Rosner et Allendorf [8] et Balat et al. [22] ont montré expérimentalement qu'effectivement la transition oxydation active/oxydation passive se produit à plus faible pression sous oxygène atomique.

La zone frontière est dans tous les cas relativement large puisqu'un écart d'environ 700 K sépare les deux limites du domaine de transition (relative à la réaction (R5)) sous une pression partielle de dioxygène de 3 Pa, alors qu'à la température de 1800 K la différence $P_{O_2}^b - P_{O_2}^t$ atteint presque 2400 Pa. Mais les points frontières déterminés par de nombreux auteurs [8,13-15,22,23] (publication I) dans des conditions opératoires très variées (tableau 3) sont compris entre les valeurs de $P_{O_2}^t$ et $P_{O_2}^b$ et sont distribuées d'une limite à l'autre (figure 10).

Deux paramètres expérimentaux ne sont pas représentés sur ce graphe : la pression totale et le débit gazeux. Or ils peuvent expliquer les positions relatives

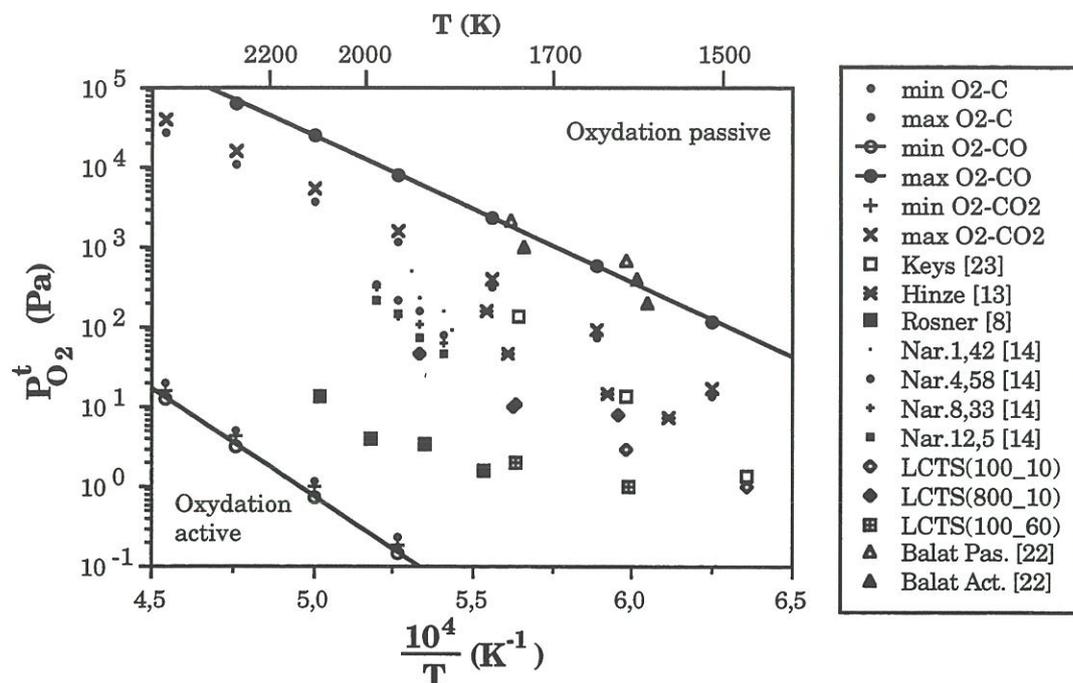


Figure 10 : Zone de transition oxydation active/oxydation passive du carbure de silicium et comparaison avec les points frontière expérimentaux de Keys [23], Hinze et Graham [13], Rosner et Allendorf [8], Narushima et al. [14] et Balat et al. [22].

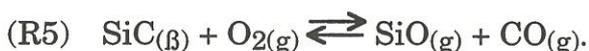
Auteur [Réf.]	Matériau	Mélange gazeux réactif	Pression totale (Pa)	Débit gazeux (cm ³ .s ⁻¹)
Keys [23]	SiC fritté	O ₂ séché	1.33 à 133.3	Statique
Hinze & Graham [13]	SiC-β pressé à chaud	O ₂ /Ar	≈ 20 000	1.42
Rosner & Allendorf [8]	SiC-β CVD sur un substrat en tungstène	O ₂ /Ar séché	133.3	20
Narushima et al. [14]	SiC CVD (type β)	O ₂ /Ar	100 000	1.42 ; 4.58 ; 8.33 ; 12.5
Balat et al. [22]	SiC-α fritté	air	variable (= 5 P _{O₂})	1.06

Tableau 3 : Données expérimentales publiées et comparées à la zone frontière à la figure 10.

des points frontière ($T; P_{O_2}^t$). Car lorsque $P_{O_2}^t$ min représente effectivement le point de transition cela suppose qu'à la surface du substrat en SiC on a en présence $SiO_{(g)}$ et $O_{2(g)}$ tous les deux sous une pression égale à $P_{O_2}^b$ (équilibre EQ2). Physiquement cela correspond à une couche limite d'épaisseur nulle et donc à des conditions de V_{gaz} (et/ou $P_{tot.}$) élevées. Par contre, lorsque $P_{O_2}^t$ max désigne le point frontière, c'est à dire que la silice n'a pas pu se former avant d'atteindre cette valeur maximale de pression de dioxygène dans l'atmosphère ambiante, la couche limite doit être épaisse (V_{gaz} et/ou $P_{tot.}$ faible).

Les points expérimentaux déterminés au Laboratoire (tableau 2) sur du SiC- β CVD occupent une position intermédiaire entre ceux déterminés à plus fort débit ($\approx 200 \text{ m.s}^{-1}$) et sous une pression totale analogue ($\approx 133 \text{ Pa}$) par Rosner et Allendorf [8] et les points de Keys [23] ou de Hinze et Graham [13] obtenus à débit gazeux linéaire bien plus faible. Ils se situent dans le prolongement de ceux de Narushima et al. [14], qui ont travaillé sous pression atmosphérique (0,1 MPa) avec un débit gazeux très inférieur (quelques dizaines de cm.s^{-1}). Tous ces points expérimentaux se trouvant dans la zone de transition théorique, ils paraissent valider cette première approche.

Turkdogan et al. [24] ont étudié la vaporisation-oxydation de métaux et ont mis en évidence l'existence d'une pression partielle d'oxygène critique au delà de laquelle un oxyde métallique condensé ne se forme plus en "brouillard" loin de l'échantillon, mais sur la surface de l'éprouvette limitant par la suite son oxydation. L'approche théorique décrite ci-dessous (publication II) consiste à quantifier ce phénomène dans le cas du carbure de silicium (figure 11), pour les conditions décrites au paragraphe A-II. Il s'agit de déterminer, en fonction des conditions opératoires (T , $P_{tot.}$, $P_{O_2}^b$ et V_{gaz}) à quel endroit se forme préférentiellement de la silice à l'état condensé, lorsqu'un substrat plan de carbure de silicium est oxydé activement suivant la réaction :



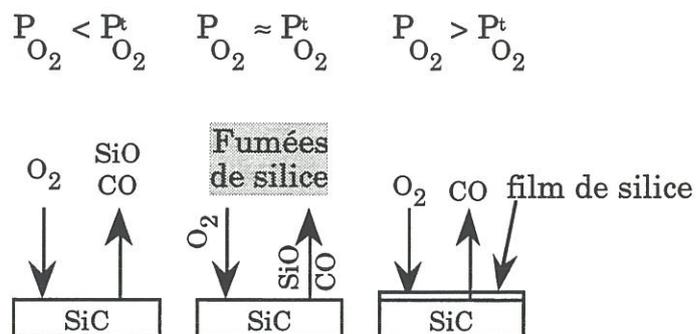


Figure 11 : Représentation schématique de la transition oxydation active/oxydation passive du carbure de silicium.

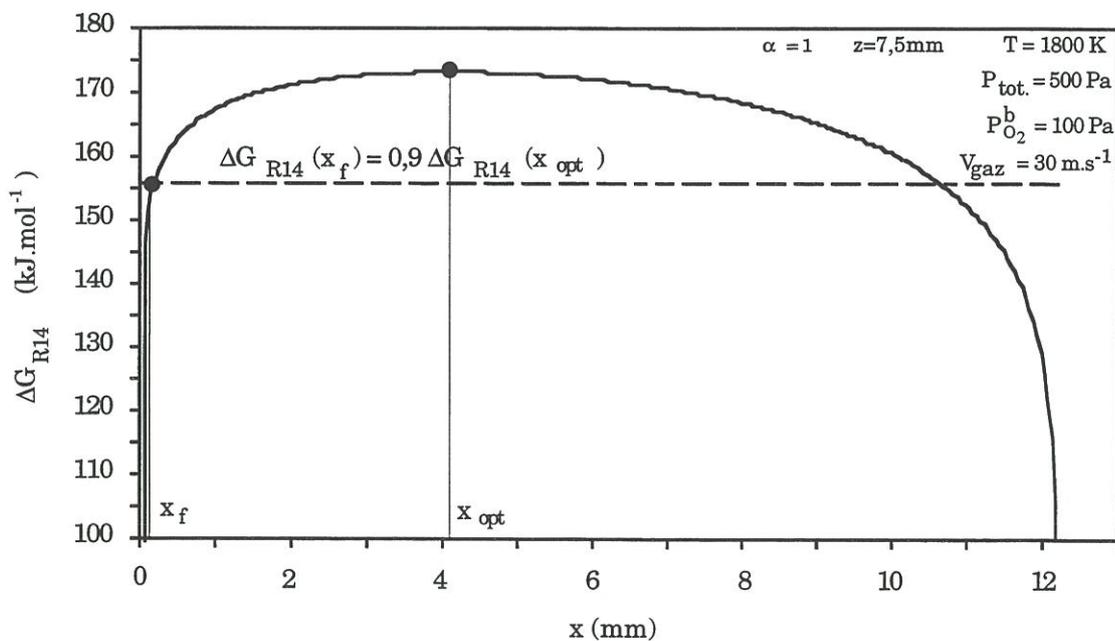
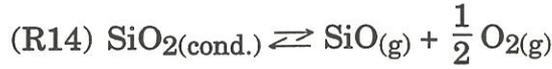


Figure 12 : Variations de ΔG_{R14} en fonction de l'abscisse x au centre de l'éprouvette ($z = 7,5$ mm) à $T = 1800$ K, $P_{tot.} = 500$ Pa, $P_{O_2}^b = 100$ Pa et $V_{gaz} = 30$ m.s⁻¹.

La probabilité de formation de la silice est estimée à l'aide de l'enthalpie libre ΔG_{R14} de la réaction :



qui est donnée par :

$$(7) \quad \Delta G_{R14} = \Delta G_{R14}^0 + R T \ln(P_{\text{SiO}} \sqrt{P_{\text{O}_2}}).$$

En remplaçant P_{SiO} et P_{O_2} par leur valeur respective déduite des hypothèses (H4) à (H7), et en négligeant la pression partielle de SiO dans l'atmosphère ambiante par rapport à celle régnant à l'interface SiC/phase gazeuse ($P_{\text{SiO}}^b \ll P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}$), on obtient (publication II):

$$(8) \quad \Delta G_{R14} = \Delta G_{R14}^0 + R T \ln \left[P_{\text{SiO}}^{\text{int.}} \left(1 - \frac{x}{\partial_{\text{SiO}}} \right) \sqrt{\frac{(1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^b + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}}{\partial_{\text{O}_2}} x + \alpha P_{\text{O}_2}^b - P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}} \right].$$

La fonction ΔG_{R14} croît de $x = 0$ à

$$x_{\text{opt.}} = \frac{\partial_{\text{SiO}}}{3} + \frac{2 \partial_{\text{O}_2}}{3} \left(1 - \frac{P_{\text{O}_2}^b}{(1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^b + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}} \right)$$

où elle atteint sa valeur maximale, puis décroît de $x_{\text{opt.}}$ à l'infini (figure 12 et annexe 2). A priori, plus ΔG_{R14} a une valeur élevée plus les conditions (de pressions partielles des espèces gazeuses) sont favorables à la formation de $\text{SiO}_{2(\text{cond.})}$. Toutefois, la courbe donnant les variations de ΔG_{R14} en fonction de x est, dans certaines conditions (figure 12), relativement plate au voisinage de $x_{\text{opt.}}$. De plus, l'espèce gazeuse SiO est connue pour être très réactive. La distance, notée x_f , où les conditions sont les plus propices à la formation de SiO_2 est, pour ces deux dernières raisons, prise égale à la valeur de l'abscisse x (comprise entre

0 et $x_{opt.}$) pour laquelle ΔG_{R14} vaut 90 % de sa valeur maximale ($\Delta G_{R14}(x = x_{opt.})$).

On admet qu'il existe une distance seuil, x_l , au dessous de laquelle la silice se forme si près du substrat SiC que l'on observe un dépôt de SiO₂ à la surface de l'éprouvette, donc une oxydation passive de cette dernière, et au dessus de laquelle la silice se forme trop loin de l'échantillon SiC qui est alors en régime d'oxydation active. Trouver la position théorique d'un point frontière ($T, P_{O_2}^t, P_{tot.}, V_{gaz}$) entre les deux régimes d'oxydation du carbure de silicium revient à déterminer dans des conditions de pression totale ($P_{tot.}$), pression partielle de dioxygène ($P_{O_2}^t$) et débit gazeux linéaire (V_{gaz}) données, à quelle température le critère x_f atteint la valeur seuil x_l .

La valeur de x_l a été estimée à partir des points frontière expérimentaux déterminés au Laboratoire (publication III et tableau 2). Pour cela, x_f a été calculé dans les conditions relatives à chaque point frontière du tableau 2 et x_l a été posé égal à la moyenne de l'ensemble de ces valeurs. La valeur obtenue $x_l = 700 \mu m$ est de l'ordre de grandeur des libres parcours moyens des molécules SiO₂ à ces températures et sous une pression totale comprise entre 100 et 800 Pa. De plus, la vitesse moyenne des molécules SiO₂ dans ce domaine de températures est de l'ordre de $800 m.s^{-1}$, donc très supérieure aux débits gazeux linéaires imposés (10 à $60 m.s^{-1}$).

B.I.3 - Comparaison expériences-modèle

La figure 13 offre une comparaison entre les températures de transition expérimentales déterminées au Laboratoire (tableau 2) et les valeurs théoriques correspondantes (déterminées à l'aide du modèle (annexe 3)). Les barres d'incertitude sur les températures de transition théoriques traduisent l'incertitude sur les pressions partielles de dioxygène des points frontière

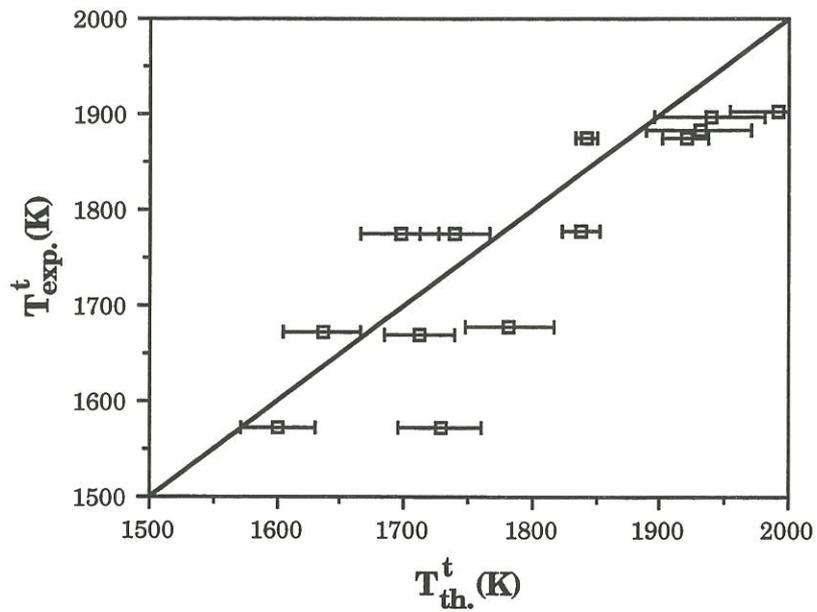


Figure 13 : Comparaison des températures de transition oxydation active/oxydation passive du carbure de silicium déterminées expérimentalement ($T_{\text{exp.}}^t$) et calculées à l'aide du modèle ($T_{\text{th.}}^t$).

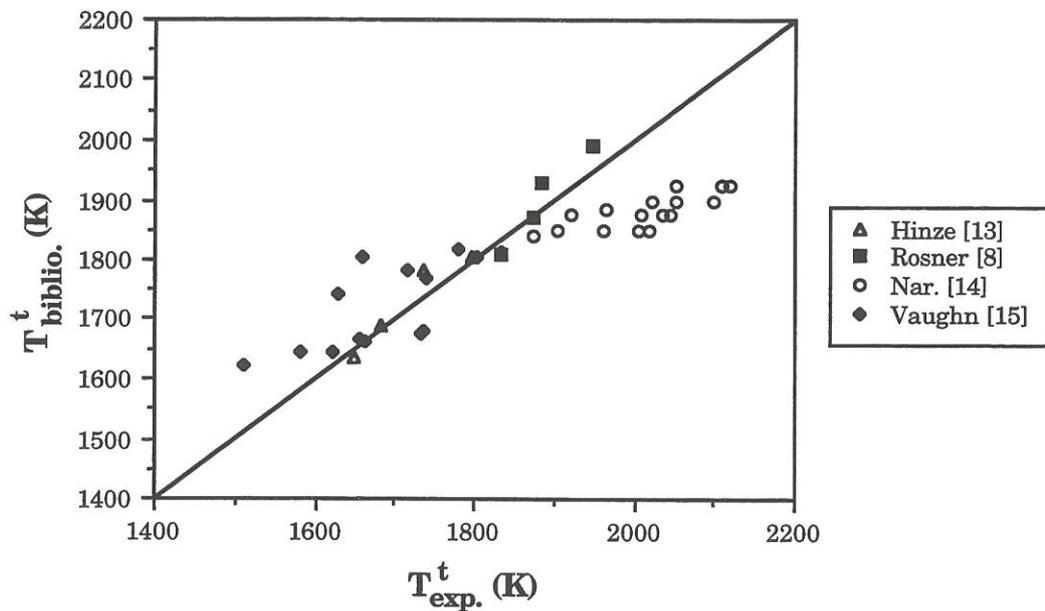


Figure 14 : Comparaison des températures de transition oxydation active/oxydation passive du carbure de silicium expérimentales publiées ($T_{\text{biblio.}}^t$) et calculées à l'aide du modèle ($T_{\text{th.}}^t$).

expérimentaux (décrite en fin de paragraphe B-I-1). Elles ne prennent pas en compte la précision des appareils de mesure. Les points de la figure 13 étant localisés à proximité de la bissectrice ($T_{\text{exp.}}^t = T_{\text{th.}}^t$), le modèle est supposé représenter correctement la réalité.

Les points frontière expérimentaux de Hinze et Graham [13], de Rosner et Allendorf [8] et de Vaughn et Maahs [15] sont également bien représentés par le modèle (figure 14). Les températures de transition déterminées dans les conditions opératoires de Narushima et al. [14] sont surestimées par le modèle (d'environ 200 K). Ce décalage peut être lié à l'incertitude sur les valeurs de pressions de dioxygène de transition ou des débits gazeux qui sont relativement faibles. En travaillant sous pression totale élevée (0,1 MPa), il est aussi possible que (i) le redépôt d'un germe de silice formé dans la phase gazeuse sur l'échantillon ou que (ii) l'apport d'oxygène à la surface du substrat en SiC soient gênés par l'abondance d'espèces du gaz vecteur (ici d'argon). La valeur de la distance seuil x_1 (700 μm) serait, dans le premier cas (i), surestimée pour s'appliquer aux conditions opératoires de Narushima et al. Le facteur α (hypothèse (H6)) pourrait, dans le second cas (ii), être nettement inférieur à un : une valeur de $\alpha = 0,1$ recalerait les valeurs théoriques sur les points expérimentaux de Narushima et al. [14].

Placés dans un graphe $\log(P_{\text{O}_2}^b) - \frac{1}{T}$, les points frontière déterminés dans des conditions données de pression totale et débit gazeux linéaire s'alignent sur des droites parallèles entre elles (figure 15) de pente environ égale à -29000 Pa.K . En théorie, cela signifie que pour connaître les points frontière entre l'oxydation active et l'oxydation passive du SiC dans des conditions fixées de pression totale et débit gazeux linéaire il suffit d'en déterminer un seul, les autres pouvant être déduits (puisque alignés sur une droite de pente connue si la réaction d'oxydation active du SiC est (R5)).

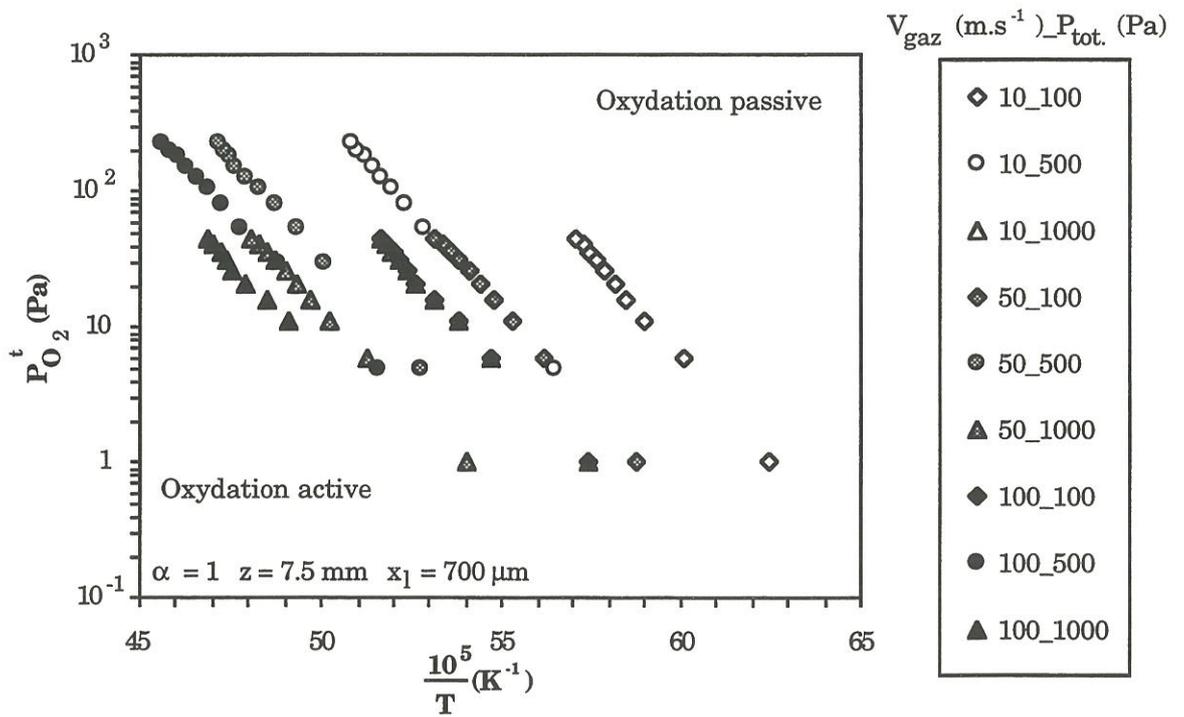


Figure 15 : Points frontière $(\frac{1}{T}, P_{O_2}^t)$ théoriques calculés dans diverses conditions débit gazeux linéaire et de pression totale.

Une augmentation du débit gazeux linéaire et/ou de la pression totale réduit l'épaisseur des couches limite de diffusion des espèces gazeuses, favorise la formation de silice près ou sur la surface du substrat et étend de ce fait le domaine d'oxydation passive du SiC. Les points frontière aussi bien théoriques (publication II et figure 15) qu'expérimentaux [14,15] (publication III) sont d'autant plus décalés vers les plus basses pressions de dioxygène que les débits gazeux et pression totale sont élevés.

B.II - Oxydation passive du carbure de silicium

B.II.1 - Perte de masse globale de l'échantillon

Contrairement aux traversées de frontière expérimentales étudiées par analyse thermogravimétrique et décrites dans la littérature par Narushima et al. [14] ou Gulbransen et al. [25] où changer de mode d'oxydation s'accompagne du passage d'un régime de perte de masse à une stabilisation ou un gain de masse en fonction du temps, tous les points correspondant aux conditions d'oxydation passive explorées au Laboratoire (publication III) indiquent une perte de masse globale de l'échantillon en fonction du temps. La différence essentielle entre les conditions opératoires explorées ici et celles décrites et étudiées en bibliographie se situe au niveau de la pression totale : très élevée (0,1 MPa) dans les travaux de Narushima et al. [14] elle est relativement faible dans cette étude (quelques centaines de Pascal seulement).

La nature de la couche de silice en surface du substrat en carbure de silicium fournit une première explication à cette différence de comportement (perte ou gain de masse). Sous faible pression totale (conditions opératoires des manipulations réalisées au Laboratoire), le film d'oxyde est généralement discontinu, d'épaisseur variable et souvent mal adhérent à la surface du substrat

SiC. Il est très probable que l'oxydation du substrat en SiC soit mixte, c'est à dire active et passive simultanément selon les points considérés en surface d'échantillon. A des températures comprises entre 1600 et 1800°C, Schiroky et al. [11] ont observé une corrosion par piqûre du carbure de silicium localisée sous des bulles de silice (préalablement formée à la surface de l'échantillon).

Dans le domaine des hautes températures étudié, cette différence de comportement liée à la valeur de la pression totale peut aussi être rattachée à la volatilisation de la silice. Le film de $\text{SiO}_{2(\text{cond.})}$ formé à la surface de l'éprouvette en carbure de silicium est généré par la réaction du dioxygène sur le substrat en SiC et est partiellement détruit par volatilisation (réactions (R13) à R15)) [26].

La variation de l'épaisseur, e_{SiO_2} , de ce film de silice au cours du temps est donc décrit par l'équation :

$$(9) \quad \frac{de_{\text{SiO}_2}}{dt} = \frac{F_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiC}}} \mathcal{R}_{\text{cons.SiC}} - \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} \mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2}$$

où ρ_{SiO_2} représente la masse volumique de la silice, M_{SiC} et M_{SiO_2} les masses molaires respectives du carbure de silicium et de la silice et $\mathcal{R}_{\text{cons.SiC}}$ et $\mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2}$ les vitesses de perte de masse par unité de surface due respectivement à la "consommation" du substrat en SiC et à la volatilisation de la silice. F_{SiO_2} est le rapport du nombre de moles d'entités SiO_2 augmentant la couche de silice sur le nombre de moles d'entités SiC consommées pendant le même laps de temps.

La vitesse de gain de masse totale par unité de surface de l'éprouvette, notée $\mathcal{R}_{\text{glob.}}$ vaut (publication III) :

$$(10) \quad \mathcal{R}_{\text{glob.}} = \mathcal{R}_{\text{form.SiO}_2} - \mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2} + \mathcal{R}_{\text{form.C}} - \mathcal{R}_{\text{vol.C}} - \mathcal{R}_{\text{cons.SiC}}$$

A l'état stationnaire ($\frac{de_{SiO_2}}{dt} = 0$), lorsque la silice se forme et s'évapore à la même vitesse ($\mathcal{R}_{form.SiO_2} = \mathcal{R}_{vol.SiO_2}$) et que la volatilisation du carbone est négligeable ($\mathcal{R}_{vol.C} \approx 0$), il vient (publication III et annexe 4) :

$$(11) \quad \mathcal{R}_{glob.} = \frac{-M_{Si} - (1 - F_C) MC}{F_{SiO_2} M_{SiO_2}} \mathcal{R}_{vol.SiO_2}$$

F_C est le rapport du nombre d'atomes C augmentant le dépôt de carbone à la surface d'un substrat SiC sur le nombre de moles d'entités SiC consommées pendant le même laps de temps. On notera qu'en régime d'oxydation passive F_C est proche de zéro.

La vitesse $\mathcal{R}_{vol.SiO_2}$ étant positive dans les conditions opératoires étudiées ici (cas où aucune espèce gazeuse siliciée pouvant entraîner la formation d'un dépôt de silice n'est injectée dans l'enceinte), $\mathcal{R}_{glob.}$ est négative à l'état stationnaire. Ainsi, lorsque le film de silice, supposé idéalement uniforme sur la surface du substrat en SiC, a atteint sa taille critique, $e_{SiO_2}^{cr}$ (invariable au cours du temps), l'éprouvette en carbure de silicium recouvert de son film d'oxyde connaît globalement une perte de masse en fonction du temps. Cette dernière est d'autant plus forte que la volatilisation de la silice est favorisée et, par conséquent, que la pression totale est faible et que la température est élevée.

Une augmentation du débit gazeux balayant la surface de l'éprouvette est aussi favorable à un accroissement de $\mathcal{R}_{vol.SiO_2}$ et, par suite, à une augmentation de la vitesse de perte de masse globale par unité de surface ($-\mathcal{R}_{glob.}$) d'un échantillon en carbure de silicium recouvert d'un film de silice à l'état stationnaire (annexe 5).

En supposant, comme cela a été généralement admis par les auteurs ayant étudié l'oxydation passive du SiC [3,27], que l'oxydation du carbure de silicium

recouvert d'une couche de silice est cinétiquement limitée par la diffusion de l'oxygène dans le film de SiO₂, l'expression de $\mathfrak{R}_{\text{cons.SiC}}$ devient (publication III) :

$$(12) \quad \mathfrak{R}_{\text{cons.SiC}} = \frac{C_{\text{Réac.}} M_{\text{SiC}} D_{\text{O}_2, \text{SiO}_2} (P_{\text{O}_2}^b - P_{\text{O}_2}^{\text{int.}})}{R T e_{\text{SiO}_2}}$$

où $C_{\text{Réac.}}$ est un coefficient indiquant le nombre de moles de SiC réagissant avec une mole de dioxygène pour donner de la silice et un produit carboné. $C_{\text{Réac.}}$ dépend de l'équation de la réaction et vaut respectivement 1, $\frac{2}{3}$ ou $\frac{1}{2}$ lorsque l'équation de la réaction considérée est (R10), (R11) ou (R12). $D_{\text{O}_2, \text{SiO}_2}$ représente le coefficient de diffusion du dioxygène dans la silice.

La relation (9) prend alors la forme suivante :

$$(13) \quad \frac{de_{\text{SiO}_2}}{dt} = \frac{C_{\text{Réac.}} M_{\text{SiO}_2} D_{\text{O}_2, \text{SiO}_2} (P_{\text{O}_2}^b - P_{\text{O}_2}^{\text{int.}})}{\rho_{\text{SiO}_2} R T e_{\text{SiO}_2}} - \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} \mathfrak{R}_{\text{vol.SiO}_2}$$

et l'épaisseur critique, notée $e_{\text{SiO}_2}^{\text{cr}}$, de la couche d'oxyde (à l'état stationnaire) vaut ainsi :

$$(14) \quad e_{\text{SiO}_2}^{\text{cr}} = \frac{C_{\text{Réac.}} M_{\text{SiO}_2} D_{\text{O}_2, \text{SiO}_2} (P_{\text{O}_2}^b - P_{\text{O}_2}^{\text{int.}})}{R T \mathfrak{R}_{\text{vol.SiO}_2}}$$

Dans cette expression $\mathfrak{R}_{\text{vol.SiO}_2}$ est le seul facteur dépendant de $P_{\text{tot.}}$ et $V_{\text{gaz.}}$. $e_{\text{SiO}_2}^{\text{cr}}$ est inversement proportionnelle à cette vitesse de volatilisation par unité de surface de la silice. Aux hautes températures d'étude, cette épaisseur critique augmente par conséquent avec la pression totale et diminue lorsque V_{gaz} croît, ce qui signifie que sous pression totale élevée et faible débit gazeux, l'épaisseur critique de la couche de silice est grande, l'état stationnaire n'est pas atteint rapidement et la perte de masse globale de l'éprouvette, $-\mathfrak{R}_{\text{glob.}}$, à ce moment là

est relativement faible voire négligeable. On peut alors observer expérimentalement une prise de masse de l'échantillon. La tendance est inversée sous faible pression totale et/ou débit gazeux linéaire élevé (annexe 5 et publication III), ce qui pourrait expliquer la perte de masse enregistrée dans les conditions de cette étude.

On notera que si l'espèce diffusant lentement dans le film de silice était l'un des produits gazeux de la réaction SiC/O_2 , alors ses coefficient de diffusion $D_{\text{prod.gaz.},\text{SiO}_2}$ et pressions partielles ($P_{\text{prod.gaz.}}^b$ et $P_{\text{prod.gaz.}}^{\text{int.}}$) remplaceraient ceux du dioxygène dans les relations (12) à (14), mais les conclusions du dernier paragraphe n'en seraient pas modifiées.

B.II.2 - Formation de bulles au sein de la couche de silice

La figure 16 représente les variations de masse en fonction du temps d'une plaquette en SiC oxydée à 1600°C, sous une pression totale de 800 Pa et un débit gazeux linéaire de 10 m.s⁻¹. Il apparaît clairement du fait de la diminution (en valeur absolue) non négligeable de la pente entre le premier et le deuxième palier de $P_{\text{O}_2}^b$ que la transition oxydation active/oxydation passive a été franchie et qu'on se trouve dans le domaine d'oxydation passive du SiC avec formation de silice à l'état condensé sur la surface de l'éprouvette. Or le signal délivré, par la suite, par la microbalance est perturbé et indique une accélération de la perte de masse globale de l'échantillon. L'observation de l'échantillon en cours de manipulation a permis de voir la formation d'une bulle de silice de dimension suffisamment grande pour qu'elle se colle sur la paroi en alumine du four. La silice n'est pas figée : elle est suffisamment fluide pour pouvoir circuler le long de la surface de l'échantillon. Une autre plaquette en carbure de silicium oxydée dans des conditions analogues et refroidie relativement rapidement dès l'observation d'un signal oscillant à la microbalance et de la formation de bulles

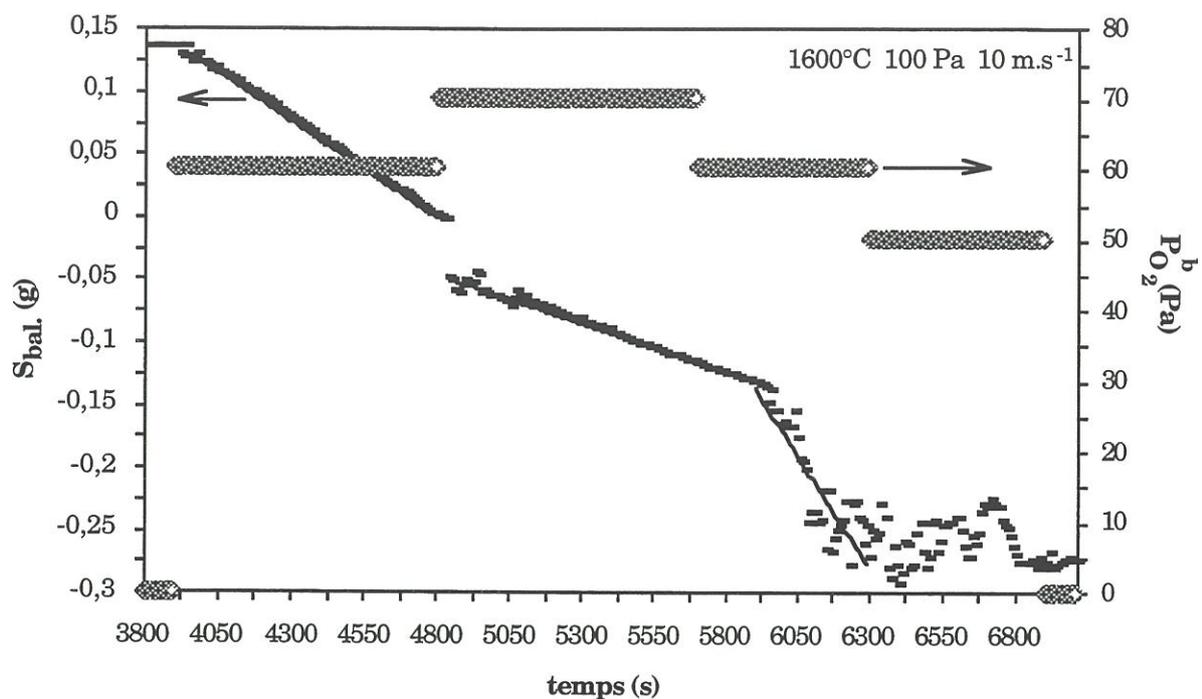


Figure 16 : Oxydation à 1600°C (1873K), $P_{tot.} = 800 \text{ Pa}$ et $V_{gaz} = 10 \text{ m.s}^{-1}$ d'un échantillon en SiC- β .

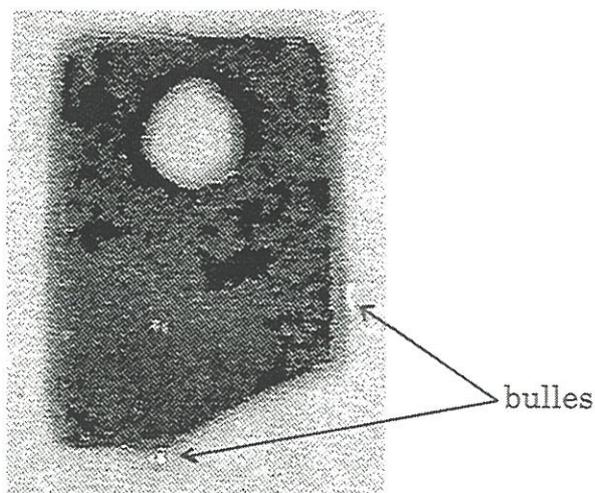


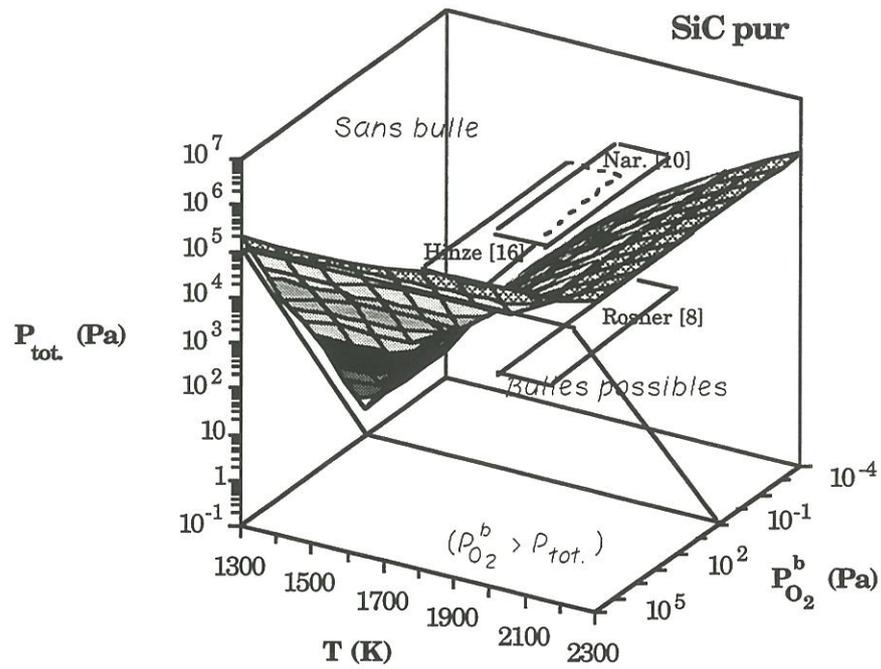
Figure 17 : Bulles observées dans la couche de silice recouvrant un échantillon en SiC oxydé à 1600°C (1873K), $P_{tot.} = 800 \text{ Pa}$, $V_{gaz} = 10 \text{ m.s}^{-1}$ et $P_{O_2}^b \geq 60 \text{ Pa}$ pendant environ 25 minutes.

au sein de la couche d'oxyde, est présenté à la figure 17. Ce cliché montre deux bulles de verre figées (localisées sur la tranche de la plaquette).

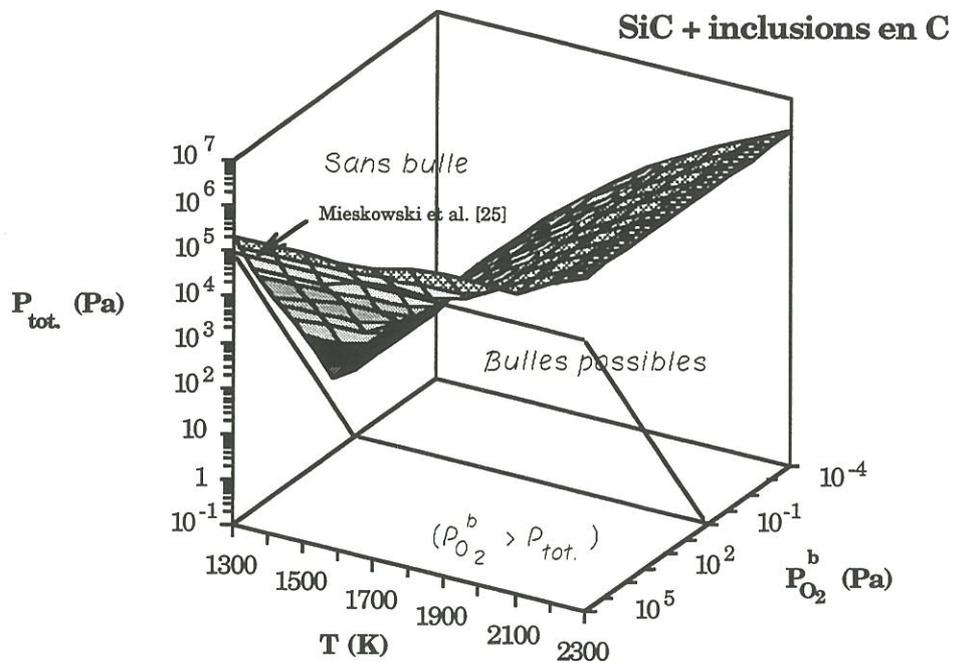
Pour initier la formation de bulles dans la couche de silice recouvrant le substrat en carbure de silicium, deux conditions essentielles doivent être réunies : (i) l'existence d'une surpression entre les deux faces de la couche d'oxyde et (ii) un film continu et de viscosité suffisamment faible pour qu'il puisse être déformé.

La première condition est impérative. La pression à l'interface SiC/SiO₂ doit être supérieure à celle régnant à l'extérieur de la couche de silice, dans l'atmosphère ambiante. En assimilant l'interface SiC/SiO₂ à un système fermé et en supposant que les produits gazeux présents sont en équilibre thermodynamique avec le substrat SiC décrit par l'une des réactions d'oxydation active du SiC ((R1) à (R9)) ou une réaction SiC/SiO₂(cond.), les pressions partielles de ces espèces gazeuses et la pression totale résultante ont été estimées (publication III) à l'aide des données des tables JANAF [21]. Les résultats de ces calculs permettent de définir une pression totale seuil, notée P_{tot}^s , prise égale à la valeur maximale des pressions totales d'équilibre des produits gazeux avec le substrat en SiC, et qui dépend de la température et de $P_{O_2}^b$. La formation de bulles au sein de la couche d'oxyde (à l'état condensée) est improbable lorsque la pression totale dans l'atmosphère ambiante est supérieure à cette valeur seuil mais reste par contre possible à plus basse pression totale extérieure.

La figure 18 situe dans un diagramme T- P_{tot}^s - $P_{O_2}^b$ les expériences de Narushima et al. [14], Hinze et Graham [13], Rosner et Allendorf [8] et celles réalisées au Laboratoire (publication III) par rapport à cette pression seuil. Narushima et al. [14] et Hinze et Graham [13] ont aussi étudié la transition oxydation active/oxydation passive du carbure de silicium à l'aide d'une microbalance et n'ont pas fait état de signal perturbé ou mentionné la moindre présence de bulles



(a) SiC- β pur



(b) SiC- β contenant des inclusions en carbone

Figure 18 : Surface théorique délimitant les régions où des bulles peuvent ou non se former dans la couche de silice recouvrant un substrat en SiC.

dans la couche d'oxyde. Leurs conditions opératoires étaient telles que la formation de bulles n'était théoriquement pas possible.

Rosner et Allendorf [8] qui ont basé leur étude sur la mesure de la réduction de diamètre d'un filament de SiC déposé par réaction chimique en phase vapeur sur un substrat en tungstène, n'ont pas évoqué le phénomène de bullage. Ils étaient, par contre dans des conditions opératoires qui auraient pu leur permettre d'en observer.

Mieskowski et al. [28] ont étudié la formation de bulles dans la couche de silice au cours d'expériences d'oxydation de SiC sous forme de monocristaux (type α) et de matériaux frittés polycristallins (type α et β). Ils ont observé des bulles dans le film d'oxyde recouvrant les matériaux frittés oxydés à 1300°C sous $P_{O_2}^b = 10^5$ Pa de dioxygène sec pendant 12,9 heures, alors que les monocristaux ne présentaient en aucun cas ce phénomène. Mieskowski et al. [28] ont attribué la formation de bulles à la présence dans les matériaux frittés d'inclusions en carbone qui oxydées libèrent d'importantes quantités de monoxyde de carbone. Leurs conditions opératoires sont proches de la limite du domaine théorique de non-formation de bulles, mais loin de la zone où théoriquement la présence de carbone, à travers la réaction C/SiO_2 , intervient sur P_{tot}^s . (figure 18(b)). Les calculs développés ici ne permettent donc pas de prévoir la différence de comportement entre les deux types de matériaux dans ces conditions expérimentales.

La formation de bulles dépend également de l'état de la couche de silice. Le film d'oxyde doit pouvoir se déformer et être suffisamment étanche pour que les espèces gazeuses ne puissent s'échapper facilement (évitant la possibilité d'une surpression à l'interface SiC/SiO₂). La gamme de température de transition vitreuse de la silice (1250 à 1750°C) encadre la température d'étude de 1600°C. Dans ces conditions, il semble donc normal de pouvoir observer la formation de bulles dans cette couche à basse pression totale.

B.III - Oxydation active du carbure de silicium

B.III.1 - Etude expérimentale

La figure 19 représente les variations de \mathcal{R} en fonction de la pression partielle de dioxygène dans le mélange gazeux réactif pour différentes conditions de température, pression totale et débit gazeux linéaire correspondant au domaine d'oxydation active ($P_{O_2}^b < P_{O_2}^t$).

Chaque série de points s'aligne sur une droite passant approximativement par l'origine indiquant une variation linéaire de \mathcal{R} en fonction de $P_{O_2}^b$.

La vitesse \mathcal{R} augmente avec le débit gazeux linéaire : à 1600°C sous 100 Pa de pression totale elle est dix fois plus élevée pour un débit gazeux linéaire de 60 m.s⁻¹ que pour $V_{gaz} = 10$ m.s⁻¹. Le fait que \mathcal{R} dépende ainsi du débit gazeux exclut l'éventualité d'une cinétique d'oxydation active limitée par la réaction chimique SiC/O₂ à la surface du substrat en carbure de silicium, et indique par conséquent un contrôle cinétique par l'apport de dioxygène et/ou l'élimination des produits gazeux par diffusion dans la couche limite ou par convection forcée. Ce résultat n'est pas surprenant dans le domaine des hautes températures étudié ici.

La température est un facteur très important qui influe fortement sur la vitesse de consommation du SiC : 4 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ à 1700°C contre 1,6 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ à 1500°C toutes conditions égales par ailleurs ($P_{tot.} = 100$ Pa, $P_{O_2}^b \approx 6$ Pa, $V_{gaz} = 10$ m.s⁻¹).

Narushima et al. [7] en travaillant à haute température sous pression totale atmosphérique (0,1 MPa) et faible débit gazeux, ont déduit de la dépendance linéaire de la vitesse de perte de masse par unité de surface (k_a) de leurs échantillons en fonction de la pression partielle de dioxygène et de la racine carrée de la température, que le phénomène d'oxydation active qu'ils avaient

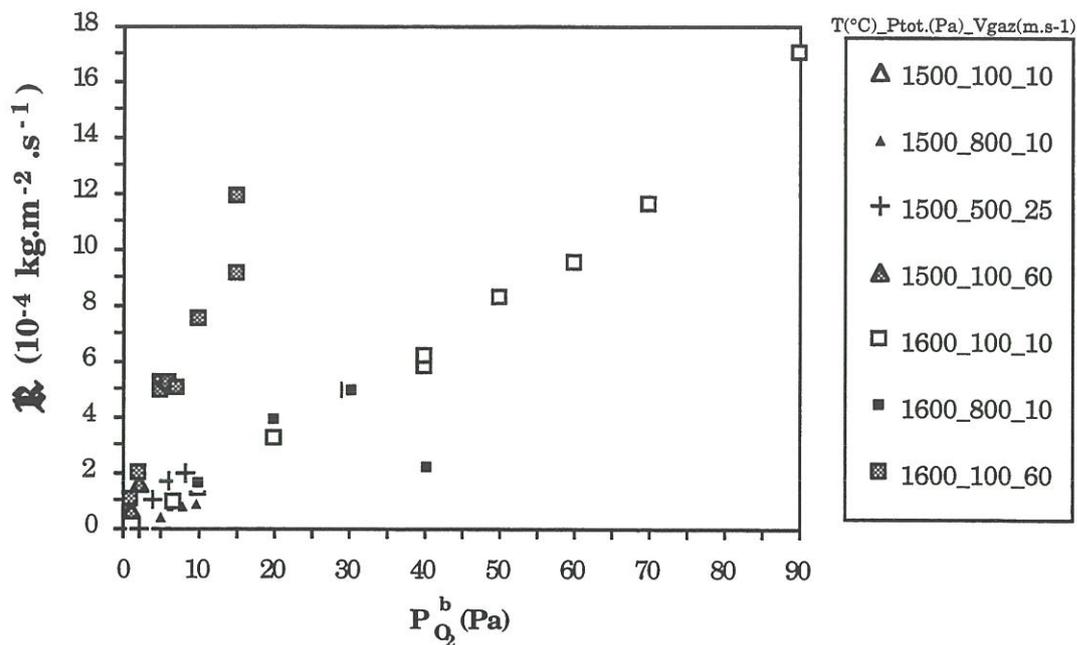


Figure 19 : Variations de la vitesse de perte de masse par unité de surface en fonction de $P_{\text{O}_2}^b$ d'une plaquette en SiC- β CVD en régime d'oxydation active, dans des conditions fixées de T , P_{tot} . et V_{gaz} .

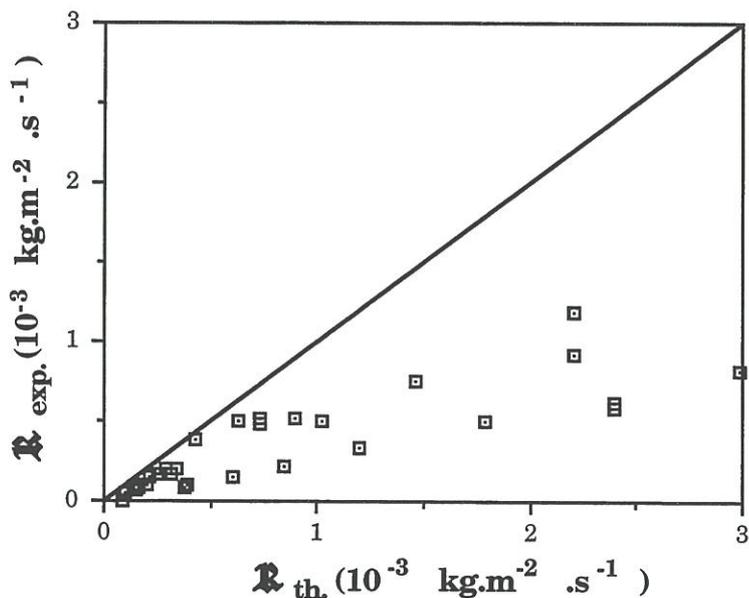
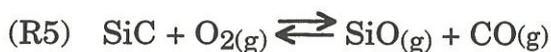


Figure 20 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques (calculées en supposant que $\text{SiC} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{SiO}_{(\text{g})} + \text{CO}_{(\text{g})}$) des vitesses de perte de masse par unité de surface déterminées à des températures inférieures à 1600°C .

observé était cinétiquement limité par la diffusion du dioxygène dans la couche limite. L'incertitude sur les résultats expérimentaux ne permet pas de réfuter cette conclusion de Narushima et al. [7], toutefois une dépendance linéaire avec T , par exemple, aurait aussi bien pu être déduite (publication III). De plus, le fait que k_a varie avec $P_{O_2}^b$ ne signifie pas nécessairement que le contrôle cinétique soit lié à la diffusion de l'espèce gazeuse O_2 elle-même.

B.III.2 - Recherche des réactions d'oxydation active prépondérantes

Les vitesses théoriques ($\mathcal{R}_{th.}$) de perte de masse par unité de surface du substrat SiC lorsqu'il est oxydé activement suivant l'une seule des réactions (R1) à (R9) ont été estimées par une méthode analogue à celle utilisée pour le calcul de $\mathcal{R}_{vol.SiO_2}$ (annexes 5 et 6). Les valeurs expérimentales ($\mathcal{R}_{exp.}$) sont comparées aux valeurs théoriques ($\mathcal{R}_{th.}$) les plus proches aux figures 20 à 23 (et publication III). Dans tous les cas ces vitesses expérimentales sont très supérieures à celle qui résulterait d'une simple décomposition thermique du carbure de silicium en $Si_{(g)}$ et $C_{(s)}$. En outre, le fait qu'elles dépendent fortement de la pression partielle d'oxygène souligne l'importance des phénomènes d'oxydation dans la consommation du SiC, qui n'est pas la simple conséquence d'une température élevée d'utilisation du matériau. G. Ervin [29] avait déjà observé dans une étude de tenue sous vide du SiC que la moindre entrée d'air dans l'enceinte entraînait un accroissement sensible de la vitesse de perte de masse du substrat. Les expériences réalisées à des températures inférieures à $1600^\circ C$ ont conduit à des valeurs de $\mathcal{R}_{exp.}$ de l'ordre de grandeur (figures 20 et 21) de celles qui résulteraient de l'oxydation du SiC suivant les réactions :



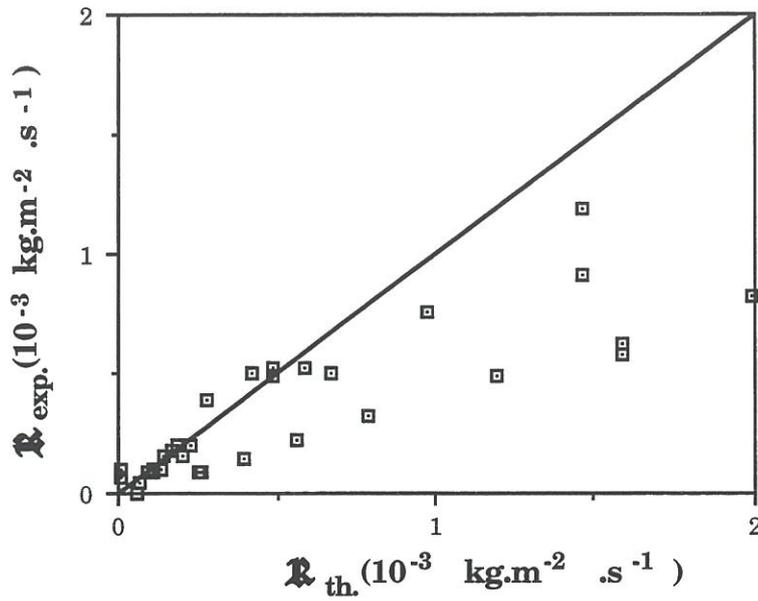


Figure 21 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques (calculées en supposant que $\text{SiC} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$) des vitesses de perte de masse par unité de surface déterminées à des températures inférieures à 1600°C.

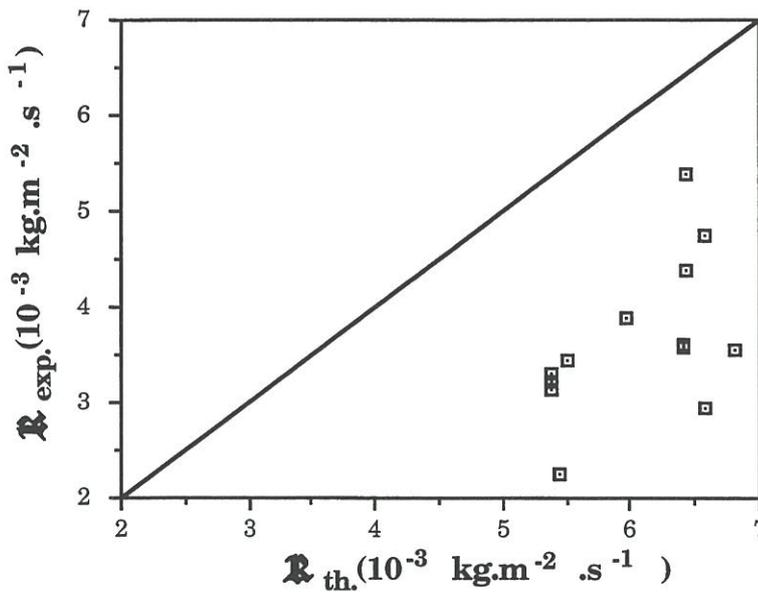


Figure 22 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques (calculées en supposant que $\text{SiC} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{C}_{(s)}$) des vitesses de perte de masse par unité de surface déterminées à 1700°C.

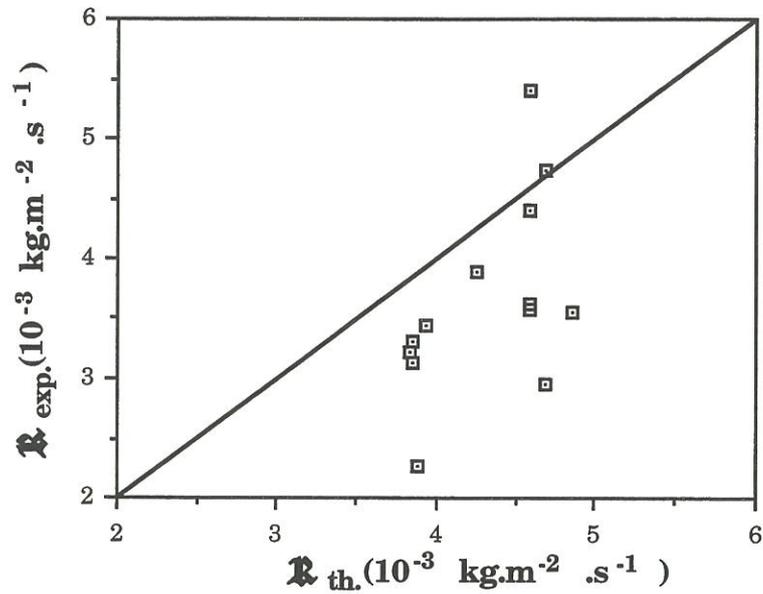


Figure 23 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques (calculées en supposant que $\text{SiC} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$) des vitesses de perte de masse par unité de surface déterminées à 1700°C.

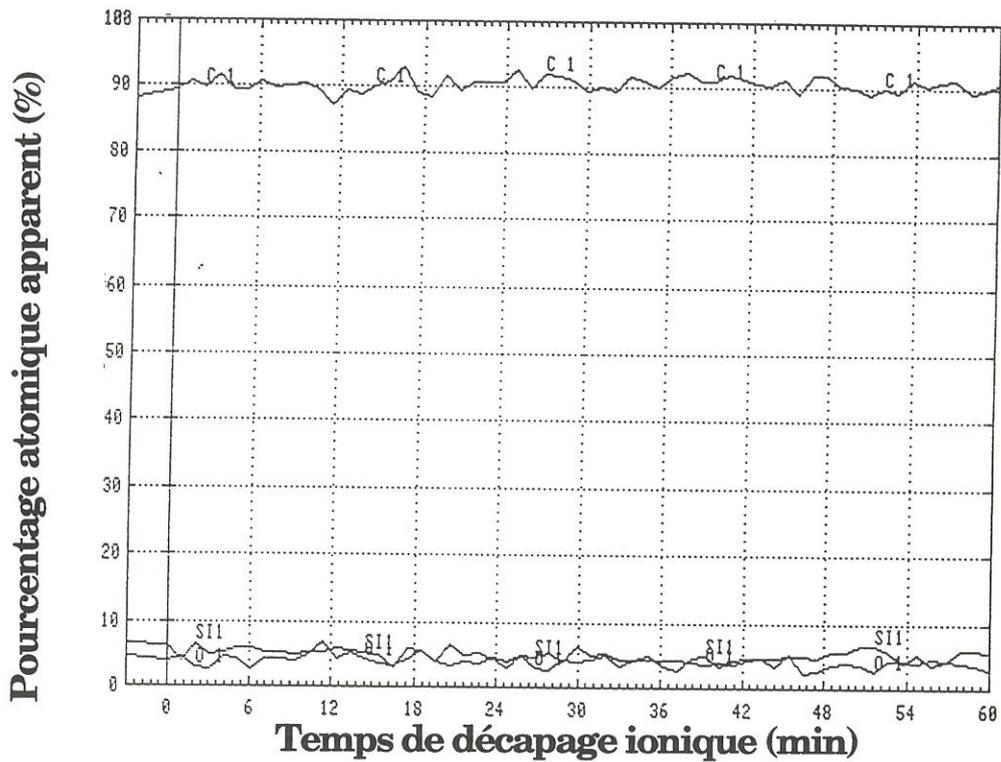
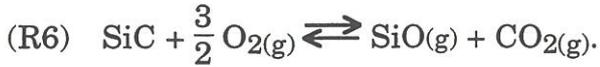
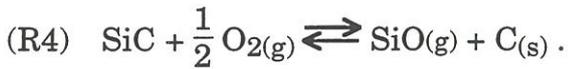


Figure 24 : Profil atomique déterminé par spectrométrie des électrons Auger et par décapage ionique ($18 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ référence Ta_2O_5) d'un échantillon en SiC oxydé à 1700°C, sous $P_{\text{tot.}} = 400 \text{ Pa}$, $P_{\text{O}_2}^b = 84 \text{ Pa}$ et $V_{\text{gaz}} = 36 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

et :



Par contre, à 1700°C, une des réactions prépondérantes d'oxydation active du carbure de silicium pourrait être (figure 22) :



En effet, la présence d'une couche de carbone à la surface du matériau a d'ailleurs été mise en évidence par analyse par spectroscopie des électrons Auger (figure 24).

La valeur de \mathfrak{R}_{th} a été estimée à l'aide des pressions partielles et des dimensions de couche limite de diffusion de l'espèce gazeuse siliciée $\text{SiO}_{(g)}$ formée à la surface du substrat. Les valeurs numériques obtenues sont relativement proches des valeurs expérimentales. Une limitation de la vitesse d'oxydation active du SiC pourrait donc être la diffusion de cette espèce gazeuse plutôt que celle du dioxygène, comme l'ont suggéré Narushima et al. [7]. Toutefois, que la cinétique d'oxydation active du carbure de silicium soit limitée par la diffusion, dans la couche limite, du réactif $\text{O}_{2(g)}$ ou par celle de l'un des produits gazeux ($\text{SiO}_{(g)}$ ou $\text{CO}_{(g)}$...), $P_{\text{O}_2}^b$ a dans tous les cas une influence sur la vitesse, \mathfrak{R} , de perte de masse par unité de surface de l'échantillon en SiC. Ces premiers résultats ne permettent pas de conclure quant à la nature exacte de l'espèce gazeuse dont la diffusion est cinétiquement limitante.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Sur la base des diagrammes d'espèces volatiles développés par Heuer et Lou, il a été défini une zone dans laquelle se situe obligatoirement la transition entre les régimes d'oxydation active et d'oxydation passive du carbure de silicium, dans le plan pression partielle de dioxygène-température. Elle s'intercale entre deux domaines où la probabilité d'observer les régimes d'oxydation active pour le premier, et d'oxydation passive pour le second, est égale à un. Ce domaine est relativement étendu ($P_{O_2}^t_{max} - P_{O_2}^t_{min} \approx 2400$ Pa à $T = 1800$ K), mais les points frontière expérimentaux se répartissent d'une limite à l'autre, montrant l'importance des phénomènes de transfert de matière (diffusion gazeuse et dimension de couche limite) dans cette étude.

Un modèle prenant en compte les paramètres pression totale et débit gazeux linéaire a été développé. Il décrit de façon satisfaisante les points frontière expérimentaux déterminés au Laboratoire ou publiés par Hinze et Graham [13], Rosner et Allendorf [8] et Vaughn et Maahs [15]. Il indique que dans des conditions données d'écoulement gazeux (V_{gaz} et $P_{tot.}$ fixés) les points frontière s'alignent sur une droite dans un graphe $\log(P_{O_2}^b) = f(\frac{1}{T})$ de pente caractéristique environ égale à -29000 Pa.K. Une augmentation de la pression totale ($P_{tot.}$) et/ou du débit gazeux linéaire (V_{gaz}) favorise la formation de silice à la surface du substrat et étend le domaine d'oxydation passive du SiC.

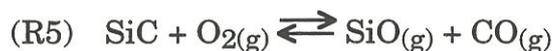
A haute température (1300 à 1700°C) et sous faible pression totale (100 à 800 Pa), le carbure de silicium ne s'autoprotège plus tel que cela avait observé et décrit dans des études menées à plus forte pression et plus faible température. Même en régime d'oxydation dite passive (parce qu'un film de silice se forme à la

surface de l'échantillon) l'éprouvette en SiC connaît globalement une perte de masse. La couche d'oxyde n'est pas uniforme et est souvent mal adhérente au substrat en SiC. La volatilisation de la silice, plus importante sous faible pression totale explique aussi en partie ce phénomène.

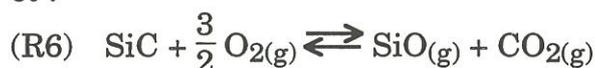
A haute température (1600°C) et sous faible pression totale (800 Pa), des bulles formées au sein de la silice entraîne d'importantes pertes de matière et une consommation **extrêmement rapide** du carbure de silicium. Un domaine de température, pression totale et pression partielle de dioxygène dans lequel le phénomène de bullage de la couche de silice ne peut être observé a été déterminé théoriquement.

L'observation de bulles à 1600°C, sous une pression totale de 800 Pa, dans la couche d'oxyde condensée formée à la surface d'un échantillon en SiC a permis de conclure que la silice est, dans ces conditions opératoires, amorphe ou liquide.

A haute température (1300 à 1700°C), sous faible pression totale (100 à 800 Pa) et dans une gamme de débits gazeux compris entre 10 et 60 m.s⁻¹, la vitesse de réaction d'oxydation active du carbure de silicium est limitée par les phénomènes de transport de matière en phase gazeuse. Une évaluation simple des vitesses d'oxydation du carbure de silicium indique par comparaison avec les valeurs expérimentales que les réactions les plus probables sont :

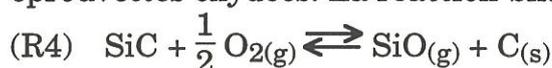


et :



pour des températures inférieures à 1600°C.

A 1700°C, un dépôt de carbone est généralement observé sur la surface des éprouvettes oxydées. La réaction-bilan :



devient parmi les plus probables.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.Naslain, "Introduction aux matériaux composites 2-Matrices métalliques et céramiques", éditions du CNRS (Septembre 1979).
- [2] N.S. Jacobson, "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[1] 3-28 (1993).
- [3] L. Filipuzzi, "Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique", thèse n°593, Université de Bordeaux I (1991).
- [4] F. Lamouroux, "Etude du comportement en environnement oxydant des matériaux composites 2D C/SiC", thèse n°860, Université de Bordeaux I (1992).
- [5] J.A. Costello, R.E. Tressler, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α -SiC", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**[6] 327-331 (1981).
- [6] J.A. Costello, R.E. Tressler, "Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics : I, In Dry Oxygen", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**[9] 674-681 (1986).
- [7] T. Narushima, T. Goto, Y. Igushi, T. Hirai, "High-Temperature Active Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in an Ar-O₂ Atmosphere", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**[10] 2583-86 (1991).
- [8] D.E. Rosner, H.D. Allendorf, "High Temperature Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Pyrolytic Silicon Carbide in Dissociated Gases", *J. Phys. Chem.*, **74**[9] 1829-39 (1970).
- [9] S.C. Singhal, "Oxidation of Silicon-Based Structural Ceramics", *Proceedings of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys with Emphasis on Environmental Effects*, Vol.77-1. Edited by Z. A. Foroulis and F. S. Pettit. The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1976.

- [10] S.C. Singhal, "Thermodynamic Analysis of the High-Temperature Stability of Silicon Nitride and Silicon Carbide", *Ceramurgia Internat.*, **2**[3] 123-130 (1976).
- [11] G.H. Schiroky, R.J. Price, J.E. Sheehan, "Oxidation Characteristics of CVD Silicon Carbide and Silicon Nitride", G.A. Technologies, GA-A18696, December 1986.
- [12] C. Wagner, "Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures", *J. Applied Phys.*, **29**[9] 1295-97 (1958).
- [13] J.W. Hinze, H.C. Graham, "The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime", *J. Electrochem. Soc.*, **123**[7] 1066-73 (1976).
- [14] T. Narushima, T. Goto, T. Hirai, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of CVD-SiC", *MRS Int'l. Mtg on Adv. Mats.*, vol. 4, pp295-300 (1989).
- [15] W.L. Vaughn, Maahs, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[6] 1540-43 (1990).
- [16] R.E. Tressler, K.E. Spear, Z. Zheng, H. Du, "Fundamental Studies of the Oxidation of Silicon Carbide Crystals and CVD Silicon Nitride", .
- [17] T. Narushima, T. Goto, Y. Yokoyama, J. Hagiwara, Y. Igushi, T. Hirai, "High-Temperature Active Oxidation and Active-to-Passive Transition of Chemically Vapor-Deposited Silicon Nitride in N₂-O₂ and Ar-O₂ Atmospheres", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**[9] 2369-75 (1994).
- [18] W.C. Tripp, H.C. Graham, "Oxidation of Si₃N₄ in the Range 1300° to 1500°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**[9-10] 399-403 (1976).
- [19] R.G. Faulkner, D.J. Fray, R.D. Jones, "Worked Examples in Mass and Heat Transfer in Materials Engineering", The Institution of Metallurgists, Monograph n°10,

- [20] A.H. Heuer, V.L.K. Lou, "Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[10] 2789-2803 (1990).
- [21] M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Downey, Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables*, 3d. ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.14, Suppl.1, 1985.
- [22] M. Balat, G. Flamant, G. Male, G. Pichelin, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide at High Temperature and Low Pressure in Molecular and Atomic oxygen", *J. Mater. Science*, **27** 697-703 (1992).
- [23] L.H. Keys, "The Oxidation of Silicon Carbide", *Proceedings of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys*, Vol.77-1, The Electrochem. Soc., 681-96 (1977).
- [24] E.T. Turkdogan, P. Grievson, L.S. Darken, "Enhancement of Diffusion-Limited Rates of Vaporization of Metals", *J. Phys. Chem.*, **67** 1647-54 (1963).
- [25] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, F.A. Brassart, "The Oxidation of Silicon Carbide at 1150° to 1400°C and at 9×10^{-3} to 5×10^{-1} Torr Oxygen Pressure", *J. Electrochem. Soc.*, **113**[12] 1311-1314 (1966).
- [26] B. Berton, M.P. Bacos, D. Demange, J. Lahaye, "High-temperature Oxidation of Silicon Carbide in simulated Atmospheric Re-Entry Conditions", *J. Mater. Science*, **27** 3206-10 (1992).
- [27] P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth, I.B. Cutler, "Effects of Oxygen Partial Pressure on the Oxidation of Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**[4] 209-12 (1960).
- [28] D.M. Mieskowski, T.E. Mitchell, A.H. Heuer, "Bubble Formation in Oxide Scales on SiC", *Communications of the Am. Ceram. Soc.*, C17-C18 (1984).
- [29] G. Ervin, "Oxidation Behavior of Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**[9] 347-52 (1958).

PUBLICATION n° 1

A Thermodynamic and Experimental Approach to the Active-to-Passive Transition
in the Oxidation of Silicon Carbide

Part I - Thermodynamic Model Based on Volatility Diagrams

*A THERMODYNAMIC AND EXPERIMENTAL APPROACH
TO THE ACTIVE-TO-PASSIVE TRANSITION
IN THE OXIDATION OF SILICON CARBIDE :
PART I, THERMODYNAMIC MODEL BASED ON VOLATILITY DIAGRAM*

<i>I - INTRODUCTION</i>	<i>37</i>
<i>II - THEORETICAL APPROACH</i>	<i>38</i>
<i>II.1 - Description of the System and Hypotheses</i>	<i>38</i>
<i>II.2 - Theoretical Analysis and Calculations</i>	<i>40</i>
<i>III - RESULTS AND DISCUSSION</i>	<i>43</i>
<i>IV - CONCLUSION</i>	<i>49</i>

**A THERMODYNAMIC AND EXPERIMENTAL APPROACH
TO THE ACTIVE-TO-PASSIVE TRANSITION
IN THE OXIDATION OF SILICON CARBIDE :
PART I, THERMODYNAMIC MODEL BASED ON VOLATILITY
DIAGRAMS**

B. Schneider, A. Guette

Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR 47 CNRS-SEP-UB1)
Domaine universitaire, 3 allée de La Boétie, 33600 Pessac, France.

J. Thébault and M. Cataldi

Société Européenne de Propulsion
Le Haillan, B.P. 37, 33165 Saint Médard en Jalles, France.

R.E. Tressler

Department of Materials Science and Engineering
The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802 USA

Abstract

Many authors have experimentally studied the transition from active to passive oxidation of SiC and have drawn frontier lines in a $\log(P_{O_2}^b) = f(\frac{1}{T})$ graph, but the results are very scattered. A synthesis is made here considering general hypotheses. On a theoretical basis, using volatility diagrams, active-to-passive oxidation transition points are shown to belong to a so-called "transition domain" in the $P_{O_2}^b$ -T plot. This transition domain extends from the minimum oxygen partial pressure in the bulk, $P_{O_2}^{\dagger max}$, necessary to obtain the maximum SiO partial pressure which can be in equilibrium with condensed SiC and SiO₂ phases on one hand to the one, $P_{O_2}^{\dagger min}$, that can lead to the formation of SiO in equilibrium with SiO₂ and O₂. Logarithms of the P_{O_2} limits of this transition domain are linear functions of reciprocal temperature. The upper limit, $P_{O_2}^{\dagger max}$, corresponds to static or low gas flow rate conditions whereas $P_{O_2}^{\dagger min}$ represents the transition point at high gas flow rates. The transition between active and passive oxidation of SiC is shifted toward lower $P_{O_2}^b$ when atomic instead of molecular oxygen is the oxidizing species, the passive oxidation region being then enlarged. All the reported experimental data are in good agreement with these theoretical results.

KEY WORDS Oxidation, ceramics, SiC, active-to-passive transition

I - INTRODUCTION

Silicon carbide is a potential material for high temperature engineering applications. It can be employed as an external coating in the development of oxidation resistant ceramics. It has thus to protect the material against chemical attack from possible aggressive environments [1]. In the particular case of thermostructural composites for aerospace applications, SiC is used as a matrix, e.g. in C/SiC or SiC/SiC composites, or as a seal coat in C/C composite materials [2,3].

In oxidizing environments (O₂, air, ...) SiC forms either a condensed silica (SiO₂) layer or gaseous silicon-containing species (such as SiO, ...), mostly with a release of carbon monoxide. In the first case the silica film can protect the material and the oxidation is essentially limited to its surface [3]. Silicon carbide is self-protective and is said to oxidize in a "passive" manner. But at very high temperatures and/or under low oxygen partial pressures silicon carbide generally oxidizes in an "active" manner. In that case all the produced oxides are gaseous, silicon carbide is then rapidly removed and the material is no longer protected. Many articles have been devoted to studying the active-to-passive oxidation transition of silicon carbide. The experimental results [4-9] are very scattered and sometimes quite different from theoretical $P_{O_2}^t \frac{1}{T}$ curves plotted by Schiroky et al. and Singhal [10-12]. Based on volatility diagrams an attempt is made to understand such a dispersion.

The so-called volatility diagrams are isothermal plots showing the partial pressure of two gaseous species in equilibrium with the various condensed phases possible in a system. The lines on volatility diagrams simply represent graphical solutions to the thermodynamics of different gas-solid reactions. In the final graph those corresponding to minor gaseous species are omitted because they

have very little practical consequences when considering, for instance, oxidation of silicon carbide or volatilization of silica in the Si-C-O system.

Heuer and Lou [13] reported the different steps needed to construct the Si-O volatility diagrams. They further drew the complete diagram for the Si-C-O system as an extension of the previous volatility diagrams, considering Si activity less than unity (figure 1). Nomographic scales included in this graph are for specific reactive environments, i.e. $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ or CO_2/CO gas mixtures. The external set of nomographs allows the equilibrium partial pressures of $\text{O}_{2(g)}$ and $\text{SiO}_{x(g)}$ corresponding to a specific $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ or CO_2/CO ratio to be rapidly determined. The internal set of nomographs is useful for drawing the isobaric lines which arise from consideration of mass balance for reactive environments, as does the isomolar line for a non reactive environment. The following reasoning will only be conducted assuming a reactive mixture composed of atomic or molecular oxygen and an inert carrier gas. Nomographic scales can be further used to get an idea of the reactive environment ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ or CO_2/CO) composition that would lead to a similar mode of oxidation.

II - THEORETICAL APPROACH

II.1 - Description of the System and Hypotheses

Figure 2 gives a schematic overview of the system as it is considered in this approach. It is composed of an SiC substrate set in a furnace, the inner wall of which is assumed not to react with or to release oxygen (or any other reactive substance). The system is held at a constant temperature T. It is an open system : an oxygen-inert carrier gas mixture is introduced in the furnace and gaseous products and other gases that have not reacted are exhausted with a

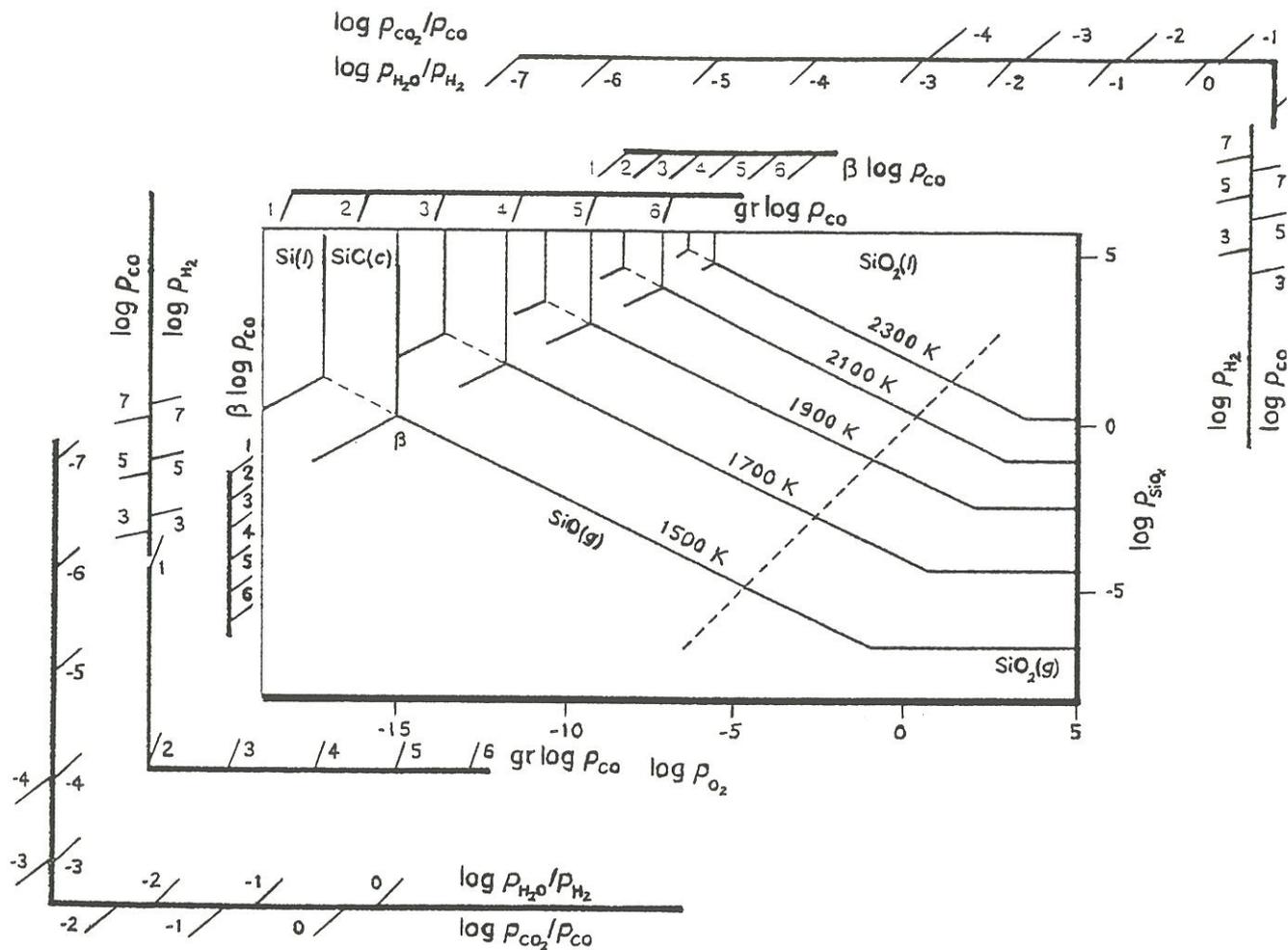


Figure 1 : Complete Si-C-O volatility diagram determined by Heuer and Lou [13] in the temperature range 1500 - 2300°C.

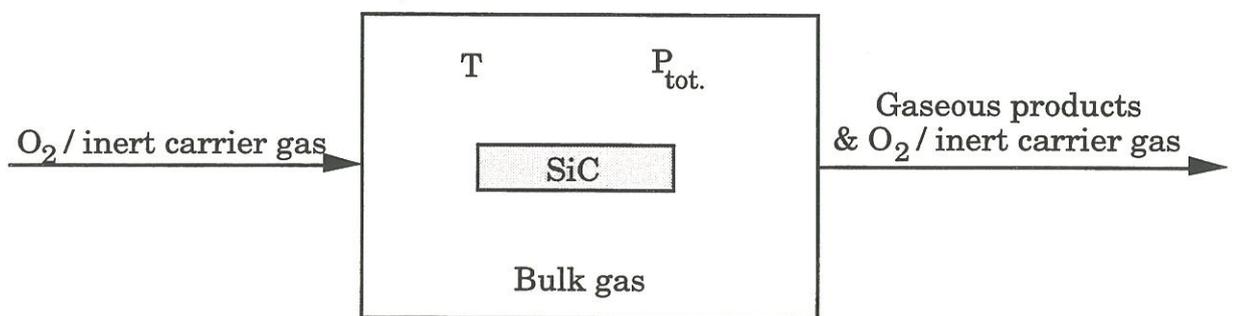
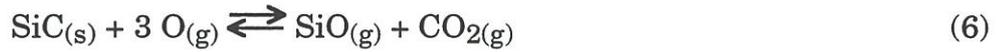
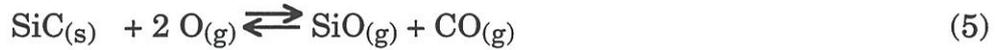
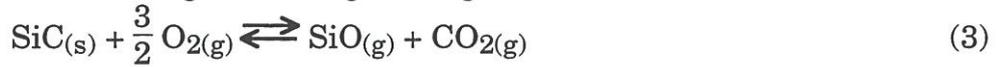
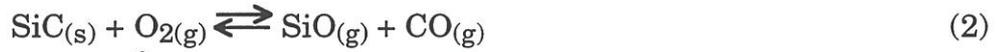


Figure 2 : Scheme of the system and conditions used in calculations.

sufficient gas flow rate to maintain a constant total pressure, $P_{\text{tot.}}$, around the sample and to maintain a constant P_{O_2} in the bulk gas.

Oxygen is partly consumed in the system, and there is no other oxygen supply than the gas inlet. Moreover, gaseous species are assumed not to build up in the system. So the oxygen partial pressure has its maximum value equal to the oxygen partial pressure in the gaseous reactant mixture, $P_{\text{O}_2}^{\text{b}}$ (b stands for bulk).

The active oxidation of silicon carbide is assumed to be described by one of the following reaction equations :



Unlike the first three considered reactions, equations (4) to (6) assume a previous formation of atomic oxygen from molecular oxygen introduced in the furnace. All these selected reactions consider gaseous silicon monoxide as one of the different products. This choice can be graphically explain with volatility diagrams. In fact $\text{SiO}_{(\text{g})}$ is the major gaseous species in equilibrium with both SiC and $\text{SiO}_{2(\text{cond.})}$ and the one which can be formed with the highest partial pressure value. Reactions involving other gaseous silicon-containing species such as $\text{Si}_{(\text{g})}$ or $\text{SiO}_{2(\text{g})}$ can be thus neglected when considering the active-to-passive oxidation transition of silicon carbide.

Two other equations describing the evaporation of condensed silica to $\text{SiO}_{(\text{g})}$ and $\text{O}_{2(\text{g})}$ or $\text{O}_{(\text{g})}$, depending on which reactant gas is considered, are used :



The system is assumed to be in steady state and the gas phase to be locally in equilibrium with the SiC sample at the solid-gas interface. This involves the oxygen and SiO_x partial pressures to be related by one of the equations graphically represented in the Si-C-O volatility diagram (figure 1) by the different lines corresponding to the working temperature.

II.2 - Theoretical Analysis and Calculations

Many authors [5-7] have assumed that equation (2) describes the active oxidation of silicon carbide. The following demonstration is based on the same assumption. In that case, SiO_(g) and CO_(g) are formed at the SiC sample surface, where their partial pressures, P_{SiO}^{int.} and P_{CO}^{int.} (where int. stands for interface), are equal :

$$P_{\text{SiO}}^{\text{int.}} = P_{\text{CO}}^{\text{int.}} \quad (9)$$

P_{O₂}^r is defined as the sum of the partial pressures of the oxygen-containing species at the solid/gas interface, balanced with factors related to the stoichiometric coefficients of reaction (2) :

$$P_{\text{O}_2}^{\text{r}} = \frac{1}{2} P_{\text{SiO}}^{\text{int.}} + \frac{1}{2} P_{\text{CO}}^{\text{int.}} + P_{\text{O}_2}^{\text{int.}} \quad (10)$$

Hence :

$$P_{\text{O}_2}^{\text{r}} = P_{\text{SiO}}^{\text{int.}} + P_{\text{O}_2}^{\text{int.}} \quad (11)$$

This relationship comes from mass balance considerations. It is expressed in term of pressure. At zero time (when SiC and O₂ begin to react), P_{O₂}^r is the quantity (expressed as a pressure) of oxygen that has reached the sample surface, before any reaction. P_{O₂}^r is a function of time in a real situation. But the purpose here was not to study the mass transport phenomena ; P_{O₂}^r is simply considered to be independent of time, to be a constant equal to its initial value.

Oxygen is introduced in the system with a given partial pressure, P_{O₂}^b. P_{O₂}^r is related to P_{O₂}^b as follows :

$$P_{O_2}^r = \alpha P_{O_2}^b \quad \text{with } 0 < \alpha \leq 1 \quad (12)$$

The α factor is lower than unity because oxygen is assumed not to build up in the system and the only source of oxygen is the reactant mixture. The α factor is lowered when the oxygen diffusion barrier between the bulk gas and the SiC sample is efficient (SiO_{2(s)}). On the contrary, in the particular case of studies concerning active-to-passive transition, the initial SiC substrate surface is bare and no efficient oxygen diffusion barrier exists. For the same reasons that we have fixed P_{O₂}^r to its initial value, α is assumed to be equal to unity.

According to equation (2), the SiO partial pressure in the system cannot exceed P_{O₂}^r (P_{SiO}^{int.} ≤ P_{O₂}^r) because one mole of O_{2(g)} is needed to form one mole of SiO(g) and one mole of CO(g). It implies that the SiO partial pressure at the SiC substrate surface, P_{SiO}^{int.}, is such that the point (P_{O₂}^r ; P_{SiO}^{int.}) is located below or belongs to the isomolar line (figure 3). The volatility diagram, schematically represented in figure 3, suggests that two different equilibria can be related to this SiO partial pressure value : (EQ1) which describes an active oxidation of silicon carbide and (EQ2) where oxidation is passive. But as long as P_{O₂}^r is lower than P_{O₂}^t_{min} (P_{O₂}^t_{min} (figure 3) is the abscissa value of the intersection between the isomolar line and the one corresponding to the equilibrium (7)), (EQ2) cannot

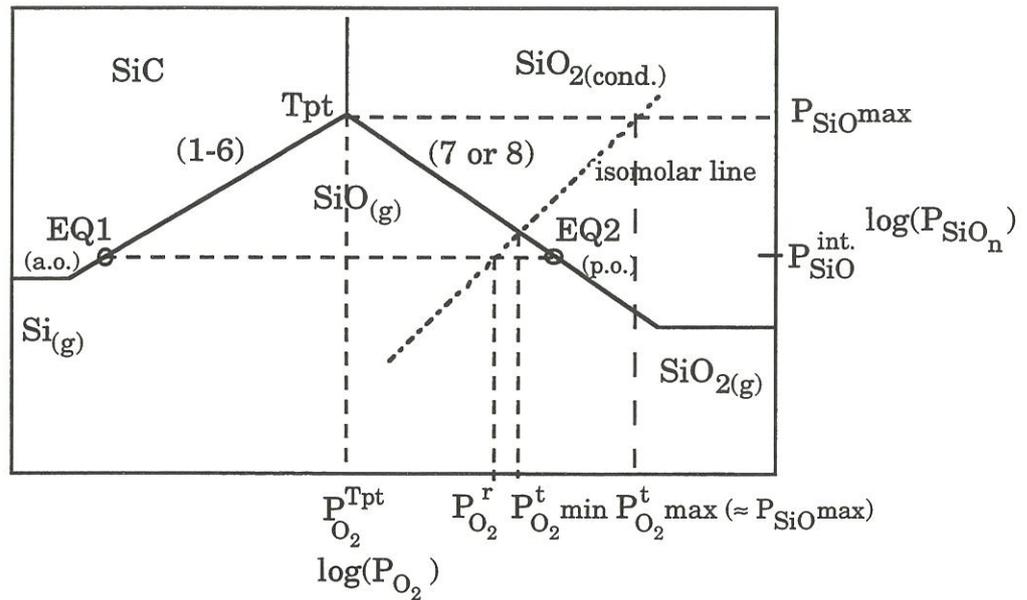


Figure 3 : Schematic Si-C-O volatility diagram.

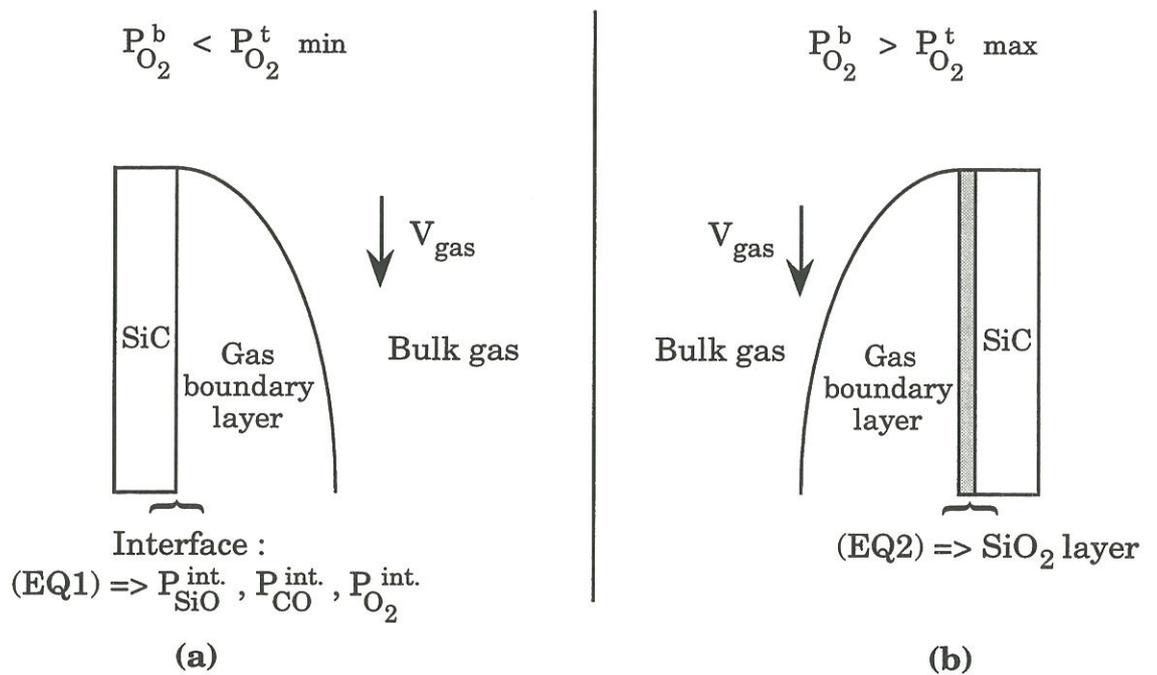


Figure 4 : Significance of the limits of the transition domain : (a) the lower limit, $P_{O_2}^t_{min}$ and (b) the upper limit, $P_{O_2}^t_{max}$.

be reached (the corresponding oxygen partial pressure at the sample surface would be greater than $P_{O_2}^r$) and there is no other possibility than active oxidation for the SiC sample. According to equation (12), $P_{O_2}^b$ is higher than $P_{O_2}^r$ because the α factor is lower than unity. So when $P_{O_2}^b$ is lower than $P_{O_2}^t_{min}$, $P_{O_2}^r$ is also smaller than $P_{O_2}^t_{min}$ and the SiC substrate is inevitably oxidized in an active manner (even if α is different from unity).

Conversely, as soon as $P_{O_2}^r$ exceeds $P_{O_2}^t_{max}$, defined as the sum of the maximum SiO partial pressure in equilibrium with condensed phases of the Si-C-O system, $P_{SiO_{max}}$, and the corresponding equilibrium O_2 partial pressure, $P_{O_2}^{Tpt}$, $SiO_{2(cond.)}$ inevitably forms at the solid/gas interface. In fact, according to equation (12), if $P_{O_2}^r$ is greater than $P_{O_2}^t_{max}$ then $P_{O_2}^{int.}$ is necessarily greater than $P_{O_2}^{Tpt}$ (because $P_{SiO}^{int.}$ cannot exceed $P_{SiO_{max}}$) and (EQ2) is observed at the specimen surface. The SiC substrate is thus in the passive oxidation regime. The α factor is assumed to be equal to unity. Therefore, the preceding condition determined for $P_{O_2}^r$ applies to $P_{O_2}^b$, and $P_{O_2}^t_{max}$ is the minimum oxygen partial pressure in the bulk above which a silica film inevitably forms on the SiC sample surface (figure 4).

The active-to-passive oxidation transition necessarily belongs to the domain defined between $P_{O_2}^t_{min}$ and $P_{O_2}^t_{max}$. These two values are calculated (panel 1) using data (standard state free energies of formation) taken from the JANAF tables [14]. Assuming that the evolution of gaseous products is in accordance with the stoichiometry of the reaction and that the condensed phase activities are equal to unity, their final expressions are :

$$P_{O_2}^t_{min} = \exp\left(\frac{-2 \Delta G_7^0}{3 R T}\right) \quad (15)$$

$$P_{O_2}^t_{max} = \exp\left(\frac{-(\Delta G_2^0 + 2 \Delta G_7^0)}{4 R T}\right) + \exp\left(\frac{(\Delta G_2^0 - 2 \Delta G_7^0)}{2 R T}\right) \quad (16)$$

Panel 1 : $P_{O_2}^t$ min and $P_{O_2}^t$ max calculations.

Notation :

- ΔG_i : Gibbs energy change of reaction (i),
- ΔG_{0i} : Standard Gibbs energy change of reaction (i),
- R : universal gas constant,
- T : temperature,
- P_i : partial pressure of species i.

When SiC actively oxidizes according to equation (2), $P_{O_2}^t$ min is the abscissa value of the intersection between the isomolar line and the one corresponding to the equilibrium (7). It thus follows that :

$$\Delta G_7 = 0 = \Delta G_{07} + RT \ln(P_{SiO} \sqrt{P_{O_2}^t \text{ min}}) \quad (15a)$$

$$P_{SiO} = P_{O_2}^t \text{ min} \quad (15b)$$

Hence :

$$P_{O_2}^t \text{ min} \sqrt{P_{O_2}^t \text{ min}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{07}}{RT}\right) \quad (15c)$$

and :

$$P_{O_2}^t \text{ min} = \exp\left(\frac{-2 \Delta G_{07}}{3 R T}\right) \quad (15)$$

$P_{O_2}^t$ max is defined as the sum of the maximum SiO partial pressure in equilibrium with condensed phases of the Si-C-O system, $P_{SiO \text{ max}}$, and the corresponding O_2 partial pressure, $P_{O_2}^{T \text{ pt}}$:

$$P_{O_2}^t \text{ max} = P_{SiO \text{ max}} + P_{O_2}^{T \text{ pt}} \quad (16a)$$

with :

$$\Delta G_2 = 0 = \Delta G_{02} + RT \ln\left(\frac{P_{SiO \text{ max}} P_{CO}}{P_{O_2}^{T \text{ pt}}}\right) \quad (16b)$$

$$P_{CO} = P_{SiO \text{ max}} \quad (16c)$$

$$\Delta G_7 = 0 = \Delta G_{07} + RT \ln(P_{SiO \text{ max}} \sqrt{P_{O_2}^{T \text{ pt}}}) \quad (16d)$$

$$\frac{P_{SiO \text{ max}} \times P_{SiO \text{ max}}}{P_{O_2}^{T \text{ pt}}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{02}}{R T}\right) \quad (16e)$$

$$P_{SiO \text{ max}} \sqrt{P_{O_2}^{T \text{ pt}}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{07}}{R T}\right) \quad (16f)$$

$$P_{\text{SiOmax}} = \exp\left(\frac{-(\Delta G_{02} + 2 \Delta G_{07})}{4 R T}\right) \quad (16g)$$

$$P_{\text{O}_2}^{\text{Tpt}} = \exp\left(\frac{\Delta G_{02} - 2 \Delta G_{07}}{2 R T}\right) \quad (16h)$$

Hence :

$$P_{\text{O}_2}^{\text{tmax}} = \exp\left(\frac{-(\Delta G_{02} + 2 \Delta G_{07})}{4 R T}\right) + \exp\left(\frac{\Delta G_{02} - 2 \Delta G_{07}}{2 R T}\right) \quad (16)$$

When silicon carbide actively oxidizes according to the reaction (1), equation (15b) becomes :

$$P_{\text{SiO}} = 2 P_{\text{O}_2}^{\text{tmin}} \quad (13b)$$

because only half a mole of $\text{O}_{2(g)}$ is needed to form one mole of $\text{SiO}_{(g)}$.

When silicon carbide actively oxidizes according to the reaction (3), equation (15b) becomes :

$$P_{\text{SiO}} = \frac{2}{3} P_{\text{O}_2}^{\text{tmin}} \quad (17b)$$

because 1.5 mole of $\text{O}_{2(g)}$ is needed to form one mole of $\text{SiO}_{(g)}$.

Panel 2 : Diatomic oxygen is the oxidizing species.

$$P_{O_2}^t \text{min}(1) = \frac{1}{\sqrt[3]{4}} \exp\left(\frac{-2 \Delta G_{07}}{3 R T}\right) \quad (13)$$

$$P_{O_2}^t \text{max}(1) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-(\Delta G_{01} + \Delta G_{07})}{2 R T}\right) + \exp\left(\frac{\Delta G_{01} - \Delta G_{07}}{R T}\right) \quad (14)$$

$$P_{O_2}^t \text{min}(2) = \exp\left(\frac{-2 \Delta G_{07}}{3 R T}\right) \quad (15)$$

$$P_{O_2}^t \text{max}(2) = \exp\left(\frac{-(\Delta G_{02} + 2 \Delta G_{07})}{4 R T}\right) + \exp\left(\frac{\Delta G_{02} - 2 \Delta G_{07}}{2 R T}\right) \quad (16)$$

$$P_{O_2}^t \text{min}(3) = \sqrt[3]{\frac{9}{4}} \exp\left(\frac{-2 \Delta G_{07}}{3 R T}\right) \quad (17)$$

$$P_{O_2}^t \text{max}(3) = \frac{3}{2} \exp\left(\frac{-(\Delta G_{03} + 3 \Delta G_{07})}{5 R T}\right) + \exp\left(\frac{2(\Delta G_{03} - 2 \Delta G_{07})}{5 R T}\right) \quad (18)$$

Panel 3 : Atomic oxygen is the oxidizing species.

$$“P_{O_2}^t \text{min}(4)“ = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-\Delta G_{08}}{2 R T}\right) \quad (19)$$

$$“P_{O_2}^t \text{max}(4)“ = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-(\Delta G_{04} + \Delta G_{08})}{2 R T}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\Delta G_{04} - \Delta G_{08}}{2 R T}\right) \quad (20)$$

$$“P_{O_2}^t \text{min}(5)“ = \frac{\sqrt{2}}{2} \exp\left(\frac{-\Delta G_{08}}{2 R T}\right) \quad (21)$$

$$“P_{O_2}^t \text{max}(5)“ = \exp\left(\frac{-(\Delta G_{05} + 2 \Delta G_{08})}{4 R T}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\Delta G_{05} - 2 \Delta G_{08}}{4 R T}\right) \quad (22)$$

$$“P_{O_2}^t \text{min}(6)“ = \frac{\sqrt{3}}{2} \exp\left(\frac{-\Delta G_{08}}{2 R T}\right) \quad (23)$$

$$“P_{O_2}^t \text{max}(6)“ = \frac{3}{2} \exp\left(\frac{-(\Delta G_{06} + 3 \Delta G_{08})}{5 R T}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\Delta G_{06} - 2 \Delta G_{08}}{5 R T}\right) \quad (24)$$

Panels 2 & 3 : Expressions of $P_{O_2}^t \text{min}$ and $P_{O_2}^t \text{max}$ related to the reaction which number (see text) is indicated in brackets.

where ΔG_1^0 is the standard state Gibbs energy change of reaction (i), R the universal gas constant and T the temperature.

If active oxidation of silicon carbide occurs according to equation (1) or (3), the expressions of $P_{O_2}^t$ min and $P_{O_2}^t$ max slightly differ from the preceding ones (panel 2). This is due to the fact that (i) the isomolar line has a different slope, equal to the ratio of the stoichiometric coefficients of SiO to O₂, and (ii) the equation (11) differs in relation to the stoichiometric coefficient of oxygen in the considered reaction.

In some particular conditions [5,7] atomic oxygen instead of molecular oxygen can be the major oxidizing species. The active oxidation reactions for SiC are, in that case, those described by equations (4) to (6). P_{O}^t min and P_{O}^t max are evaluated and expressed in terms of “ $P_{O_2}^t$ min“ ($= \frac{1}{2} P_{O}^t$ min) and “ $P_{O_2}^t$ max“ ($= \frac{1}{2} P_{O}^t$ max) in panel 3.

III - RESULTS AND DISCUSSION

The standard state Gibbs free energy changes of reaction, ΔG_1^0 , are linear functions of temperature. Therefore, in all cases depicted in panels 2 and 3, $P_{O_2}^t$ min has a general expression which can be written in the form of an exponential function of inverse temperature : $A \exp \left(\frac{B}{T} + C \right)$ where A, B and C are constants (independent of temperature), leading to a linear dependence of $\log(P_{O_2}^t$ min) on reciprocal temperature : $\log(P_{O_2}^t$ min) = $\frac{D}{T} + E$ with $D = \frac{B}{\ln(10)}$ and $E = \frac{C}{\ln(10)} + \log(A)$. $P_{O_2}^t$ max is a sum of two terms having a similar expression as for $P_{O_2}^t$ min . The first term comes from P_{SiO}^t max. The second corresponds to $P_{O_2}^{Tpt}$ and can usually be neglected because it is much smaller than the first : a factor of

about 10^{10} is noted between the two values (figure 1). $\log(P_{O_2}^t \text{max})$ is thus approximately a linear function of inverse temperature. The variations of the logarithms of $P_{O_2}^t \text{min}$ and $P_{O_2}^t \text{max}$ versus reciprocal temperature are shown in figure 5. The lines divide the $\log(P_{O_2}^b) - \frac{1}{T}$ plot into three different regions. In the first one, only active oxidation of SiC can be observed. The second one points out passive oxidation conditions for silicon carbide. Between these two areas, the last and third domain defines oxygen partial pressure and temperature conditions where active or passive oxidation of SiC can be observed, depending on other experimental parameters (such as gas flow rate, ...). It is not possible to determine which regime will be observed just considering the assumptions and treatments of the system depicted above. The only thing which can be said is that the active-to-passive oxidation frontier necessarily belongs to this third domain.

Nature of the oxidizing reactant. $P_{O_2}^t \text{max}$ does not appreciably depends on the nature of the oxidizing species (atomic or diatomic oxygen), whereas $P_{O_2}^t \text{min}$ has a lower value when $O_{(g)}$ instead of $O_{2(g)}$ is reacting with SiC (figure 5). For this last reason, and more importantly under high gas flow rate conditions, as further explained and discussed below, the active-to-passive oxidation transition of SiC must occur at lower oxygen concentrations when atomic oxygen is used rather than diatomic oxygen, as established by Rosner and Allendorf [7]. They carried out experiments with molecular and atomic oxygen in the same conditions of temperature, total pressure and high gas flow rate. The transition line corresponding to $O_{(g)}$ is located at lower oxygen partial pressure (for a given temperature) than the one for $O_{2(g)}$. Balat et al. [5] worked on sintered α -SiC and observed the same influence of the nature of the oxygen-bearing reactant : an enlargement of the passive oxidation domain with $O_{(g)}$.

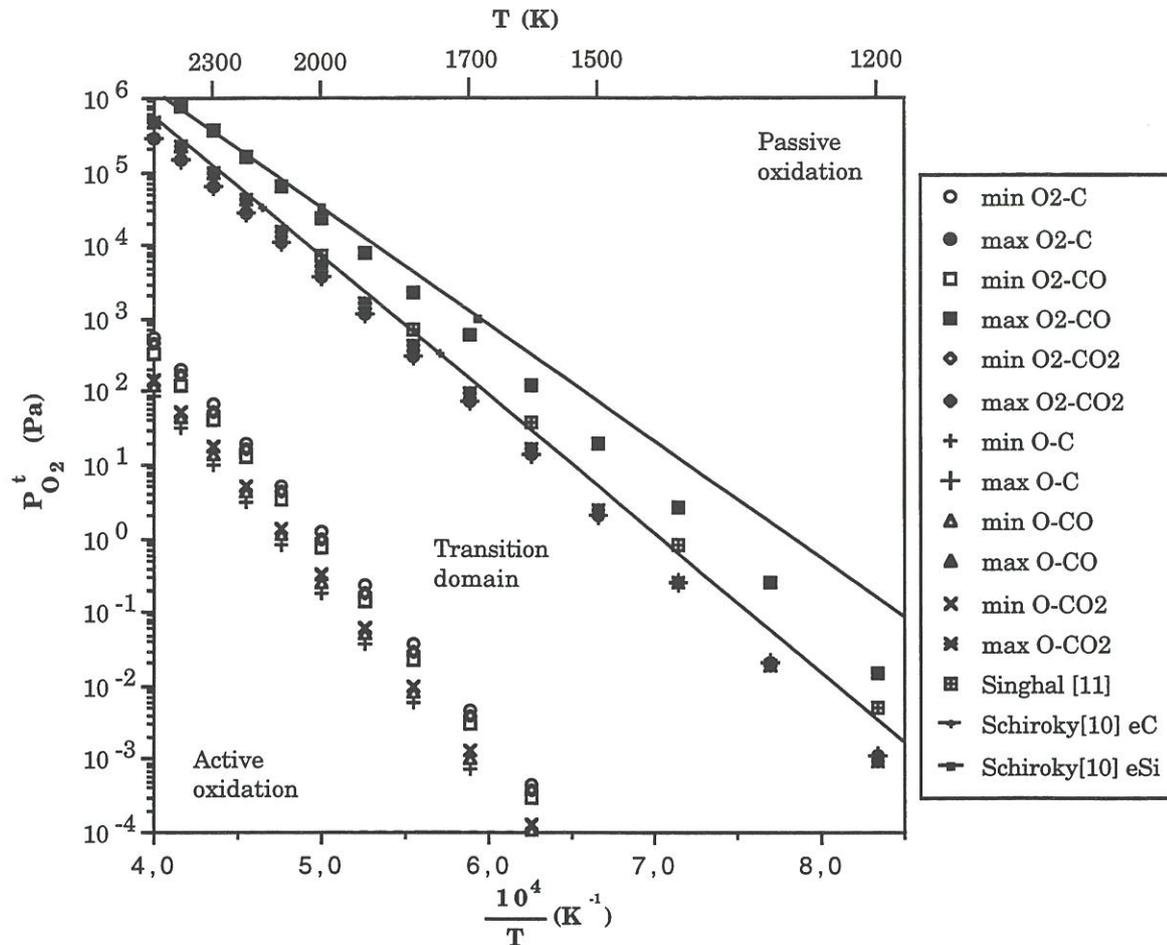


Figure 5 : Limits of the active-to-passive transition domain in the oxidation of β -SiC, oxygen partial pressure versus reciprocal temperature. Singhal [11] and Schiroky [10] 's theoretical frontiers are shown for comparison.

Nature of the carbonaceous product. $P_{O_2}^t_{max}$ depends on which carbonaceous product is assumed to form according to one of the six possible reaction equations (1, 2, ... or 6). It takes higher values for $CO_{(g)}$ with respect to $C_{(s)}$ or $CO_{2(g)}$, extending the transition domain toward high oxygen partial pressures (figure 5). On the contrary, $P_{O_2}^t_{min}$ slightly depends on the considered active oxidation reaction equation. This is probably due to the fact that : (i) $P_{O_2}^t_{min}$ has a very low value and (ii) the expressions given in equations (13), (15) and (17) or (19), (21) and (23) in panel 2 only differ in the pre-exponential factor.

Which equation best describes what is really happening ? Reality should be probably a compromise between the equations 1 to 3 (or 4 to 6 depending on the considered oxidizing species). Most people who have worked on active oxidation of silicon carbide generally considered that this form of oxidation occurs according to equation (2). P. Rocabois [15] studied the Si-C-O ternary system using a mass spectrometer coupled with effusion cells. He experimentally found that only SiO and CO gaseous species were detected above a molar powder mixture : $SiC + SiO_2 + C$ in the temperature range 1235 - 1515 K. In addition, for the Si-O binary system, $SiO_{2(g)}$ was just detected in trace amounts at the highest investigated temperature.

Meaning of $P_{O_2}^t_{min}$ and $P_{O_2}^t_{max}$. Now one can wonder when $P_{O_2}^t_{min}$ or $P_{O_2}^t_{max}$ really correspond to the transition points. $P_{O_2}^t_{min}$ has been calculated considering that the oxygen partial pressure at the SiC surface is equal to $P_{O_2}^b$ (very low values of $P_{O_2}^b$ and $P_{O_2}^r = P_{O_2}^b$). The oxygen reacts with the SiC substrate to give $SiO_{(g)}$ according to the considered reaction (1, 2 ... or 6) and that $SiO_{(g)}$, as it vaporizes, meets oxygen with a partial pressure equal to $P_{O_2}^b$ giving rise to an equilibrium (EQ2) : reaction (7) or (8), leading to the formation of a silica layer at

the SiC sample surface. This involves the reaction (i) (1, 2 ... or 6) to be complete at the solid-gas interface and that there is no gaseous boundary layer or at least that the one concerning oxygen is extremely thin, i.e. in the gas phase oxygen and silicon monoxide are both present with their maximum values of partial pressure near the SiC sample surface. Such conditions should be reached with experiments at very high flow velocity and high temperature.

In the same way $P_{O_2}^t$ also corresponds to a borderline case. Here $P_{O_2}^b$ has a high value and whatever the ratio of formed $SiO_{(g)}$ and remaining $O_{2(g)}$ is, these two gaseous species are present at the SiC substrate surface in large quantities such as they inevitably are in equilibrium with condensed silica. When $P_{O_2}^t$ is the transition point in the oxidation of silicon carbide, i.e. when silica cannot have been formed until this maximum quantity of oxygen is introduced in the system, it means that the diffusion of oxygen to the SiC sample surface is not easy : the gaseous boundary layer must be thick. This corresponds to low flow rate or static conditions.

Wagner [16] proposed a model to describe the active-to-passive transition in the oxidation of pure silicon. Assuming steady state was reached, he equated the inward and outward fluxes of oxygen-bearing gaseous species which diffuse in the gas boundary layer. Hence he related the oxygen partial pressure at transition, $P_{O_2}^0$, to the partial pressure, $P_{SiO}^{eq.}$, of silicon monoxide in equilibrium with condensed silicon at the investigated temperature as follows :

$$P_{O_2}^0 = \frac{1}{2} \frac{D_{SiO}}{D_{O_2}} \frac{\partial_{O_2}}{\partial_{SiO}} P_{SiO}^{eq.} \quad (25)$$

where D_i stands for the diffusion coefficient of species i and ∂_i is the gas boundary layer thickness related to species i [16].

Further estimations of the ratios of ∂_{O_2} to ∂_{SiO} and of D_{SiO} to D_{O_2} allowed Wagner to write the final numerical relation :

$$P_{O_2}^0 \approx 0.4 P_{SiO}^{eq.} \quad (26)$$

Singhal [11,12] and Schiroky et al. [10] extended this model to SiC and Si₃N₄. They used the relation (26) (Schiroky even assumed that $P_{O_2}^0 \approx P_{SiO}^{eq.}$) and calculated the partial pressure of silicon monoxide in equilibrium with SiC or Si₃N₄ using thermodynamic data. Singhal [11,12] dealt with the case of pure SiC and Schiroky [10] the cases of SiC with excess carbon or silicon, the transition points corresponding to stoichiometric SiC being located in the middle. The theoretical curves they obtained lie close to the $P_{O_2}^{\dagger max}$ values determined in the present work (figure 5) : $P_{O_2}^0$ is related to the P_{SiO} in equilibrium with both SiC and SiO₂, and corresponds, for this reason, to the point noted T pt in figure 3, i.e. the point considered to calculate $P_{O_2}^{\dagger max}$. The 0.4 factor estimated by Wagner comes from the hypothesis on oxygen and silicon monoxide diffusion and should be revised when considering SiC oxidation since CO_(g) is also diffusing through the gas boundary layer. In any case the theoretical analyses derived from Wagner's model probably assumed a low and at least given gas flow rate (which fixed the boundary layer thickness) and is, for this reason, more specific and less general than the theoretical approach presented in this paper.

Some reported experimental transition curves, obtained with β -SiC in molecular oxygen, are drawn in figure 6. They correspond to widely differing data, but all these frontier lines belong to the transition domain and are thus in good agreement with the theoretical model described above. The main conditions used by the investigators are listed in table 1. It appears that the higher the gas flow rate, the lower the oxygen partial pressure at the transition for a given

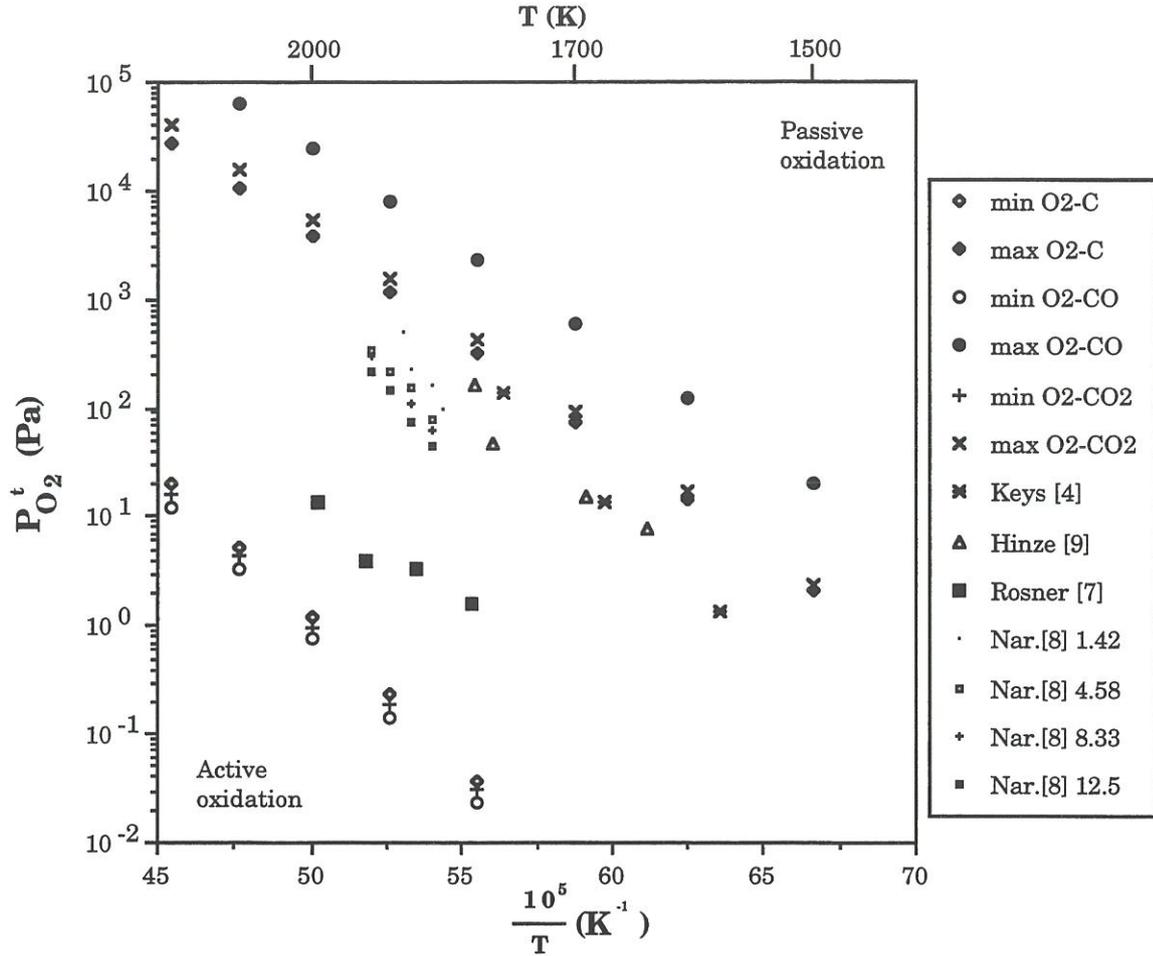


Figure 6 : Limits of the active-to-passive transition domain for the oxidation of β -SiC under molecular oxygen, oxygen partial pressure versus reciprocal temperature.

Investigator	Material	Gas Mixture	Total Pressure (Pa)	Gas Flow Rate ($cm^3 \cdot s^{-1}$)
Narushima et al. [8]	CVD SiC (β -type)	O_2/Ar	100 000	1.42
				4.58
				8.33
				12.5
Hinze & Graham [9]	Hot-pressed SiC (β -type)	O_2/Ar	$\approx 20\ 000$	1.42
Keys [4]	Self-sintered SiC wafers	Dried O_2	1.33 to 133.3	Static
Rosner & Allendorf [7]	filament : CVD β -SiC on a tungsten substrate	Dried O_2/Ar	133.3	20

Table 1 : Data taken from the literature and compared with the present results in figure 5.

temperature. Indeed the experimental transition points are close to $P_{O_2}^t{}_{\min}$ when the gas flow velocity is high. In low gas flow rate conditions, the frontier lines are found to stand near the $P_{O_2}^t{}_{\max}$ values. This fact accurately fits the meaning of these transition domain limits given above. For α -SiC oxidized under molecular oxygen (figure 7 and table 2), the experimental transition points are again located between the two extreme limits of the transition domain. But here Balat et al.[5] observed that the active oxidation regime of sintered α -SiC lies just below the $P_{O_2}^t{}_{\max}$ values corresponding to equation (2), and, thus, above the ones related to equations (1) or (3) which involve formation of solid carbon or gaseous carbon dioxide. For this reason the active oxidation of silicon carbide must predominantly occur according to equation (2) in the conditions investigated by Balat et al. [5].

Theoretical and experimental data reported for silicon carbide in atomic oxygen are shown in figure 8 the corresponding main conditions being listed in table 3. Here again experimental results are in good agreement with the transition domain defined in the present work. However, they correspond to two completely different cases in that Balat et al. [5] worked in quasi-static conditions whereas Rosner and Allendorf [7] tried to reach a chemically controlled reaction rate employing very high gas flow rate. An enlargement of the passive oxidation region is predicted to occur when working at higher gas flow velocity, as was explained in relation to the inherent significance of $P_{O_2}^t{}_{\min}$ and $P_{O_2}^t{}_{\max}$. Such a behavior is actually observed in the experimental data reported in figures 6, 7 and 8. It is well-apparent in figure 8. The first set of experiments carried out by Balat et al. [5] indicate transition conditions corresponding to $P_{O_2}^t{}_{\max}$ values as it was previously predicted with the meaning of $P_{O_2}^t{}_{\max}$. The second set of experiments is totally shifted toward the lower values of the transition domain almost located on the $P_{O_2}^t{}_{\min}$ limit.

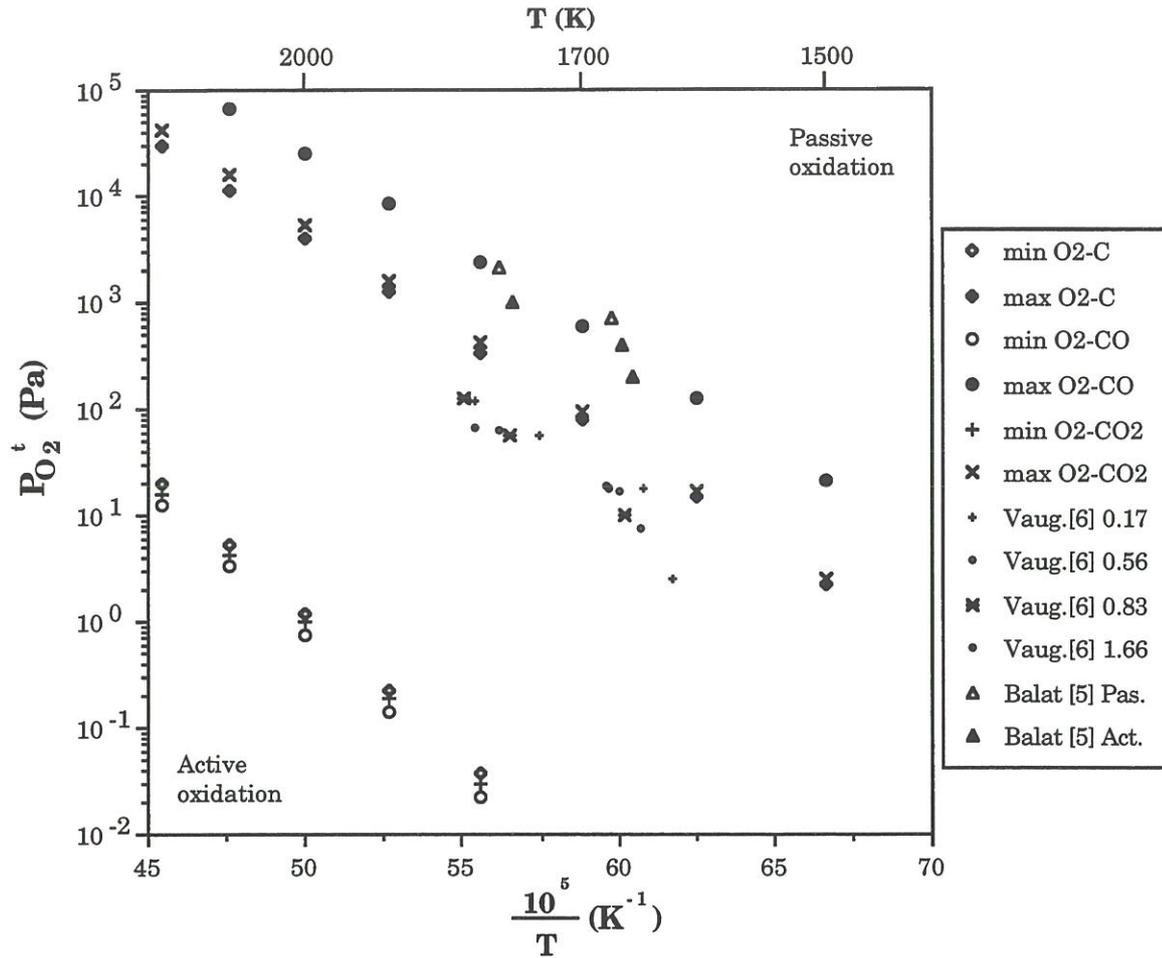


Figure 7 : Limits of the active-to-passive transition domain in the oxidation of α -SiC under molecular oxygen, oxygen partial pressure versus reciprocal temperature.

Investigator	Material	Gas Mixture	Total Pressure (Pa)	Gas Flow Rate ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
Vaughn and Maahs [6]	Sintered α -SiC maj. imp. C, B, N.	Dry air	Variable ($\approx 5 P_{\text{O}_2}$)	0.17 5.56 0.83 1.66
Balat et al. [5]	Sintered α -SiC maj. imp. 1%B, <2000ppm Si and SiO_2	Air	Variable ($\approx 5 P_{\text{O}_2}$)	1.06

Table 2 : Data taken from the literature and compared with the present results in figure 6.

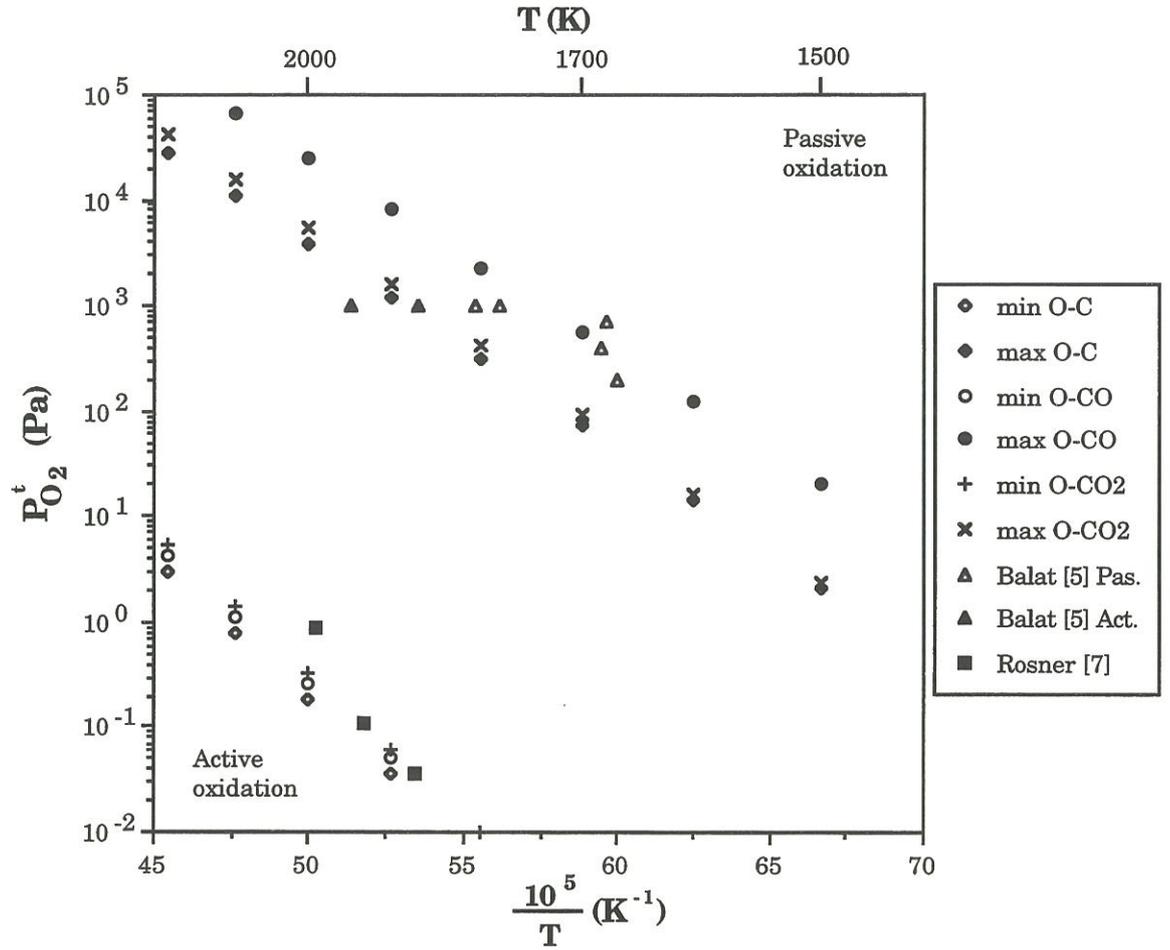


Figure 8 : Limits of the active-to-passive transition domain in the oxidation of SiC under atomic oxygen, oxygen partial pressure versus reciprocal temperature.

Investigator	Material	Gas Mixture	Total Pressure (Pa)	Gas Flow Rate (cm ³ .s ⁻¹)
Balat et al. [5]	Sintered α -SiC maj. imp. 1%B, <2000ppm Si and SiO ₂	Air plasma (atomic oxygen)	Variable ($\approx 5 P_{O_2}$)	1.06
Rosner & Allendorf [7]	filament CVD β -SiC tungsten substrate	O (O ₂ , N ₂)/Ar	133.3	20

Table 3 : Data taken from the literature and compared with the present results in figure 7.

This model which brings together all the experimental transition data in a one single transition domain has a conspicuous shortcoming : it is relatively broad, e.g. about 700 K separate the upper from the lower limit at an oxygen partial pressure of about 3 Pa and at the given 1800 K temperature the difference $P_{O_2}^t_{\max} - P_{O_2}^t_{\min}$ almost reaches 2400 Pa. However, the purpose here was not to precisely determine the position of the active-to passive frontier in the oxidation of silicon carbide but to see whether any $P_{O_2}^b - T$ point could be a transition point depending on other parameters not taken into account in this paper. The answer is that only points included in the transition domain can be frontier points. The others which lie outside the domain corresponding to a well-defined oxidation regime of SiC.

IV - CONCLUSION

At a given temperature and in a given set of flow conditions, only one value of oxygen partial pressure defines the active-to-passive transition in the oxidation of SiC. This $P_{O_2}^t - T$ point necessarily lies in an active-to-passive transition region that has been theoretically determined. The transition domain has been found, on the basis of the Si-C-O volatility diagrams, calculating for a given temperature the oxygen partial pressure limits, $P_{O_2}^t_{\max}$ and $P_{O_2}^t_{\min}$, for a silica (or condensed oxide) layer to be unlikely or inevitably formed on the SiC specimen surface.

All the reported experimental frontier lines mentioned in this paper are in good agreement with the present theoretical results. They all belong to the so-called transition domain.

Many authors (Schiroky [10], Singhal [11,12], Balat [5]) extended Wagner's model for the oxidation of pure silicon to the case of silicon carbide. They obtained a single well-defined transition line that properly fits the experimental values obtained in low gas flow rate conditions, and, thus, under diffusion or vapor transport limited reaction rates. The transition domain described in the present work is less restrictive : it even contains the active-to-passive oxidation frontier lines determined by Rosner and Allendorf [7] in high gas flow velocity conditions and assigned by these investigators to a regime in which the observed reaction rates are probably chemically controlled.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank C. Bernard and P. Rocabois for useful discussions. This work has been supported by both SEP and MRES through a grant given to B. Schneider.

REFERENCES

- [1] N. S. Jacobson, "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[1] 3-28 (1993).
- [2] F. Lamouroux, G. Camus, J. Thébault, "Kinetics and Mechanisms of Oxidation of 2D Woven C/SiC Composites : 1 - Experimental Approach", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**[8] 2049-57 (1994).
- [3] L. Filipuzzi, "Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique", thèse n°593, Université de Bordeaux I (France), 1991.

- [4] L. H. Keys, "The Oxidation of Silicon Carbide", Proceedings of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys, Vol.77-1, The Electrochem. Soc., 681-96 (1977).
- [5] M. Balat, G. Flamant, G. Male, G. Pichelin, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide at High Temperature and Low Pressure in Molecular and Atomic Oxygen", J. Mater. Sc., **27** 697-703 (1992).
- [6] W. L. Vaughn, H. G. Maahs, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air", J. Am. Ceram. Soc., **73**[6] 1540-1543 (1990).
- [7] D. E. Rosner, H. D. Allendorf, "High Temperature Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Pyrolytic Silicon Carbide in Dissociated Gases", J. Physical Chem., **74**[9] 1829-1839 (1970).
- [8] T. Narushima, T. Goto, T. Hirai, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of CVD-SiC", Proceedings of the International Meeting on Advanced Materials, Vol.4 , pp295-300 (1989).
- [9] J. W. Hinze, H. C. Graham, "The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime", J. Electrochem. Soc., **123**[7] 1066-1073 (1976).
- [10] G. H. Schiroky, R. J. Price, J. E. Sheehan, "Oxidation Characteristics of CVD Silicon Carbide and Silicon Nitride", GA Technologies, Report GA-A18696, December, 1986.
- [11] S.C. Singhal, "Oxidation of Silicon-Based Structural Ceramics", Proceedings of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys with Emphasis on Environmental Effects, Vol.77-1. Edited by Z. A. Foroulis and F. S. Pettit. The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1976.
- [12] S.C. Singhal, "Thermodynamic Analysis of the High-Temperature Stability of Silicon Nitride and Silicon Carbide", Ceramurgia Internat., **2**[3] 123-130 (1976).

- [13] A. H. Heuer, V.L.K. Lou, "Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[10] 2785-3128 (1990).
- [14] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables*, 3d ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.14, Suppl.1, 1985.
- [15] P. Rocabois, "Stabilité thermochimique des composites céramiques base SiC approche thermodynamique et expérimentale du système Si-O-C-N", thèse, INPG (1993).
- [16] C. Wagner, "Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures", *J. Appl. Physics*, **29**[9] 1295-1297 (1958).

PUBLICATION n° 2

A Thermodynamic and Experimental Approach to the Active-to-Passive Transition
in the Oxidation of Silicon Carbide
Part II - Revised Model Including the Influence of Total Pressure and Linear
Gas Flow Rate

*A THERMODYNAMIC AND EXPERIMENTAL APPROACH TO THE ACTIVE-TO-PASSIVE
TRANSITION IN THE OXIDATION OF SILICON CARBIDE : PART II, REVISED MODEL
INCLUDING THE INFLUENCE OF TOTAL PRESSURE AND LINEAR GAS FLOW RATE*

<i>I - INTRODUCTION</i>	<i>54</i>
<i>II - THEORETICAL APPROACH</i>	<i>54</i>
<i>II.1 - Description of the System</i>	<i>54</i>
<i>II.2 - Hypotheses</i>	<i>56</i>
<i>II.3 - Calculations</i>	<i>59</i>
<i>III - RESULTS AND DISCUSSION</i>	<i>62</i>
<i>IV - CONCLUSION</i>	<i>65</i>

A THERMODYNAMIC AND EXPERIMENTAL APPROACH TO THE ACTIVE-TO-PASSIVE TRANSITION IN THE OXIDATION OF SILICON CARBIDE : PART II, REVISED MODEL INCLUDING THE INFLUENCE OF TOTAL PRESSURE AND LINEAR GAS FLOW RATE

B. Schneider, A. Guette

L.C.T.S.(UMR 47 CNRS-SEP-UB1)

Domaine universitaire, 3 allée de La Boétie, 33600 Pessac, France.

C. Bernard and P. Rocabois

L.T.P.C.M.- ENSEEG BP 75,

Domaine Universitaire, 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex, France

M. Cataldi

S.E.P.

Le Haillan, B.P. 37, 33165 Saint Médard en Jalles, France.

Abstract

Considering the change in the partial pressures of the different gaseous species in the gas boundary layer, the distance x_f from the sample surface where conditions are favourable for SiO_2 to form is determined. x_f is calculated for different T , $P_{\text{O}_2}^b$, P_{tot} . and V_{gas} conditions. When x_f has a value larger than a threshold value x_1 , SiO_2 cannot form on the sample surface which thus remains bare and only active oxidation of the test specimen is then expected. Conversely when x_f has a value lower than x_1 , the SiC sample oxidizes in a passive manner. At fixed $P_{\text{O}_2}^b$, P_{tot} . and V_{gas} values, the temperature characteristic of the transition between the active and passive oxidation regimes corresponds to the x_f value being equal to the x_1 value. Theoretical transition points are thus calculated. They are found to fall into a line for given P_{tot} . and V_{gas} in a $\log(P_{\text{O}_2}^b) - \frac{1}{T}$ plot. All these frontier lines are parallel, their slope appears to be characteristic of the active-to-passive transition in the oxidation of SiC. An increase in V_{gas} or P_{tot} . shifts the transition line toward the lower oxygen partial pressure for a given temperature, thus, extending the passive oxidation region. Similar behavior is observed in reported experimental work dealing with the active-to-passive oxidation transition of SiC.

KEY WORDS Oxidation, ceramics, SiC, active-to-passive transition.

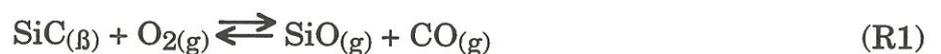
I - INTRODUCTION

The exact knowledge of the location of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide is of practical importance to determine whether SiC can be used to protect a material (e.g. SiC/SiC, C/SiC or C/C composites) in oxidizing atmospheres. Based on a model developed by Wagner [1] for silicon, Singhal [2,3] and Schiroky et al. [4] calculated some oxygen partial pressure and temperature values characteristic of the active-to-passive transition in the oxidation of SiC. Vaughn and Maahs [5] compared these theoretical P_{O_2} -T curves to reported experimental data and showed noticeable differences between all these points. On the basis of volatility diagrams, a "transition domain" [6] was defined in a $\log(P_{O_2}^t) - \frac{1}{T}$ plot. It separates a $(P_{O_2}^b ; T)$ region where only active oxidation of SiC can be observed from another one where only passive oxidation of SiC occurs. Reported experimental transition lines [5,7-10] belong to this domain but are very scattered and an attempt is made to explain the differences, considering the effects of total pressure and gas flow rate in a model developed below and based on the description of the oxidation process of a metal in an oxidizing gas environment, made by Turkdogan et al. [11].

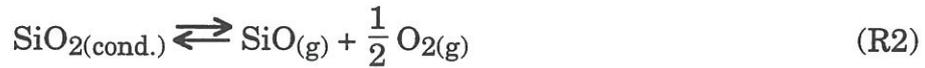
II - THEORETICAL APPROACH

II.1 - Description of the System

The subject of interest is to determine under what conditions condensed silica preferentially forms when a SiC sample is actively oxidized according to :

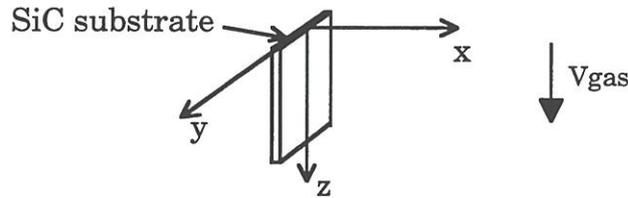


The system considered here is the gas phase around the SiC specimen. Its composition is described by the set of the partial pressures (P_i) of the gaseous species (i) of which it consists. The value of the Gibbs energy change, ΔG_2 , for the reaction :



is used to assess the probability to form condensed silica in the system.

The SiC sample is a plate : its thickness, e , is negligible in comparison with its height, h , and its width, l . Every geometrical point is located with reference to three orthogonal co-ordinate axes, as presented below :



The x-axis stands perpendicular to the large faces of the SiC specimen ; its zero point being located on one of the two large faces of the SiC substrate. The system being symmetrical with respect to a plane which divides the sample in its thickness, only positive values of x are considered. The abscissa value thus stands for the distance of the considered point in the gas phase from the sample surface. The z-axis is parallel to the gas flow. The z value therefore represents the level along the sample length.

II.2 - Hypotheses

Eight assumptions are made to make calculations possible.

(H1) The gas phase around the sample is kept at a constant total pressure, $P_{tot.}$ and held at the same temperature, T , as the SiC sample.

(H2) All the components of the gas phase are considered as ideal gases. Their fugacities are equated to their partial pressures. Condensed phases are also assumed to be pure phases and their activities are put equal to unity.

(H3) The gas flow is laminar, particularly around the SiC substrate where the Reynolds number is lower than one hundred :

$$Re = \frac{V_{gas} d \rho_{mix.}}{\mu_{mix.}} < 100 \quad (1)$$

V_{gas} is the gas flow rate around the SiC sample, d the diameter of the sample chamber, $\rho_{mix.}$ the fluid density and $\mu_{mix.}$ its viscosity.

(H4) At the solid-gas interface the gas mixture has reached the equilibrium corresponding to active oxidation of silicon carbide, as it is depicted in equation (R1). The partial pressures of $SiO_{(g)}$, $CO_{(g)}$ and $O_{2(g)}$ are thus equilibrated according to equation (2) at the abscissa zero ($x = 0$) :

$$\Delta G_1 = 0 = \Delta G_1^0 + RT \ln\left(\frac{P_{SiO}^{int.} P_{CO}^{int.}}{P_{O_2}^{int.}}\right) \quad (2)$$

where ΔG_1 and ΔG_1^0 are the Gibbs energy change and the standard Gibbs energy change of reaction (R1) respectively, R the universal gas constant and $P_i^{int.}$ the partial pressure of species i at the sample surface (here *int.* stands for the solid/gas interface).

The only source of silicon monoxide and carbon monoxide is the SiC specimen. According to equation (R1), the partial pressures of these two gaseous species are thus equal at the solid-gas interface ($x = 0$) :

$$P_{\text{SiO}}^{\text{int.}} = P_{\text{CO}}^{\text{int.}} \quad (3)$$

(H5) A rigorous calculation of the value of the oxygen potential arriving at the SiC/gas interface should take into account the equilibrium between the inward and outward fluxes of the different oxygen-containing species at steady-state. The purpose of this work is not to determine the exact diffusion profile of the gaseous species around the SiC specimen. In a first approximation, a quantity, noted $P_{\text{O}_2}^{\text{r}}$, is defined as the sum of the different partial pressures of the oxygen-containing gaseous species at the solid/gas interface, balanced with factors related to the stoichiometric coefficients of the equation (R1), as follows :

$$P_{\text{O}_2}^{\text{r}} = \frac{1}{2} P_{\text{SiO}}^{\text{int.}} + \frac{1}{2} P_{\text{CO}}^{\text{int.}} + P_{\text{O}_2}^{\text{int.}} \quad (4)$$

Hence :

$$P_{\text{SiO}}^{\text{int.}} = P_{\text{O}_2}^{\text{r}} - P_{\text{O}_2}^{\text{int.}} \quad (5)$$

This relation comes from mass balance considerations. It is expressed in pressure units. At zero time (when SiC and O_2 begin to react), $P_{\text{O}_2}^{\text{r}}$ is the partial pressure of oxygen that has reached the sample surface before any reaction. In a real situation, $P_{\text{O}_2}^{\text{r}}$ changes with time but in this work it is assumed to be constant (independent of time).

(H6) $P_{\text{O}_2}^{\text{r}}$ is related to the oxygen partial pressure in the bulk, $P_{\text{O}_2}^{\text{b}}$ (where b stands for bulk), as follows :

$$P_{\text{O}_2}^{\text{r}} = \alpha P_{\text{O}_2}^{\text{b}} \quad \text{with } 0 < \alpha \leq 1 \quad (6)$$

The α factor is equal or lower than unity because oxygen is assumed not to build up in the system and the only source of oxygen is the reactant mixture. Subsequently, α is assumed to be equal to unity.

(H7) The composition of the gas mixture around the SiC specimen is defined by the gas boundary layer model described in figure 1, where the partial pressure (P_i) of each gaseous species (i) varies linearly with the x-coordinate from $P_i^{\text{int.}}$ at the sample surface ($x = 0$) to P_i^b at the limit of the boundary layer ($x = \partial_i$) :

$$\forall x \in [0, \partial_i] \quad P_i = \frac{P_i^b - P_i^{\text{int.}}}{\partial_i} x + P_i^{\text{int.}} \quad \text{et} \quad \forall x \in]\partial_i, \infty[\quad P_i = P_i^b \quad (7)$$

(H8) The main component of the gas phase is an inert carrier gas (Ar). The diffusion coefficients of the gaseous species (i) are therefore related to the binary diffusion coefficients :

$$D_i \approx D_{i, \text{Car.}} \quad (8)$$

where Car. stands for carrier gas. They are evaluated using the Chapman-Enskog formula [12] :

$$D_{i, \text{Car.}} = 1.8583 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3} \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{\text{Car.}}}}}{P_{\text{tot.}} \sigma_{i \text{Car.}}^2 \Omega_D} \quad (9)$$

$D_{i, \text{Car.}}$ is expressed in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, T in Kelvin, M_i and $M_{\text{Car.}}$ in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $P_{\text{tot.}}$ in atm. and $\sigma_{i \text{Car.}}$ in Angstroms units. Ω_D is the dimensionless collision integral. According to Neufeld et al. [13] it is given by :

$$\Omega_D = \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.7732 T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787 T^*)} \quad (10)$$

with $T^* = \frac{k T}{\varepsilon}$, ε being the energy of attraction between two molecules (one of species i and another one of the carrier gas) and k the Boltzman constant. $\sigma_{i \text{Car.}}$ is given by :

$$\sigma_{i \text{Car.}} = \frac{\sigma_i + \sigma_{\text{Car.}}}{2},$$

σ_j being the average diameter of collision of species j.

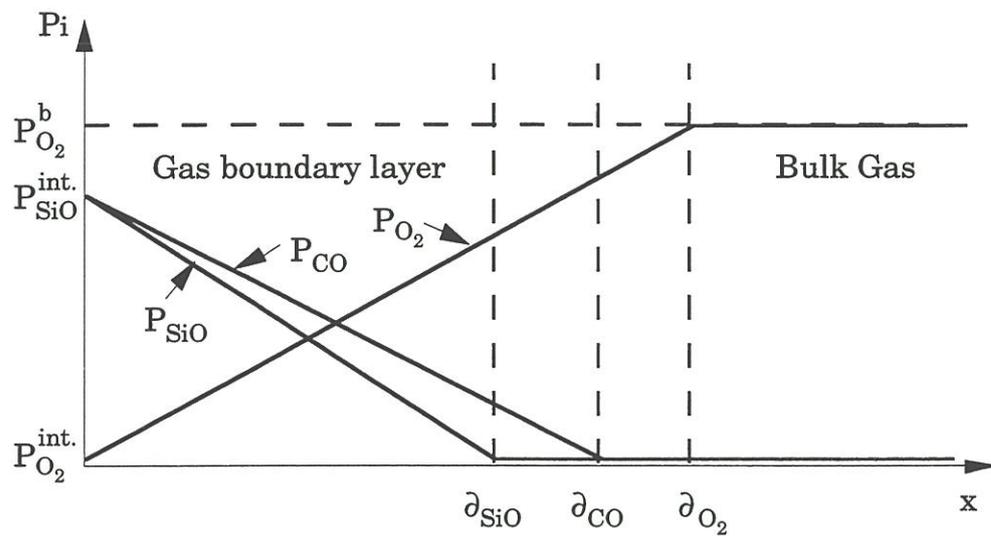


Figure 1 : Changes in the partial pressures of species SiO, CO and O₂ with the abscissa x (distance from the SiC sample surface).

II.3 - Calculations

At a point M(x,y,z), the Gibbs energy change ΔG_2 for the reaction (R2) is given by :

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + R T \ln(P_{\text{SiO}} \sqrt{P_{\text{O}_2}}) \quad (11)$$

where ΔG_2^0 is the standard Gibbs energy change for the reaction (R2) and P_{SiO} and P_{O_2} the SiO and O_2 partial pressures at the point M(x,y,z). The expressions of P_{SiO} and P_{O_2} deduced from the equation (7) lead to :

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + R T \ln \left[\left(\frac{P_{\text{SiO}}^b - P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}}{\partial_{\text{SiO}}} x + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}} \right) \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}^b - P_{\text{O}_2}^{\text{int.}}}{\partial_{\text{O}_2}} x + P_{\text{O}_2}^{\text{int.}}} \right] \quad (12)$$

P_{SiO}^b can be neglected because it is much lower than $P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}$. The substitution of $P_{\text{O}_2}^{\text{int.}}$ by its expression given in equation (5) further leads to :

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + R T \ln \left[P_{\text{SiO}}^{\text{int.}} \left(1 - \frac{x}{\partial_{\text{SiO}}} \right) \sqrt{\frac{(1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^b + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}}{\partial_{\text{O}_2}} x + \alpha P_{\text{O}_2}^b - P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}} \right] \quad (13)$$

where α is the ratio between $P_{\text{O}_2}^r$ and $P_{\text{O}_2}^b$ (the oxygen partial pressure in the bulk gas).

$P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}$ is inferred from equations (2) to (6) :

$$P_{\text{SiO}}^{\text{int.}} = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4 A P_{\text{O}_2}^r}}{2} \quad \text{with } A = \exp\left(\frac{-\Delta G_1^0}{R T}\right) \quad (14)$$

In the conditions depicted in the hypotheses, the Sherwood number [14] has the following expression :

$$N_{Sh} = \frac{k_d z}{D_i} = 0.332 \left[\frac{V_{gas} \rho_{mix} z}{\mu_{mix}} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\mu_{mix}}{\rho_{mix} D_i} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

k_d is the mass transfer coefficient (in $m.s^{-1}$). At steady state (when Fick's first law is used to solve mass transfer problems) it corresponds to :

$$k_d = \frac{D_i}{\partial_i} \quad (16)$$

Hence the effective thickness, ∂_i , of the boundary layer for diffusion of species i toward or outward the SiC sample surface is given by :

$$\forall z \in [0, h] \quad \partial_i = \frac{D_i^{\frac{1}{3}} \mu_{mix}^{\frac{1}{6}} \sqrt{z}}{0,332 \rho_{mix}^{\frac{1}{6}} \sqrt{V_{gas}}} \quad (17)$$

where D_i is the diffusion coefficient of species i ($m^2.s^{-1}$), μ_{mix} the dynamic viscosity (Pl) and ρ_{mix} the density of the gas mixture, V_{gas} the gas flow rate (in $m.s^{-1}$) and z the considered level on the sample (in m).

μ_{mix} is determined according to Hering and Zipperer [15] by the relation :

$$\mu_{mix} = \frac{\sum_i x_i \mu_i \sqrt{M_i}}{\sum_i x_i \sqrt{M_i}} \quad (18)$$

The gaseous molar volume being approximated by the ideal-gas law, ρ_{mix} is given by :

$$\rho_{mix} = \frac{P_{tot.}}{R T} \left(\sum_i x_i M_i \right) \quad (19)$$

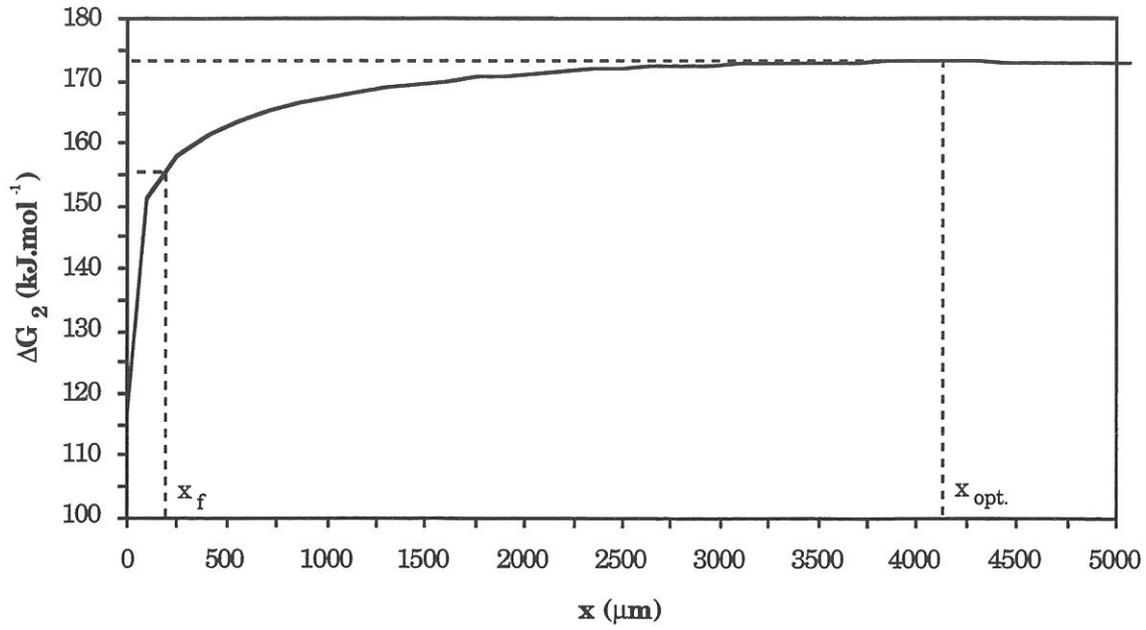
μ_{mix} and ρ_{mix} are roughly equal to the dynamic viscosity and the density of the incoming reactant gas mixture, i.e. the only gaseous species considered in their calculation are oxygen and the inert carrier gas ($i \in \{O_2, \text{carrier gas}\}$).

ΔG_2 increases when the abscissa x is raised from zero to the distance $x_{opt.} = \frac{\partial SiO}{3} + \frac{2 \partial O_2}{3} \left(1 - \frac{P_{O_2}^b}{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}\right)$ where it reaches its maximum value

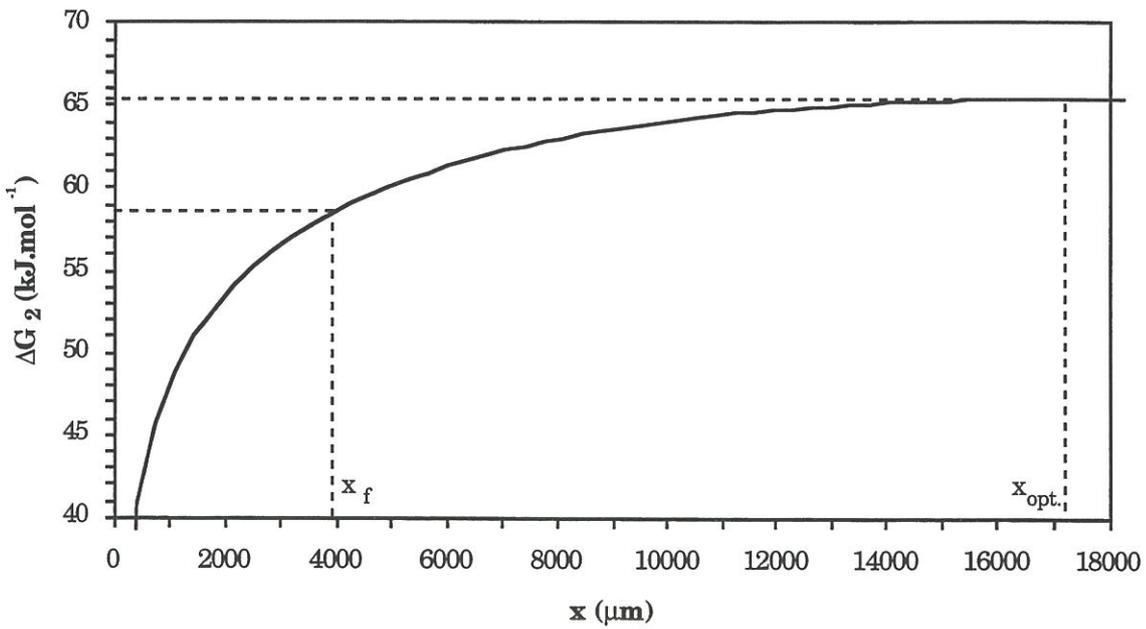
(annexe 2) and then decreases when x is further increased from $x_{opt.}$ to ∂SiO . Figure 2 shows the change in ΔG_2 versus abscissa (x) in two different sets of experimental parameters ($T, V_{gas}, P_{tot.}, P_{O_2}^b$). When the gas phase composition does not change with time, i.e. when it is not previously depleted in $SiO_{(g)}$ and $O_{2(g)}$, $x_{opt.}$ represents the distance from the SiC surface where conditions are the most favourable for the SiO_2 nucleation ($\Delta G_2(x = x_{opt.})$ is the maximum of ΔG_2 in the considered ($T, V_{gas}, P_{tot.}, P_{O_2}^b, z, \alpha$) conditions). Indeed, $SiO_{(g)}$ is emitted at the SiC sample surface, as it results from its oxidation, and is highly reactive. Moreover, the ΔG_2 - x curve has sometimes (figure 2(a)) a flat part around the $x_{opt.}$ value. For these two reasons, the distance x_f , which is lower than $x_{opt.}$ (and, thus, corresponds to a point closer to the SiO source than that related to $x_{opt.}$) and which corresponds to a ΔG_2 value equal to the arbitrary value of 90 % of its maximum ($\Delta G_2(x = x_{opt.})$), is considered to represent the more convenient conditions for the silica formation. As is $x_{opt.}$, x_f is a function of $T, P_{tot.}, V_{gas}, P_{O_2}^b, z$ and α .

It is further assumed that there exists a threshold, the distance x_l , below which silica forms so close to the SiC substrate that a deposit develops on the specimen surface (the sample is “passively” oxidized) and above which silica nucleates far away from the SiC substrate so that no oxide layer grows on its surface (the sample is then “actively” oxidized). The active-to-passive transition points thus correspond to conditions ($T, P_{tot.}, V_{gas}, P_{O_2}^b$) in which the considered criterion, x_f , reaches this threshold value, x_l (figure 3 and annexe 3).

Some experiments [7] were carried out in a given set of temperature, total pressure and linear gas flow rate conditions, increasing stepwise the oxygen partial pressure in order to determine the value of $P_{O_2}^b$, noted $P_{O_2}^t$, characteristic



(a) at $T = 1800 \text{ K}$, $V_{\text{gas}} = 30 \text{ m.s}^{-1}$, $P_{\text{tot.}} = 500 \text{ Pa}$ and $P_{\text{O}_2}^b = 100 \text{ Pa}$



(b) at $T = 2000 \text{ K}$, $V_{\text{gas}} = 10 \text{ m.s}^{-1}$, $P_{\text{tot.}} = 100 \text{ Pa}$ and $P_{\text{O}_2}^b = 20 \text{ Pa}$

Figure 2 : Calculated values of ΔG_2 at the sample centre ($z = 7.5 \text{ mm}$) for $\alpha = 1$ versus abscissa x .

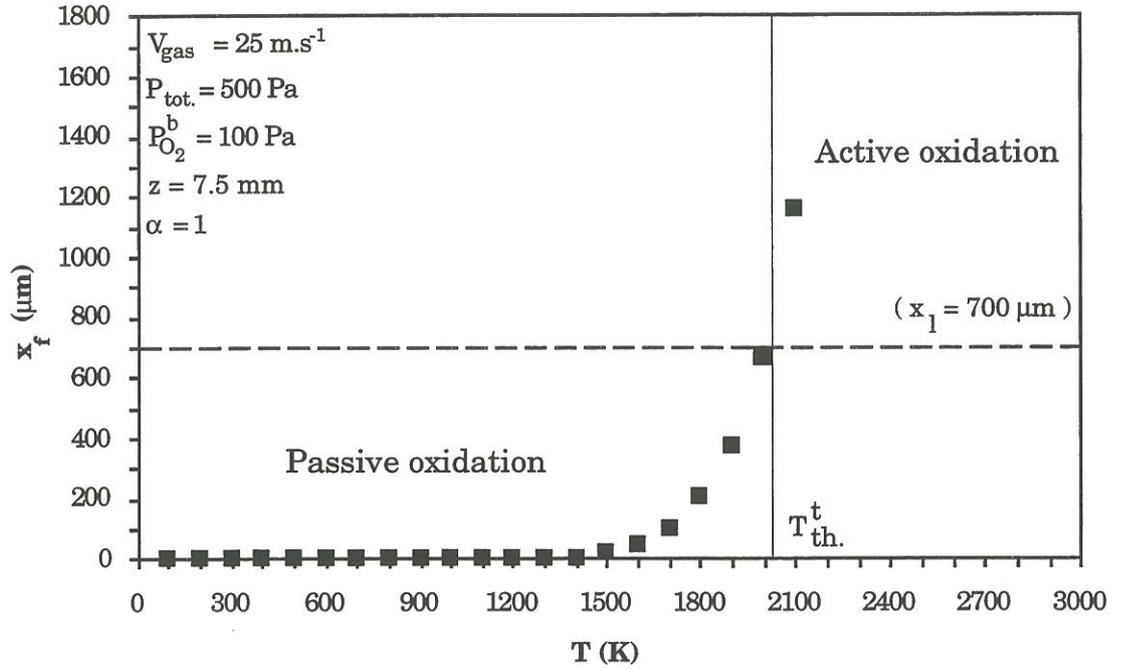


Figure 3 : Change in x_f versus temperature. When x_f reaches the threshold x_1 , the corresponding temperature, $T_{th.}^t$, is characteristic of the transition point.

T (°C)	V_{gas} (m.s ⁻¹)	$P_{tot.}$ (Pa)	$P_{O_2}^t$ (Pa)	x_f (μm)
1300 (1573 K)	10	100	1 ± 1	585
1300 (1573 K)	10	800	1 ± 1	207
1400 (1673 K)	10	100	3 ± 3	914
1397 (1670 K)	60	100	1 ± 1	519
1406 (1679 K)	10	800	3 ± 3	335
1502 (1775 K)	10	100	11 ± 5	1250
1503 (1776 K)	60	100	2 ± 1	893
1500 (1773 K)	25	500	8 ± 2	
1504 (1777 K)	10	800	10 ± 3	460
1605 (1878 K)	10	100	not observed	
1602 (1875 K)	60	100	17 ± 3	851
1603 (1876 K)	10	800	45 ± 15	538

Table 1 : Experimental transition points and corresponding values of the x_f criterion determined at LCTS [2] in the temperature range 1573 to 1878 K.

of the active-to-passive oxidation transition of SiC. Assuming that $\alpha = 1$, ten values of the x_f criterion were calculated at the sample center ($z = 7.5$ mm) for these transition conditions (table 1). The threshold x_l is put equal to the average value of the ten values in table 1. It is further assumed to be independent of T , $P_{tot.}$, $P_{O_2}^b$ and V_{gas} conditions. The calculated value, $x_l = 700$ μm , is of the order of magnitude of the mean free path of an SiO_2 molecule in the conditions investigated at LCTS [7] ($1300 \leq T \leq 1600^\circ\text{C}$; $100 \leq P_{tot.} \leq 800$ Pa).

III - RESULTS AND DISCUSSION

To study the active oxidation of silicon carbide experiments are usually performed in the temperature range 1500-2000 K. The mean molecular velocity of the SiO_2 molecules at these temperatures (≈ 800 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) is much higher than the investigated linear gas flow rates. The value $x_l = 700$ μm is in the range of the values (200 to 2000 μm) of the mean free path of a SiO_2 species corresponding to the investigated conditions [7]. It is negligible with respect to the size of the SiC specimens used in the experiments ($h = 15$ mm). This threshold is therefore physically acceptable because a SiO_2 molecule is in a position to reach the SiC sample surface before it is taken away by the gas flow.

To increase the precision of the model particularly with respect to total pressure, an attempt was made to define an expression of x_l linearly dependent on T , V_{gas} and $P_{tot.}$, $\log(P_{tot.})$ or $\frac{1}{P_{tot.}}$. No appreciable improvement was however obtained.

SiO_2 may form before the SiO species reaches the x_f distance as conditions are already in favour of silica formation closer to the SiC sample surface. The x_f criterion should be advantageously replace by a probability for a SiO molecule to strike into an oxygen one and react (to give SiO_2). The following results and discussion are, however, based on the x_f criterion and the x_l threshold.

An increase in linear gas flow rate (figure 4), all other conditions being kept constant, reduces the gas boundary layer thickness, favours silica formation on the specimen surface and thus extends the passive oxidation region. Experimental data plotted in figure 5 are in good agreement with this theoretical result. Although they considered volumetric ($Q_{tot.}$) instead of linear (V_{gas}) gas flow rate, Narushima et al. [9] (figure 6) and Vaughn and Maahs [5] (table 2) experimentally proved this fact.

An increase in $P_{tot.}$ is also predicted to enlarge the passive oxidation domain. This effect of $P_{tot.}$ attached with that of V_{gas} can explain the overlapping of data obtained by Narushima et al. [9] at high total pressure and low flow rate and some others [7] determined at low total pressure but relatively high linear flow rate. However the influence of $P_{tot.}$ on the experimental transition $\log(P_{O_2}^t) - \frac{1}{T}$ line determined at LCTS and described elsewhere [7] is not as important as it is suggested by the model (figure 5).

Each isobaric, iso- V_{gas} theoretical curve drawn in figure 4 is a straight line segment, which confirms the linear dependence of $\log(P_{O_2}^t)$ on reciprocal temperature already mentioned in the literature [5,9]. Moreover it can be seen that these $\log(P_{O_2}^t) = f(\frac{1}{T})$ transition lines are parallel. Their constant slope ($- 29000 \pm 1000 \text{ Pa.K}$) seems to be a characteristic value of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide. This result is convenient as it means that only one point is theoretically needed to know the whole transition line corresponding to given V_{gas} and $P_{tot.}$ conditions, when the active oxidation of SiC is depicted by equation (R1). The experimental points of Narushima et al. [9] (figure 6) and those of Hinze and Graham [10] (figure 7) define transition lines that can be considered parallel to the theoretical corresponding ones. Parallelism between the transition plot (figure 8) found by Rosner and Allendorf [8] and calculated curves is not obvious. All these experimental points were determined at constant $P_{tot.}$ and $Q_{tot.}$. However $Q_{tot.}$ and V_{gas} are

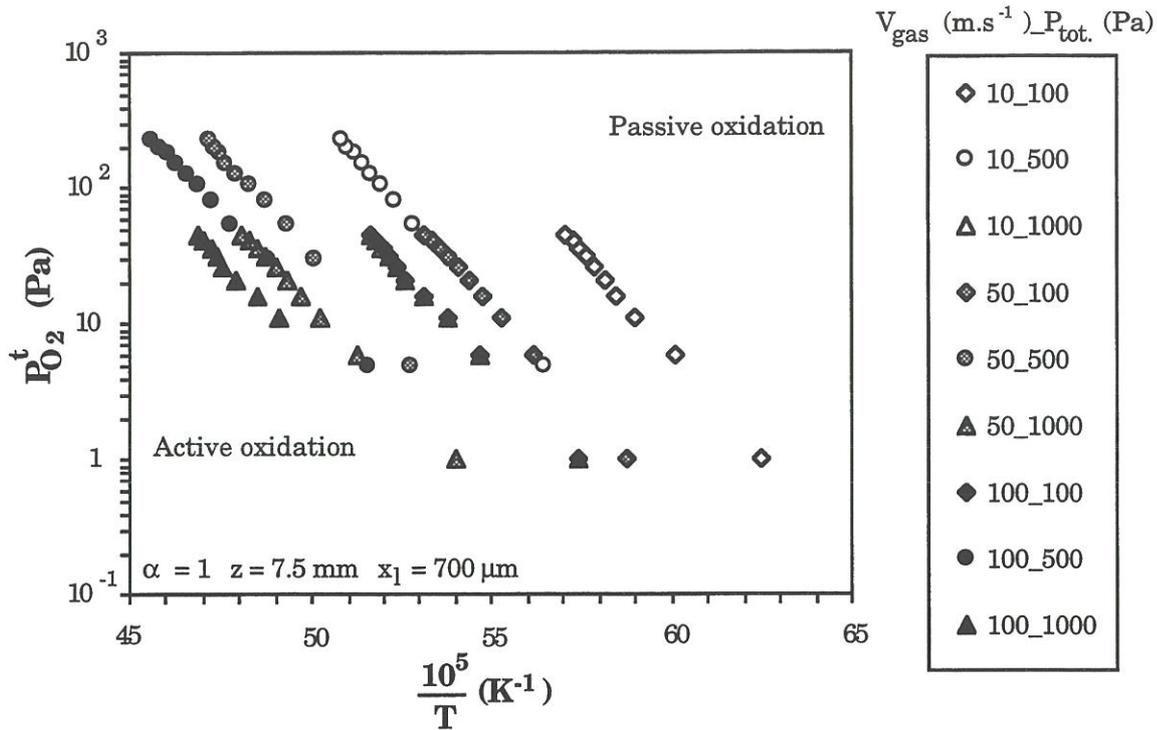


Figure 4 : Theoretical transition $(\frac{1}{T}, P_{O_2}^t)$ points calculated for different linear gas flow rates and total pressures.

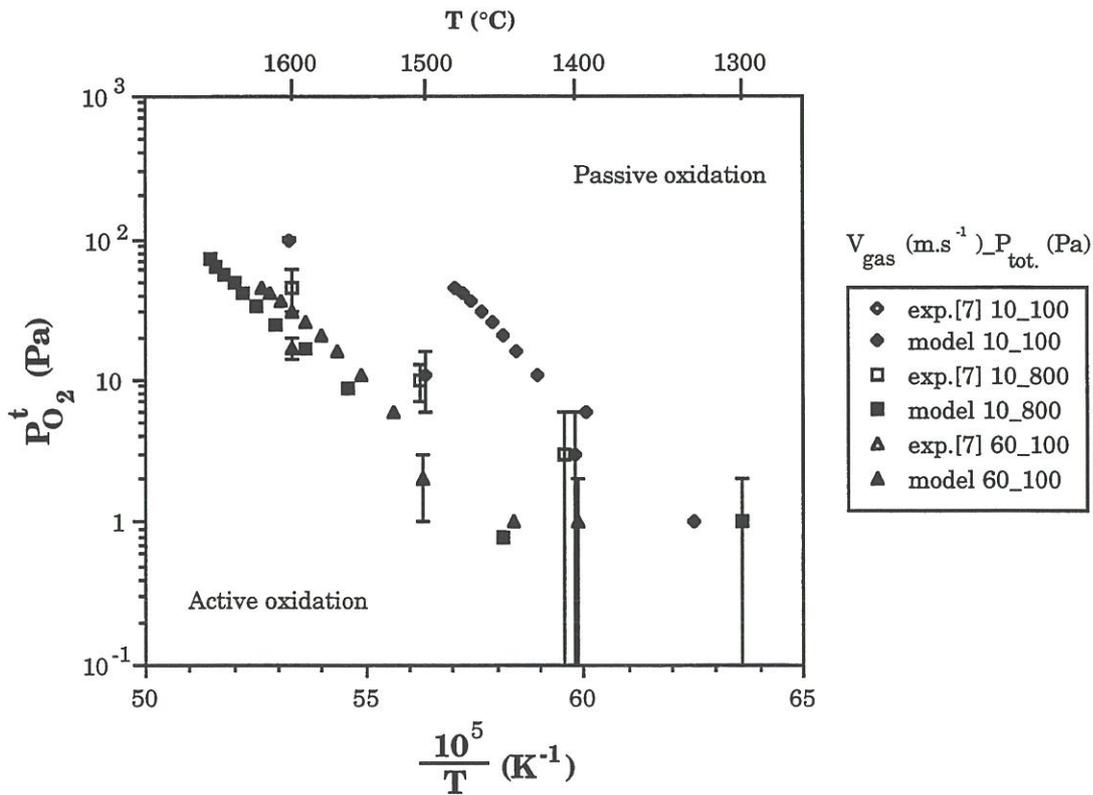


Figure 5 : Experimental [7] and calculated oxygen partial pressures at transition as a function of reciprocal temperature.

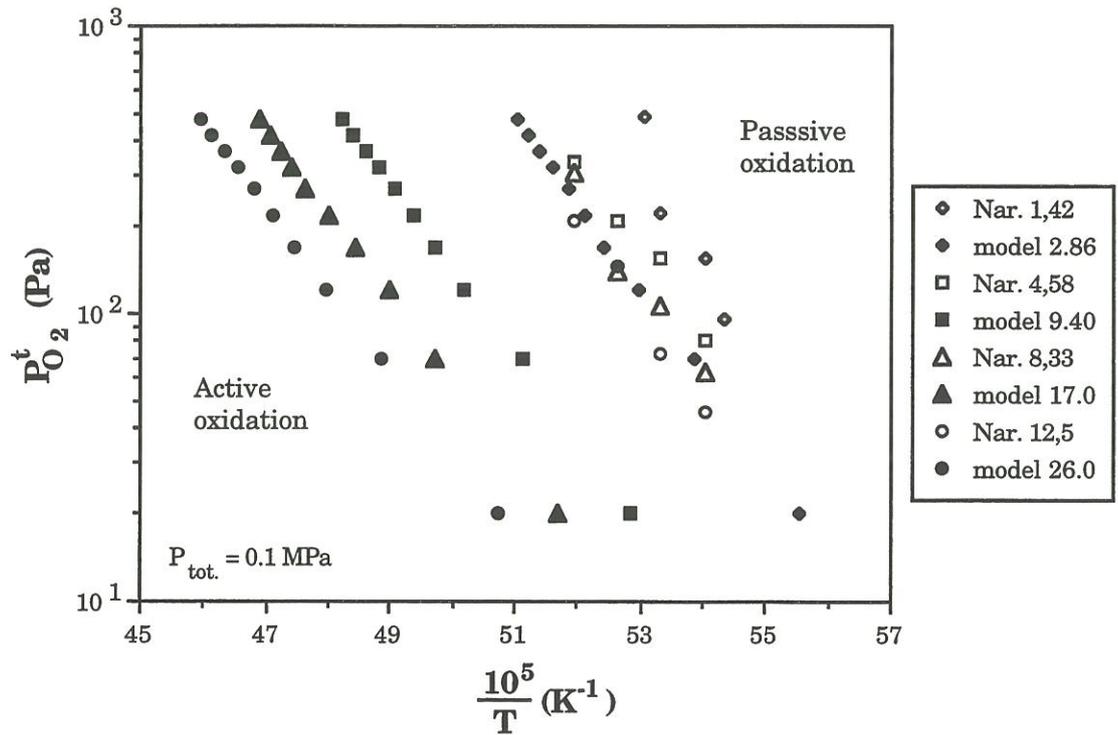


Figure 6 : Experimental reported transition points determined by Narushima et al. [9] for different $Q_{tot.}$ values indicated in $cm^3.s^{-1}$ and corresponding data calculated by the model (the linear gas flow rate is mentioned and expressed in $cm.s^{-1}$).

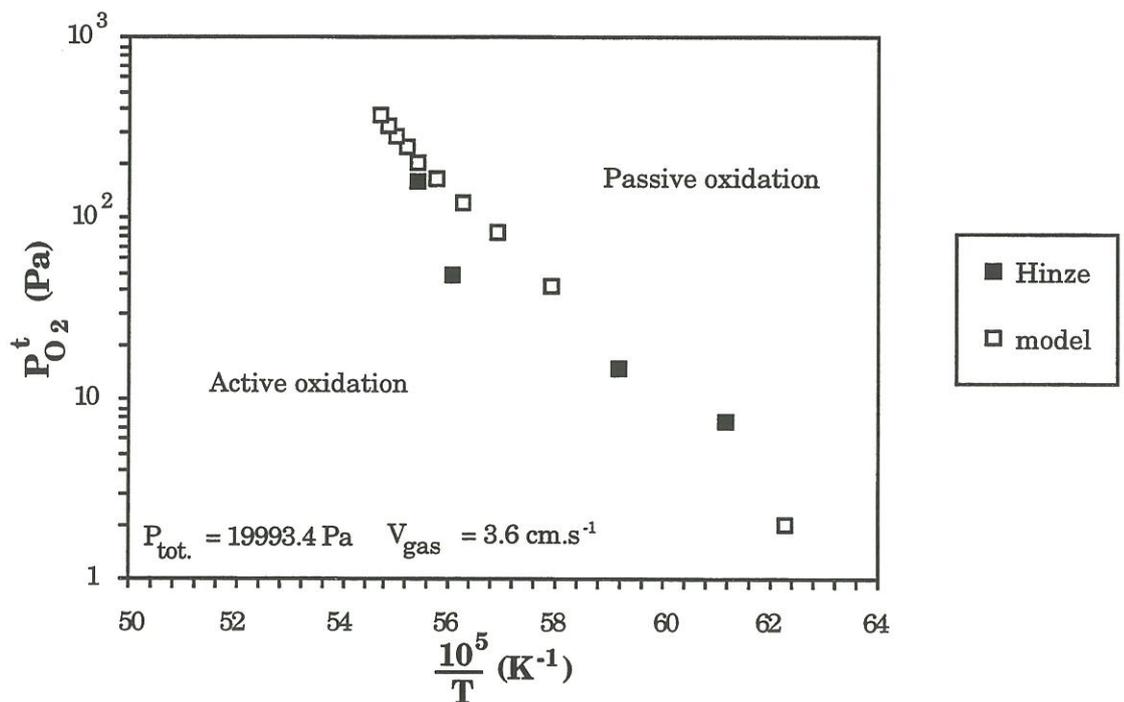


Figure 7 : Experimental reported transition points determined by Hinze and Graham [10] and corresponding theoretical data.

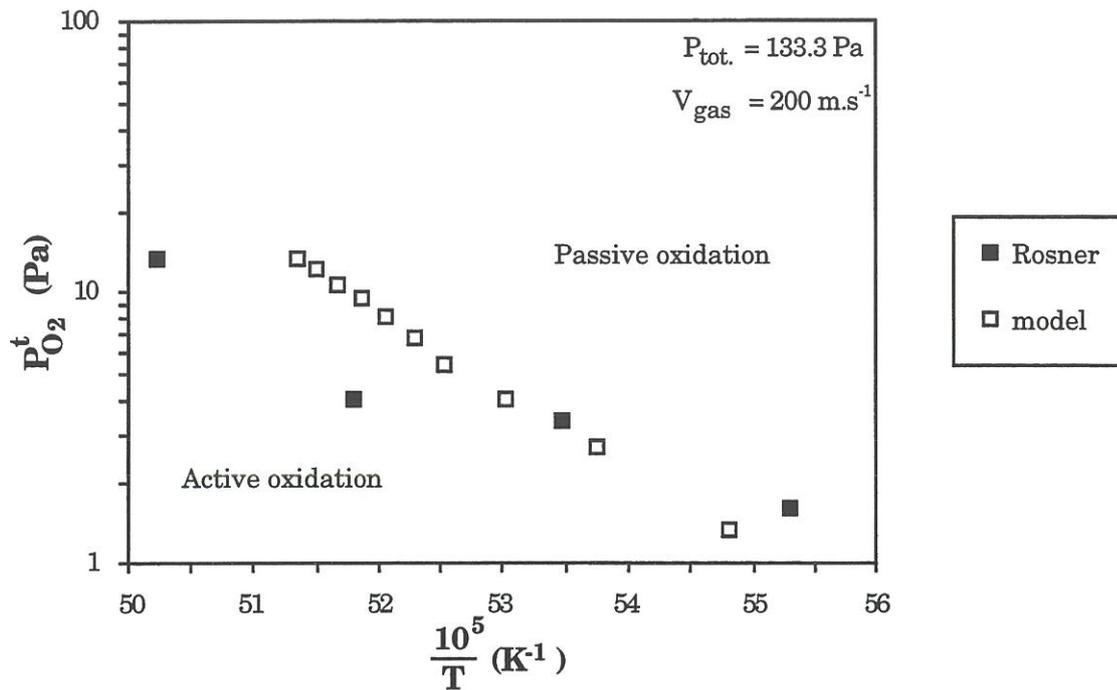


Figure 8 : Experimental reported transition points determined by Rosner and Allendorf [8] and corresponding theoretical data.

Flow rate (cm ³ .s-1)	Linear flow rate (m.s ⁻¹)	P _{O₂} (Pa)	Transition temperature (°C)	Calculated tr. temperature (°C)
1.66	15.73	18.2	1403	1461
1.66	15.25	18.8	1405	1463
1.66	4.68	65.8	1532	1532
1.66	2.47	125.1	1542	1560
0.83	13.92	10.2	1389	1388
0.83	2.71	55.6	1496	1465
0.83	1.25	123.2	1543	1507
0.56	13.00	7.3	1373	1349
0.56	5.71	16.8	1392	1382
0.56	1.67	61.6	1507	1444
0.17	11.34	2.5	1347	1239
0.17	1.64	17.6	1372	1310
0.17	0.53	57.4	1468	1356
0.17	0.27	115.9	1532	1387

Table 2 : Active-to-passive transition points measured by Vaughn and Maahs [5] under flowing air ($P_{tot.} \approx 5 P_{O_2}^b$; carrier gas : N₂) and theoretical transition temperature calculated in the corresponding conditions.

proportionally related with a factor which includes a temperature to total pressure ratio. So when total pressure is high, as it is the case in data plotted in figures 6 and 7, $\frac{T}{P_{\text{tot.}}}$ does not change significantly with T and working at a constant $Q_{\text{tot.}}$ can be assumed to correspond to constant V_{gas} conditions. But when $P_{\text{tot.}}$ is low, as in the experiments of Rosner and Allendorf [8], V_{gas} can be greatly affected by a change in temperature, $Q_{\text{tot.}}$ being kept constant. V_{gas} increases with increasing temperature and can thus explain the fact that Rosner and Allendorf [8] obtained a transition line that has a lower absolute slope ($\approx -17000 \text{ Pa.K}$) than the theoretical one ($\approx -29000 \text{ Pa.K}$) because at high temperature (low reciprocal temperature) an increase in V_{gas} leads to an extension of the passive oxidation domain, i.e. a transition point located at lower $P_{\text{O}_2}^b$ than the one corresponding to a constant V_{gas} .

The previously reported experimental data [5,8-10] and their corresponding theoretical transition lines are plotted in a $\log(P_{\text{O}_2}^b) - \frac{1}{T}$ graph in figure 9. They all belong to the “transition domain” described in detail elsewhere [6].

The calculated points satisfactorily fit the experimental ones determined by Hinze and Graham (figure 7) at higher total pressure but lower linear gas flow rate than those used to define x_1 [7], and the results of Rosner and Allendorf (figure 8) which were measured under similar total pressure conditions but higher linear gas flow rate.

They are in relatively poor agreement with the points of Narushima et al. [9] : the difference in temperature can be as high as 200 K and more than 100 Pa sometimes separate the theoretical from the experimental oxygen partial pressure at transition. Narushima et al. [9] worked at high total pressure (0.1 MPa). In these conditions, the arrival of a silica nucleus formed in the gas phase at the SiC substrate and/or the inward diffusion of oxygen in the gas boundary layer may be hampered by the high quantity of the carrier gas species

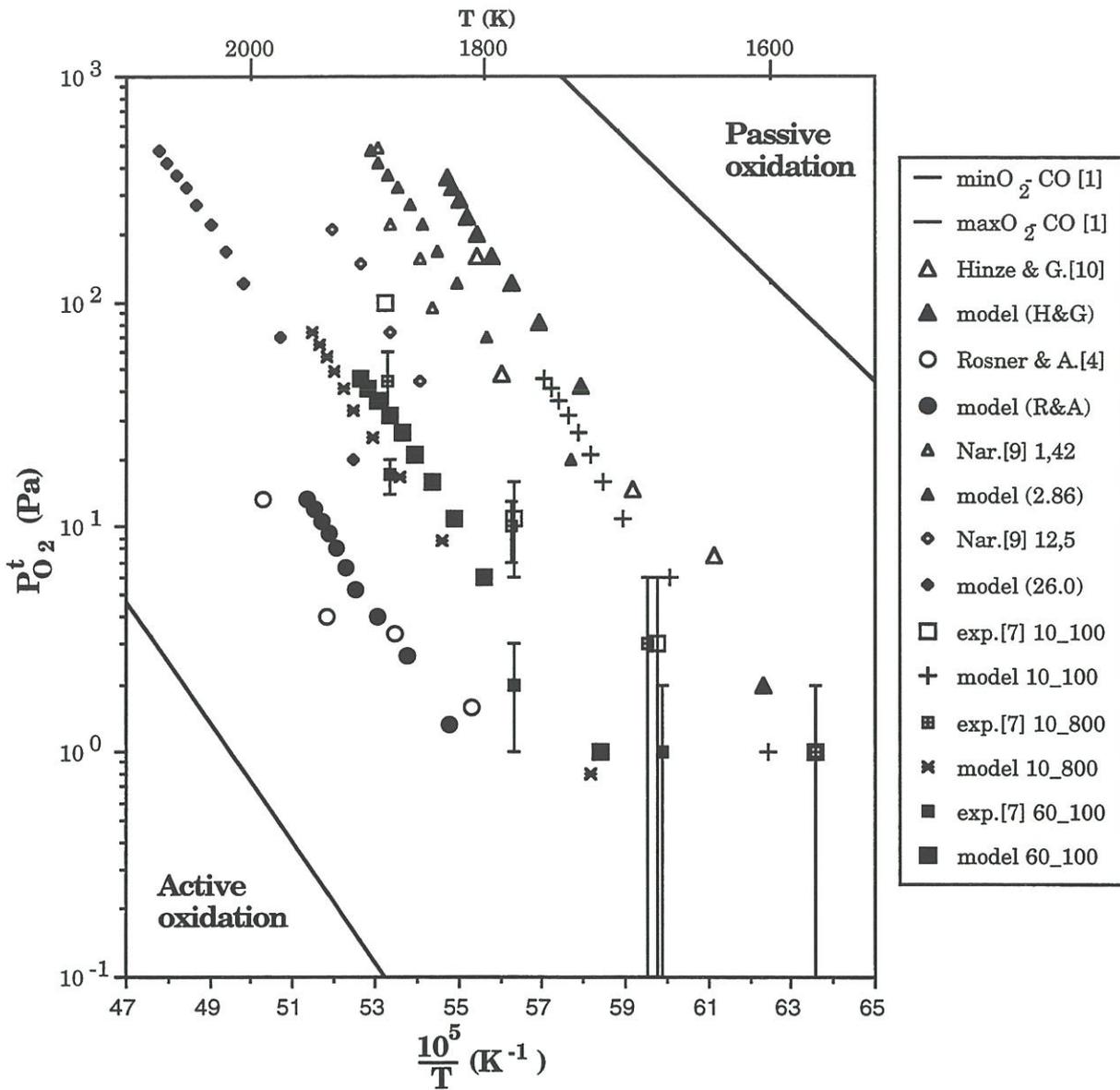


Figure 9 : Experimental $(\frac{1}{T}, P_{O_2}^t)$ transition points determined at LCTS [7], by Narushima et al. [9], Hinze and Graham [10] and Rosner and Allendorf [8] and corresponding values calculated by the model. All these points belong to a previously defined transition domain [6].

(argon). The hindrance of these two processes would probably lead to a lower value of x_1 and/or a lower value of the α factor, which would lead to a better prediction of the transition temperatures determined by Narushima et al. [9].

Except for three values, the model estimates the transition temperature determined by Vaughn and Maahs (table 2) with a precision better than 65 K. The greatest difference (145 K) between these experimental and calculated transition temperatures corresponds to the lowest flow rate conditions ($0.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) where the gas boundary layer may be thicker than the sample chamber diameter.

It should be noted that these theoretical results are for a SiC plate. The size and shape of the substrate have an effect on the gas boundary layer. Therefore the model is not expected to conveniently predict the oxidation mode of a real SiC piece in which temperature gradients must have a major effect. It satisfactorily approximates the transition points for small SiC substrates and explains the scattering of experimental data mentioned by Vaughn and Maahs [5] by the influence of linear gas flow rate and total pressure.

In oxidizing environments, a silica layer progressively covers the SiC sample surface. The gas boundary layer and the partial pressures at the specimen surface change with time. Iterative calculations that would consider these evolutions should significantly improve the model.

IV - CONCLUSION

A model, based on simple hypotheses (i.e. $\alpha = 1$ and $\Delta G_2(x_f) = 0.9 \Delta G_2(x_{opt.})$), was developed to predict the active-to-passive ($T, P_{O_2}^t, P_{tot.}, V_{gas}$) conditions in the oxidation of SiC. It quantitatively explains the scatter of reported experimental data [5,7-10] for the active-to-passive transition with respect to the investigated total pressure and linear gas flow rate. An

increase in P_{tot} , and / or V_{gas} is shown to be in favour of the passive oxidation regime at the SiC substrate surface. The difference between experimental and calculated transition temperatures does not exceed eleven per cent.

The next step in this modelling effort consists in including the changes in the gas boundary and the temperature gradients, as they are affected by the shape and size of the SiC substrate, in order to estimate the oxidation mode over the whole substrate surface.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported both by SEP and MRES through a grant given to B. Schneider. The authors are indebted to R.E. Tressler (Pennsylvania State Univ.) for valuable discussions.

REFERENCES

- [1] C. Wagner, "Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures", *J. Applied Phys.*, **29**[9] 1295-97 (1958).
- [2] S.C. Singhal, "Oxidation of Silicon-Based Structural Ceramics", *Proceedings of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys with Emphasis on Environmental Effects*, Vol.77-1. Edited by Z. A. Foroulis and F. S. Pettit. The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1976.
- [3] S.C. Singhal, "Thermodynamic Analysis of the High-Temperature Stability of Silicon Nitride and Silicon Carbide", *Ceramurgia Internat.*, **2**[3] 123-130 (1976).
- [4] G.H. Schiroky, R.J. Price, J.E. Sheehan, "Oxidation Characteristics of CVD Silicon Carbide and Silicon Nitride", G.A. Technologies, GA-A18696, December 1986.

- [5] W. L. Vaughn, H. G. Maahs, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[6] 1540-1543 (1990).
- [6] B. Schneider, A. Guette, J. Thébault, M. Cataldi, R.E. Tressler, "A Thermodynamic and Experimental Approach to the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide : Part I, Thermodynamic Model Based on Volatility Diagrams", to be submitted to the *Journal of the European Ceramic Society*.
- [7] B. Schneider, A. Guette, R. Naslain, M. Cataldi, A. Costecalde, "A Thermodynamic and Experimental Approach to the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide : Part III, From Experiments at High Temperature and Low Total Pressure.", to be submitted to the *Journal of Materials Science*.
- [8] D. E. Rosner, H. D. Allendorf, "High Temperature Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Pyrolytic Silicon Carbide in Dissociated Gases", *J. Physical Chem.*, **74** [9] 1829-1839 (1970).
- [9] T. Narushima, T. Goto, T. Hirai, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of CVD-SiC", *Proceedings of the International Meeting on Advanced Materials*, Vol.4 , pp295-300 (1989).
- [10] J. W. Hinze, H. C. Graham, "The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime", *J. Electrochem. Soc.*, **123**[7] 1066-1073 (1976).
- [11] E.T. Turkdogan, P. Grievson, L.S. Darken, "Enhancement of Diffusion-Limited Rates of Vaporization of Metals", *J. Phys. Chem.*, **67** 1647-54 (1963).
- [12] R. Byron Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", *John Wiley & Sons*, pp 508-512 (1960).
- [13] Neufeld, P.D., A.R. Janzen, R.A. Aziz, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1100 (1972).

- [14] R.G. Faulkner, D.J. Fray, R.D. Jones, "Worked Examples in Mass and Heat Transfer in Materials Engineering", The Institution of Metallurgists, Monograph n°10.
- [15] F. Herning and L. Zipperer, "Gas- und Wasserfach", **79**, 49-54, 69-73 (1936).

PUBLICATION n° 3

A Thermodynamic and Experimental Approach to the Active-to-Passive Transition
in the Oxidation of Silicon Carbide
Part III - From Experiments at High Temperature and Low Total Pressure

*A THEORETICAL AND EXPERIMENTAL APPROACH TO THE ACTIVE-TO-PASSIVE
TRANSITION IN THE OXIDATION OF SILICON CARBIDE :
PART III, FROM EXPERIMENTS AT HIGH TEMPERATURE AND LOW TOTAL PRESSURE*

<i>I - INTRODUCTION</i>	<i>70</i>
<i>II - EXPERIMENTAL PROCEDURE</i>	<i>70</i>
<i>III - RESULTS AND DISCUSSION</i>	<i>73</i>
<i>IV - CONCLUSION</i>	<i>84</i>

A THEORETICAL AND EXPERIMENTAL APPROACH TO THE ACTIVE-TO-PASSIVE TRANSITION IN THE OXIDATION OF SILICON CARBIDE : PART III, FROM EXPERIMENTS AT HIGH TEMPERATURE AND LOW TOTAL PRESSURE

B. Schneider, A. Guette, R. Naslain

L.C.T.S. (UMR 47 CNRS-SEP-UB1)

Domaine universitaire, 3 allée de La Boétie, 33600 Pessac, France

M. Cataldi and A. Costecalde

S.E.P.

Le Haillan, B.P. 37, 33165 Saint Médard en Jalles, France

Abstract

Active-to-passive transition in the oxidation of CVD β -SiC was investigated in the temperature range $1300 \leq T \leq 1700^\circ\text{C}$ under low total pressures ($100 \leq P_{\text{tot.}} \leq 800 \text{ Pa}$) and relatively high linear gas flow rates ($10 \leq V_{\text{gas}} \leq 60 \text{ m.s}^{-1}$) by means of TGA. For given T , $P_{\text{tot.}}$ and V_{gas} conditions, the oxygen partial pressure at transition, $P_{\text{O}_2}^{\dagger}$, was found to correspond to the value where the mass-loss rate per unit area of the oxidized sample reached a maximum value. Above $P_{\text{O}_2}^{\dagger}$ a silica film grew on the SiC sample which was oxidized in an passive manner. At a $P_{\text{O}_2}^{\dagger}$ lower than $P_{\text{O}_2}^{\dagger}$, no oxide layer was detected after the oxidation test, SiC was oxidized in an active manner. Logarithms of this critical oxygen partial pressure were found to be linear functions of reciprocal temperature for given total pressure and linear gas flow rate. V_{gas} had a significant influence on the position of the transition $\log(P_{\text{O}_2}^{\dagger})^{-\frac{1}{T}}$ line. $P_{\text{O}_2}^{\dagger}$ was also slightly affected by an increase of the total pressure from 100 to 800 Pa. When the SiC sample was oxidized in a passive manner at a high temperature ($T \geq 1500^\circ\text{C}$), large bubbles were formed on the silica film, the oxide layer was then disrupted leading to an extensive loss of material. The mass loss rate per unit area of a SiC sample oxidized in an active manner was found to significantly depend on V_{gas} indicating then that the active oxidation kinetics of SiC was diffusion or mass transfer controlled in the conditions investigated in the present study. At high temperatures and low total pressures (100 - 800 Pa), in both active and passive oxidation regimes, the test specimen globally underwent a mass loss : no mass gain of the sample was observed even in passive oxidation conditions.

KEY WORDS Oxidation, ceramics, SiC, active-to-passive transition.

I - INTRODUCTION

To be sure that silicon carbide will efficiently protect a material (e.g. SiC/SiC, C/SiC or C/C composites) in oxidizing environments, its own oxidation behavior has to be previously studied. The oxidation of silicon carbide has been extensively investigated [1,2], particularly at atmospheric pressure. It usually leads to the formation of a silica layer which protects the material from further attack. However at low oxygen partial pressures, silicon carbide oxidizes in an active manner : the products are gaseous and the specimen undergoes an important mass loss. Active-to-passive oxidation transition of silicon carbide has been theoretically examined elsewhere [3,4]. Passive oxidation is ascribed to the formation-deposition of a silica film ($\text{SiO}_{2(\text{cond.})}$) on the SiC specimen surface, whereas in active oxidation conditions all the silicon-containing products are gaseous ($\text{Si}_{(\text{g})}$, $\text{SiO}_{(\text{g})}$ or even $\text{SiO}_{2(\text{g})}$).

The purpose of the present work is to observe and understand the oxidation phenomena of silicon carbide under low total pressure (100 to 800 Pa) and high temperature conditions (1300 to 1600°C).

II - EXPERIMENTAL PROCEDURE

This study was conducted on chemically vapor deposited silicon carbide in the form of SiC coating segments removed from graphite substrates. The samples were cut with a laser as 10X15 mm plates with an average thickness of about 1 mm. The specimens were polished on the two largest faces using 1- μm diamond polishing paste to remove the remaining carbon on one face and to obtain a specimen that has very well-defined geometrical dimensions and perfectly flat faces. The test specimens were then ultrasonically cleaned in acetone. The

geometry of these specimens has been chosen so that the sample surface evolves very little during an oxidation test : a mass loss of about 20 % only leads to a reduction of 4 % of the SiC sample surface. Figure 1 represents an XRD micrograph of the sample. The different peak intensities were found to correspond to β (the blende type)-SiC, the higher intensity of the (111) peak as compared to the theoretical relative values [5] indicates that (111) β -SiC crystalline planes are preferentially oriented parallel to the large faces of the sample. Microprobe analysis of a sample cross section shows a slight excess of silicon (51 % Si, 49 % C) as compared to the stoichiometric composition of silicon carbide. No major impurities (>500 ppm) were detected by Auger Electron Spectroscopy. The density of the sample was $3.17 \pm 0.07 \text{ g.cm}^{-3}$ as measured with an helium pycnometer (theoretical value : 3.217 g.cm^{-3}).

The oxidation furnace was equipped with a microbalance* which was used to follow the sample weight changes along the oxidation tests (annexe 0). The SiC specimen was hung on it using a zirconia rod and pin system which has been designed to reduce the zirconia-SiC sample contact point surface in order to minimise or avoid possible reaction between the sample and its holder (as reported by Keys [6]). In addition, the specimen and its zirconia hanging system were weighed before and after the oxidation test to control the weight change versus time data recorded throughout the test using a computer.

The sample chamber consisted of a 20-mm-diameter alumina tube isolating the specimen from the heating system, i.e. the graphite susceptor and the inductor.

Mass flow controllers were used to measure and control the different reactant flow rates. High purity argon** and oxygen*** were used to reduce as much as possible the influence of other gaseous reactant species (i.e. H_2O , CO ,

* CAHN microbalance, D101 series, sensitivity 1 μg

** N56 argon, from ALPHAGAZ (purity $\geq 99.9996 \%$)

*** N58 oxygen, from ALPHAGAZ (purity $\geq 99.998 \%$)

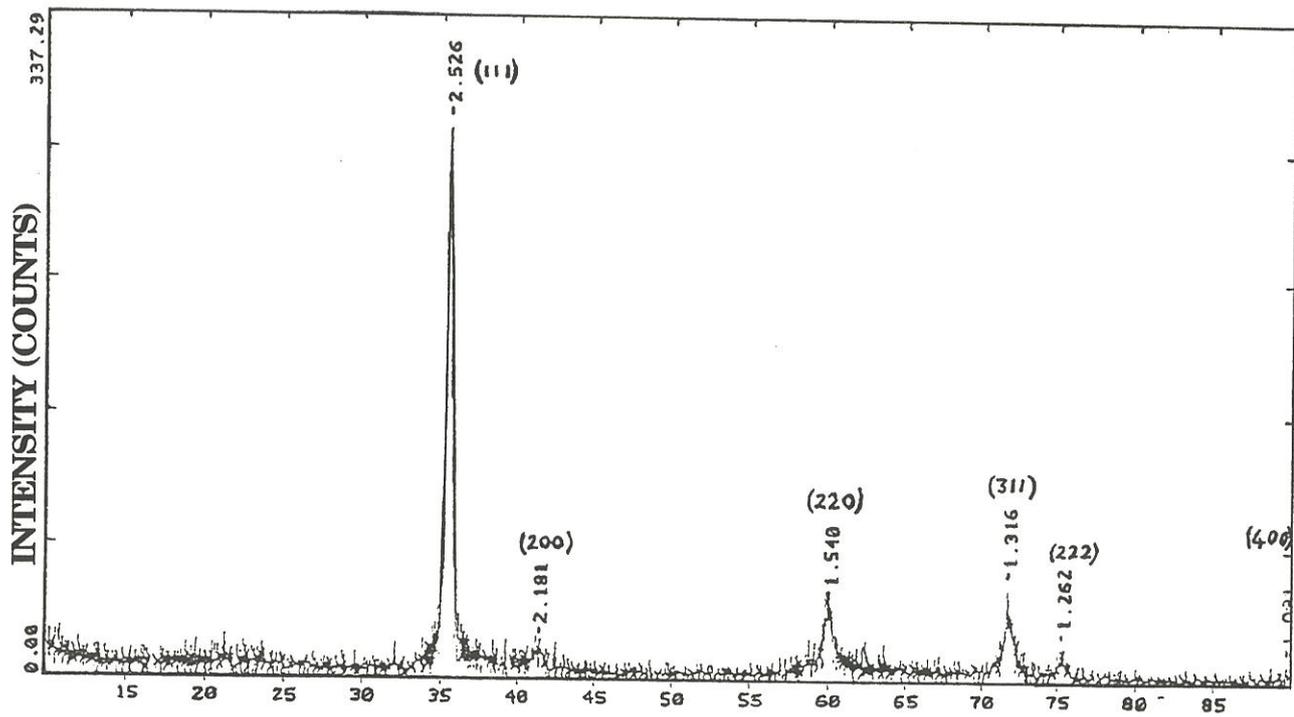


Figure 1 : X-Ray (Cu $K\alpha$) diffraction spectrum of the CVD SiC substrate.

etc.). The reactant gas mixture was introduced into the furnace through the microbalance, circulating from top to bottom to avoid condensed oxide (silica) deposit on the sample holder (zirconia rod) which would disturb the sample weight change measurement.

A constant total pressure was maintained in the furnace using a pressure control system : it consisted of a capacitance manometer which provided measurements that were independent of gas composition, a throttle valve and a Proportional, Integral and Derivative regulator.

The sample temperature was directly measured on the specimen surface through fused silica windows and prism using a two-colour optical pyrometer which worked in the temperature range 900°C-2400°C. The specimen was heated to the test temperature under flowing argon in about half an hour (at a rate of about 50°C.min⁻¹). At the end of the experiment, the SiC sample was cooled to room temperature under flowing argon in about an hour (at a rate of 20 to 30°C.min⁻¹).

Because of the (highly temperature dependent) flow impingement on the specimen and its holder, temperature, total pressure and linear gas flow rate were held constant (independent of time) during the experiments carried out to determine the active-to-passive transition conditions. The signal delivered by the microbalance was in that case truly representative of the weight change of the oxidized specimen when the zirconia holder system weight had not changed.

The oxygen flow rate was increased whereas the argon flow rate was decreased in order to maintain a constant (independent of time) linear gas flow rate and to obtain the incoming gas mixture composition chosen for the first stage of the experiment. All these four parameters (T , $P_{\text{tot.}}$, V_{gas} and $P_{\text{O}_2}^b$) were held at their as previously defined values for a time that depended on the weight loss rate of the specimen (between ten minutes and several hours). The oxygen content of the incoming gas mixture was then again increased and held at this higher value

during stage 2. This process was repeated until the active-to-passive oxidation transition was thought to be overshoot (or the weight loss of the SiC substrate became greater than 50 %). When the highest $P_{O_2}^b$ stage was achieved and before cooling the test specimen, the oxygen flow was cut off and the argon flow rate conveniently increased to keep the total gas flow rate constant.

Auger Electron Spectroscopy (AES) and Electron Probe for MicroAnalysis (EPMA) were used to determine the SiC sample surface composition. When the weight change versus time curves did not allow us to measure with sufficient precision the removal rate per unit area, \mathcal{R} , typically at 1300°C ($\frac{\Delta m}{m_0} \approx 0\%$), the active-to-passive oxidation transition point was defined using AES to inspect whether or not silica was formed on the specimen during the oxidation experiment. Optical and Scanning Electron Microscopy were used to examine the aspect of the specimen surface after an oxidation test.

The conditions investigated in the present work were mainly chosen to determine a numerical model relating \mathcal{R} to T , $P_{tot.}$, $P_{O_2}^b$ and V_{gas} . They corresponded roughly to oxidizing environments that can be encountered by the thermal protective tiles of a space vehicle re-entering the earth's atmosphere, i.e. high temperatures (1300-1700°C) and low pressures (100 to 800 Pa). However argon instead of nitrogen was used in the reactant gas mixture to avoid possible formation of silicon nitride [7,8] in order to only focus on SiC oxidation.

III - RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows a plot of the signal delivered by the microbalance ($S_{bal.}$) versus time recorded during an oxidation test performed at 1500°C, under 500 Pa total pressure and a total gas flow rate of about 25 m.s⁻¹. The increase of $S_{bal.}$ observed until 4000 s and the decrease recorded between 15100 s and 18200 s only account for the change of flow impingement on the SiC specimen and its

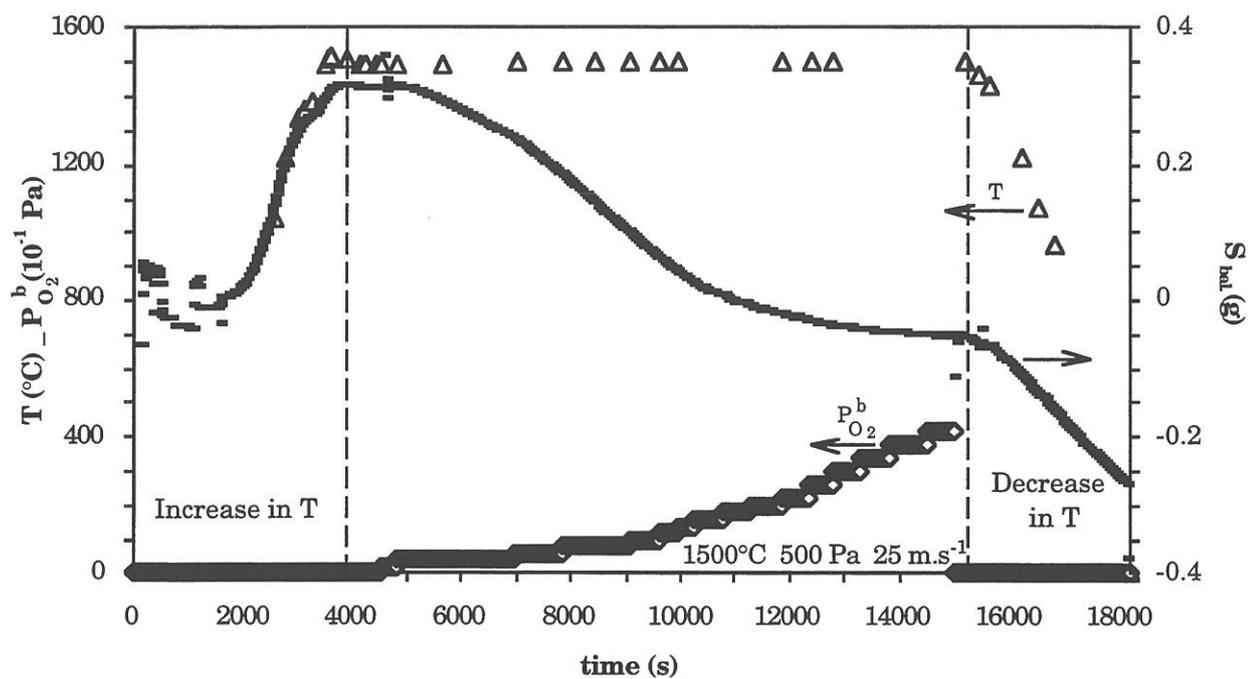


Figure 2 : S_{bal} -time curve recorded during an oxidation test performed on CVD β -SiC at 1500°C , $P_{tot.} = 500 \text{ Pa}$, $V_{gas} = 25 \text{ m.s}^{-1}$ and various $P_{\text{O}_2}^b$.

holder related with the change in temperature. When T , $P_{\text{tot.}}$ and V_{gas} are held constant at the different values chosen for the experiment (figure 3) $S_{\text{bal.}}$ is truly representative of the weight change of the sample (Δm). In each stage defined by fixed values of T , $P_{\text{tot.}}$, V_{gas} and $P_{\text{O}_2}^b$ the weight of the SiC substrate decreases linearly with time. The plot of Δm vs time recorded during the exposure of an oxidation experiment is thus divided in as many segments of straight line as there are $P_{\text{O}_2}^b$ conditions investigated in the test. The slopes of these lines are estimated by linear regression analysis. The weight loss rate per unit area, noted \mathcal{R} and expressed in $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, is derived from these values : it is equated to the ratio of this slope to the initial geometrical sample surface, S_0 . The sample surface is not greatly affected by the oxidation test (i.e. $\frac{\Delta m}{m_0} = 20 \%$ corresponds to $\frac{\Delta S}{S_0} \approx 4 \%$), which explains the choice of S_0 in these calculations.

\mathcal{R} increases rapidly with increasing $P_{\text{O}_2}^b$ (figure 4) until it reaches a maximum value and then progressively decreases when $P_{\text{O}_2}^b$ is further increased. Although mass loss is still observed during the last $P_{\text{O}_2}^b$ stage of the oxidation test, the surface of the oxidized sample after the experiment was covered with a silica film. Figure 5 gives the composition profile determined by AES and ion sputtering of a sample oxidized at 1406°C , 800 Pa , 10 m.s^{-1} and different $P_{\text{O}_2}^b$ stages such that the last one corresponds to the domain where \mathcal{R} decreases with increasing $P_{\text{O}_2}^b$. It typically shows a silica layer on the specimen surface indicating that the last $P_{\text{O}_2}^b$ stage(s) was conducted under passive oxidation conditions. Moreover the kinetic energies of Auger electrons corresponding to Si (figure 6) is slightly shifted towards lower energy values. It indicates that silicon is in an oxidized state revealing the existence of Si-O bonds, which is another proof of the existence of a silica layer on the sample surface. Figure 7 represents the atomic profile of a SiC sample oxidized in conditions where \mathcal{R} increases with $P_{\text{O}_2}^b$ ($T = 1600^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot.}} = 100 \text{ Pa}$, $V_{\text{gas}} = 60 \text{ m.s}^{-1}$, $P_{\text{O}_2}^b \leq 15 \text{ Pa}$). Here no oxide film

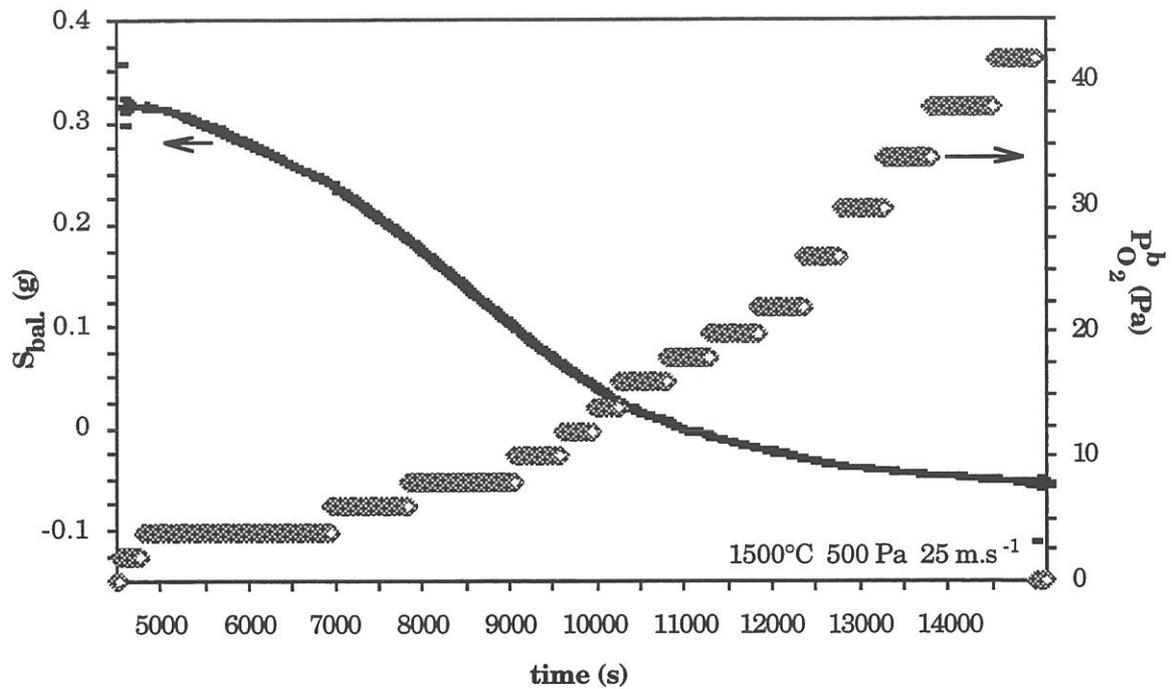


Figure 3 : Oxidation at 1773K, $P_{tot.} = 500 \text{ Pa}$ and $V_{gas} = 25 \text{ m.s}^{-1}$ of CVD β -SiC, weight change versus time.

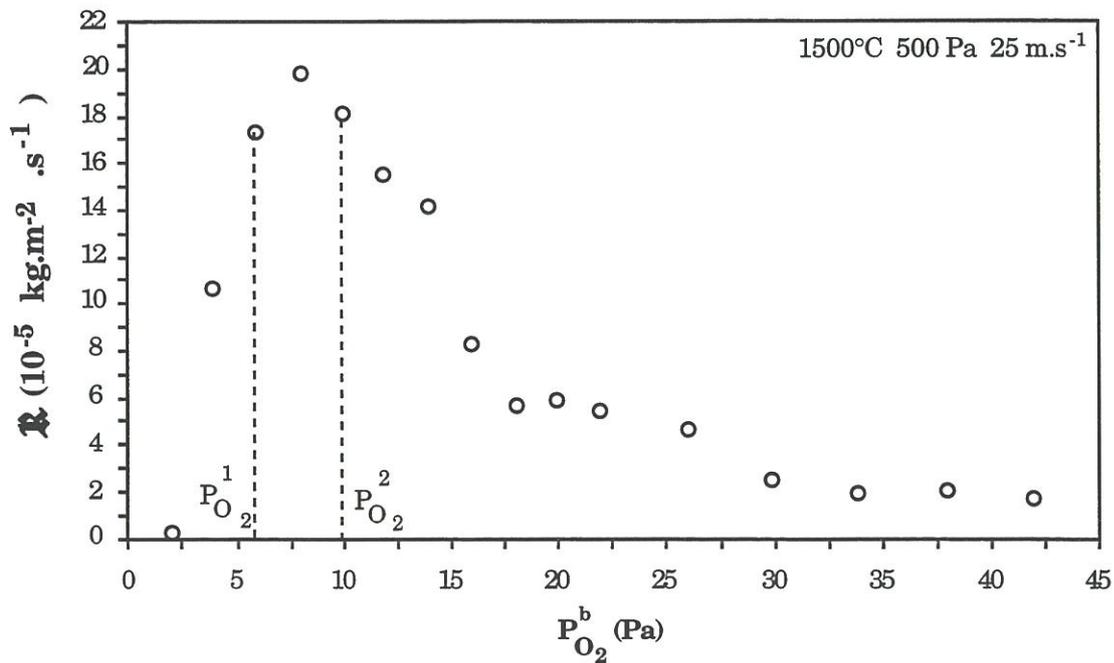


Figure 4 : Weight loss rate per unit area versus oxygen partial pressure as derived from data of figure 3.

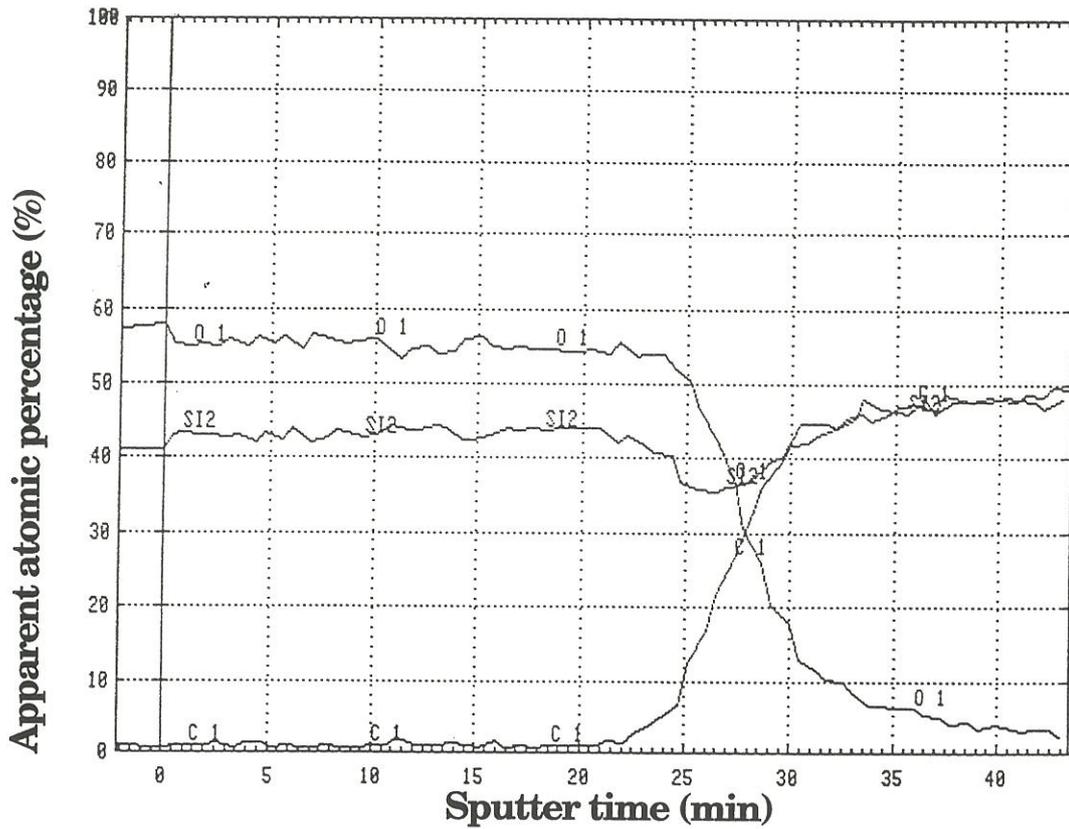


Figure 5 : Composition profile determined by AES and argon ion sputtering of a SiC substrate oxidized at 1406°C , $P_{\text{tot.}} = 800 \text{ Pa}$, $V_{\text{gas}} = 10 \text{ m.s}^{-1}$ and $P_{\text{O}_2}^{\text{b}} = 200 \text{ Pa}$.

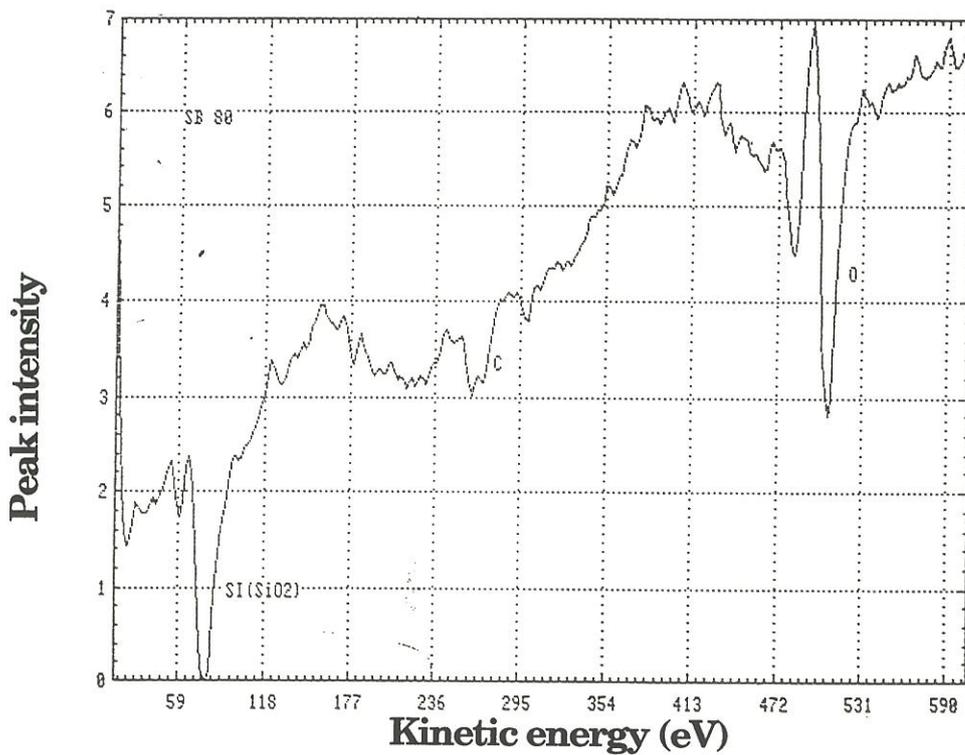


Figure 6 : Kinetic energies of Auger electrons emitted by the surface of a SiC substrate oxidized at 1500°C , $P_{\text{tot.}} = 500 \text{ Pa}$, $V_{\text{gas}} = 25 \text{ m.s}^{-1}$.

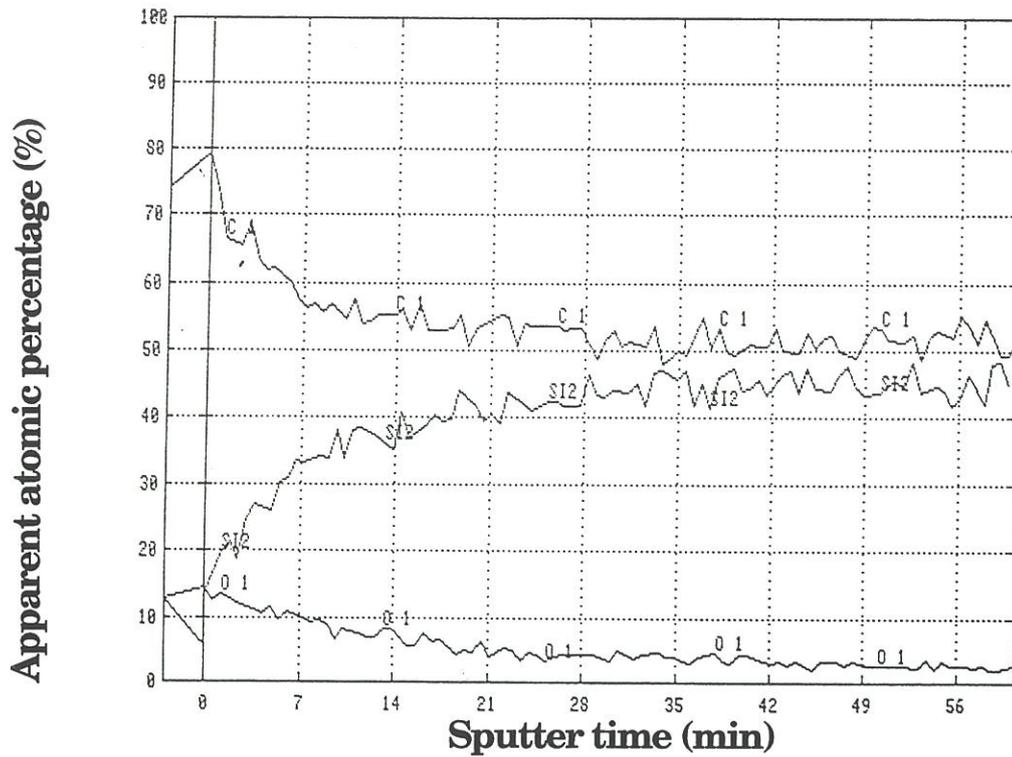


Figure 7 : Composition profile determined by AES and argon ion sputtering ($10 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ reference Ta_2O_5) of a SiC substrate oxidized at 1600°C , $P_{\text{tot.}} = 100 \text{ Pa}$, $V_{\text{gas}} = 60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and $P_{\text{O}_2}^b < 15 \text{ Pa}$.

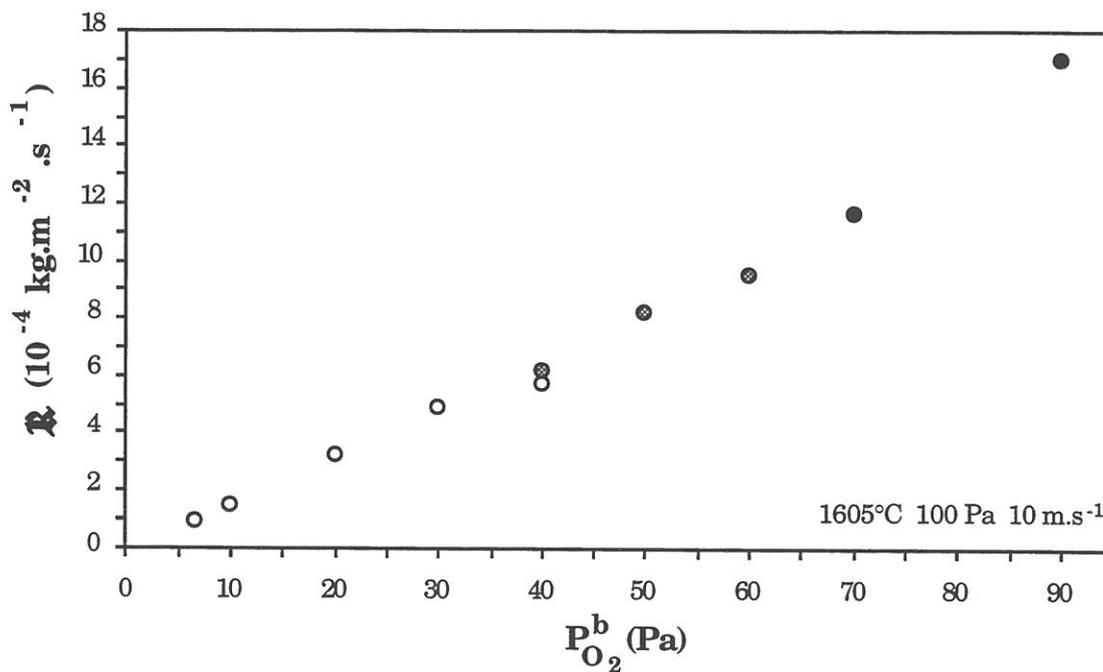


Figure 8 : Oxidation of a SiC plate at 1878K , $P_{\text{tot.}} = 100 \text{ Pa}$ and $V_{\text{gas}} = 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, weight loss rate per unit area versus oxygen partial pressure.

is detected on the sample surface : the test specimen was oxidized in an active manner.

The oxygen partial pressure corresponding to the maximum value of \mathcal{R} is therefore characteristic of the active-to-passive oxidation transition. This value, noted $P_{O_2}^t$ (where t stands for transition), has been experimentally determined for different T, $P_{tot.}$ and V_{gas} conditions. It belongs to the interval $[P_{O_2}^1 ; P_{O_2}^2]$ where $P_{O_2}^1$ and $P_{O_2}^2$ are the oxygen partial pressures of two stages adjacent to a third one where \mathcal{R} has a greater value than the two ones corresponding to $P_{O_2}^1$ and $P_{O_2}^2$. For instance it comes from figure 4 that $P_{O_2}^t$ has a value greater than 6 Pa and lower than 10 Pa ($P_{O_2}^t = 8 \pm 2$ Pa) at 1500°C , $P_{tot.} = 500$ Pa and $V_{gas} = 25 \text{ m.s}^{-1}$. In some cases (figure 8) \mathcal{R} increases with $P_{O_2}^b$ until this parameter takes its maximum value, i.e. $P_{O_2}^b = P_{tot.}$. No transition point can be then determined : it does not exist.

These results are listed in table 1 and shown in a $\log(P_{O_2}^b) = f(\frac{1}{T})$ graph in figure 9. Vertical lines represent uncertainty (already discussed and indicated in table 1) in $P_{O_2}^t$ value.

In figure 10, experimental transition points are located in a $\log(P_{O_2}^b) - \frac{1}{T}$ graph and compared to the position of the “transition domain” previously determined [4]. Data obtained in the present work expand between the transition points of Rosner and Allendorf [9] and Hinze and Graham [10] and seem to be in direct continuity of those of Narushima et al. [11]. All these experimental data belong to the “transition domain”.

When Narushima et al. [11] or Gulbransen et al. [12] studied the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide by means of TGA they observed a mass gain which was said to be characteristic of the oxidation in the passive mode. Here mass loss is observed in both active and passive oxidation regimes. The nature of the silica layer present on the test specimen surface can

T (°C)	V _{gas} (m.s ⁻¹)	P _{tot.} (Pa)	P _{O₂} ^t (Pa)
1300 (1573 K)	10	100	1 ± 1
1300 (1573 K)	10	800	1 ± 1
1400 (1673 K)	10	100	3 ± 3
1397 (1670 K)	60	100	1 ± 1
1406 (1679 K)	10	800	3 ± 3
1502 (1775 K)	10	100	11 ± 5
1503 (1776 K)	60	100	2 ± 1
1500 (1773 K)	25	500	8 ± 2
1504 (1777 K)	10	800	10 ± 3
1605 (1878 K)	10	100	not observed
1602 (1875 K)	60	100	17 ± 3
1603 (1876 K)	10	800	45 ± 15

Table 1 : Experimental (P_{O₂}^t) transition points in the temperature range 1573 K-1878 K.

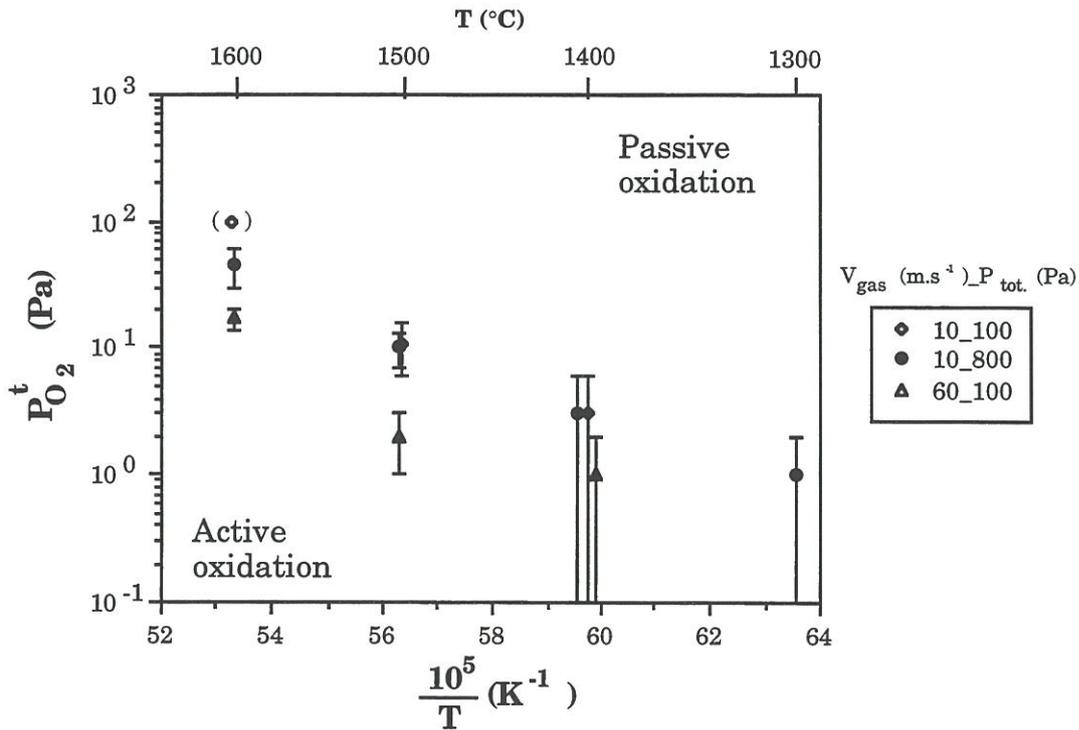


Figure 9 : Oxygen partial pressure at transition versus reciprocal temperature.
 () : transition was not observed (table 1).

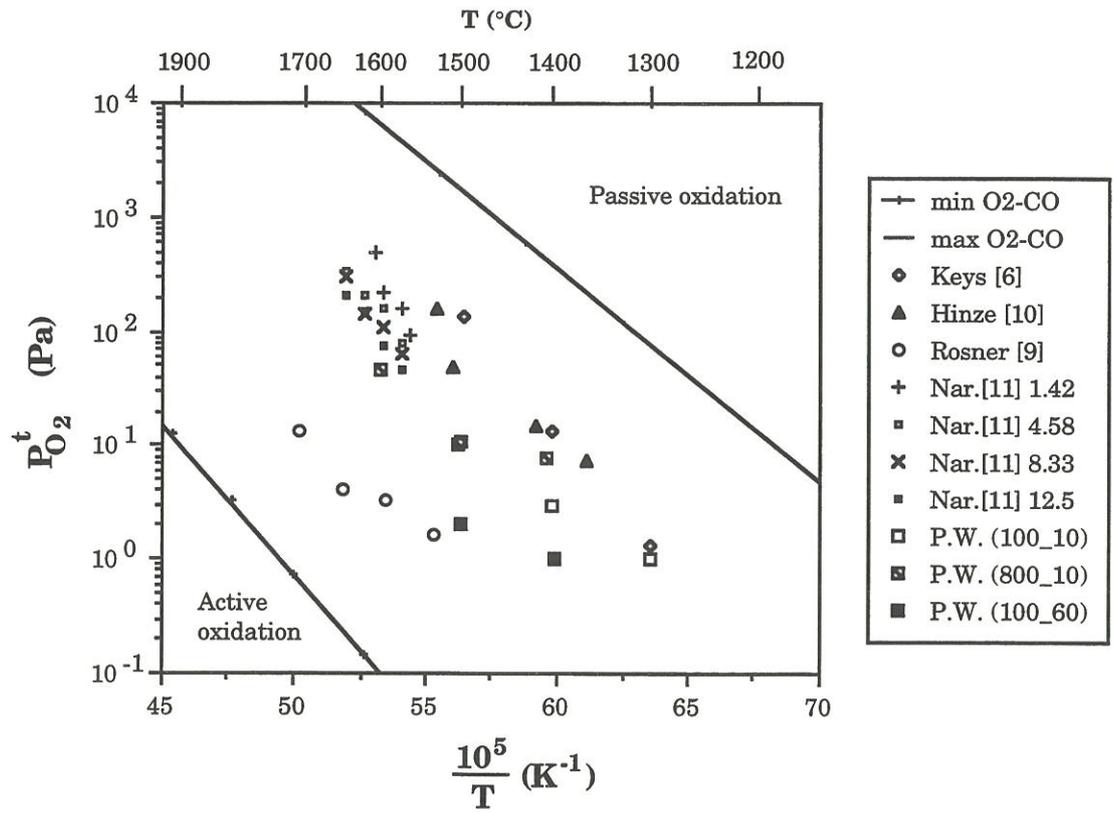
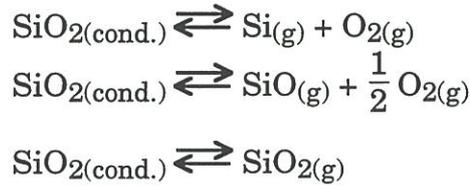


Figure 10 : Comparison between reported experimental transition points [6,9-11] and those determined in the present work (P.W.), $\log(P_{O_2}^t)$ versus $\frac{1}{T}$. The transition domain previously determined [4] is indicated for comparison.

explain this behavior. It is discontinuous, poorly adherent to the SiC substrate and non uniform in thickness. The main difference between the experimental conditions investigated in the literature [10-12] and those examined in the present work stands in the total pressure level. Narushima et al. [11] worked at atmospheric pressure (0.1 MPa) while the total pressure did not exceed a few hundred Pa in this study. At relatively high temperature, the silica film produced at the SiC/SiO₂ interface by oxidation of the SiC substrate can be significantly consumed by volatilization. Berton et al. [13] indicated that the vaporization of silica became noticeable above 1350°C at a pressure of 1 kPa. The volatilization of the SiO₂ film occurs according to one of the following reactions :



The thickness of the SiO₂ coating (e_{SiO_2}) ideally assumed uniform on the sample surface varies as a function of time at a rate related to the mass loss rate per unit area due to the consumption of the SiC substrate, $\mathcal{R}_{\text{cons. SiC}}$, and the one due to the volatilization of the silica layer, $\mathcal{R}_{\text{vol. SiO}_2}$, by the equation :

$$\frac{de_{\text{SiO}_2}}{dt} = \frac{F_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiC}}} \mathcal{R}_{\text{cons. SiC}} - \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} \mathcal{R}_{\text{vol. SiO}_2} \quad (1)$$

where ρ_{SiO_2} is the SiO₂ density, M_{SiO_2} and M_{SiC} the molar weight of SiO₂ and SiC respectively. The F_{SiO_2} factor accounts for the molar proportion of reacted SiC that has conducted to the formation of silica : it eliminates part of SiC that has reacted (with O_{2(g)} or SiO_{2(cond.)} in contact) to form Si, SiO or SiO₂ gaseous

species. The total mass gain per unit area of the overall sample, noted $\mathcal{R}_{\text{glob.}}$, is equal to :

$$\mathcal{R}_{\text{glob.}} = \mathcal{R}_{\text{form.SiO}_2} - \mathcal{R}_{\text{vol. SiO}_2} + \mathcal{R}_{\text{form.C}} - \mathcal{R}_{\text{vol.C}} - \mathcal{R}_{\text{cons.SiC}} \quad (2)$$

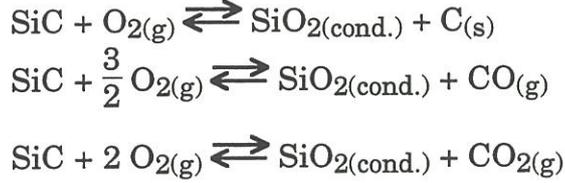
Under steady-state conditions ($\frac{de_{\text{SiO}_2}}{dt} = 0$) when silica forms and evaporates at the same rate ($\mathcal{R}_{\text{form.SiO}_2} \approx \mathcal{R}_{\text{vol. SiO}_2}$) and assuming that the volatilization of carbon is negligible ($\mathcal{R}_{\text{vol.C}} \approx 0$), it comes (annexe 4) :

$$\mathcal{R}_{\text{glob.}} = \frac{-M_{\text{Si}} - (1 - F_{\text{C}}) M_{\text{C}}}{F_{\text{SiO}_2} M_{\text{SiO}_2}} \mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2} \quad (3)$$

where F_{C} represents the molar ratio of solid carbon formed to SiC consumed. In passive oxidation conditions (figure 5), $\mathcal{R}_{\text{form.C}}$ is negligible and F_{C} is approximately equal to zero ($F_{\text{C}} \approx 0$). $\mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2}$ is a positive factor, F_{SiO_2} and F_{C} are positive and lower than unity, $\mathcal{R}_{\text{glob.}}$ is therefore negative under steady state conditions. It means that when the SiO₂ film ideally assumed uniform on the sample surface, has reached its equilibrium critical thickness, $e_{\text{SiO}_2}^{\text{cr}}$, the specimen globally undergoes a mass loss proportional to $\mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2}$. An increase in V_{gas} or a decrease in $P_{\text{tot.}}$ make the volatilization of the silica film easier (annexe 5) and thus lead to a greater mass loss rate of the sample. In general, passive oxidation of silicon carbide is thought to be kinetically controlled by diffusion of (molecular or atomic) oxygen through the silica layer. Many authors [1,2] have proposed and experimentally validated parabolic laws as a consequence of this suggested mechanism. Assuming these results are right, $\mathcal{R}_{\text{cons.SiC}}$ can be expressed as follows :

$$\mathcal{R}_{\text{cons.SiC}} = C_{\text{Reac.}} M_{\text{SiC}} J_{\text{O}_2, \text{SiO}_2} \quad (4)$$

where C_{Reac} indicates how many moles of SiC has reacted with one mole of $\text{O}_{2(\text{g})}$ to give silica and a carbonaceous product. C_{Reac} depends on which reaction equation is considered and equals $1, \frac{2}{3}$ or $\frac{1}{2}$ when the possible reaction equations are :



Assuming that (i) the oxygen partial pressure at the SiO_2 surface is equal to $P_{\text{O}_2}^{\text{b}}$ and (ii) Fick's first law can be apply, the molar flux of O_2 molecule through the silica layer is given by :

$$J_{\text{O}_2, \text{SiO}_2} = \frac{D_{\text{O}_2, \text{SiO}_2} (P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - P_{\text{O}_2}^{\text{int.}})}{R T e_{\text{SiO}_2}} \quad (5)$$

$D_{\text{O}_2, \text{SiO}_2}$ is the diffusion coefficient of oxygen in condensed silica film, $P_{\text{O}_2}^{\text{b}}$ and $P_{\text{O}_2}^{\text{int.}}$ the oxygen partial pressures in the bulk gas and at the SiC/SiO₂ interface respectively. Equation (1) therefore becomes :

$$\frac{de_{\text{SiO}_2}}{dt} = \frac{F_{\text{SiO}_2} C_{\text{Reac.}} M_{\text{SiO}_2} D_{\text{O}_2, \text{SiO}_2} (P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - P_{\text{O}_2}^{\text{int.}})}{\rho_{\text{SiO}_2} R T e_{\text{SiO}_2}} - \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} \mathcal{R}_{\text{vol. SiO}_2} \quad (6)$$

and the critical thickness of the silica layer (corresponding to steady state conditions : $\frac{de_{\text{SiO}_2}}{dt} = 0$) is given by :

$$e_{\text{SiO}_2}^{\text{cr}} = \frac{F_{\text{SiO}_2} C_{\text{Reac.}} M_{\text{SiO}_2} D_{\text{O}_2, \text{SiO}_2} (P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - P_{\text{O}_2}^{\text{int.}})}{R T \mathcal{R}_{\text{vol. SiO}_2}} \quad (7)$$

In this expression, $\mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2}$ is the only factor that depends on $P_{\text{tot.}}$ and V_{gas} . $e_{\text{SiO}_2}^{\text{cr}}$ is inversely proportional to the rate of volatilization of silica per unit area. At given temperature and $P_{\text{O}_2}^{\text{b}}$, $e_{\text{SiO}_2}^{\text{cr}}$ therefore increases with increasing total pressure and / or decreasing V_{gas} . Working at high total pressure and low linear gas flow rate makes $e_{\text{SiO}_2}^{\text{cr}}$ be large, steady state conditions for the consumption of the SiC substrate are not rapidly reached and the mass loss rate per unit area of the specimen, $-\mathcal{R}_{\text{glob.}}$, is relatively low or even negligible. Experimentally the oxidation tests give rise to a global mass gain of the specimen [11,12]. These results are inverted when working at very low total pressure and high linear gas flow rate. No mass gain was observed in the conditions investigated in the present work ($P_{\text{tot.}} = 100$ to 800 Pa and $V_{\text{gas}} = 10$ to 60 m.s⁻¹).

Figure 11 shows the weight change versus time curve recorded during an oxidation test performed at 1600°C , 800 Pa total pressure, a linear gas flow rate of 10 m.s⁻¹ and different oxygen partial pressures. Because the slope corresponding to the second $P_{\text{O}_2}^{\text{b}}$ stage is lower than the one obtained in the first stage whereas $P_{\text{O}_2}^{\text{b}}$ increases from 60 to 70 Pa, the transition line has necessarily been crossed (this second stage belongs to the passive oxidation domain). Silica has formed on the SiC sample substrate. However the signal delivered by the microbalance became disturbed : it oscillated around an average value which was decreasing with time. The sample and part of its hanging system were simultaneously filmed through a silica glass window. Photographs taken out of this film are presented in figure 12. The formation and disruption of a bubble in the silica layer can be seen. The bubble formed is large enough for the outer silica scale to stick on the wall of the furnace. The silica film is fluid : it is seen to move along the SiC sample substrate surface. Another sample oxidized in similar conditions and cooled relatively rapidly as soon as the signal delivered by the microbalance began to oscillate and initiation of bubbles was observed, is

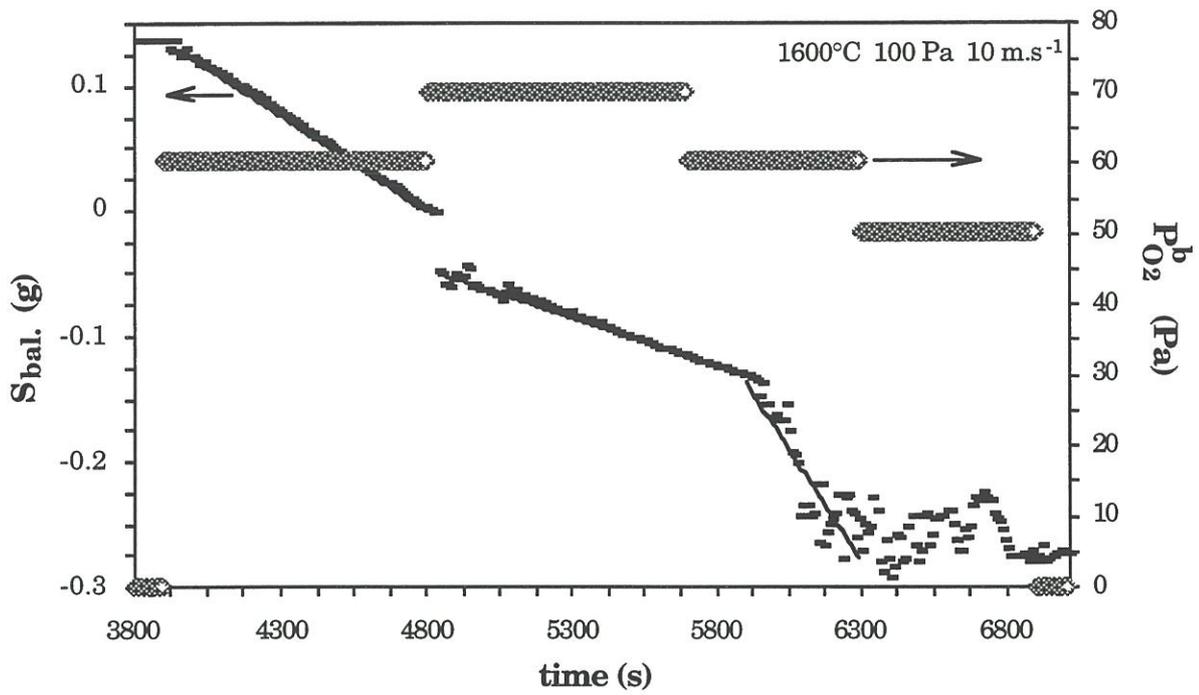
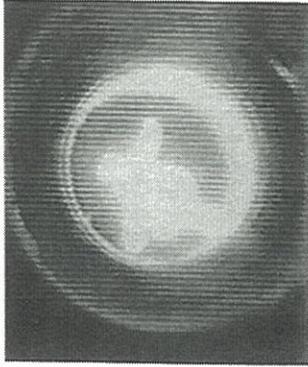
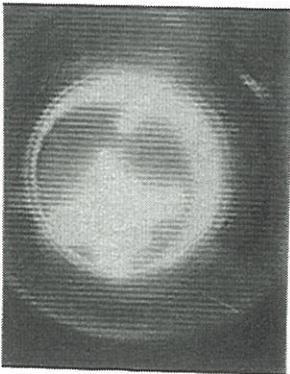
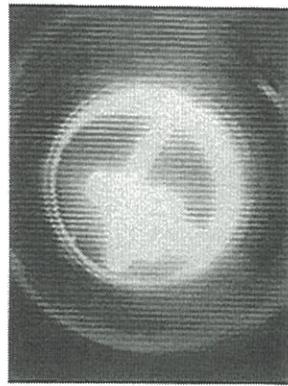


Figure 11 : Oxidation at $1600^{\circ}C$ ($1873K$), $P_{tot.} = 800 Pa$ and $V_{gas} = 10 m.s^{-1}$ (passive oxidation conditions) of CVD β -SiC, weight change versus time.



(a) 20 seconds after the beginning of the 2nd $P_{O_2}^b$ stage (time t_0)

(b) at time $t_0 + 3$ s.



(c) at time $t_0 + 230$ s.

Figure 12 : Photographs taken out of a film shot during an oxidation test performed at 1600°C (1873K), $P_{\text{tot.}} = 800$ Pa and $V_{\text{gas}} = 10$ m.s⁻¹.

presented in figure 13. Two silica bubbles located on the edge of the specimen can be seen.

Two major conditions must be reached for bubbles to be able to form in the SiO₂ film. The former concerns the working total pressure and the latter the physical properties of the oxide layer.

(i) **Total pressure condition.** To observe bubble formation, the total pressure at the SiC/SiO₂ interface has to be greater than the total pressure in the bulk gas around the silica scale. According to reaction (R1) (table 2(a)), the thermal decomposition of silicon carbide would produce gaseous silicon. Moreover, gaseous species (Si, SiO or SiO₂ and CO or CO₂) would be released after oxidation of SiC by molecular oxygen as depicted by reactions (R2) to (R9) in table 2(a). And even if no oxygen is introduced in the furnace, the SiC substrate can react with the SiO₂ layer to form gaseous species according to one or several of the reaction equations listed in table 2(c) ((R13) to (R18)).

If the gaseous products diffuse much more rapidly in the SiO₂ film than the oxidizing reactant (figure 14(a)), then no bubble forms in the silica layer, because gases are produced at the SiC/SiO₂ interface at a rate lower than they escape, and no overpressure is observed between the SiC/SiO₂ interface and the bulk gas.

In the case illustrated in figure 14(b), the silica layer would not be an efficient barrier for the oxygen diffusion and oxygen is assumed to have a constant fixed potential at the SiC/SiO₂ interface, equal to $P_{O_2}^b$. Very high quantities of gaseous species could be produced at the SiC/SiO₂ interface (to be in equilibrium with the SiC substrate) and bubbles would form in the silica layer even under atmospheric pressure ($P_{tot.} = 0.1$ MPa) whatever the temperature above 1300°C. But if oxygen could diffuse in the silica layer so that its potential remains constant and equal to $P_{O_2}^b$ at the SiC-SiO₂ interface, kinetics of SiC

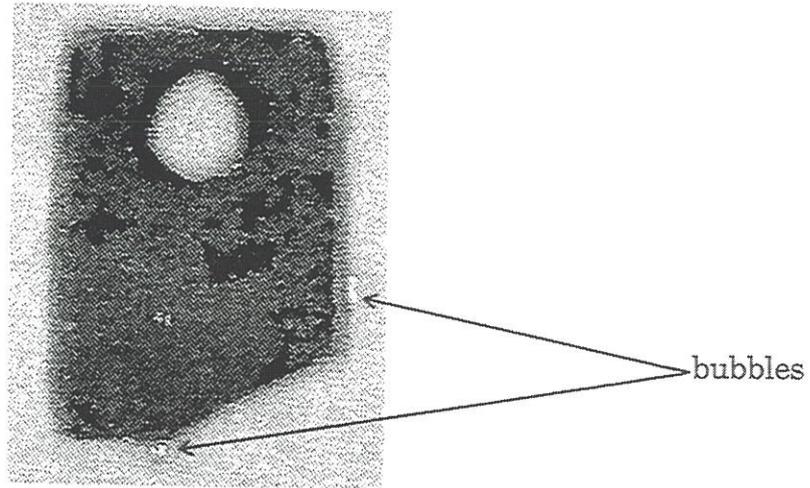
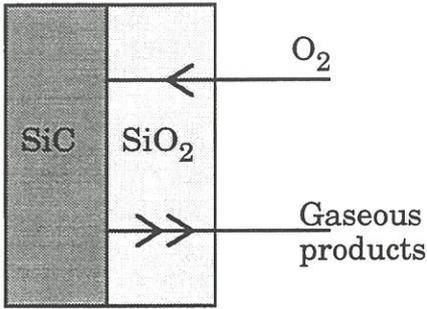
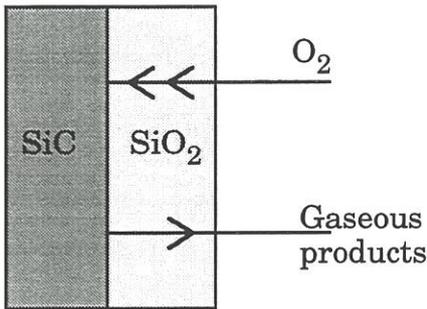


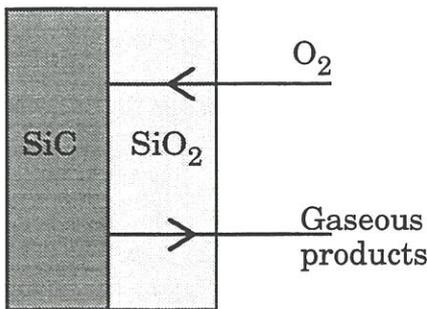
Figure 13 : Bubbles on a SiC sample oxidized at 1600°C (1873K), $P_{\text{tot.}} = 800 \text{ Pa}$, $V_{\text{gas}} = 10 \text{ m.s}^{-1}$ and $P_{\text{O}_2}^{\text{b}} \geq 60 \text{ Pa}$ for about 25 minutes.



(a) Gaseous products diffuse rapidly in the silica layer. No overpressure can appear at the SiC / SiO₂ interface and no bubble is observed in the oxide film.



(b) Oxygen diffuses quite rapidly through the silica film such that its potential at the SiC / SiO₂ interface is supposed to be fixed at the given $P_{O_2}^b$ value.



(c) Incoming oxygen and outgoing gaseous products diffuse slowly through the silica layer. Gas pressures at the SiC / SiO₂ interface are considered to correspond to equilibrium pressures related to the considered reaction in those listed in table 2.

Figure 14 : Three possible cases considered for the diffusion of gaseous species in the silica layer.

oxidation would probably be chemically limited and thermodynamic equilibrium would not be reached.

If the oxidation of the SiC substrate is limited by the diffusion in the silica layer of oxygen and/or the gaseous products (figure 14(c)), the partial pressures of the different gaseous products and the resulting total pressure, $P_{tot.}^{eq.}$, at the SiC/SiO₂ interface, can be estimated considering the SiC/SiO₂ interface as a close system reacting according to one of the reaction equations mentioned in table 2(a) to 2(c). The sum of the partial pressures of the oxygen containing species at the SiC/SiO₂ interface, balanced with factors related to the stoichiometric coefficients of the considered reaction equation, is assumed to be equal to $P_{O_2}^b$ (e.g. $P_{O_2}^b = \frac{1}{2} P_{SiO}^{int.} + \frac{1}{2} P_{CO}^{int.} + P_{O_2}^{int.}$ for reaction (R5)). Moreover, the partial pressure of the gaseous species at the SiC/SiO₂ interface are related according to their stoichiometric coefficients in the considered reaction equation (e.g. $P_{SiO}^{int.} = P_{CO}^{int.}$ for reaction (R5)). Thermodynamical data taken from the JANAF tables [14] are used for the calculations. A threshold pressure, $P_{tot.}^s$, has been inferred at each (T; $P_{O_2}^b$) condition and considered to be equal to the most important value of those ($P_{tot.}^{eq.}$) calculated independently for the different reaction equations (table 3(a)). For instance, at a $P_{O_2}^b$ equals to 10⁴ Pa, this maximum pressure at the SiC/SiO₂ interface is given by reactions (R4) or (R5) when the temperature is equal or lower than 1400 K, by reaction (R2) between 1500 and 1900 K and by reaction (R17) above 2000 K. When the total pressure around the specimen is greater than this threshold, $P_{tot.}^s$, the formation of bubbles in the oxide layer is unlikely but it remains possible at lower total pressures. Similar calculations were conducted considering seven other reaction equations listed in table 2(b) and 2(d), which would represent the case of C inclusions in the SiC sample. The corresponding results are indicated in table 3(b).

Experimental conditions investigated by Narushima et al. [11], Hinze and Graham [10] and Rosner and Allendorf [9] are located in a $\log(P_{tot.}) - \frac{1}{T} - \log(P_{O_2}^b)$

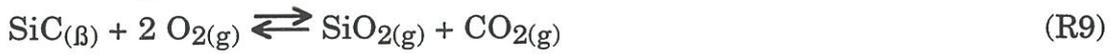
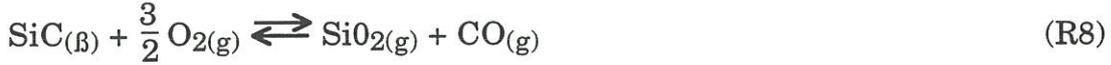
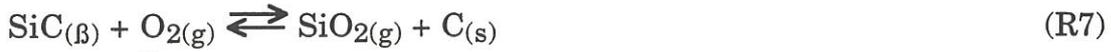
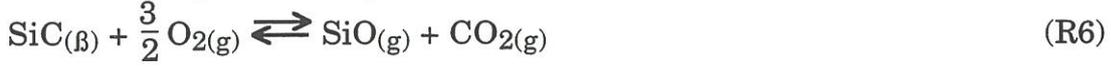
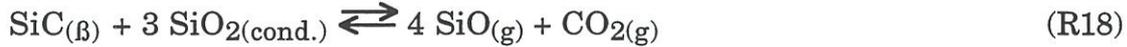
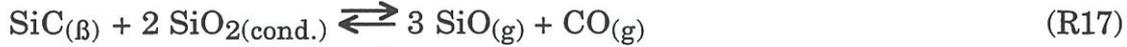
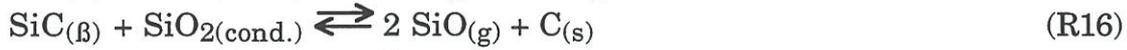
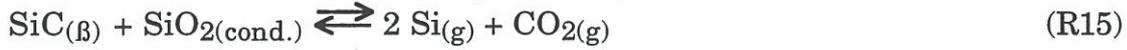
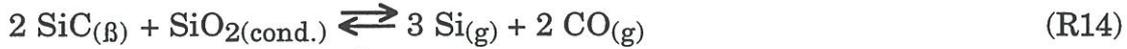
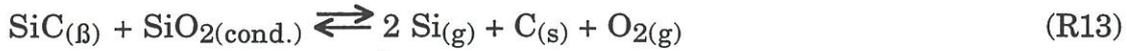
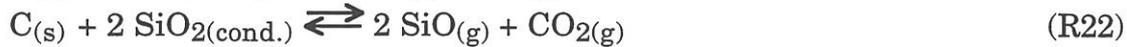
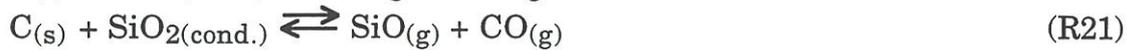
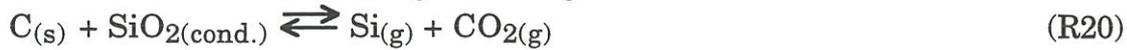
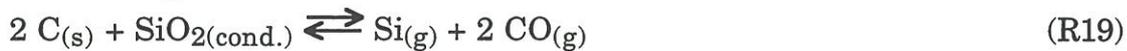
(a) SiC / O₂**(b) C / O₂****(c) SiC / SiO₂****(d) C / SiO₂**

Table 2 : Main chemical reaction equations which involve gaseous product formation at a β -SiC (with possible C inclusions) sample surface in oxidizing (O₂ / carrier gas) environment.

Control reaction	(R5) or (R4)			(R2)			R(17)				
$P_{O_2}^b$	10^5	10^4	10^3	10^2	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
T(K)											
1300	200000	20000	2000	332.84	39.941	3.9531	0.4285	0.4285	0.4285	0.4285	0.4285
1400	200000	20000	2817.4	399.19	39.941	4.5884	4.5884	4.5884	4.5884	4.5884	4.5884
1500	200000	21476	3922.1	399.93	39.941	35.548	35.548	35.548	35.548	35.548	35.548
1600	200000	33850	3998.5	399.93	211.84	211.84	211.84	211.84	211.84	211.84	211.84
1700	232157	39579	4000,0	1017.3	1017.3	1017.3	1017.3	1017.3	1017.3	1017.3	1017.3
1800	331483	39981	4082.4	4082.4	4082.4	4082.4	4082.4	4082.4	4082.4	4082.4	4082.4
1900	389745	39999	14087	14087	14087	14087	14087	14087	14087	14087	14087
2000	399053	42731	42731	42731	42731	42731	42731	42731	42731	42731	42731
2100	399900	114565	114565	114565	114565	114565	114565	114565	114565	114565	114565
2200	399987	279413	279413	279413	279413	279413	279413	279413	279413	279413	279413
2300	627729	627729	627729	627729	627729	627729	627729	627729	627729	627729	627729

(a) for pure β -SiC

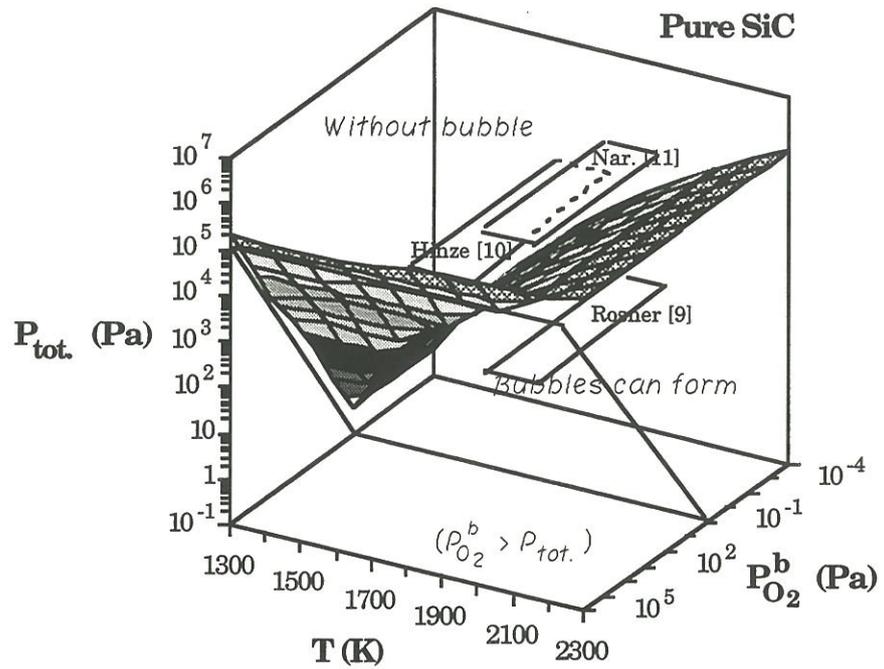
Control reaction	(R5) or (R4)			(R2)			R(21)				
$P_{O_2}^b$	10^5	10^4	10^3	10^2	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
T(K)											
1300	200000	20000	2000	332.84	39.941	3.9531	2.9594	2.9594	2.9594	2.9594	2.9594
1400	200000	20000	2817.4	399.19	39.941	27.819	27.819	27.819	27.819	27.819	27.819
1500	200000	21476	3922.1	399.93	192.60	192.60	192.60	192.60	192.60	192.60	192.60
1600	200000	33850	3998.5	1040.5	1040.5	1040.5	1040.5	1040.5	1040.5	1040.5	1040.5
1700	232157	39579	4583.8	4583.8	4583.8	4583.8	4583.8	4583.8	4583.8	4583.8	4583.8
1800	331483	39981	17042	17042	17042	17042	17042	17042	17042	17042	17042
1900	389745	54933	54933	54933	54933	54933	54933	54933	54933	54933	54933
2000	399053	156752	156752	156752	156752	156752	156752	156752	156752	156752	156752
2100	399900	397723	397723	397723	397723	397723	397723	397723	397723	397723	397723
2200	922754	922754	922754	922754	922754	922754	922754	922754	922754	922754	922754
2300	1980962	1980962	1980962	1980962	1980962	1980962	1980962	1980962	1980962	1980962	1980962

(b) for β -SiC containing C inclusions

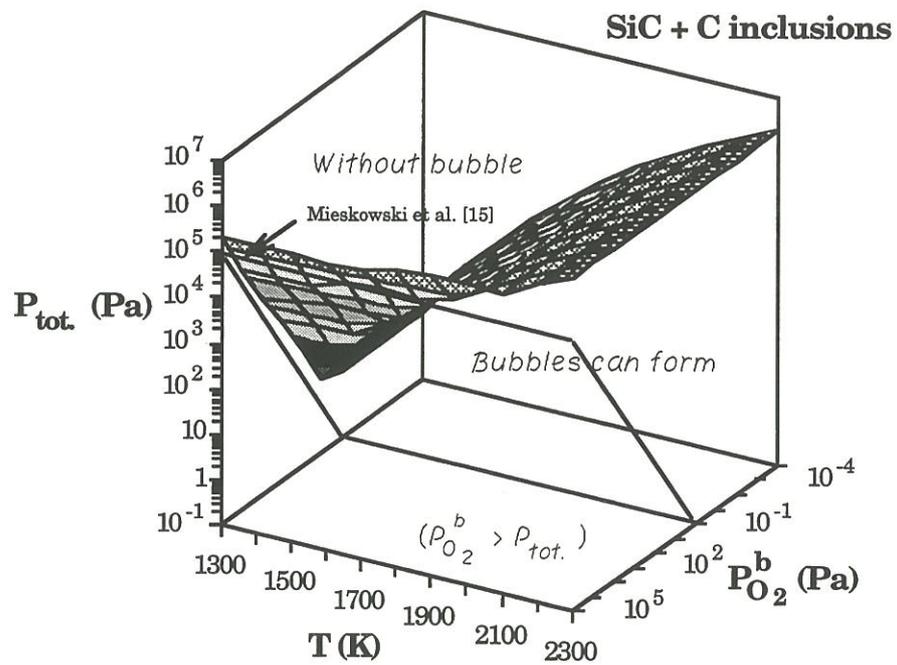
Table 3 : Total pressure threshold values (P_{tot}^s) delimiting the region where bubbles can be formed in the silica layer covering a SiC sample.

graph and compared to the threshold surface in figure 15. Narushima et al. [11] and Hinze and Graham [10] also studied the active-to-passive oxidation transition of SiC using a microbalance and did not mention any oscillating signal or formation of bubbles in the silica layer : they were working at total pressures higher than the threshold. Rosner and Allendorf [9] worked with CVD β -SiC filament and measured the reduction in diameter of the oxidized specimens but did not study the physical properties of the silica layer possibly formed. However they were working in conditions where they could have observed bubbles in the silica layer. Mieskowski et al. [15] studied the bubble formation phenomenon in the temperature range 1200-1400°C at atmospheric pressure (10^5 Pa) during oxidation tests performed on single crystal (α type) and sintered polycrystalline (α and β type) SiC. Bubbles were observed in the silica layer formed on the surface of the sintered materials oxidized at 1300°C under 10^5 Pa total pressure whereas none has been found on single crystal SiC. Their formation were thus thought to arise from carbon inclusions which are common in the sintered materials but rare in SiC single crystal. However, in the conditions investigated by Mieskowski et al. [15], the calculated values of P_{tot}^S for pure SiC (figure 15(a)) and for a material containing C inclusions (figure 15(b)) are equal, which can not explain the difference experimentally observed.

(ii) *Physical properties of the oxide layer.* The latter condition necessary for bubbles to form in the silica film concerns some physical properties of the oxide layer. An overpressure has to establish between the two faces of the sample. It implies that the gaseous products cannot escape easily from the SiC/SiO₂ interface. A crystalline SiO₂ film poorly adherent to the SiC substrate and often cracked does not fit these conditions. An amorphous oxide layer held at a temperature greater than the one corresponding to the “glassy” transition is likely to be blown up by bubbles. That is the case observed at 1600°C and illustrated in figures 12 and 13.



(a) for pure β -SiC



(b) for β -SiC containing C inclusions

Figure 15 : Theoretical surface delimiting the regions where bubbles can form or not in the silica film which is covering a SiC sample surface. P_{tot} - T - $P_{O_2}^b$ conditions investigated by Narushima et al. [11], Hinze and Graham [10], Rosner and Allendorf [9] and Mieskowski et al. [15] are also indicated.

Figure 16 shows the relationship between mass loss rate per unit area, \mathcal{R} , and oxygen partial pressure in the active oxidation regime ($P_{O_2}^b < P_{O_2}^t$). For given T , $P_{tot.}$ and V_{gas} conditions, the experimental ($\mathcal{R}, P_{O_2}^b$) points fall into lines approximately starting at zero point ($\mathcal{R} \approx 0$ at $P_{O_2}^b = 0$) indicating then that \mathcal{R} is a linear function of $P_{O_2}^b$. The slope, $\frac{d\mathcal{R}}{dP_{O_2}^b}$, of these lines were determined by linear regression analysis. They are presented in a $\frac{d\mathcal{R}}{dP_{O_2}^b} - \sqrt{T}$ plot in figure 17. At a linear gas flow rate of 10 m.s^{-1} , no influence of total pressure on \mathcal{R} (or $\frac{d\mathcal{R}}{dP_{O_2}^b}$) is experimentally detected in the range 100-800 Pa. In contrast $\frac{d\mathcal{R}}{dP_{O_2}^b}$ is greatly affected by an increase of V_{gas} from 10 to 60 m.s^{-1} and this influence depends on temperature. At 1600°C and 100 Pa total pressure, \mathcal{R} is about ten fold greater for $V_{gas} = 60 \text{ m.s}^{-1}$ than for 10 m.s^{-1} . Such a dramatic influence of linear gas flow rate on \mathcal{R} implies that the kinetics of active oxidation is controlled by mass transport phenomena in the conditions investigated in this study. A chemically controlled kinetics oxidation would in fact lead to \mathcal{R} values independent of V_{gas} . Narushima et al. [16] working at high temperature, atmospheric total pressure (0.1 MPa) and low flow rate, observed that \mathcal{R} was a linear function of $P_{O_2}^b$ and of the square root of temperature. They therefore inferred that the active oxidation of SiC was kinetically controlled by the O_2 diffusion in the gas boundary layer. At given $P_{tot.}$ and V_{gas} conditions, a linear dependence of \mathcal{R} on \sqrt{T} can be admitted (figure 17), although even drawn in a \mathcal{R} - T plan these experimental points roughly fall into a line. However, the exact nature of the gaseous species (O_2 , CO or SiO) which diffusion limits the active oxidation rate of SiC cannot be actually clearly defined.

The mass loss rate per unit area of a SiC substrate oxidized according to one of the reaction equations (R1) to (R6) are estimated (annexe 6) and presented

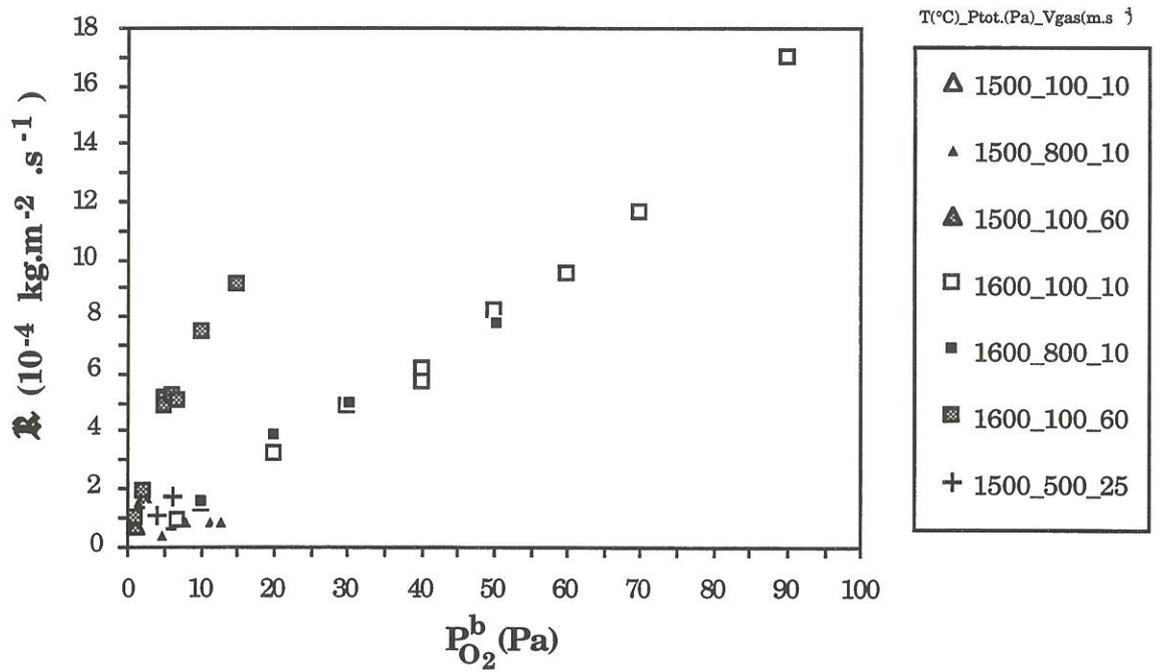


Figure 16 : Dependence of weight loss rate per unit area of CVD β -SiC on oxygen partial pressure for different T , P_{tot} . and V_{gas} conditions.

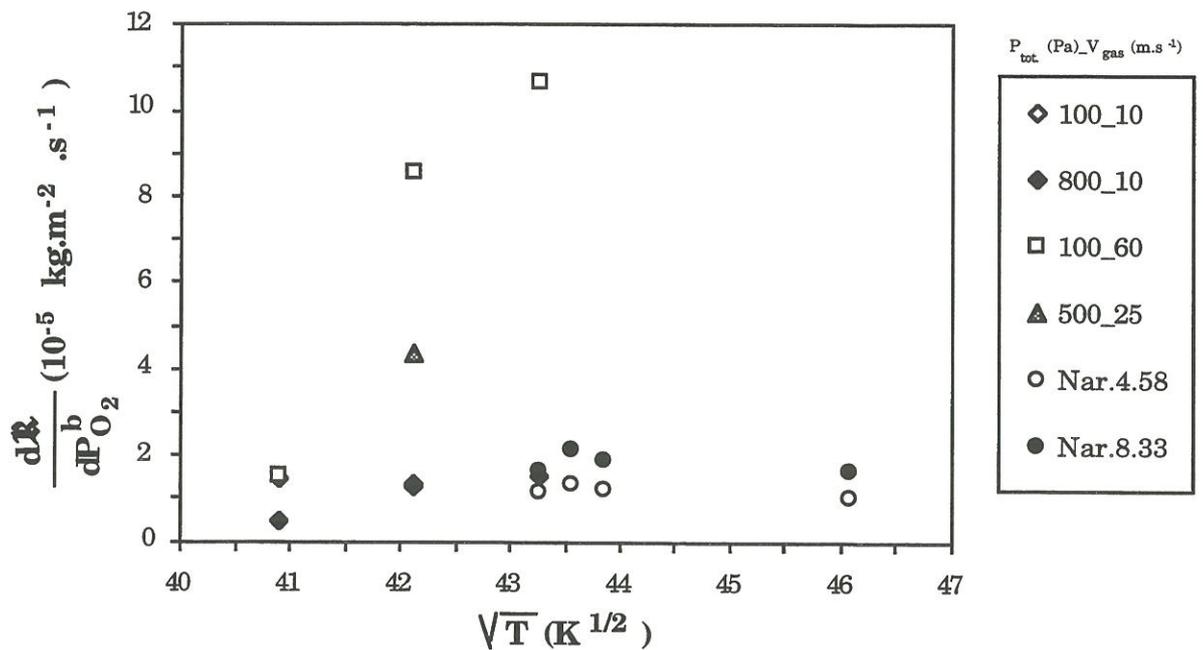


Figure 17 : Dependence of weight loss rate per unit area of CVD β -SiC on square root of temperature for different P_{tot} . and V_{gas} conditions.

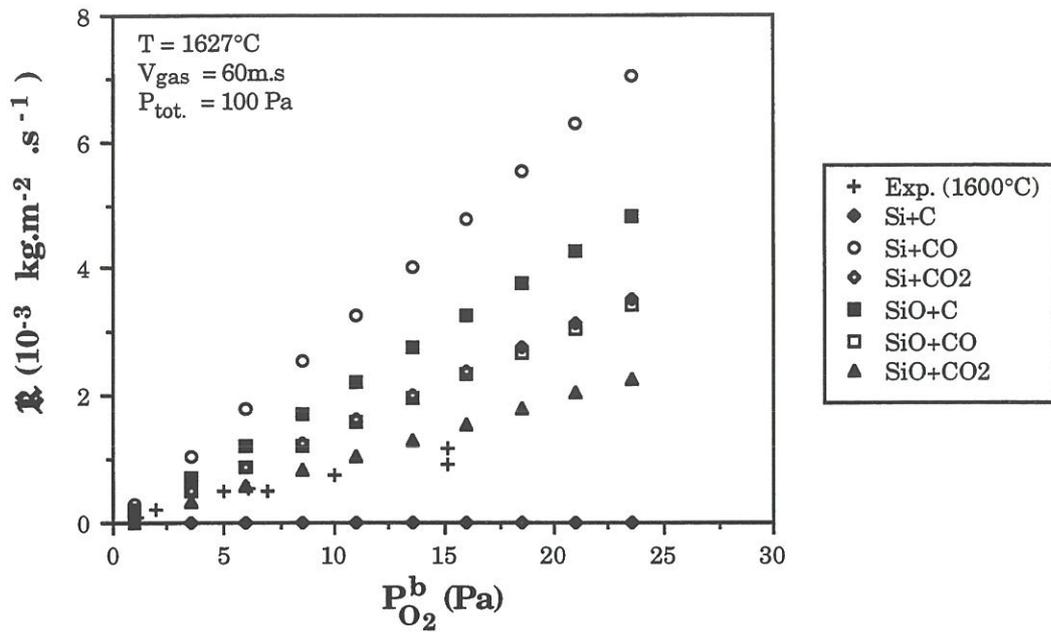


Figure 18 : Dependence of estimated mass loss rates per unit area of CVD β -SiC on oxygen partial pressure.

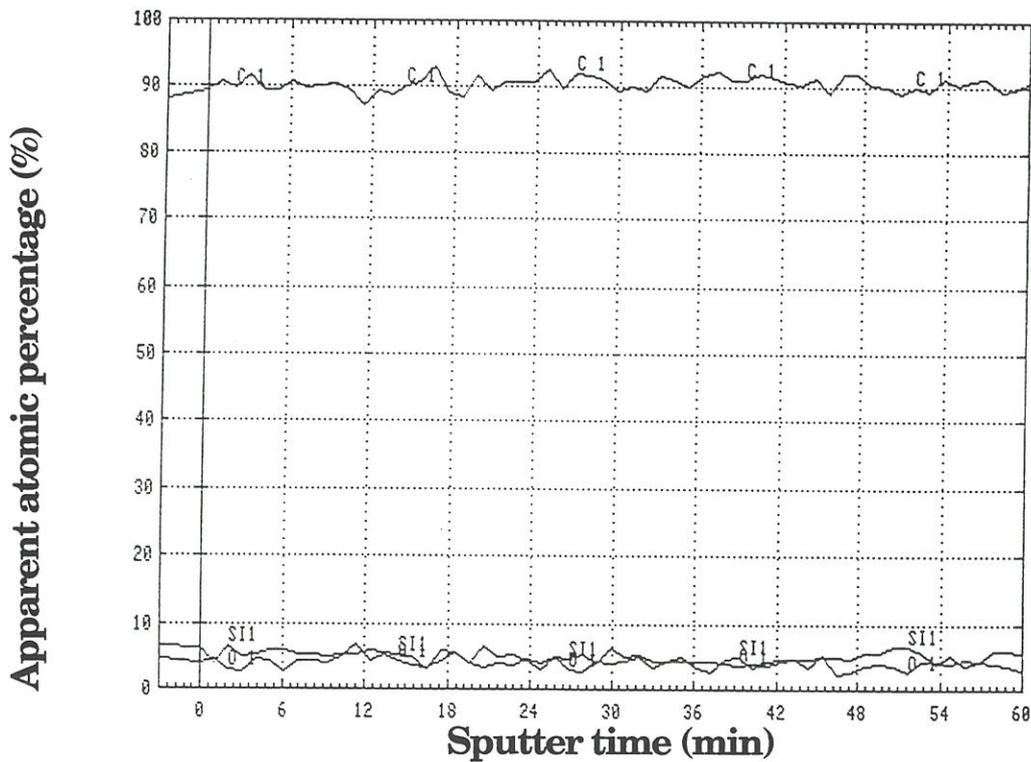


Figure 19 : Composition profile determined by AES and argon ion sputtering ($18\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ reference Ta_2O_5) of a SiC substrate oxidized at 1700°C , $P_{\text{tot.}} = 400\text{ Pa}$, $V_{\text{gas}} = 36\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and $P_{\text{O}_2}^b = 84\text{ Pa}$.

in figure 18. The decomposition of SiC according to reaction (R1) is negligible and leads to mass loss rates per unit area much lower than those determined experimentally. Ervin [17] studying the SiC thermal stability, already observed that the slightest presence of oxygen significantly increases the removal rate of a SiC sample.

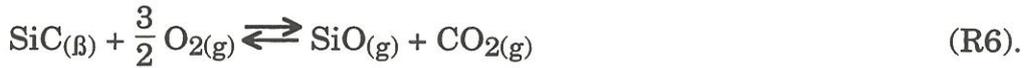
Oxidation of SiC according to reaction :



leads to one of the most important mass loss rate per unit area. A solid carbon layer is frequently observed on the surface of an oxidized specimen (figure 19), particularly at high temperatures (e.g. 1700°C). The experimental rates shown in figure 18 are of the order of magnitude of those corresponding to equations :



and :



IV - CONCLUSION

Experimental ($T ; P_{\text{O}_2}^t$) transition points were determined at low total pressures (100 to 800 Pa) and high temperatures (1300 to 1700°C). They correspond to conditions for which the mass loss rate per unit area of an SiC substrate is maximum.

In the passive oxidation regime, the silica layer is not uniform on the sample surface and the SiC specimen globally undergoes a mass loss. At high temperatures (e.g. 1600°C) bubbles form at the SiC-SiO₂ interface disrupting the oxide film.

The mass loss rate per unit area of an SiC sample actively oxidized is a linear function of oxygen partial pressure. It is highly dependent on the linear gas flow rate : the kinetics of active oxidation is controlled by mass transport

phenomena in the conditions investigated in this study ($1300^{\circ}\text{C} < T < 1700^{\circ}\text{C}$, $10 < V_{\text{gas}} < 60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and $100 < P_{\text{tot.}} < 800 \text{ Pa}$).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by both SEP and MRES through a grant given to B. Schneider. The authors are indebted to R.E. Tressler (Pennsylvania State Univ.) and J. Lahaye (CRPCSS-Mulhouse) for valuable discussions.

REFERENCES

- [1] N. S. Jacobson, "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[1] 3-28 (1993).
- [2] J.A. Costello, R.E. Tressler, "Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics : I, In Dry Oxygen", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**[9] 674-81 (1986).
- [3] B. Schneider, A. Guette, C. Bernard, P. Rocabois, M. Cataldi, "A Thermodynamic and Experimental Approach to the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide : Part II, Revised Model Including the Influence of Total Pressure and Linear Gas Flow Rate", to be submitted to the *Journal of the European Ceramic Society*.
- [4] B. Schneider, A. Guette, J. Thébault, M. Cataldi, R.E. Tressler, "A Thermodynamic and Experimental Approach to the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide : Part I, Thermodynamic Model Based on Volatility Diagrams", to be submitted to the *Journal of the European Ceramic Society*.
- [5] W.F. McClune, T.M. Maguire, B. Post, S. Weissman, H.F. McMurdie, L. Zwell, M.C. Morris, "Powder Diffraction File - Inorganic Phases", JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1990.

- [6] L. H. Keys, "The Oxidation of Silicon Carbide", Proceedings of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys, Vol.77-1, The Electrochem. Soc., 681-96 (1977).
- [7] T. Narushima, T. Goto, Y. Yokoyama, J. Hagiwara, Y. Igushi, T. Hirai, "High-Temperature Active Oxidation and Active-to-Passive Transition of Chemically Vapor-Deposited Silicon Nitride in N₂-O₂ and Ar-O₂ Atmospheres", J. Am. Ceram. Soc., **77**[9] 2369-75 (1994).
- [8] W.C. Tripp, H.C. Graham, "Oxidation of Si₃N₄ in the Range 1300° to 1500°C", J. Am. Ceram. Soc., **59**[9-10] 399-403 (1976).
- [9] D. E. Rosner, H. D. Allendorf, "High Temperature Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Pyrolytic Silicon Carbide in Dissociated Gases", J. Physical Chem., **74**[9] 1829-1839 (1970).
- [10] J. W. Hinze, H. C. Graham, "The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime", J. Electrochem. Soc., **123**[7] 1066-1073 (1976).
- [11] T. Narushima, T. Goto, T. Hirai, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of CVD-SiC", Proceedings of the International Meeting on Advanced Materials, Vol.4 , pp295-300 (1989).
- [12] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, F. A. Brassart, "The Oxidation of Silicon Carbide at 1150°C to 1400°C and 9 x 10⁻³ to 5 x 10⁻¹ Torr Oxygen Pressure", J. Electrochem. Soc., **113**[12] 1311-1314 (1966).
- [13] B. Berton, M.P. Bacos, D. Demange, J. Lahaye, "High-temperature Oxidation of Silicon Carbide in simulated Atmospheric Re-Entry Conditions", J. Mater. Science, **27** 3206-10 (1992).
- [14] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, JANAF Thermochemical Tables, 3d ed., J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.14, Suppl.1, 1985.

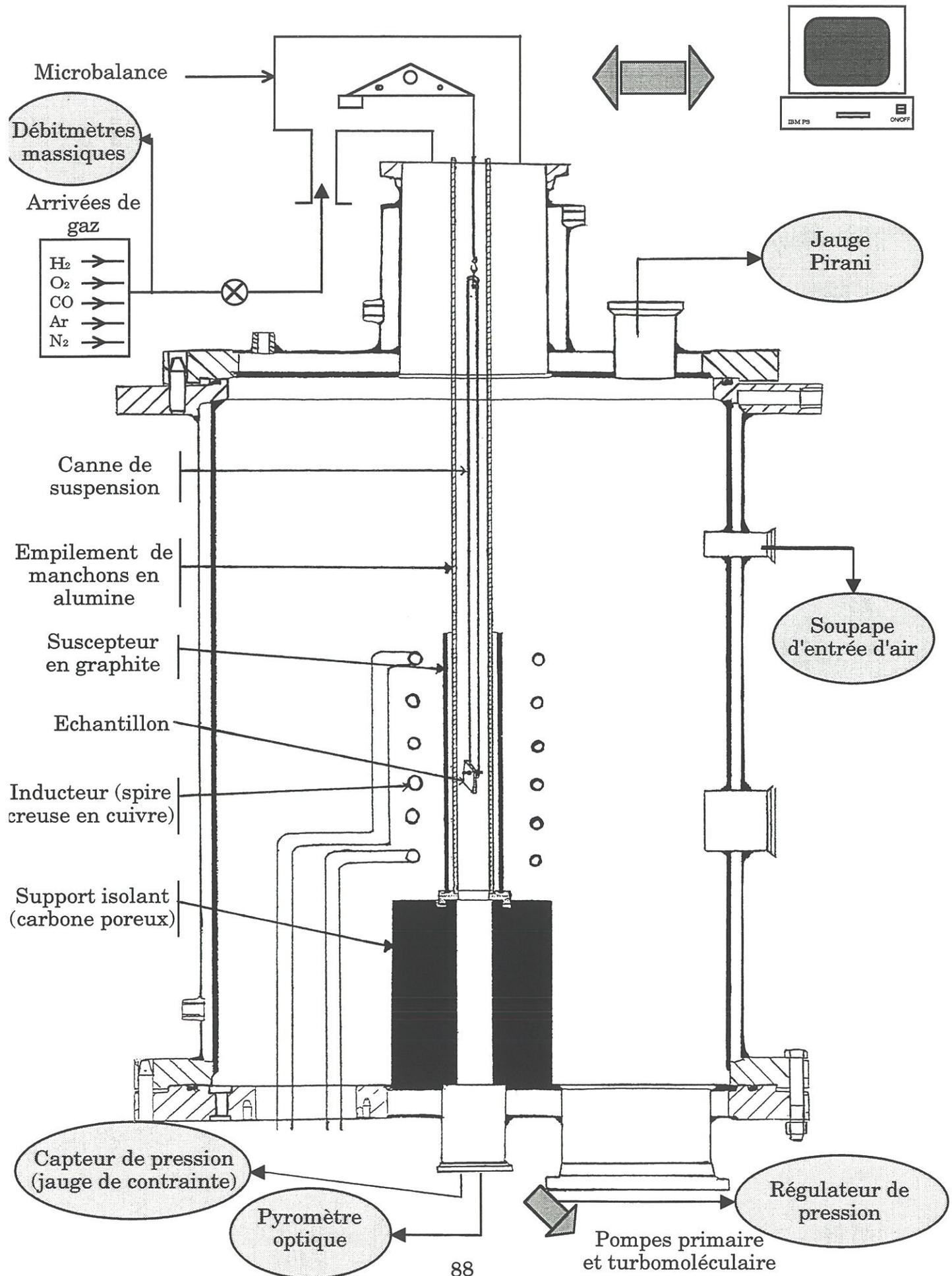
- [15] D.M. Mieskowski, T.E. Mitchell, A.H. Heuer, "Bubble Formation in Oxide Scales on SiC", *Communications of the Am. Ceram. Soc.*, C17-C18 (Jan. 1984).
- [16] T. Narushima, T. Goto, Y. Igushi, T. Hirai, "High-Temperature Active Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in an Ar-O₂ Atmosphere", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**[10] 2583-86 (1991).
- [17] G. Ervin, "Oxidation Behavior of Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**[9] 347-52 (1958).

ANNEXES

ANNEXES

<i>Annexe 0 (publication III)</i> <i>Four de traitement haute température</i>	88
<i>Annexe 1 (publication I)</i> <i>Construction des diagrammes d'espèces volatiles</i>	89
<i>Annexe 2 (publication II)</i> <i>Détermination de χ_{opt}</i>	93
<i>Annexe 3 (publication II)</i> <i>Algorithme</i>	99
<i>Annexe 4 (publication III)</i> <i>Calcul de $\mathcal{R}_{form.C}$ et $\mathcal{R}_{glob.}$</i>	114
<i>Annexe 5 (publication III)</i> <i>Estimation de $\mathcal{R}_{vol.SiO_2}$</i>	115
<i>Annexe 6 (publication III)</i> <i>Estimation de $\mathcal{R}_{cons.SiC}$</i>	120

Annexe 0 (publication III)
Four de traitement haute température



Annexe 1 (publication I)

Construction des diagrammes d'espèces volatiles

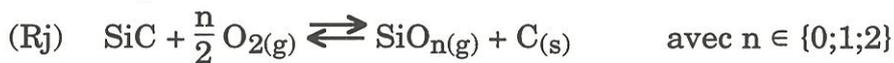
Les diagrammes d'espèces volatiles sont des graphes isothermes représentant les pressions partielles de deux espèces gazeuses en équilibre avec les phases condensées du système considéré.

Dans le cas du ternaire Si-C-O utilisé pour les problèmes d'oxydation du carbure de silicium (SiC), les espèces condensées considérées sont SiC, SiO_{2(cond.)} et C_(s) et les espèces gazeuses : O_{2(g)}, Si_(g), SiO_(g), SiO_{2(g)}, CO_(g) et CO_{2(g)}. La pression partielle de O_{2(g)} (espèce oxydante) est portée sur l'axe des abscisses du diagramme, l'espèce SiO_{n(g)} (avec n ∈ {0;1;2}) étant représentée sur l'axe des ordonnées. Les échelles des deux axes (abscisses et ordonnées) sont logarithmiques.

Les différents équilibres considérés correspondent aux différentes réactions possibles dans le système étudié. Pour le ternaire Si-C-O ces réactions peuvent être réparties en trois grands groupes :

- décomposition et oxydation active du SiC

- avec dépôt de carbone (C_(s)) :



l'équilibre thermodynamique se traduit par :

$$\Delta G_{R_j} = 0 = \Delta G_{R_j}^0 + R T \ln \left(\frac{P_{\text{SiO}_n}}{(P_{\text{O}_2})^{\frac{n}{2}}} \right)$$

d'où :

$$\ln(P_{\text{SiO}_n}) = \frac{n}{2} \ln(P_{\text{O}_2}) - \frac{\Delta G_{R_j}^0}{R T}$$
$$\log(P_{\text{SiO}_n}) = \frac{n}{2} \log(P_{\text{O}_2}) - \frac{\Delta G_{R_j}^0}{R T \ln(10)}$$

Dans le diagramme d'espèces volatiles du ternaire Si-C-O, cet équilibre est donc représenté par une droite d'ordonnée à l'origine $-\frac{\Delta G_{Rj}^0}{R T \ln(10)}$ et de pente $\frac{n}{2}$.

- avec formation de $CO_{(g)}$ ou $CO_{2(g)}$:



L'équilibre thermodynamique se traduit par :

$$\Delta G_{Rj} = 0 = \Delta G_{Rj}^0 + R T \ln \left(\frac{P_{SiO_n} P_{CO_m}}{(P_{O_2})^{\frac{n+m}{2}}} \right)$$

et :

$$P_{SiO_n} = P_{CO_m}$$

de là :

$$\ln(P_{SiO_n}) = \frac{n+m}{4} \ln(P_{O_2}) - \frac{\Delta G_{Rj}^0}{2 R T}$$

$$\log(P_{SiO_n}) = \frac{n+m}{4} \log(P_{O_2}) - \frac{\Delta G_{Rj}^0}{2 R T \ln(10)}$$

- oxydation passive du SiC

- avec dépôt de carbone (C(s)) :



L'équilibre thermodynamique se traduit par :

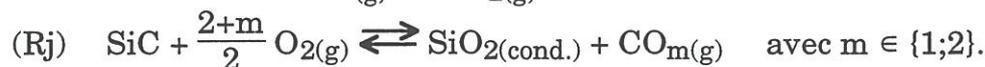
$$\Delta G_{Rj} = 0 = \Delta G_{Rj}^0 + R T \ln \left(\frac{1}{P_{O_2}} \right)$$

ainsi :

$$\ln(P_{O_2}) = \frac{\Delta G_{Rj}^0}{R T}$$

$$\log(P_{O_2}) = \frac{\Delta G_{Rj}^0}{R T \ln(10)}$$

- avec formation de $CO_{(g)}$ ou $CO_{2(g)}$:



L'équilibre thermodynamique se traduit par :

$$\Delta G_{Rj} = 0 = \Delta G_{Rj}^0 + R T \ln \left(\frac{P_{CO_m}}{(P_{O_2})^{\frac{2+m}{2}}} \right)$$

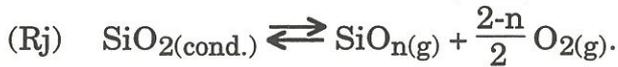
d'où :

$$\ln(P_{O_2}) = \frac{2}{2+m} \ln(P_{CO_m}) + \frac{2 \Delta G_{Rj}^0}{(2+m) R T}$$

$$\log(P_{O_2}) = \frac{2}{2+m} \log(P_{CO_m}) + \frac{2 \Delta G_{Rj}^0}{(2+m) R T \ln(10)}$$

Pour une pression partielle de $CO_{m(g)}$ donnée, la représentation de cet équilibre dans le diagramme d'espèces volatiles est une portion de droite verticale ($\log(P_{O_2}) = C^{te}$).

• volatilisation de $SiO_{2(cond.)}$



L'équilibre thermodynamique se traduit par :

$$\Delta G_{Rj} = 0 = \Delta G_{Rj}^0 + R T \ln \left(P_{SiO_n} (P_{O_2})^{\frac{2-n}{2}} \right)$$

ainsi :

$$\ln(P_{SiO_n}) = \frac{n-2}{2} \ln(P_{O_2}) - \frac{\Delta G_{Rj}^0}{R T}$$

$$\log P_{SiO_n} = \frac{n-2}{2} \log(P_{O_2}) - \frac{\Delta G_{Rj}^0}{R T \ln(10)}$$

Dans le tracé final, seuls les équilibres relatifs à l'espèce gazeuse siliciée majoritaire (valeur la plus élevée de la pression partielle) sont conservés, les autres portions de droite n'apparaissent pas dans le diagramme d'espèces volatiles. La figure 1 schématise un tel diagramme, dans lequel les réactions (R4) à (R6) représentent les conditions d'oxydation active du SiC et (R14) la volatilisation de la silice. Tpt désigne le point où SiC et $SiO_{2(cond.)}$ peuvent être simultanément en équilibre avec $SiO_{(g)}$. Ces diagrammes ne donnent pas les domaines de stabilité des différentes phases, seules les droites ont une

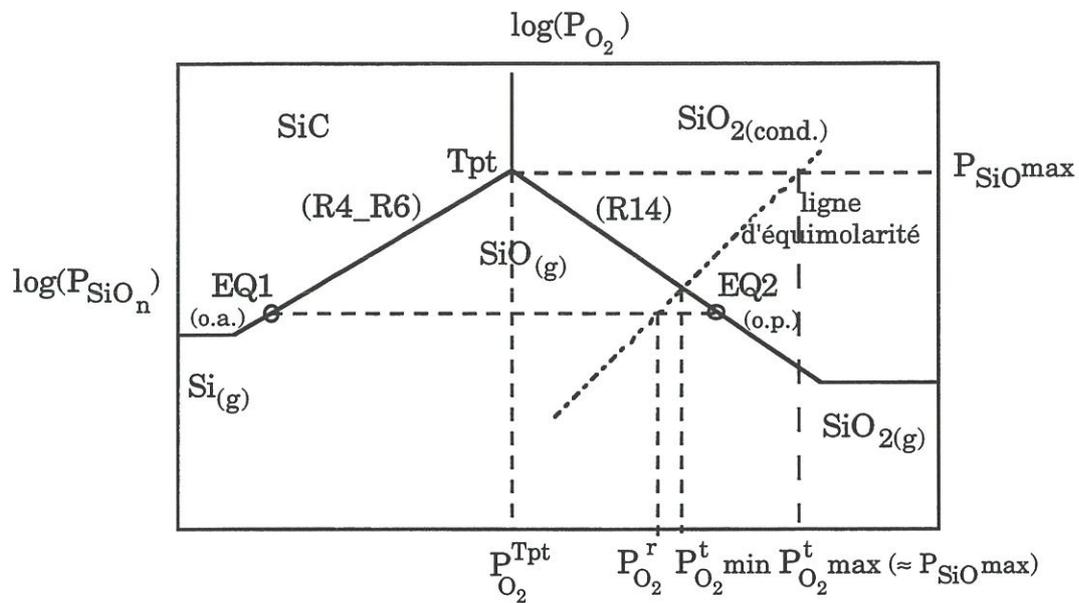
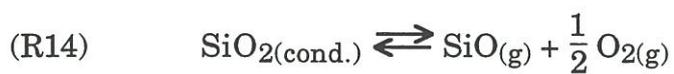
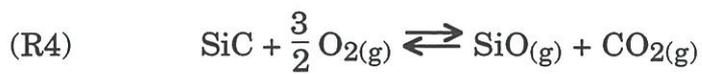
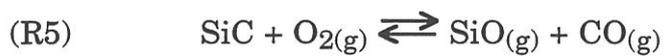
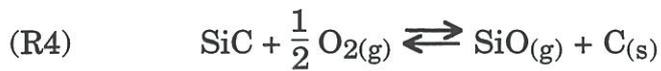
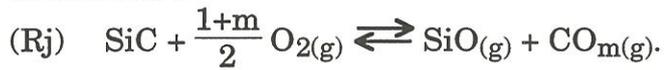


Figure 1 : Schéma du diagramme d'espèces volatiles du ternaire Si-C-O.



signification physique : elles représentent des conditions d'équilibre thermodynamique du système.

Contrairement aux autres lignes du diagramme, la ligne d'équimolarité ne traduit pas des conditions d'équilibre thermodynamique mais permet de relier les pressions partielles de $\text{SiO}_{(g)}$ formé à la surface du substrat en SiC et de $\text{O}_{2(g)}$ introduit dans le réacteur sur la base d'un bilan de matière. Elle est liée à l'équation de la réaction d'oxydation active conduisant à la formation de SiO considérée :



Une mole de $\text{O}_{2(g)}$ réagit avec $\frac{2}{1+m}$ mole(s) de SiC pour donner $\frac{2}{1+m}$ mole(s) de $\text{SiO}_{(g)}$:

$$P_{\text{SiO}} = \frac{2}{1+m} P_{\text{O}_2}$$

L'équation de la ligne d'équimolarité est donc :

$$\log(P_{\text{SiO}}) = \log(P_{\text{O}_2}) + \log\left(\frac{2}{1+m}\right)$$

N.B. Lorsque, dans la publication I, on parle de la pente de la ligne d'équimolarité il s'agit du rapport $\frac{2}{1+m}$ (pente de la droite correspondante dans un graphe qui ne serait pas en échelle logarithmique).

Annexe 2 (publication II)

Détermination de x_{opt}

$$\Delta G_{R14} = \Delta G_{Rj}^0 + R T \ln \left[P_{SiO}^{int.} \left(1 - \frac{x}{\partial_{SiO}} \right) \sqrt{\frac{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{\partial_{O_2}} x + \alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.}} \right] \quad (9)$$

$$\frac{\partial \Delta G_{R14}}{\partial x} = R T \frac{N}{D}$$

avec :

$$N = P_{SiO}^{int.} \left(- \sqrt{\frac{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{\partial_{O_2}} x + \alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.}} \right) \frac{1}{\partial_{SiO}} + \frac{(1 - \frac{x}{\partial_{SiO}}) \left(\frac{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{\partial_{O_2}} \right)}{2 \sqrt{\frac{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{\partial_{O_2}} x + \alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.}}}$$

$$D = P_{SiO}^{int.} \left(1 - \frac{x}{\partial_{SiO}} \right) \sqrt{\frac{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{\partial_{O_2}} x + \alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.}}$$

Soient :

$$N' = \frac{N}{P_{SiO}^{int.}} \sqrt{\frac{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{\partial_{O_2}} x + \alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.}}$$

$$D' = \frac{D}{P_{SiO}^{int.}} \sqrt{\frac{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{\partial_{O_2}} x + \alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.}}$$

$$\frac{\partial \Delta G_{R14}}{\partial x} = R T \frac{N'}{D'}$$

$$N' = \frac{-1}{\partial_{SiO}} \left(\frac{(1-\alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{\partial_{O_2}} x + \alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.} \right) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{x}{\partial_{SiO}} \right) \left(\frac{(1-\alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{\partial_{O_2}} \right)$$

$$D' = \left(1 - \frac{x}{\partial_{SiO}} \right) \left(\frac{(1-\alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{\partial_{O_2}} x + \alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.} \right)$$

d'où :

$$\frac{\partial \Delta G_{R14}}{\partial x} = R T \left(\frac{-1}{\partial_{SiO} \left(1 - \frac{x}{\partial_{SiO}} \right)} + \frac{(1-\alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{2 \left(\left((1-\alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.} \right) x + \partial_{O_2} \left(\alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.} \right) \right)} \right)$$

$$\frac{\partial \Delta G_{R14}}{\partial x} = R T \left(\frac{-1}{\partial_{SiO} - x} + \frac{(1-\alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{2 \left(\left((1-\alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.} \right) x + \partial_{O_2} \left(\alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.} \right) \right)} \right)$$

Signe de $\frac{\partial \Delta G_{R14}}{\partial x}$:

$$(E1) \frac{\partial \Delta G_{R14}}{\partial x} < 0$$

$$Df = [0; \partial_{SiO}] \cap \{x \in \mathfrak{R} / \left((1-\alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.} \right) x + \partial_{O_2} \left(\alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.} \right) \neq 0\}$$

$$Df = [0; \partial_{SiO}]$$

$$(E1) \Leftrightarrow R T \left(\frac{-1}{\partial_{SiO} - x} + \frac{(1-\alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{2 \left(\left((1-\alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.} \right) x + \partial_{O_2} \left(\alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.} \right) \right)} \right) < 0$$

$$(E1) \Leftrightarrow \frac{-1}{\partial_{SiO} - x} + \frac{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{2 (((1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}) x + \partial_{O_2} (\alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.}))} < 0$$

$$(E1) \Leftrightarrow \frac{2}{\partial_{SiO} - x} > \frac{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}}{((1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}) x + \partial_{O_2} (\alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.})}$$

$$(E1) \Leftrightarrow (\partial_{SiO} - x) ((1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}) < 2 (((1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}) x + \partial_{O_2} (\alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.}))$$

$$(E1) \Leftrightarrow 3 ((1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}) x > \partial_{SiO} ((1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}) - 2 \partial_{O_2} (\alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.})$$

$$(E1) \Leftrightarrow x > \frac{\partial_{SiO}}{3} - \frac{2 \partial_{O_2} (\alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.})}{3 ((1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.})}$$

$$(E1) \Leftrightarrow x > \frac{\partial_{SiO}}{3} + \frac{2 \partial_{O_2}}{3} \left(1 - \frac{P_{O_2}^b}{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}} \right)$$

Soit :

$$x_{opt.} = \frac{\partial_{SiO}}{3} + \frac{2 \partial_{O_2}}{3} \left(1 - \frac{P_{O_2}^b}{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}} \right)$$

x	0	x _{opt.}	∂SiO
$\frac{\partial \Delta G_{R14}}{\partial x}$	+	-	
ΔG_{R14}			

Limites :

En $x = 0$:

$$\Delta G_{R14}(x = 0) = \Delta G_{R14}^0 + R T \ln(P_{SiO}^{int.} \sqrt{P_{O_2}^{int.}})$$

$$\Delta G_{R14}(x = 0) = \Delta G_{R14}^0 + R T \ln(P_{SiO}^{int.} \sqrt{\alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.}})$$

En $x = x_{opt.}$:

$$\Delta G_{R14}(x = x_{opt.}) = \Delta G_{R14}^0 + R T \ln(P_{SiO}^{x_{opt.}} \sqrt{P_{O_2}^{x_{opt.}}})$$

avec :

$$P_{SiO}^{x_{opt.}} = \frac{P_{SiO}^b - P_{SiO}^{int.}}{\partial SiO} x_{opt.} + P_{SiO}^{int.}$$

$$P_{SiO}^{x_{opt.}} = \frac{P_{SiO}^b - P_{SiO}^{int.}}{\partial SiO} \left(\frac{\partial SiO}{3} + \frac{2 \partial O_2}{3} \left(1 - \frac{P_{O_2}^b}{(1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}} \right) \right) + P_{SiO}^{int.}$$

$$P_{\text{SiO}}^{\text{xopt.}} = \frac{P_{\text{SiO}}^{\text{b}} + 2 P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}}{3} + \frac{2 (P_{\text{SiO}}^{\text{b}} - P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}) \partial_{\text{O}_2}}{3 \partial_{\text{SiO}}} \left(1 - \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{b}}}{(1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}} \right)$$

$$P_{\text{SiO}}^{\text{xopt.}} \approx \frac{2 P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}}{3} \left(1 - \frac{\partial_{\text{O}_2}}{\partial_{\text{SiO}}} \left(1 - \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{b}}}{(1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}} \right) \right)$$

et :

$$P_{\text{O}_2}^{\text{xopt.}} = \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - P_{\text{O}_2}^{\text{int.}}}{\partial_{\text{O}_2}} x_{\text{opt.}} + P_{\text{O}_2}^{\text{int.}}$$

$$P_{\text{O}_2}^{\text{xopt.}} = \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - P_{\text{O}_2}^{\text{int.}}}{\partial_{\text{O}_2}} \left(\frac{\partial_{\text{SiO}}}{3} + \frac{2 \partial_{\text{O}_2}}{3} \left(1 - \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{b}}}{(1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}} \right) \right) + P_{\text{O}_2}^{\text{int.}}$$

$$P_{\text{O}_2}^{\text{xopt.}} = \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - (\alpha P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - P_{\text{SiO}}^{\text{int.}})}{\partial_{\text{O}_2}} \left(\frac{\partial_{\text{SiO}}}{3} + \frac{2 \partial_{\text{O}_2}}{3} \left(1 - \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{b}}}{(1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}} \right) \right) + (\alpha P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - P_{\text{SiO}}^{\text{int.}})$$

$$P_{\text{O}_2}^{\text{xopt.}} = \frac{(1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}}{\partial_{\text{O}_2}} \left(\frac{\partial_{\text{SiO}}}{3} + \frac{2 \partial_{\text{O}_2}}{3} \left(1 - \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{b}}}{(1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}} \right) \right) + (\alpha P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - P_{\text{SiO}}^{\text{int.}})$$

$$P_{\text{O}_2}^{\text{xopt.}} = \frac{((1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}) \partial_{\text{SiO}}}{3 \partial_{\text{O}_2}} + \frac{2 ((1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}})}{3} \left(1 - \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{b}}}{(1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}} \right) + \alpha P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}$$

$$P_{\text{O}_2}^{\text{xopt.}} = \frac{((1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}) \partial_{\text{SiO}}}{3 \partial_{\text{O}_2}} + \frac{2 ((1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}})}{3} - \frac{2 P_{\text{O}_2}^{\text{b}}}{3} + \alpha P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}$$

$$P_{\text{O}_2}^{\text{xopt.}} = \frac{((1 - \alpha) P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}) \partial_{\text{SiO}}}{3 \partial_{\text{O}_2}} + \frac{2 (-\alpha P_{\text{O}_2}^{\text{b}} + P_{\text{SiO}}^{\text{int.}})}{3} + \alpha P_{\text{O}_2}^{\text{b}} - P_{\text{SiO}}^{\text{int.}}$$

$$P_{O_2}^{x_{opt.}} = \frac{((1 - \alpha) P_{O_2}^b + P_{SiO}^{int.}) \partial_{SiO}}{3 \partial_{O_2}} + \frac{\alpha P_{O_2}^b - P_{SiO}^{int.}}{3}$$

Lorsque $x = \partial_{SiO}$, $P_{SiO} = P_{SiO}^b$ qui est proche de zéro et ΔG_{R14} tend donc vers $-\infty$.

Annexe 3 (publicationII) Algorithme

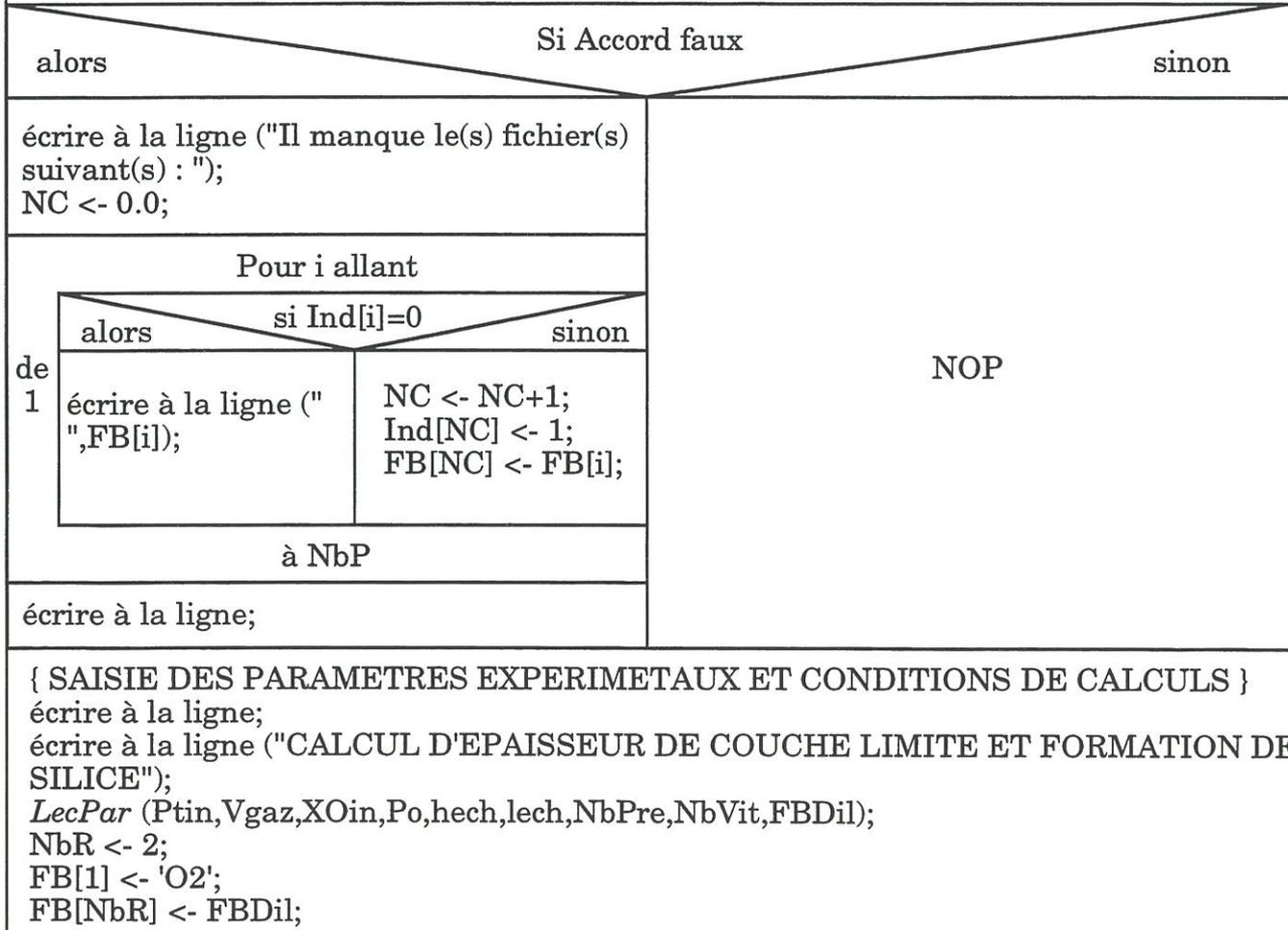
Procédure PbFSil.

Déclaration des variables :

Accord : booléen;
 FBDil : chaîne de caractères;
 NomFich : chaîne de caractères double;
 Ptot,Ptin,Vgaz,hech,lech,z,T,Vmél,MVmel,PO2a,XOin,Po : réels double précision;
 A,PSiO0,SX,Tsd,OmD,alpha,PSiOopt,PO2opt : réels double précision;
 NbR,NbP,i,j,NC,K,L,P,NbVit,NbPre : entiers;
 FB : tableau de chaîne de caractères;
 X,TemK,Val,CarD : tableaux de réels double précision;
 Ind : tableau d'entiers;
 Car : tableau de caractères;
 Vismel : fichier de réels double précision;
 FiComp : tableau de fichiers de réels double précision;
 Result,ResCL,Trans : fichiers texte;

Programme :

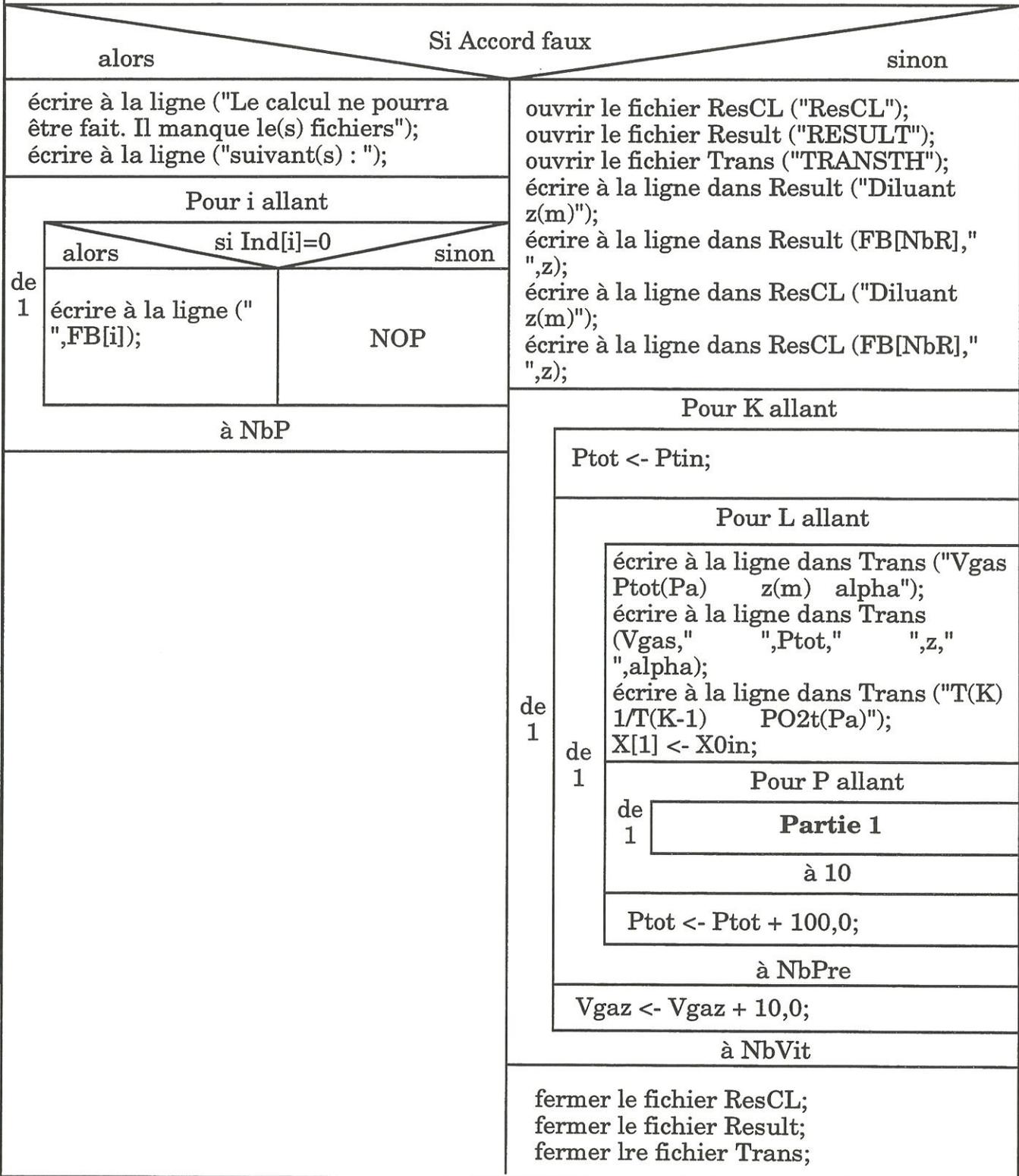
```
{ Existence des tables de viscosités dynamiques de O2, SiO et CO }
NbP <- 3;
FB[1] <- 'O2';
FB[2] <- 'SiO';
FB[3] <- 'CO';
{ Existence des tables }
Extavi (NbP,FB,Accord,Ind);
NC <- NbP;
```



```

X[NbR] <- 1-XOin;
écrire à la ligne;
écrire ("Entrer la côte z (niveau sur l'échantillon en mm) : ");
lire à la ligne (z);
z <- z*1.0e-003;
écrire ("Entrer le facteur alpha : ");
lire à la ligne (alpha);
{ CALCULS }
{ Existence des tables ViscDyn ? }
ExTaVi (NbR,FB,Accord,Ind);

```



Partie 1

```
PO2a <- X[1]*Ptot*alpha;
```

Pour i allant

```
Cpt[i] <- 0;
```

Pour j allant

de
1

de
1

```
Cond[i,j] <- vrai;  
Xp[i,j] <- 0,0;  
Tp[i,j] <- 0,0;
```

à 2

à 3

```
écrire à la ligne dans Result ("Vgaz(m.s-1) Ptot PO2a (Pa)");  
écrire à la ligne dans Result (Vgaz," ",Ptot," ",PO2a);  
écrire à la ligne dans ResCL ("Vgaz(m.s-1) Ptot(Pa) PO2a(Pa)");  
écrire à la ligne dans ResCL (Vgaz," ",Ptot," ",PO2a);  
écrire à la ligne dans ResCL ("T(K) dO2(m) dSiO(m) dCO(m)");  
écrire dans Result ("T(K) Xopt(m) X'opt(mm.K-1) ");  
écrire dans Result ("Xf(m) X'f(mm.K-1) Xmin(m)");  
écrire à la ligne dans Result (" Xmin(mm.K-1)");  
{ Calcul et sauvegarde sur fichier de la viscosité dynamique en fonction de T }  
FB[1] <- "O2";  
FB[NbR] <- FBDil;  
CaViMel (NbR,FB,X,Ptot);  
ConCat (FB[NbR],Suf,NomFich);  
Remise à zéro du fichier FiComp[NbR] (NomFich);
```

Pour j allant

de
1

```
lire dans FiComp[NbR] (CarD[j]);
```

à 3

```
Fermer le fichier FiComp[NbR];
```

alors

Si $NC \neq NbP$

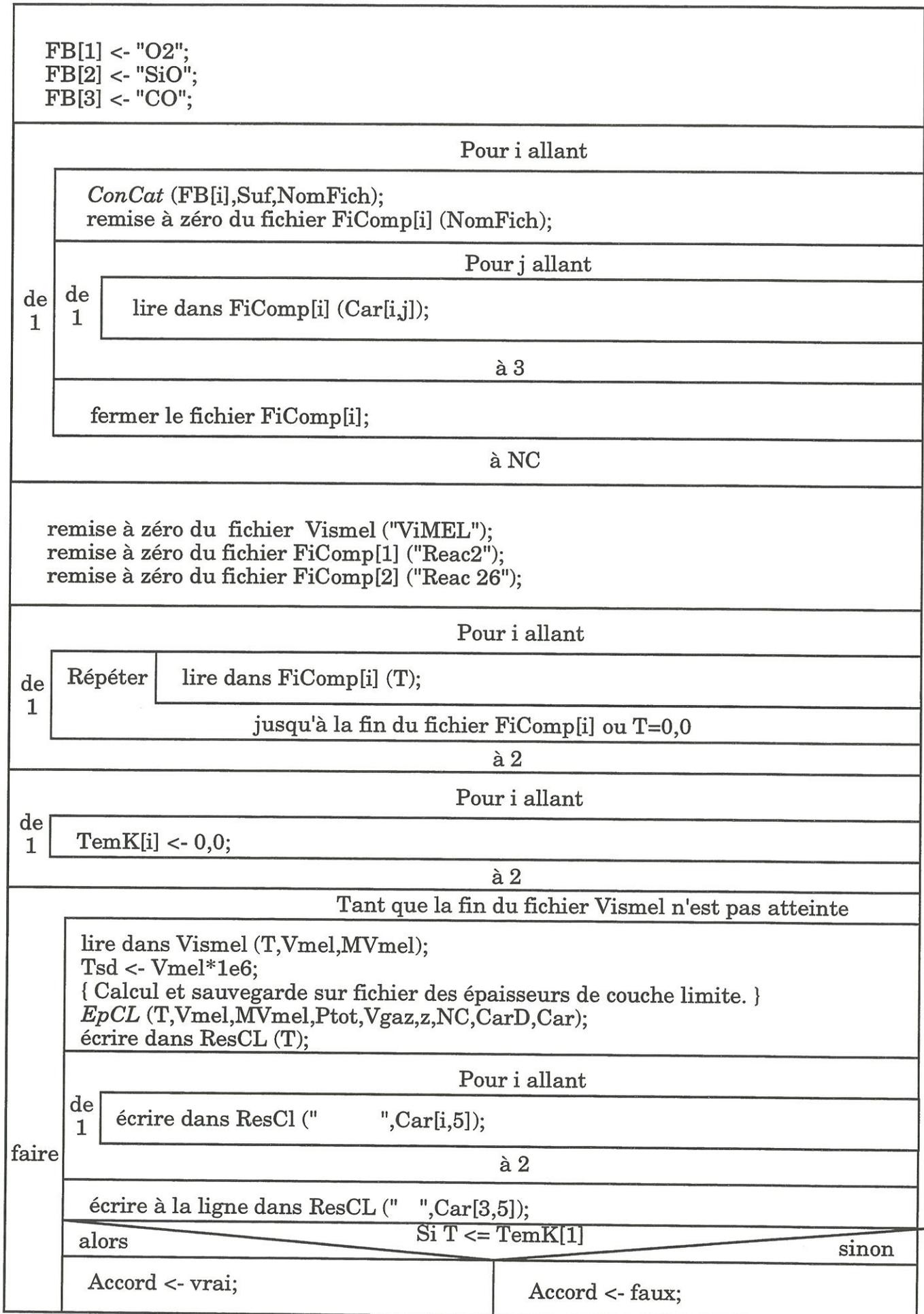
sinon

```
écrire à la ligne ("Les calculs demandés  
ne sont pas effectués. Il manque des  
fichiers.");
```

Partie 2

```
X[1] <- X[1] + Po;
```

Partie 2



	Tant que la fin du fichier FiComp[1] n'est pas atteinte et que Accord=false	
	lire dans FiComp[1] (TemK[1],Val[1]);	
faire	alors	Si TemK[1] >= T sinon
	Accord <- vrai;	NOP
	alors	Si T = TemK[1] sinon
	Partie 3	NOP
	alors	Si Cond[2,1] fausse sinon
	écrire dans Trans (Tt[2,1], ",(1/Tt[2,1])); écrire à la ligne dans Trans (" ",(PO2a/alpha));	NOP
	fermer le fichier Vismel;	
	Pour i allant	
de	fermer le fichier FiComp[i];	
1	à 2	

Partie 3

<pre>{Calcul de Xopt, Xf, Xmin et de la température de transition oxydation active-passive} A <- exp(-Val[1]*1.0e3/Rgp/T); PSiO0 <- PO2a-2e-5*PO2a2/A+12e-10*PO2a*PO2a2/A2; SX <- 1,0-PO2a/((1,0-alpha)*PO2a+alpha*PSiO0); SX <- Car[2,5]/3,0 + 2,0*Car[1,5]*SX/3,0;</pre>				
alors		Si SX < 0,0	sinon	
SX = 0,0; PtTr(1,T,SX);		PtTr(1,T,SX);		
alors		Si TemK[2] >= T	sinon	
Accord <- vrai;		Accord <- faux;		
Tant que la fin du fichier FiComp[2] n'est pas atteinte et que Accord=faux				
lire dans FiComp[2] (TemK[2],Val[2]);				
faire	alors		Si TemK[2] >= T	sinon
	Accord <- vrai;		NOP	
alors		Si TemK[2] = T	sinon	
Partie 4		NOP		
écrire dans Result (Tp[1,2]);				
Pour i allant				
de 1	alors		Si Tp[i,1]=T et Cpt[i]>1	sinon
	écrire dans Result ("		","Xp[i,2]);	écrire dans Result ("
				");
à 2				
alors		Si Tp[3,1]=T et Cpt[3]>1	sinon	
écrire à la ligne dans Result ("		écrire à la ligne dans Result;		
","Xp[3,2]);				
écrire dans Result (T);				
Pour i allant				
de 1	alors		Si Tp[i,1]=T	sinon
	écrire dans Result ("		","Xp[i,1],"	");
				");
à 2				
alors		Si Tp[3,1]=T	sinon	
écrire à la ligne dans Result ("		écrire à la ligne dans Result;		
","Xp[3,1],"				
");				

Partie 4

<pre> PO2opt <- ((1-alpha)*PO2a+alpha*PSiO0)*Car[2,5]; PO2opt <- PO2opt/2,0/alpha/Car[1,5]; PSiOopt <- 1,0-PO2a/((1,0-alpha)*PO2a+alpha*PSiO0); PSiOopt <- (1,0-Car[1,5]/Car[2,5]*PSiOopt)*PSiO0*2,0/3,0; Tsd <- 1,0e3*Val[2]+Rgp*T*ln(1,0e-5*PSiOopt*V1,0e-5*PO2opt); </pre>	
Si Tsd = 0	
alors	sinon
<pre> PtTr (2,T,SX); PtTr (3,T,SX); </pre>	NOP
Si Tsd > 0	
alors	sinon
<pre> Tsd <- Val[2] - 0,9e-3*Tsd; Racine (0,SX,Tsd,T,PSiO0,Car[2,5] ,Car[1,5],PO2a,alpha,Omd); PtTr (2,T,Omd); Racine (Car[2,5],SX,Val[2],T,PSiO0 ,Car[2,5],Car[1,5],PO2a,alpha,Omd); Tsd <- ln(1,0e-5*PSiO0*V1,0e-5* (PO2a-PSiO0)); Tsd <- Rgp*T*Tsd+Val[2]*1,0e3; </pre>	NOP
Si SX=0 ou Tsd>=0	
alors	sinon
<pre> Omd = 0; </pre>	<pre> Racine (0,SX,Val[2] ,T,PSiO0,Car[2,5],C ar[1,5],PO2a,alpha, Omd); </pre>
<pre> PtTr (3,T,Omd); </pre>	

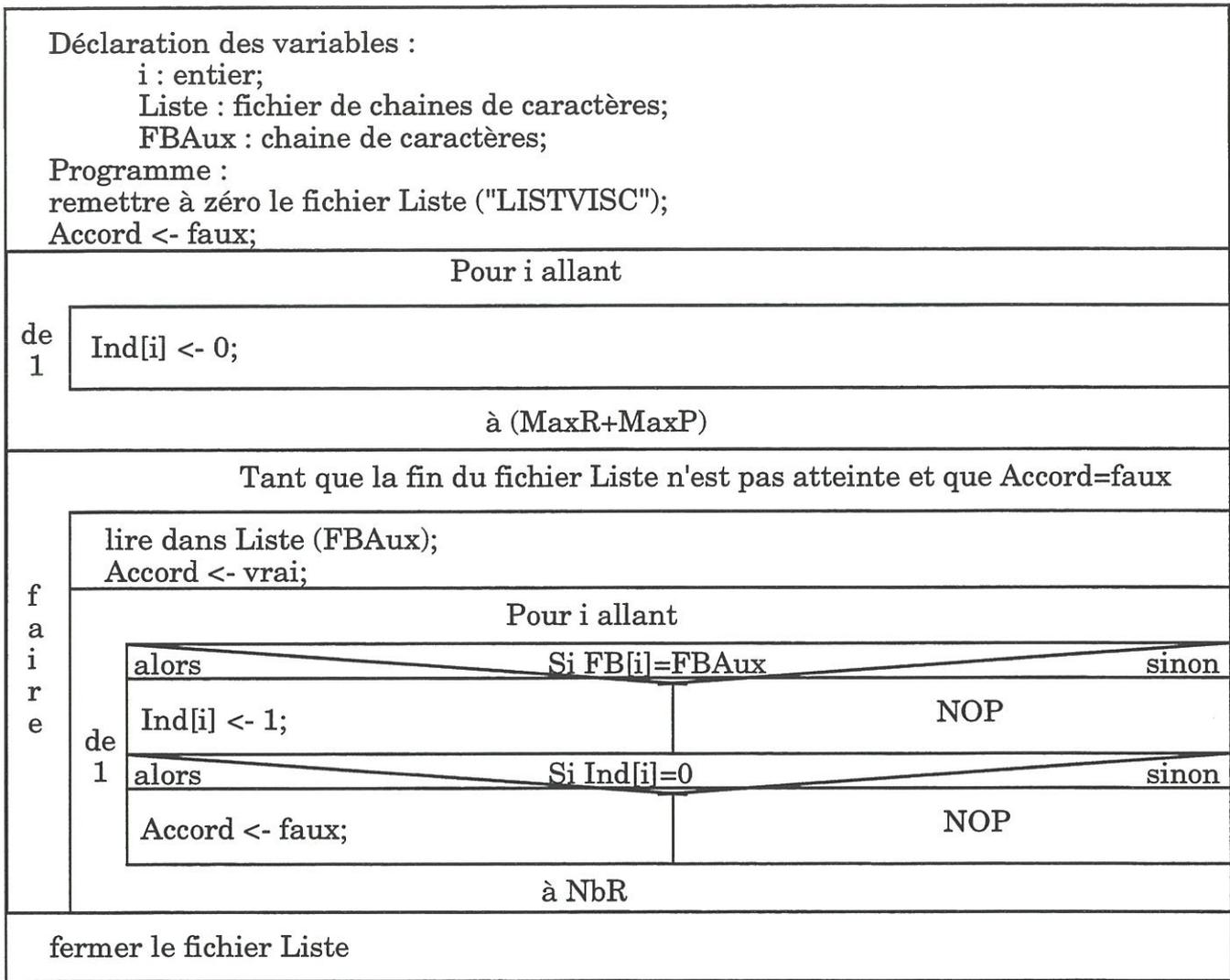
Procédure *ConCat* (Mot1, Mot2 : chaînes de caractères;
var. MoRes : chaîne de 20 caractères).

Déclaration des variables :	
i : entier;	
EnCar1, EnCar2 : tableaux de (10) caractères;	
EnCarB : tableau de (20) caractères;	
Programme :	
décompacter (Mot1) -> (EnCar1);	
décompacter (Mot2) -> (EnCar2);	
Pour i allant	
de	EnCarB[i] <- EnCar1[i];
1	
à 10	
Pour i allant	
de	EnCarB[i] <- EnCar2[i-10];
11	
à 20	
compacter (EnCarB) -> (MoRes);	

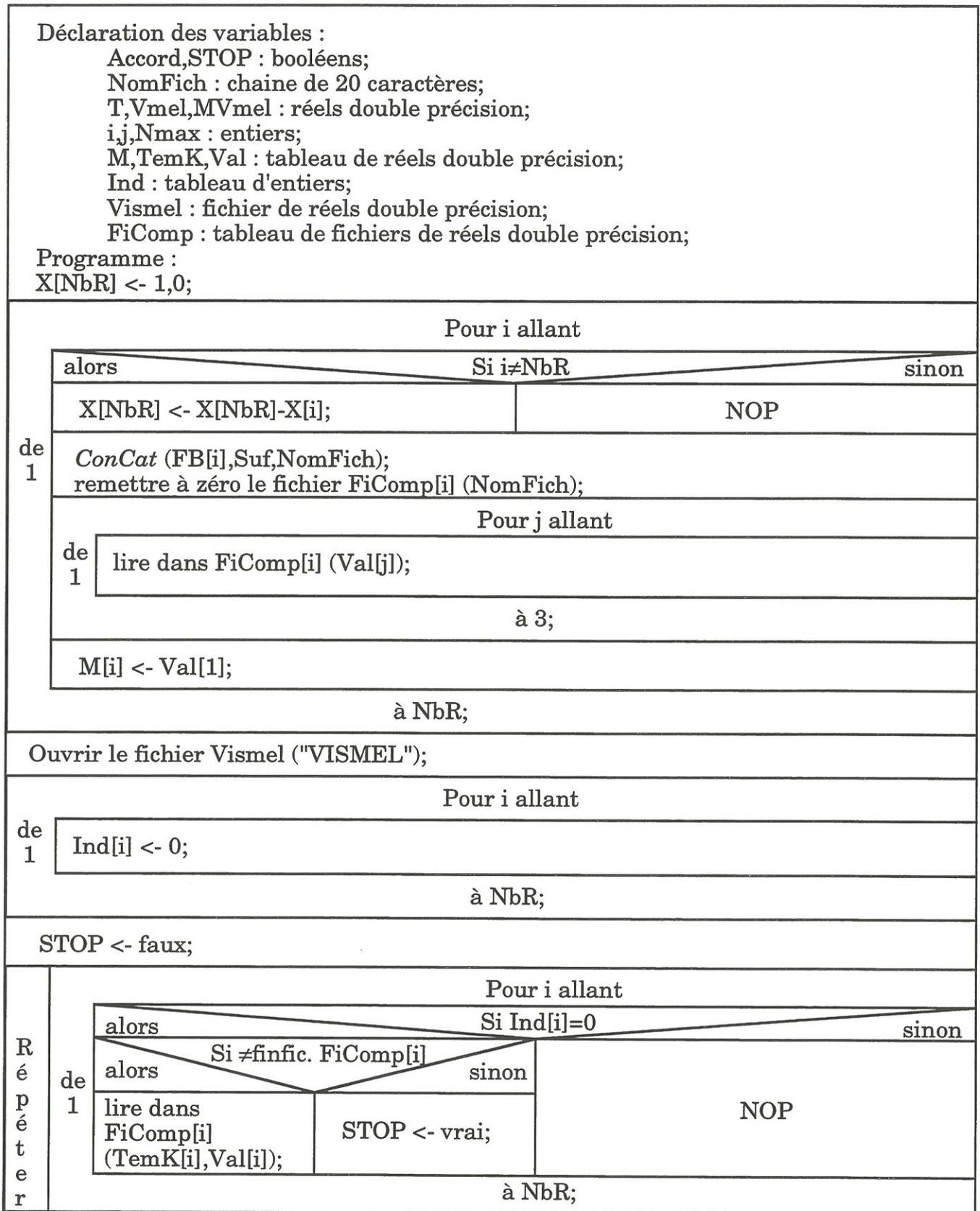
Procédure *Racine* (a,b,dGO2,T,PSiO0,dSiO,dO2,PO2a,alpha : réels double précision;
var. c : réel double précision).

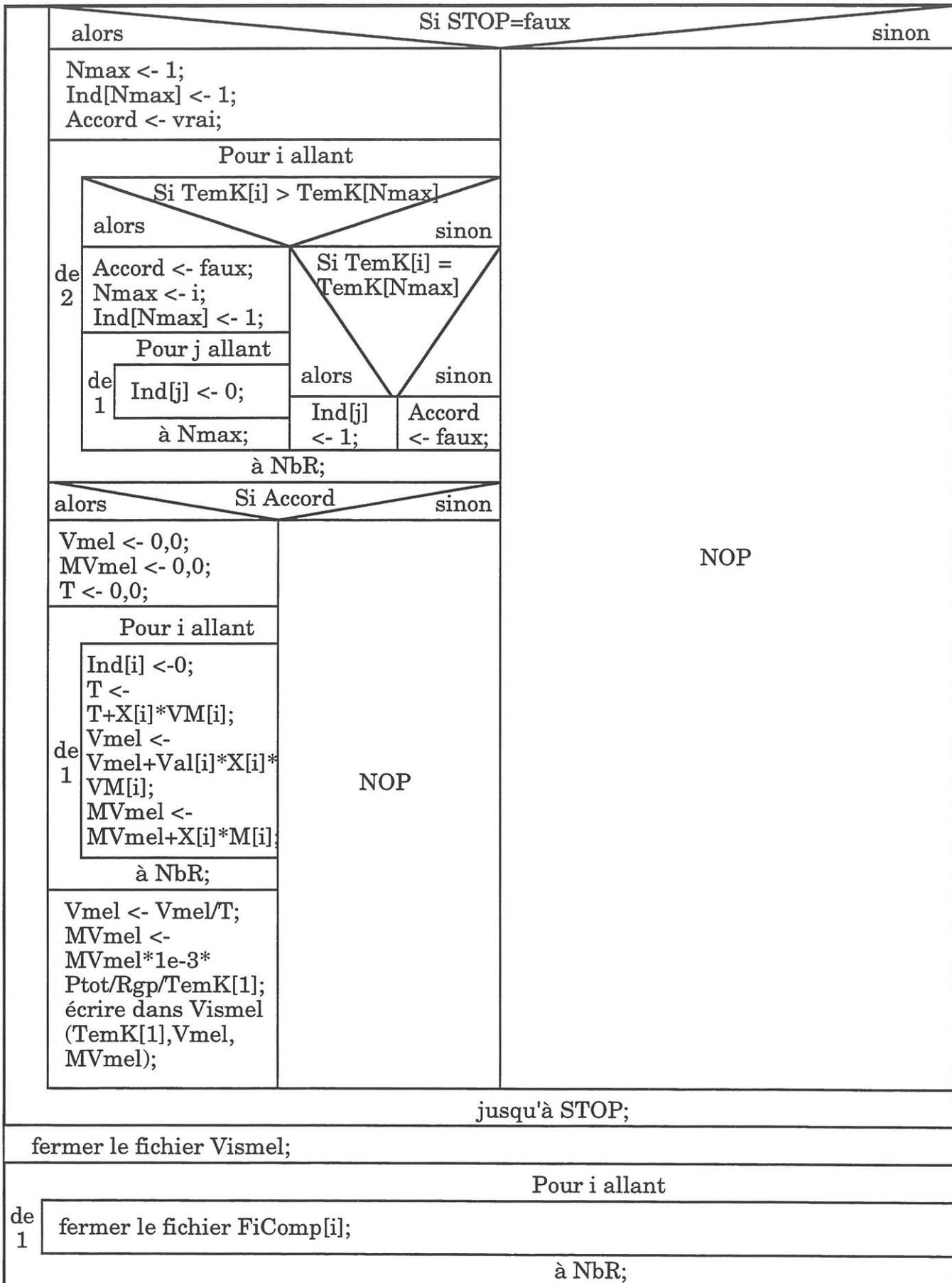
Déclaration des variables :		
Prec,dGc,inc : réels double précision;		
STOP : booléen;		
Programme :		
STOP <- faux;		
Prec <- 1e-7;		
R é p é t e r	c <- (a + b) / 2,0;	
	dGc <- Rgp*T*Ln(PSiO0*1e-5*(1-c/dSiO)*V1e-5*(c*((1-alpha)*PO2a+alpha*PSiO0)/alpha/dO2+PO2a-PSiO0));	
	dGc <- dGc+dGO2*1e3;	
	alors	Si dGc<0 sinon
	a <- c;	NOP
	alors	Si dGc=0 sinon
	STOP <- vrai;	NOP
	alors	Si dGc>0 sinon
	b <- c;	NOP
	inc <- abs(b-a);	
alors	Si inc<=Prec sinon	
STOP <- vrai;	NOP	
jusqu'à STOP;		
inc <- inc/2,0;		
c <- (a+b)/2,0;		

Procédure *ExTaVi* (NbR : entier;
 FB : tableau de chaînes de caractères;
 var. Accord : booléen;
 var. Ind : tableau d'entiers);



Procédure *CaViMel* (NbR : entier;
 FB : tableau de chaînes de caractères;
 X : tableau de réels double précision;
 Ptot : réel double précision);





Procédure *EpCL* (T,Vmel,MVmel,Ptot,Vgaz,z : réels double précision;
 NC : entier;
 CarD : tableau de réels double précision;
 var. Car : tableau [i,j] de réels double précision);

Déclaration des variables :

Tsd,OmD : réels double précision;

i : entier;

Programme :

Pour i allant

de
1

```
Tsd <- T/VCar[i,3]*CarD[3];
OmD <- 1,06036/exp(0,1561*ln(Tsd))+0,193/exp(0,47635*Tsd);
OmD <- OmD+1,03587/exp(1,52996*Tsd);
Car[i,4] <- 7,5298316e-2*T*VT*V(1/Car[i,1]+1/CarD[1])
Car[i,4] <- Car[i,4]/Ptot/(Car[i,2]+CarD[2])2/OmD;
Car[i,5] <- exp(ln(Car[i,4]/3,0)*exp(ln(Vmel/MVmel)/6,0));
Car[i,5] <- Car[i,5]*Vz/VVgaz;
```

à NC;

Procédure *PtTr* (nv : entier;
T,vv : réels double précision);

Déclaration des variables : Xd : réel double précision; Programme : Xd <- 0,0; Cpt[nv] <- Cpt[nv]+1;									
alors		Si Cpt[nv] > 1		sinon					
Xd <- (vv-Xp[nv,1])/(T-Tp[nv,1]);		NOP							
alors						Si Xd>Xdl[nv]		sinon	
Si Cond[nv,2]						NOP			
alors									
Partie 5									
alors		Si vv > Xl[nv]		sinon					
alors		Si Cond[nv,1]		NOP					
Cond[nv,1] <- faux; Tt[nv,1] <- T+(T-Tp[nv,1])*(Xl[nv]-vv)/(vv-Xp[nv,1]);		NOP							
Xp[nv,1] <- vv; Xp[nv,2] <- Xd; Tp[nv,2] <- (T+Tp[nv,1])/2,0; Tp[nv,1] <- T;									

Partie 5

Cond[nv,2] <- faux; Tt[nv,2] <- (T+Tp[nv,1])/2,0; Tt[nv,2] <- Tt[nv,2]+(Tt[nv,2]-Tp[nv,2])*((Xdl[nv]-Xd)/(Xd-Xp[nv,2]));
--

Annexe 4 (publication III)

Calcul de $\mathcal{R}_{\text{form.C}}$ et $\mathcal{R}_{\text{glob.}}$

$$F_C = \frac{n_{\text{Cdep.}}}{n_{\text{SiCcons.}}}$$

$$\frac{M_C}{M_{\text{SiC}}} F_C = \frac{\mathcal{R}_{\text{form.C}}}{\mathcal{R}_{\text{cons.SiC}}}$$

$$\mathcal{R}_{\text{form.C}} = \frac{M_C}{M_{\text{SiC}}} F_C \mathcal{R}_{\text{cons.SiC}}$$

or, lorsque la silice se forme et s'évapore à la même vitesse et que la volatilisation du carbone est négligeable, on a :

$$\mathcal{R}_{\text{glob.}} = \mathcal{R}_{\text{form.C}} - \mathcal{R}_{\text{cons.SiC}}$$

d'où :

$$\mathcal{R}_{\text{glob.}} = \left(\frac{M_C}{M_{\text{SiC}}} F_C - 1 \right) \mathcal{R}_{\text{cons.SiC}}$$

$$\frac{d_{\text{SiO}_2}}{dt} = 0 \Rightarrow \mathcal{R}_{\text{cons.SiC}} = \frac{M_{\text{SiC}}}{F_{\text{SiO}_2} M_{\text{SiO}_2}} \mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2}$$

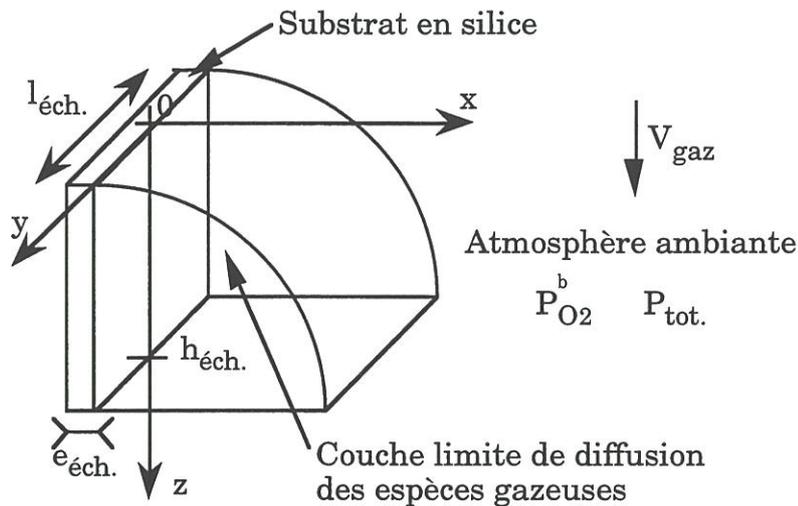
$$\Rightarrow \mathcal{R}_{\text{glob.}} = \frac{-M_{\text{Si}} - (1-F_C) M_C}{F_{\text{SiO}_2} M_{\text{SiO}_2}} \mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2}$$

$F_C = 0$ décrit le cas où $\mathcal{R}_{\text{form.C}} = \mathcal{R}_{\text{vol.C}}$

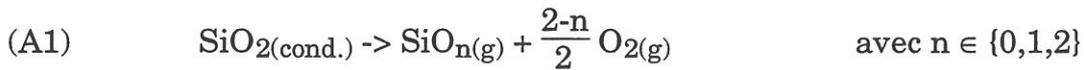
Annexe 5 (publication III)

Estimation de $\mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2}$

On considère une plaquette de silice de dimensions $h_{\text{éch.}} \times l_{\text{éch.}} \times e_{\text{éch.}}$ dont la surface est balayée par un flux gazeux descendant comme indiqué sur le schéma ci-dessous :



La silice se volatilise suivant la réaction :



La vitesse de perte de masse par unité de surface qui en résulte pour le substrat en silice est donnée par :

$$(A2) \quad \mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2} = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{h_{\text{éch.}} l_{\text{éch.}}} \left(\frac{dn_{\text{SiO}_n}}{dt} \right)_{z=h_{\text{éch.}}}$$

En un temps dt (infinitement court et tel que $\frac{dz}{dt} = V_{\text{gaz}}$) le nombre de moles d'entités $\text{SiO}_{2(\text{cond.})}$ passant de la face de l'éprouvette considérée dans la phase gazeuse selon (A1) peut être assimilé au nombre, dn_{SiO_n} , de moles d'espèces

gazeuses $\text{SiO}_{n(g)}$ traversant le plan $z = h_{\text{éch.}}$, le mélange gazeux réactif arrivant sur l'échantillon (au plan $z = 0$) ne contenant pas d'espèces gazeuses siliciées.

$$(A3) \quad dn_{\text{SiO}_n} = \frac{1}{R T} \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=0}^{\infty} P_{\text{SiO}_n} dx dy dz$$

$$\text{or } \forall x \in]\partial_{\text{SiO}_n}; \infty[\quad P_{\text{SiO}_n} \approx 0$$

$$\forall y \in]-\infty; -\frac{l_{\text{éch.}}}{2}[\cup]\frac{l_{\text{éch.}}}{2}; \infty[\quad P_{\text{SiO}_n} \approx 0$$

$$(A4) \quad dn_{\text{SiO}_n} = \frac{1}{R T} \int_{y=-\frac{l_{\text{éch.}}}{2}}^{\frac{l_{\text{éch.}}}{2}} \int_{x=0}^{x=\partial_{\text{esp. sil.}}} P_{\text{SiO}_n} dx dy dz$$

$$(A5) \quad dn_{\text{SiO}_n} = \frac{dz}{R T} \int_{y=-\frac{l_{\text{éch.}}}{2}}^{\frac{l_{\text{éch.}}}{2}} dy \int_{x=0}^{x=\partial_{\text{esp. sil.}}} \left(\frac{P_{\text{SiO}_n}^b - P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}}}{\partial_{\text{SiO}_n}^{\text{héch.}}} x + P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}} \right) dx$$

$$(A6) \quad dn_{\text{SiO}_n} = \frac{l_{\text{éch.}} dz}{R T} \left[\frac{P_{\text{SiO}_n}^b - P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}}}{2 \partial_{\text{SiO}_n}^{\text{héch.}}} x^2 + P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}} x \right]_0^{\partial_{\text{SiO}_n}^{\text{héch.}}}$$

$$(A7) \quad dn_{\text{SiO}_n} = \frac{l_{\text{éch.}} \partial_{\text{SiO}_n}^{\text{héch.}}}{2 R T} (P_{\text{SiO}_n}^b + P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}}) dz$$

$P_{\text{SiO}_n}^b$ est négligeable devant $P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}}$. Ainsi :

$$(A8) \quad dn_{\text{SiO}_n} \approx \frac{l_{\text{éch.}} \partial_{\text{SiO}_n}^{\text{héch.}}}{2 R T} (P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}}) dz$$

et :

$$(A9) \quad \frac{dn_{\text{SiO}_n}}{dt} \approx \frac{l_{\text{éch.}} \partial_{\text{SiO}_n}^{\text{héch.}} P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}} V_{\text{gaz}}}{2 R T}$$

d'où :

$$(A10) \quad \mathcal{R}_{\text{vol.SiO}_2} = \frac{M_{\text{SiO}_2} \partial_{\text{SiO}_n}^{\text{héch.}} P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}} V_{\text{gaz}}}{2 \text{héch.} R T}$$

A.N. $M_{\text{SiO}_2} = 60,0848 \text{ g.mol}^{-1}$

L'épaisseur de couche limite est calculé comme indiqué en annexe 3 (procédure *EpCL*).

$P_{\text{SiO}_n}^{\text{int.}}$ correspond à la pression à l'interface solide/gaz de l'espèce gazeuse siliciée émise lors de la volatilisation de la silice selon la réaction considérée (n égal à zéro (\mathcal{R}_{Si}), un (\mathcal{R}_{SiO}) ou deux ($\mathcal{R}_{\text{SiO}_2}$)).

Diluant : Ar ; $\text{héch.} = 15 \text{ mm}$; $P_{\text{O}_2}^{\text{b}} = 10 \text{ Pa}$.

$$V_{\text{gaz}} = 10 \text{ m.s}^{-1}$$

Ptot. = 100 Pa :

T (K)	\dot{m}_{SiO_2} kg.m ⁻² .s ⁻¹	\dot{m}_{SiO} kg.m ⁻² .s ⁻¹	\dot{m}_{Si} kg.m ⁻² .s ⁻¹	Somme des \dot{m} kg.m ⁻² .s ⁻¹	$\dot{m}_{\text{glob.}}$ kg.m ⁻² .s ⁻¹
100	4,5.10 ⁻³⁰⁶	0,0003908	0	0,0003908	0,0002608
200	4,0.10 ⁻¹⁴⁸	0,0003749	0	0,0003749	0,0002502
300	2,04.10 ⁻⁹⁵	0,0003660	2,0.10 ⁻²¹⁵	0,000366	0,0002443
400	4,59.10 ⁻⁶⁹	0,0003585	3,7.10 ⁻¹⁵⁶	0,0003585	0,0002393
500	2,87.10 ⁻⁵³	0,0003515	1,3.10 ⁻¹²⁰	0,0003515	0,0002346
600	9,38.10 ⁻⁴³	0,0003448	6,48.10 ⁻⁹⁷	0,0003448	0,0002301
700	2,94.10 ⁻³⁵	0,0003386	5,22.10 ⁻⁸⁰	0,0003386	0,000226
800	1,19.10 ⁻²⁹	0,0003328	2,42.10 ⁻⁶⁷	0,0003328	0,0002221
900	2,65.10 ⁻²⁵	0,0003275	1,65.10 ⁻⁵⁷	0,0003275	0,0002186
1000	7,79.10 ⁻²²	0,0003226	1,19.10 ⁻⁴⁹	0,0003226	0,0002153
1100	5,27.10 ⁻¹⁹	0,0003181	3,12.10 ⁻⁴³	0,0003181	0,0002123
1200	1,17.10 ⁻¹⁶	0,0003139	6,78.10 ⁻³⁸	0,0003139	0,0002095
1300	1,12.10 ⁻¹⁴	0,0003100	2,20.10 ⁻³³	0,0003100	0,0002069
1400	5,55.10 ⁻¹³	0,0003064	1,60.10 ⁻²⁹	0,0003064	0,0002045
1500	1,62.10 ⁻¹¹	0,0003031	3,51.10 ⁻²⁶	0,0003031	0,0002023
1600	3,07.10 ⁻¹⁰	0,0002999	2,93.10 ⁻²³	0,0002999	0,0002006
1700	4,106.10 ⁻⁹	0,0002970	1,10.10 ⁻²⁰	0,0002970	0,0001982
1800	4,088.10 ⁻⁸	0,0002943	2,12.10 ⁻¹⁸	0,0002943	0,0001964
1900	3,180.10 ⁻⁷	0,0002917	2,34.10 ⁻¹⁶	0,0002920	0,0001949
2000	2,003.10 ⁻⁶	0,0002894	1,60.10 ⁻¹⁴	0,0002914	0,0001945
2100	1,025.10 ⁻⁵	0,0002949	7,08.10 ⁻¹³	0,0003052	0,0002037
2200	4,492.10 ⁻⁵	0,0009577	2,21.10 ⁻¹¹	0,0010026	0,0006691

Ptot. = 0,1 MPa :

T (K)	\dot{m}_{SiO_2} kg.m ⁻² .s ⁻¹	\dot{m}_{SiO} kg.m ⁻² .s ⁻¹	\dot{m}_{Si} kg.m ⁻² .s ⁻¹	Somme des \dot{m} kg.m ⁻² .s ⁻¹	$\dot{m}_{\text{glob.}}$ kg.m ⁻² .s ⁻¹
100	1,4.10 ⁻³⁰⁷	1,23.10 ⁻⁵	0	1,23.10 ⁻⁵	8,23.10 ⁻⁶
200	1,3.10 ⁻¹⁴⁹	1,183.10 ⁻⁵	0	1,183.10 ⁻⁵	7,898.10 ⁻⁶
300	6,45.10 ⁻⁹⁷	1,155.10 ⁻⁵	6,4.10 ⁻²¹⁷	1,155.10 ⁻⁵	7,711.10 ⁻⁶
400	1,45.10 ⁻⁷⁰	1,132.10 ⁻⁵	1,2.10 ⁻¹⁵⁷	1,132.10 ⁻⁵	7,554.10 ⁻⁶
500	9,05.10 ⁻⁵⁵	1,111.10 ⁻⁵	4,2.10 ⁻¹²²	1,110.10 ⁻⁵	7,406.10 ⁻⁶
600	2,96.10 ⁻⁴⁴	1,089.10 ⁻⁵	2,05.10 ⁻⁹⁸	1,088.10 ⁻⁵	7,266.10 ⁻⁶
700	9,27.10 ⁻³⁷	1,069.10 ⁻⁵	1,65.10 ⁻⁸¹	1,069.10 ⁻⁵	7,135.10 ⁻⁶
800	3,76.10 ⁻³¹	1,051.10 ⁻⁵	7,63.10 ⁻⁶⁹	1,051.10 ⁻⁵	7,013.10 ⁻⁶
900	8,37.10 ⁻²⁷	1,034.10 ⁻⁵	5,21.10 ⁻⁵⁹	1,034.10 ⁻⁵	6,901.10 ⁻⁶
1000	2,46.10 ⁻²³	1,019.10 ⁻⁵	3,75.10 ⁻⁵¹	1,019.10 ⁻⁵	6,798.10 ⁻⁶
1100	1,66.10 ⁻²⁰	1,004.10 ⁻⁵	9,84.10 ⁻⁴⁵	1,004.10 ⁻⁵	6,703.10 ⁻⁶
1200	3,70.10 ⁻¹⁸	9,912.10 ⁻⁶	2,14.10 ⁻³⁹	9,912.10 ⁻⁶	6,615.10 ⁻⁶
1300	3,54.10 ⁻¹⁶	9,789.10 ⁻⁶	6,93.10 ⁻³⁵	9,789.10 ⁻⁶	6,533.10 ⁻⁶
1400	1,75.10 ⁻¹⁴	9,675.10 ⁻⁶	5,04.10 ⁻³¹	9,675.10 ⁻⁶	6,457.10 ⁻⁶
1500	5,11.10 ⁻¹³	9,569.10 ⁻⁶	1,11.10 ⁻²⁷	9,569.10 ⁻⁶	6,386.10 ⁻⁶
1600	9,71.10 ⁻¹²	9,470.10 ⁻⁶	9,24.10 ⁻²⁵	9,47.10 ⁻⁶	6,320.10 ⁻⁶
1700	1,30.10 ⁻¹⁰	9,378.10 ⁻⁶	3,47.10 ⁻²²	9,378.10 ⁻⁶	6,259.10 ⁻⁶
1800	1,291.10 ⁻⁹	9,291.10 ⁻⁶	6,69.10 ⁻²⁰	9,293.10 ⁻⁶	6,202.10 ⁻⁶
1900	1,004.10 ⁻⁸	9,211.10 ⁻⁶	7,38.10 ⁻¹⁸	9,221.10 ⁻⁶	6,154.10 ⁻⁶
2000	6,323.10 ⁻⁸	9,136.10 ⁻⁶	5,05.10 ⁻¹⁶	9,200.10 ⁻⁶	6,140.10 ⁻⁶
2100	3,236.10 ⁻⁷	9,312.10 ⁻⁶	2,23.10 ⁻¹⁴	9,636.10 ⁻⁶	6,431.10 ⁻⁶
2200	1,418.10 ⁻⁶	3,024.10 ⁻⁵	6,96.10 ⁻¹³	3,166.10 ⁻⁵	2,113.10 ⁻⁵

$$V_{\text{gaz}} = 60 \text{ m.s}^{-1}$$

Ptot. = 100 Pa :

T (K)	$\mathcal{R}_{\text{SiO}_2}$ kg.m ⁻² .s ⁻¹	\mathcal{R}_{SiO} kg.m ⁻² .s ⁻¹	\mathcal{R}_{Si} kg.m ⁻² .s ⁻¹	Somme des \mathcal{R} kg.m ⁻² .s ⁻¹	$\mathcal{R}_{\text{glob.}}$ kg.m ⁻² .s ⁻¹
100	1,1.10 ⁻³⁰⁵	0,0009574	0	0,0009574	0,0006389
200	9,8.10 ⁻¹⁴⁸	0,0009184	0	0,0009184	0,0006129
300	5,01.10 ⁻⁹⁵	0,0008965	4,9.10 ⁻²¹⁵	0,0008965	0,0005983
400	1,12.10 ⁻⁶⁸	0,0008782	9,1.10 ⁻¹⁵⁶	0,0008782	0,0005861
500	7,03.10 ⁻⁵³	0,000861	3,3.10 ⁻¹²⁰	0,000861	0,0005746
600	2,3.10 ⁻⁴²	0,0008447	1,59.10 ⁻⁹⁶	0,0008447	0,0005637
700	7,2.10 ⁻³⁵	0,0008294	1,28.10 ⁻⁷⁹	0,0008294	0,0005535
800	2,92.10 ⁻²⁹	0,0008153	5,92.10 ⁻⁶⁷	0,0008153	0,0005441
900	6,5.10 ⁻²⁵	0,0008023	4,04.10 ⁻⁵⁷	0,0008023	0,0005354
1000	1,91.10 ⁻²¹	0,0007903	2,91.10 ⁻⁴⁹	0,0007903	0,0005274
1100	1,29.10 ⁻¹⁸	0,0007792	7,64.10 ⁻⁴³	0,0007792	0,0005200
1200	2,87.10 ⁻¹⁶	0,0007689	1,66.10 ⁻³⁷	0,0007689	0,0005132
1300	2,75.10 ⁻¹⁴	0,0007594	5,38.10 ⁻³³	0,0007594	0,0005068
1400	1,36.10 ⁻¹²	0,0007506	3,91.10 ⁻²⁹	0,0007506	0,0005009
1500	3,96.10 ⁻¹¹	0,0007424	8,60.10 ⁻²⁶	0,0007424	0,0004954
1600	7,53.10 ⁻¹⁰	0,0007347	7,17.10 ⁻²³	0,0007347	0,0004903
1700	1,01.10 ⁻⁰⁸	0,0007275	2,69.10 ⁻²⁰	0,0007275	0,0004855
1800	1,00.10 ⁻⁰⁷	0,0007208	5,19.10 ⁻¹⁸	0,0007209	0,0004811
1900	7,79.10 ⁻⁰⁷	0,0007145	5,72.10 ⁻¹⁶	0,0007153	0,0004774
2000	4,905.10 ⁻⁶	0,0007088	3,91.10 ⁻¹⁴	0,0007137	0,0004763
2100	2,51.10 ⁻⁵	0,0007224	1,73.10 ⁻¹²	0,0007475	0,0004989
2200	0,00011	0,0023459	5,40.10 ⁻¹¹	0,0024559	0,0016391

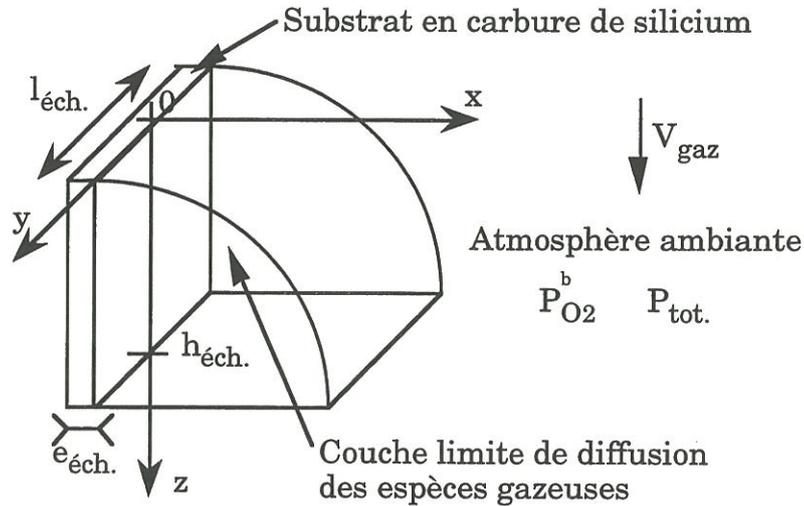
Ptot. = 0,1 MPa :

T (K)	$\mathcal{R}_{\text{SiO}_2}$ kg.m ⁻² .s ⁻¹	\mathcal{R}_{SiO} kg.m ⁻² .s ⁻¹	\mathcal{R}_{Si} kg.m ⁻² .s ⁻¹	Somme des \mathcal{R} kg.m ⁻² .s ⁻¹	$\mathcal{R}_{\text{glob.}}$ kg.m ⁻² .s ⁻¹
100	3,5.10 ⁻³⁰⁷	3,021.10 ⁻⁰⁵	0	3,02.10 ⁻⁰⁵	2,016.10 ⁻⁰⁵
200	3,08.10 ⁻¹⁴⁹	2,899.10 ⁻⁰⁵	0	2,9.10 ⁻⁰⁵	1,935.10 ⁻⁰⁵
300	1,580.10 ⁻⁹⁶	2,83.10 ⁻⁰⁵	1,56.10 ⁻²¹⁶	2,83.10 ⁻⁰⁵	1,889.10 ⁻⁰⁵
400	3,55.10 ⁻⁷⁰	2,772.10 ⁻⁰⁵	2,86.10 ⁻¹⁵⁷	2,772.10 ⁻⁰⁵	1,850.10 ⁻⁰⁵
500	2,22.10 ⁻⁵⁴	2,718.10 ⁻⁰⁵	1,0.10 ⁻¹²¹	2,718.10 ⁻⁰⁵	1,814.10 ⁻⁰⁵
600	7,25.10 ⁻⁴⁴	2,667.10 ⁻⁰⁵	5,01.10 ⁻⁹⁸	2,667.10 ⁻⁰⁵	1,780.10 ⁻⁰⁵
700	2,27.10 ⁻³⁶	2,619.10 ⁻⁰⁵	4,04.10 ⁻⁸¹	2,619.10 ⁻⁰⁵	1,748.10 ⁻⁰⁵
800	9,22.10 ⁻³¹	2,574.10 ⁻⁰⁵	1,87.10 ⁻⁶⁸	2,574.10 ⁻⁰⁵	1,718.10 ⁻⁰⁵
900	2,05.10 ⁻²⁶	2,533.10 ⁻⁰⁵	1,28.10 ⁻⁵⁸	2,533.10 ⁻⁰⁵	1,691.10 ⁻⁰⁵
1000	6,03.10 ⁻²³	2,495.10 ⁻⁰⁵	9,18.10 ⁻⁵¹	2,495.10 ⁻⁰⁵	1,665.10 ⁻⁰⁵
1100	4,07.10 ⁻²⁰	2,460.10 ⁻⁰⁵	2,41.10 ⁻⁴⁴	2,460.10 ⁻⁰⁵	1,642.10 ⁻⁰⁵
1200	9,06.10 ⁻¹⁸	2,428.10 ⁻⁰⁵	5,24.10 ⁻³⁹	2,428.10 ⁻⁰⁵	1,620.10 ⁻⁰⁵
1300	8,67.10 ⁻¹⁶	2,398.10 ⁻⁰⁵	1,70.10 ⁻³⁴	2,398.10 ⁻⁰⁵	1,600.10 ⁻⁰⁵
1400	4,29.10 ⁻¹⁴	2,37.10 ⁻⁰⁵	1,23.10 ⁻³⁰	2,37.10 ⁻⁰⁵	1,582.10 ⁻⁰⁵
1500	1,25.10 ⁻¹²	2,344.10 ⁻⁰⁵	2,72.10 ⁻²⁷	2,344.10 ⁻⁰⁵	1,564.10 ⁻⁰⁵
1600	2,38.10 ⁻¹¹	2,320.10 ⁻⁰⁵	2,26.10 ⁻²⁴	2,320.10 ⁻⁰⁵	1,548.10 ⁻⁰⁵
1700	3,18.10 ⁻¹⁰	2,297.10 ⁻⁰⁵	8,49.10 ⁻²²	2,297.10 ⁻⁰⁵	1,533.10 ⁻⁰⁵
1800	3,162.10 ⁻⁹	2,276.10 ⁻⁰⁵	1,64.10 ⁻¹⁹	2,276.10 ⁻⁰⁵	1,519.10 ⁻⁰⁵
1900	2,460.10 ⁻⁸	2,256.10 ⁻⁰⁵	1,81.10 ⁻¹⁷	2,259.10 ⁻⁰⁵	1,507.10 ⁻⁰⁵
2000	1,549.10 ⁻⁷	2,238.10 ⁻⁰⁵	1,24.10 ⁻¹⁵	2,25.10 ⁻⁰⁵	1,504.10 ⁻⁰⁵
2100	7,927.10 ⁻⁷	2,281.10 ⁻⁰⁵	5,47.10 ⁻¹⁴	2,360.10 ⁻⁰⁵	1,575.10 ⁻⁰⁵
2200	3,474.10 ⁻⁶	7,407.10 ⁻⁰⁵	1,71.10 ⁻¹²	7,754.10 ⁻⁰⁵	5,175.10 ⁻⁰⁵

Annexe 6 (Publication III)

Estimation de $\mathcal{R}_{\text{cons.SiC}}$

On considère une plaquette de carbure de silicium de dimensions $h_{\text{éch.}} \times l_{\text{éch.}} \times e_{\text{éch.}}$, dont la surface est balayée par un flux gazeux descendant comme indiqué sur le schéma ci-dessous :



Par analogie au cas traité en annexe 5, la vitesse de perte de masse par unité de surface d'un échantillon SiC oxydé suivant l'une des réactions (R2), (R3), (R5), (R6), (R8) ou (R9) peut être estimée par la relation :

$$(A11) \quad \mathcal{R}_{\text{cons.SiC}} = \frac{M_{\text{SiC}} \partial_{\text{SiO}_n}^{h_{\text{éch.}}} P_{\text{SiO}_n}^{\text{éq.}} V_{\text{gaz}}}{2 h_{\text{éch.}} R T}$$

Cette expression devient :

$$(A12) \quad \mathcal{R}_{\text{cons.SiC}} = \frac{M_{\text{Si}} \partial_{\text{SiO}_n}^{h_{\text{éch.}}} P_{\text{SiO}_n}^{\text{éq.}} V_{\text{gaz}}}{2 h_{\text{éch.}} R T}$$

lorsqu'il se forme un dépôt de carbone solide à la surface de l'éprouvette (réactions (R1), (R4) ou (R7)).

A.N. $M_{SiC} = 40,10 \text{ g.mol}^{-1}$

Diluant : Ar ; $h_{éch.} = 15 \text{ mm}$; $T = 1627^{\circ}\text{C}$.

$V_{gaz} = 10 \text{ m.s}^{-1}$ et $P_{tot.} = 100 \text{ Pa}$.

$P_{O_2}^b \text{ (Pa)}$	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)	(R6)
1	$1,98.10^{-6}$	$1,20.10^{-4}$	$6,09.10^{-5}$	$8,30.10^{-5}$	$5,93.10^{-5}$	$2,47.10^{-6}$
6	$1,99.10^{-6}$	$7,29.10^{-4}$	$3,66.10^{-4}$	$4,99.10^{-4}$	$3,56.10^{-4}$	$2,35.10^{-4}$
11	$1,99.10^{-6}$	$1,34.10^{-3}$	$6,71.10^{-4}$	$9,15.10^{-4}$	$6,53.10^{-4}$	$4,34.10^{-4}$
16	$1,99.10^{-6}$	$1,95.10^{-3}$	$9,77.10^{-4}$	$1,33.10^{-3}$	$9,51.10^{-4}$	$6,31.10^{-4}$
21	$1,99.10^{-6}$	$2,56.10^{-3}$	$1,28.10^{-3}$	$1,75.10^{-3}$	$1,25.10^{-3}$	$8,31.10^{-4}$
26	$1,99.10^{-6}$	$3,18.10^{-3}$	$1,59.10^{-3}$	$2,17.10^{-3}$	$1,55.10^{-3}$	$1,03.10^{-3}$
31	$1,99.10^{-6}$	$3,79.10^{-3}$	$1,90.10^{-3}$	$2,59.10^{-3}$	$1,85.10^{-3}$	$1,23.10^{-3}$
36	$2,00.10^{-6}$	$4,41.10^{-3}$	$2,21.10^{-3}$	$3,01.10^{-3}$	$2,15.10^{-3}$	$1,43.10^{-3}$
41	$2,00.10^{-6}$	$5,02.10^{-3}$	$2,51.10^{-3}$	$3,43.10^{-3}$	$2,45.10^{-3}$	$1,63.10^{-3}$
46	$2,00.10^{-6}$	$5,64.10^{-3}$	$2,82.10^{-3}$	$3,85.10^{-3}$	$2,75.10^{-3}$	$1,83.10^{-3}$

$V_{gaz} = 10 \text{ m.s}^{-1}$ et $P_{tot.} = 800 \text{ Pa}$.

$P_{O_2}^b \text{ (Pa)}$	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)	(R6)
0,8	$7,02.10^{-7}$	$3,39.10^{-5}$	$1,72.10^{-5}$	$2,35.10^{-5}$	$1,68.10^{-5}$	$6,98.10^{-7}$
4,8	$7,02.10^{-7}$	$2,06.10^{-4}$	$1,03.10^{-4}$	$1,41.10^{-4}$	$1,01.10^{-4}$	$6,65.10^{-5}$
8,8	$7,02.10^{-7}$	$3,78.10^{-4}$	$1,90.10^{-4}$	$2,58.10^{-4}$	$1,84.10^{-4}$	$1,22.10^{-4}$
12,8	$7,02.10^{-7}$	$5,51.10^{-4}$	$2,76.10^{-4}$	$3,76.10^{-4}$	$2,68.10^{-4}$	$1,78.10^{-4}$
16,8	$7,02.10^{-7}$	$7,23.10^{-4}$	$3,62.10^{-4}$	$4,93.10^{-4}$	$3,52.10^{-4}$	$2,34.10^{-4}$
20,8	$7,02.10^{-7}$	$8,95.10^{-4}$	$4,48.10^{-4}$	$6,11.10^{-4}$	$4,36.10^{-4}$	$2,90.10^{-4}$
24,8	$7,02.10^{-7}$	$1,07.10^{-3}$	$5,34.10^{-4}$	$7,28.10^{-4}$	$5,20.10^{-4}$	$3,46.10^{-4}$
28,8	$7,02.10^{-7}$	$1,24.10^{-3}$	$6,21.10^{-4}$	$8,46.10^{-4}$	$6,04.10^{-4}$	$4,02.10^{-4}$
32,8	$7,02.10^{-7}$	$1,41.10^{-3}$	$7,07.10^{-4}$	$9,63.10^{-4}$	$6,88.10^{-4}$	$4,58.10^{-4}$
36,8	$7,02.10^{-7}$	$1,59.10^{-3}$	$7,93.10^{-4}$	$1,08.10^{-3}$	$7,72.10^{-4}$	$5,13.10^{-4}$

$V_{\text{gaz}} = 60 \text{ m.s}^{-1}$ et $P_{\text{tot.}} = 100 \text{ Pa}$.

$P_{\text{O}_2}^b \text{ (Pa)}$	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)	(R6)
1	$4,86.10^{-6}$	$2,94.10^{-4}$	$1,49.10^{-4}$	$2,03.10^{-4}$	$1,45.10^{-4}$	$6,05.10^{-6}$
3,5	$4,86.10^{-6}$	$1,04.10^{-3}$	$5,22.10^{-4}$	$7,12.10^{-4}$	$5,08.10^{-4}$	$3,34.10^{-4}$
6	$4,87.10^{-6}$	$1,79.10^{-3}$	$8,96.10^{-4}$	$1,22.10^{-3}$	$8,72.10^{-4}$	$5,77.10^{-4}$
8,5	$4,88.10^{-6}$	$2,53.10^{-3}$	$1,27.10^{-3}$	$1,73.10^{-3}$	$1,24.10^{-3}$	$8,17.10^{-4}$
11	$4,87.10^{-6}$	$3,28.10^{-3}$	$1,64.10^{-3}$	$2,24.10^{-3}$	$1,60.10^{-3}$	$1,06.10^{-3}$
13,5	$4,87.10^{-6}$	$4,03.10^{-3}$	$2,02.10^{-3}$	$2,75.10^{-3}$	$1,96.10^{-3}$	$1,30.10^{-3}$
16	$4,87.10^{-6}$	$4,78.10^{-3}$	$2,39.10^{-3}$	$3,26.10^{-3}$	$2,33.10^{-3}$	$1,55.10^{-3}$
18,5	$4,88.10^{-6}$	$5,53.10^{-3}$	$2,77.10^{-3}$	$3,77.10^{-3}$	$2,69.10^{-3}$	$1,79.10^{-3}$
21	$4,88.10^{-6}$	$6,28.10^{-3}$	$3,14.10^{-3}$	$4,28.10^{-3}$	$3,06.10^{-3}$	$2,03.10^{-3}$
23,5	$4,88.10^{-6}$	$7,03.10^{-3}$	$3,52.10^{-3}$	$4,80.10^{-3}$	$3,42.10^{-3}$	$2,28.10^{-3}$

Résumé

Le carbure de silicium (SiC) connaît deux modes d'oxydation. Sous pression partielle d'oxygène élevée et température relativement faible, il présente l'avantage de se recouvrir d'une couche de silice qui le protège en limitant sa corrosion : on parle d'oxydation passive. Porté à très haute température sous faible pression partielle d'oxygène, le SiC est rapidement consommé car tous les oxydes formés sont à l'état gazeux : on est alors en régime d'oxydation active. L'approche utilisée dans cette étude de l'oxydation du SiC à haute température (1300 à 1700°C), sous faible pression totale (100 à 800 Pa) est à la fois théorique et expérimentale. Un modèle expliquant la transition entre les deux régimes d'oxydation du SiC a été développé. Il montre qu'un accroissement de $P_{\text{tot.}}$ et/ou V_{gaz} augmente l'étendue du domaine d'oxydation passive du SiC ; la dispersion des résultats de travaux antérieurs peut être reliée à l'influence de ces deux paramètres. En régime d'oxydation passive sous faible pression totale, il a été possible d'interpréter (i) la perte de masse globale de l'échantillon toujours observée et (ii) la formation de bulles dans la couche de silice pour des températures supérieures à 1600°C. Pour les conditions explorées dans cette étude, l'oxydation active du SiC s'est révélée cinétiquement limitée par les phénomènes de transport de matière. Toutefois des réactions prépondérantes ont pu être proposées : elles conduisent toujours à la formation de $\text{SiO}_{(g)}$ accompagnée soit de $\text{CO}_{(g)}$ ou $\text{CO}_{2(g)}$ pour des températures comprises entre 1300 et 1600°C, soit de $\text{CO}_{(g)}$ ou $\text{C}_{(s)}$ lorsque la température est proche de 1700°C.

MOTS CLÉS

Oxydation, transition, SiC, céramique, thermodynamique.

Abstract

Silicon carbide can oxidize in two different modes. At high oxygen partial pressure and relatively low temperature, a silica film forms on its surface protecting it from further attack : it is the passive oxidation regime. At very high temperature and low oxygen partial pressure, SiC is rapidly consumed because all the produced oxides are gaseous : it is the active oxidation regime. A theoretical and experimental approach was conducted to study the oxidation phenomena of SiC at high temperature (1300 to 1700°C), under low total pressure (100 à 800 Pa). A model explaining the transition between the two oxidation regimes of SiC has been developed. An increase in $P_{\text{tot.}}$ and/or V_{gas} is shown to extend the passive oxidation domain ; the scattering of the previous reported data can be related to the influence of these two parameters. In passive oxidation regime under low total pressure, (i) the global mass loss of the SiC specimen always observed and (ii) the bubble formation occurring at temperatures greater than 1600°C have been explained. In the conditions investigated in the present work, the active oxidation of SiC is controlled by mass transport phenomena. However limiting reactions could have been determined : they involve the formation of $\text{SiO}_{(g)}$ with either $\text{CO}_{(g)}$ or $\text{CO}_{2(g)}$ when the temperature is between 1300 and 1600°C, or $\text{CO}_{(g)}$ or $\text{C}_{(s)}$ when the temperature is about 1700°C.

KEYS WORDS

Oxidation, transition, SiC, ceramics, thermodynamics.