



**HAL**  
open science

# **CVD/CVI de céramiques à base de zircon pure ou stabilisée : approche thermodynamique et expérimentale**

Etienne Sipp

## ► **To cite this version:**

Etienne Sipp. CVD/CVI de céramiques à base de zircon pure ou stabilisée : approche thermodynamique et expérimentale. Matériaux. Université Bordeaux 1, 1990. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-03624161⟩

**HAL Id: tel-03624161**

**<https://hal.science/tel-03624161v1>**

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.



HAL Authorization

# THESE

PRESENTEE A

**L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

**Etienne SIPP**

INGENIEUR E.H.I.C.S

---

**CVD/CVI DE CERAMIQUES A BASE DE ZIRCON PURE OU STABILISEE :  
APPROCHE THERMODYNAMIQUE ET EXPERIMENTALE**

---

*Soutenue le 12 septembre 1990, devant la Commission d'Examen :*

|     |                     |                   |
|-----|---------------------|-------------------|
| MM. | P. HAGENMULLER..... | <i>Président</i>  |
|     | C. BERNARD.....     |                   |
|     | J. C. BERNIER.....  |                   |
|     | F. CHRISTIN.....    |                   |
|     | F. LANGLAIS.....    | <i>Examineurs</i> |
|     | R. NASLAIN.....     |                   |
|     | G. WAHL.....        |                   |

---

*A mes Parents,  
Témoignage de mon affection et de ma  
profonde reconnaissance,*

*A tout ceux qui me sont chers.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (Unité Mixte de Recherche 47 CNRS-SEP-Université de Bordeaux I).*

*Je remercie vivement le Professeur Paul HAGENMULLER pour l'attention qu'il a portée à ce travail en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Monsieur le Professeur Jean-Claude BERNIER, Directeur de l'Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg (EHICS), m'a fait l'honneur de juger ce mémoire. Je lui adresse mes remerciements les plus sincères.*

*Monsieur le Docteur Georg WAHL, chercheur à ASEA BROWN BOVERY Heidelberg, a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.*

*Monsieur Claude BERNARD, Directeur de Recherches au CNRS (Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques - INP de Grenoble) a apporté une importante collaboration à ces travaux dans le domaine des études thermodynamiques et m'a fait l'honneur de juger cette étude. Qu'il soit vivement remercié pour avoir constamment montré que l'on peut allier compétence, efficacité et cordialité.*

*Monsieur François CHRISTIN, Ingénieur à la Société Européenne de Propulsion - Division Propulsion à Poudre et Composites - a aimablement accepté de participer à mon jury de thèse. Je lui adresse mes sincères remerciements.*

*Monsieur le Professeur Roger NASLAIN, Directeur du Laboratoire des Composites Thermostructuraux, a dirigé le présent travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour, (i) m'avoir permis d'effectuer ces travaux au sein de ce Laboratoire, (ii) m'avoir laissé une grande autonomie de travail tout en ayant fait preuve d'une indéfectible exigence tout au long de ces années de recherche.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Francis LANGLAIS, Chargé de Recherche au CNRS qui, par son apport scientifique, mais aussi par ses précieux conseils, m'a permis de mener à bien ce travail. Je tiens à l'assurer de ma sincère reconnaissance.*

*Je remercie la Société Européenne de Propulsion (SEP) qui m'a accordé son aide financière pour la réalisation de ces recherches. Mes remerciements s'adressent notamment à Messieurs Christian ROBIN-BROSSE et Jacques REY qui ont suivi avec intérêt le déroulement de ces travaux en ne ménageant pas leurs conseils lors de la conception du réacteur CVD/CVI et en étant toujours prêts à rendre service. Que Madame Christine de FLAUJAC soit tout particulièrement remerciée pour avoir rendu beaucoup de projets réalisables lors de la mise en place au Laboratoire du réacteur CVD/CVI. Je tiens à l'assurer de ma sincère amitié.*

*Je ne saurai oublier Thierry MACKE du Département de Génie Mécanique de l'IUT A de l'Université de Bordeaux I pour avoir eu la gentillesse de réaliser les essais mécaniques de choc-instrumenté.*

*Que tous les membres du Laboratoire qui ont amicalement collaboré à ce travail soient sincèrement remerciés. Je tiens à remercier particulièrement Stéphane PROUHET pour son aide précieuse tout au long de ces travaux, mais aussi pour la constante bonne humeur dont il a fait preuve, Claude PREBENDE pour ses conseils lors de la détermination expérimentale de la cinétique de dépôt de  $ZrO_2$ , ainsi que Ludovic FILIPUZZI pour sa collaboration en ATG. Ma reconnaissance doit également aller à tous ceux et celles qui ont collaboré à la réalisation de ce mémoire, et en particulier Nathalie PIQUENOT pour son aide efficace et spontanée. Je souhaiterais enfin adresser mes remerciements à tous ceux et celles qui, au Laboratoire, par leur sympathie et leur bonne humeur, ont contribué à créer une ambiance de travail agréable.*

*De même, je ne saurais oublier Mesdames Monique GEORGY et Josette FORGET pour leur aide chaleureuse. Qu'elles soient vivement remerciées. J'adresse une mention toute particulière à Mademoiselle Cécile DUPOUY qui a largement collaboré, avec gentillesse et compétence, à la réalisation de ce document.*

*Enfin, c'est avec grand plaisir que j'exprime ma profonde reconnaissance et ma sincère amitié à Monsieur Charles METZ, Professeur au Lycée de Ribeaupillé, pour m'avoir fait partager son intérêt pour les sciences physiques.*

# SOMMAIRE

\*\*\*\*\*

## INTRODUCTION

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 - GENERALITES SUR LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE</b>           | <b>1</b>  |
| 1.1 - Les divers composites thermosturcturaux                           | 2         |
| 1.2 - Méthodes d'élaboration  | 2         |
| <b>2 - LA CVI</b>   | <b>3</b>  |
| <b>3 - LES COMPOSITES A MATRICE <math>ZrO_2</math> ELABORES PAR CVI</b> | <b>4</b>  |
| <b>4 - OBJECTIFS DU PRESENT TRAVAIL</b>                                 | <b>8</b>  |
| <b>REFERENCES</b>   | <b>10</b> |

\*\*\*\*\*

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCTION AU CHAPITRE 1</b> | <b>12</b> |
|-----------------------------------|-----------|

## **CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF STABILIZED ZIRCONIA FROM $ZrCl_4$ - $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ - $Ar$ - 1 - THERMODYNAMIC APPROACH**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 - INTRODUCTION</b>  | <b>14</b> |
| <b>2 - BASIS OF THE THERMODYNAMIC APPROACH</b>   | <b>15</b> |
| <b>3 - RESULTS OF THE CALCULATIONS AND DISCUSSION</b>  | <b>18</b> |
| 3.1 - Influence of $\alpha$ and total pressure P   | 18        |
| 3.2 - Influence of $\alpha$ and temperature T  | 21        |
| 3.3 - Influence of the $\beta$ -ratio  | 22        |
| 3.4 - Domain of formation of the cubic $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ solid<br>solution in the $\alpha$ - $[YCl_3]$ in space | 23        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.4.1 - Initial compositions poor in oxidizing species<br>(0.34 < $\beta$ < 0.58)  | 23        |
| 3.4.2 - Initial compositions rich in oxidizing species<br>(3.43 < $\beta$ < 5.78)  | 24        |
| 3.5 - Domains of formation of the cubic and tetragonal<br>ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solid solutions in the YCl <sub>3</sub> mol% - T space | 25        |
| <b>4 - CONCLUSIONS</b>   | <b>27</b> |
| <b>5 - ACKNOWLEDGEMENTS</b>  | <b>27</b> |
| <b>6 - REFERENCES</b>  | <b>28</b> |
| <br>ANNEX  | <br>30    |
| A2 - THERMODYNAMIC YIELDS  | 30        |
| A3 - THERMODYNAMIC DATA ESTIMATION   | 31        |
| YCl <sub>3</sub> (g)   | 31        |
| Y <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (g)   | 31        |
| YOCl(s)  | 32        |
| REFERENCES   | 33        |

\*\*\*\*\*

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCTION AU CHAPITRE 2</b> | <b>34</b> |
|-----------------------------------|-----------|

**CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF STABILIZED ZIRCONIA  
FROM ZrCl<sub>4</sub>-YCl<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar - 2 - THE METAL CHLORIDE  
GASEOUS SOURCES**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 - INTRODUCTION</b>  | <b>37</b> |
| <b>2 - THERMODYNAMIC APPROACH OF THE FORMATION OF<br/>ZrCl<sub>4</sub> and YCl<sub>3</sub> IN THE Zr-Cl<sub>2</sub>-Ar AND Y-Cl<sub>2</sub>-Ar SYSTEMS</b> | <b>38</b> |
| 2.1 - Calculation procedure  | 38        |
| 2.2 - Zirconium chlorination   | 39        |
| 2.3 - Yttrium chlorination   | 41        |
| 2.4 - Simultaneous chlorination of zirconium and yttrium   | 43        |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.5 - Conclusion                               | 44        |
| <b>3 - EXPERIMENTAL STUDY</b>                  | <b>44</b> |
| 3.1 - Experimental procedure                   | 44        |
| 3.2 - Kinetics study of zirconium chlorination | 47        |
| 3.3 - Kinetics of vaporization of $YCl_3(l)$   | 49        |
| <b>4 - GENERAL CONCLUSIONS</b>                 | <b>50</b> |
| <b>REFERENCES</b>                              | <b>51</b> |

\*\*\*\*\*

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCTION AU CHAPITRE 3</b> | <b>53</b> |
|-----------------------------------|-----------|

## **KINETICS OF DEPOSITION OF ZIRCONIA - BASED CERAMICS FROM $ZrCl_4$ - $H_2$ - $CO_2$ -Ar GAS MIXTURES**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 - INTRODUCTION</b>   | <b>54</b> |
| <b>2 - EXPERIMENTAL</b>   | <b>56</b> |
| <b>3 - RESULTS</b>  | <b>57</b> |
| 3.1 - Influence of the main CVD-parameters on the deposition rate of zirconia           | 57        |
| 3.2 - Influence of the partial pressures and assessment of the apparent reaction orders | 58        |
| 3.2.1 - Apparent reaction orders at $T = 1323$ K  | 59        |
| 3.2.2 - Apparent reaction orders at $T = 1623$ K  | 60        |
| <b>4 - DISCUSSION</b>   | <b>61</b> |
| <b>REFERENCES</b>   | <b>64</b> |

\*\*\*\*\*

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCTION AU CHAPITRE 4</b> | <b>67</b> |
|-----------------------------------|-----------|

## **CVD OF $Y_2O_3$ FROM $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ -Ar GAS MIXTURES : AN EXPERIMENTAL STUDY**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 - INTRODUCTION</b>  | <b>69</b> |
| <b>2 - EXPERIMENTAL</b>  | <b>70</b> |
| 2.1 - CVD apparatus  | 71        |
| 2.2 - Deposit characterization   | 72        |
| <b>3 - RESULTS AND DISCUSSION</b>  | <b>72</b> |
| 3.1 - Nature of the deposit  | 72        |
| 3.2 - Effect of the CVD-parameters on the deposition rate                              | 73        |
| 3.3 - Effect of the partial pressures on the deposition rate : partial reaction orders | 75        |
| 3.4 - Kinetic law  | 76        |
| <b>4 - CONCLUSION</b>  | <b>77</b> |
| <b>REFERENCES</b>  | <b>78</b> |

\*\*\*\*\*

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCTION AU CHAPITRE 5</b> | <b>80</b> |
|-----------------------------------|-----------|

## **A MODELLING OF THE ISOTHERMAL/ISOBARIC CVI OF PURE ZIRCONIA IN A STRAIGHT CYLINDRICAL PORE**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 - INTRODUCTION</b>                                      | <b>82</b> |
| <b>2 - THE ICVI-MODELLING OF A STRAIGHT CYLINDRICAL PORE</b> | <b>83</b> |
| 2.1 - Hypotheses and calculation procedure                   | 83        |
| 2.2 - Kinetic law and diffusion coefficients                 | 85        |
| 2.2.1 - Kinetic laws   | 85        |

|  |            |
|--|------------|
| 2.2.2 - Diffusion coefficients   | 86         |
| <b>3 - RESULTS OF THE CALCULATIONS</b>   | <b>87</b>  |
| 3.1 - Effect of the infiltration parameters on the zirconia<br>deposit profiles along the pore (at $t = t_c$ ) | 88         |
| 3.2 - Concentration profiles along the pore in the gas phase   | 91         |
| 3.3 - Zirconia thickness and concentration profiles for $0 < t < t_c$  | 92         |
| <br>   |            |
| <b>4 - PRELIMINARY EXPERIMENTAL STUDY</b>  |            |
| 4.1 - Experimental procedure   | 93         |
| 4.2 - Preliminary results  | 94         |
| 4.3 - Discussion   | 94         |
| <br>   |            |
| <b>5 - CONCLUSION</b>  | <b>96</b>  |
| <br>   |            |
| REFERENCES   | 97         |
| *****  |            |
| <br>   |            |
| <b>CONCLUSIONS GENERALES</b>   | <b>102</b> |
| *****  |            |
| <br>   |            |
| <b>ANNEXES</b>   | <b>111</b> |
| *****  |            |
| <br>   |            |
| <b>COMPOSITES A MATRICE ZrO<sub>2</sub> PURE OU STABILISEE :</b>   |            |
| <b>EVALUATION DES EFFETS INDUITS PAR LA</b>  |            |
| <b>TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE,</b>  |            |
| <b>PREVENTION DES EFFETS DILATOMETRIQUES</b>   |            |
| <br>   |            |
| 1 - INTRODUCTION   | 112        |
| <br>   |            |
| 2 - CARACTERISATION DES EFFETS LIES A LA TRANSFORMATION  | 113        |

|  |            |
|--|------------|
| 2.1 - Dilatométrie   | 113        |
| 2.2 - Résultats mécaniques   | 113        |
| 2.2.1 - Echantillons   | 113        |
| 2.2.2 - Résultats  | 114        |
| <b>3 - STABILISATION CHIMIQUE DE LA MATRICE</b>                            | <b>115</b> |
| 3.1 - Méthodologie   | 115        |
| 3.2 - Résultats  | 117        |
| 3.3 - Conclusion   | 118        |
| <b>4 - UTILISATION D'UN RENFORT A FIBRES DE CARBONE A MOYEN<br/>MODULE</b> | <b>118</b> |
| 4.1 - Description du renfort - Mode opératoire                             | 118        |
| 4.2 - Résultats  | 120        |
| <b>5 - CONCLUSION</b>  | <b>121</b> |
| <b>REFERENCES</b>  | <b>123</b> |

\*\*\*\*\*

## **MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE DE L'INSTALLATION DE CVD DE ZIRCONES STABILISEES**

|  |            |
|--|------------|
| <b>1 - CHOIX DE L'INSTALLATION</b>                 | <b>124</b> |
| <b>2 - DESCRIPTION DU REACTEUR</b>                 | <b>125</b> |
| 2.1 - Réacteur de chloruration du zirconium        | 125        |
| 2.2 - Réacteur d'évaporation du chlorure d'yttrium | 125        |
| 2.3 - Réacteur de dépôt                            | 126        |
| 2.4 - Montage                                      | 127        |
| <b>3 - CONTROLE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX</b>   | <b>127</b> |
| 3.1 - Pression totale                              | 127        |

|                                       |            |
|---------------------------------------|------------|
| 3.2 - Température                     | 127        |
| 3.3 - Débits partiels                 | 128        |
| 3.4 - Circulation des gaz             | 129        |
| <b>4 - MESURES CINÉTIQUES IN-SITU</b> | <b>130</b> |
| 4.1 - Microbalance                    | 130        |
| 4.2 - Mode opératoire                 | 130        |

\*\*\*\*\*

## INFORMATISATION DE L'INSTALLATION DE CVD DE ZIRCONES STABILISÉES

|  |            |
|--|------------|
| <b>1 - OBJECTIF</b>                                    | <b>132</b> |
| <b>2 - CONFIGURATION MATÉRIELLE</b>                    | <b>132</b> |
| 2.1 - Position du problème                             | 132        |
| 2.2 - Appareils à prendre en compte - Signaux associés | 132        |
| 2.3 - Configuration choisie                            | 133        |
| <b>3 - LOGICIEL</b>                                    | <b>133</b> |
| <b>4 - CONCLUSION</b>                                  | <b>134</b> |

\*\*\*\*\*

## RÉGIMES D'ÉCOULEMENT GAZEUX

|  |            |
|--|------------|
| <b>1 - NOMBRE DE REYNOLDS ET RÉGIME D'ÉCOULEMENT</b> | <b>135</b> |
| <b>2 - ESTIMATION DES GRANDEURS MANQUANTES</b>       | <b>137</b> |
| 2.1 - Cas de $ZrCl_4$                                | 138        |
| 2.2 - Cas de $YCl_3$                                 | 139        |
| <b>3 - APPLICATION</b>                               | <b>139</b> |

## INTRODUCTION

L'évolution technologique actuelle notamment dans le secteur aéronautique et spatial implique de plus en plus souvent la mise en œuvre de matériaux à hautes performances. Cette évolution a été en grande partie rendue possible par les progrès extrêmement rapides réalisés au cours des deux dernières décennies dans le domaine des matériaux composites, qu'ils soient à matrice organique, métallique ou céramique. Parallèlement à l'émergence du concept "composite" est apparue la notion de *smart materials* ou *matériaux à gradient de fonction*. En effet, le matériau destiné à une large palette d'applications laisse de plus en plus la place à la pièce spécifique dont chaque caractéristique d'utilisation et de mise en œuvre a été prise en compte dès la conception. Cette notion prend toute son importance dans le domaine des matériaux composites à matrice céramique (CMC) où les possibilités de mise en forme et d'usinage sont extrêmement limitées compte tenu de la dureté, de la rigidité, de la réfractarité et de la fragilité de chacun des constituants du composite.

### 1 - GENERALITES SUR LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE

Les composites à matrice céramique ou composites thermostrostructuraux ou composites céramique-céramique représentent l'association de trois composants aux propriétés complémentaires dans une unique structure dont les propriétés sont supérieures à celles de chacun des constituants pris séparément [1]. Ces constituants sont d'une part le renfort fibreux, d'autre part la matrice entourant les fibres, et enfin l'interphase interposée entre les fibres et la matrice. Le rôle du **renfort fibreux** est de supporter l'essentiel de la charge mécanique appliquée au matériau. Sa structure peut être unidirectionnelle, on parlera alors de composite 1D destiné à supporter des chargements dans une seule direction. Cette structure peut être plus complexe, et on parlera alors de structures multidirectionnelles aptes à subir des chargements plus complexes. Chaque type d'application commandera le type de renfort fibreux ainsi que sa structure. Le deuxième constituant est la **matrice** jouant vis à vis du renfort un rôle de transfert de charge, de liant et de protection. Dans le cas des CMC, la matrice est une céramique (carbure,

oxyde, nitrure ou borure) et par extension le carbone. Les fibres et la matrice sont associées par l'**interphase** dont le rôle est d'affaiblir l'interface et donc la liaison fibre-matrice pour pouvoir dévier les fissures qui se propagent dans la matrice céramique lors d'un chargement et conférer au matériau global un comportement non fragile alors que ses constituants sont fragiles. L'interphase est généralement un solide à faibles caractéristiques mécaniques et à structure fortement anisotrope (e.g. structures en feuillets comme dans les pyrocarbones et pyronitrides de bore).

### 1.1 - Les divers composites thermostucturaux

Les premiers composites thermostucturaux ayant connu un développement industriel significatif sont les composites **carbone-carbone**. Ces matériaux sont utilisés pour leurs intéressantes caractéristiques thermomécaniques dans le secteur aéronautique et spatial (protection thermique) ou/et pour leurs caractéristiques tribologiques (dans le domaine du freinage) ou enfin pour leur biocompatibilité (domaine des prothèses osseuses et vasculaires). Les caractéristiques spécifiques des composites carbone/carbone permettraient de les proposer pour de larges domaines d'application s'ils ne s'oxydaient à l'air à partir de 500°C. Très rapidement est apparue la nécessité de s'affranchir de ce problème. D'autres solutions ont alors été proposées en substituant au carbone divers types de céramiques. C'est ainsi que furent développés des composites à matrice carbure : SiC [2], TiC [3], B<sub>4</sub>C [4] ; nitrure : BN [5] et enfin oxyde : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6] et ZrO<sub>2</sub> [7]. La combinaison de ces nouvelles matrices et de nouvelles fibres a permis de multiplier les possibilités d'associations fibres-matrices de manière à arriver à répondre à un maximum d'applications à hautes températures dans les secteurs des transports et de l'énergie principalement.

### 1.2 - Méthodes d'élaboration

Elaborer un composite à matrice céramique revient à incorporer une céramique dont le point de fusion dépasse fréquemment 2000°C au sein d'une préforme constituée de fibres très sensibles à l'environnement. Trois types de procédés sont ainsi proposés : voie solide, voie liquide et voie gazeuse.

La **voie solide** dérive des techniques de la métallurgie des poudres (frittage) et s'applique essentiellement aux composites à fibres courtes. Dans le

cas de la **voie liquide**, une barbotine, un précurseur organo-métallique ou un hydrosol (procédé sol-gel) sont utilisés pour imprégner la préforme qui est ensuite séchée, pyrolysée puis densifiée par compression à chaud pour obtenir le composite final. Au besoin, la séquence imprégnation/pyrolyse est répétée le nombre de fois qu'il est nécessaire pour obtenir le taux de porosité désiré. Cette technique conduit généralement à des pièces comportant une porosité résiduelle qui peut être très faible et semble prometteuse pour des applications ne supportant pas des temps d'élaboration trop longs.

Par la **voie gazeuse**, l'enrobage des fibres par la matrice se fait par dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition). Un des intérêts majeurs de cette méthode réside dans le fait que sa mise en œuvre est réalisée à température très inférieure à la température de fusion ou de décomposition de la céramique à déposer (par exemple 900°C au lieu de 2700°C pour la zircône). Cet avantage explique pourquoi le dépôt chimique en phase gazeuse constitue un procédé de choix pour la fabrication des CMC. Les fibres céramiques sont en effet très rigides et résistantes, mais leur diamètre est très petit (<10µm) et elles sont très sensibles aux effets d'environnements et aux défauts de surface. Ce type de matériau doit donc être élaboré selon une voie dite "douce", ce qui exclut les hautes températures (frittage) et les méthodes utilisant les hautes pressions (pressage). Dans la mesure où le substrat à enrober est une préforme multidimensionnelle on ne parle plus dans ce cas de CVD mais de CVI ( Chemical Vapor Infiltration ou Infiltration Chimique en Phase Vapeur).

## 2 - LA CVI

La CVI consiste à envoyer un mélange de gaz contenant le ou les précurseurs de la céramique à déposer au sein de la préforme portée à haute température. Ces gaz réagissent entre eux au contact du substrat pour former la céramique correspondante qui se dépose au sein même du réseau de pores lorsque l'opération est correctement conduite.

Cette méthode est mise en œuvre au plan industriel pour infiltrer une matrice selon un procédé **isotherme/isobare** (ICVI). Elle a d'abord été utilisée pour le carbone et a été plus récemment étendue au carbure de silicium<sup>1</sup>. Dans

---

<sup>1</sup> Brevet français 77/26979 septembre 1977 exploité par SEP

ce type de procédé, les transferts de matière au sein du pore se font par diffusion. Les vitesses de réaction sont faibles afin de ne pas boucher prématurément l'entrée des pores et empêcher ainsi toute réaction ultérieure au sein du pore. Ceci implique donc des durées d'infiltration de l'ordre de plusieurs centaines d'heures avec l'avantage toutefois de pouvoir infiltrer simultanément par cette méthode un grand nombre de pièces de géométrie et de taille diverses. Ceci n'est pas le cas pour une variante de ce procédé (FCVI) où la vitesse de densification est accrue en appliquant un gradient de température et de pression à la préforme avec un transfert de masse par convection forcée au sein des pores [8]. Cette méthode a l'avantage de réduire de manière drastique les durées nécessaires à la réalisation d'une pièce mais présente en revanche l'inconvénient de ne pouvoir être mise en œuvre pour la réalisation que d'une seule pièce à la fois dont la géométrie, de surcroît, doit être simple (tube ou cylindre). Ces deux procédés, ICVI et FCVI supposent que les réactions chimiques de dépôt ont atteint leur régime permanent. De nouvelles études sont menées. Elles impliquent une alimentation en gaz réactifs et un pompage des gaz produits sous forme de pulses très courts. De cette manière le système chimique est en permanence en régime transitoire (CVI pulsée) [9].

### **3 - LES COMPOSITES A MATRICE $ZrO_2$ ELABORES PAR CVI**

L'essentiel des travaux dans ce domaine ont été réalisés par Minet et al. [7,10-13].

Dans une première partie, une approche thermodynamique des réactions conduisant au dépôt de  $ZrO_2$  sur deux types de substrats, l'un inerte l'autre réactif, a été proposée [10]. Le système utilisé est  $ZrCl_4-H_2-CO_2-Ar$ . L'étude a été menée pour diverses conditions de températures et de pressions compatibles avec celles de la CVI. Pour un substrat chimiquement inerte ce travail a montré que  $ZrO_2$  est formé avec un rendement thermodynamique de 100 % tant que l'eau résultant de la réduction de  $CO_2$  par  $H_2$  est présente à l'équilibre en excès. Le rendement de formation de  $ZrO_2$  diminue lorsque l'eau vient à manquer par déficit soit en  $H_2$  soit en  $CO_2$ . Par ailleurs, lorsque le mélange est très riche en hydrogène, des codépôts zircône-carbone apparaissent à l'équilibre. Ceux-ci sont d'autant plus riches en carbone que la quantité d'hydrogène est importante.

Dans l'hypothèse d'un dépôt sur un substrat de mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ), l'étude montre une réactivité de ce substrat par rapport à la phase gazeuse lorsque les conditions s'éloignent de celles présentant un excès de vapeur d'eau à l'équilibre. Le dépôt est constitué de  $\text{ZrO}_2$  avec un taux de conversion qui n'atteint 100 % que dans ces conditions. En revanche, pour des compositions riches en dioxyde de carbone, le substrat est vraisemblablement attaqué par  $\text{ZrCl}_4$  en excès pour former des espèces telles que  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{ZrSiO}_4$ . Au contraire, pour des compositions riches en hydrogène, les espèces  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{ZrSiO}_4$  sont formées avec parallèlement un codépôt de zircône-carbone. Pour des compositions encore plus riches en  $\text{H}_2$ , il y a réaction en phase solide entre le substrat et le carbone libre avec formation de  $\text{SiC}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Cette approche thermodynamique a été complétée, dans une deuxième étape, par une étude cinétique sur substrats plans non poreux d'alumine [7]. Il est apparu que la réaction de dépôt est fortement activée au plan thermique dans une gamme de températures allant de 800 à 1000°C ( $E_a \approx 419\text{kJmol}^{-1}$ ). Par contre il n'a pas été possible dans ce travail de mettre en évidence une éventuelle transition entre une réaction de dépôt contrôlée par les réactions de surface et un dépôt régi par la diffusion des espèces gazeuses au sein de la couche limite. L'influence du débit total a aussi été prise en compte : la vitesse de dépôt de  $\text{ZrO}_2$  croît avec le débit total avec toutefois l'apparition d'une nucléation en phase homogène pour des débits élevés. L'étude de l'influence de la pression montre que la vitesse de dépôt de  $\text{ZrO}_2$  passe par un maximum situé à une pression d'autant plus élevée que le débit total est important (3 et 4 kPa pour des débits totaux respectifs de 300 et 420 sccm). La diminution de la vitesse de croissance après le maximum est attribuée à une part de nucléation en phase gazeuse venant perturber le dépôt.

Une caractérisation physico-chimique a été menée par ces mêmes auteurs. Deux variétés allotropiques de la zircône sont déposées : la forme monoclinique et la forme quadratique. La plus forte proportion de zircône quadratique est notée pour une température de 975°C. Par ailleurs la présence de carbone libre a pu être mise en évidence. La quantité de carbone libre présent dans le dépôt augmente quand la température augmente et quand la pression totale diminue. L'examen de la taille moyenne des grains montre enfin que celle-ci est d'autant plus importante que la température et la pression totale sont élevées.

La troisième partie des travaux de Minet et al. a permis de définir les conditions optimales d'infiltration de préformes fibreuses par  $ZrO_2$  [11]. Ceci a pu être réalisé en prenant en compte trois types d'investigation : (i) une étude cinétique permettant d'accéder à la vitesse globale de dépôt de  $ZrO_2$ , (ii) une caractérisation par porosimétrie à mercure donnant la proportion de zircône infiltrée, et enfin (iii) une caractérisation par spectrométrie X permettant d'accéder à l'homogénéité de l'infiltration. Il a ainsi été montré que la qualité de l'infiltration augmente quand la température, la pression totale et le débit total diminuent. Les conditions optimales obtenues sont :  $Q_{tot} = 100$  sccm,  $T = 910^\circ C$ ,  $P = 2$  kPa et  $\alpha = [H_2]/[CO_2] = 3$  pour l'appareillage de laboratoire utilisé.

Au plan mécanique [12], l'étude morphologique des faciès de rupture de composites  $Al_2O_3-ZrO_2$  a montré des faciès de rupture de type fragile, ne faisant apparaître aucun déchaussement des fibres et traduisant une liaison fibre-matrice forte sauf dans le cas où une interphase de BN déposée par CVI était interposée entre fibres et matrice. Dans le cas de composites C- $ZrO_2$ , une mauvaise adhésion fibre-matrice entraîne un bon déchaussement des fibres et par voie de conséquence une ténacité supérieure à celle des composites  $Al_2O_3-ZrO_2$ . Une caractérisation plus poussée menée à l'aide d'essais en compression et en flexion trois points a permis de confirmer ces grandes lignes.

En compression, des composites  $Al_2O_3-ZrO_2$  présentent trois types de comportement : (i) un comportement non-linéaire pouvant être attribué à la mise en appuis des faces non strictement parallèles, (ii) un comportement élastique quasi-linéaire et, (iii) un comportement non linéaire correspondant à divers mécanismes d'endommagement précédant la rupture du matériau. Des composites C- $ZrO_2$  présentent un comportement très similaire avec toutefois une énergie de rupture plus importante que dans le cas de composites  $Al_2O_3-ZrO_2$ .

Si l'on se réfère aux essais menés en flexion trois points, des composites  $Al_2O_3-ZrO_2$  sans interphase se comportent de manière élastique quasi-linéaire jusqu'à la rupture sans apparition d'un domaine pseudo-plastique. Ce mode de rupture typiquement fragile est à relier à la forte liaison fibre-matrice entre deux composés de même nature, (oxydes), empêchant toute relaxation de contraintes en fond de fissures. Si l'on interpose par contre une interphase

constituée de nitrure de bore (BN) entre la fibre et la matrice, le comportement pseudo-plastique non-linéaire (avec dissipation d'énergie) apparaît en plus du comportement linéaire quasi-élastique. Ceci est accompagné d'une décohésion et d'un déchaussement des fibres avec dissipation d'énergie et augmentation de la ténacité. Dans le cas de composites C-C-ZrO<sub>2</sub> le comportement est du même type que celui de composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BN-ZrO<sub>2</sub>. Le carbone joue dans ce cas un rôle similaire à celui du BN.

Au plan thermique, la caractérisation de Minet et al. [13] a porté sur la dilatation thermique, la diffusivité et la chaleur spécifique.

Les principaux résultats des mesures de dilatation thermique montrent que, (i) les composites à matrice ZrO<sub>2</sub> se comportent entre 1000°C et 1500°C de la même manière que les zircônes frittées, avec des contractions-dilatations étroitement liées à la transformation allotropique et, (ii), après exposition à haute température, les matériaux enregistrent une légère déformation résiduelle lors du retour à l'ambiante.

Les mesures de diffusivité thermique montrent que les composites C-ZrO<sub>2</sub> sont plus conducteurs de la chaleur que les composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> comme on pouvait le prévoir. On note dans le cas des composites C-ZrO<sub>2</sub> une forte anisotropie de la diffusivité liée au type de texture de la préforme de départ. Les mesures de chaleur spécifique confirment que les composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> sont plus isolants que les composites C-ZrO<sub>2</sub>.

Au plan chimique, une étude de la résistance à l'oxydation de composites à matrice ZrO<sub>2</sub> a montré que leur utilisation est limitée en durée par la dégradation des fibres silico-alumineuses et par l'oxydation des fibres de carbone mal protégées par la matrice (diffusion de l'oxygène facilitée par l'existence d'une porosité résiduelle).

L'ensemble de ces travaux a permis de montrer que des composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> peuvent être envisagés en vue d'application à moyenne température, alors que des composites C-ZrO<sub>2</sub> peuvent être utilisés pour de courtes durées à très hautes températures (T > 2000°C).

#### 4 - OBJECTIFS DU PRESENT TRAVAIL

Le présent travail avait pour but de compléter les études précédentes et comporte deux volets. D'une part, il vise une meilleure compréhension des mécanismes chimiques de dépôt et d'infiltration de  $ZrO_2$ . Par ailleurs, il propose de prendre en compte les phénomènes liés à la transformation allotropique : après une étude des effets de cette transformation sur quelques propriétés de composites C-C- $ZrO_2$ , deux voies sont proposées pour tenter d'éviter les phénomènes liés à la transformation martensitique. La première vise à démontrer la faisabilité de l'infiltration (CVI) de **zircône totalement stabilisée** (Fully Stabilized Zirconia - FSZ) à l'aide d'un ajout d'oxyde d'yttrium. La deuxième voie donne les résultats de l'approche consistant à infiltrer de la zircône monoclinique au sein de renforts constitués de fibres ayant un module d'élasticité suffisamment élevé.

Le présent mémoire est divisé en cinq parties présentées sous la forme de publications adressées à des journaux scientifiques à diffusion internationale et comité de lecture, ou présentées à des réunions internationales spécialisées avec Actes.

Tout d'abord, une étude thermodynamique du dépôt de la zircône cubique à partir du système Zr-Y-Cl-H-C-O-Ar est proposée. Les compositions à l'équilibre de la phase gazeuse et des phases condensées du système ainsi que les rendements thermodynamiques de formation des diverses espèces seront précisés en fonction des paramètres température, pression totale et composition initiale. L'apparition de co-dépôts impliquant les phases solides C,  $YCl_3$ ,  $YOCl$ ,  $ZrC$  sera mise en évidence. Enfin, des **diagrammes de dépôt** des solutions solides cubiques et quadratiques seront proposés.

La deuxième partie est une étude thermodynamique et expérimentale de la formation des **précurseurs gazeux** (chlorures) des oxydes déposés. Ce travail revêt une certaine importance dans la mesure où ces chlorures sont formés en ligne au sein du réacteur. La connaissance de la composition de la phase gazeuse en chlorure ainsi que leur nature chimique est primordiale lors de la mise en œuvre expérimentale des études cinétiques de dépôt qui constituent les chapitres suivants.

Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude cinétique du dépôt de  $ZrO_2$ . Ce travail vise à compléter celui de Minet et al. en proposant des lois cinétiques de dépôt de la zircône pour diverses conditions. Ces lois seront accompagnées d'un mécanisme théorique tentant de rendre compte de la loi expérimentale. Les résultats de ce chapitre serviront de base au chapitre 5.

Une étude expérimentale du dépôt de l'oxyde d'yttrium sur substrats plans non poreux d'alumine constitue le quatrième chapitre. Ce travail a pour but : (i) de mieux appréhender, d'un point de vue expérimental, le contrôle de la composition en chlorure d'yttrium de la phase gazeuses, (ii) de trouver les conditions de dépôt de  $Y_2O_3$  pur (sans  $YOCl$ ), (iii) de trouver des conditions expérimentales dans lesquelles le dépôt est régi par les réactions hétérogènes de surface et enfin, (iv) de proposer une loi cinétique de dépôt de l'oxyde d'yttrium.

La modélisation de l'infiltration d'un pore rectiligne constitue le cinquième et dernier chapitre. Ce travail, effectué en collaboration avec R. Fedou du LCTS<sup>2</sup> a pour objectif de décrire par le calcul le profil de l'épaisseur de dépôt de  $ZrO_2$  le long d'un pore rectiligne pour diverses conditions expérimentales : température, pression totale, composition de la phase gazeuse et facteur de forme du pore.

Par ailleurs, ces cinq chapitres seront complétés par quatre annexes :

L'annexe I propose, (i) une évaluation du comportement de composites à matrice zircône vis à vis de la transformation allotropique, (ii) la faisabilité de l'infiltration de zircône stabilisée  $ZrO_2(Y_2O_3)$  sous forme cubique dans un feutre de carbone et enfin (iii) les résultats de l'étude visant à supprimer la transformation allotropique par infiltration de  $ZrO_2$  dans des préformes "rigides" (constituées de fibres de carbone à moyen module).

L'annexe II traite de la mise en œuvre expérimentale du réacteur de CVD/CVI qui a permis de déposer  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  et  $(ZrO_2(Y_2O_3))$  et a été utilisé pour la détermination des lois cinétiques expérimentales de dépôt de  $ZrO_2$  et de  $Y_2O_3$ .

---

<sup>2</sup> Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, soutenance prévue en 1991.

Dans la mesure où ce réacteur est le premier au Laboratoire à intégrer une informatisation poussée, l'annexe III décrit les solutions informatiques mises en place (matériels et programmes).

Enfin l'annexe IV se rapporte au calcul de la distance nécessaire à l'établissement d'un régime laminaire au sein du réacteur. La connaissance de cette grandeur est importante à prendre en compte lors du dessin d'un réacteur destiné à mesurer des cinétiques de dépôt de solides. Il faut en effet toujours veiller à se trouver dans des conditions où le régime d'écoulement est laminaire. Un outil de calcul du nombre de Reynolds, et par conséquent de la distance nécessaire à l'établissement d'un régime laminaire en fonction de la température, du débit total, et de la composition de la phase gazeuse est présenté. Quelques résultats de ces calculs sont en outre communiqués.

## REFERENCES

- [1] R. Naslain  
Introduction aux Matériaux Composites, Ed. CNRS/IMC Bordeaux, **2** (1985).
  
- [2] F. Christin, R. Naslain and C. Bernard  
Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. on CVD (T.O. Sedgwick et al., eds), The Electrochem. Soc., Princeton, (1979) 499.
  
- [3] J.Y. Rossignol, F. Langlais, R. Naslain and C. Bernard  
Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conf. on CVD (Mc D. Robinson et al., eds), The Electrochem. Soc., Pennington, (1984) 596.
  
- [4] H. Hannache, F. Langlais and R. Naslain  
Proc. 5<sup>th</sup> European. Conf. on CVD (J.O. Carlsson et al., eds), Uppsala (1985) 219.
  
- [5] H. Hannache, R. Naslain and C. Bernard  
J. Less Common Met., **95** (1983) 221.

- [6] R. Colmet, R. Naslain, P. Hagemuller and C. Bernard  
Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conf. on CVD (J. M. Blocher et al., eds), The Electrochem. Soc., Pennington, (1981) 17.
- [7] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
J. Less Common Met., **132** (1987) 273.
- [8] T. M. Besmann, R. A. Lowden, D. P. Stinton and T. L. Starr  
Proc. 7<sup>th</sup> European Conf. on CVD, Journal de Physique, colloque C5, suppl.5, **50** (1989) 229.
- [9] K. Sugiyama and E. Yamamoto  
Proc. 10<sup>th</sup> Int. Conf. on CVD (G. W. Cullen et al., eds), The Electrochem. Soc., Pennington, (1987) 1041.
- [10] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain - C. Bernard  
J. Less Common Met., **119** (1986) 219-235.
- [11] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
Composite Science and Technology, **37** (1990) 79-107
- [12] J. Minet, F. Langlais, J. M. Quenisset and R. Naslain  
Soumis à "Journal of the European Ceramic Society"
- [13] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
Soumis à "Journal of the European Ceramic Society"

## INTRODUCTION AU CHAPITRE 1

Les calculs thermodynamiques sont largement utilisés dans le domaine de la CVD/CVI. Ils permettent en effet, a priori, de prévoir la nature et la quantité des espèces solides déposées à l'équilibre à partir d'un mélange gazeux en faisant l'hypothèse que l'état d'équilibre est atteint. Les données ainsi recueillies précisent les conditions expérimentales conduisant au dépôt de la céramique désirée. Ces données sont capitales dans le domaine de la CVD/CVI car, d'une part, elles permettent d'éviter de s'engager dans un procédé lourd d'expérimentation compte tenu du nombre élevé de paramètres et d'autre part, elles constituent des informations précieuses pour la définition et la conception du réacteur destiné à déposer le solide désiré (température de dépôt, pression totale ou encore pressions partielles des diverses sources gazeuses).

Le chapitre 1 s'attache à préciser les conditions conduisant, à l'équilibre, à déposer des films de zircône stabilisée à l'oxyde d'yttrium à partir de mélanges  $ZrCl_4$ - $YCl_3$ - $H_2$ - $CO_2$ -Ar. Il est montré que :

(i) - les oxydes et plus particulièrement les solutions solides cubique et quadratique sont formées quantitativement à partir des chlorures respectifs tant que l'eau résultant de l'oxydation de  $H_2$  par  $CO_2$  est présente à l'équilibre en excès. La composition molaire en  $Y_2O_3$  de l'oxyde déposé est dans ce cas donnée directement par la composition en  $YCl_3$  du mélange  $ZrCl_4 + YCl_3$ , et les solutions solides peuvent être obtenues seules (si la température est suffisamment importante pour éviter la formation de co-dépôts),

(ii) - plusieurs solides peuvent être co-dépôtés avec les oxydes :  $YCl_3$ ,  $YOCl$ , C et  $ZrC$ ,

(iii) - la formation de  $ZrO_2$  et de  $Y_2O_3$  est favorisée par les hautes températures, tout comme celle du carbone libre et de  $ZrC$ , alors que  $YOCl$  et  $YCl_3$  ne sont présents que pour les faibles températures.

Les résultats de ces calculs permettent de mettre en œuvre le dépôt de zircônes stabilisées avec de bonnes chances de succès (voir Annexe I). Leur première application au plan pratique se trouvera dans le dimensionnement du réacteur CVD/CVI spécialement conçu pour ce travail.

**CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF STABILIZED ZIRCONIA FROM  
ZrCl<sub>4</sub>-YCl<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar : 1 - THERMODYNAMIC APPROACH**

**E. SIPP and F. LANGLAIS**

Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR 47 CNRS-SEP-UB1),  
Europarc, 1-3 Avenues Léonard de Vinci, F-33600-PESSAC  
and

**C. BERNARD**

Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques  
(URA-29 CNRS), ENSEEG/INPG, BP.75, F-38401 - SAINT-MARTIN-D'HERES

**ABSTRACT**

The CVD of ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) stabilized zirconias from ZrCl<sub>4</sub>-YCl<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar gas mixtures has been studied from a thermodynamic standpoint. Thermodynamic calculations were performed, for different initial compositions, temperatures (1000 < T < 1600 K) and total pressures (0.1 < P < 10 kPa), utilizing the SOLGASMIX software to minimize the total Gibbs free energy of the system and thus to derive the equilibrium compositions. Both the tetragonal and cubic ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) solid solutions were assumed to be present at equilibrium when the calculated Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio in the oxides deposit falls within their homogeneity ranges assessed from phase diagrams. The oxides are formed quantitatively from the related chlorides when water, resulting from the oxidation of H<sub>2</sub> by CO<sub>2</sub>, is in excess at equilibrium and temperature is high enough. The main solid by-products are : YCl<sub>3</sub>, YOCl, free carbon or/and ZrC. The best conditions to obtain the stabilized zirconias as pure single phases, i.e. free of by-products, are discussed.

**KEY WORDS :** CVD, stabilized zirconias, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub>-YCl<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar, thermodynamic approach

## 1 - INTRODUCTION

Zirconia, on the basis of its specific properties (i.e. resistance to a number of chemical agents including oxidizing reactants, very high melting point, low thermal and electronic conductivities) is a material of high potential for a wide range of applications such as coatings for cutting tools, electronic packaging or ceramic matrix composites (CMC). However, it exhibits at rather low temperatures a phase transition (monoclinic  $\rightleftharpoons$  tetragonal) with a significant volume change and a martensitic character, which has been observed to be detrimental to most applications where the material is submitted to thermal cycling. This drawback can be overcome by stabilizing one of the high temperature modifications of zirconia (i.e. the tetragonal or cubic forms) with refractory oxides such as MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>. Tetragonal zirconias (i.e. zirconia stabilized in the tetragonal form by a few percents of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) have improved mechanical properties and can be used to reinforce other ceramics (phase transformation reinforcing mechanism). Cubic stabilized zirconias (i.e. zirconia stabilized in the CaF<sub>2</sub>-type cubic high temperature modification by larger amounts of stabilizing oxides) have an excellent dimension stability during thermal cycling, a high refractoriness and ionic conductivity [1].

Partially - or fully - stabilized zirconias are usually obtained according to powder metallurgy or sol-gel processes. Recently, various advanced processing techniques, such as EVD (electrochemical vapor deposition) [2-4], PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) [5,6], EBV (electron beam evaporation) [7] or LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) [8] have been suggested with a view to prepare stabilized zirconias as thin films (electronic device applications) or coatings (cutting tools and composites).

In the specific field of CVD, Wheeler et al. were among the first to report in 1968 a process for preparing films of ZrO<sub>2</sub>-based mixed oxides from the hydrolysis of a mixture of the corresponding chlorides by water resulting from the oxidation of hydrogen by CO<sub>2</sub> at high temperatures [9]. Later, other researchers mentioned the use of many different gaseous organometallic precursors such as : Y(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Zr(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> [10] ; Y(thd)<sub>3</sub>-Zr(pd)<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Ar [11] ; Zr(tfacac)<sub>4</sub> [12] or MgAl<sub>2</sub>(O-i-Pr)<sub>8</sub>-Zr(O-Bu)<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> [13] (thd is tetramethylheptadionate, pd is pentanedionate, tfacac is trifluoroacetyl-acetate). However, the most comprehensive study on the CVD of stabilized zirconia is due to Wahl et al. [8]. These latter authors have shown, on the basis

of a thermodynamic approach of the zirconium and yttrium metals chlorination and an experimental study of the gas flow pattern in their CVD-reactor, that cubic stabilized zirconia deposits could be obtained from zirconium and yttrium chlorides utilizing the water gas as oxidizing reactant.

The aim of the present contribution was to establish the main features of the CVD of  $Y_2O_3$ -stabilized zirconias (tetragonal and cubic forms) from thermodynamic calculations with a view to shorten the experimental study (which remains a necessary step in order to take into account the important kinetics aspects). Thus the present work can be regarded as a continuation of the thermodynamic studies of Minet et al. [14] and Goussis et al. [15] on the CVD of pure zirconia from the Zr-H-Cl-C-O-Ar and Zr-H-I-C-O-Ar systems, respectively. It is part of a research whose general objective is to ascertain the potential of zirconia as a component for advanced CMCs.

## 2 - BASIS OF THE THERMODYNAMIC APPROACH

The thermodynamic approach of the complex equilibria involved in the CVD of  $Y_2O_3$ -stabilized zirconia which has been used here, is based on the computation and minimization of the Gibbs free energy of the system taking into account the mass balance. It has been performed with the SOLGAMIX software [16] for various initial compositions and for equilibrium conditions (i.e. temperature and total pressure) thought to be compatible with the CVI (chemical vapor infiltration) processing of CMCs [17,18].

Since Minet et al. had already established the feasibility of the CVI-processing of pure  $ZrO_2$ -matrix CMCs from a  $ZrCl_4$ - $H_2$ - $CO_2$ -Ar precursor [14,19], the calculations were conducted in the same system to which  $YCl_3$  was added as a precursor of the stabilizing oxide  $Y_2O_3$ . The 34 chemical species which have been considered in the complex Zr-Y-Cl-H-C-O-Ar system, are listed in annex A1. The thermodynamic data for most of them were taken from the SGTE-data bank<sup>3</sup>. However, the data for some of them, namely  $YCl_3(g)$ ;  $Y_2Cl_6(g)$  and  $YOCl(s)$ , were lacking and had to be estimated (the details of the estimation procedures being described in annex A3).

---

<sup>3</sup> SGTE : Scientific Group Thermodata Europe

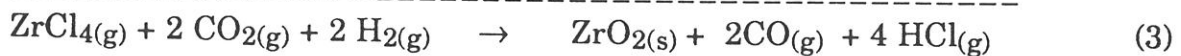
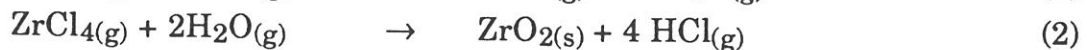
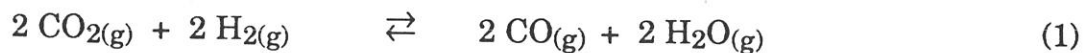
Since the thermodynamic data for both the tetragonal and cubic  $ZrO_2-Y_2O_3$  solid solutions were uncertain or unknown (particularly at low temperatures), on the one hand, and the calculation of the  $ZrO_2-Y_2O_3$  phase diagram was out of the scope of the present work, on the other hand, the two solid solutions were **not introduced directly** in the Gibbs free energy minimization procedure and the calculations were conducted as follows. In a first step, the homogeneity ranges for both solid solutions were assessed as a function of temperature from the phase diagrams which have published by Miller et al. [21] and by Duwez et al. [22]. The homogeneity ranges of the tetragonal  $ZrO_2-Y_2O_3$  solid solutions are given in table I, whereas for the c- $ZrO_2(Y_2O_3)$  solid solution the lower and upper limits have been respectively fixed to 9 and 30 mol%  $Y_2O_3$  on the whole range of temperatures (i.e. 1000 to 1600 K). In a second step, the mole numbers of  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$  present at equilibrium were calculated for various initial compositions, temperature and total pressure, utilizing the SOLGAMIX software. Finally, it was assumed that the  $ZrO_2-Y_2O_3$  solid solutions were formed when the  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$  mole numbers at equilibrium falls within their respective homogeneity ranges established in step one from the phase diagrams.

table I:

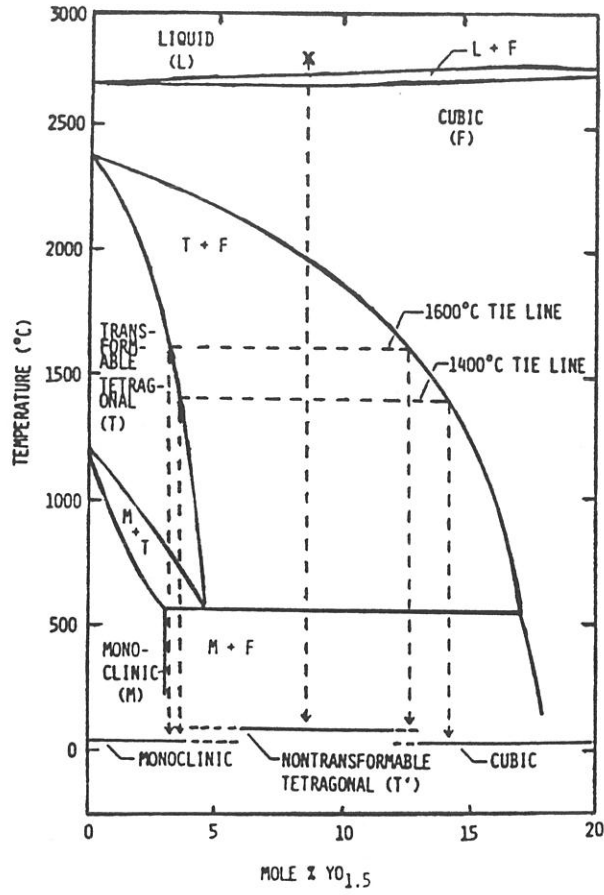
Homogeneity ranges of the tetragonal  $ZrO_2(Y_2O_3)$  solid solutions established from the phase diagram [21]

| T [K] | mol% $Y_2O_3$ inf | mol% $Y_2O_3$ sup |
|-------|-------------------|-------------------|
| 1000  | 1.8               | 2.3               |
| 1200  | 1.1               | 2.1               |
| 1400  | 0.4               | 2.0               |
| 1469  | 0                 | 2.0               |
| 1600  | 0                 | 1.9               |

The overall chemical reactions resulting in the formation of  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$  at equilibrium can be expressed as :



(a)



(b)

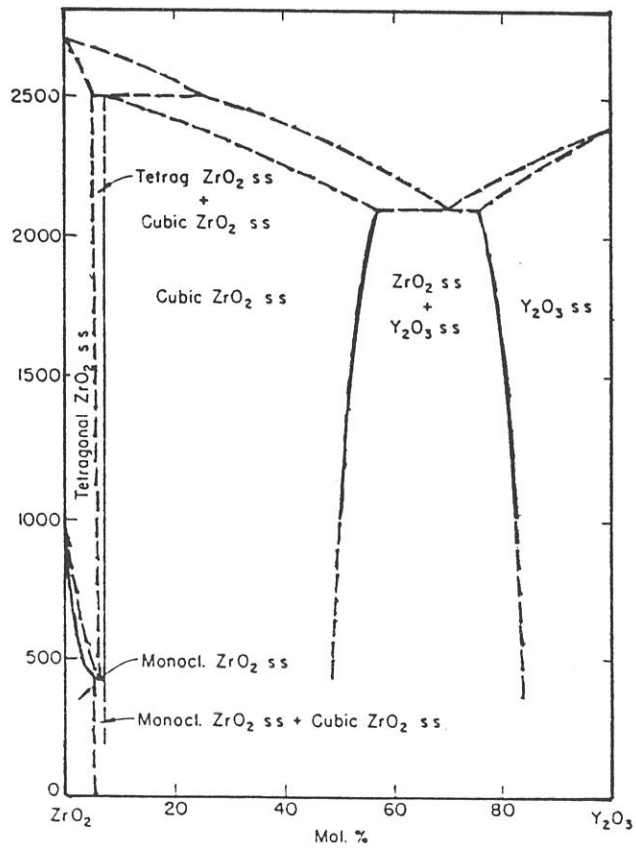
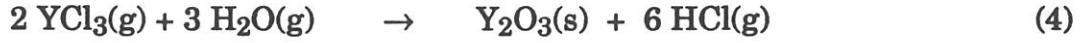


Fig. 0 :  $ZrO_{2}-Y_{2}O_{3}$  phase diagrams - (a) from Miller [21], (b) from Duwez [22]

with  $\Delta G_{1200}^{\circ,R(2)} = -183.66 \text{ kJ.mol}^{-1}$  and  $\Delta G_{1200}^{\circ,R(3)} = -189.85 \text{ kJ.mol}^{-1}$  for zirconia

and :



with  $\Delta G_{1200}^{\circ,R(4)} = -314.43 \text{ kJ. mol}^{-1}$  and  $\Delta G_{1200}^{\circ,R(5)} = -323.71 \text{ kJ. mol}^{-1}$  for the

formation of yttria according to equations (4) and (5) respectively.

Two different ratios, namely :

$$\alpha = \frac{[\text{H}_2]_{\text{in}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}}} \quad \beta = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{in}}}{2[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}} + \frac{3}{2}[\text{YCl}_3]_{\text{in}}}$$

were used to characterize the formation of water according to equation (1), on the one hand, and the amount of oxidant (i.e.  $\text{CO}_2$ ) with respect to that of the metal chlorides, on the other hand. In a given series of calculations,  $\alpha$  was varied from  $10^{-2}$  to  $10^3$  by maintaining constant  $[\text{CO}_2]_{\text{in}}$  and varying  $[\text{H}_2]_{\text{in}}$ . Different values of  $[\text{CO}_2]_{\text{in}}$  and thus of  $\beta$  were considered and particularly : (i) a value ( $\beta = 0.5$ ) corresponding to an oxygen deficit with respect to what is required for a complete conversion of the metal chlorides into oxides according to equations (3) and (5) as well as (ii) a value ( $\beta = 5$ ) corresponding to an excess of oxygen.

The results of the calculations are expressed as **thermodynamic yields**  $\eta$  (defined in annex A2). The variations of  $\eta$  as a function of the two parameters  $\alpha$  and  $\beta$ , will be shown separately for the gaseous species and the solid phases for the purpose of clarity. An example of such variations is shown in fig. 1 for  $\beta = 5$  (excess of oxidant).

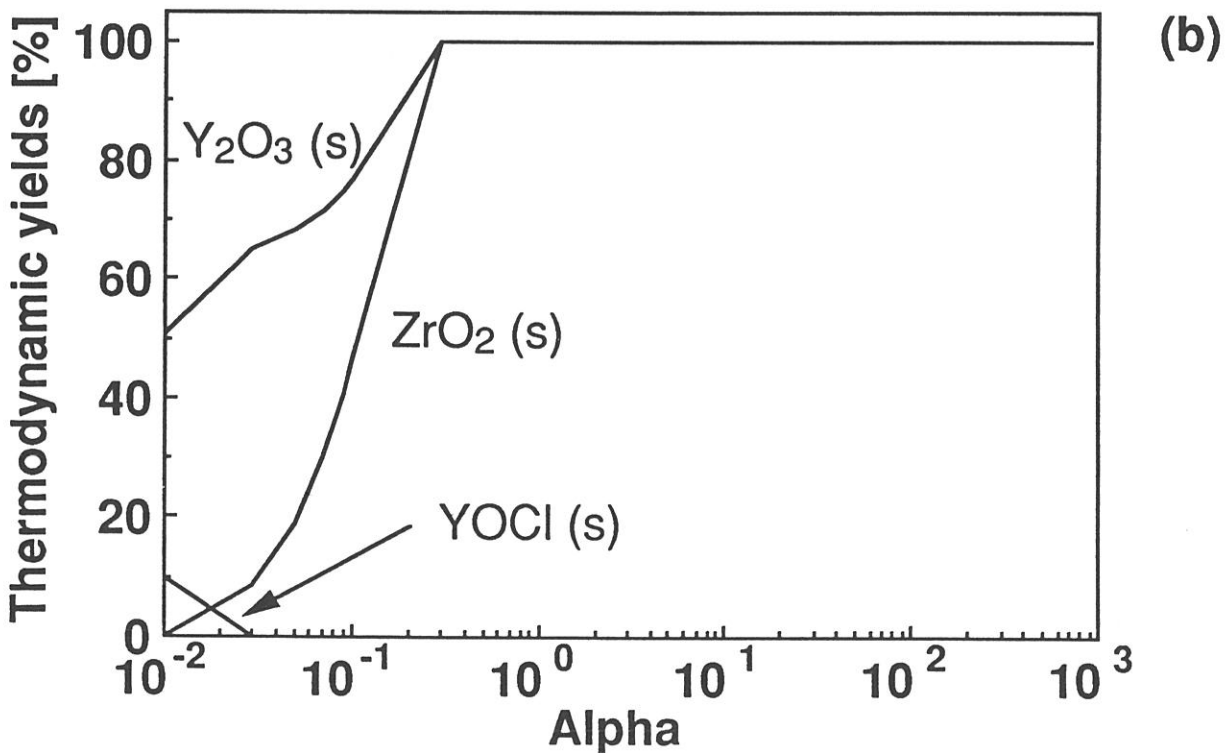
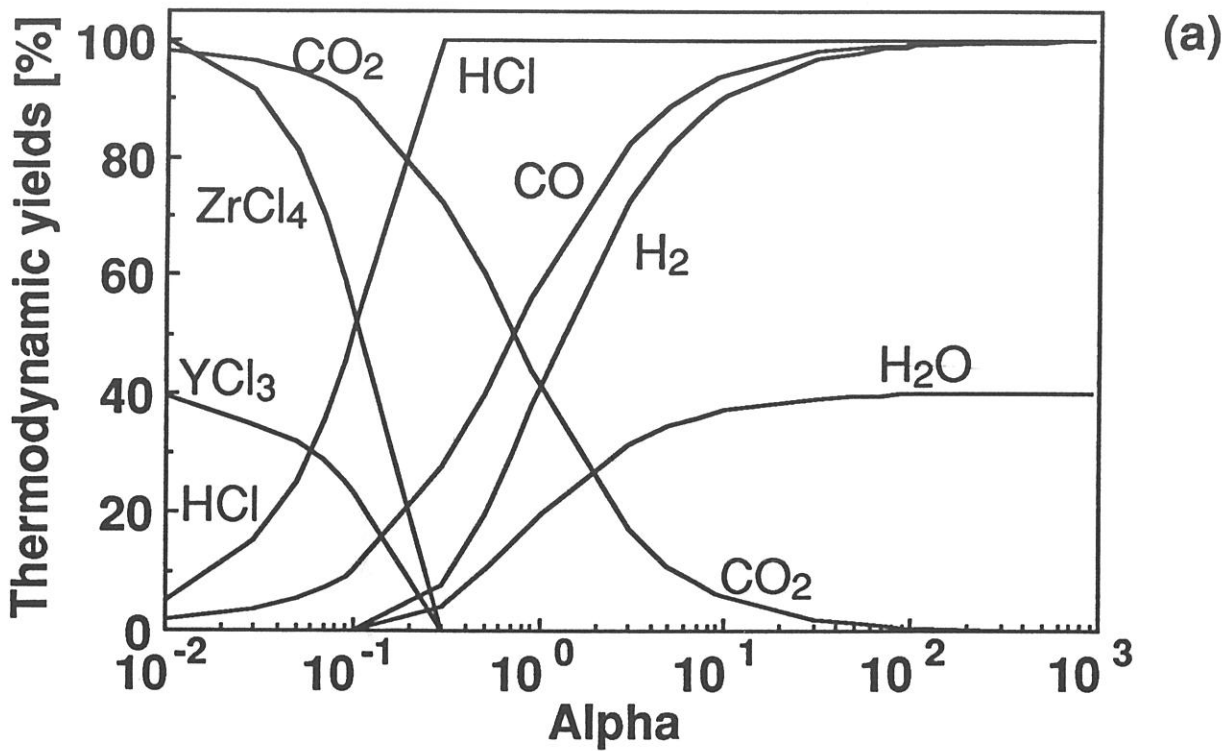


Fig. 1 : Variations of the thermodynamic yields of the main species at equilibrium as a function of  $\alpha$  ( $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}=0.03\text{mol}$  ;  $[\text{YCl}_3]_{\text{in}}=0.0075\text{mol}$  ;  $[\text{CO}_2]_{\text{in}}=0.36\text{mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}}=0.6\text{mol}$  ;  $\beta=5$  ;  $T=1200\text{K}$  and  $P=1\text{kPa}$ ) - (a) : gaseous species, (b) : solid phases

### 3 - RESULTS OF THE CALCULATIONS AND DISCUSSION

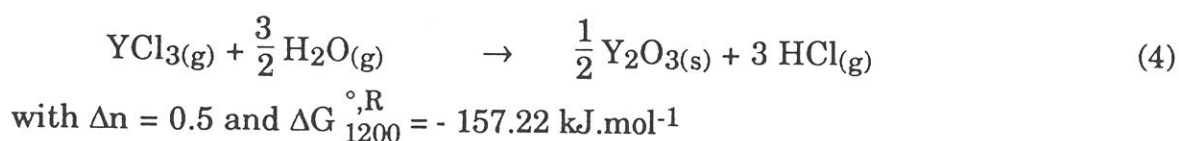
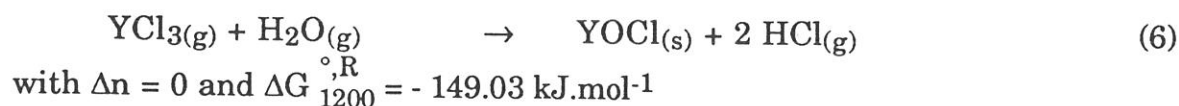
#### 3.1 - Influence of $\alpha$ and total pressure P

A first series of calculations was performed for an initial composition poor in oxidant, i.e.  $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}} = 0.03 \text{ mol}$  ;  $[\text{YCl}_3]_{\text{in}} = 0.0075 \text{ mol}$  ;  $[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 0.036 \text{ mol}$  and  $\beta = 0.5$ , with  $\alpha$  ranging from  $10^{-2}$  to  $10^3$ ,  $T = 1200 \text{ K}$  and three different values of total pressure ( $P = 10$  ; 1 and 0.1 kPa). The results of the calculations are shown in fig. 2-4.

As could be predicted from the low value given to  $\beta$  : (i)  $\text{CO}_2$  is totally consumed when  $\alpha \geq 1$ , (ii) the hydrolysis of the metal chlorides is not complete even at high  $\alpha$ -values due to the fact that water is not present in the gas phase at equilibrium whatever  $\alpha$ . All these results are in contrast with those shown in fig. 1 for an  $\alpha$  initial composition rich in  $\text{CO}_2$  ( $\beta = 5$ ).

Six different solid phases are formed at equilibrium depending on the values which are given to  $\alpha$  and P, namely,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{YOCl}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , free carbon and  $\text{ZrC}$  (fig. 2b ; 3b and 4b).

The **solid phase YOCl** is present at equilibrium for high total pressures ( $P = 1$  or 10 kPa) and low  $\alpha$  values (i.e. below about 0.5 at 1 kPa and 5 at 10 kPa). Under such conditions, it is the main product of the chemical reaction. These results could be justified as follows : (i) when  $\alpha$  is low (i.e.  $[\text{H}_2]_{\text{in}} \ll [\text{CO}_2]_{\text{in}}$ ), water formation is very limited and the lack of hydrogen prevents the elimination of chlorine in the gas phase as  $\text{HCl}$ , therefore it remains in the solid as  $\text{YOCl}$  and (ii) the occurrence of  $\text{YOCl}$  in the deposit at high total pressures (e.g. 10 kPa) is the result of the competition between the reaction of formation of  $\text{YOCl}$  (equation (6)) and those of formation of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (equations (4) and (5)) :



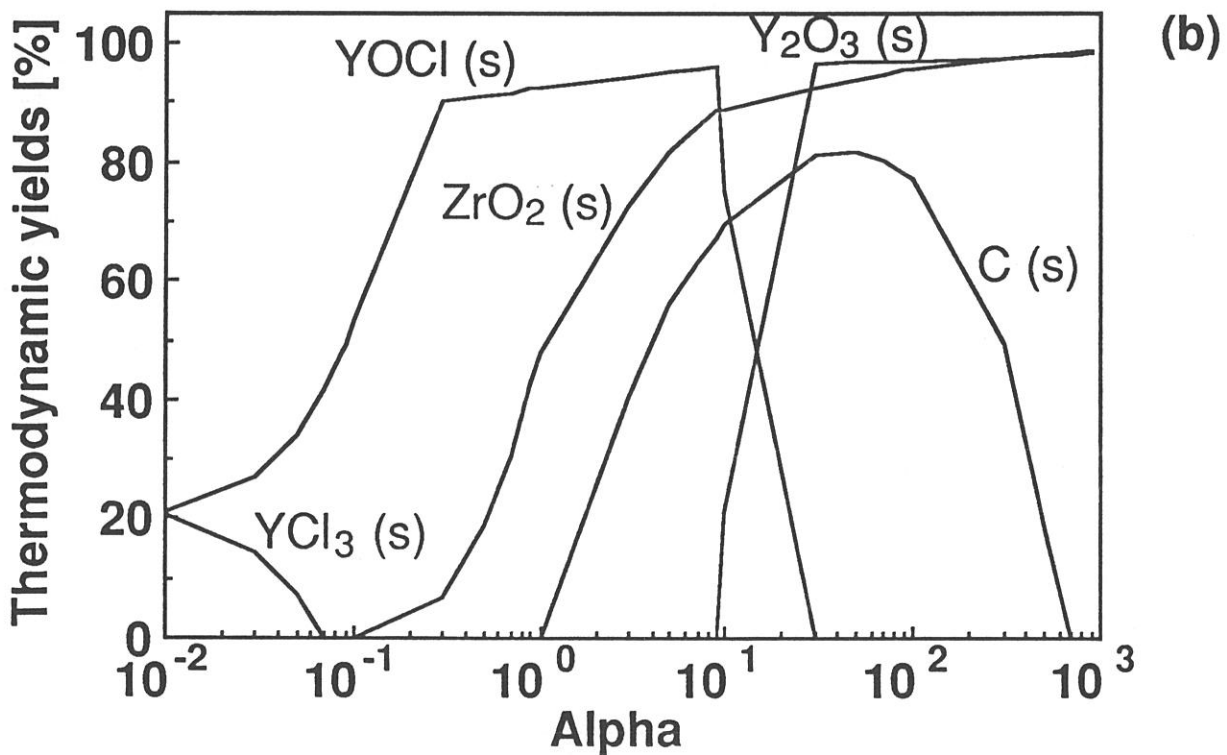
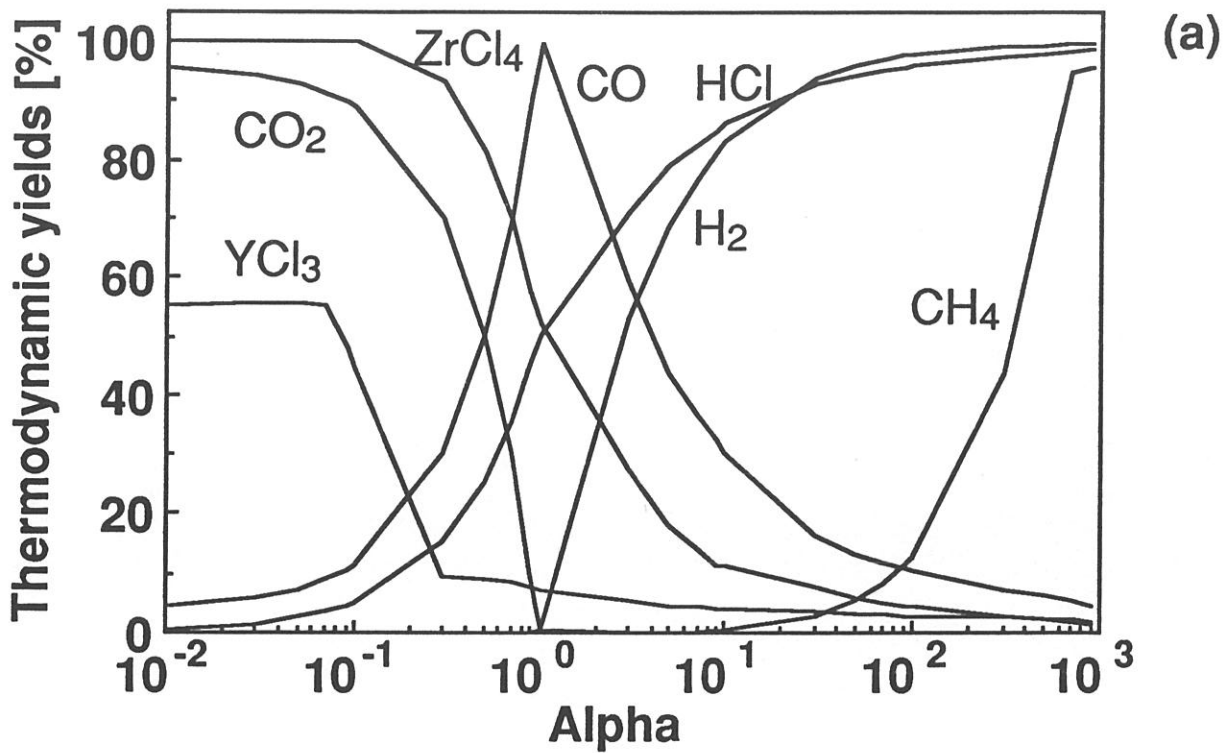


Fig. 2 : Variations of the thermodynamic yields of the main species at equilibrium as a function of  $\alpha$  ( $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}=0.03\text{mol}$  ;  $[\text{YCl}_3]_{\text{in}}=0.0075\text{mol}$  ;  $[\text{CO}_2]_{\text{in}}=0.036\text{mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}}=0.6\text{mol}$  ;  $\beta=0.5$  ;  $T=1200\text{K}$  and  $P=10\text{kPa}$ ) - (a) : gaseous species, (b) : solid phases

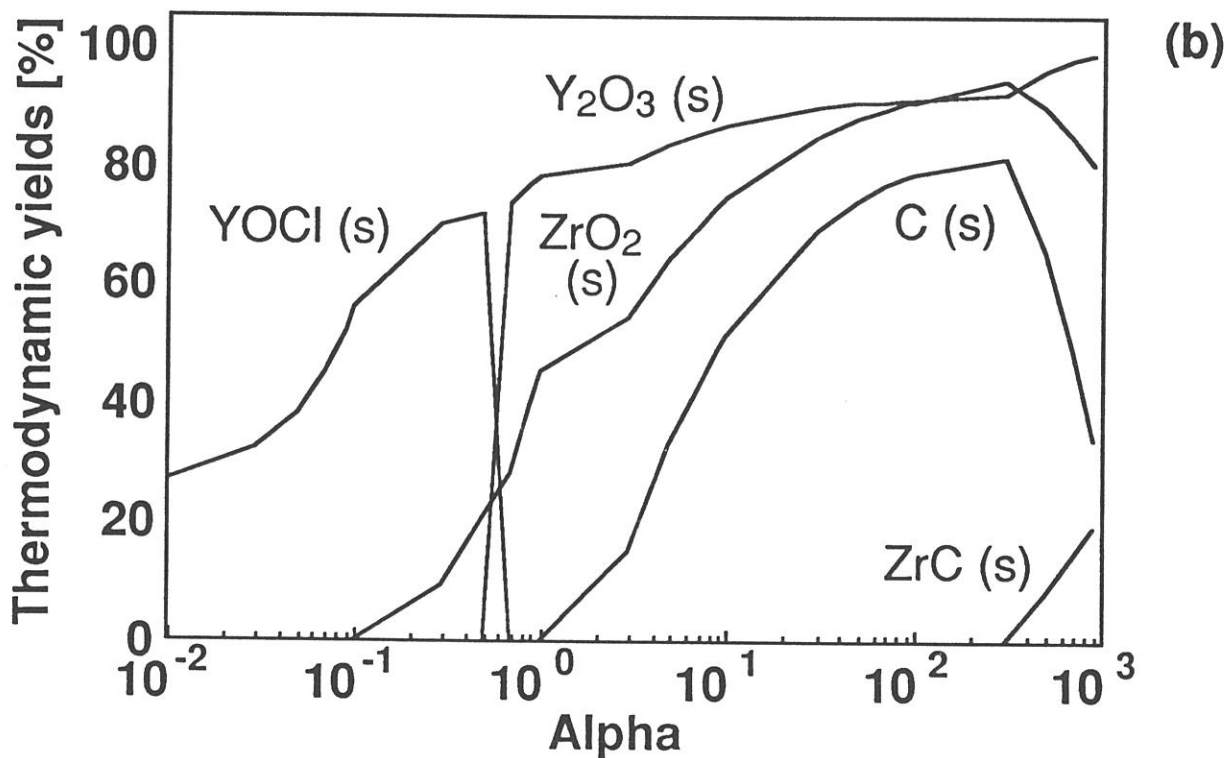
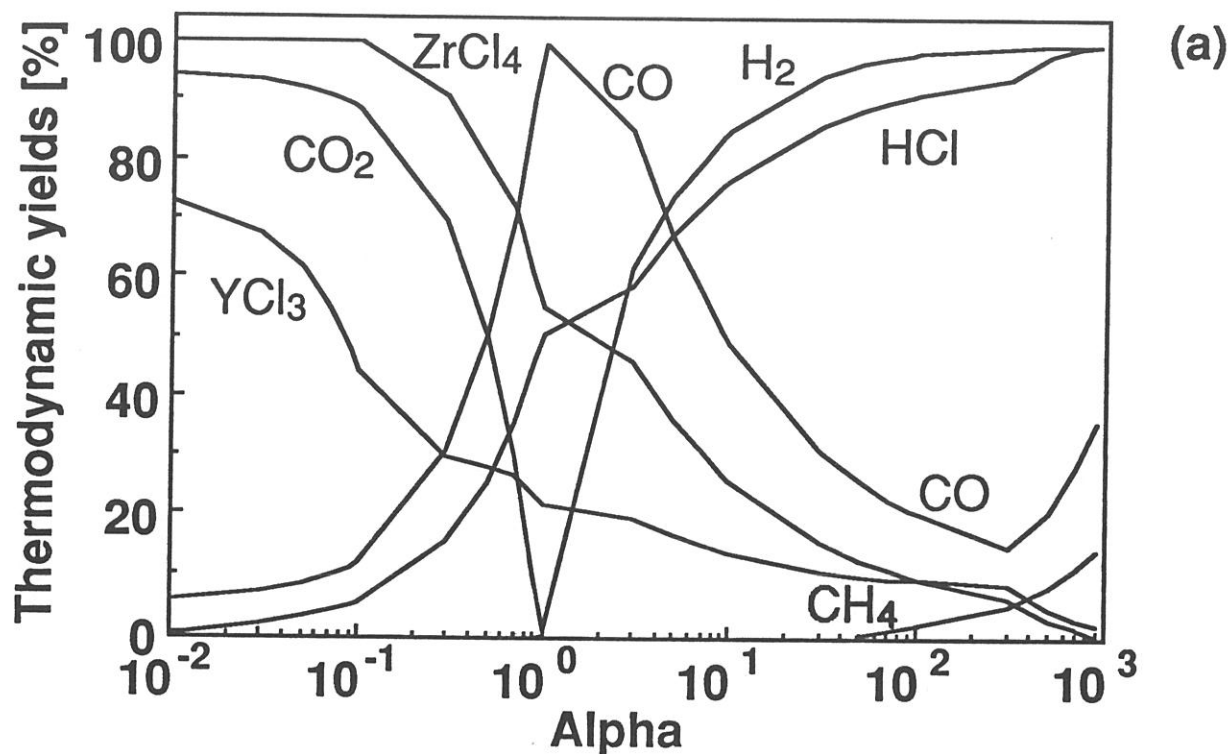


Fig. 3 : Variations of the thermodynamic yields of the main species at equilibrium as a function of  $\alpha$  ( $[ZrCl_4]_{in}=0.03mol$  ;  $[YCl_3]_{in}=0.0075mol$  ;  $[CO_2]_{in}=0.036mol$  ;  $[Ar]_{in}=0.6mol$  ;  $\beta=0.5$  ;  $T=1200K$  and  $P=1kPa$ ) - (a) : gaseous species, (b) : solid phases

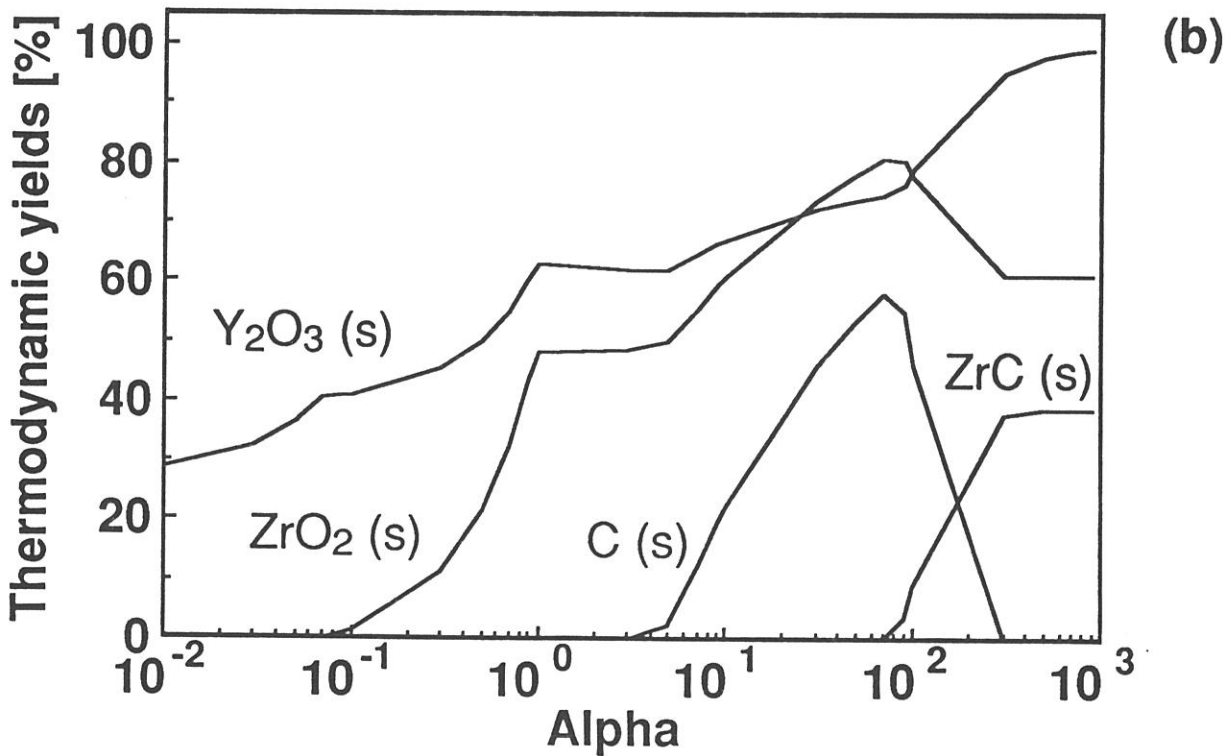
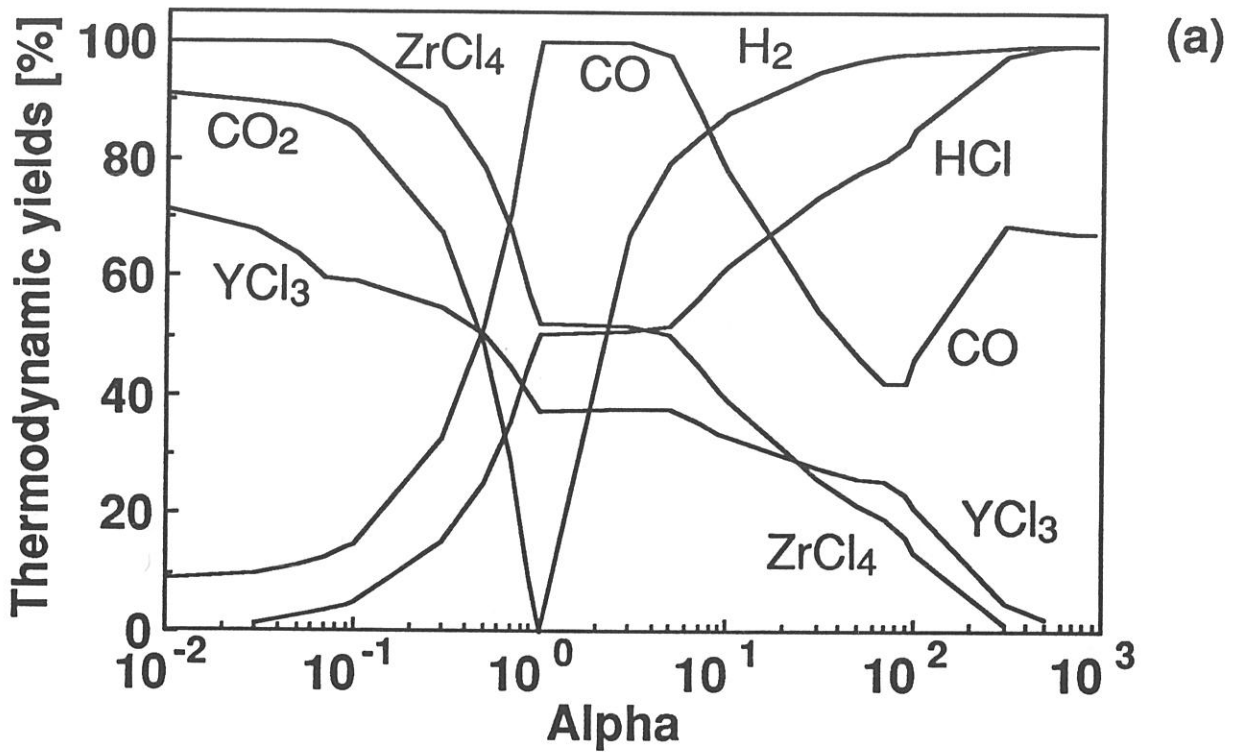


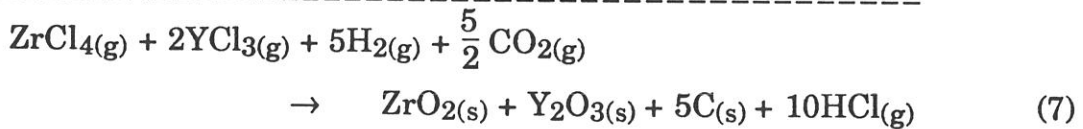
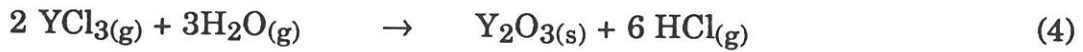
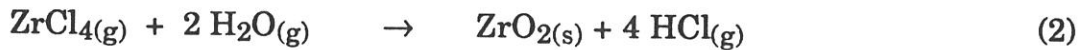
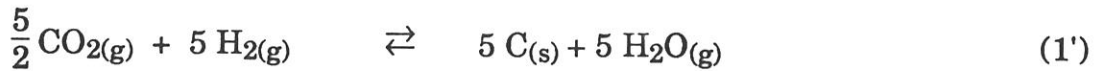
Fig. 4 : Variations of the thermodynamic yields of the main species at equilibrium as a function of  $\alpha$  ( $[ZrCl_4]_{in}=0.03mol$  ;  $[YCl_3]_{in}=0.0075mol$  ;  $[CO_2]_{in}=0.036mol$  ;  $[Ar]_{in} =0.6mol$  ;  $\beta=0.5$  ;  $T=1200K$  and  $P=0.1kPa$ ) - (a) : gaseous species, (b) : solid phases



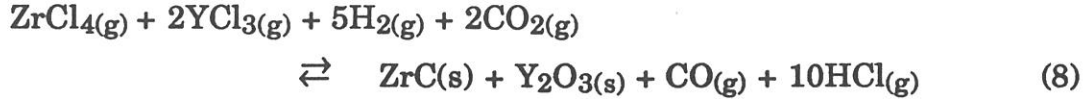
with  $\Delta n = 0.5$  and  $\Delta G_{1200}^{\circ, \text{R}} = -161.86 \text{ kJ.mol}^{-1}$

It clearly appears that both reactions of formation of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  are unfavored when the total pressure is raised with respect to that of formation of solid  $\text{YOCl}$  ( $\Delta n = 0.5$  for equations (4) and (5) whereas  $\Delta n = 0$  for equation (6), where  $\Delta n$  is the difference between the mole numbers of the gaseous species in the right and left hand sides of the equation considered).

**Free carbon** is present at equilibrium in the deposit for high enough  $\alpha$  values ( $\alpha$  higher than about 1) whatever the total pressure (with a thermodynamic yield  $\eta_c$  as high as 80 % at  $P = 1$  or 10 kPa). With an excess of hydrogen in the initial composition, the reaction of formation of zirconia and yttria could lead to the formation of free carbon, according to the following equations :



with  $\Delta n = -0.5$  and  $\Delta G_{1200}^{\circ, \text{R}} = -415.03 \text{ kJ.mol}^{-1}$  for equation (7). It appears that the formation of the oxides mixed with free carbon according to equation (7) will be favored when total pressure is raised (since  $\Delta n = -0.5$ ). Thus, the occurrence of free carbon at equilibrium is related to that of a large amount of hydrogen in the initial composition (a minimum  $[\text{H}_2]_{\text{in}}/[\text{CO}_2]_{\text{in}}$  ratio of 2 being required by equations (1') or (7)). Conversely, when  $[\text{H}_2]_{\text{in}} \ll [\text{CO}_2]_{\text{in}}$  free carbon is no longer present at equilibrium, as shown in fig. 2b-4b. Finally, at low enough pressures (i.e.  $P = 1$  or 0.1 kPa) and high  $\alpha$  values ( $\alpha > 100$ ), **zirconium carbide  $\text{ZrC}$**  is formed at the expense of free carbon, possibly according to the following overall equation :

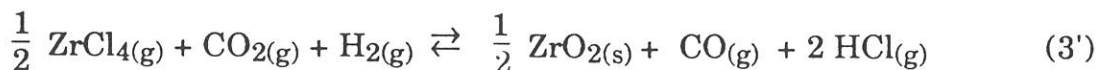


with  $\Delta n = 1$  and  $\Delta G_{1200}^{\circ, \text{R}} = -146.00 \text{ kJ. mol}^{-1}$

which is shifted, when total pressure is decreased, to the right hand side i.e. towards the formation of ZrC whereas the formation of carbon according to equation (7) is unfavored under similar conditions (since  $\Delta n = -0.5$ ).

The **ZrO<sub>2</sub>** and **Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** oxides are present at equilibrium either alone or mixed with different by-products, namely solid YOCl, on the one hand, or carbon and/or ZrC, on the other hand, depending on the values of  $\alpha$  and total pressure. For **P = 0.1 kPa**, ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are deposited alone for  $\alpha < 5$  and they are mixed with carbon or/and ZrC for  $\alpha > 5$ . As could be expected, when ZrC is present at equilibrium,  $\eta(\text{ZrO}_2)$  is lowered and  $\eta(\text{Y}_2\text{O}_3)$  is raised (the available water being used for the hydrolysis of more YCl<sub>3</sub>(g)). It is noteworthy that the  $\eta(\text{ZrO}_2) = f(\alpha)$ ;  $\eta(\text{Y}_2\text{O}_3) = f(\alpha)$ ;  $\eta(\text{ZrC}) = f(\alpha)$  and  $\eta(\text{HCl}) = f(\alpha)$  curves exhibit plateaus simultaneously with the  $\eta(\text{CO}) = f(\alpha)$  curve. When the initial CO<sub>2</sub> has been totally transformed into CO (the available water being totally consumed), this amount of CO at equilibrium remains constant when raising  $\alpha$  and the amount of metal chlorides which undergoes hydrolysis is constant with the result that plateaus are observed on the  $\eta = f(\alpha)$  curves of the reaction products. For **P = 1 kPa**, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> never occur alone at equilibrium : (i) for low  $\alpha$ -values, they are mixed with YOCl and (ii) for high  $\alpha$  values they are deposited with free carbon or/and ZrC. Furthermore, the carbon yield (for  $1 < \alpha < 1000$ ) is much higher than that calculated for lower total pressures (fig. 3). Finally, for **P = 10 kPa**, the  $\alpha$ -range in which YOCl(s) is formed with a high yield is still enlarged and a new solid, YCl<sub>3</sub> is present for low  $\alpha$ -values (fig. 2). As a result, the formation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is shifted to higher  $\alpha$ -values and the oxides, when they occur together, are usually mixed with free carbon.

As shown in fig. 5, the effect of total pressure on **ZrO<sub>2</sub>-thermodynamic yield**, depends on the  $\alpha$ -ratio : when  $\alpha < 1$ , increasing P lowers  $\eta(\text{ZrO}_2)$  whereas when  $\alpha > 1$  an increase in P has an opposite effect. This feature could be explained by considering the variations of the mole numbers  $\Delta n$  of the gaseous species involved in the two following overall equations :



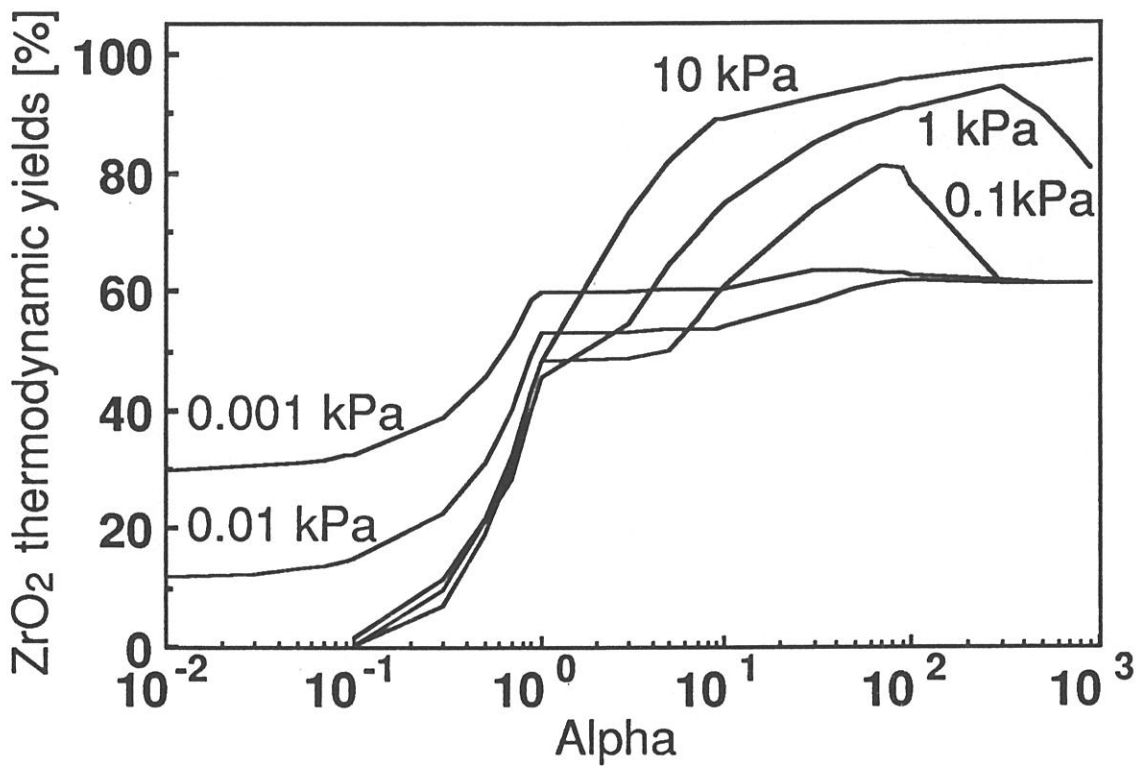
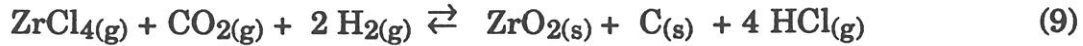


Fig. 5 : Variations of the ZrO<sub>2</sub> thermodynamic yields as a function of  $\alpha$  for various total pressures ( $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}=0.03\text{mol}$  ;  $[\text{YCl}_3]_{\text{in}}=0.0075\text{mol}$  ;  $[\text{CO}_2]_{\text{in}}=0.036\text{mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}}=0.6\text{mol}$  ;  $\beta=0.5$  ;  $T=1200\text{K}$ )

with  $\Delta n = 0.5$  and  $\Delta G_{1200}^{\circ,R} = -94.93 \text{ kJ.mol}^{-1}$

and



with  $\Delta n = 0$  and  $\Delta G_{1200}^{\circ,R} = -150.43 \text{ kJ.mol}^{-1}$

It appears that the formation of zirconia according to equation (3'), i.e. free of carbon, will be favored for low  $\alpha$  ratios and total pressures (since  $\Delta n > 0$ ). Conversely, when it occurs according to equation (9), i.e. for higher  $\alpha$ -values, it will lead to a ZrO<sub>2</sub>-C codeposit and it will be independent with respect to total pressure.

### 3.2 - Influence of $\alpha$ and temperature

A second series of calculations was performed for the same initial compositions, i.e.  $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}} = 0.03 \text{ mol}$  ;  $[\text{YCl}_3]_{\text{in}} = 0.0075 \text{ mol}$  ;  $[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 0.036 \text{ mol}$  ;  $\beta = 0.5$  ; with  $\alpha$  ranging from  $10^{-2}$  to  $10^{-3}$ , for a single value of the total pressure ( $P = 1 \text{ kPa}$ ) and for various temperatures (i.e.  $T = 1000, 1400$  and  $1600 \text{ K}$ ). The results of the calculations are shown in fig. 6-9.

As already mentioned in section 3.1, zirconia and yttria are often deposited with various solid by-products (i.e. YOCl, free carbon or ZrC) depending on the values given to  $\alpha$  and  $T$ .

**Free carbon** is present at equilibrium only at the lower temperatures (1000 and 1200 K) and for high enough  $\alpha$ -values ( $\alpha > 1$ ) (fig. 2-4 ; 6 and 7). However, for very high  $\alpha$ -values (i.e.  $\alpha$  higher than about 100), carbon is no longer stable : (i) at 1000 K, it is combined with hydrogen as CH<sub>4</sub> (whose formation yield with respect to CO<sub>2</sub> is close to 80 % for  $\alpha = 1000$ ) (fig. 6a) whereas (ii) at 1200 K, it is combined partly with hydrogen as CH<sub>4</sub> and partly with zirconia as ZrC and CO (for  $\alpha = 1000$ , it is thus present in three different chemical species : ZrC ; CO and CH<sub>4</sub> as well as elemental carbon) (fig. 3).

**Zirconia** is formed with a significant yield ( $\eta(\text{ZrO}_2) \geq 50 \%$ ) as soon as  $\alpha$  is higher than one (fig. 8). The higher yields are achieved for the lower temperatures (1000 and 1200 K), a result which is consistent with the

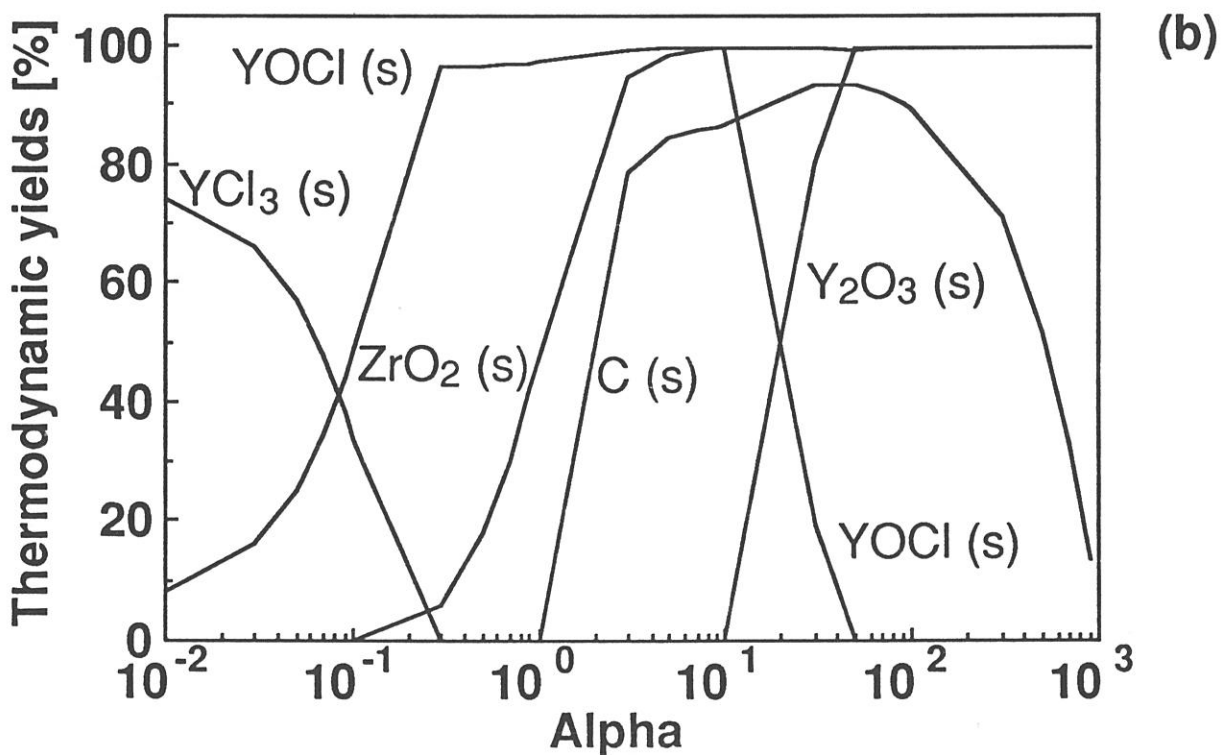
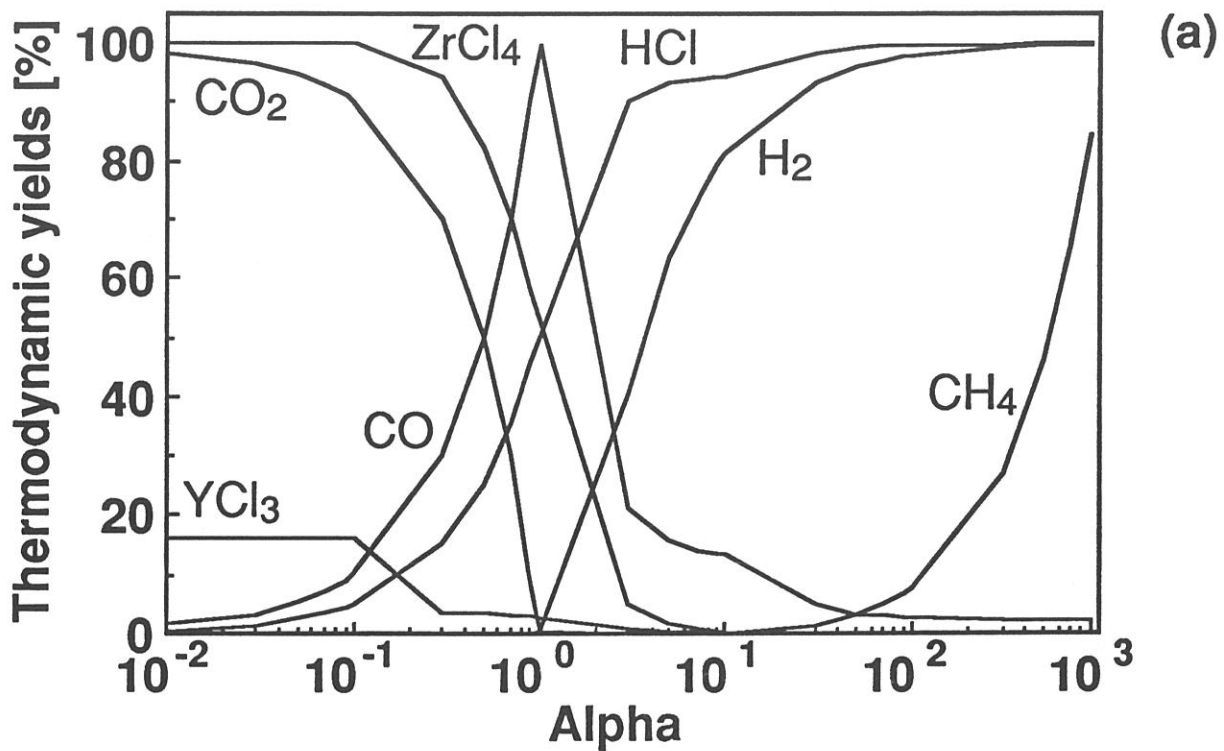


Fig. 6 : Variations of the thermodynamic yields of the main species at equilibrium as a function of  $\alpha$  ( $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}=0.03\text{mol}$  ;  $[\text{YCl}_3]_{\text{in}}=0.0075\text{mol}$  ;  $[\text{CO}_2]_{\text{in}}=0.036\text{mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}}=0.6\text{mol}$  ;  $\beta=0.5$  ;  $T=1000\text{K}$  and  $P=1\text{kPa}$ ) - (a) : gaseous species, (b) : solid phases

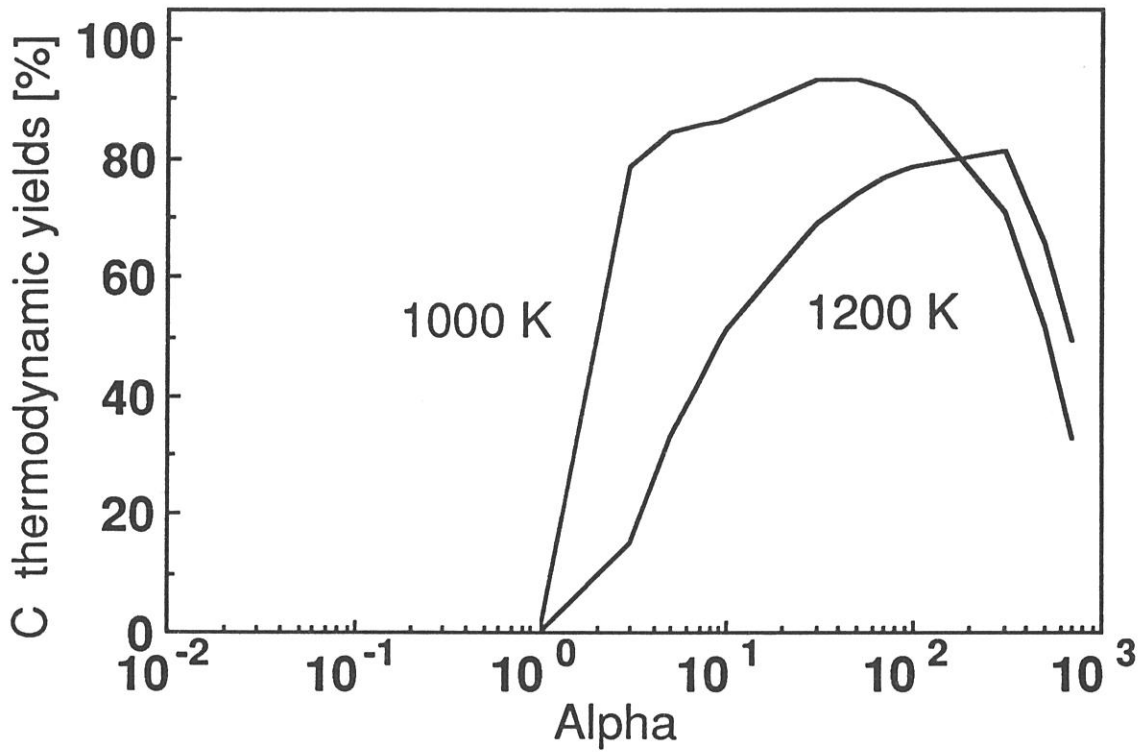


Fig. 7 : Variations of the carbon thermodynamic yield as a function of  $\alpha$  for various temperatures  
 ( $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}=0.03\text{mol}$  ;  $[\text{YCl}_3]_{\text{in}}=0.0075\text{mol}$  ;  
 $[\text{CO}_2]_{\text{in}}=0.036\text{mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}}=0.6\text{mol}$  ;  $\beta=0.5$  ;  
 $P=1\text{kPa}$ )

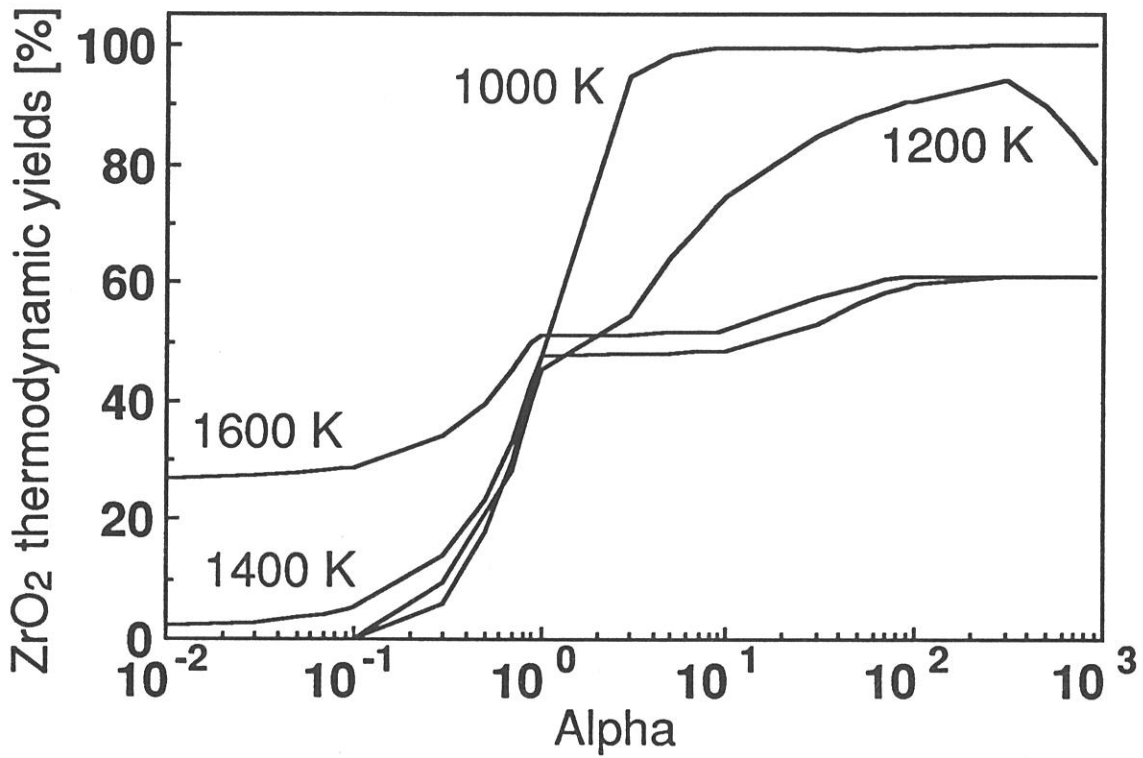


Fig. 8 : Variations of the ZrO<sub>2</sub> thermodynamic yield as a function of  $\alpha$  for various temperatures  
 ([ZrCl<sub>4</sub>]<sub>in</sub>=0.03mol ; [YCl<sub>3</sub>]<sub>in</sub>=0.0075mol ;  
 [CO<sub>2</sub>]<sub>in</sub>=0.036mol ; [Ar]<sub>in</sub>=0.6mol ;  $\beta$ =0.5 ;  
 P=1kPa)

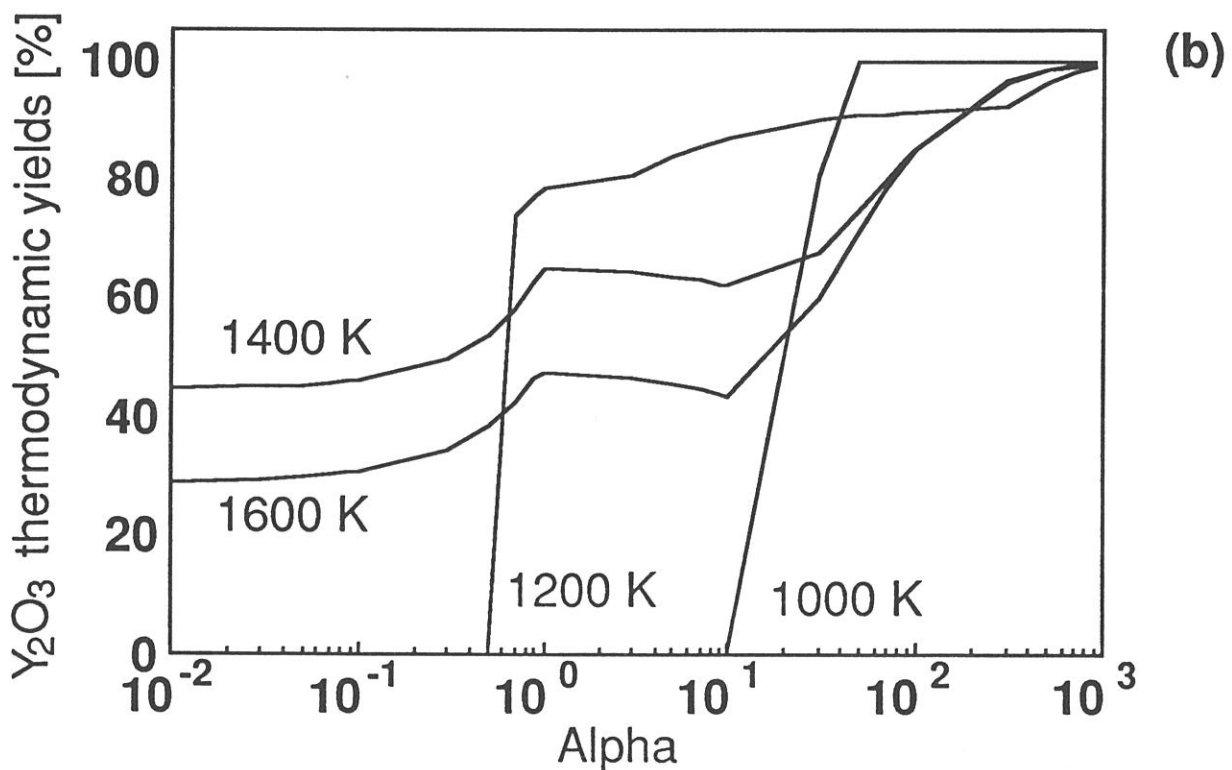
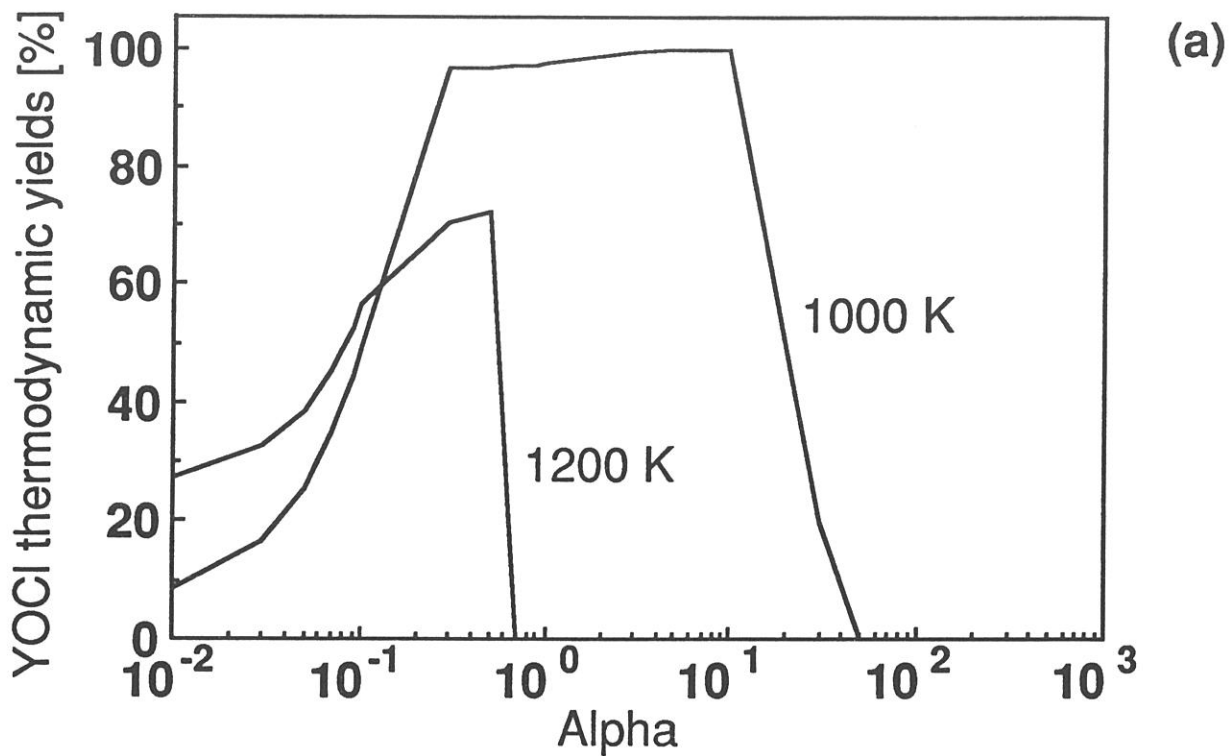


Fig. 9 : Variations, as a function of  $\alpha$ , of : (a) the YOCl thermodynamic yield and (b) the  $Y_2O_3$  thermodynamic yield for various temperatures ( $[ZrCl_4]_{in}=0.03mol$  ;  $[YCl_3]_{in}=0.0075mol$  ;  $[CO_2]_{in}=0.036mol$  ;  $[Ar]_{in}=0.6mol$  ;  $\beta=0.5$  ;  $P=1kPa$ )

exothermic character of the reactions which are involved. Conversely, at higher temperatures (1400 and 1600 K), the yield of formation of  $ZrO_2$  with respect to  $ZrCl_4$  is only of the order of 50-60 % due to the occurrence at equilibrium of the **ZrC by-product**. As a matter of fact, ZrC is already formed at 1200 K and  $\alpha > 250$  (fig. 3b and 4b) and responsible for the decrease in  $\eta(ZrO_2)$  shown in fig. 8.

The **YOCl by-product** is present at equilibrium when temperature is low (1000 or 1200 K) and for initial compositions poor in hydrogen. As soon as temperature or/and  $\alpha$  are raised, YOCl is no longer formed and is replaced in the deposit by  $Y_2O_3$  (fig. 9). At 1000 and 1200 K, the threshold values of  $\alpha$  beyond which YOCl is no longer present at equilibrium are 50 and 0.7 respectively. For zirconium, the yield of formation of the oxide is limited by the occurrence of the carbide for high  $\alpha$ , T, values. A similar effect is not observed for yttrium although its carbide was introduced in the calculations. Therefore, yttria is formed with a yield close to 100 % at a very high  $\alpha$  ratios.

### 3.3 - Influence of the $\beta$ -ratio

A third series of calculations was performed for different initial compositions corresponding to a  $\beta$  ratio ranging from 0.25 to 5  $\alpha$  being maintained constant and equal to 3. To obtain such compositions,  $[ZrCl_4]_{in}$  and  $[YCl_3]_{in}$  were maintained constant and equal to 0.0266 mol and 0.0045 mol respectively and both  $[CO_2]_{in}$  and  $[H_2]_{in}$  were varied (with  $[H_2]_{in}/[CO_2]_{in} = 3$ ). The calculations were performed for  $P = 1$  kPa and  $T = 1000 ; 1200$  and 1600 K. The results are shown in fig. 10-12.

As soon as there is an excess of water at equilibrium, both  $ZrCl_{4(g)}$  and  $YCl_{3(g)}$  are quantitatively converted into the corresponding oxides  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$ . This result is consistent with the conclusions drawn by Minet et al. [14] for the deposition of pure zirconia in the Zr-H-Cl-C-O-Ar system. Conversely, for low values of  $\beta$  (i.e. a deficit of water at equilibrium), both YOCl and C solid by-products are formed at 1000 K (fig. 10) whereas YOCl is replaced by  $Y_2O_3$  when  $T = 1200$  K (fig. 11). Finally at 1600 K only the oxides are formed : (i) with yields of 100 % for high values of  $\beta$  and (ii) with decreasing yields when  $\beta$  is progressively lowered.

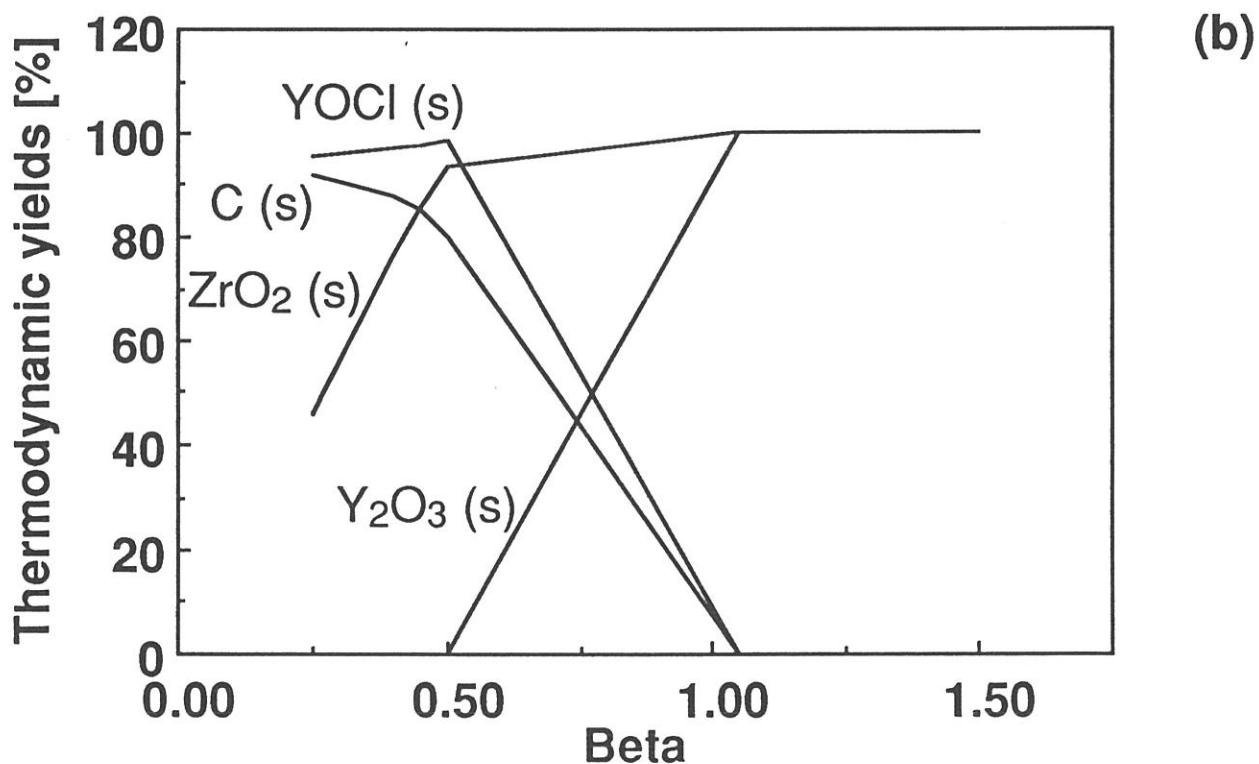
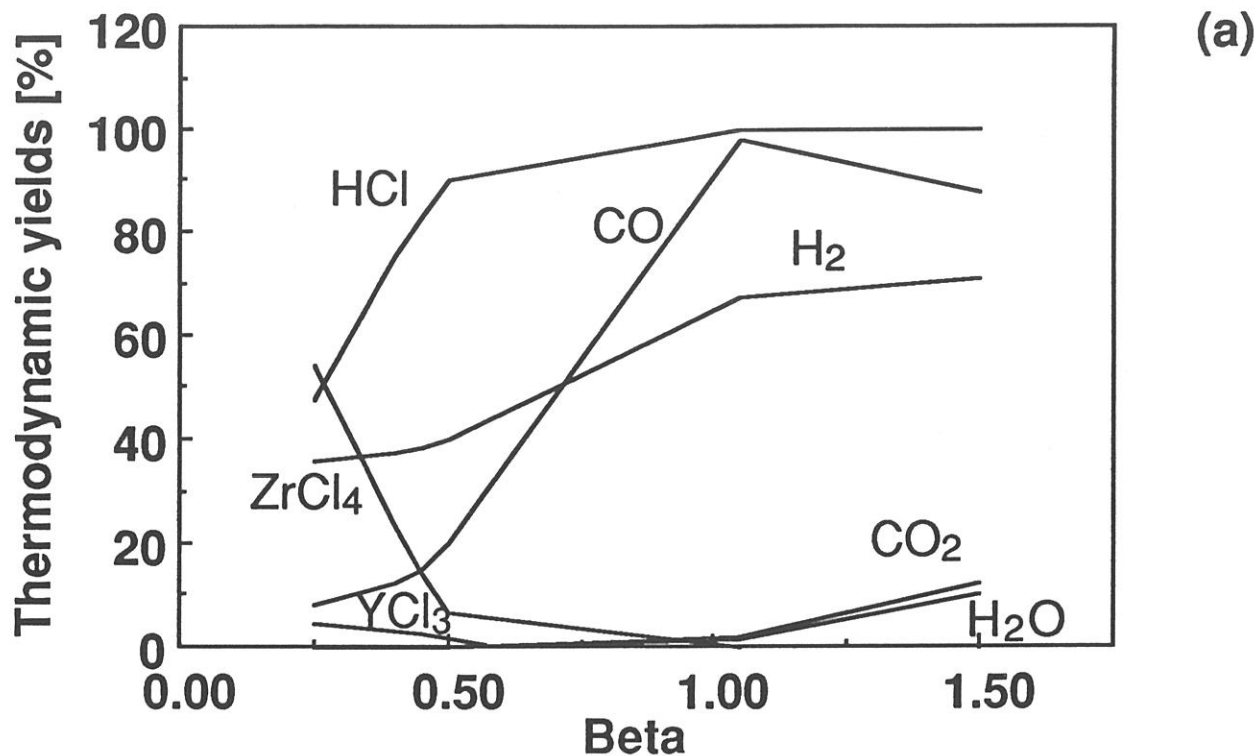
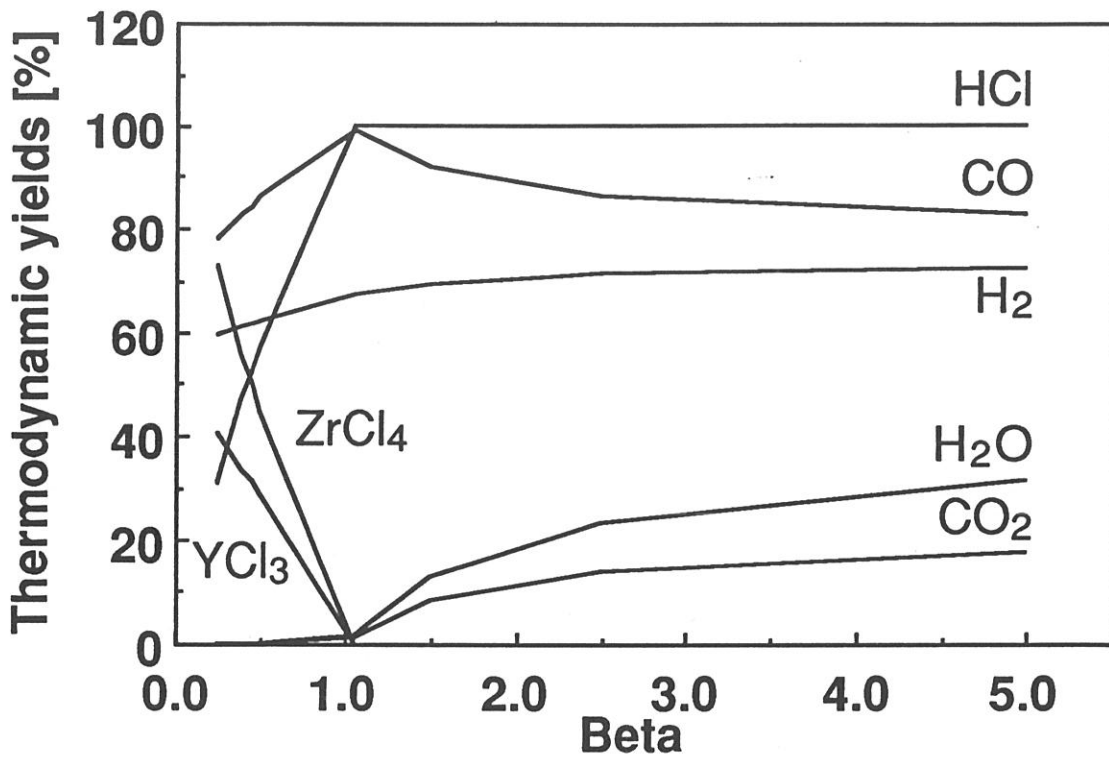
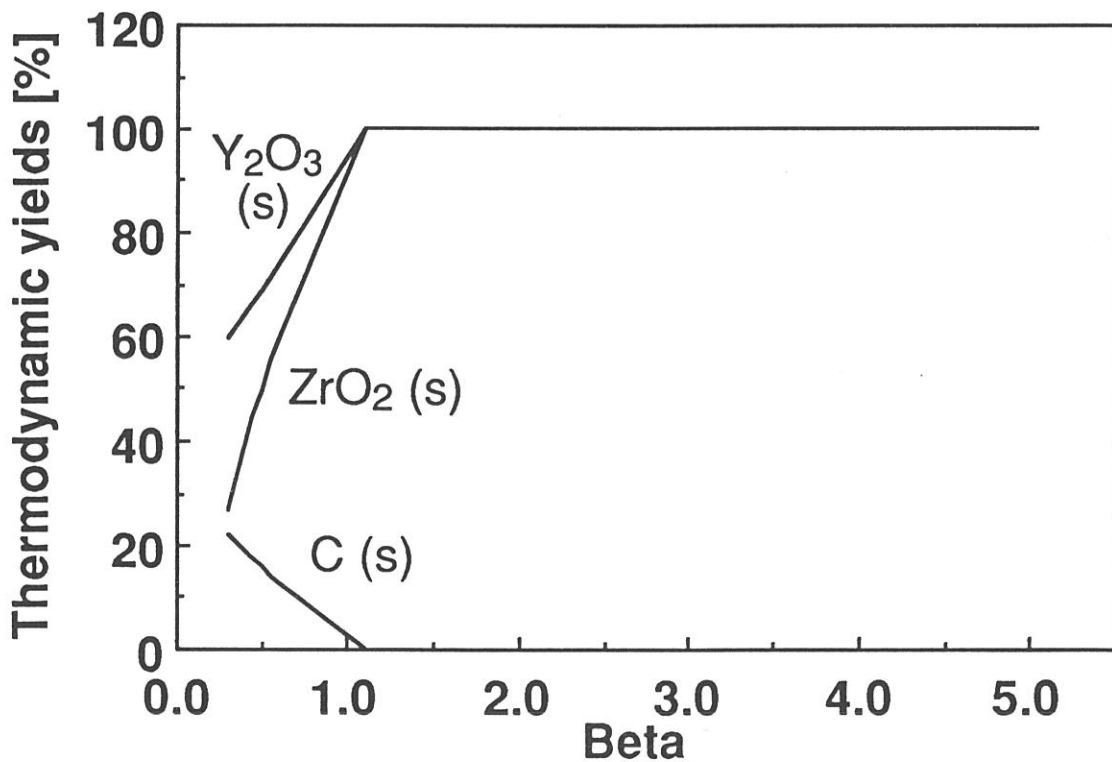


Fig. 10 : Variations of the thermodynamic yields of the main species at equilibrium as a function of  $\beta$  ( $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}=0.0266\text{mol}$  ;  $[\text{YCl}_3]_{\text{in}}=0.0045\text{mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}}=0.6\text{mol}$  ;  $\alpha=3$  ;  $T=1000\text{K}$  and  $P=1\text{kPa}$ )  
 (a) : gaseous species, (b) : solid phases



(a)



(b)

Fig. 11 : Variations of the thermodynamic yields of the main species at equilibrium as a function of  $\beta$  ( $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}=0.0266\text{mol}$  ;  $[\text{YCl}_3]_{\text{in}}=0.0045\text{mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}}=0.6\text{mol}$  ;  $\alpha=3$  ;  $T=1200\text{K}$  and  $P=1\text{kPa}$ )  
 (a) : gaseous species, (b) : solid phases

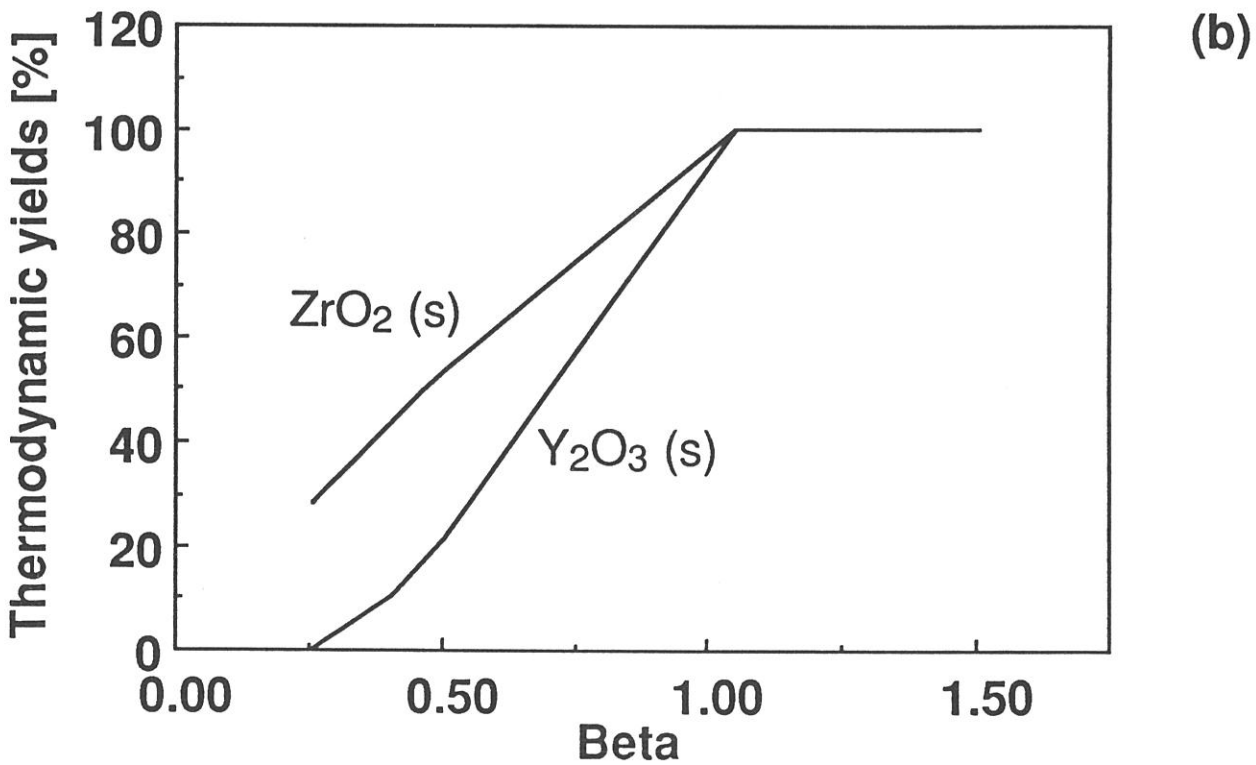
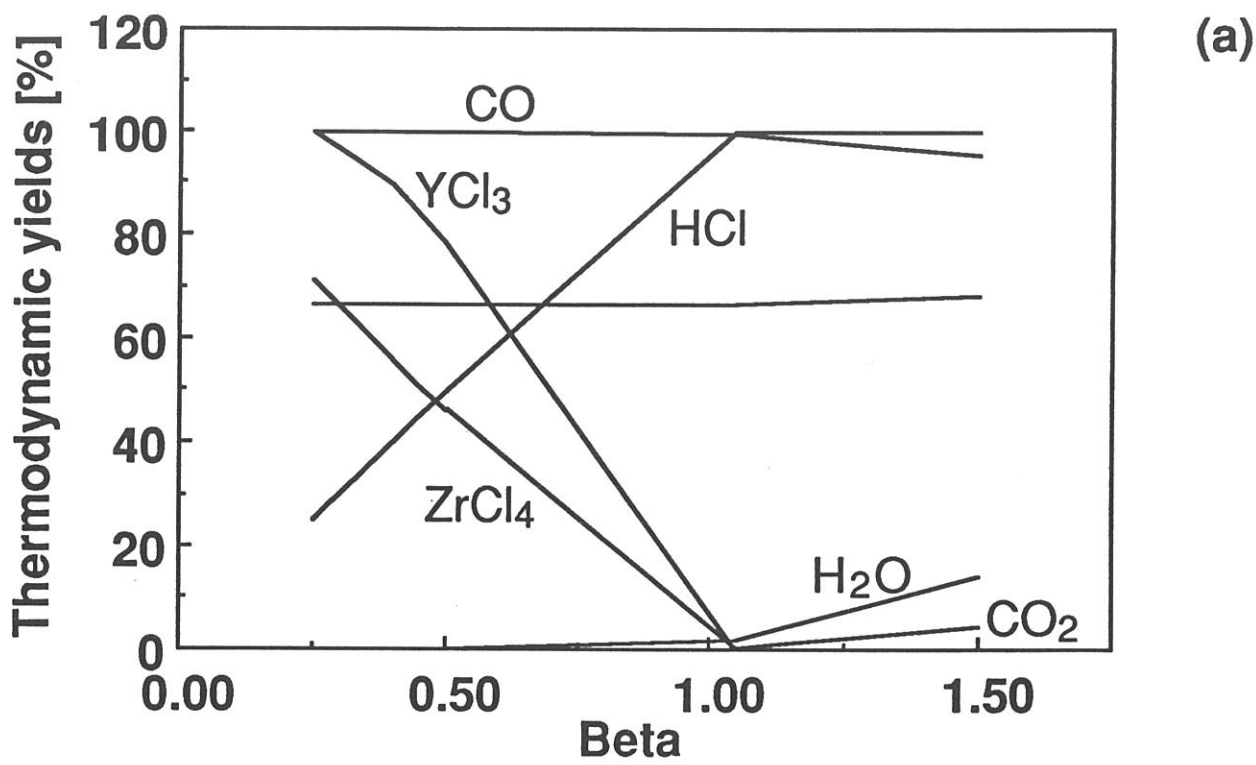


Fig. 12 : Variations of the thermodynamic yields of the main species at equilibrium as a function of  $\beta$  ( $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}=0.0266\text{mol}$  ;  $[\text{YCl}_3]_{\text{in}}=0.0045\text{mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}}=0.6\text{mol}$  ;  $\alpha=3$  ;  $T=1600\text{K}$  and  $P=1\text{kPa}$ )  
 (a) : gaseous species, (b) : solid phases

### 3.4 - Domain of formation of the cubic $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solution in the $\alpha\text{-[YCl}_3\text{]}_{\text{in}}$ space

The domains of formation in the  $\alpha\text{-[YCl}_3\text{]}_{\text{in}}$  space of the various solid phases at equilibrium are shown in fig. 13-17, for  $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}} = 0.03 \text{ mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}} = 0.6 \text{ mol}$  and  $P = 1 \text{ kPa}$ . Two values of  $[\text{CO}_2]_{\text{in}}$ , i.e. 0.036 and 0.36 mol corresponding to either a deficit ( $0.34 < \beta < 0.58$ ) or an excess ( $3.43 < \beta < 5.78$ ) of water with respect to the amount of metal chlorides were selected. The calculations were performed for three different temperature values, i.e. 1000 ; 1200 and 1400 K.

The boundaries between adjacent domains are shown by solid lines. When the amount of  $[\text{YCl}_3]_{\text{in}}$  (with respect to that of  $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}$  which is maintained constant as mentioned above) is such that the molar concentration of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in the  $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  mixture formed at equilibrium falls within the range 9-30  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mol% (the homogeneity range supposed to be constant between 1000 and 1600 as already discussed), cubic solid solution is assumed to be present. The corresponding domain of the  $\alpha\text{-[YCl}_3\text{]}_{\text{in}}$  space in which the  $\text{CaF}_2$ -type cubic solid solution is assumed to be formed alone at equilibrium is shown as a hachured area.

#### 3.4.1 - Initial compositions poor in oxidizing species ( $0.34 < \beta < 0.58$ )

The main features of the variations of the solid composition at equilibrium as a function of  $T$  and  $\alpha$ , already derived from the  $\eta\text{-}\alpha$  diagrams, can be assessed from the  $\alpha\text{-[YCl}_3\text{]}_{\text{in}}$  diagrams, namely :

- (i) - solid  $\text{YCl}_3$  and  $\text{YOCl}$  by-products are present at equilibrium for low values of both  $\alpha$  and  $T$  whereas  $\text{YOCl}$  is replaced by  $\text{Y}_2\text{O}_3$  for high enough values of temperature (i.e. of the order of 1400 K) or/and  $\alpha$ ,
- (ii) - carbon (at low temperatures) and  $\text{ZrC}$  (at high temperatures) are present at equilibrium for high values of  $\alpha$ .

The ability of the cubic solution to be present at equilibrium as a pure single phase depends strongly on the extents of the domains of formation of the various by-products (i.e. solid  $\text{YCl}_3$  ;  $\text{YOCl}$  ; C or/and  $\text{ZrC}$ ). Thus at a **low temperature** (e.g.  $T = 1000 \text{ K}$ ), the cubic solid solution cannot be formed as a pure deposit. As a matter of fact, the two oxides  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  are present at equilibrium with ratios corresponding to the homogeneity range of the solid

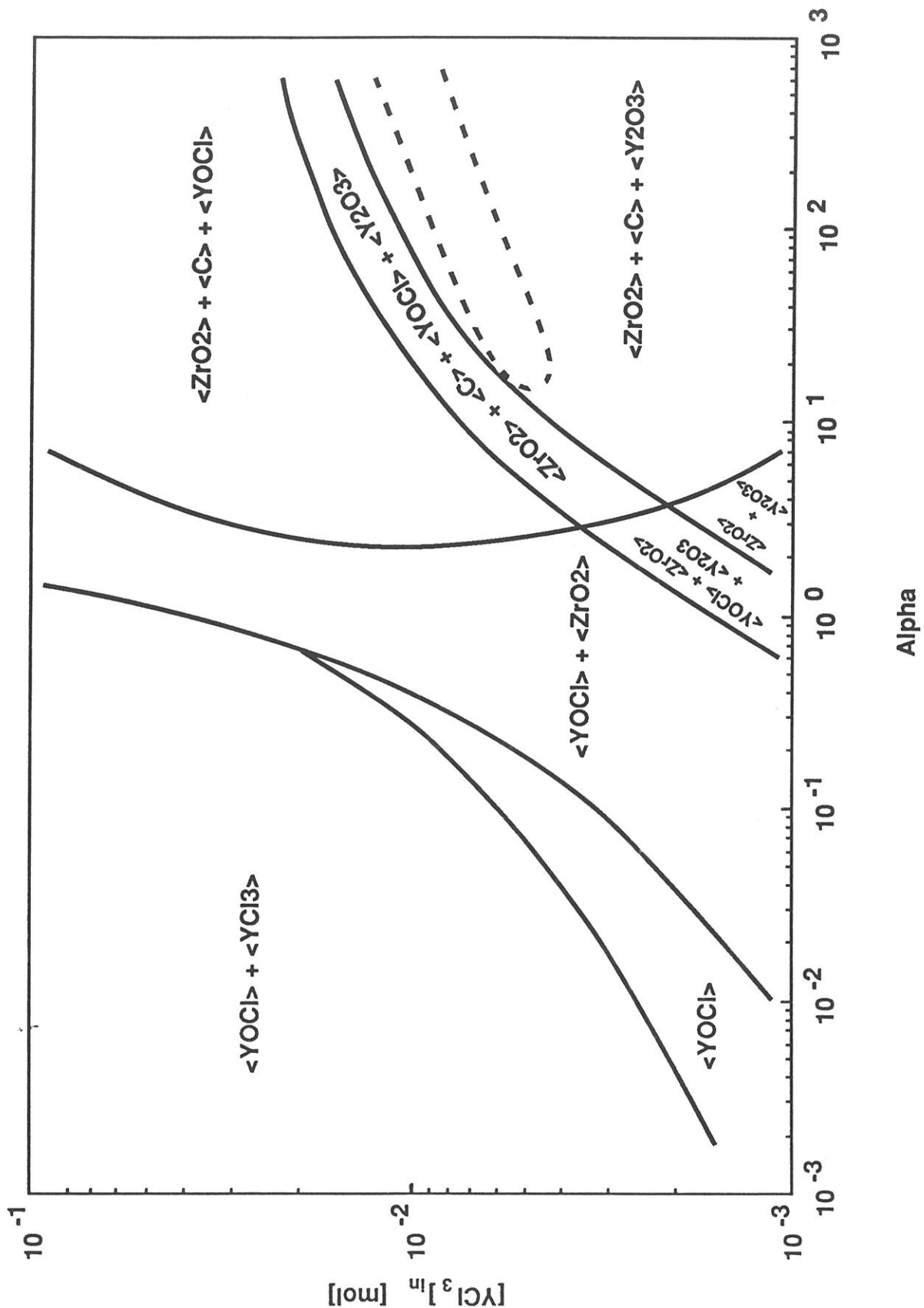


Fig. 13 : Calculated deposition domains for the main solid phases formed at equilibrium in the  $ZrCl_4$ - $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ - $Ar$  system ( $[ZrCl_4]_{in} = 0.03 mol$  ;  $[CO_2]_{in} = 0.036 mol$  ;  $[Ar]_{in} = 0.6 mol$  ;  $T = 1000 K$  and  $P = 1 kPa$ ). The broken line shows the domain in which  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$  should form a cubic  $CaF_2$ -type solid solution mixed with free carbon.

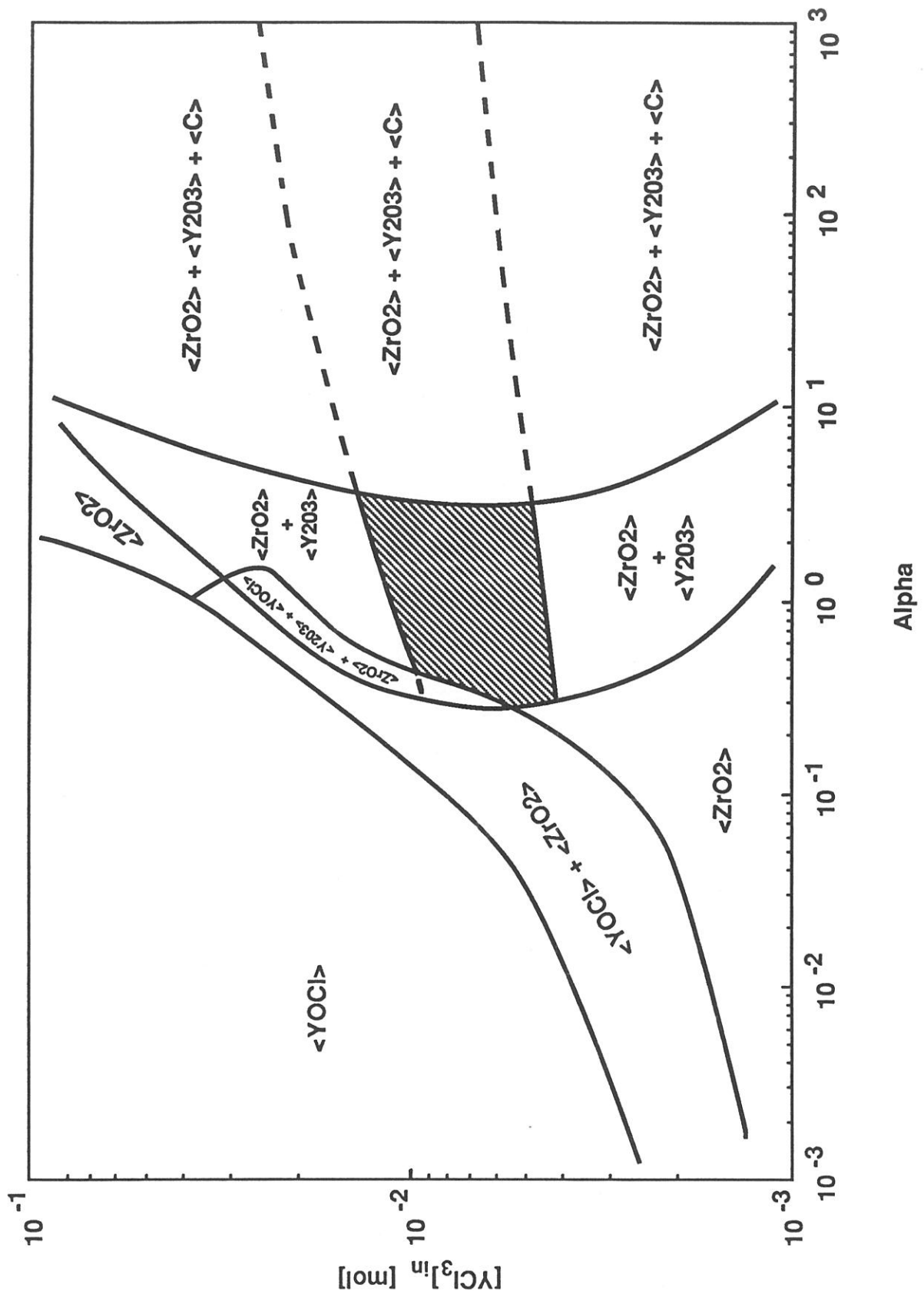


Fig. 14 : Calculated deposition domains for the main solid phases formed at equilibrium in the  $ZrCl_4$ - $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ - $Ar$  system ( $[ZrCl_4]_{in} = 0.03 \text{ mol}$  ;  $[CO_2]_{in} = 0.036 \text{ mol}$  ;  $[Ar]_{in} = 0.6 \text{ mol}$  ;  $T = 1200 \text{ K}$  and  $P = 1 \text{ kPa}$ ). The broken line shows the domain in which  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$  should form a cubic  $CaF_2$ -type solid solution which is free of carbon in the hachured area

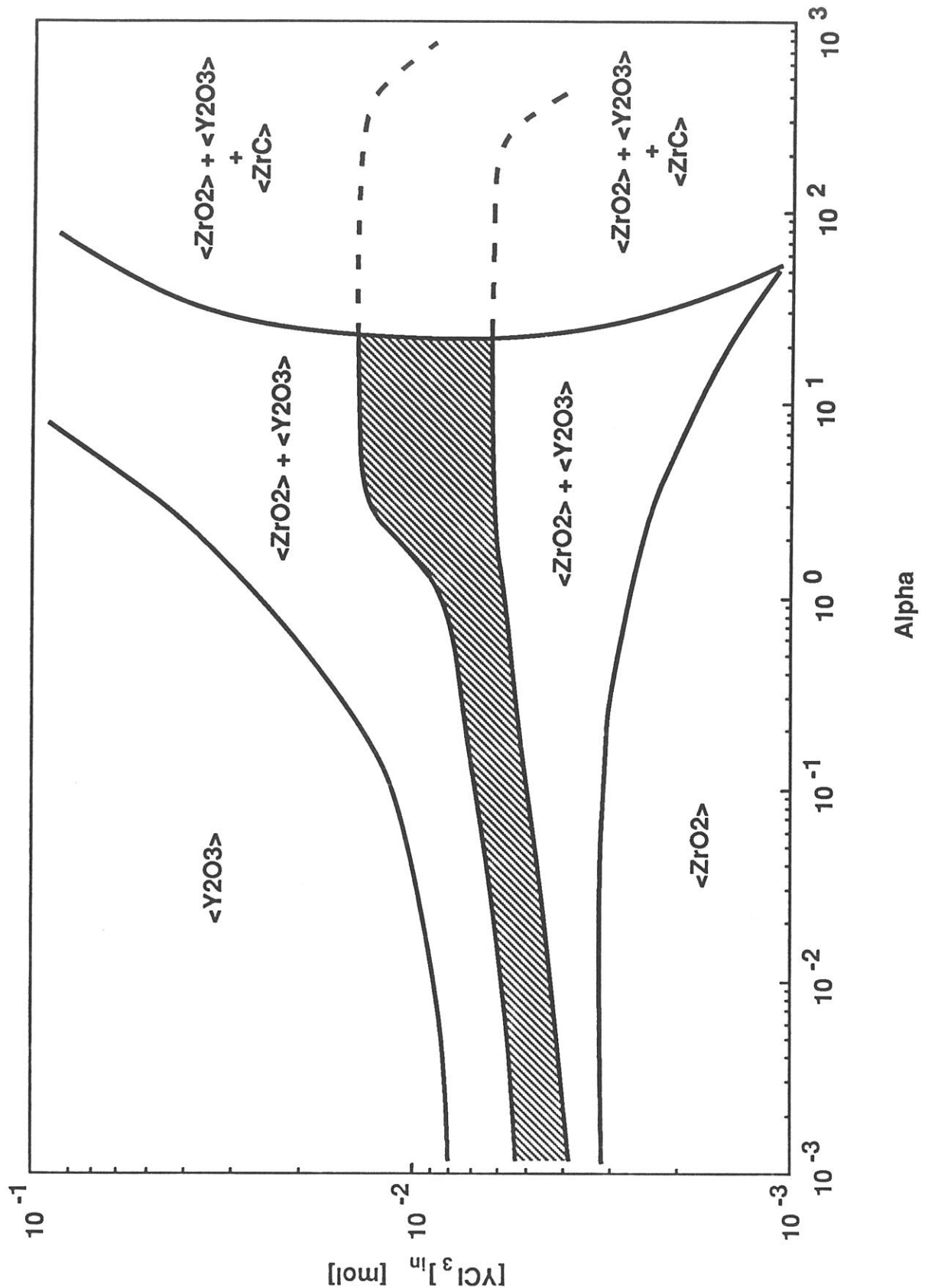


Fig. 15: Calculated deposition domains for the main solid phases formed at equilibrium in the  $ZrCl_4$ - $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ - $Ar$  system ( $[ZrCl_4]_{in} = 0.03 mol$ ;  $[CO_2]_{in} = 0.036 mol$ ;  $[Ar]_{in} = 0.6 mol$ ;  $T = 1400 K$  and  $P = 1 kPa$ ). The broken line shows the domain in which  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$  should form a cubic  $CaF_2$ -type solid solution which is free of carbon in the hatched area

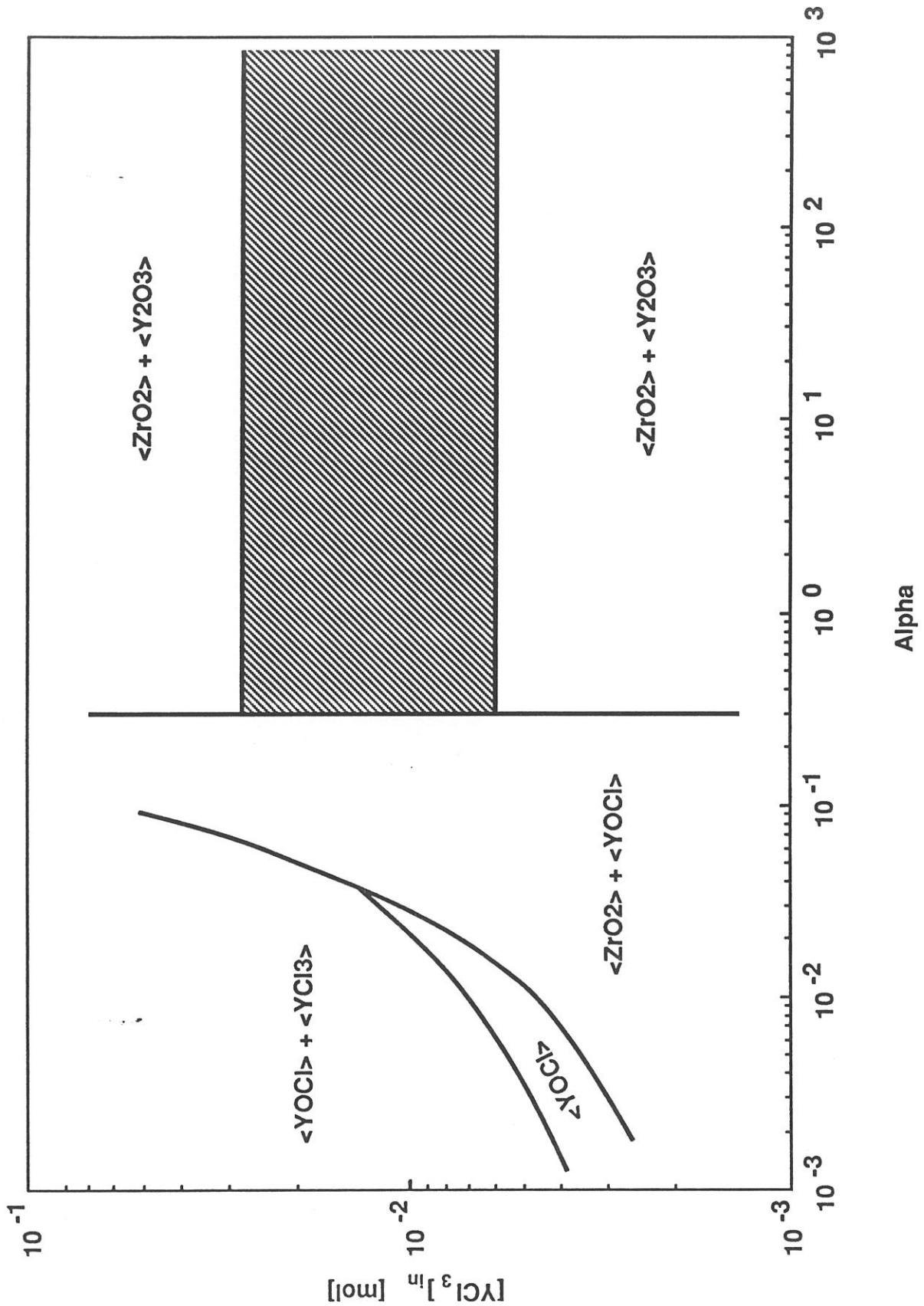


Fig. 16 : Calculated deposition domains for the main solid phases formed at equilibrium in the  $\text{ZrCl}_4\text{-YCl}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  system ( $[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}} = 0.03\text{mol}$  ;  $[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 0.36\text{mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}} = 0.6\text{mol}$  ;  $T = 1000\text{K}$  and  $P = 1\text{kPa}$ ). The broken line shows the domain in which  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  should form a cubic  $\text{CaF}_2$ -type solid solution

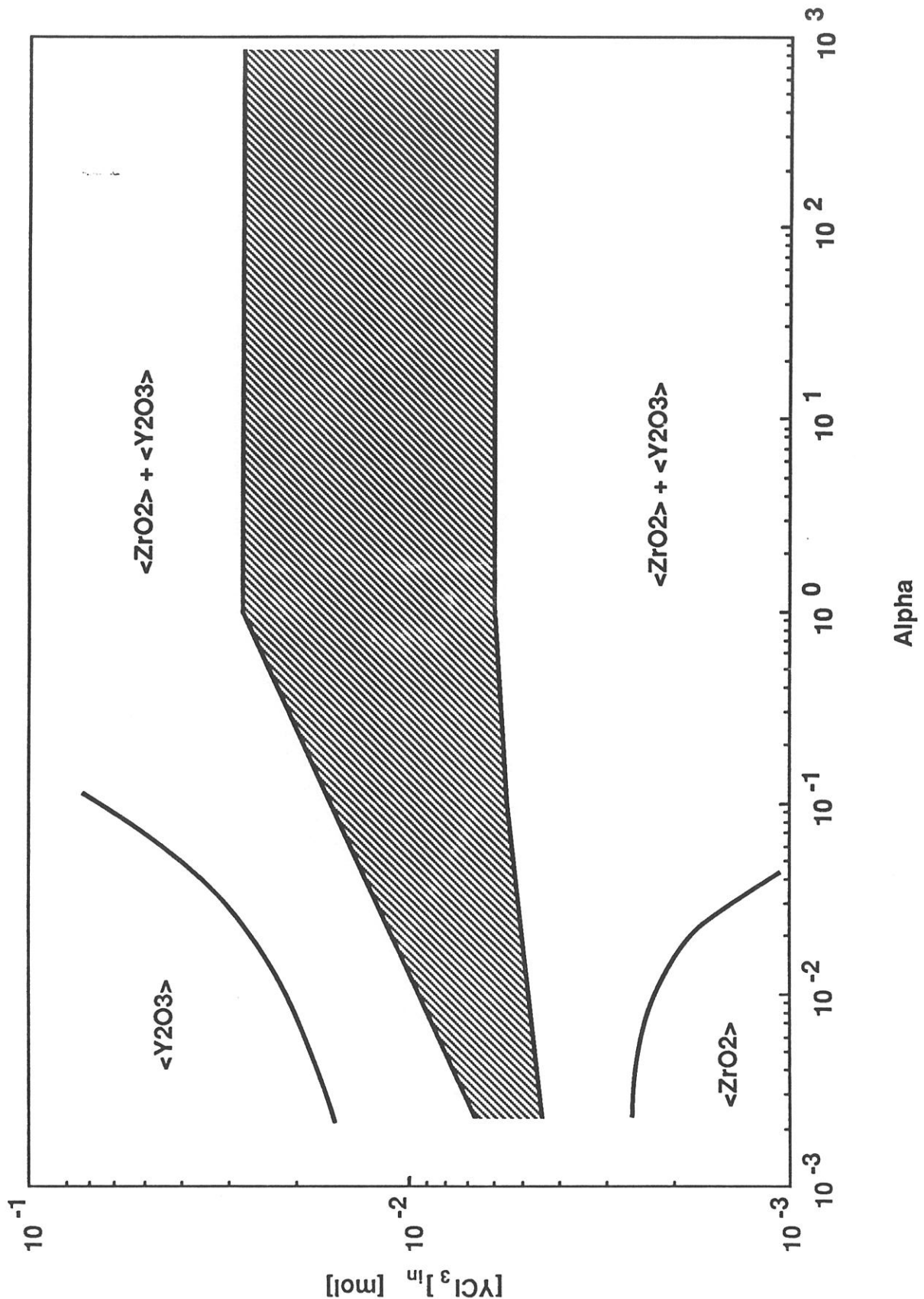


Fig. 17 : Calculated deposition domains for the main solid phases formed at equilibrium in the  $ZrCl_4$ - $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ - $Ar$  system ( $[ZrCl_4]_{in} = 0.03 \text{ mol}$  ;  $[CO_2]_{in} = 0.36 \text{ mol}$  ;  $[Ar]_{in} = 0.6 \text{ mol}$  ;  $T = 1400 \text{ K}$  and  $P = 1 \text{ kPa}$ ). The hatched area shows the domain in which  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$  should form a cubic  $CaF_2$ -type solid solution

solution, in a very small domain (whose border is shown in dotted line in fig. 13) lying at high  $\alpha$ -values (otherwise YOCl is formed instead of  $Y_2O_3$ ). As a result, the cubic solid solution in the deposit is mixed with free carbon (whose formation at equilibrium is enhanced at low temperatures for hydrogen - rich compositions). When the temperature is raised from 1000 to 1200 K, the domain for formation of YOCl is shifted to the left. As a result, the extent of that of  $Y_2O_3$  towards the low  $\alpha$ -values is significant enough to allow the formation of the cubic solid solution free of any carbon in a small  $\alpha$ -[YCl<sub>3</sub>]<sub>in</sub> domain (fig. 14). Finally when T = 1400 K, YOCl is no longer formed and the cubic solid solution is now formed whatever  $\alpha$  but within a domain which is narrow for low  $\alpha$ -values (since under such conditions  $Y_2O_3$  is formed preferentially with respect to ZrO<sub>2</sub>) (fig. 15).

### 3.4.2 - Initial compositions rich in oxidizing species ( $3.43 < \beta < 5.78$ )

Minet et al. have already reported, in their study of the deposition of ZrO<sub>2</sub> from ZrCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> [14], that zirconia is formed quantitatively from ZrCl<sub>4</sub> as long as water resulting from the oxidation of H<sub>2</sub> by CO<sub>2</sub> (equation (1)) is present in excess at equilibrium. By analogy, a new series of calculations was performed in the more complex Zr-Y-H-Cl-O-C-Ar system, with initial compositions and equilibrium conditions similar to those reported in section 3.4.1. but with [CO<sub>2</sub>]<sub>in</sub> = 0.36 mol yielding much higher  $\beta$  values ( $3.43 < \beta < 5.78$ ) that is to say that water is present at equilibrium in the gas phase. The results of the calculations are shown in fig. 16 and 17 for T = 1000 and 1400 K, respectively.

Since water is now present in the gas phase (see fig. 1), free carbon or/and ZrC are no longer formed for high  $\alpha$ -values whatever the temperature. Moreover, the formation of both  $Y_2O_3$  and ZrO<sub>2</sub> are quantitative as long as  $\alpha > 1$  and, as a result, the extent of the domain of formation of the cubic solid solution along the ordinate axis is directly related to the mole numbers of ZrCl<sub>4</sub> and YCl<sub>3</sub> in the initial composition (e.g.  $6 \cdot 10^{-3} < [YCl_3]_{in} < 2.8 \cdot 10^{-2}$  at 1000 K) (fig. 16). Conversely, for  $\alpha < 1$ , YOCl is still formed at T = 1000 K and the deposit is either a mixture of ZrO<sub>2</sub> and YOCl, a mixture of YOCl and YCl<sub>3</sub> or pure YOCl. When the temperature is raised from 1000 to 1200 K, YCl<sub>3</sub> is no longer present as a solid at equilibrium and the boundary of the YOCl-domain is shifted to  $\alpha = 10^{-2}$ . Finally for T = 1400 K, YOCl is no longer formed and the cubic solid solution is present at equilibrium whatever  $\alpha$  (fig. 17). It is worthy of

note that the two oxides are simultaneously deposited at equilibrium, either as a pure cubic solid solution or as a  $ZrO_2 + Y_2O_3$  mixture in almost the whole  $\alpha$ - $[YCl_3]_{in}$  space except in the high and low left corners where the deposit at equilibrium consists of pure  $Y_2O_3$  and pure  $ZrO_2$  respectively.

This part of the calculations clearly shows that, from a thermodynamic standpoint, the simplest way to obtain a cubic solid solution deposit is to use initial compositions yielding water in excess at equilibrium in order to achieve a complete hydrolysis of the metal chlorides. Under such conditions, when temperature is high enough no by-products are formed and the chemical composition of the oxide deposit is related very simply to that of the initial gas phase.

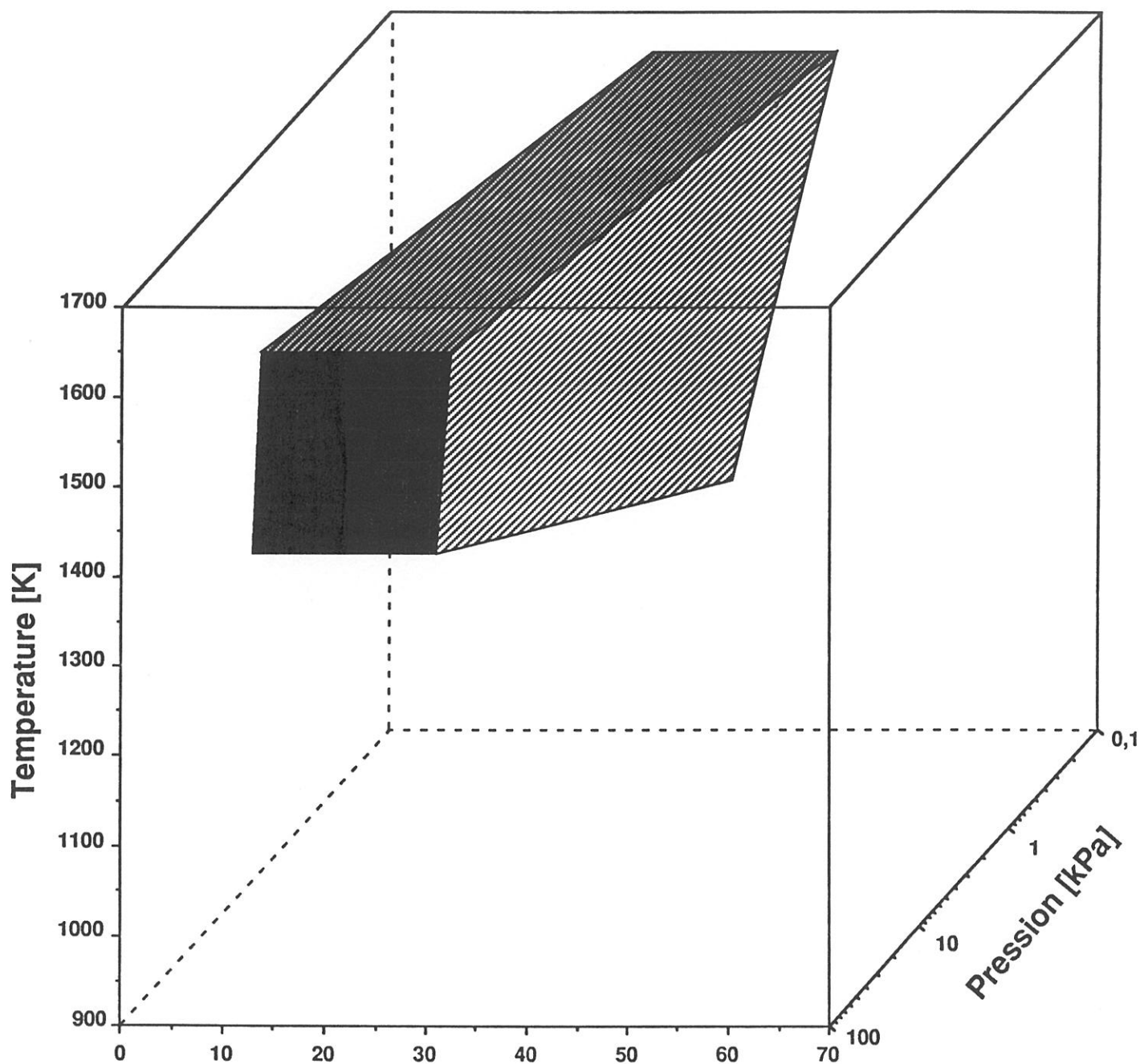
### 3.5 - Domains of formation of the cubic and tetragonal $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ solid solutions in the $YCl_3$ mol% - T space

In many CVD/CVI applications, it is useful to have quantitative relations between the nature of the deposit and the experimental parameters such as temperature, pressure and composition of the gas phase. In this direction, the results of the thermodynamic calculations were used to draw **CVD diagrams** showing the nature of the solid phases formed at equilibrium in the temperature - metal chlorides ratio space for various values of the total pressure and  $\alpha$ -ratio. Initial conditions with  $\beta = 0.6$  were selected in order to enhance the formation of solid by-products. The metal chlorides ratio,  $YCl_3$  mol%, was defined according to the following equation :

$$YCl_3 \text{ mol\%} = \frac{[YCl_3]_{in}}{[YCl_3]_{in} + [ZrCl_4]_{in}} \times 100$$

#### 3.5.1 - Influence of the total pressure

The **3D-domain**, in the  $YCl_3$  mol%-T-P space, in which the cubic  $ZrO_2(Y_2O_3)$  solid solution is assumed to be deposited as a **pure single phase** (on the basis of the thermodynamic calculations) is schematically shown in fig. 18. It has been calculated for  $\alpha > 1$  (i.e.  $\alpha = 3$ ). This 3D-domain is partly open since the calculations were limited to  $0.1 < P < 100$  kPa and  $T \leq 1600$  K. On the other hand, it is strictly limited : (i) at the bottom, since at a low enough temperature, the cubic solid solution is mixed with by-products as already discussed and (ii) along the  $YCl_3$  mol% axis since for low or high enough  $YCl_3$



$$YCl_3 = \frac{[YCl_3]_{in}}{[YCl_3]_{in} + [ZrCl_4]_{in}} \times 100$$

Fig. 18 : Calculated deposition domains in which ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> should form a cubic CaF<sub>2</sub>-type solid solution in the ZrCl<sub>4</sub>-YCl<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar system ([H<sub>2</sub>]<sub>in</sub>=0.1068mol ; [CO<sub>2</sub>]<sub>in</sub>=0.036mol ; [Ar]<sub>in</sub>=0.6mol ; β=0.6)

mol% values the deposit no longer consists of a single phase solid solution but is a mixture of binary oxides.

Three 2D - sections drawn for  $P = 0.1 ; 4$  and  $100$  kPa, of the  $YCl_3$  mol% T- $P$  space are shown in fig. 19 a-c. The 2D domains in which the cubic and tetragonal  $ZrO_2(Y_2O_3)$  solid solutions are assumed to be respectively formed at equilibrium are shown as hachured areas. As already mentioned, the 2D domains of formation of the cubic phase  $c-ZrO_2(Y_2O_3)$  and tetragonal phase  $t-ZrO_2(Y_2O_3)$  are limited along the T-axis. Below a limit temperature, which decreases as  $P$  is lowered (i.e. from  $1425$  K for  $P = 100$  kPa to  $1175$  K for  $P = 0.1$  kPa), both solid solutions are mixed with free carbon (and with  $YOCl$  at still lower temperatures). Furthermore, the extents of the formation domains of the two solid solutions as single phases, along the  $YCl_3$  mol% axis, are very different from one another : it is rather large for the cubic phase and very narrow for the tetragonal phase, as could be expected from the phase diagrams [21,22]. Finally, these extents are not significantly modified when  $P$  is varied.

### 3.5.2 - Influence of the $\alpha$ -ratio

The 2D-domains of the  $YCl_3$  mol%-T space, in which the cubic and tetragonal  $ZrO_2(Y_2O_3)$  solid solutions are assumed to be formed as pure single phase deposits are shown in fig. 20 a-d for various values of  $\alpha$  (ranging from  $0.4$  to  $40$ )  $\beta$  being maintained constant and equal to  $0.5$ . These domains are shown as hachured areas when the solid solutions are single phases.

For  $\alpha = 0.4$ , the extent of the formation domain of  $c-ZrO_2(Y_2O_3)$  along the  $YCl_3$  mol% is rather limited owing to the small amount of species available for the hydrolysis of the metal chlorides. For  $\alpha = 1$  this extent is significantly enlarged both along the T and  $YCl_3$  mol% axes. Conversely, when  $\alpha$  is still increased, it is reduced (mainly along the T-axis) owing to the formation of free carbon at low temperatures, as already discussed. Finally, for very high  $\alpha$ -values (i.e.  $\alpha = 40$ ), the cubic solid solution is mixed with  $ZrC$  whatever the values given to T and  $YCl_3$  mol%.

The  $t-ZrO_2(Y_2O_3)$  solid solution is deposited as a pure single phase in a very narrow domain for  $\alpha = 0.4 ; 1$  and  $10$ . It is mixed with  $ZrC$  for  $\alpha = 40$ .

(a) - P=0.1kPa

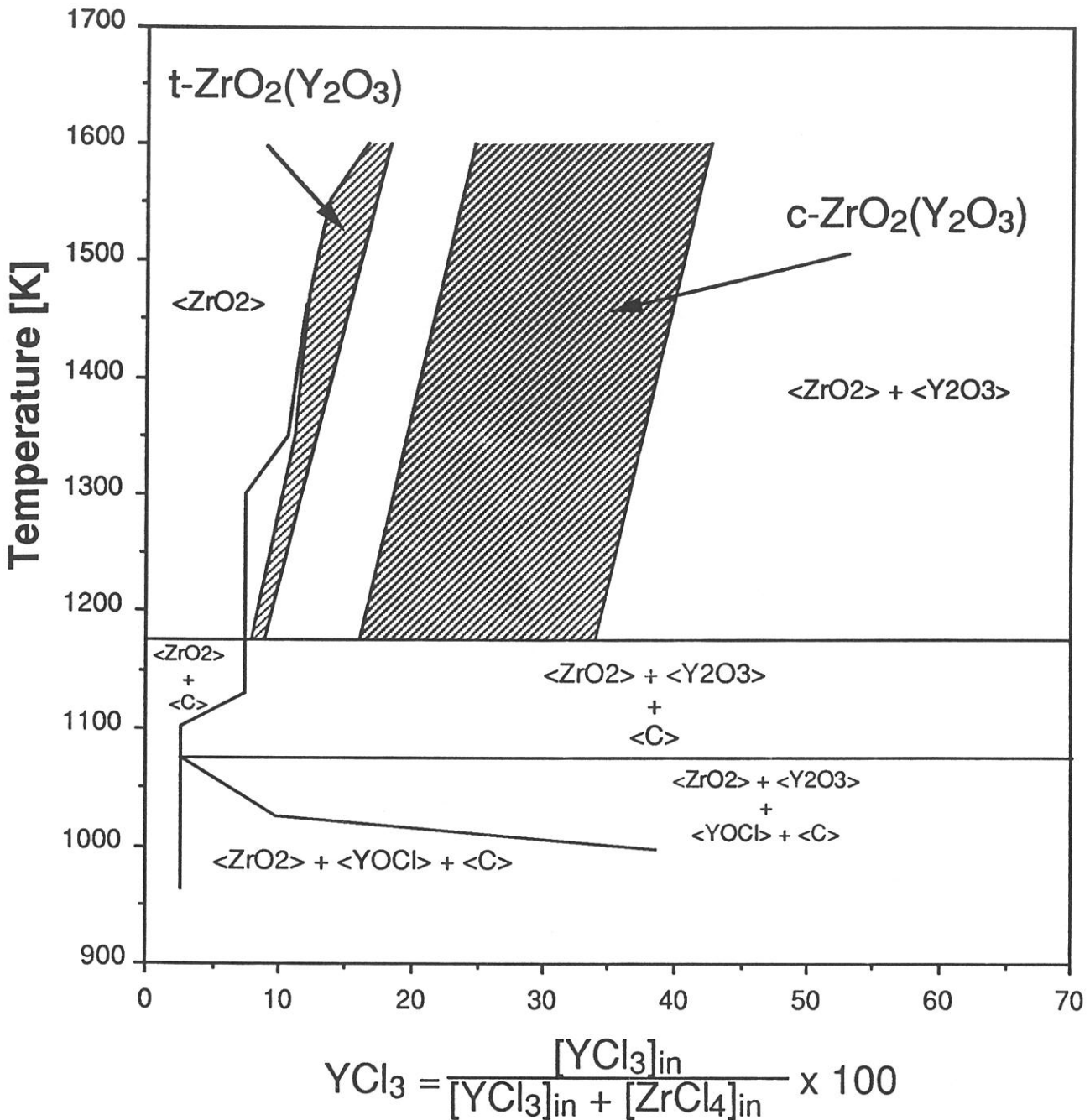
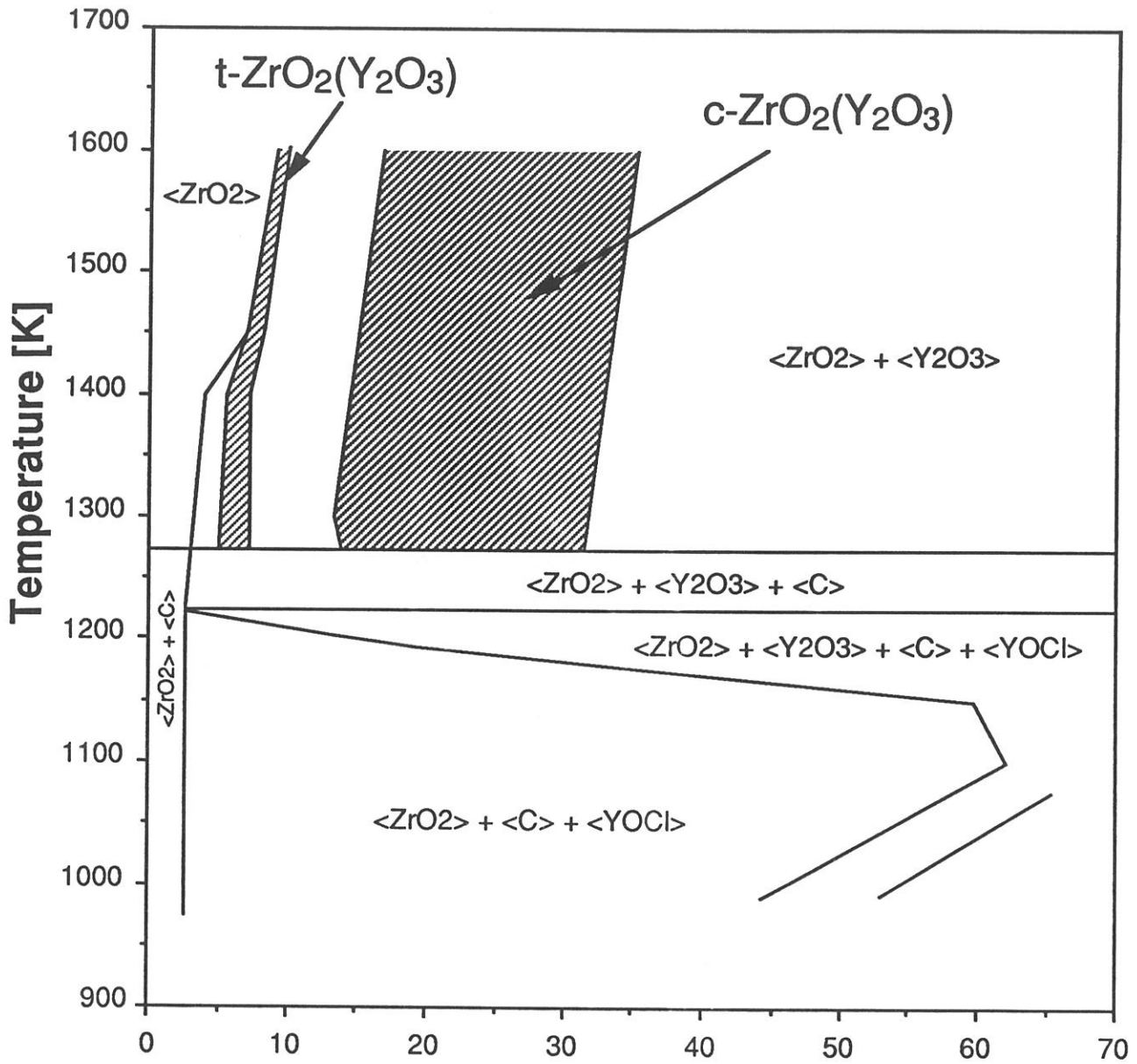


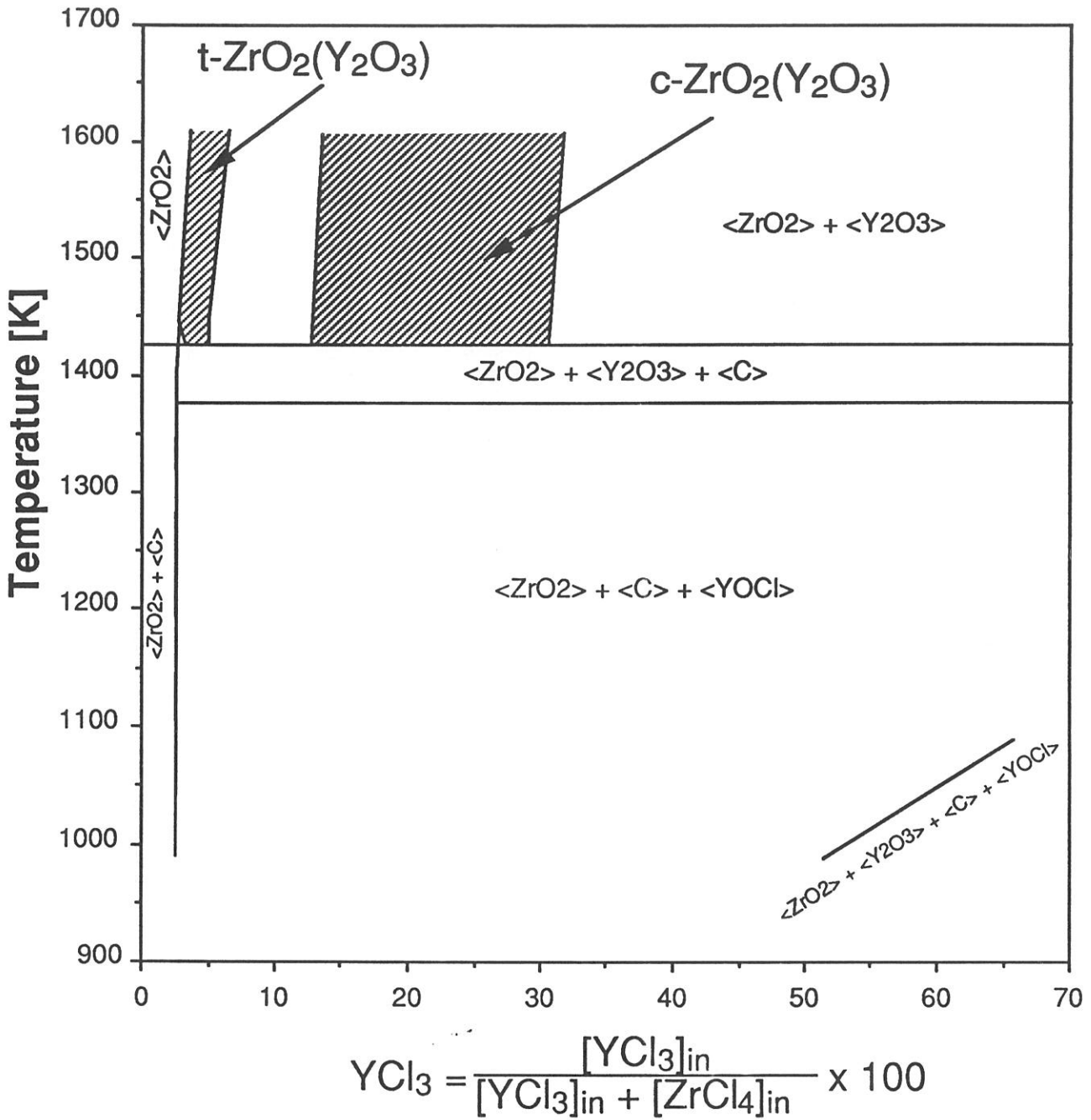
Fig. 19 : Calculated deposition domains in which c-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and t-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) should be deposited as single phases from ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the ZrCl<sub>4</sub>-YCl<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar system ([H<sub>2</sub>]<sub>in</sub>=0.1068mol ; [CO<sub>2</sub>]<sub>in</sub>=0.036mol ; [Ar]<sub>in</sub>=0.6mol ; β=0.6 : (a) P=0.1kPa ; (b) P=4kPa and (c) P=100kPa)

(b) - P=4kPa



$$YCl_3 = \frac{[YCl_3]_{in}}{[YCl_3]_{in} + [ZrCl_4]_{in}} \times 100$$

(c) - P=100kPa



(a) -  $\alpha = 0.4$

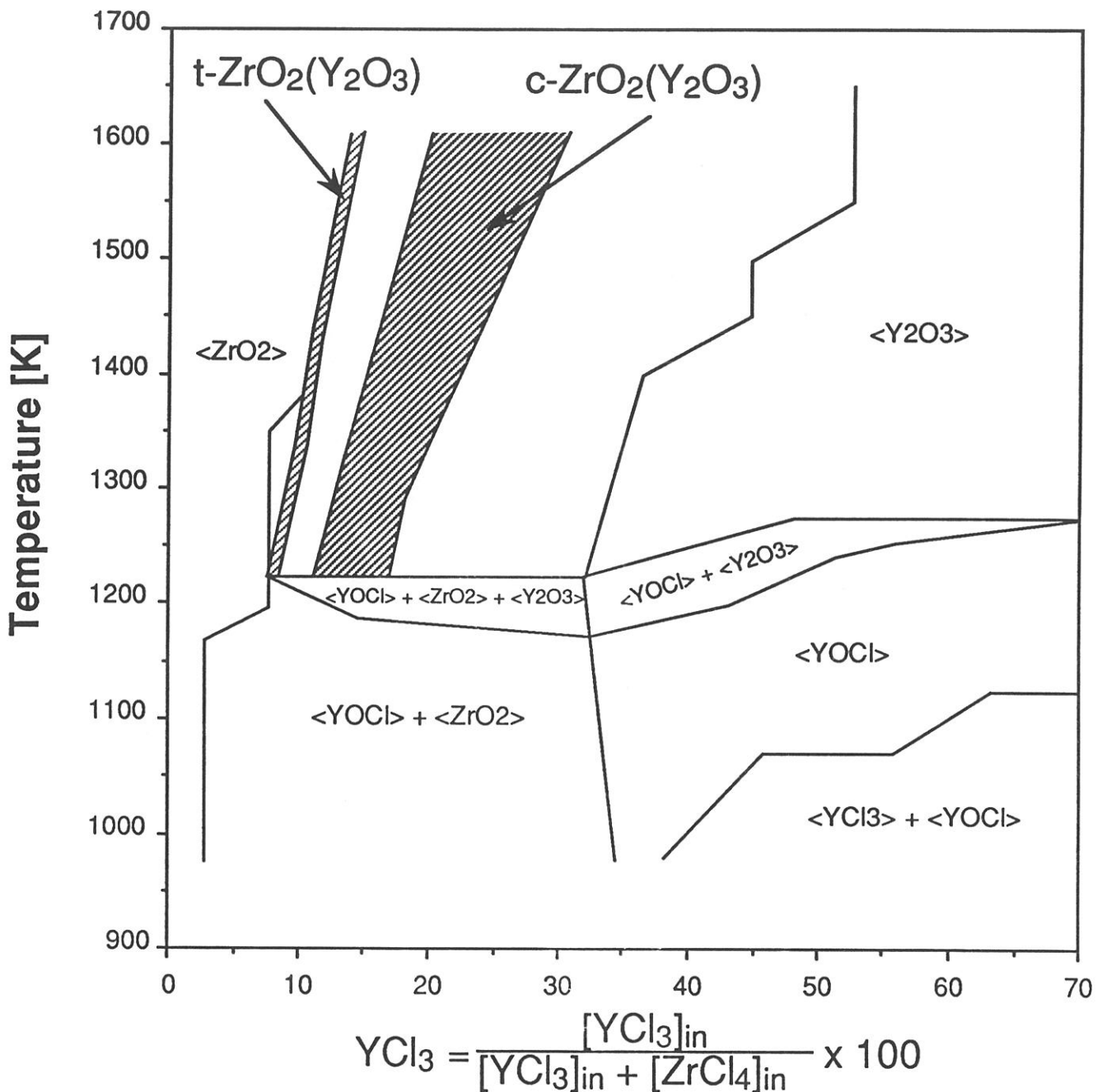
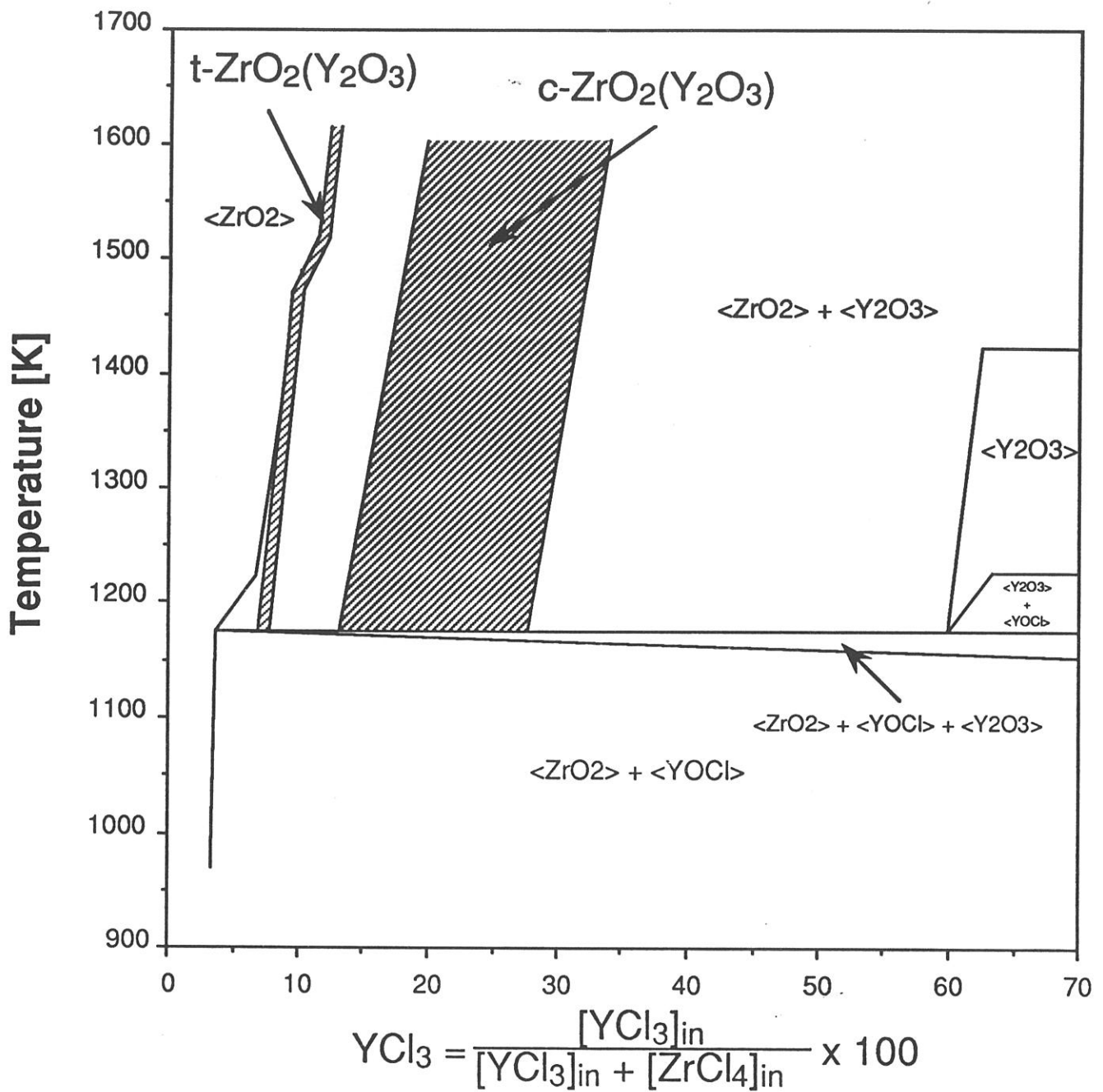
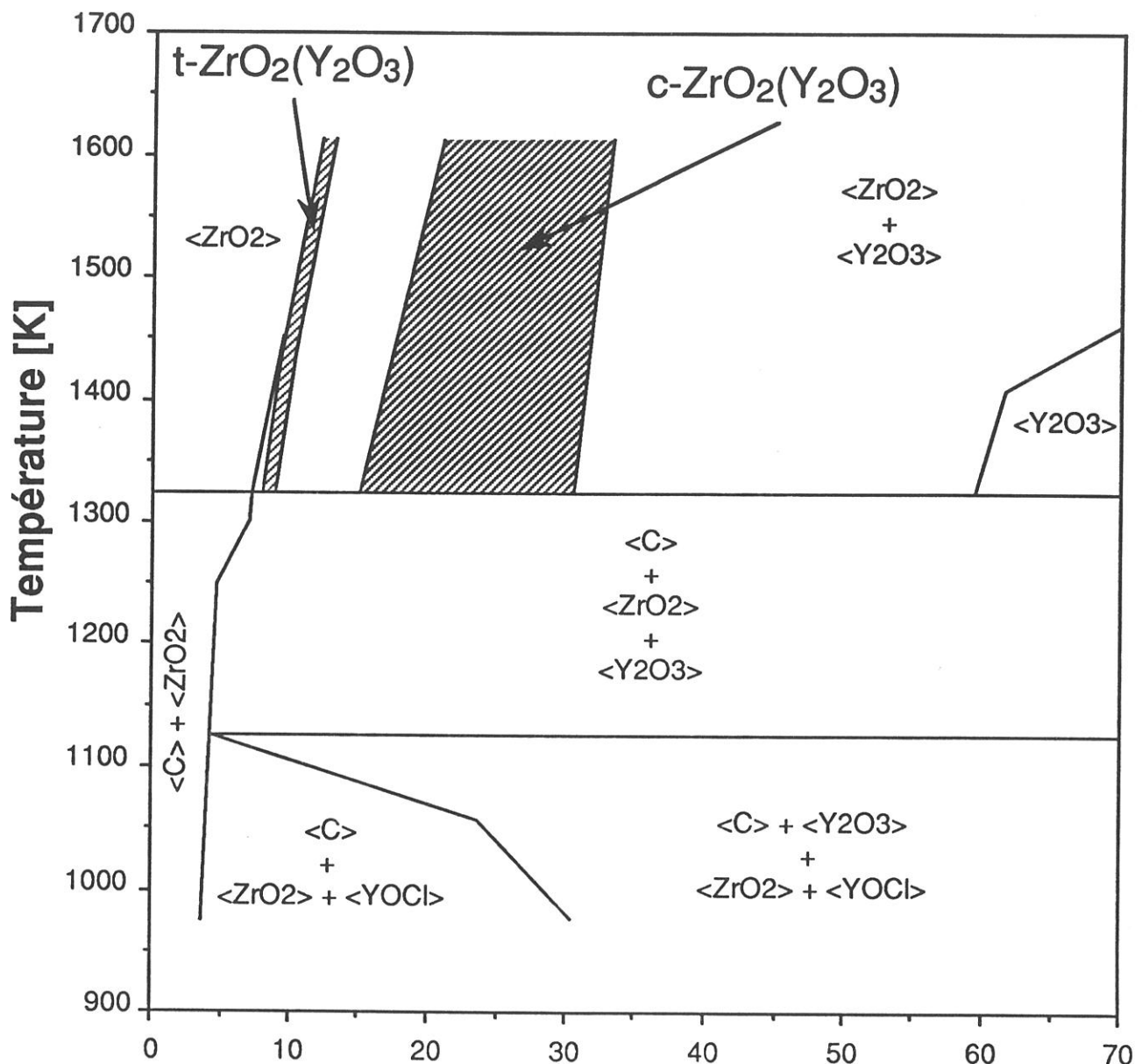


Fig. 20 : Calculated deposition domains in which  $c\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  and  $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  should be deposited as single phases from  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in the  $\text{ZrCl}_4\text{-YCl}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  system ( $[\text{CO}_2]_{in}=0.03\text{mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{in}=0.6\text{mol}$  ;  $\beta=0.6$  and  $P=1\text{kPa}$ ): (a)  $[\text{H}_2]_{in}=0.12\text{mol}$  or  $\alpha=0.4$  ; (b)  $[\text{H}_2]_{in}=0.03\text{mol}$  or  $\alpha=1$  ; (c)  $[\text{H}_2]_{in}=0.3\text{mol}$  or  $\alpha=10$  ; (d)  $[\text{H}_2]_{in}=1.2\text{mol}$  or  $\alpha=40$ )

(b) -  $\alpha = 1$

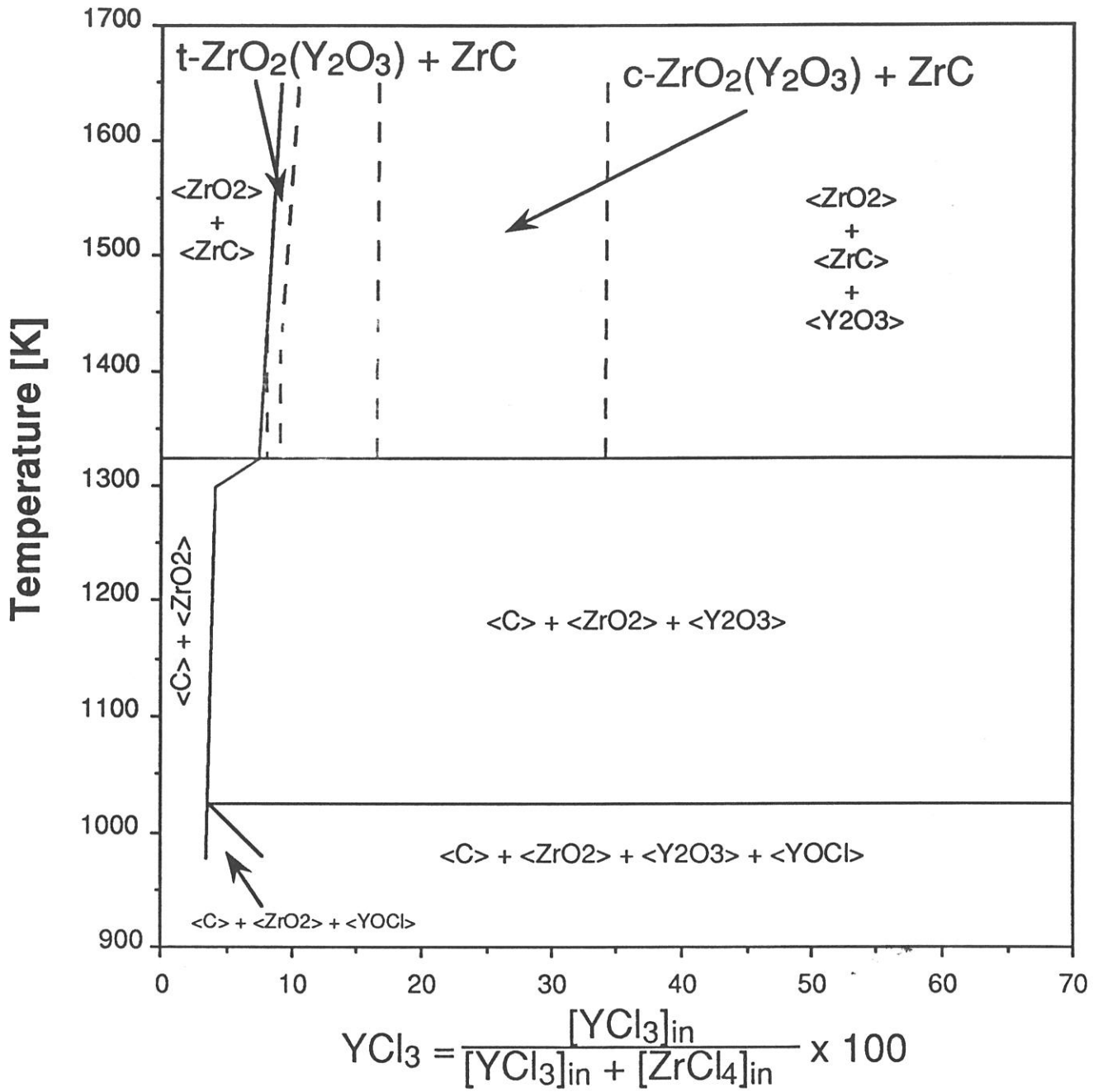


(c) -  $\alpha = 10$



$$YCl_3 = \frac{[YCl_3]_{in}}{[YCl_3]_{in} + [ZrCl_4]_{in}} \times 100$$

(d) -  $\alpha = 40$



## 4 - CONCLUSIONS

The thermodynamic calculations which have been performed in the present work, in the complex Zr-Y-H-Cl-C-O-Ar system, have shown that the CVD of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized zirconia from ZrCl<sub>4</sub>-YCl<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> precursors could be possible but under specific conditions. The main conclusions which can be drawn from the results of the calculations are :

- (i) - the oxides and particularly the cubic and tetragonal ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) solid solutions are formed quantitatively from the corresponding ZrCl<sub>4</sub> and YCl<sub>3</sub> chlorides when water (resulting from the oxidation of H<sub>2</sub> by CO<sub>2</sub>) is in excess at equilibrium. Under such conditions, the molar ratio of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the oxide deposit is related in a simple manner to the molar ratio of YCl<sub>3</sub> in the ZrCl<sub>4</sub> + YCl<sub>3</sub> initial mixture and, therefore, the cubic or tetragonal solid solutions can be obtained as pure single phases provided the temperature is high enough to prevent the formation of solid by-products,
- (ii) - four different by-products, i.e. YCl<sub>3</sub>, YOCl, free carbon or/and ZrC can be present in the deposit depending on temperature, total pressure and initial composition,
- (iii) - the formation of ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is favored at high temperatures as well as that of free carbon or/and ZrC whereas YOCl and YCl<sub>3</sub> are present only at low temperatures,
- (iv) - high total pressures favor the formation of both YOCl and free carbon and conversely unfavor that of ZrC, the formation of YOCl and ZrC being at the expense of that of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>, respectively,
- (v) - high  $\alpha$ -values (with  $\alpha = [\text{H}_2]_{\text{in}}/[\text{CO}_2]_{\text{in}}$ ) are beneficial to the formation of the oxides, free carbon or/and ZrC and detrimental to that of YOCl. In the same manner, high  $\beta$ -values (with  $\beta = [\text{CO}_2]_{\text{in}}/2 [\text{ZrCl}_4]_{\text{in}} + 3/2[\text{YCl}_3]$ ) favor the formation of the oxides and unfavor that of YOCl and free carbon.

## 5 - ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the support received from SEP through a grant given to E. Sipp.

## 6 - REFERENCES

- [1] R. Stevens, Zirconia and zirconia ceramics  
Published by Magnesium Elektron Ltd, 2<sup>nd</sup> eds., July 1986
- [2] A.O. Isenberg  
Processes Energ. Conver. Stora., 77/6 (1977) 572-583
- [3] G. Dietrich and W. Schäfer  
Int. J. Hydrogen Energy, 9/9 (1984) 747-752
- [4] M.F. Carolan and J.N. Michaels  
Solid State Ionics, 25 (1987) 207-216
- [5] R.E. Engdahl  
Proc. Conf. Adv. Mater. Alternative Fuel Capable to be directly fired  
in heat, (1979) 658-666
- [6] K Upadhya  
Ceramic Bulletin, 67/10 (1988) 1691-1694
- [7] T.L. Markin, R.J. Bones and R.M. Dell  
Superionic conductors, eds G. Mahan and W. Roth (Plenum Press,  
New York), 15-35
- [8] G. Wahl, S. Schlosser, F Schmaderer  
Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. CVD, (1979) 536-548
- [9] V. J. Wheeler, T.L. Markin and R. J. Bones, Patent 1 275 044  
Application No. 21882/68, 24/5/1972, London Patent Office
- [10] K. Kamata, S. Matsumoto and Y. Shibata  
Yogyo-Kyokai-Shi, 90/1 (1982) 46-47
- [11] K. Brennfleck, E. Fitzer and G Schoch  
Proc. 5<sup>th</sup> Euro. Conf. CVD (Euro CVD-5) Edited by J.-O. Carlsson and J.  
Lindström Uppsala, Sweden, (1985) 63-70

- [12] L. Ben Dor A. Elshtein and J. Shappir  
Proc. 4<sup>th</sup> Euro. Conf. CVD (Euro CVD-4) Edited by J. Bloem, G.  
Verspui and L. R. Wolff Eindhoven, The Netherlands,(1983) 444-450
- [13] Y. Takahashi, T Kawae and M. Nasu  
Journal of Crystal Growth, 4 (1986) 409-415
- [14] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain - C. Bernard  
J. of the Less-Common Metals, 119 (1986) 219-235
- [15] A Goussis, M. Caillet et J. Besson  
J. of the Less-Common Metals, 124 (1986) 41-53
- [16] Ericksson  
Chem. Scri. 8 (1975) 100
- [17] R. Naslain and F. Langlais, in "Tailoring Multiphase and Composite  
Ceramics" (R. E. Tressler et al., eds)  
Mater. Sci. Research, 20 (1986) 145-164, Plenum Press, New York
- [18] R. Naslain, F. Langlais and R. Fedou  
J. de Physique, 50/C5 (1989) 191-207
- [19] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
Composite Science and Technology, 37 (1990) 79-107
- [20] S.A. Degtyarev, G.V. Voronin  
CALPHAD, 12/1 (1988) 73-82
- [21] Miller R. A., Smialek R. G. and Garlick  
Advances in Ceramics - Science and Technology of Zirconia, 3 (1981) 241
- [22] P. Duwez, F. H. Brown, Jr., and F. Odell  
J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 360

## A1 CHEMICAL SPECIES INTRODUCED IN THE CALCULATIONS

|                       |                                    |                                   |                                  |                                   |
|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Ar(g)                 | H <sub>2</sub> O(g)                | H <sub>2</sub> (g)                | H(g)                             |                                   |
| O <sub>2</sub> (g)    | O(g)                               | Cl <sub>2</sub> (g)               | Cl(g)                            | HCl(g)                            |
| ZrCl <sub>4</sub> (g) | ZrCl <sub>3</sub> (g)              | ZrCl <sub>2</sub> (g)             | ZrCl(g)                          | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g) |
| CH <sub>4</sub> (g)   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)  | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) | CO(g)                            | CO <sub>2</sub> (g)               |
| YCl <sub>3</sub> (g)  | Y <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (g) | YO(g)                             | ZrH(g)                           | ZrO(g)                            |
| CHO(g)                | CH <sub>2</sub> O(g)               | CClH <sub>3</sub> (g)             | <Zr>                             | <C>                               |
| <Y>                   | <YOCl>                             | <ZrCl <sub>3</sub> >              | <ZrCl <sub>2</sub> >             | <YCl <sub>3</sub> >               |
| <ZrC>                 | <ZrO <sub>2</sub> >                | <YC <sub>2</sub> >                | <Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > |                                   |

a gaseous species Xi is referred to as Xi(g) and a solid phase Xi as <Xi>.

## A2 - THERMODYNAMIC YIELDS

$$\eta_{\text{H}_2}(\%) = \frac{[\text{H}_2]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{Cl}}(\%) = \frac{[\text{Cl}]_{\text{eq}}}{4[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}} + 3[\text{YCl}_3]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{HCl}}(\%) = \frac{[\text{HCl}]_{\text{eq}}}{4[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}} + 3[\text{YCl}_3]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{ZrCl}_4}(\%) = \frac{[\text{ZrCl}_4]_{\text{eq}}}{[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{YCl}_3}(\%) = \frac{[\text{YCl}_3]_{\text{eq}}}{[\text{YCl}_3]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{CO}}(\%) = \frac{[\text{CO}]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}}(\%) = \frac{1}{2} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{<YCl}_3>}(\%) = \frac{\text{<YCl}_3>_{\text{eq}}}{[\text{YCl}_3]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{<YOCl>}(\%) = \frac{\text{<YOCl>}_{\text{eq}}}{[\text{YCl}_3]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{<ZrO}_2>}(\%) = \frac{\text{<ZrO}_2>_{\text{eq}}}{[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{<ZrC>}(\%) = \frac{\text{<ZrC>}_{\text{eq}}}{[\text{ZrCl}_4]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{<C>}(\%) = \frac{\text{<C>}_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}}} \cdot 100$$

Where [Xi] and <Xi> stand for the mole number i of a species i in the gas phase or condensed phase, in. and eq. referring to the initial composition and composition at equilibrium, respectively.

### A3 - THERMODYNAMIC DATA ESTIMATION

#### $\text{YCl}_3(\text{g})$

The standard Gibbs free energy of formation of  $\text{YCl}_3(\text{g})$ ,  $\Delta G_T^\circ \text{YCl}_3(\text{g})$ , was derived from that of  $\text{YCl}_3(\text{s})$  available in the SGTE data bank and from the standard Gibbs free energy of vaporisation of  $\text{YCl}_3(\text{s})$ , according to :

$$\Delta G_T^\circ \text{YCl}_3(\text{g}) = \Delta G_T^\circ \text{YCl}_3(\text{s}) + \Delta G_{T\text{vap}}^\circ \text{YCl}_3(\text{s}) \quad (\text{A1})$$

where  $\Delta G_{T\text{vap}}^\circ \text{YCl}_3(\text{s})$  was expressed as :

$$\Delta G_{T\text{vap}}^\circ \text{YCl}_3(\text{s}) \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)} = 50300 - 28.6 T \text{ (K)} \quad (\text{A2})$$

from the data reported by Dudchick et al. [1]. Then,  $\Delta G_T^\circ \text{YCl}_3(\text{g})$  was expressed, for different temperatures ranging from 994 to 100,000 K, as :

$$\Delta G_T^\circ \text{YCl}_3(\text{s}) = aT^{-1} + b + cT + dT^2 + eT^3 + fT\ln T \quad (\text{A3})$$

where a, b, c, d, e, and f are constants stored in the SGTE bank.

#### $\text{Y}_2\text{Cl}_6(\text{g})$

The standard Gibbs free energy of formation of  $\text{Y}_2\text{Cl}_6(\text{g})$  was derived, in a similar way, from that of  $\text{YCl}_3(\text{g})$  and from the standard Gibbs free energy of dimerization, according to :

$$\Delta G_T^\circ \text{Y}_2\text{Cl}_6(\text{g}) = 2 \Delta G_T^\circ \text{YCl}_3(\text{g}) + \Delta G_T^\circ \text{dimerization} \quad (\text{A4})$$

$\Delta G_T^\circ$  was expressed as a polynomial of type  $\Delta G_T^\circ \text{dimerization} = a + bT$  on the basis of the data reported by Schäfer et al. [2] :

$$\Delta G_{298}^\circ \text{dimerization} = - 38\,872 \text{ (cal. mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G_{1059}^\circ \text{dimerization} = - 13\,877 \text{ (cal. mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{thus } \Delta G_T^\circ \text{dimerization} = - 48\,660 + 32.845 T \text{ (cal. mol}^{-1}\text{)} \quad (\text{A5})$$

Finally, since  $\Delta G_T^\circ \text{YCl}_3(\text{g})$  has been expressed as a polynomial (i.e. A3), adding  $\Delta G_T^\circ$  dimerization (A5) to  $2 \Delta G_T^\circ \text{YCl}_3(\text{g})$  yields to the following equation :

$$\Delta G_T^\circ \text{Y}_2\text{Cl}_6(\text{g}) = a'T^{-1} + b' + c'T + d'T^2 + e'T^3 + f'T \ln T \quad (\text{A6})$$

where  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ,  $d'$ ,  $e'$  and  $f'$  are constants, whose values for different temperatures ranging from 994 to 100,000 K, are stored in the SGTE data bank .

### **YOCl<sub>(s)</sub>**

YOCl has been reported to be stable, with respect to  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{YCl}_3$ , up to 1623 K [3-5]. The standard Gibbs free energy of formation of YOCl,  $\Delta G_T^\circ \text{YOCl}_{(s)}$  was estimated on the basis of : (i) the value of  $\Delta H_{298}^\circ \text{YOCl}_{(s)}$  reported by Dudchik [5], i.e.  $\Delta H_{298}^\circ \text{YOCl}_{(s)} = 233.1 \pm 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$  and (ii) the expression of the specific heat of LaOCl (a compound closely related to YOCl) available in the SGTE data bank :

$$C_p = 16.66 + 2.93 \cdot 10^{-3} T - 1.1 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (\text{A7})$$

The  $C_p = f(T)$  curve for YOCl was obtained by a simple translation of that for LaOCl, utilizing the value of the enthalpy of formation of YOCl to adjust the ordinate.

Finally the standard Gibbs free energy of formation of YOCl was expressed as the following polynomial :

$$\Delta G_T^\circ \text{YOCl}_{(s)} = AT^{-1} + B + CT + DT^2 + ET^3 + fT \ln T \quad (\text{A8})$$

where A, B, C, D, E and F are constants, whose values for different temperatures ranging from 994 to 100,000 K, are stored in the SGTE bank.

## **YC<sub>2(s)</sub>**

The thermal variations of the specific heat of YC<sub>2</sub> were estimated by adding the polynomials (of type  $C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ ) corresponding to the elements (i.e. Y and C) and taking into account the stoichiometry YC<sub>2</sub> in two temperature ranges (i.e.  $298.15 < T < 800$  and  $800 < T < 1500$  K).

## **REFERENCES**

- [1] G.P. Dudchik, O.G. Polyachenok and G.I. Novikov  
Russian J. Inorg. Chem., **14/11** (1969) 1669-1670.
- [2] H. Schäfer and M. Binnewies  
Z. anorg. allg. Chemie, **410** (1974) 251-258
- [3] P. Kleinert and J. Kirchhof  
Z. anorg. allg. Chemie, **429** (1977) 137-146
- [4] P. Kleinert and J. Kirchhof  
Z. anorg. allg. Chemie, **429** (1977) 147-155
- [5] G.P. Dudchik, O.G. Polyachenok and G.I. Novikov  
Russian J. Phys. Chem., **45/3** (1971) 459

## INTRODUCTION AU CHAPITRE 2

Le premier chapitre s'attachait à montrer que, d'un point de vue thermodynamique, il est possible de déposer  $ZrO_2(Y_2O_3)$  à partir d'un mélange gazeux de type :  $ZrCl_4$ - $YCl_3$ - $H_2$ - $CO_2$ - $Ar$ . Le choix des chlorures de zirconium et d'yttrium comme précurseurs des oxydes respectifs  $ZrO_2$  et  $Y_2O_3$  a été dicté par plusieurs considérations. D'une part, il est nécessaire d'utiliser des précurseurs dont la tension de vapeur et la stabilité thermique sont compatibles avec les températures de CVD/CVI, mais aussi dont la mise en œuvre (manipulation, stockage) est aisée de manière à permettre une éventuelle industrialisation du procédé. Ainsi, il apparaît que les seuls précurseurs de  $ZrO_2$  et de  $Y_2O_3$  susceptibles d'être utilisés dans le cadre de ce qui vient d'être dit sont :  $ZrCl_4$  et  $YCl_3$ . L'inconvénient de ces deux chlorures est qu'ils n'existent pas sous forme gazeuse à température proche de l'ambiante. Il faut donc soit les élaborer in-situ (par chloruration du métal respectif par exemple), soit les évaporer directement à haute température.

Cette partie du mémoire précise les conditions de la chloruration de Zr et de Y en vue de pouvoir contrôler de manière précise la nature du chlorure formé ainsi que son débit (ou sa pression partielle).

A l'aide d'une approche thermodynamique, l'influence des principaux paramètres expérimentaux sur la nature et la quantité des espèces présentes à l'équilibre dans les systèmes  $Zr-Cl_2$ - $Ar$  et  $Y-Cl_2$ - $Ar$  est précisée. Il est ainsi montré que  $ZrCl_4$  est le principal produit de la chloruration du zirconium jusqu'à des températures d'environ  $980^\circ C$ , les sous chlorures n'apparaissant en faibles quantités que pour des températures supérieures. Par ailleurs,  $YCl_3$  est formé majoritairement à l'équilibre pour des températures supérieures à  $900^\circ C$  et pour une pression totale de l'ordre de 1 kPa.

Parallèlement à cette étude thermodynamique des conditions de formation des précurseurs à l'équilibre une approche de la cinétique de ces équilibres est réalisée. La mesure de la perte de masse de creusets contenant, Zr ou Y montre que : (i) il est possible de contrôler des débits de  $ZrCl_4$  obtenu par chloruration de Zr, (ii) il est possible d'obtenir  $YCl_3$  par chloruration de Y avec toutefois des températures nécessaires à l'obtention des débits requis trop

importantes (car supérieures à celles envisagées pour le dépôt des oxydes). La solution choisie dans ce cas est l'évaporation directe de  $YCl_3$  dont les principales conditions de mise en œuvre expérimentales sont données.

**CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF STABILIZED ZIRCONIA FROM  
ZrCl<sub>4</sub>-YCl<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar : 2 - THE METAL CHLORIDE GASEOUS SOURCES**

**E. SIPP, F. LANGLAIS, R. NASLAIN**

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

**C. BERNARD**

Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques  
(URA-29 CNRS), ENSEEG/INPG, BP.75, F-38401 - SAINT-MARTIN-D'HERES

**ABSTRACT**

The chlorination of zirconium and yttrium is studied on the basis of both thermodynamic and kinetic approaches. The thermodynamic calculations performed in the Zr-Cl<sub>2</sub>-Ar and Y-Cl<sub>2</sub>-Ar systems show that : (i) ZrCl<sub>4(g)</sub> remains the main reaction product up to about 1250 K, Zr subchlorides being formed in small amounts for higher temperatures and (ii) YCl<sub>3(g)</sub> is the main reaction product under specific conditions (T > 1173 K ; P ≈ 1 kPa). Controlled flows of ZrCl<sub>4</sub> and YCl<sub>3</sub> are achieved experimentally by direct chlorination of zirconium chips and vaporization of liquid YCl<sub>3</sub> respectively. In both cases, the gas flow is accurately controlled by recording the weight loss of the crucible containing ZrCl<sub>4</sub> or YCl<sub>3</sub>. Well-controlled flows of ZrCl<sub>4</sub> and YCl<sub>3</sub> are necessary for detailed studies on the kinetics of CVD of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - stabilized zirconias.

**KEY-WORDS :** CVD-precursors, ZrCl<sub>4(g)</sub>, YCl<sub>3(g)</sub>, zirconium chlorination, yttrium chlorination, stabilized-ZrO<sub>2</sub>

## 1 - INTRODUCTION

In the first part of these two companion articles, it has been shown, from thermodynamic considerations that zirconia stabilized by  $Y_2O_3$  as tetragonal or cubic modifications could be deposited as **pure single phases** (i.e. free of any by-product) from  $ZrCl_4$ - $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ -Ar mixtures under the low temperature and pressure conditions required for the chemical vapor infiltration (CVI) processing of ceramic matrix composites (CMCs) [1-7].

The availability of suitable gaseous precursors for all the species involved in a given CVD (or CVI) process, is a key issue in any attempt to use this processing technique to produce materials on a large scale. For many elements, particularly metals, condensed species (either liquids or even solids) have to be used since compounds gaseous at ambient temperature are rare in this field. Under such conditions, the condensed species should exhibit a high enough vapor pressure within their thermal stability range. Moreover, they should also be easy to handle and store which requires a good stability versus air and light.

The choice of the best gaseous mixture to be used in the CVD of stabilized zirconia is not straightforward inasmuch as both zirconium and the stabilizing element (e.g. Ca, Sr, Y or Ce) are known to be difficult to transport in the gas phase. As a matter of fact, a variety of precursors has been suggested by the early researchers. Salles has studied various ways to obtain a gaseous CVD-precursor for ZrC consisting mainly of zirconium tetrachloride : (i) the in-situ synthesis from the elements or (ii) the direct vaporization of  $ZrCl_4$  [8]. He reported that in both cases it was difficult to assess the actual nature of the chloride as well as its concentration in the gas phase. Wheeler et al. [9] or Wahl et al. [10] have shown that films of  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) stabilized zirconia could be deposited from mixtures of the corresponding metal chlorides. Later, other authors have studied the formation of films of stabilized zirconia from a variety of organo-metallic precursors including : (i)  $Y(C_{11}H_{19}O_2)_3$ - $Zr(C_{11}H_{19}O_2)_4$  mixtures [11], (ii)  $Y(thd)_3$ - $Zr(pd)_4$  mixtures [12], (iii)  $Zr(acac)_4$  ;  $Zr(tfacac)_4$  ;

Zr(thd)<sub>4</sub> or Zr(hfacac)<sub>4</sub> for zirconium [13,14] and finally (iv) a mixture of alkoxydes MgAl<sub>2</sub>(O-iPr)<sub>8</sub>-Zr(O-Bu<sub>4</sub>) [15].<sup>4</sup>

The objective of the present work was to study in a detailed manner the mechanisms involved in the deposition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized zirconias which implies that : (i) the nature of the gaseous species actually transporting zirconium and yttrium in the gas phase is known and (ii) their partial pressures in the gas phase are properly controlled, with a view to establish partial reaction orders and to derive kinetic laws. We have selected the chlorides, i.e. ZrCl<sub>4</sub> and YCl<sub>3</sub>, as gaseous sources of zirconium and yttrium. In the first section of the present contribution, a thermodynamic approach is used to foresee the nature of zirconium and yttrium chlorides at equilibrium in the Zr-Cl<sub>2</sub>-Ar and Y-Cl<sub>2</sub>-Ar systems for various temperature, pressure and initial composition conditions. In the second section, an experimental approach is used to study the kinetics of formation of ZrCl<sub>4</sub> and YCl<sub>3</sub> from the corresponding metals, on the one hand, and the kinetics of vaporization of liquid YCl<sub>3</sub>, on the other hand. Finally, the best conditions for producing controlled gas flows of ZrCl<sub>4</sub> and YCl<sub>3</sub>, compatible with the deposition of stabilized zirconias either on flat substrates or within porous substrates, are discussed.

## 2 - THERMODYNAMIC APPROACH OF THE FORMATION OF ZrCl<sub>4</sub> and YCl<sub>3</sub> IN THE Zr-Cl<sub>2</sub>-Ar AND Y-Cl<sub>2</sub>-Ar SYSTEMS

### 2.1 - Calculation procedure

The method which has been used to calculate the gas phase composition at equilibrium, in both the Zr-Cl<sub>2</sub>-Ar and Y-Cl<sub>2</sub>-Ar systems, is based on the computation and minimization of the total Gibbs free energy of the systems for various initial compositions, temperatures and total pressures. The calculations were performed with the SOLGASMIX software [16] and the thermodynamic data taken from the SGTE<sup>5</sup> thermodynamic data base. However, for a few species, i.e. YCl<sub>3(g)</sub> and Y<sub>2</sub>Cl<sub>6(g)</sub>, the thermodynamic data

---

<sup>4</sup> thd : tetramethylheptadionate ; pd : pentanedionate ; acac : acetylacetonate ; tfacac : trifluoroacetylacetonate ; hfacac : hexafluoroacetylacetonate ; i-Pr : iso-propyl ; o-Bu : ortho-butyl

<sup>5</sup> SGTE : Scientific Group Thermodata Europe

were not available and had to be estimated (the estimation procedure is given in the annex A3 at the end of the first article) [1]. The chemical species which have been introduced in the calculations are listed in table I.

In the following, the results of the calculations are mainly expressed as thermodynamic yields  $\eta_i$  whose definitions are given in table II. The variations of  $\eta_i$  have been studied as a function of temperature, total pressure and initial composition.

## 2.2 - Zirconium chlorination

It has been assumed that three kinds of chemical reaction may take place between the chemical species involved during the chlorination of zirconium, depending on the initial composition and the values given to temperature and total pressure : (i) the reactions of formation of the various zirconium chlorides by direct synthesis, according to the following equation :



(ii) - the reactions of chlorine on a given zirconium chloride  $\text{ZrCl}_j$  yielding a Cl-rich zirconium chloride  $\text{ZrCl}_i$ , according to the following equation :



and finally (iii) - the reactions of zirconium on a Cl rich zirconium chloride resulting in a Zr-rich species, according to the following equation :



### - Effect of temperature

The thermal variations of the thermodynamic yield  $\eta_i$ , calculated for a total pressure of 1 kPa (compatible with CVI-requirements) and a Zr-rich initial composition (assumed to be representative of a slow  $\text{Cl}_2$ -stream flowing over a large amount of zirconium chips in a chlorinator) are shown in fig. 1a. In addition, the results of the calculations for  $P = 100$  kPa (compatible with CVD) are shown in fig. 1b.

|                       |                                    |                     |
|-----------------------|------------------------------------|---------------------|
| ZrCl <sub>4</sub> (g) | ZrCl <sub>3</sub> (s)              | Zr(s)               |
| ZrCl <sub>3</sub> (g) | ZrCl <sub>2</sub> (s)              | Y(s)                |
| ZrCl <sub>2</sub> (g) | YCl <sub>3</sub> (g)               | Cl <sub>2</sub> (g) |
| ZrCl(g)               | Y <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (g) | Cl(g)               |
|                       | YCl <sub>3</sub> (s)               | Ar(g)               |

**Table I: Chemical species introduced in the equilibrium calculations**

$$\eta_{\text{ZrCl}_i(\text{g})}(\%) = \frac{i}{2} \frac{[\text{ZrCl}_i]_{\text{eq}}}{[\text{Cl}_2]_{\text{in}}} \cdot 100 \quad i=1, 2, 3, 4$$

$$\eta_{\text{Cl}(\text{g})}(\%) = \frac{1}{2} \frac{[\text{Cl}]_{\text{eq}}}{[\text{Cl}_2]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{Cl}_2(\text{g})}(\%) = \frac{[\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{Cl}_2]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{YCl}_3(\text{s})}(\%) = \frac{3}{2} \frac{\langle \text{YCl}_3 \rangle_{\text{eq}}}{[\text{Cl}_2]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{YCl}_3(\text{g})}(\%) = \frac{3}{2} \frac{[\text{YCl}_3]_{\text{eq}}}{[\text{Cl}_2]_{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{Y}_2\text{Cl}_6(\text{g})}(\%) = 3 \frac{[\text{Y}_2\text{Cl}_6]_{\text{eq}}}{[\text{Cl}_2]_{\text{in}}} \cdot 100$$

**Table II: Thermodynamic yields : [X] and <X> stand respectively for the mole numbers of gaseous and solid species X and in. and eq. for initial and equilibrium compositions**

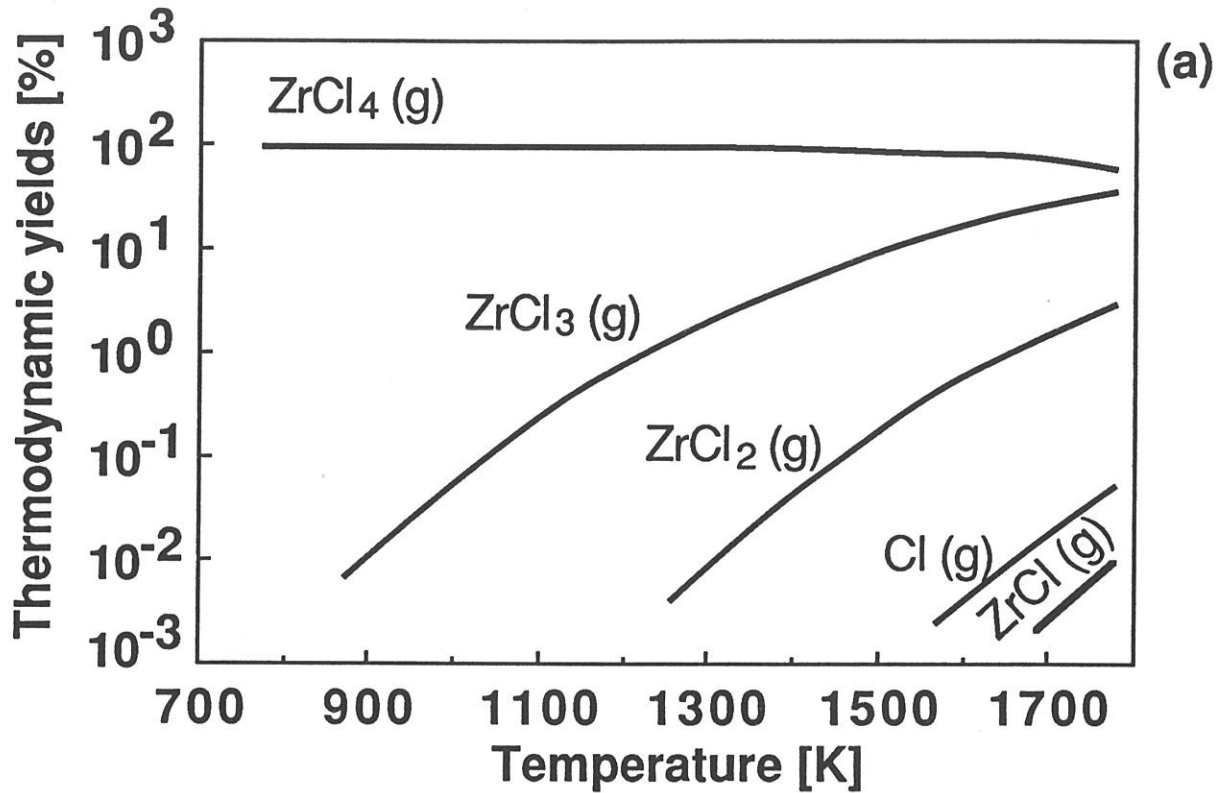


Fig. 1 : Thermal variations of the  $\eta$  : thermodynamic yields calculated at equilibrium for a Zr-rich initial composition ( $\langle \text{Zr} \rangle_{\text{in}} = 100 \text{ mol}$  ;  $[\text{Cl}_2]_{\text{in}} = 2 \text{ mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}} = 50 \text{ mol}$ ), and a total pressure of : (a) 1 kPa (CVI conditions) and (b) 100 kPa

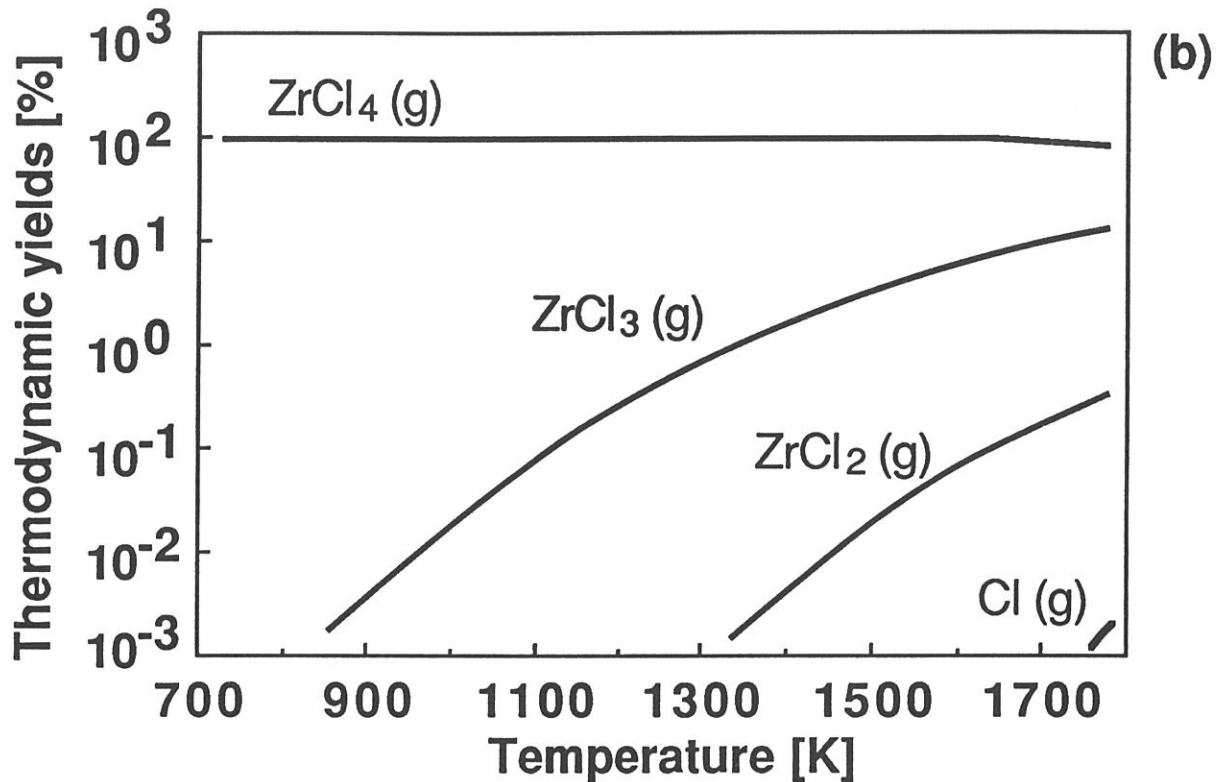


Fig. 1 : Thermal variations of the  $\eta$  : thermodynamic yields calculated at equilibrium for a Zr-rich initial composition ( $\langle Zr \rangle_{in}=100\text{mol}$  ;  $[Cl_2]_{in}=2\text{mol}$  ;  $[Ar]_{in}=50\text{mol}$ ), and a total pressure of : (a) 1kPa (CVI conditions) and (b) 100kPa

It clearly appears that  $ZrCl_4$  is the main zirconium chloride at equilibrium whatever the value given to temperature (with  $700 < T < 1700$  K). Gaseous zirconium sub-chlorides  $ZrCl_j$  (with  $j = 3 ; 2$  and  $1$ ) are present in noticeable amounts (i.e.  $\eta(ZrCl_j) > 1 \%$ ) only at rather high temperatures, i.e.  $T > 1200$  K for  $ZrCl_3$  and  $T > 1700$  K for  $ZrCl_2$ . The fact that  $ZrCl_4$  is the main chloride species at equilibrium as well as the ranking in the formation of the various zirconium chlorides at equilibrium, as  $T$  is raised, are consistent with the values of their Gibbs free energy of formation listed in table III. Thus, a temperature increase (beyond about 1200 K) slightly unstabilizes  $ZrCl_4$  to the benefit of the formation of  $ZrCl_{3(g)}$ . This could be related to some interactions between  $ZrCl_{4(g)}$  and the excess of zirconium (which was introduced in the initial composition) according to equation (3) with  $i = 4$  and  $j = 3$  (since the value of the standard Gibbs free energy of reaction corresponding to (3) is only  $266 \text{ kJ.mol}^{-1}$  at 1200 K).

The thermal variations of the  $ZrCl_j$  thermodynamic yields calculated in the present work are not in full agreement with those published by Wahl et al. [10]. These authors have reported that  $ZrCl_3$  and  $ZrCl_2$  are preferentially formed at equilibrium, in the same system, whereas our calculations show that  $ZrCl_{4(g)}$  is the main species. Furthermore, they did not mention the occurrence of  $ZrCl$ . Finally, according to their calculations  $ZrCl_3$  is present at equilibrium in large amounts as a solid species up to about 1000 K whereas under similar conditions solid  $ZrCl_3$  is not present according to present work.

The results of our calculations are in better agreement with those obtained by Goussis et al. [17] for the related Zr-I system. They reported that : (i)  $ZrI_{4(g)}$  is the main zirconium iodide species at equilibrium and (ii) the zirconium sub-iodides  $ZrI_{3(g)}$  and  $ZrI_{2(g)}$  are in noticeable amounts only at very high temperatures.

#### **- Effect of total pressure**

In a  $Y_2O_3$ -stabilized zirconia CVD/CVI experiment, the  $ZrCl_4$ -gaseous species is prepared in-situ, as already mentioned. Moreover, within the scope of an experimental study of the deposition kinetics of the process, total pressure should be varied. Therefore, equilibrium calculations were performed in order to simulate the influence of total pressure on the formation of the various

zirconium chlorides for a Zr-rich initial composition and a reaction temperature of 1273 K. The results are shown in fig. 1 and 2.

Generally speaking, the influence of the total pressure on the formation of the gaseous zirconium chlorides is rather weak. Furthermore increasing the total pressure (e.g. from 1 to 100 kPa) slightly enhances the formation of  $ZrCl_4$  (whose thermodynamic yield increases from 98.4 % to 99.4 % for  $[Cl_2]_{in} = 2$  mol) (fig. 2b) whereas it has an opposite effect on that of the  $ZrCl_3$  and  $ZrCl_2$  sub-chlorides (fig. 2a). This result is consistent with the evolution of chemical equilibria under the effect of a pressure change : when pressure is increased, a chemical equilibrium is known to be shifted in that direction corresponding to a decrease in the gaseous species mole number in order to balance the effect of pressure.

Since here there is a large excess of zirconium metal in the initial composition it is thought that the equilibrium corresponding to equation (3) is slightly shifted from the left to the right hand sides when total pressure is increased, since the mole number difference  $\Delta n$  for the gaseous species is e.g. equal to + 1 for  $i = 4$  and  $j = 3$ . Therefore, the formation of  $ZrCl_{4(g)}$  is expected to be favored with respect to that of  $ZrCl_3$  (or/and  $ZrCl_2$ ).

#### **- Effect of the chlorine mole number**

As shown in fig. 2, increasing the chlorine mole number in the initial composition has an effect similar to that of a pressure increase, on the thermodynamic yields. On the basis of equation (2), it is expected that the formation of  $ZrCl_4$  is favored with respect to that of  $ZrCl_3$  when the mole number of chlorine in the initial composition is increased ( $i = 4$  ;  $j = 3$  ;  $\Delta n = - 1/2$ ).

### **2.3 - Yttrium chlorination**

In a second step, the thermodynamic calculations were performed for the Y-Cl-Ar system, with an Y-rich initial composition, in order to simulate what could be the influence of the CVD/CVI-parameters (i.e. temperature, total pressure and chlorine mole number in the initial composition) on the nature and thermodynamic yield of yttrium chloride formed at equilibrium

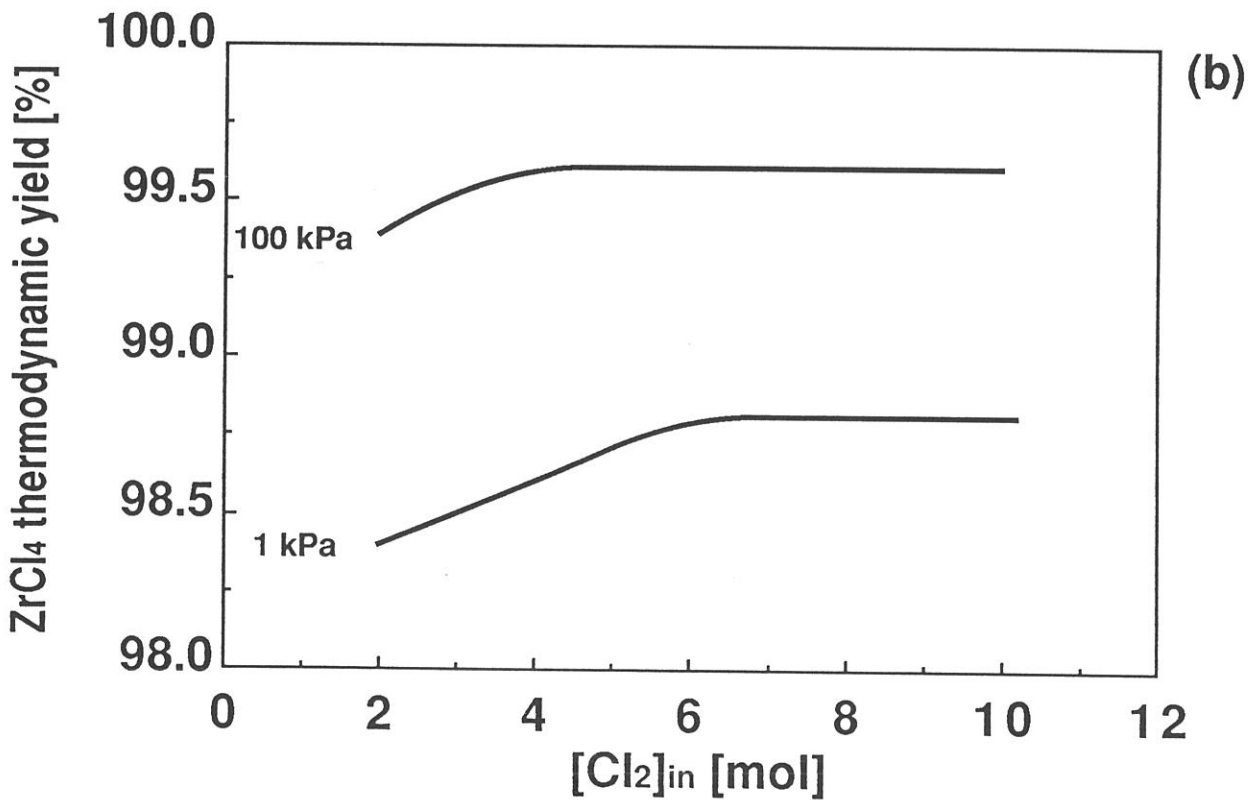
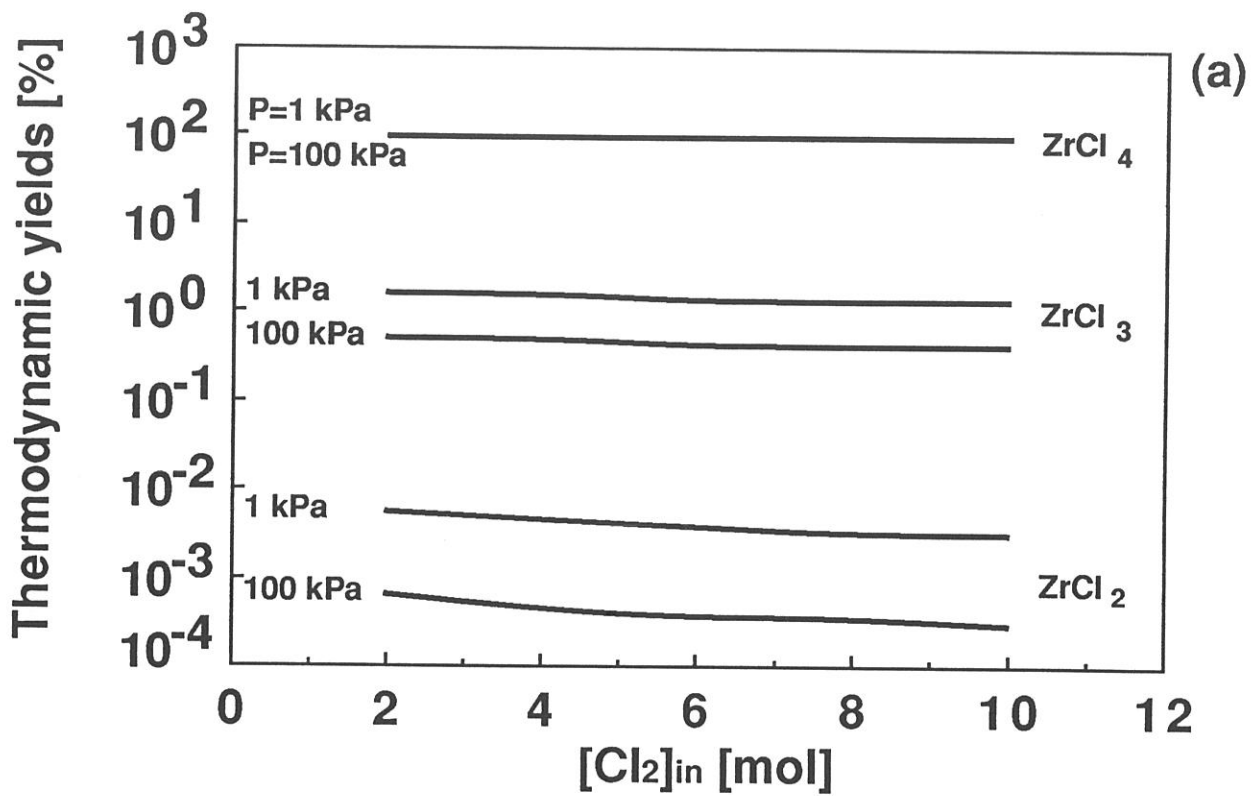


Fig. 2 : Variations of the thermodynamic yields  $\eta(\text{ZrCl}_i)$  as a function of the chlorine mole number in the initial composition for two total pressures ( $\langle \text{Zr} \rangle_{\text{in}} = 100 \text{ mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}} = 50 \text{ mol}$  ;  $T = 1273 \text{ K}$ )

during the chlorination of a large amount of yttrium by a slow flow of chlorine (diluted with argon). The results are shown in fig. 3 and 4.

**- Effect of temperature**

It clearly appears from e.g. fig. 3a that gaseous  $YCl_3$  is preferentially present at equilibrium only when temperature is higher than 1173 K for  $P = 1$  kPa. Below this temperature value, solid  $YCl_3$  is the main species at equilibrium. Furthermore, the occurrence of small amounts of  $Y_2Cl_6(g)$  at equilibrium is established, the corresponding thermodynamic yield undergoing a maximum (i.e. of the order of 5 %) at the  $YCl_3(s) \rightarrow YCl_3(g)$  transition. Finally, the results of our calculations are in good agreement with those previously reported by Wahl et al., except for the occurrence of the  $Y_2Cl_6(g)$  species [10].

**- Effect of total pressure**

The effect of the total pressure on the thermodynamic yields can be derived from the comparison of fig. 3a and 3b. It has been assumed that three different equilibria might take place between  $YCl_3(g)$ ,  $YCl_3(s)$  and  $Y_2Cl_6(g)$ , namely :



Since  $\Delta n = + 1$  for equation (5), it is expected that a pressure increase will shift the equilibrium from the right to the left hand sides, i.e. that the formation of gaseous  $YCl_3$  will be unfavored. It is indeed what is observed from fig. 3a,b : the vaporization temperature of  $YCl_3$  is shifted from 1173 K to 1473 K when pressure is increased from 1 to 100 kPa. The same effect is also apparent for the formation of gaseous  $Y_2Cl_6$  since  $\Delta n$  is also equal to + 1 for equation (6). Therefore at a given temperature, the formation of  $YCl_3(g)$  is favored when total pressure is decreased.

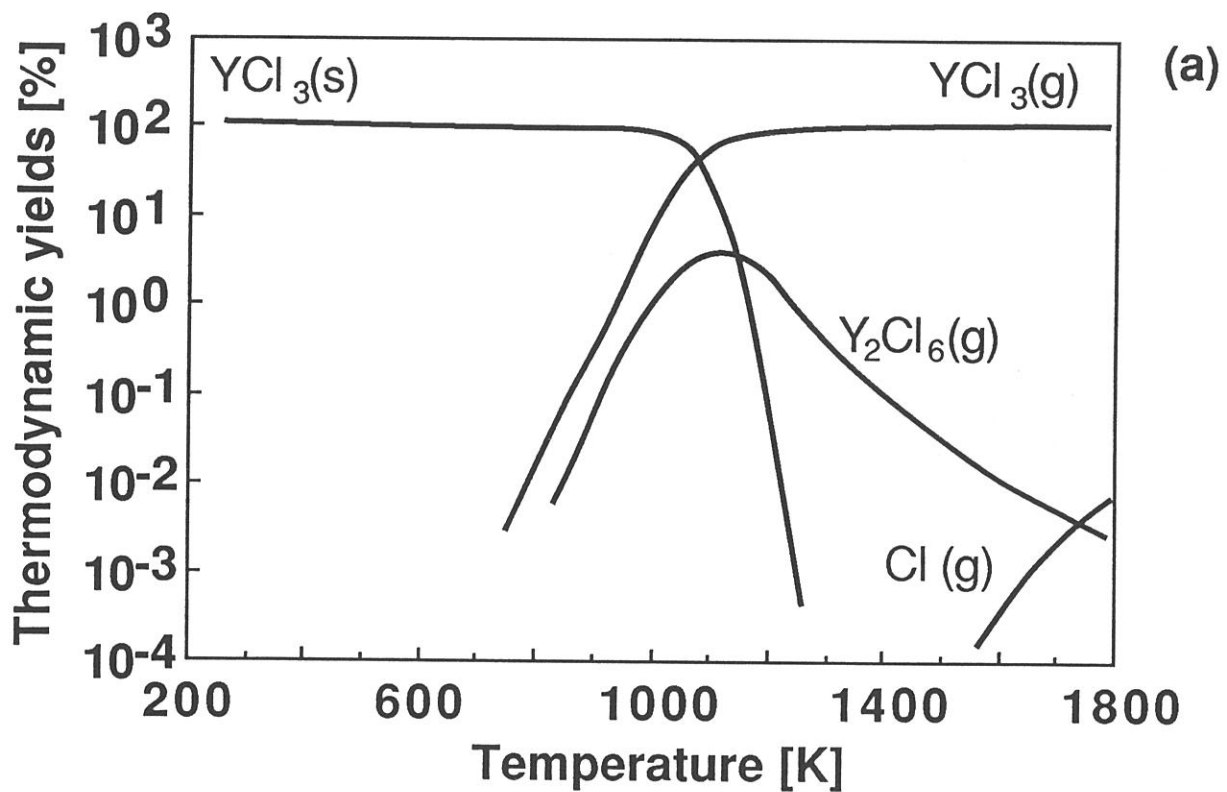


Fig. 3 : Thermal variations of the thermodynamic yields for the various chemical species present at equilibrium in the Y-Cl-Ar system for an Y-rich initial composition ( $\langle \text{Y} \rangle_{\text{in}} = 100 \text{ mol}$  ;  $[\text{Cl}_2]_{\text{in}} = 1.5 \text{ mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}} = 50 \text{ mol}$ ) and a total pressure of : (a) 1 kPa and (b) 100 kPa

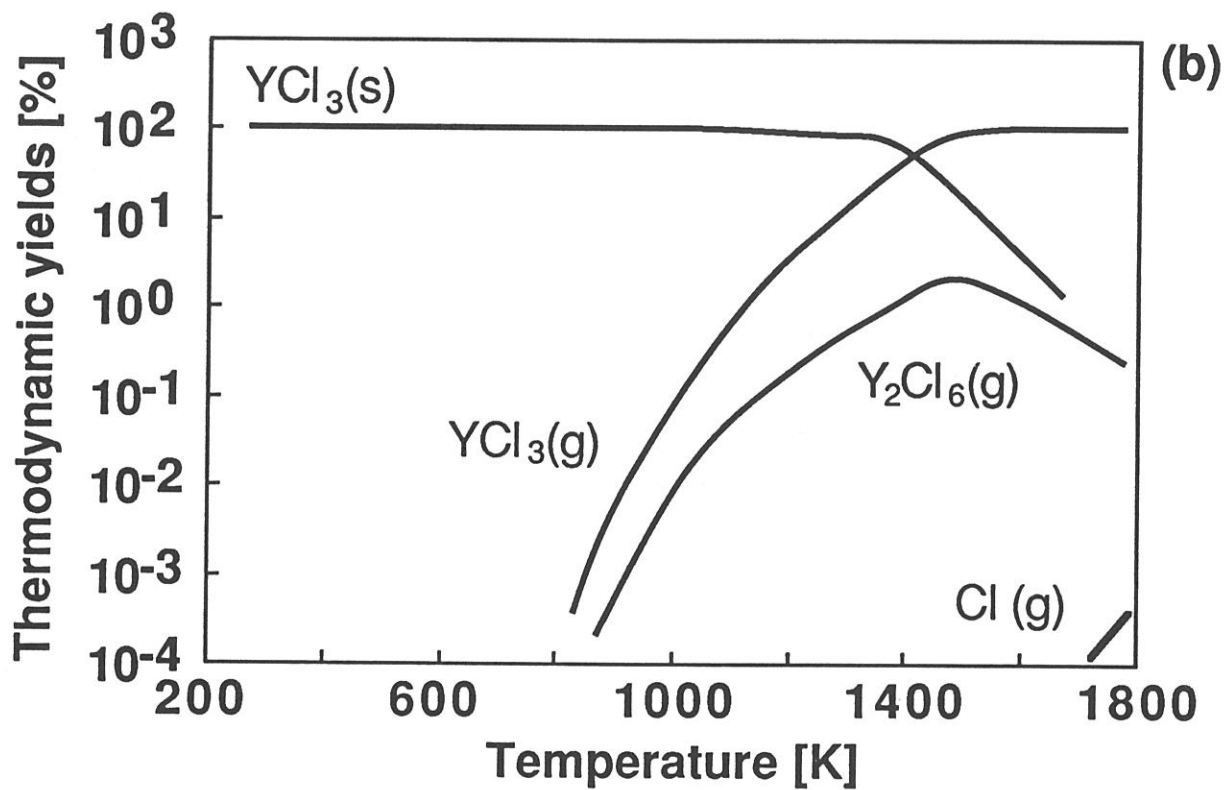


Fig. 3 : Thermal variations of the thermodynamic yields for the various chemical species present at equilibrium in the Y-Cl-Ar system for an Y-rich initial composition ( $\langle \text{Y} \rangle_{\text{in}} = 100 \text{ mol}$  ;  $[\text{Cl}_2]_{\text{in}} = 1.5 \text{ mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{\text{in}} = 50 \text{ mol}$ ) and a total pressure of : (a) 1kPa and (b) 100kPa

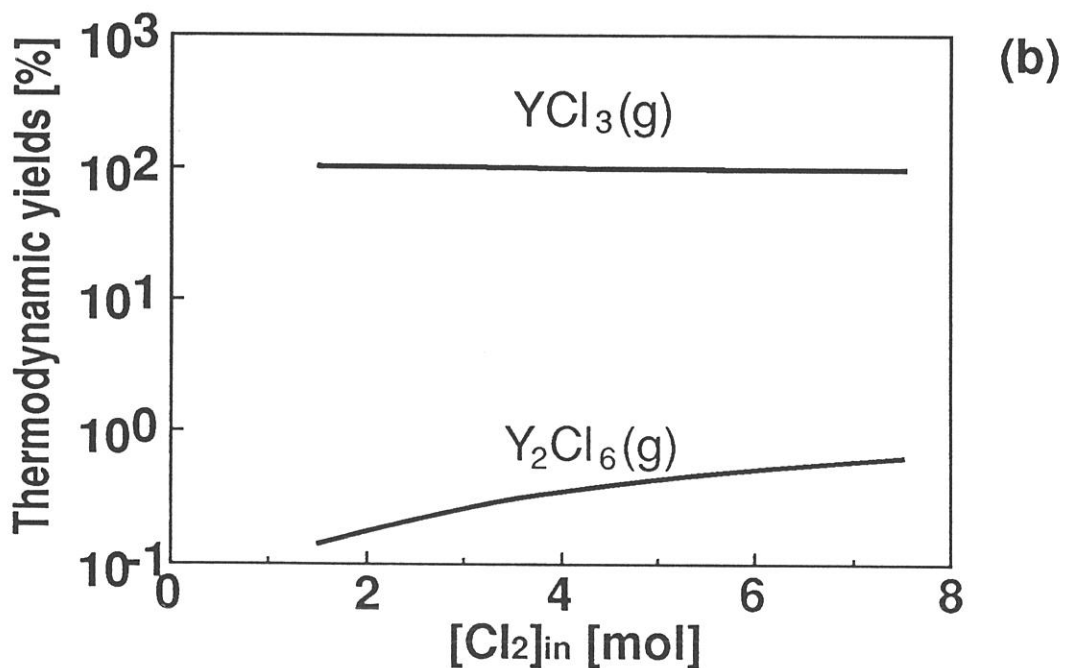
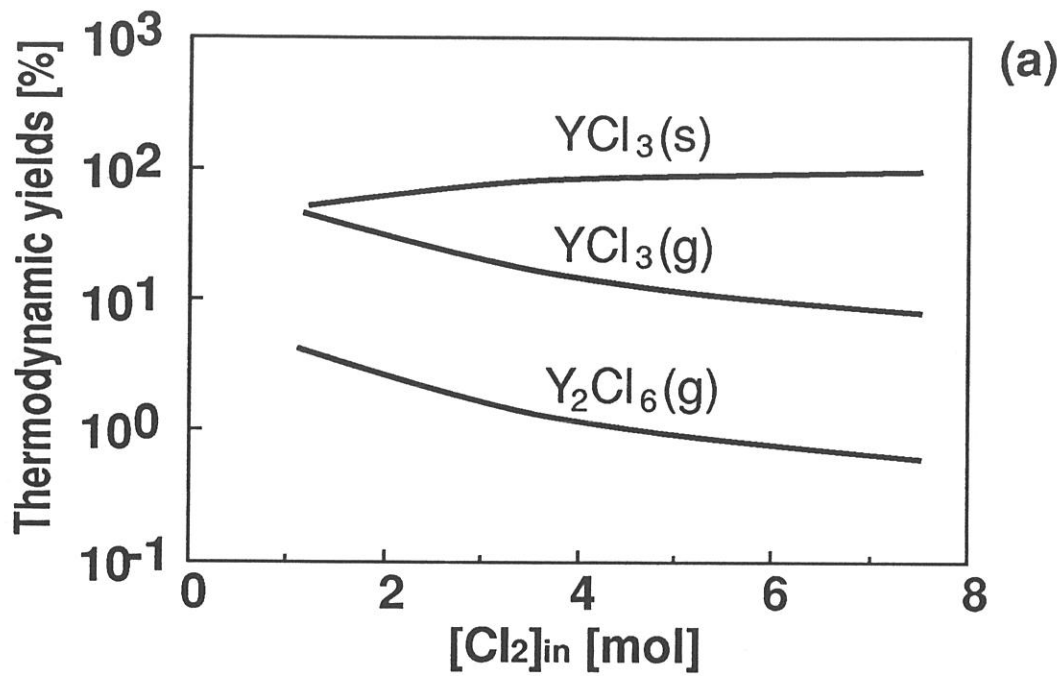
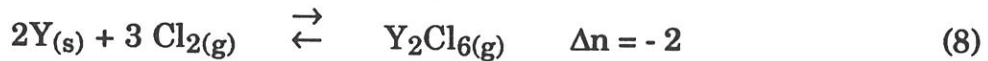
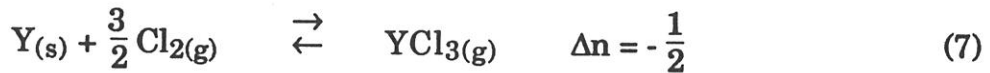


Fig. 4 : Variations of the thermodynamic yields as a function of the chlorine mole number in the initial composition ( $\langle Y \rangle_{in}=100\text{mol}$  ;  $[\text{Ar}]_{in}=50\text{mol}$  ;  $P=1\text{kPa}$ ) for : (a)  $T=1073\text{K}$  and (b)  $T=1373\text{K}$

### - Effect of the chlorine mole number

As shown in fig. 4, increasing the chlorine mole number in the initial composition results in a slight decrease in the  $YCl_3(g)$  thermodynamic yield at 1073 K whereas the effect is almost nil at 1373 K. Furthermore, under those conditions yielding the yttrium chlorides as gaseous species in significant amounts (i.e. a temperature higher than 1200 K and a total pressure lower than 1 kPa) at equilibrium, the formation of  $Y_2Cl_6$  is favored when the chlorine mole number is increased, as could be expected from the  $\Delta n$  values corresponding to the two following equations :



In conclusion, it appears on the basis of the results of the thermodynamic calculations that : (i) the formation of the  $YCl_3$ -gaseous source by direct chlorination of yttrium is favored at temperatures which are almost as high as those commonly used for the deposition of zirconia in the CVI-process [7], a feature which can be a drawback, (ii) however the chlorination temperature of yttrium can be lowered in as much as the total pressure is reduced enough and the initial composition is not too rich in chlorine.

### 2.4 - Simultaneous chlorination of zirconium and yttrium

In order to simplify the design of the **in-situ** chlorination device in the deposition chamber of  $Y_2O_3$ -stabilized zirconia, it could be of interest to try to prepare directly a  $ZrCl_4(g)$ - $YCl_3(g)$  mixture by chlorination of a  $Zr_{(s)} + Y_{(s)}$  mixture in one **single** chlorinator (instead of having two separated chlorinators). Therefore a new series of equilibrium calculations were performed, in the Zr-Y-Cl-Ar system, for Zr + Y rich initial compositions and a low total pressure (i.e.  $P = 1$  kPa). The results are shown in fig. 5 as the variations of the thermodynamic yields for the species present at equilibrium, as a function of temperature.

It clearly appears that the chemical reactivity of the two metals with respect to chlorine is very different, **that of yttrium being much higher than that of zirconium**. Thus, for temperature values compatible with the CVI-

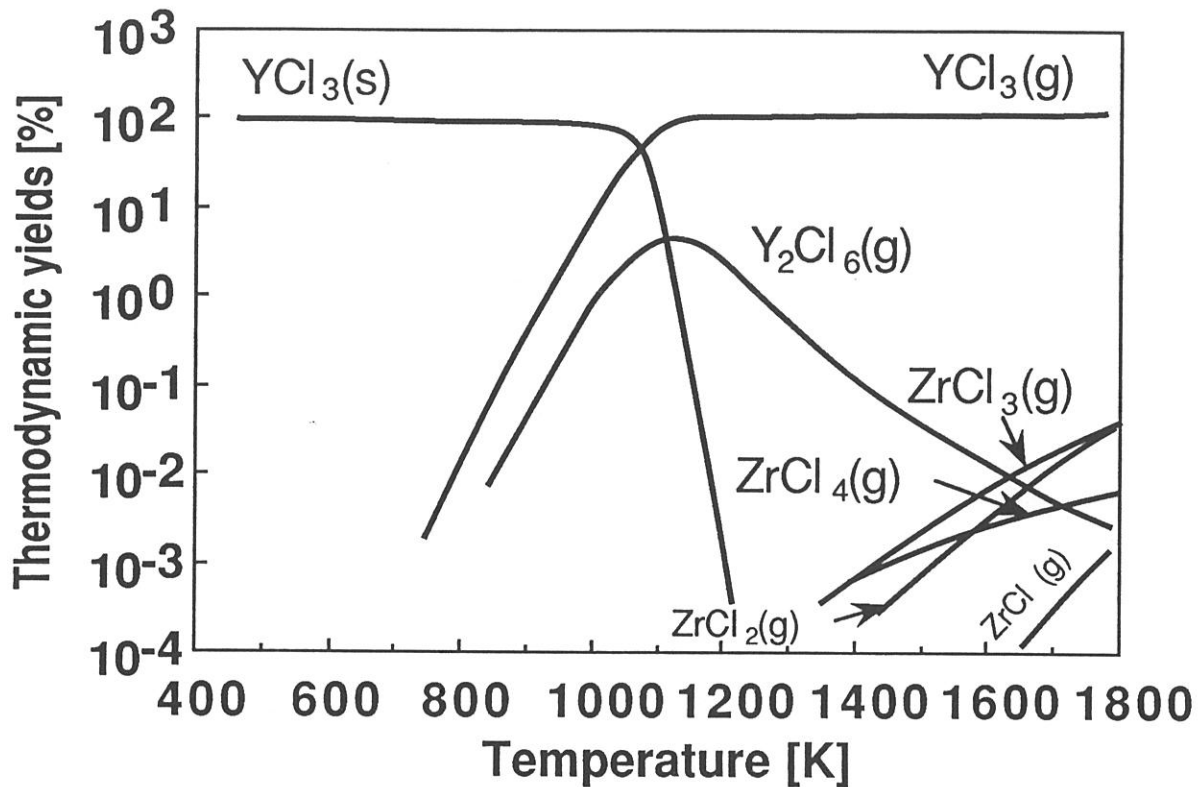


Fig. 5 : Thermal variations of the thermodynamic yields in the Zr-Y-Cl-Ar system for a metal rich initial composition ( $\langle Zr \rangle_{in} = \langle Y \rangle_{in} = 100 \text{ mol}$  ;  $[Cl_2]_{in} = 3.5 \text{ mol}$  ;  $[Ar]_{in} = 100 \text{ mol}$ ) and a total pressure of 1 kPa

process (i.e. about 1200 K) [7], the formation of  $\text{YCl}_3(\text{g})$  at equilibrium is almost quantitative (i.e.  $\eta(\text{YCl}_3(\text{g}))$  is close to 100 %) whereas that of  $\text{ZrCl}_4(\text{g})$  is totally inhibited (i.e.  $\eta(\text{ZrCl}_4(\text{g}))$  is almost nil). This result is consistent with the values of the Gibbs free energies of formation of  $\text{YCl}_3$  and  $\text{ZrCl}_4$  calculated at 500 and 1200 K and given in table IV, which show that at 1200 K,  $\text{YCl}_3$  is more stable than  $\text{ZrCl}_4$ . As a result, it seems doubtful that the  $\text{ZrCl}_4 + \text{YCl}_3$  gaseous precursor necessary for the codeposition of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  could be properly prepared by the chlorination of a Zr + Y mixture in one single in-situ chlorinator.

## 2.5 - Conclusion

From the results of the thermodynamic calculations which have been performed in order to simulate the chlorination of zirconium and yttrium chips under conditions compatible with the CVI-process, the following conclusions can be drawn : (i)  **$\text{ZrCl}_4(\text{g})$  is the main species at equilibrium** in the Zr-Cl-Ar system up to rather high temperature (i.e. 1250 K), the zirconium sub-chlorides being present in noticeable amounts only for higher temperatures and (ii)  **$\text{YCl}_3(\text{g})$  can be the main species at equilibrium** when specific conditions are fulfilled, i.e.  $T > 1173$  K, a reduced enough total pressure ( $P \approx 1$  kPa) and initial compositions not too rich in chlorine.

On the basis of these results the preparation of a  $\text{ZrCl}_4\text{-YCl}_3$  gaseous precursor with a proper control of the  $\text{ZrCl}_4/\text{YCl}_3$  ratio, could be theoretically done by separated chlorinations of Zr and Y chips at the same temperature if it is slightly higher than 1173 K. However, under such conditions, the formation of  $\text{YCl}_3$  (which is thermodynamically favored) could proceed with low kinetics with respect to that of  $\text{ZrCl}_4(\text{g})$ . Therefore, the thermodynamic approach has to be corroborated with an experimental study.

## 3 - EXPERIMENTAL STUDY

### 3.1 - Experimental procedure

Different experimental procedure have been suggested by previous researchers in order to assess accurately the nature and amount of gaseous metal chlorides generated from various sources, e.g. : (i) the use of a device recording the weight variations of a crucible containing a metal chloride

| $\Delta G_f^{0,T}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ] | 500 K    | 1200 K   |
|--|----------|----------|
| ZrCl <sub>4</sub> (g)                      | -811.489 | -731.990 |
| ZrCl <sub>3</sub> (g)                      | -507.312 | -482.597 |
| ZrCl <sub>2</sub> (g)                      | -201.394 | -219.709 |
| ZrCl (g)                                   | 154.068  | 88.364   |

**Table III :** Standard Gibbs free energies of formation of zirconium chlorides at 500 and 1200 K

| $\Delta G_f^{0,T}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ] | 500 K    | 1200 K    |
|--|----------|-----------|
| YCl <sub>3</sub> (g)                       | -787.188 | -1126.213 |
| YCl <sub>3</sub> (s)                       | -937.866 | -1193.098 |
| ZrCl <sub>4</sub> (g)                      | -811.489 | -731.990  |

**Table IV :** Standard Gibbs free energies of formation of yttrium and zirconium chlorides at 500 and 1200 K

source (i.e.  $ZrCl_4$ ) as it is vaporized at high temperatures [8] or (ii) a mass spectrometer (tungsten chlorination) [18]. In the present work, a procedure similar to (i) has been used.

As shown schematically in fig. 6, zirconium and yttrium chips are set in two graphite crucibles whose weights are measured in-situ with two millibalances<sup>6</sup>. Each crucible is itself set in a refractory superalloy or graphite chlorinator, heated at a high temperature under a flow of a chlorine-argon mixture. The weight variations of the two crucibles are recorded continuously through an interface<sup>7</sup> with a microcomputer<sup>8</sup>. The sensitivity of the millibalances (i.e. 0,001 g) is such that an accurate characterization of the Cl/M ratio in the gas phase of each chlorinator can be easily done. All the experiments were performed in a chamber whose pressure was maintained at a given value.

Generally speaking, the weight variations of the crucibles during a chlorination experiment might have the following origins : (i) hydrodynamic perturbations due to variations in the flows of the gas over the crucible (such perturbations, when they occur, are of very short durations), (ii) pressure or/and temperature variations (since all the experiments were run at constant T, P values, such variations were neglected) and (iii) **chemical reactions** taking place inside or/and with the crucible. It has been experimentally established that the chemical reaction occurring at 1200°C between the empty graphite crucible and a chlorine/argon mixture can be neglected. Therefore, the weight variations of the crucible recorded with the millibalance are due to the chemical reaction between the metal chips (i.e. zirconium or yttrium) and chlorine.

### *3.1.1 - $ZrCl_4$ gas flow*

The weight variations of the crucible containing zirconium chips (and thus those of the amount of zirconium which has been consumed since the crucible is assumed to be inert) as a fonction of time during a chlorination experiment, are shown in fig. 7. The overall curve shown in fig. 7a can be

---

<sup>6</sup> PM400 from Mettler

<sup>7</sup> GPIB-232CV from National Instruments

<sup>8</sup> Apple Macintosh II

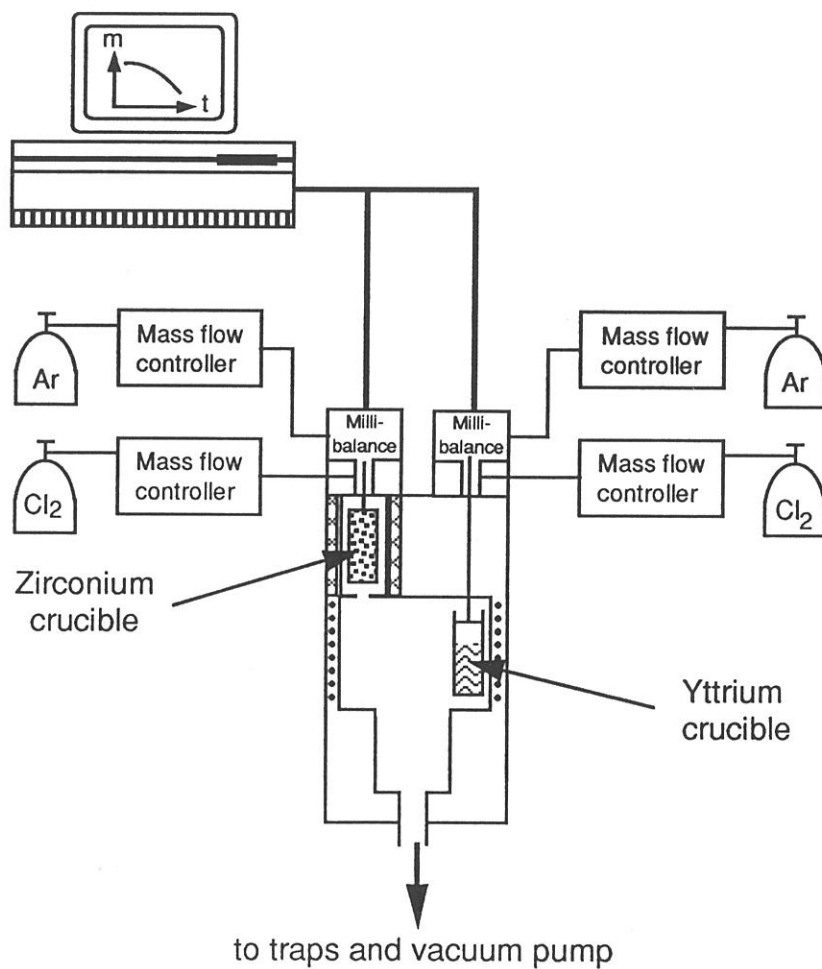


Fig. 6 : Chlorinators used for generating  $ZrCl_4$  and  $YCl_3$  well controlled gas flow rates (schematic)

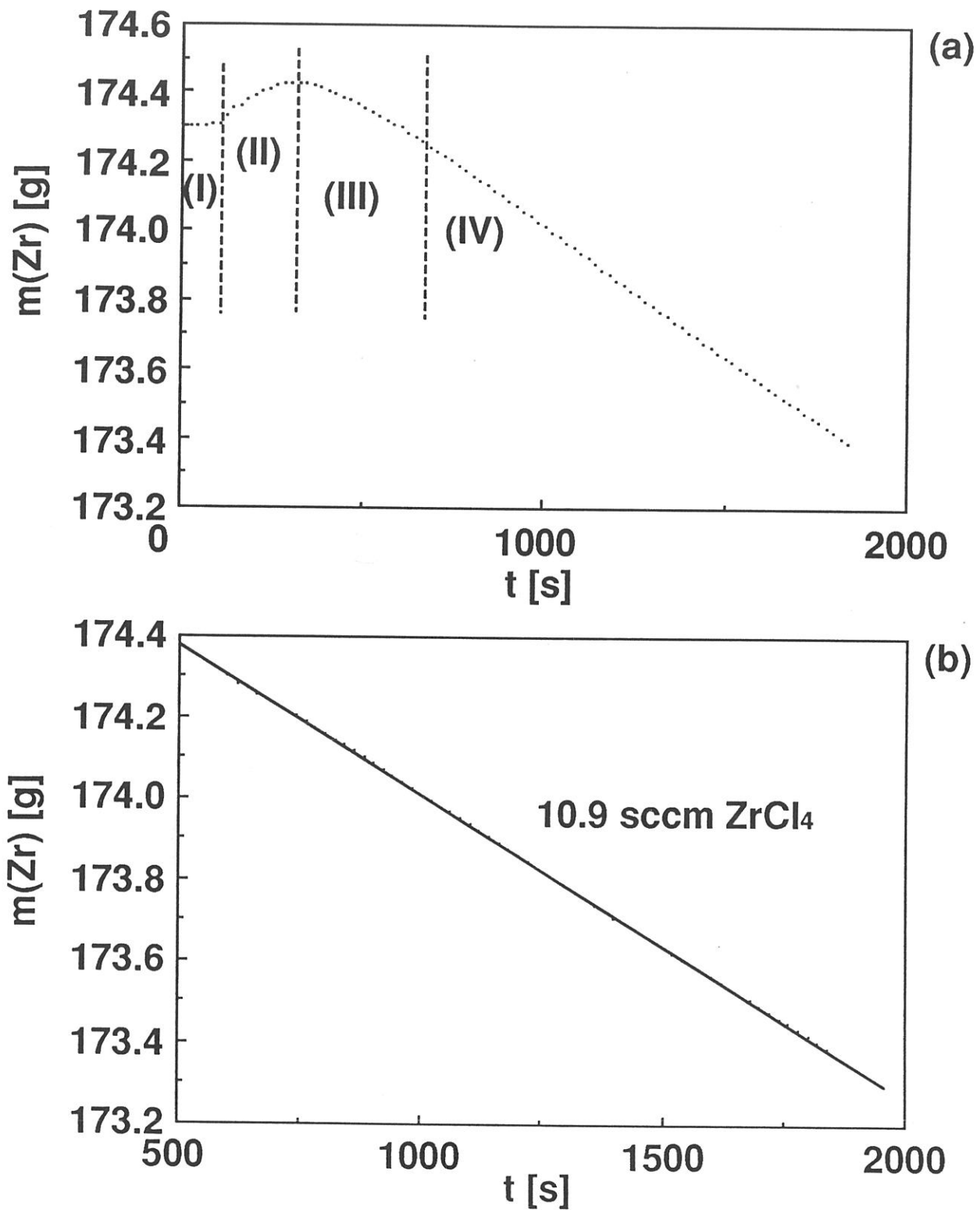


Fig. 7 : Weight variations of a graphite crucible containing zirconium chips during a chlorination experiment performed at  $T=500^\circ\text{C}$  and under a pressure of  $P=2\text{kPa}$  : (a) overall curve showing the transient and steady states, (b) steady state IV corresponding to a constant gas flow of 10.9 sccm of  $\text{ZrCl}_4$  ( $Q_{\text{Ar}}=30\text{sccm}$  and  $Q_{\text{Cl}_2}=25\text{sccm}$ )

discussed on the basis of four domains of time : (i) in domain I, the crucible is at the experiment temperature under a flow of argon at the experiment pressure and its mass is stable, (ii) when chlorine is admitted in the chlorinator, the crucible mass increases versus time (domain II) and undergoes a maximum (whose origin will be discussed later), (iii) the formation of gaseous zirconium chloride(s) is evidenced by the crucible weight loss (domain III) and finally (iv) a steady state is achieved, the weight variations of the crucible as a function of time being depicted by a straight line whose slope  $\Delta m/\Delta t$  is used to calculate the gas flow rate of zirconium chloride  $Q_{ZrCl_n}$  and its Cl/Zr atomic ratio  $n$  according to the following equations :

$$Q_{ZrCl_n} = 22400 \times 60 \times M_{Zr}^{-1} \times \Delta m/\Delta t \quad (9)$$

$$n = \frac{M_{Zr}}{22400 \times 30} \times Q_{Cl_2} \times [\Delta m/\Delta t]^{-1} \quad (10)$$

where the gas flow rates  $Q_{ZrCl_n}$  and  $Q_{Cl_2}$  of zirconium chloride and chlorine are expressed in sccm,  $M_{Zr}$ , is the molar mass of zirconium expressed in g and  $\Delta m/\Delta t$  is the slope of the straight line expressed in  $g.s^{-1}$ . For the example shown in fig. 7b,  $\Delta m/\Delta t = 7.404.10^{-4}g.s^{-1}$  and thus  $Q_{ZrCl_n} = 10.9$  sccm and  $n = 4.6$ . Since  $n > 4$ , it is suggested that the gas flowing from the chlorinator consists of  $ZrCl_4$  mixed with a small amount of unreacted chlorine.

For each experiment, a curve similar to that shown in fig. 7b was computed. Moreover, the influence on the zirconium chloride flow rate on the following parameters was studied : (i) chlorine flow rate, (ii) total pressure, (iii) argon flow rate and (iv) temperature. The effect of (i), (ii) and (iii) were studied with the chlorinator-1 mainly used for Zr (graphite crucible :  $\emptyset = 40$  mm ;  $h = 120$  mm ;  $T_{max} = 700^\circ C$ ) whereas that of (iv) was studied with the chlorinator-2 mainly used for Y (graphite crucible :  $\emptyset = 30$  mm ;  $h = 155$  mm ;  $T_{max} = 1200^\circ C$ ).

### 3.1.2 - $YCl_3$ gas flow

A few experiments performed according to the experimental procedure described in 2.1.1 were run with yttrium sponge granules in the chlorinator-2. However, within the temperature range  $700-1000^\circ C$  often used in CVI, the formation rate of  $YCl_{3(g)}$  was very low and temperatures as high as  $1150-$

1200°C were necessary to achieve high enough YCl<sub>3</sub> gas flow rates. On the basis of these features, it was concluded that the **vaporization of liquid YCl<sub>3</sub>** was a more suitable method to generate high YCl<sub>3</sub> gas flow rates.

The vaporization of liquid YCl<sub>3</sub> was performed under a flow of argon, with chlorinator-2, the weight loss of the graphite crucible being recorded versus time as already discussed. The gas flow rate of YCl<sub>3</sub> is calculated, from the slope of the straight line  $\Delta m = f(t)$  corresponding to the steady state, according to the following equation :

$$Q_{YCl_3} = 22\,400 \times 60 \times M_{YCl_3}^{-1} \times \Delta m / \Delta t \quad (11)$$

where  $Q_{YCl_3}$  is expressed in sccm,  $M_{YCl_3}$ , the molar mass of YCl<sub>3</sub> is expressed in g and  $\Delta m / \Delta t$  in g.s<sup>-1</sup>. For a given total pressure and argon flow rate, the YCl<sub>3</sub> flow rate is controlled by the crucible temperature.

### 3.2 - Kinetics study of zirconium chlorination

#### 3.2.1 - Effect of chlorine flow rate and total pressure

The variations of the formation rate of zirconium chloride ZrCl<sub>n</sub> as a function of the chlorine flow rate, were studied in chlorinator-1, for various total pressures. The results are shown in fig. 8 for T = 500°C. In all cases, linear relationships are observed. Furthermore, increasing the total pressure tends to favor the formation of gaseous zirconium chloride, in agreement with the  $\Delta n$  value corresponding to equation (1) with e.g.  $i = 4$ .

In order to assess the nature of the zirconium chloride resulting from the chlorination of zirconium chips, the values of  $n$  were calculated according to equation (10) for various  $Q_{Cl_2}$  and  $P$  conditions, from the  $\Delta m / \Delta t$  data taken from fig. 8. From the results, shown in fig. 9, it appears that  $n = Cl/Zr$  is higher than 4 whatever the values of  $Q_{Cl_2}$  and  $P$  which suggests that : (i) zirconium sub-chlorides, if any are formed, are in trace amounts and (ii) the gas flow resulting from the chlorination of Zr is likely to consist of **ZrCl<sub>4</sub> mixed with unreacted chlorine**. The best results, in terms of Cl/Zr stoichiometry are obtained for low  $Q_{Cl_2}$  and high  $P$  conditions.

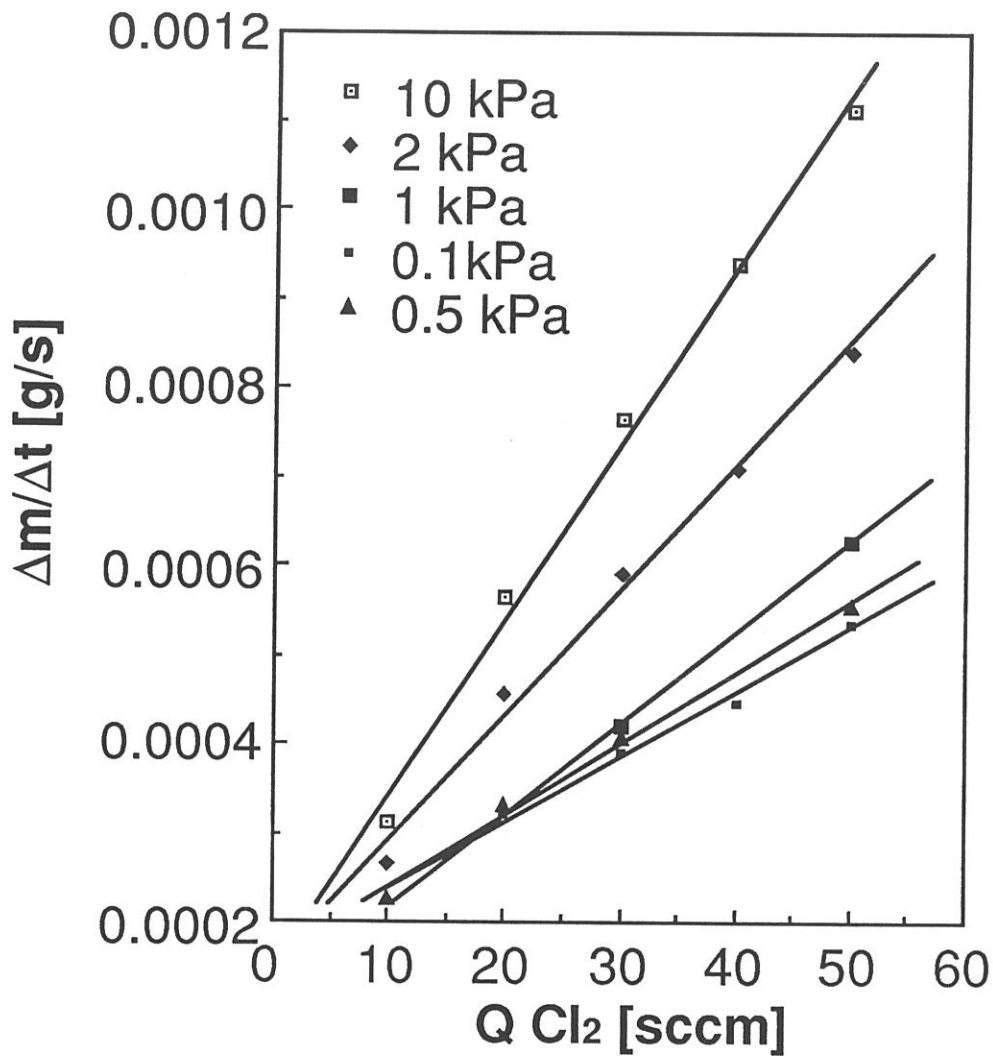


Fig. 8 : Variations of the rate of formation of zirconium chloride as a function of the chlorine flow rate and total pressure (for  $T=500^{\circ}\text{C}$  and  $Q_{Ar}=15\text{sccm}$ )

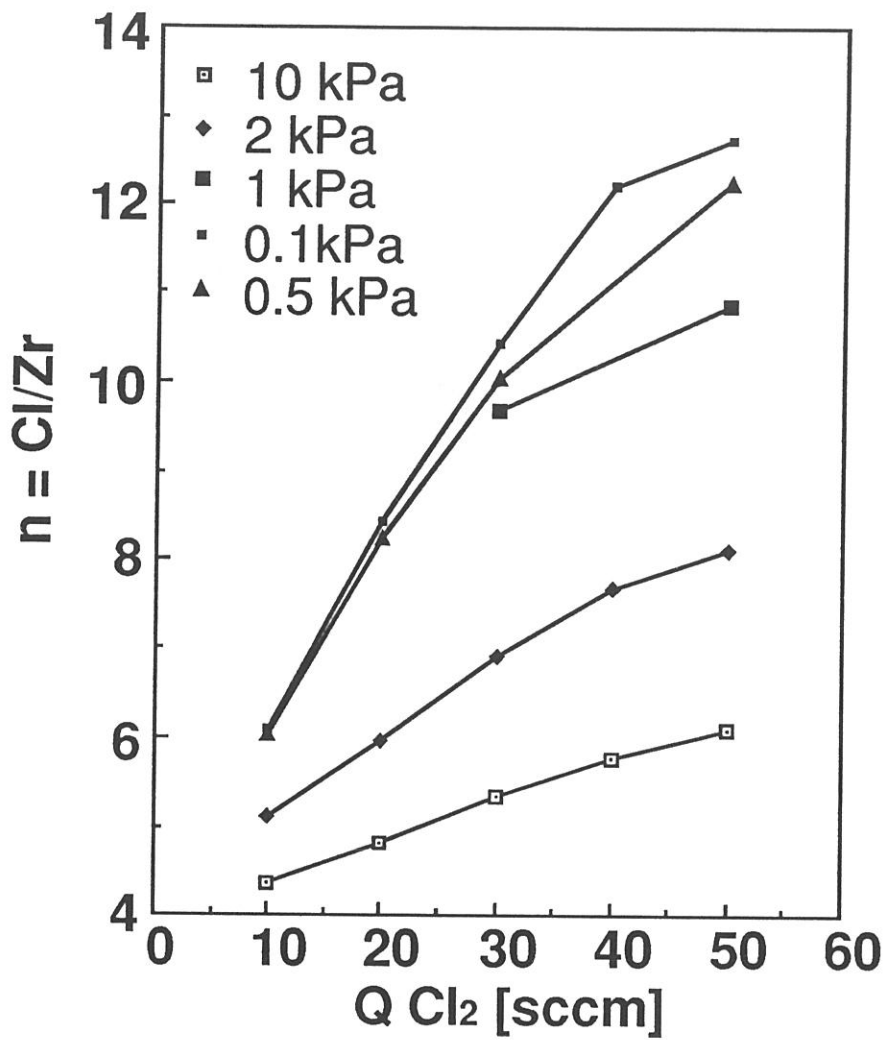


Fig. 9 : Variations of the atomic ratio Cl/Zr in the gas flow resulting from the chlorination of Zr-chips, as a function of the chlorine flow rate and for various total pressures (for  $T=500^\circ\text{C}$  and  $Q_{\text{Ar}}=15\text{sccm}$ )

### 3.2.2 - Effect of argon flow rate

The variations of both the formation rate  $\Delta m/\Delta t$  of zirconium chloride and  $n = \text{Cl/Zr}$  ratio, as a function of the argon flow rate are shown in fig. 10. As it could have been predicted, high argon flow rates are detrimental. As an example, the chlorination is almost quantitative ( $n \approx 4$ ) for  $Q_{\text{Ar}} = 15$  sccm whereas it yields a gas phase very rich in unreacted chlorine ( $n \approx 15$ ) for  $Q_{\text{Ar}} = 150$  sccm. This feature seems to be related to a strong decrease of the residence time of the gas in the chlorinator as  $Q_{\text{Ar}}$  is increased.

### 3.2.3 - Effect of temperature

The effect of temperature on the formation rate of  $\text{ZrCl}_4$  was studied through experiments performed with chlorinator-2, within the range 700-1200°C, for two different chlorine flow rates (i.e. 25 and 37.5 sccm). The data which are presented in fig. 11, can be fitted with straight lines characterized with the same slope. It is worthy of note that : (i) the Cl/Zr ratio in the gas mixture flowing from the chlorinator was high in this series of experiments ( $15 < n < 24$ ), a feature suggesting that the chemical reaction was far from being complete and (ii) the  $\Delta m/\Delta t$  values reported for these experiments cannot be compared with those mentioned in sections 2.2.1 and 2.2.2 since the chlorinators were different.

### 3.2.4 - Discussion and conclusion

Our data have shown that a zirconium chloride gas flow, **stable versus time** and corresponding to a **well controlled composition** (i.e. to a given  $n$  ratio) can be generated by direct chlorination of a bed of zirconium chips, as supported by a steady state in the weight variations of the crucible. Furthermore, the data have shown that the chlorination is quantitative (i.e.  $n = 4$  in the gas flowing from the chlorinator) when the residence time of the gas is higher than 3 s. On the basis of this criterion, the optimum values of the experimental parameters appear to be :  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 15$  sccm and  $Q_{\text{Cl}_2} = 5$  to 25 sccm for chlorinator-1 and total pressures ranging from 0.1 to 5 kPa. Under such conditions, the formation rate of zirconium chloride  $\Delta m/\Delta t$  is almost constant with respect to  $P$  and  $n$  remains close to 4 (fig. 12).

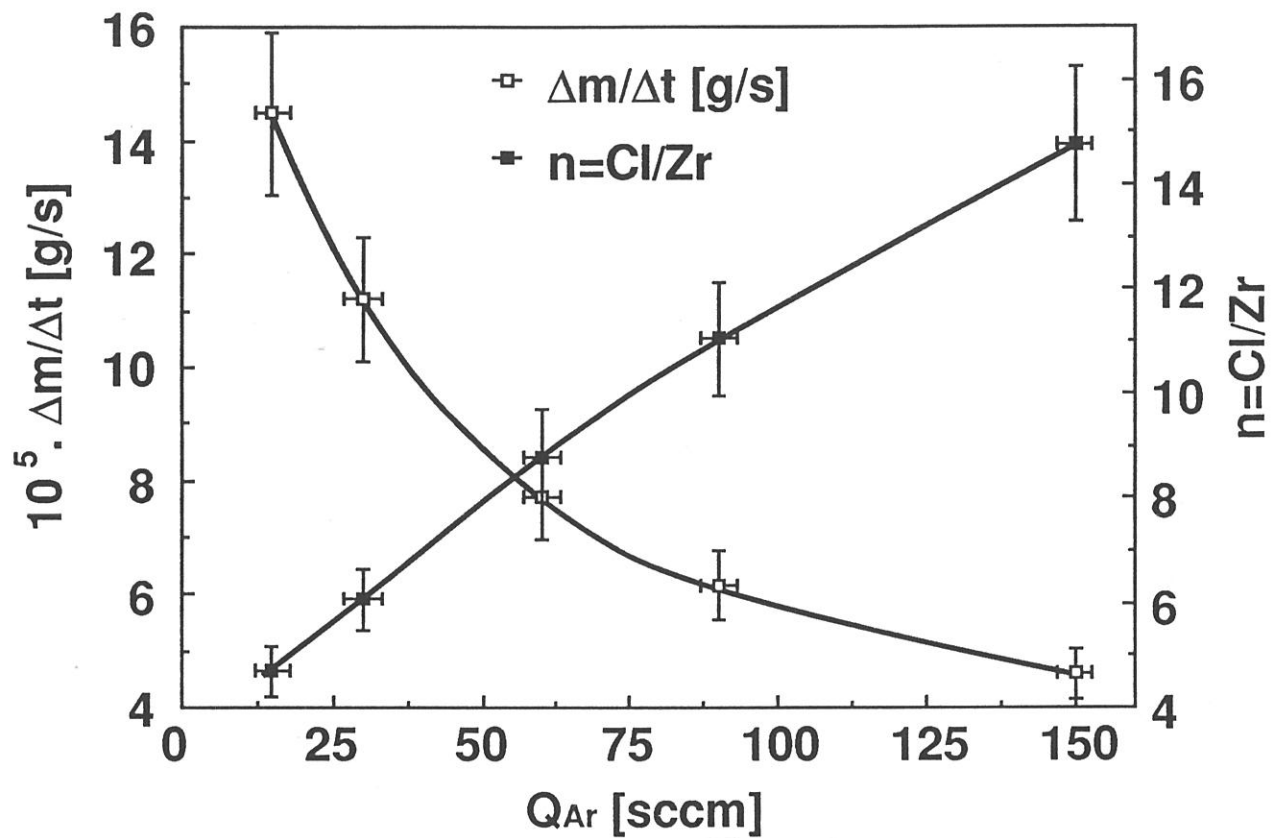


Fig. 10 : Variations as a function of  $Q_{Ar}$  of both the formation rate of zirconium chloride  $\Delta m / \Delta t$  and Cl/Zr atomic ratio in the chlorination of Zr-chips (for  $T=400^{\circ}C$  ;  $P=2kPa$  and  $Q_{Cl_2}=5sccm$ )

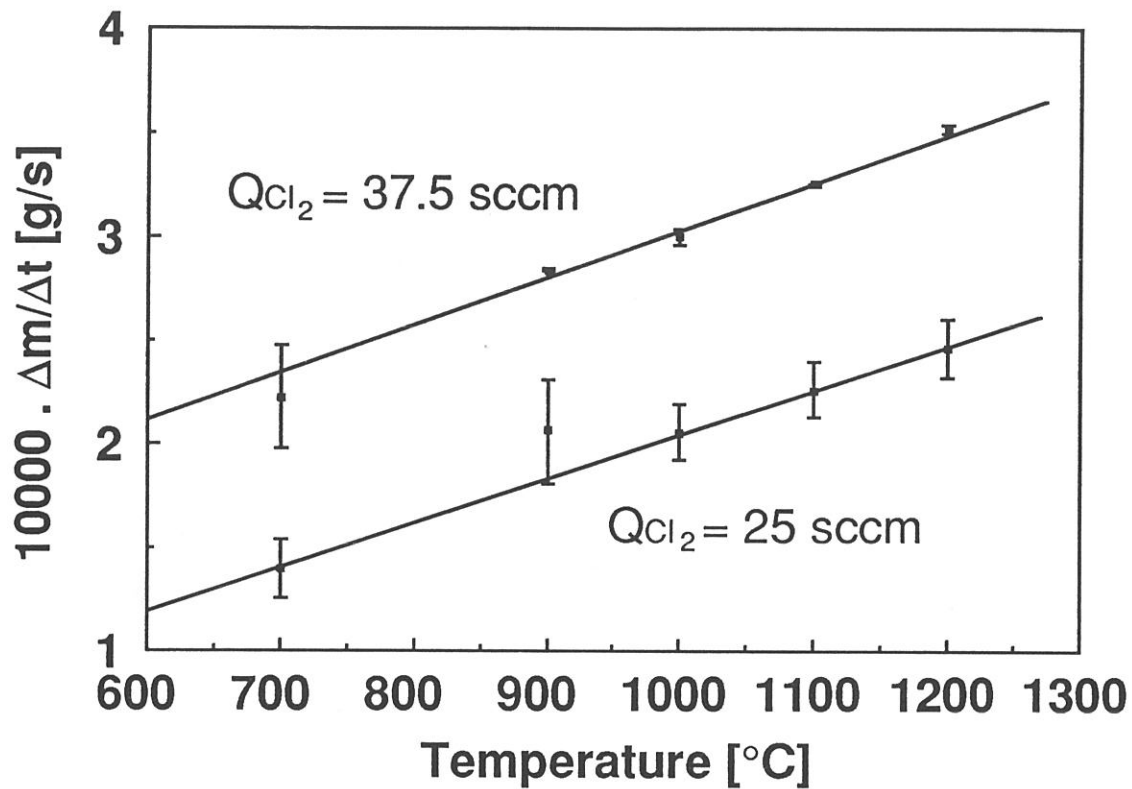


Fig.11 : Variations of the formation rate of zirconium chloride  $\Delta m/\Delta t$  as a function of the chlorinator temperature (for  $P=2\text{kPa}$ ,  $Q_{\text{Ar}}=15\text{sccm}$  and two different  $Q_{\text{Cl}_2}$  values)

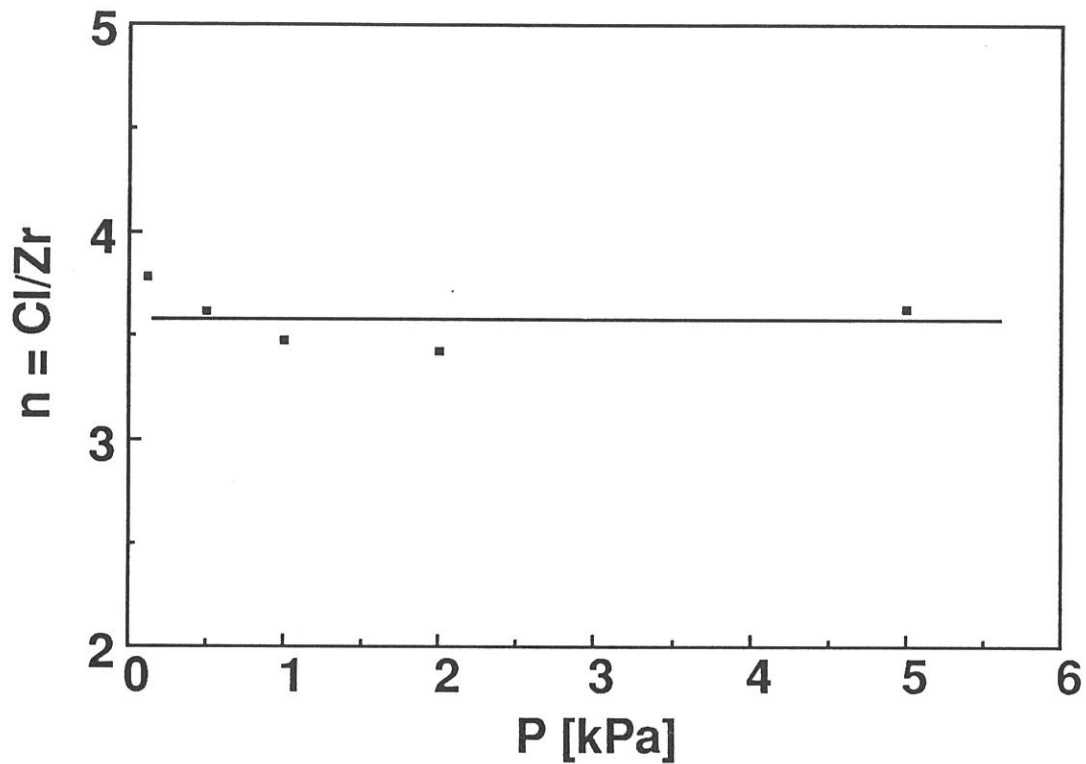
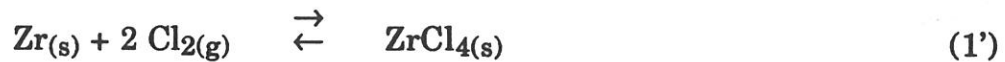


Fig. 12 : Optimum experimental chlorination conditions of Zr-chips yielding a  $n$  value almost constant and equal to 4 while total pressure is increased (i.e.  $T=500^{\circ}\text{C}$  ;  $Q_{\text{Cl}_2}=5\text{sccm}$  ;  $Q_{\text{Ar}}=15\text{sccm}$ )

As shown in fig. 7a, a transient regime is observed in the crucible weight variations, at the very beginning of a chlorination experiment, which results first in a weight increase when the chlorine is allowed to flow in the chlorinator. It is suggested that this weight increase might be related to the formation of solid zirconium tetrachloride according to the following equations :



At the very beginning of the chlorination process (1') is thought to be favored resulting in the formation of a layer of solid  $\text{ZrCl}_4$  on the surface of the Zr-chips, thus explaining the observed weight increase. Therefore, as soon as the Zr-chips are coated with solid  $\text{ZrCl}_4$ , the system which has to be considered would be  $\text{ZrCl}_4(\text{s})\text{-Cl}_2$  rather than  $\text{Zr(s)-Cl}_2$ .

In order to support this hypothesis, a new series of calculations were performed considering initial compositions consisting of a given amount of  $\text{ZrCl}_4(\text{s})$  (i.e. 10 mol) and of increasing amounts of chlorine. The results of the calculations, shown in fig. 13, suggest that part of the  $\text{ZrCl}_4(\text{s})$  introduced in the initial composition is vaporized at equilibrium when  $[\text{Cl}_2]$  is increased. Furthermore, this hypothesis is also supported by the fact that the zirconium chips, in the transient domain II (fig. 7a), appear to be coated with a thin layer of a white phase characteristic of  $\text{ZrCl}_4(\text{s})$ .

### 3.3 - Kinetics of vaporization of $\text{YCl}_3(\text{l})$

#### 3.3.1 - Effect of temperature

The vaporization of liquid  $\text{YCl}_3$  was studied with chlorinator-2 by heating the graphite crucible (containing a given amount of  $\text{YCl}_3$ ) in a flow of argon. The variations of the  $\text{YCl}_3$  gas flow rate as a function of the crucible temperature, are shown in fig. 14, for a total pressure of 2 kPa. Under such a condition, significant amounts of  $\text{YCl}_3$  can be vaporized even at low temperatures (e.g. 1000°C). The thermal variations of  $Q_{\text{YCl}_3}$  can be depicted with the following equation ( $R = 1.00$ ) :

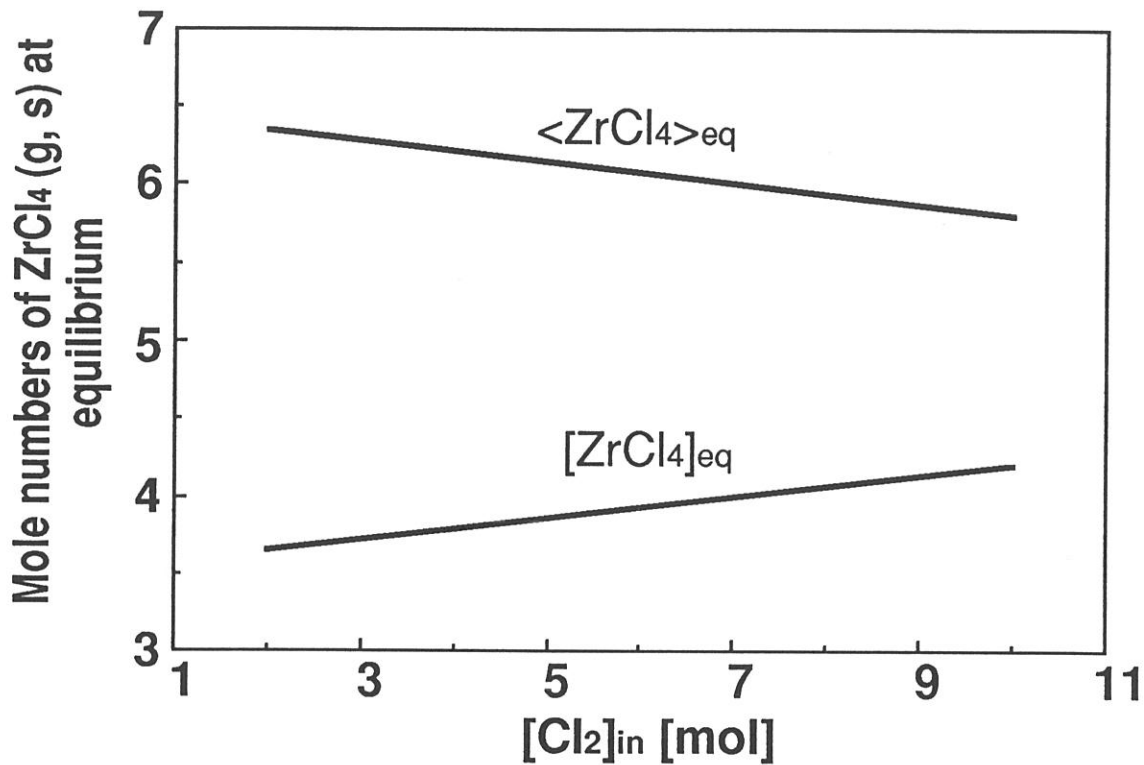


Fig. 13 : Mole numbers at equilibrium of solid and gaseous  $\text{ZrCl}_4$  generated from an initial  $\text{ZrCl}_{4(\text{s})}-\text{Cl}_2$  composition, as a function of the chlorine mole number  $[\text{Cl}_2]_{\text{in}}$  (for  $T=450 \text{ K}$  ;  $P=1 \text{ kPa}$  and  $\langle \text{ZrCl}_4 \rangle_{\text{in}}=10 \text{ mol}$ )

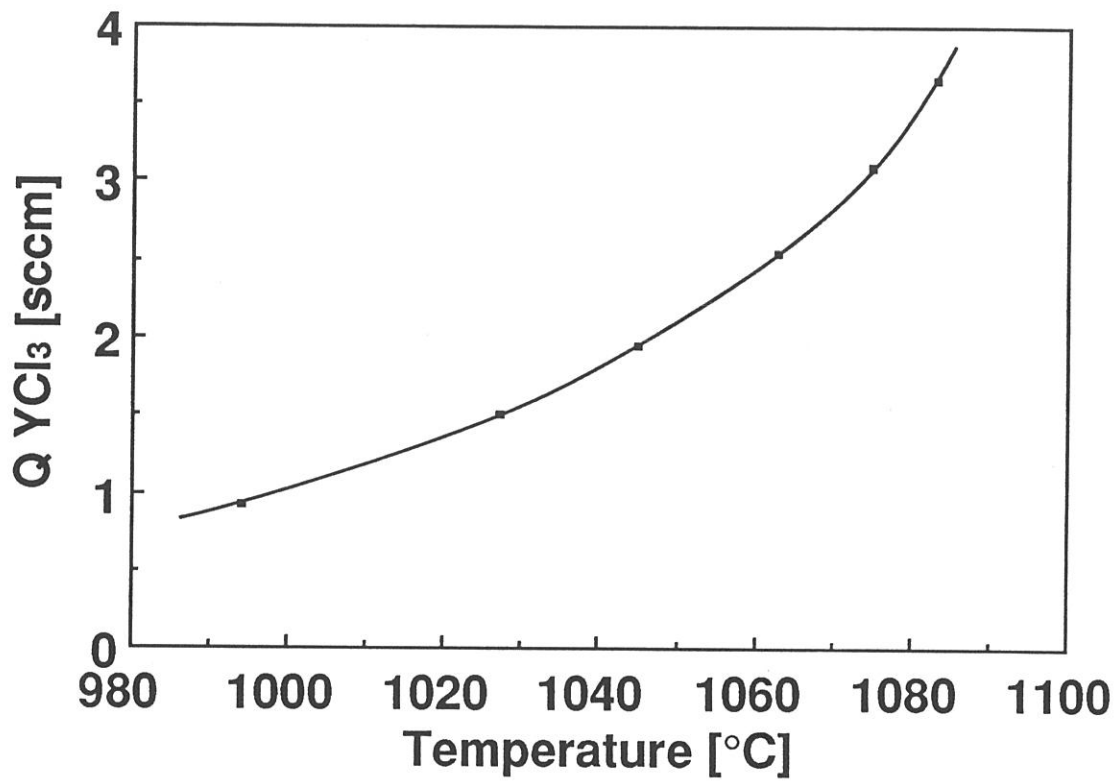


Fig. 14 : Thermal variations of the rate of vaporization of YCl<sub>3</sub> (for P=2kPa and Q<sub>Ar</sub>=60sccm) in chlorinator-2

$$Q_{YCl_3} = 9.434 \cdot 10^{-48} \times T^{15.6753} \quad (13)$$

where  $Q_{YCl_3}$  and  $T$  are respectively expressed in sccm and °C.

### 3.3.2 - Effect of total pressure

At a given temperature, the partial pressure of  $YCl_3$  related to the equilibrium  $YCl_3(l) \rightleftharpoons YCl_3(g)$  is independent on the total pressure. Therefore, changing  $P$  (i.e. the flow rates), means changing the kinetics with which a steady state is achieved.

The variations, as a function of  $P$ , of the temperature which is necessary to obtain a constant flow of  $YCl_3$ , by vaporization of liquid  $YCl_3$  are shown in fig. 15. The data can be fitted with the following equation ( $R = 1.00$ ) :

$$T = 1006.856 \times P^{0.0547} \quad (14)$$

where  $T$  and  $P$  are respectively expressed in °C and kPa. As it could have been predicted, the vaporization of liquid  $YCl_3$  is favored at low pressures (i.e. under such conditions, a given  $YCl_3$  gas flow is obtained at low temperatures).

## 4 - GENERAL CONCLUSIONS

On the basis of thermodynamic calculations in the  $Zr-Cl_2-Ar$  and  $Y-Cl_2-Ar$  systems and of kinetic experiments, it has been shown that :

(i) - well-controlled flows of  $ZrCl_4$  can be obtained by direct chlorination of zirconium chips, by  $Cl_2-Ar$  mixtures, at a temperature of the order of 500°C and under a pressure of 0.1-5 kPa, by recording the weight loss of the graphite crucible containing the zirconium chips. The  $Cl/Zr$  atomic ratio in the gas flow is close to 4 and independent on  $P$ ,

(ii) -  $YCl_3$  gas flow can be obtained by direct chlorination of yttrium sponge granules. However, the kinetics of the chlorination is slow at medium temperatures,

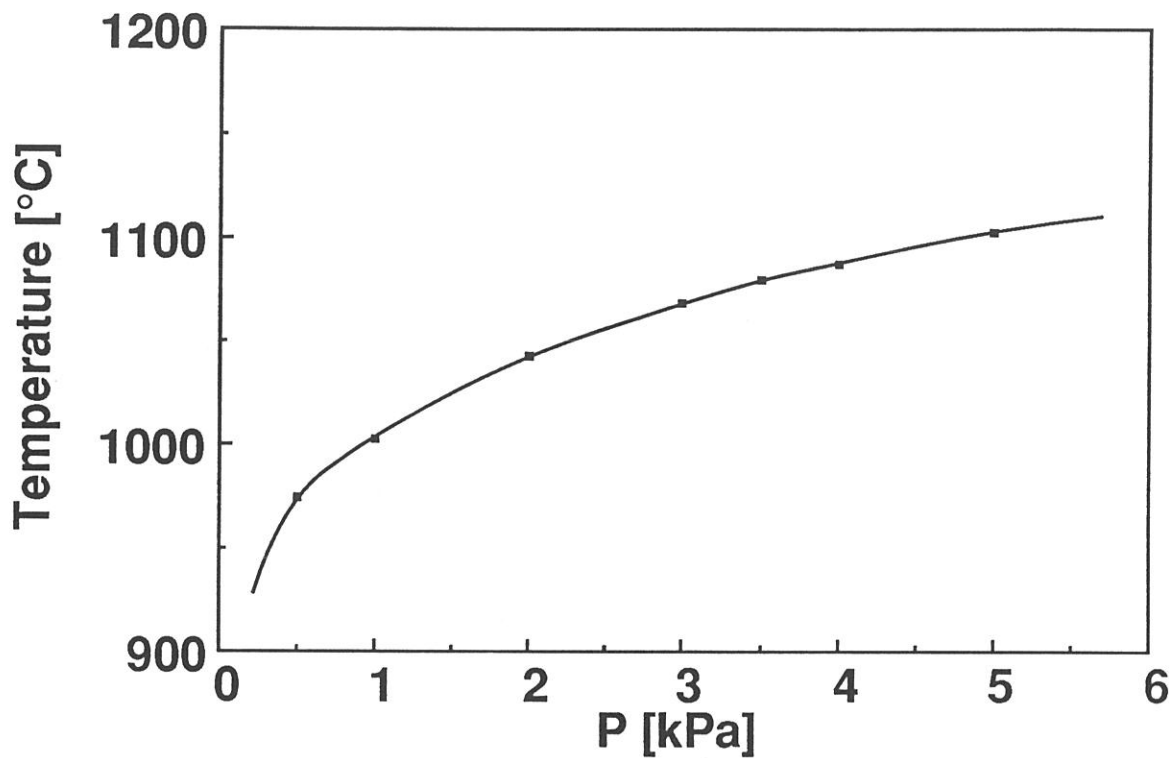


Fig. 15 : Variation of the temperature necessary to achieve a  $\text{YCl}_3$  flow rate of 2 sccm as a function of total pressure (for  $Q_{\text{Ar}}=60\text{sccm}$ ) in chlorinator-2

(iii) -  $YCl_3$  gas flow is better obtained by simple vaporization of the liquid at  $1000^\circ C$  under a flow of argon and a total pressure of 2 kPa. It is also controlled by recording the weight variations of the crucible.

(iv) - controlled gas flows of  $ZrCl_4$  and  $YCl_3$  are necessary for a detailed study of the CVD/CVI of  $Y_2O_3$ -stabilized zirconias.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Société Européenne de Propulsion (SEP).

## REFERENCES

- [1] E. Sipp, F. Langlais and C. Bernard  
J. Less-common Metals, (submitted)
- [2] R. Naslain and F. Langlais  
"Tailoring Multiphase and Composite Ceramics" (R. E. Tressler et al., eds), Materials Science Research, **20** (1986) 145-164
- [3] R. Naslain, F. Langlais and R. Fedou  
Proc. 7<sup>th</sup> European CVD Conf. (M. Duccaroir et al., eds.), Perpignan, June 19-23, 1989, Colloque de Physique, **50-C5** (1989) 191-207
- [4] J. Y. Rossignol, F. Langlais and R. Naslain  
Proc. 9<sup>th</sup> Int. CVD Conf. (Mc. D. Robinson et al., eds.) Cincinnati, The Electrochem. Soc., Pennington, 1984, 596-614
- [5] J. Minet, F. Langlais, R. Naslain and C. Bernard  
J. Less-common Metals, **119** (1986) 219-235
- [6] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
J. Less-common Metals, **132** (1987) 273-287
- [7] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
Composites Science and Technology, **37** (1990) 79-107

- [8] P. Salles  
Thesis, 1986, INP - Grenoble
- [9] V. J. Wheeler, T.L. Markin and R. J. Bones  
Patent 1 275 044 Application No. 21882/68, 24/5/1972, London Patent Office
- [10] G. Wahl, S. Schlosser and F. Schmaderer  
Proc. 7th Int. CVD Conf. (T. O. Sedgwick et al., eds.), Los Angeles, The Electrochem. Soc., (1979) 536-548
- [11] K. Kamata, S. Matsumoto and Y. Shibata  
Kogyo - Kyokai - Shi, **90/1** (1982) 46-47
- [12] K. Brennfleck, E. Fitzer and G. Schoch  
Proc. 5th European CVD Conf. (J. O. Carlsson and J. Lindström, eds.), (1985), 63-70, Uppsala Univ. Press, Uppsala
- [13] L. Ben Dor, A. Eishtein and J. Shappir  
Proc. 4th European CVD Conf. (J. Bloem et al., eds.), Eindhoven, (1983), 444-450, Eindhoven
- [14] M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai  
Thin Solid Films, **47** (1977) 109-120
- [15] Y. Takahashi, T. Kawae and M. Nasu  
J. Crystal Growth, **4** (1986) 409-415
- [16] Ericksson  
Chem. Scri., **8** (1975) 100
- [17] A. Goussis, M. Caillet and J. Besson  
J. Less-common Metals, **124** (1986) 41-53
- [18] Blanquet  
Thesis, 1990, INP - Grenoble

### INTRODUCTION AU CHAPITRE 3

L'un des objectifs de la présente étude était de mieux appréhender les mécanismes physico-chimiques du dépôt puis de l'infiltration de  $ZrO_2$ . Le chapitre 3 concerne les aspects cinétiques. Il s'appuie sur les résultats acquis au chapitre 2 (nature du chlorure de zirconium formé, maîtrise précise de son débit), et surtout sur une technique de caractérisation des cinétiques de dépôt développée pour la caractérisation des cinétiques de dépôt du silicium et de  $SiC$ .<sup>9</sup>

L'étude cinétique du dépôt de la zircône est réalisée dans le réacteur de CVD développé pour le dépôt de zircônes stabilisées. Après une caractérisation de l'influence de la température, de la pression totale et du débit total sur la vitesse de dépôt, nous nous sommes attachés à étudier l'influence des pressions partielles des principaux gaz entrant en jeu dans les réactions chimiques de dépôt de la zircône de manière à pouvoir en tirer les expressions de la loi cinétique pour les conditions envisagées. Dans un deuxième temps, un mécanisme essayant de rendre compte des ordres de réaction par rapport aux diverses espèces gazeuses étudiées est présenté. Il suppose (i), une adsorption préférentielle de  $CO_2$  à la surface du substrat, (ii) la réaction de  $CO_2$  adsorbé avec l'hydrogène gazeux pour former de l'eau adsorbée et enfin (iii) la réaction de  $H_2O$  adsorbé avec deux molécules de chlorure de zirconium. Dans ce mécanisme, l'étape (iii) est supposée être l'étape limitante de la réaction globale de dépôt.

Ce chapitre a été présenté sous forme d'une communication orale à 7<sup>th</sup> CIMTEC, Montecatini Terme (Italie) le 28 juin 1990, et paraîtra dans les actes qui seront diffusés par Elsevier.

---

<sup>9</sup> Thèse de Doctorat, Claude PREBENDE, Université de Bordeaux-I, 1989

# KINETICS OF DEPOSITION OF ZIRCONIA - BASED CERAMICS FROM ZrCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Ar GAS MIXTURES

**Etienne SIPP, Francis LANGLAIS and Roger NASLAIN**

Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 47 CNRS-SEP-UB1  
Europarc, 1-3 avenue Léonard de Vinci, F-33600- Pessac

The kinetics of deposition of zirconia from the overall reaction :  
$$\text{ZrCl}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) + 4 \text{HCl}(\text{g})$$
 was studied from an experimental standpoint. A specifically designed CVD-reactor equipped with a microbalance and accurate devices for controlling the experimental parameters (and especially the gas phase composition) was used to measure reliable growth rates of the ZrO<sub>2</sub>-films over wide ranges of temperature, pressure, total flow rate and gas phase composition. The influence of the partial pressures of ZrCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl and Ar was quantitatively investigated and the data used to derive kinetic laws. Finally, a tentative model of the chemical deposition process is proposed. It assumes three steps : (i) chemisorption of CO<sub>2</sub> on the substrate, (ii) reaction of adsorbed CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> molecules resulting in H<sub>2</sub>O adsorbed species and (iii) reaction of one ZrCl<sub>4</sub> molecule with two H<sub>2</sub>O adsorbed species yielding zirconia and HCl, the third step being considered as the rate limiting step.

## 1 - INTRODUCTION

The outstanding properties of zirconia, such as its high melting point, high chemical stability, good thermal insulating characteristics have led in the past to a wide range of applications in the field of monolithic ceramics. More recently, new processing techniques such as chemical vapor deposition (CVD) or chemical vapor infiltration (CVI) gave rise to applications in other advanced fields : coating of cutting tools, elaboration of microelectronic devices

[1] and densification of porous fiber preforms with a view to prepare ceramic matrix composites (CMC) [2].

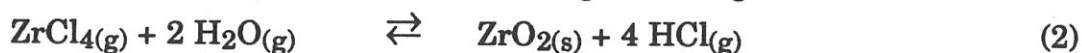
Many different chemical systems have been considered for the CVD of  $ZrO_2$ , the main difference between them lying in the nature of the gaseous species which carries the Zr element. As a matter of fact, the previous researchers have used : (i) organometallic compounds such as alkoxides [3,4],  $Zr(acac)_4$ ,  $Zr(tfacac)_4$ ,  $Zr(thd)_4$ ,  $Zr(hfacac)_4$  [5-7] (where acac is acetylacetonate, tfacac is trifluoroacetylacetonate, thd is tetramethylheptadionate and hfacac is hexafluoroacetylacetonate) or (ii) zirconium halides and especially  $ZrCl_4$  [1,2,8] or even (iii)  $ZrOCl_2$  [9]. In all cases, the oxygen source species was either water, molecular oxygen or  $H_2$ - $CO_2$  mixtures.

Besides all these studies, whose aim was mainly to establish the feasibility of the CVD of zirconia from given precursors, very few studies tried to go further in order to work out the deposition mechanism. However, such a goal is of major interest in some advanced processing techniques. As an example, the knowledge of the kinetic laws is a prerequisite for the calculation of the thickness profile of a zirconia deposit along a pore with a view to model the densification of a porous body (e.g. a fiber preform) in the processing of  $ZrO_2$  - matrix composites according to the isothermal / isobaric CVI - technique [10-12]. Wahl et al. gave an overall activation energy for the deposition of  $ZrO_2$  from  $ZrCl_4$ - $O_2$ -Ar [8]. Minet et al. described the influence of the main parameters (temperature T, total pressure P and total gas flow rate Q) on the deposition of  $ZrO_2$  from  $ZrCl_4$ - $H_2$ - $CO_2$ -Ar [13]. In a related field, a few studies were devoted to the CVD of other refractory oxides such as  $TiO_2$  [14] and alumina [15-17].

The aim of the present contribution which deals with the CVD of  $ZrO_2$  from  $ZrCl_4$ - $H_2$ - $CO_2$ -Ar is (i) to show quantitatively the dependence of the  $ZrO_2$  - growth rate on the experimental CVD parameters (i.e. T, P, Q and initial gas phase composition) and (ii) to derive the kinetic laws for the experimental conditions under which the kinetics of zirconia deposition is controlled by the heterogeneous surface reactions. Finally, a first approach to the chemical mechanisms involved in the deposition process of  $ZrO_2$  will be tentatively proposed.

## 2 - EXPERIMENTAL

The CVD of zirconia from a  $\text{ZrCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2\text{-Ar}$  gas mixture is based on the hydrolysis of gaseous  $\text{ZrCl}_4$  by water resulting from the hydrogen reduction of  $\text{CO}_2$  at high temperatures. It proceeds according to the generally accepted overall mechanisms :



or by combining (1) and (2) :



with  $\Delta G_{1200}^{0,R} = - 189.85 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . It has been shown by Minet et al. [18] that when equilibrium is reached,  $\text{ZrCl}_4$  is quantitatively reacted into  $\text{ZrO}_2$  as long as the initial gas mixture contains enough hydrogen and carbon dioxide to form the required amount of water. Since reaction (1) is rather slow, even at temperatures as high as 1300 K, kinetics play an important role in the CVD of zirconia and the  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  gas mixture can be considered as a reservoir of water.

The zirconia films were obtained with an instrumented CVD apparatus schematically shown in fig. 1. Gaseous  $\text{ZrCl}_4$  is formed in line by reacting at about 623 K chlorine with an excess of zirconium chips set in a graphite crucible. An approach of the formation of  $\text{ZrCl}_4$  and of zirconium subchloride by-products has been presented in details elsewhere [19]. The  $\text{ZrCl}_4$ -vapor flow is then admitted in a preheating and mixing stage.  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  are mixed together at room temperature then the mixture is preheated and finally it is admitted in the center of the CVD-chamber. The  $\text{ZrCl}_4\text{-Ar}$  gas flow is mixed with the  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  gas flow just above the substrate to be coated, in order to avoid an early hydrolysis of  $\text{ZrCl}_4$ .

The CVD-reactor itself consists of a vertical graphite tube (diameter : 60 mm ; length : 350 mm) heated with a r.f. coil set outside. The chlorinator is a superalloy cylinder capped with two flanges and heated with an electrical resistance. The whole assembly is set inside a water-cooled stainless steel protective chamber swept with a flow of argon in order to prevent any leak of reactants from the CVD graphite tube into the protective chamber.

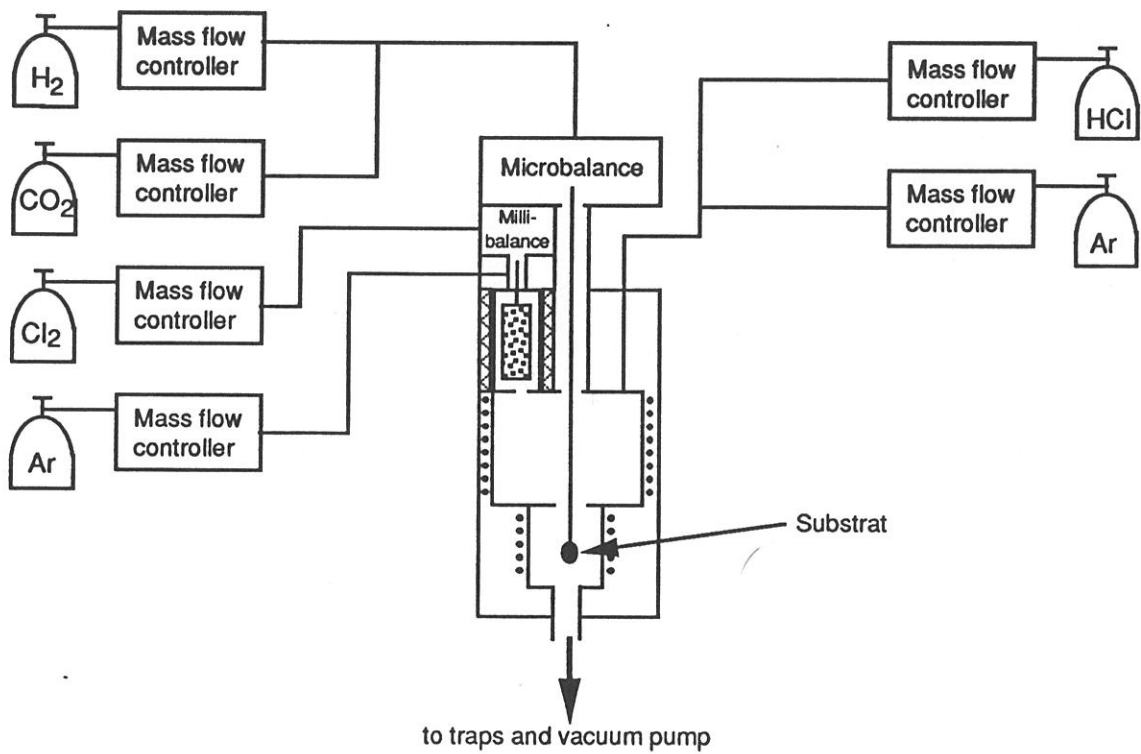


Fig. 1 : Apparatus used for the CVD of ZrO<sub>2</sub> (schematic)

The temperatures of the CVD-zone and zirconium chlorinator are controlled by thermocouples. All the gas flow rates are measured with accurate mass flowmeters<sup>10</sup> except that of ZrCl<sub>4</sub> which is calculated in line from the recording with a millibalance<sup>11</sup> of the weight loss of the crucible containing the zirconium chips bead versus time. The total pressure is controlled with a pressure regulation device<sup>12</sup>.

The experiments were performed with a chlorinator temperature lying between 623 and 923 K and a deposition temperature ranging from 1473 to 1873 K. A quasi-isothermal zone ( $\Delta T = \pm 6^\circ\text{C}$ ) was observed over at least 50 mm in the vertical graphite tube. The substrate consisted of a cylindrical sample of alumina (diameter : 10 mm ; thickness : 1 mm) hung to a microbalance<sup>13</sup> with a tungsten filament. Therefore, the mass of zirconia deposited on the substrate could be continuously recorded versus time with an accuracy of 2.5  $\mu\text{g}$ .

### 3 - RESULTS

#### 3.1 - Influence of the main CVD-parameters on the deposition rate of zirconia

- *Temperature T*

The thermal variations of the deposition rate of zirconia, presented as Arrhenius plots, are shown in fig. 2 , for various conditions of total pressure and argon flow rate. Within the temperature range studied, the thermal variations of the ZrO<sub>2</sub>-deposition rate obey different laws depending on the value of the total pressure. At low total pressures ( $P = 1$  or  $2$  kPa), the thermal variations of the growth rate obey Arrhenius laws with an apparent activation energy of  $E_1 = 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for  $1223 < T < 1523$  K and of  $E_2 = 154 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for  $1523 < T < 1823$  K. At a higher total pressure ( $P = 5$  kPa), the transition between the two Arrhenius laws is no longer observed (or it has been shifted to higher

---

<sup>10</sup> AFC25 from ASM

<sup>11</sup> PM400 from Mettler

<sup>12</sup> 252A from MKS

<sup>13</sup> B85 from Setaram

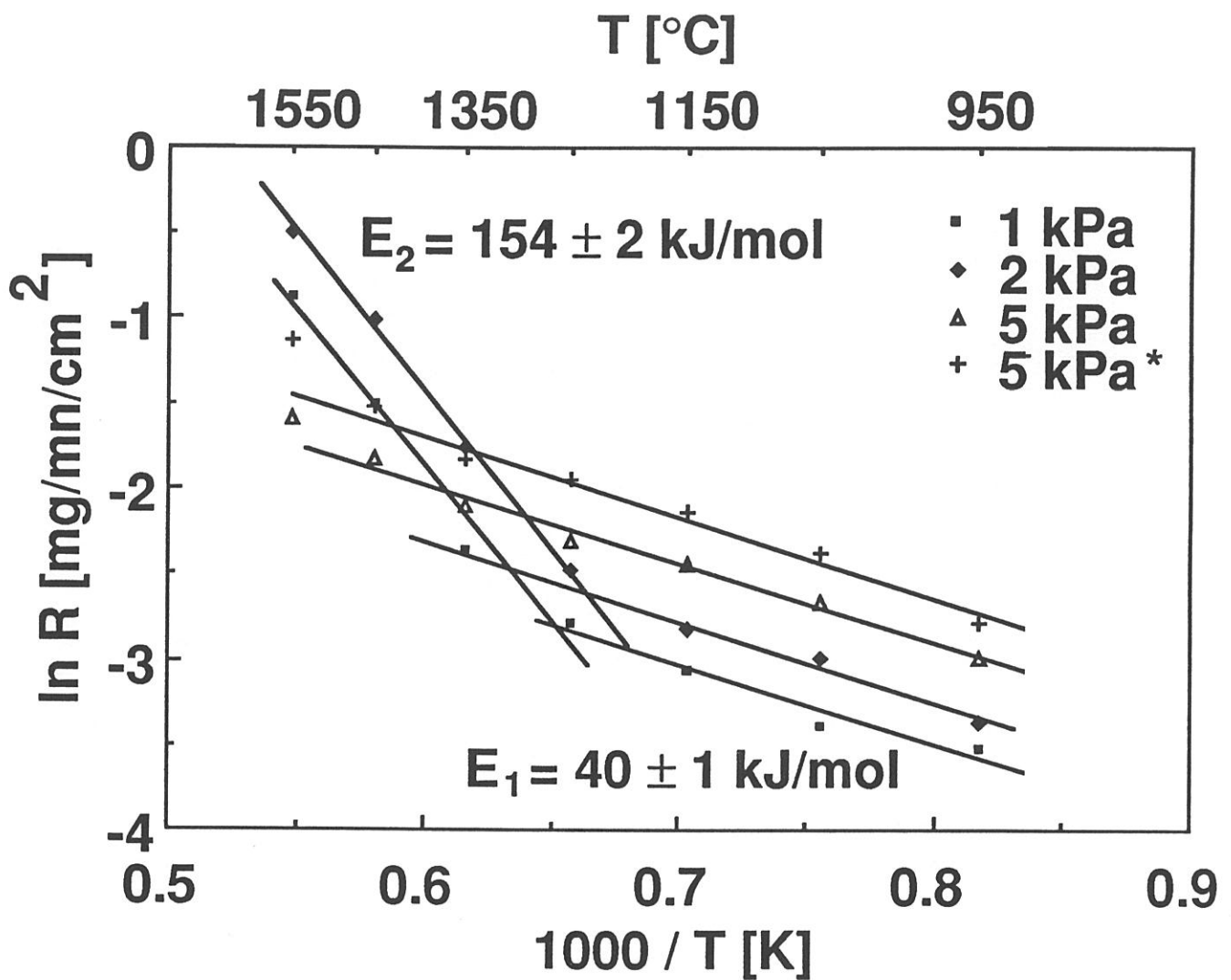


Fig. 2 : Arrhenius plots of the thermal variations of the zirconia deposition rate for various pressures,  $QH_2=60$ sccm,  $QCO_2=20$ sccm,  $QZrCl_4=3.7$ sccm,  $QAr=230$ sccm,  $QAr^*=790$ sccm

temperatures) and the data obey a single Arrhenius law with an apparent activation energy of  $E_1 = 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Furthermore, it seems that the effect of a dilution of the reactants with an inert gas (i.e. argon) is simply to change the deposition rate without changing the apparent activation energy. Finally no transition between a mass transfer controlled regime to a regime kinetically controlled by the heterogeneous surface reactions is observed.

- *Total flow rate  $Q_t$*

The variations of the deposition rate of zirconia as a function of the total flow rate are shown in fig. 3 for  $T = 1323$  and  $1623 \text{ K}$ . As a matter of fact, the influence of  $Q_t$  on the deposition rate depends on the reactor geometry, however, it is of prime importance for the assessment of the kinetics rate controlling factor in the CVD-process. For both temperatures, raising  $Q_t$  increases the deposition rate of zirconia. Since the experiments were performed at constant total pressure and gas phase composition, the variations of the deposition rate can be assigned to hydrodynamic effects rather than to chemical reaction effects.

- *Total pressure*

The last CVD-parameter which could induce a transition between a kinetic process rate-controlled by mass-transfer and a kinetic process rate controlled by heterogeneous surface reactions, is the total pressure  $P$ . Thus, the variations of  $R$  as a function of  $P$  were studied and the data are shown in fig. 4, for two values of  $Q_t$ . For  $Q_t = 534 \text{ sccm}$ , the variations of  $R$  as a function of  $P$  undergo a minimum at  $P = 2 \text{ kPa}$  and a rather sharp maximum at  $P = 6 \text{ kPa}$ . When  $Q_t$  is raised from 534 to 1114 sccm (by adding argon), this maximum (if it still occur) is shifted towards higher pressure values (with the result that no growth rate decrease is any longer observed at high  $P$ ). On the other hand, the minimum in  $R$  at  $P = 2 \text{ kPa}$  is still present.

### **3.2 - Influence of the partial pressures and assessment of the apparent reaction orders**

When the chemical reactions are the rate-controlling step in the kinetic processes, it is of interest to assess experimentally apparent reaction orders with respect to the various species introduced in the gas phase, with a view to

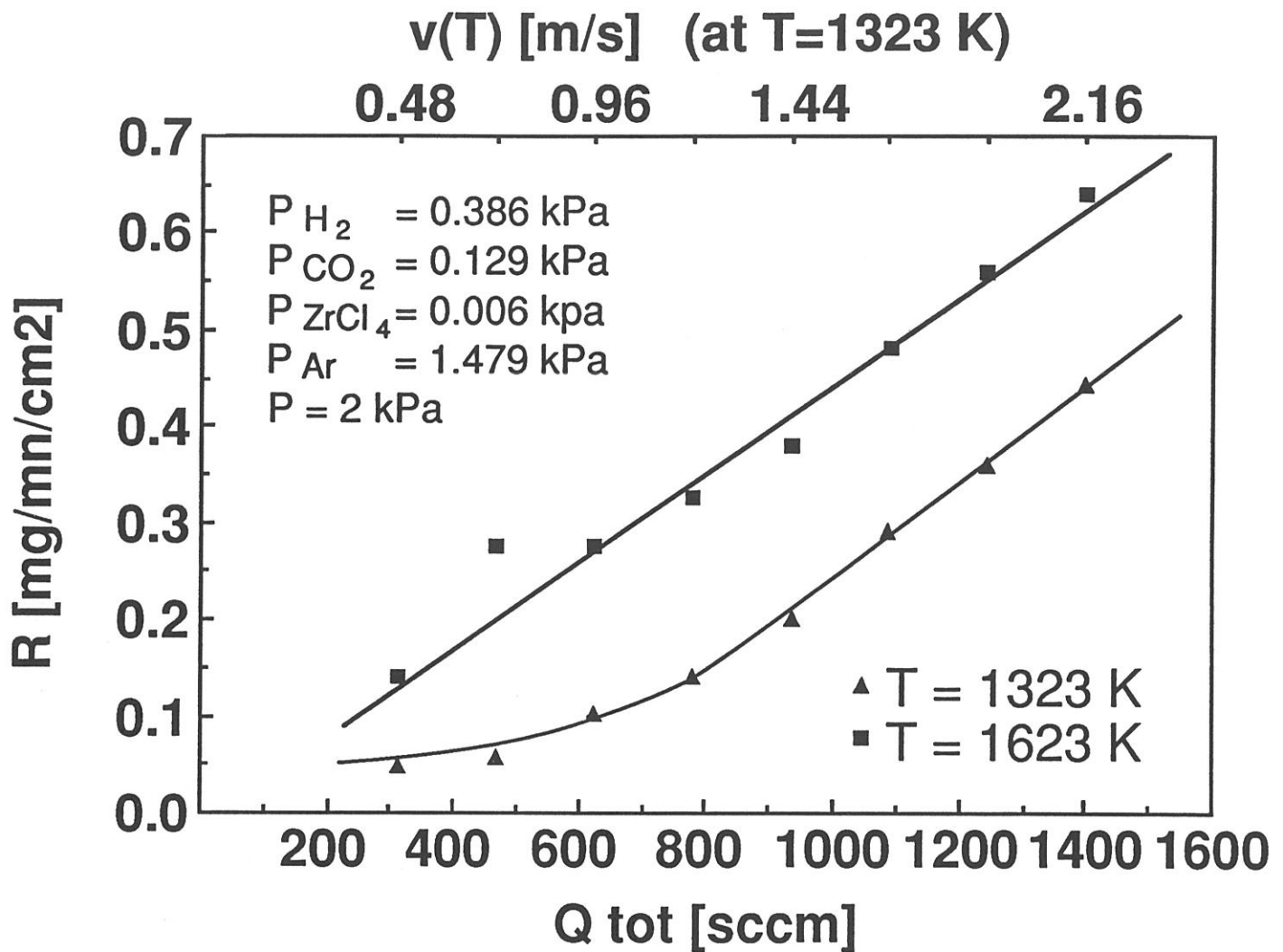


Fig. 3 : Variations of the zirconia deposition rate as a function of the total gas flow rate at T=1323K and 1623K (the axial linear gas velocities  $v=dz/dt$  have been calculated from  $Q_{tot}$  for T=1323K)

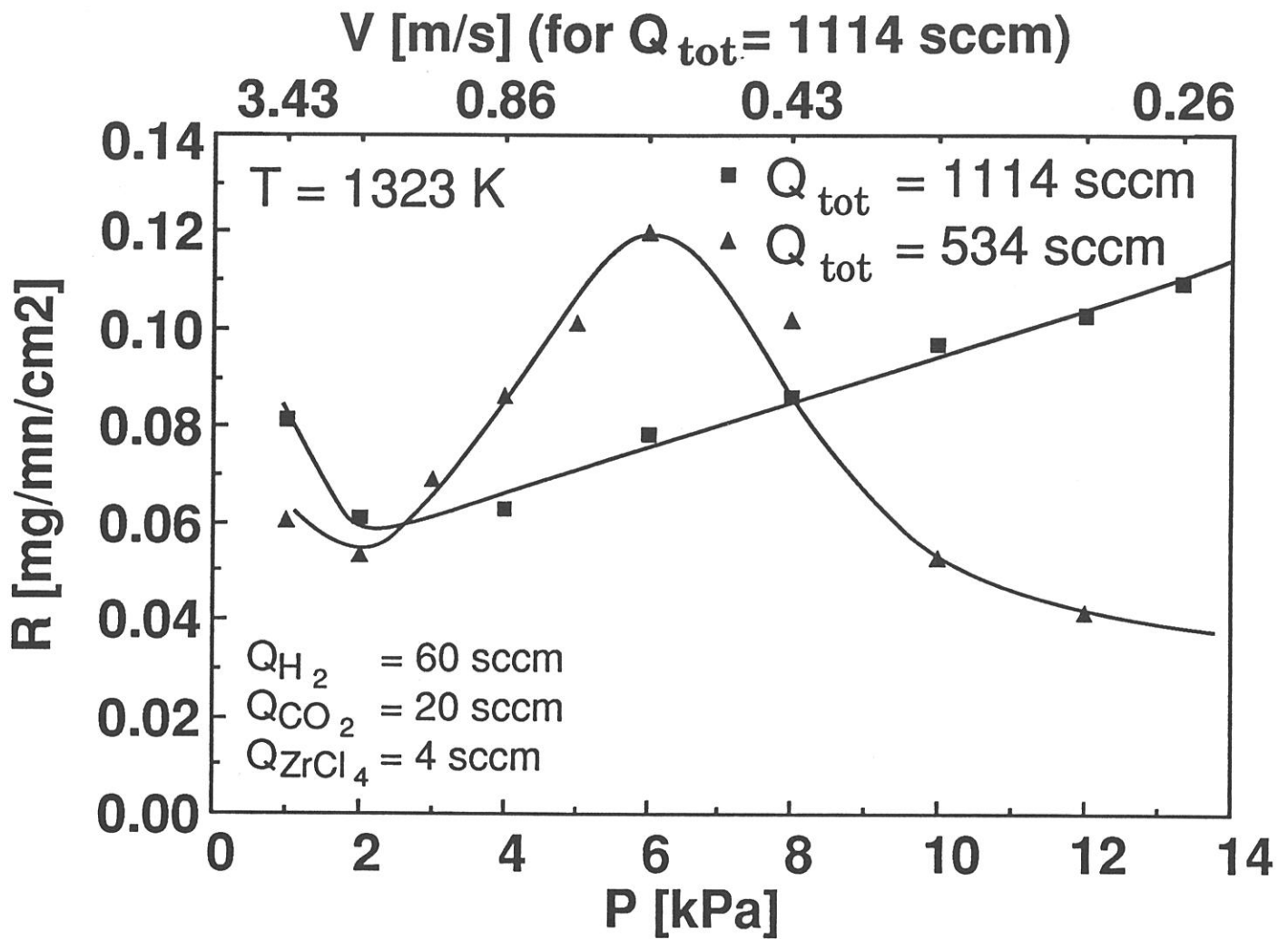


Fig. 4 : Variations of the zirconia deposition rate as a function of the total pressure (the axial linear gas velocities  $v=dz/dt$  have been calculated from  $Q_{tot} = 1114$  sccm)

derive a complete kinetic law and to suggest a chemical mechanism for the deposition process. Thus, the influence of the partial pressures of  $ZrCl_4$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$  and  $Ar$  on the deposition rate of zirconia  $R$  was quantitatively studied for two temperatures ( $T = 1323$  and  $1623$  K). For a species  $i$ , the experiments were performed by maintaining constant the flow rates  $Q_j$  and the partial pressures  $P_j$  of all the species  $j$  (with  $j \neq i$ ) and by varying the total pressure and the partial pressure  $P_i$  of the species  $i$  under consideration. The data are shown in fig. 5 to 10 as  $\ln R = f(\ln P_i)$  curves. These curves are expected to be straight lines whose slopes are the apparent reaction orders, in agreement with a kinetic law of the following kind :

$$R = k_T [P_{ZrCl_4}]^{n_1} [P_{H_2}]^{n_2} [P_{CO_2}]^{n_3} [P_{Cl_2}]^{n_4} [P_{HCl}]^{n_5} [P_{Ar}]^{n_6} \quad (4)$$

where  $k_T$  is the kinetics constant at temperature  $T$  and  $n_i$  (with  $i = 1,2,3\dots6$ ) the apparent reaction orders for species  $i$ .

### 3.2.1 - Apparent reaction orders at $T = 1323$ K

The plot  $\ln R = f(\ln P_i)$  with  $i = ZrCl_4$ , shown in fig. 5 exhibits an apparent reaction order  $n_1 = 1$ . It should be emphasized that although both the total pressure  $P$  and the total gas flow rate were varied, these variations were maintained within narrow ranges ( $2.000 < P < 2.016$  kPa and  $312 < Q_t < 314.6$  sccm).

The plots  $\ln R = f [P_{H_2}]$  drawn from the data recorded during two different runs, are shown in fig. 6 (with  $2.000 < P < 2.321$  kPa and  $312 < Q_t < 362$  sccm). They are straight lines with the same slope yielding an apparent reaction order of  $n_2 = 2$ .

Finally, the plots  $\ln R = f [P_{CO_2}]$  drawn from the data derived from two different runs, are shown in fig. 7 (with  $2.000 < P < 2.641$  kPa and  $312 < Q_t < 362$  sccm). Both plots are straight lines with the same slope corresponding to an apparent reaction order of  $n_3 = 0.5$ .

From equation (3) it appears that  $ZrCl_4$ ,  $H_2$  and  $CO_2$  are the only reactants which should be present in the initial feed gas of the CVD-apparatus. However, it could be of some interest to investigate whether or not chlorine (which is used to generate  $ZrCl_4$  and may not be totally consumed),  $HCl$  (the

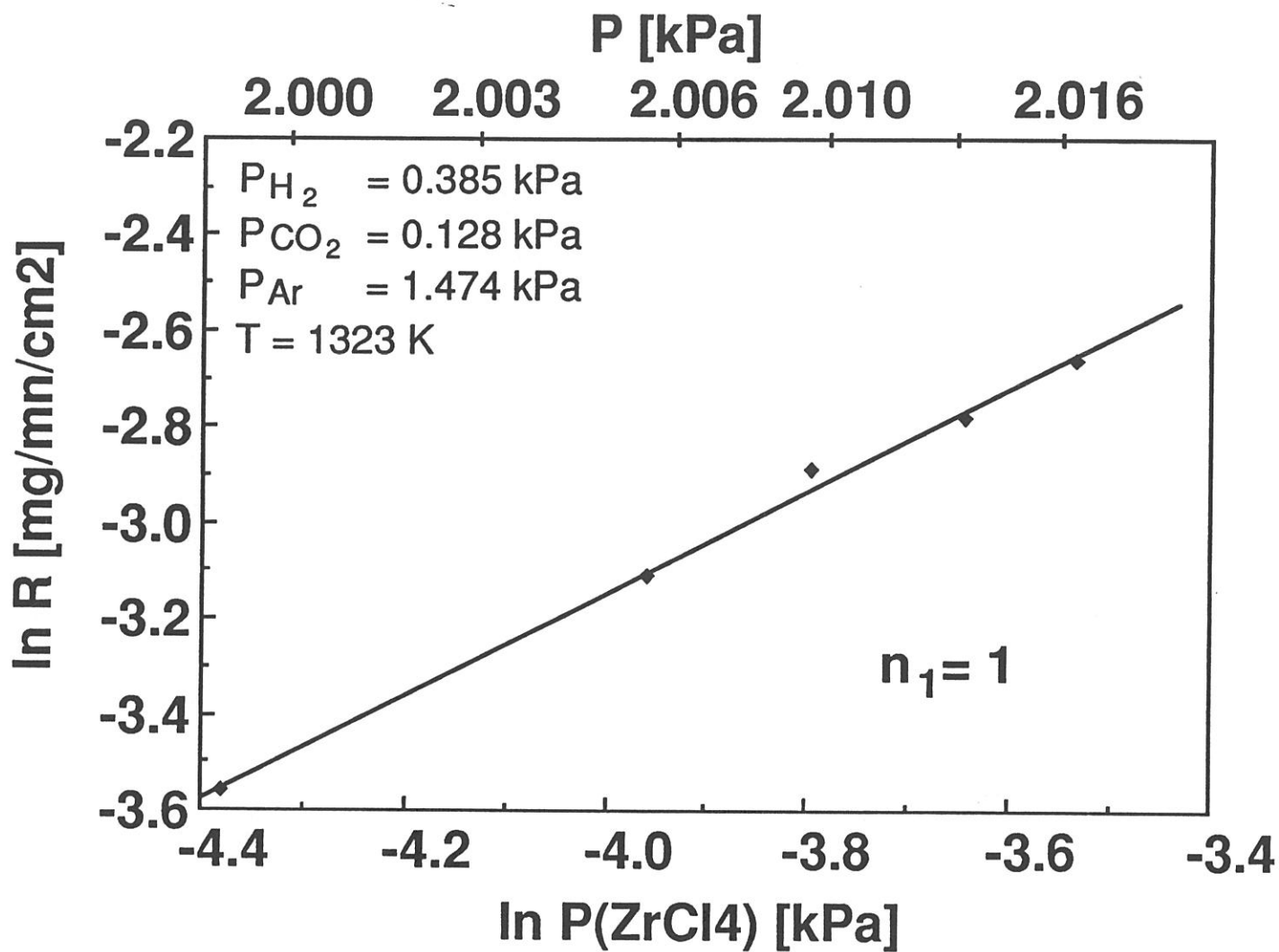


Fig. 5 : Variations of the deposition rate of zirconia as a function of the  $ZrCl_4$  partial pressure

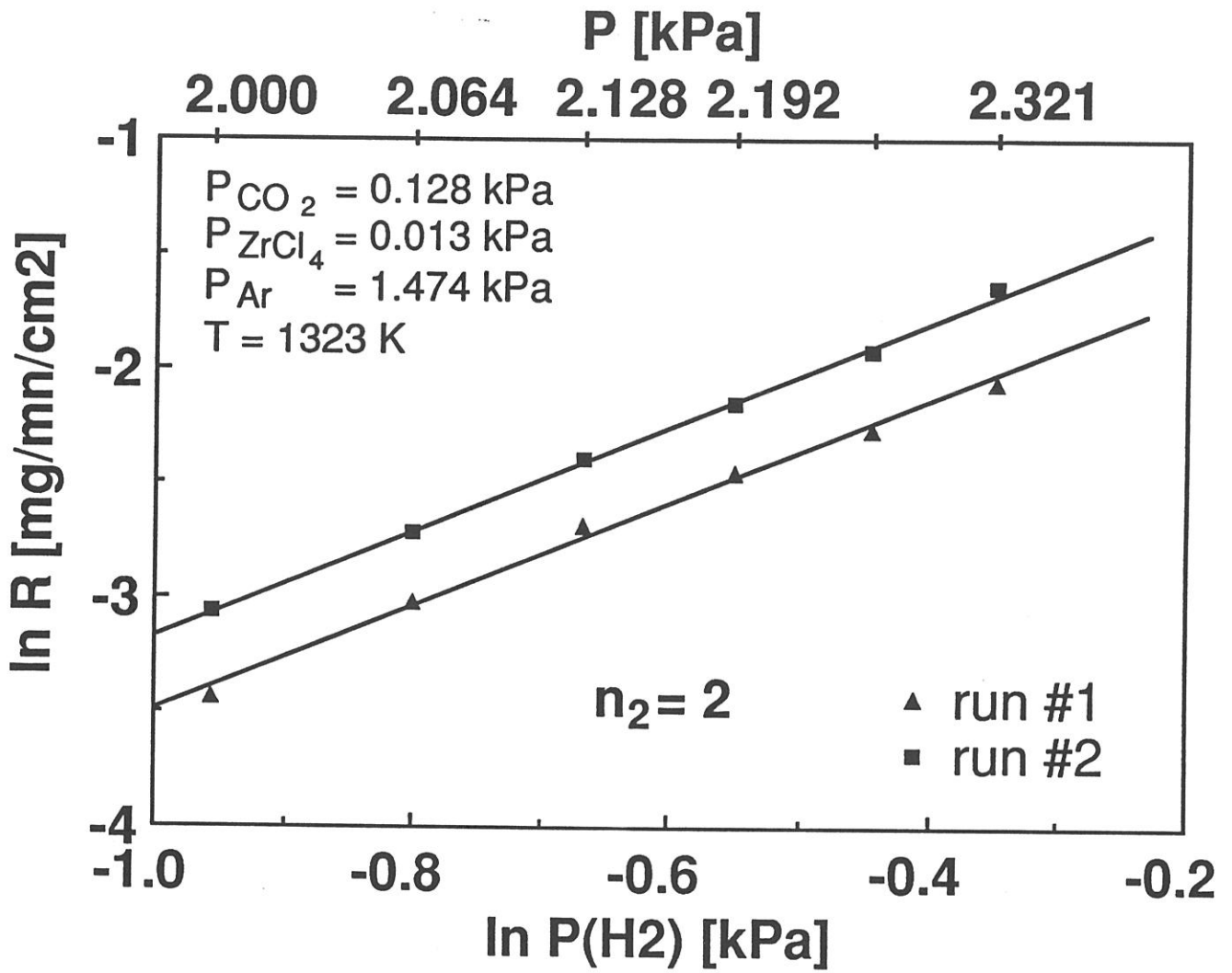


Fig. 6 : Variations of the deposition rate of zirconia as a function of the H<sub>2</sub> partial pressure

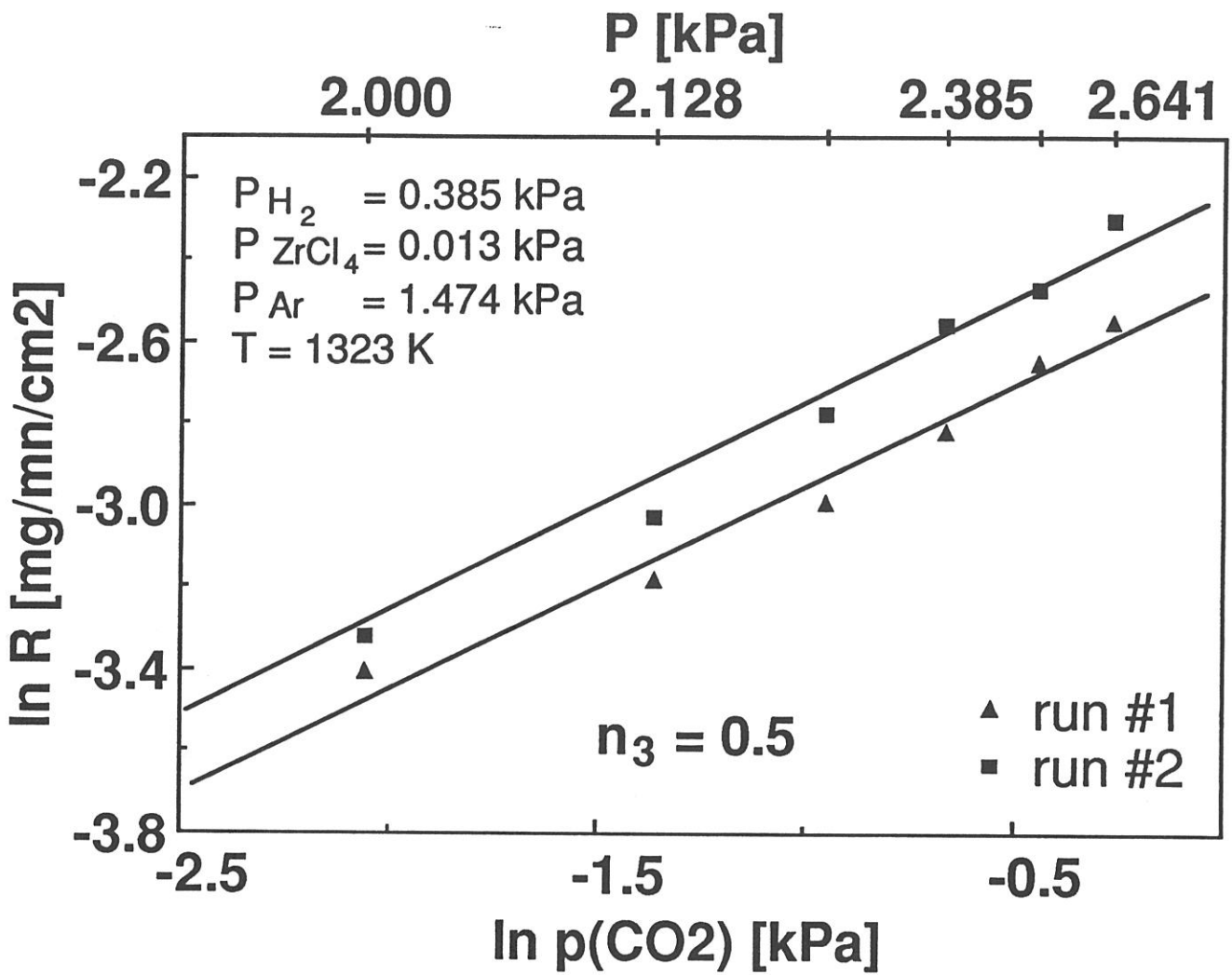


Fig. 7 : Variations of the deposition rate of zirconia as a function of the  $\text{CO}_2$  partial pressure

main reaction product) and Ar (used as a diluent gas) have an influence on the deposition rate of zirconia. Thus, experiments were performed in which the partial pressures of Cl<sub>2</sub>, HCl and Ar were successively varied. The data are shown in fig. 8 to 10.

As could be expected, the apparent reaction order with respect to argon derived from the data of one single run (with 2.000 < P < 2.962 kPa and 312 < Q<sub>t</sub> < 462 sccm), was observed to be nil (n<sub>6</sub> = 0) (fig. 10). In a similar manner, the apparent reaction orders with respect to Cl<sub>2</sub> and HCl were observed to be n<sub>4</sub> = 0.2 and n<sub>5</sub> = 0.04 and were considered to be nil at least in a first approximation (fig. 8-9).

From the data reported above, the following kinetic law is proposed for T = 1323 K and P close to 2 kPa :

$$R = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R}T}\right) P_{\text{ZrCl}_4} P_{\text{CO}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^2$$

where E<sub>a</sub> = 40 ± 1 kJ mol<sup>-1</sup> ; k<sub>0</sub> = 6.10<sup>-8</sup> mg.mn<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.Pa<sup>-3.5</sup> ;  $\mathcal{R}$  : perfect gas constant

### 3.2.2 - Apparent reaction orders at T = 1623 K

The Arrhenius plots shown in fig. 2 suggest that a different chemical mechanism may occur at high temperatures. Therefore, a new series of experiments were performed at T = 1623 K in order to establish whether or not the apparent reaction orders would be equal or not to those derived from the experiments run at T = 1323 K.

From the graphs LnR = f[P<sub>i</sub>] shown in fig. 11-14, it appears that the apparent reaction orders with respect to ZrCl<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> are unchanged (n'<sub>1</sub> = 1 and n'<sub>3</sub> = 0.5, respectively). In a similar manner, those related to Cl<sub>2</sub> and HCl were observed to be still equal to zero (n'<sub>4</sub> = n'<sub>5</sub> ≈ 0) whereas that corresponding to argon was not determined and was assumed to be also nil.

On the other hand, the influence of the partial pressure of hydrogen on the deposition rate of zirconia, shown in fig. 12, appears to be unexpectedly complex. In a first approximation, the data recorded from three different runs,

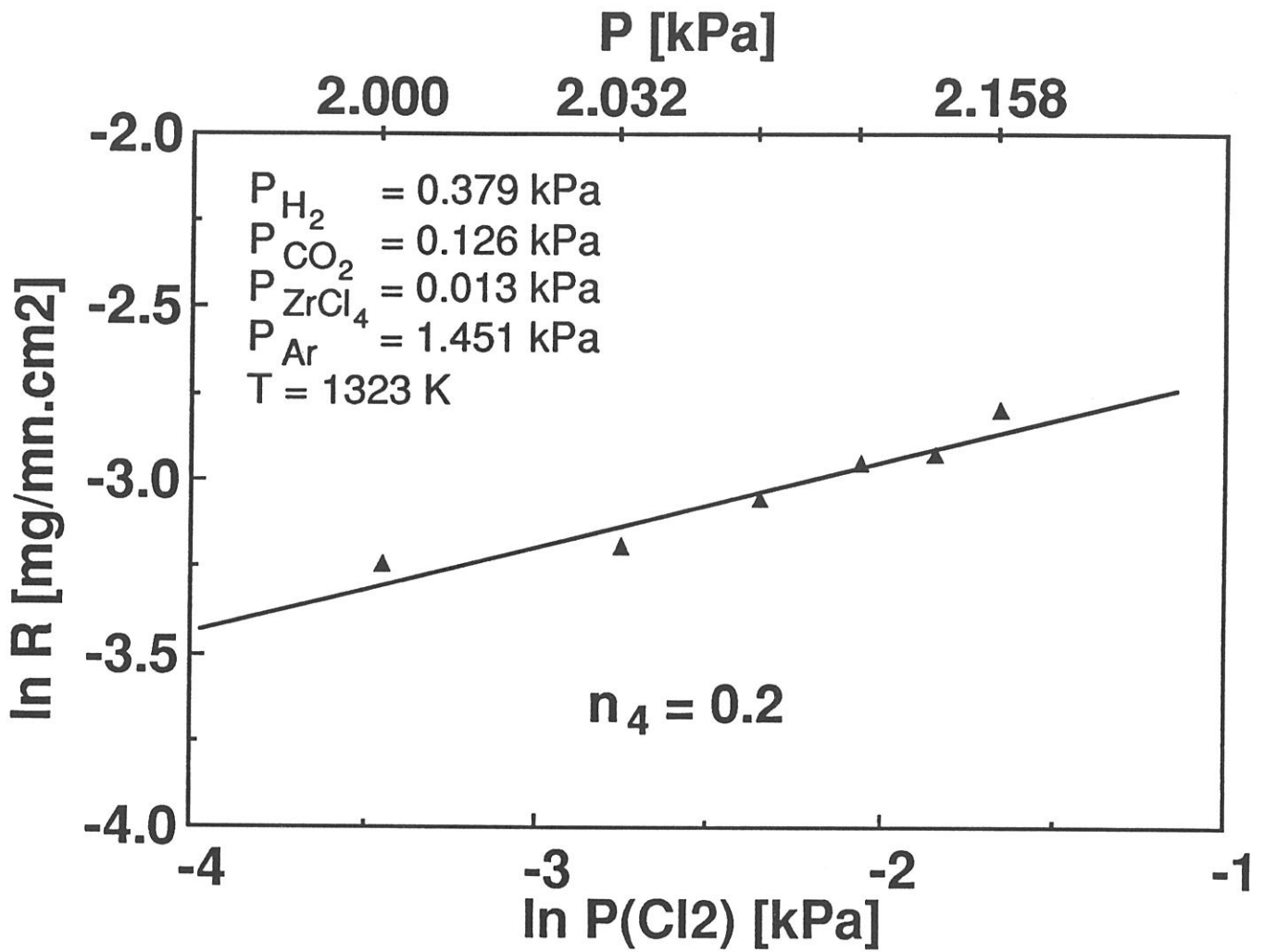


Fig. 8 : Variations of the deposition rate of zirconia as a function of the  $Cl_2$  partial pressure

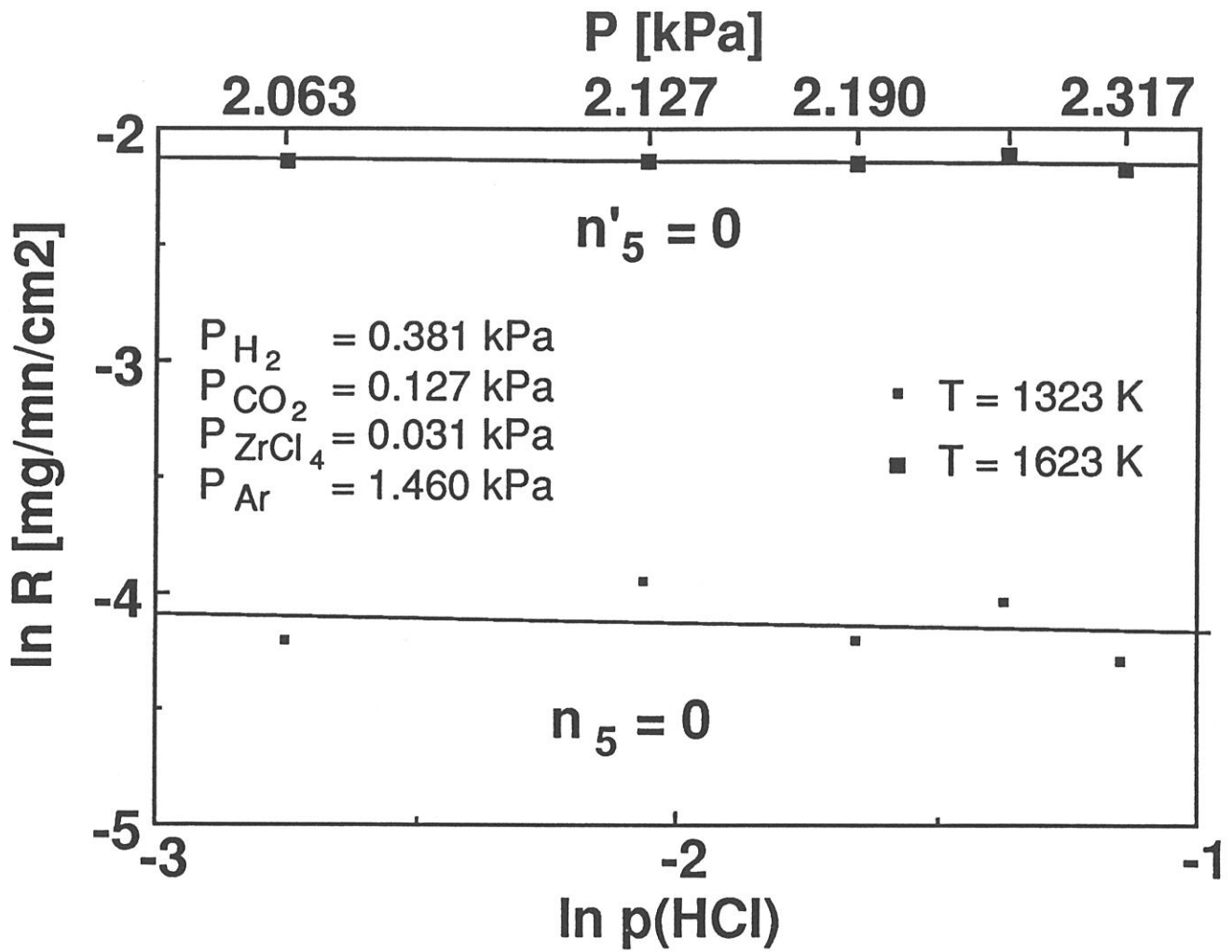


Fig. 9 : Variations of the deposition rate of zirconia as a function of the HCl partial pressure

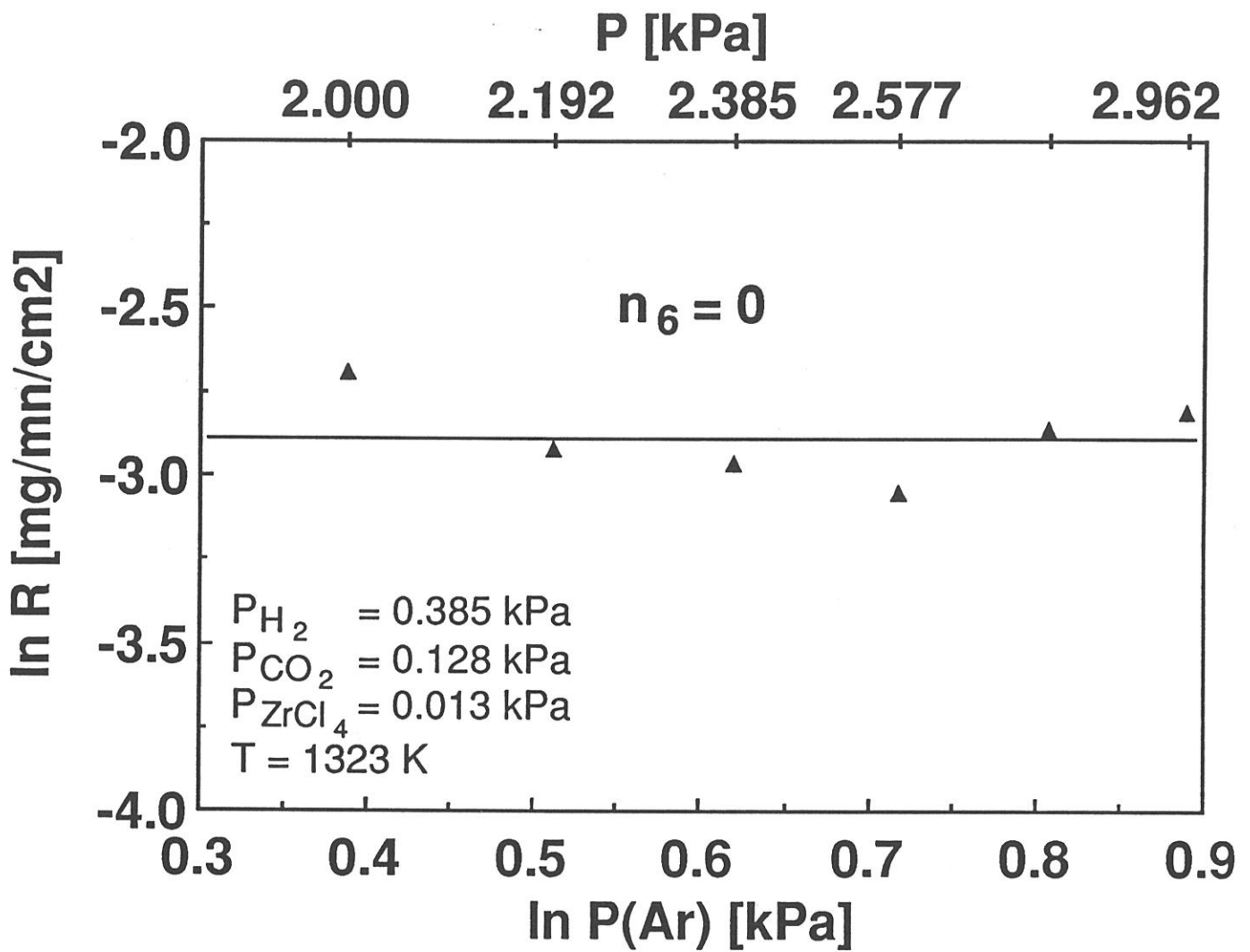


Fig. 10 : Variations of the deposition rate of zirconia as a function of the Ar partial pressure

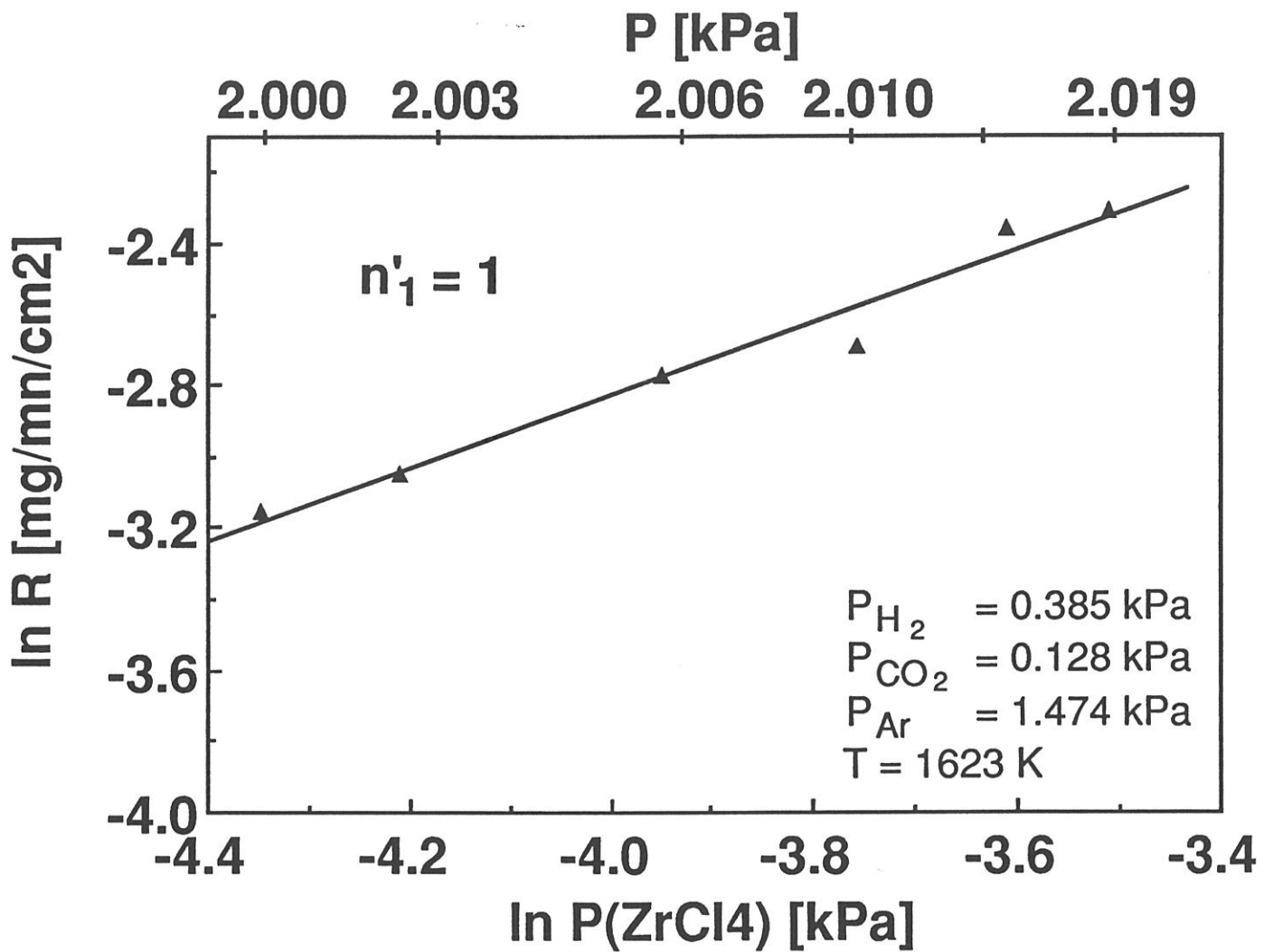


Fig. 11 : Variations of the deposition rate of zirconia as a function of the ZrCl<sub>4</sub> partial pressure

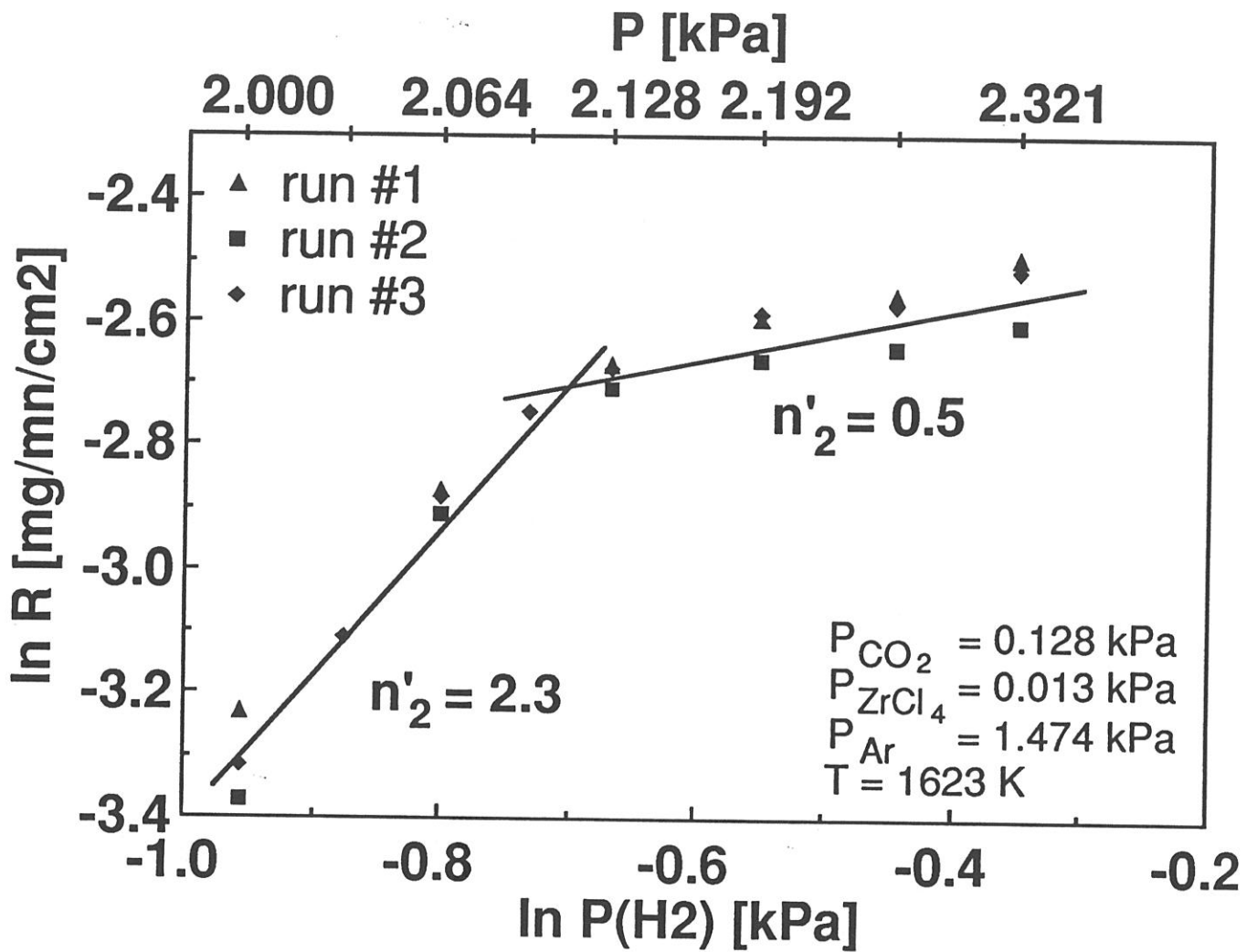


Fig. 12 : Variations of the deposition rate of zirconia as a function of the H<sub>2</sub> partial pressure

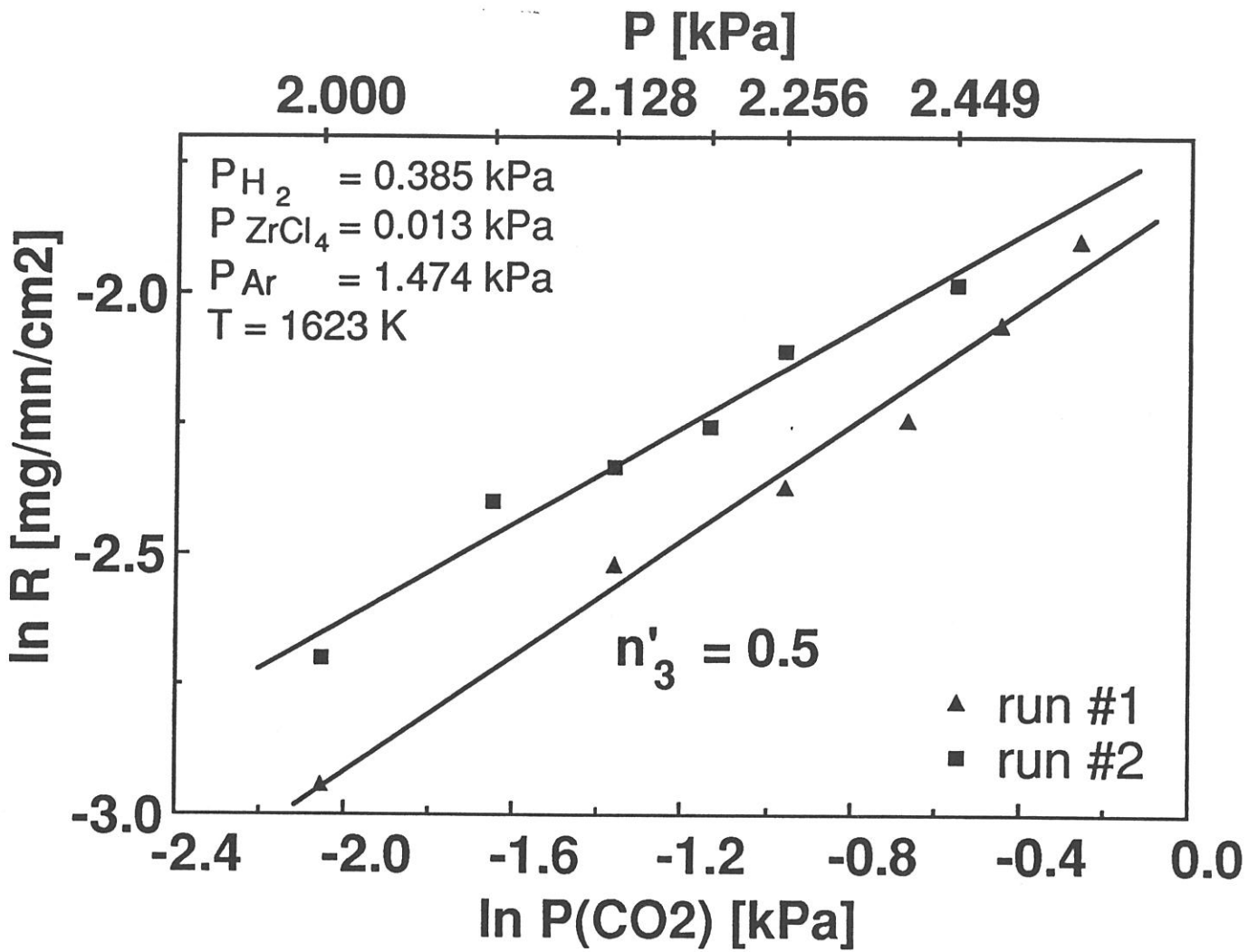


Fig. 13 : Variations of the deposition rate of zirconia as a function of the CO<sub>2</sub> partial pressure

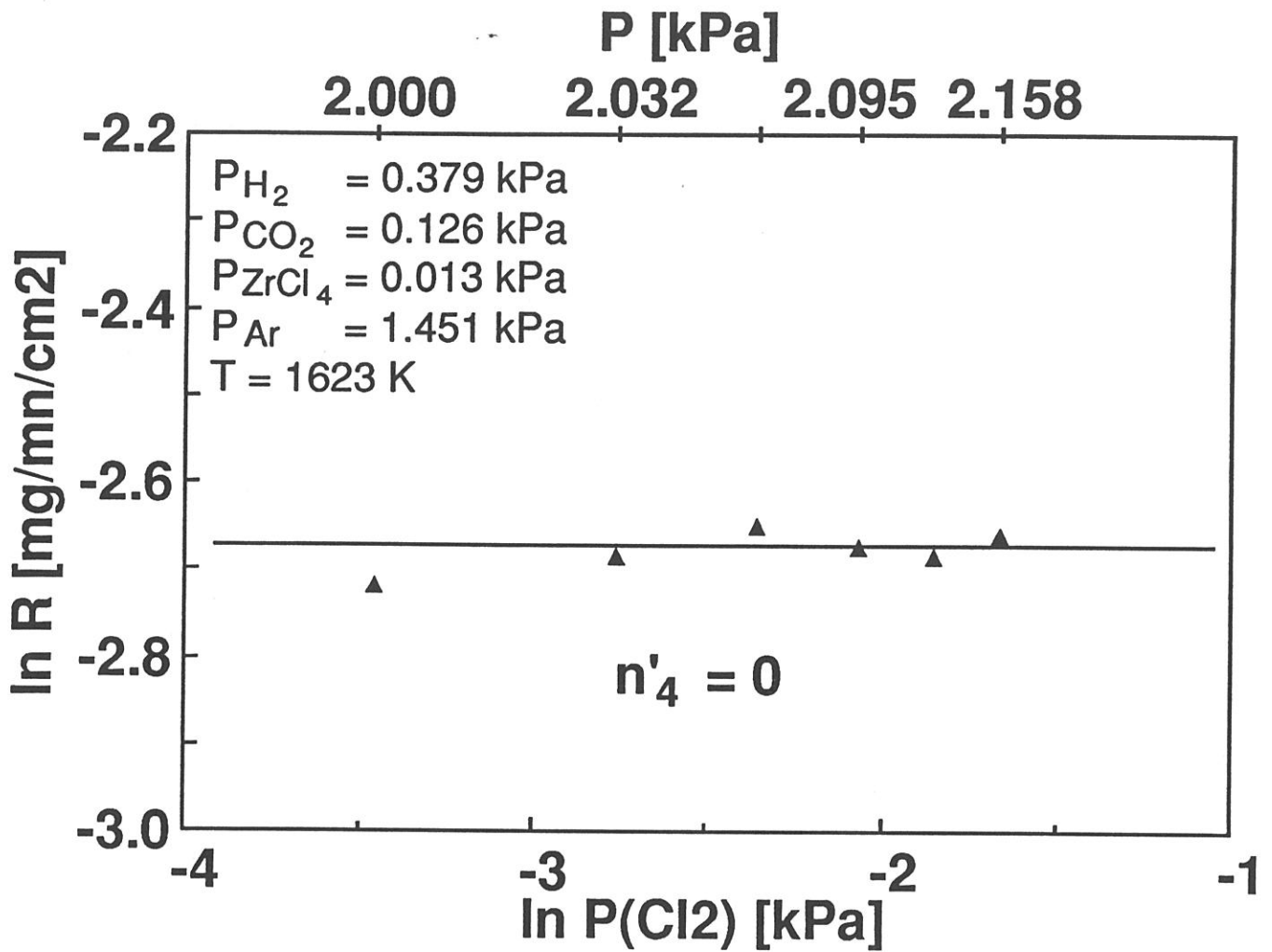


Fig. 14 : Variations of the deposition rate of zirconia as a function of the Cl<sub>2</sub> partial pressure

could be fitted with two apparent reaction orders :  $n'_2 = 2.3$  for  $P_{H_2} < 0.5$  kPa and  $n'_2 = 0.5$  for  $P_{H_2} > 0.5$  kPa.

As a consequence, for  $T = 1623$  K and  $P$  close to 2 kPa, the data have to be fitted with two different kinetic laws depending on the values of the hydrogen partial pressures :

$$R = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) P_{ZrCl_4} P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{2.3}$$

with  $E_a = 154 \pm 2$  kJ. mol<sup>-1</sup> and  $k_0 = 4.1 \cdot 10^{-5}$  mg.mn<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.Pa<sup>-3.8</sup> for  $P_{H_2} < 0.5$  kPa and :

$$R = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) P_{ZrCl_4} P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}$$

with  $E_a = 154 \pm 2$  kJ. mol<sup>-1</sup> and  $k_0 = 3.1$  mg.mn<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.Pa<sup>-2</sup> for  $0.5 < P_{H_2} < 0.705$  kPa

#### 4 - DISCUSSION

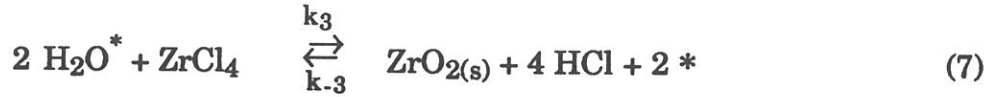
The reaction of water formation is a step which has to be taken into account in the chemical mechanism of zirconia deposition from  $ZrCl_4$ - $H_2$ - $CO_2$  system. The kinetics of this reaction were experimentally studied by Tingey, who derived, over the temperature range 1073-1323 K, a high activation energy of 326 kJ.mole<sup>-1</sup>, a homogeneous mechanism being involved, even in presence of a graphite surface [20]. On the other hand, this reaction of water-gas conversion was found to be catalyzed by various oxide solid surfaces such as alumina, as shown by Amenomiya [21] who reported an activation energy as low as 67 kJ.mole<sup>-1</sup>. The kinetic study of alumina deposition on alumina substrate in the  $AlCl_3$ - $H_2$ - $CO_2$  system, performed by Colmet et al., evidenced an activation energy ranging from 60 to 120 kJ.mole<sup>-1</sup> for temperatures between 1173 and 1473 K [16]. Lastly, Minet et al., in their experimental approach of the CVD of zirconia from  $ZrO_2$ - $H_2$ - $CO_2$  gas mixtures, found an activation energy of the kinetic process close to 400 kJ.mole<sup>-1</sup> in the temperature range 1173-1273 K where the deposit consisted mainly of monoclinic zirconia [13].

The temperatures investigated in the present study being higher than 1273 K, zirconia is probably mainly deposited as tetragonal phase. The relatively low activation energies (40 and 154 kJ.mole<sup>-1</sup>) are found to be rather close to that obtained by Amenomiya. This result could be explained by a catalytic effect of zirconia on which  $H_2$  and  $CO_2$  gaseous species are

heterogeneously converted into water vapour. The thermal activation, observed over a wide temperature range could suggest a control of the kinetic process by the chemical reactions occurring at the growing surface. This result contrasts with the rise of the experimental deposition rate as a function of the total flow rate, which is rather typical for a mass transfer control (fig. 3). Such a kinetic process with an increase of the growth rate versus both temperature and total flow rate could be interpreted on the basis of two simultaneous competing mechanisms resulting in zirconia deposition, the first one governed by chemical reactions and the second one by mass transfers. In this case, the mechanism with the highest rate gives its rate to the overall process. In the low temperature range (e.g.  $1273 \leq T \leq 1523$  K for  $P = 2$  kPa and  $Q = 300$  sccm), the very low activation energy can be attributed either to the convection and/or diffusion step for gaseous species such as  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  or to a highly favored heterogeneous reaction (e.g. the water formation catalysed by the surface or zirconia synthesis from adsorbed  $H_2O$  species). For higher temperatures, the Arrhenius plots exhibit a change towards a higher activation energy, which could mean that the thermal energy is high enough to promote the homogeneous reaction of water formation, giving rise to another deposition mechanism with  $H_2O$  vapor species. The influence of the total pressure on the deposition rate, measured at 1323 K, is a typical behaviour for a kinetic process controlled by chemical reactions, as already reported in the CVD of zirconia or alumina [13].

In the case of a catalytic effect of zirconia surface on the chemical process, a heterogeneous mechanism can be tentatively proposed for the deposition of zirconia from  $ZrCl_4$ - $H_2$ - $CO_2$ . Among the species diffusing towards the surface, the insaturated molecule  $CO_2$  is assumed to be preferentially chemisorbed. Some of these adsorbed molecules can react with hydrogen giving rise to adsorbed  $H_2O$  molecules, resulting after reaction with  $ZrCl_4$  in solid zirconia and  $HCl$  molecules, according to the following set of elementary equations :





where  $^*$  stands for a site of adsorption and  $i^*$  for an adsorbed species.

Among these reactions, the formation of zirconia according to (7) which involves the occurrence of two  $\text{H}_2\text{O}$  molecules adjacently adsorbed, is probably the limiting step of the process. As a consequence, the equilibria (5) et (6) can be considered to occur, the corresponding constants being written as :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\theta_{\text{CO}_2}}{\theta P_{\text{CO}_2}} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{\theta_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (9)$$

where  $\theta$  is the relative amount of free surface sites and  $\theta_i$  the equilibrium coverage of species  $i$  which can be calculated on the basis of the Langmuir model as a function of constant  $K_i$  and partial pressure  $P_i$ .  $\theta$  is given by :

$$\theta = 1 - \theta_{\text{CO}_2} - \theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (10)$$

which gives by using (8) and (9) :

$$\theta = \frac{1}{1 + K_1 P_{\text{CO}_2} + K_1 K_2 P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}}^{-1}} \quad (11)$$

By taking into account the probable dominant coverage of  $\text{CO}_2$  species, the amount of free sites can be reduced to :

$$\theta = \frac{1}{K_1 P_{\text{CO}_2}} \quad (12)$$

On the other hand, the deposition rate of zirconia is given by the rate of step (7) which can be expressed as :

$$R = k_3 \theta_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{ZrCl}_4} - k_{-3} \theta^2 P_{\text{HCl}}^4 \quad (13)$$

which becomes by using (8) and (9)

$$R = k_3 K_1^2 K_2^2 \theta^2 P_{H_2}^2 P_{CO_2}^2 P_{CO}^{-2} P_{ZrCl_4} - k_3 \theta^2 P_{HCl}^4 \quad (14)$$

and finally with (12) :

$$R = k_3 K_2^2 P_{ZrCl_4} P_{H_2}^2 P_{CO}^{-2} - k_3 K_1^{-2} P_{HCl}^4 P_{CO_2}^{-2} \quad (15)$$

The second term of this theoretically derived kinetic law, which quantifies the etching rate in the chemical process, is probably relatively low (e.g. because of a high value of  $K_1$  and a low value of  $k_3$ ). The orders 1 with respect to  $ZrCl_4$  and 2 with respect to  $H_2$  are in good accordance with the corresponding experimental orders. The order with respect to  $CO_2$  experimentally found to be 1/2 could correspond to the dependance in  $P_{CO_2}^{-2}$  occurring in the etching term of the kinetic law. The only disagreement concerns the reaction order with respect to  $HCl$  (which should not be nil if the kinetic law was totally valid). Finally, an investigation of the influence of  $CO$  species and more experiments with  $HCl$  would permit to confirm the validity of the proposed kinetic law.

## ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the support received from SEP through a grant given to E. SIPP, and wish to thank J. REY for his advices in the field of reactor design.

## REFERENCES

- [1] R. N. Tauber, A.C. Dumri and R.E. Caffrey  
J. Electrochem. Soc., **118** (1971) 747.
- [2] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
Composite Science and Technology **37** (1990) 79-107

- [3] K. J. Sladek and W.W. Gibert  
Intern. Chemical Vapor Deposition Conference III, publ. by the Am.  
Nuclear Soc., (1972) 215
- [4] R. L. Hough  
Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. CVD, (F. A. Glaski, eds.), American Nuclear Society,  
Hinsdale (Illinois), (1972) 232-241.
- [5] M. Balog and M. Schieber, M. Michman and S. Patai  
Thin Solid Films, **47** (1977) 109-120.
- [6] L. Ben Dor, A. Elshtein, S. Halabi, I. Pinski and J. Shappir  
Journal of Electronic Materials, **13/2** (1984) 263-272.
- [7] K. Brennfleck, E. Fitzer and G. Schoch  
Proc. 5<sup>th</sup> European CVD Conf. (J. O. Carlsson and J. Lindström, eds.),  
(1985), 63-70, Uppsala Univ. Press, Uppsala
- [8] G. Wahl, S. Schlosser and F. Schmaderer  
Proc. 7<sup>th</sup> Int. CVD Conf. (T. O. Sedgwick et al., eds.), Los Angeles, The  
Electrochem. Soc., (1979) 536-548
- [9] K. Hoh and T. Sugano  
Proc. 1<sup>st</sup> Conf. on Solid State Devices Tokyo, 1969, Supplement to the J. of  
the Japan Soc. of Appl. Physics, **39** (1970) 177-184.
- [10] M.F. Carolan and J.N. Michaels  
Solid State Ionics **25** (1987) 207-216.
- [11] N. H. Tai and T. W. Chou  
J. Am. Ceram. Soc. **72/3** (1989) 414-20
- [12] Y. S. Lin, K. J. De Vries and A. J. Burggraaf  
Colloque de Physique, Complément au Colloque C5, supplément au N°5  
**50** (1989) C5 861-872.
- [13] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
J. of the Less Common Metals, **132** (1987) 273-287.

- [14] R. N. Ghoshtagore  
J. Electrochem. Soc., 117/4 529-534.
- [15] K. Iida and T. Tsujide  
Japanese Journal of applied Physics, 11/6 (1972) 840-849.
- [16] R. Colmet and R. Naslain  
Wear, 80 (1982) 221-231.
- [17] S. W. Choi, C. Kim, J. G. Kim and J. S. Chun  
Proc. 9<sup>th</sup> Int. CVD Conf (McD. Robinson, C. H. J. van den Brekel, G. W. Cullen, J. M. Blocher, Jr, eds.), Pennington, The Electrochem. Soc., (1984) 233-241
- [18] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain, C. Bernard  
J. of the Less-Common Metals, 119 (1986) 219-235.
- [19] E. Sipp, F. Langlais and R. Naslain, C. Bernard  
(to be published).
- [20] G. L. Tingey  
J. Phys. Chem. 70 (1966) 1406.
- [21] Y. Amenomiya  
Journal of Catalysis 55 (1978) 205-212

## INTRODUCTION AU CHAPITRE 4

Après avoir montré (i) que le dépôt de zircônes stabilisées à l'oxyde d'yttrium est thermodynamiquement possible dans certaines conditions, (ii) qu'il est possible de maîtriser de manière précise le débit de chlorure d'yttrium gazeux (chlorure connu pour sa faible volatilité rendant le contrôle de son débit difficile), et (iii) que l'on peut accéder à la cinétique de dépôt grâce à des mesures fines de la vitesse de croissance des films (par la mesure de la prise de masse d'un échantillon de surface connue), il semblait intéressant d'appliquer ces résultats à l'étude cinétique du dépôt de  $Y_2O_3$  dans l'optique de réaliser des films de zircônes stabilisées ou des films d'oxyde d'yttrium pur.

La première partie de ce chapitre s'attache à déterminer les conditions expérimentales de dépôt de  $Y_2O_3$  pur en évitant la formation de  $YOCl$  dont l'existence avait été annoncée dans l'étude thermodynamique du 1<sup>er</sup> chapitre. Dans une deuxième étape, grâce à l'étude de l'influence des paramètres tels que la température de dépôt, la pression totale et le débit total sur la vitesse de dépôt, il est possible de délimiter des conditions expérimentales de dépôt pour lesquelles la vitesse est contrôlée par les réactions hétérogènes de surface. En s'appuyant sur ces éléments, une loi cinétique de dépôt de  $Y_2O_3$  est déterminée par l'étude de l'influence des pressions partielles des principaux gaz sur la vitesse de dépôt (dans les conditions où celle-ci est régie par les réactions hétérogènes de surface).

**CVD OF Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FROM YCl<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar GAS MIXTURES :  
AN EXPERIMENTAL STUDY**

**E. SIPP, F. LANGLAIS and R. NASLAIN**

Laboratoire des Composites Thermostructuraux

(UMR47, CNRS - SEP - UB1), Europarc

1-3 Avenue Léonard de Vinci, F-33600-Pessac (France)

**ABSTRACT**

The CVD of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is studied in a graphite hot-wall deposition chamber from YCl<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar gas mixtures. YCl<sub>3</sub> gas flows are generated by vaporization of liquid YCl<sub>3</sub> in an argon stream and controlled by recording in-situ the weight loss of the YCl<sub>3</sub> graphite crucible with a millibalance. The deposits are performed on alumina substrates and the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-deposition rates are assessed in-situ with a microbalance. When [CO<sub>2</sub>]<sub>in</sub>/[YCl<sub>3</sub>]<sub>in</sub> > 9, the deposits consist of pure Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otherwise YOCl is the main deposited phase. At P = 4 kPa, the deposition process is rate controlled by surface reactions for T < 1100°C and 500 < Q<sub>tot</sub> < 1000 sccm whereas beyond these limits mass transfers across the boundary layer become the rate - limiting phenomena. When controlled by surface reactions, the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition process is thermally activated with E<sub>a</sub> = 616 kJ.mol<sup>-1</sup> ; k<sub>0</sub> = 4.4.10<sup>11</sup> mg.mn<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.Pa<sup>-5</sup> and the apparent partial reaction orders are n<sub>1</sub> = 2 ; n<sub>2</sub> = 2 ; n<sub>3</sub> = 1 and n<sub>4</sub> = 0 with respect to YCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and HCl.

**KEY-WORDS :** CVD, yttria deposit, kinetic law, reaction orders, YCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Ar

## 1 - INTRODUCTION

Yttria is commonly used to stabilize zirconia in its tetragonal or cubic forms. It also exhibits specific properties that might justify its use, as a pure phase, for structural applications at high temperatures. The melting point of yttria, i.e. 2410-2415°C [1,2], is intermediate between those of alumina (2050°C) and zirconia ( $\approx$  2700°C). Yttria is also one of the **most stable refractory oxides** [3,4], it could be used, associated with carbon, up to about 2050°C, i.e. at a service temperature as high as that of zirconia [5]. The density of yttria,  $d = 5.0 \text{ g.cm}^{-3}$ , is much higher than those of covalent ceramics (e.g.  $3.27 \text{ g.cm}^{-3}$  for SiC) but could still be acceptable for specific structural applications. Another important advantage of yttria (with respect to zirconia) lies in the fact that it crystallizes as one **single modification** (cubic cell with  $a = 1.06 - 1.0604 \text{ nm}$ ; crystal structure related to that of  $\text{CaF}_2$ ) stable from room temperature to the melting point [1].  $\text{Y}_2\text{O}_3$  is a white phase when it is stoichiometric whereas it is black when it has been heated at high temperatures under a reducing atmosphere [6].

Several authors have studied the **mechanical properties** of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and the effect of deviations from stoichiometry on its mechanical behavior. According to Fantozzi and Orange, the toughness  $K_{IC}$  of stoichiometric  $\text{Y}_2\text{O}_3$  is  $3.5 \text{ MPa.m}^{1/2}$  whereas it is only  $2.3 \text{ MPa.m}^{1/2}$  for non-stoichiometric yttria. In a similar manner the fracture energy values are respectively  $57 \text{ J.m}^{-2}$  and  $24.5 \text{ J.m}^{-2}$  for stoichiometric and non-stoichiometric yttrias. Finally, they have shown that the hardness does not depend on the chemical composition ( $H_v = 7.4$  and  $7.7 \text{ GPa}$  for stoichiometric and non-stoichiometric yttria) [6]. This feature has been also reported by Tsukuda [7].

The thermostructural application of yttria have remained rather limited up to now, despite the intrinsic properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , possibly due to the high cost of rare earth element compounds. Tsukuda has shown that **yttria pipes** remain undamaged after an ageing treatment of 100 hours in air at 2100°C whereas : (i)  $\text{MgO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pipes broke when aged at 1950°C for 6 and 2 hours respectively and (ii) zirconia pipes aged at 1950°C for 100 hours did not fail but cracked on cooling and therefore could not be used a second time [2].

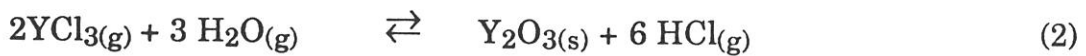
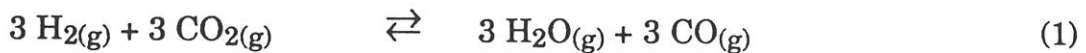
As far as we know, the **chemical vapor deposition** (CVD) of yttria has never been studied in a detailed manner. However, some information on the

CVD of yttria has been available within the frame of studies devoted to mixed oxides involving  $Y_2O_3$ . The first mention of the CVD of yttria was done in studies devoted to the deposition of YIG by Binachon [8] or to that of  $Re_3Fe_5O_{12}$  (with  $Re = Y, Gd$ ) by Kleinert and Kirchof [9]. Further data on the CVD of yttria can be found in the studies related to the deposition of  $Y_2O_3$ -stabilized zirconias [11,12,18]. More recently the research on  $Y_2O_3$ -based superconducting complex oxides (e.g.  $YBaCuO$ ) gave a new interest to the CVD of  $Y_2O_3$  [10,22]. Different gaseous precursors of yttrium have been suggested, the most often used being  $YCl_3$  [8,9] or yttrium organometallic compounds such as 2,2,6,6-tetramethyl heptadionate-(3,5)Y,  $[Y(thd)_3]$  which has the advantage of being stable up to 200-250°C and non-hygroscopic [11-13].

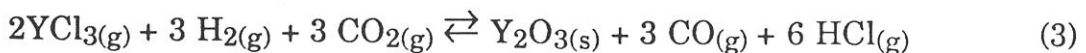
The aim of the present contribution was to derive from an experimental study the **kinetic law** corresponding to the CVD of pure  $Y_2O_3$  from  $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ -Ar mixtures with a view to explore the potential of CVD- $Y_2O_3$  (either as pure  $Y_2O_3$  or  $Y_2O_3$ -stabilized zirconias) as a component in ceramic matrix composites (CMCs).

## 2 - EXPERIMENTAL

The CVD of  $Y_2O_3$  from a gaseous  $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ -Ar mixture is thought to result from the hydrolysis of  $YCl_3$  by water formed in situ by the hydrogen reduction of  $CO_2$  at high temperatures, according to the following overall chemical mechanism (which is similar to those already suggested for the deposition of both alumina and zirconia [14,15] :



or by combining equations (1) and (2) :



## 2.1 - CVD apparatus

The CVD unit which has been used for the deposition of  $Y_2O_3$ -films from  $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ -Ar mixtures is schematically shown in fig. 1. Gaseous  $YCl_3$  is obtained by vaporization of liquid  $YCl_3$ <sup>14</sup> heated in a graphite crucible (diameter : 30 mm ; height : 155 mm) with a r.f. coil and a graphite susceptor. The  $YCl_3$  vapor is transported to the deposition chamber with a flow of argon. The CVD experiments were performed in a hot-wall low pressure deposition chamber consisting of a graphite tube (diameter : 68 mm ; thickness : 4 mm ; height : 350 mm) heated with a r.f. coil and a graphite susceptor. Hydrogen and carbon dioxide were mixed at room temperature then the mixture was preheated by passing across the hot  $YCl_3(g)$  generator and finally admitted to the CVD-chamber. It has been calculated that the deposition substrate has to be located about 30 mm below the hot gas inlet in order to have a laminar flow.

The temperatures of the deposition chamber and  $YCl_3(g)$  generator were measured with B-type Pt/Rh and K-type chromel-alumel thermocouples respectively. The flow rates were measured with mass gas flow-meters<sup>15</sup> for all the common species (i.e. argon, hydrogen, and  $CO_2$ ). Conversely, that of gaseous  $YCl_3$  was measured according to a specifically designed procedure as follows : (i) the graphite crucible containing the  $YCl_3$  source was attached to an electronic millibalance<sup>16</sup> , (ii) the weight of vaporized  $YCl_3$  was continuously recorded versus time and (iii) the  $YCl_3$  gas flow rate was calculated from the crucible weight loss according to the following equation :

$$Q_{YCl_3} [\text{sccm}] = 22\,400 \cdot 60 \cdot \frac{1}{M_{YCl_3} [\text{g}]} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} [\text{g}\cdot\text{s}^{-1}] \quad (4)$$

where  $M_{YCl_3}$  is the molar mass of  $YCl_3$  and  $\Delta m/\Delta t$  the vaporization rate of  $YCl_3$  (i.e. the slope of the  $\Delta m = f(\Delta t)$  straight line when the steady state is achieved). More details about the measurement of  $YCl_3$  gas flow rate have been reported elsewhere [16].

---

<sup>14</sup> from Aldrich (ref. 29,826-3) ;

<sup>15</sup> from ASM ;

<sup>16</sup> type PM400 from METTLER ;

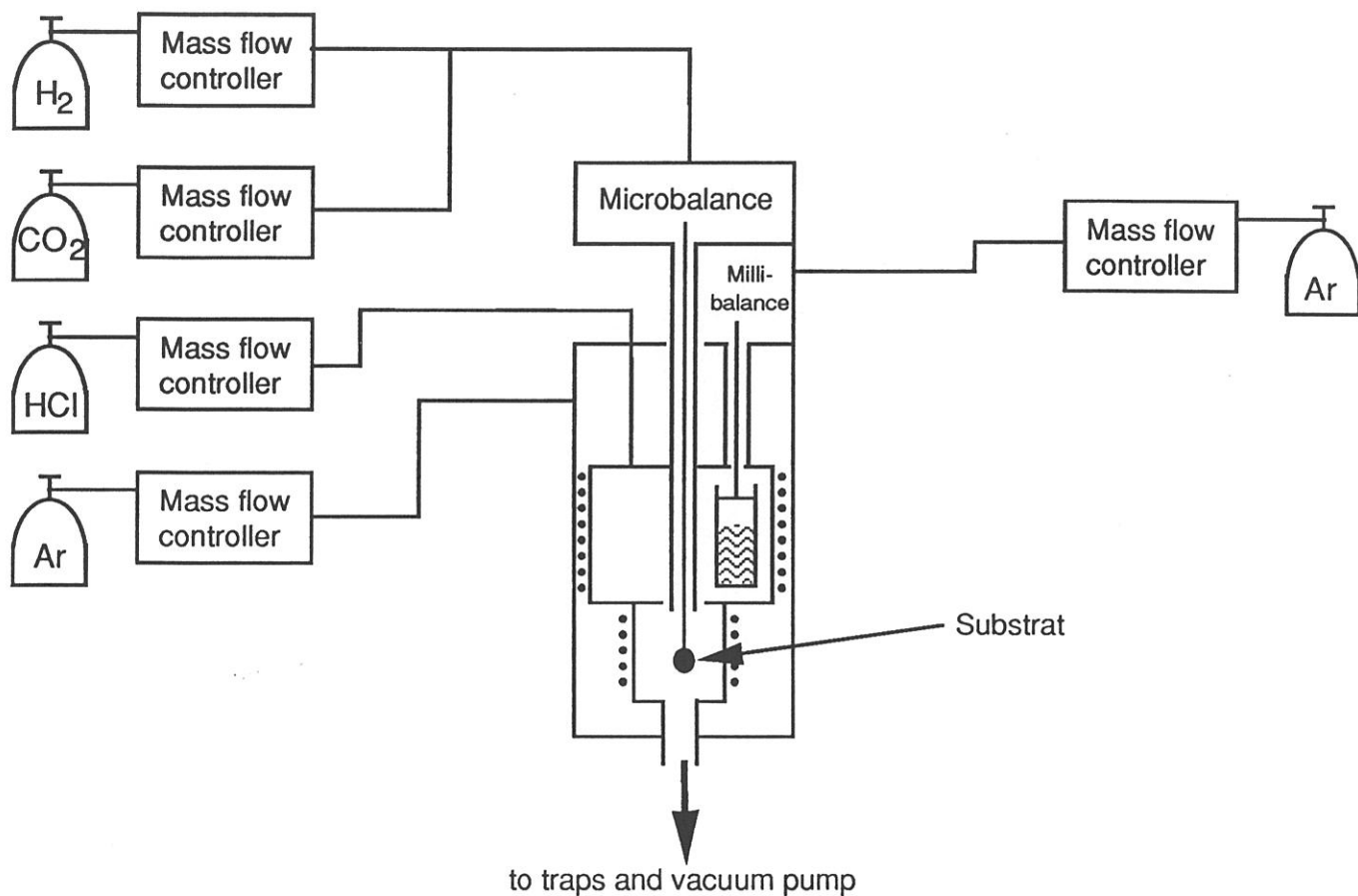


Fig. 1 : Apparatus used for the CVD of  $Y_2O_3$  (schematic)

The total pressure was maintained constant with a pressure controlling device<sup>17</sup> at a given value within the 0.1-13 kPa range. The CVD experiments were performed at temperatures ranging from 1000 to 1300°C, the isothermal zone being of the order of 50 mm ( $\Delta T \pm 6^\circ\text{C}$ ). Deposition occurred on an alumina substrate consisting of cylindrical pellets (diameter : 10 mm ; thickness : 1 mm)<sup>18</sup> attached with a tungsten wire to a microbalance<sup>19</sup>. Under such conditions, the amount of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  deposited on the alumina substrate could be recorded continuously as a function of time with a relative accuracy of the order of  $10^{-6}\text{g}$  (as a matter of fact a weight variation of  $2.5 \cdot 10^{-6}\text{g}$  could be easily detected).

## 2.2 - Deposit characterization

The  $\text{Y}_2\text{O}_3$  CVD films were characterized by X-ray diffraction (XRD with a filtered  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation diffractometer<sup>20</sup> and scanning electron microscopy (SEM)<sup>21</sup>.

## 3 - RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 - Nature of the deposit

CVD-experiments were performed with gaseous  $\text{YCl}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  mixtures corresponding to various  $[\text{CO}_2]_{\text{in}}/[\text{YCl}_3]_{\text{in}}$  ratios, on alumina substrates. As shown in fig. 2, the deposit consists of yttrium oxichloride  $\text{YOCl}$  (mixed with trace amounts of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) for  $[\text{CO}_2]_{\text{in}}/[\text{YCl}_3]_{\text{in}} = 4$  (fig. 2a) whereas it is made of pure  $\text{Y}_2\text{O}_3$  for  $[\text{CO}_2]_{\text{in}}/[\text{YCl}_3]_{\text{in}} = 9$  (fig. 2b).

This result is in full agreement with the conclusions of a thermodynamic study of the deposits obtained from the complex  $\text{ZrCl}_4\text{-YCl}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  system, reported by Sipp et al. [17]. According to these authors,

---

<sup>17</sup> 252A from MKS Instruments

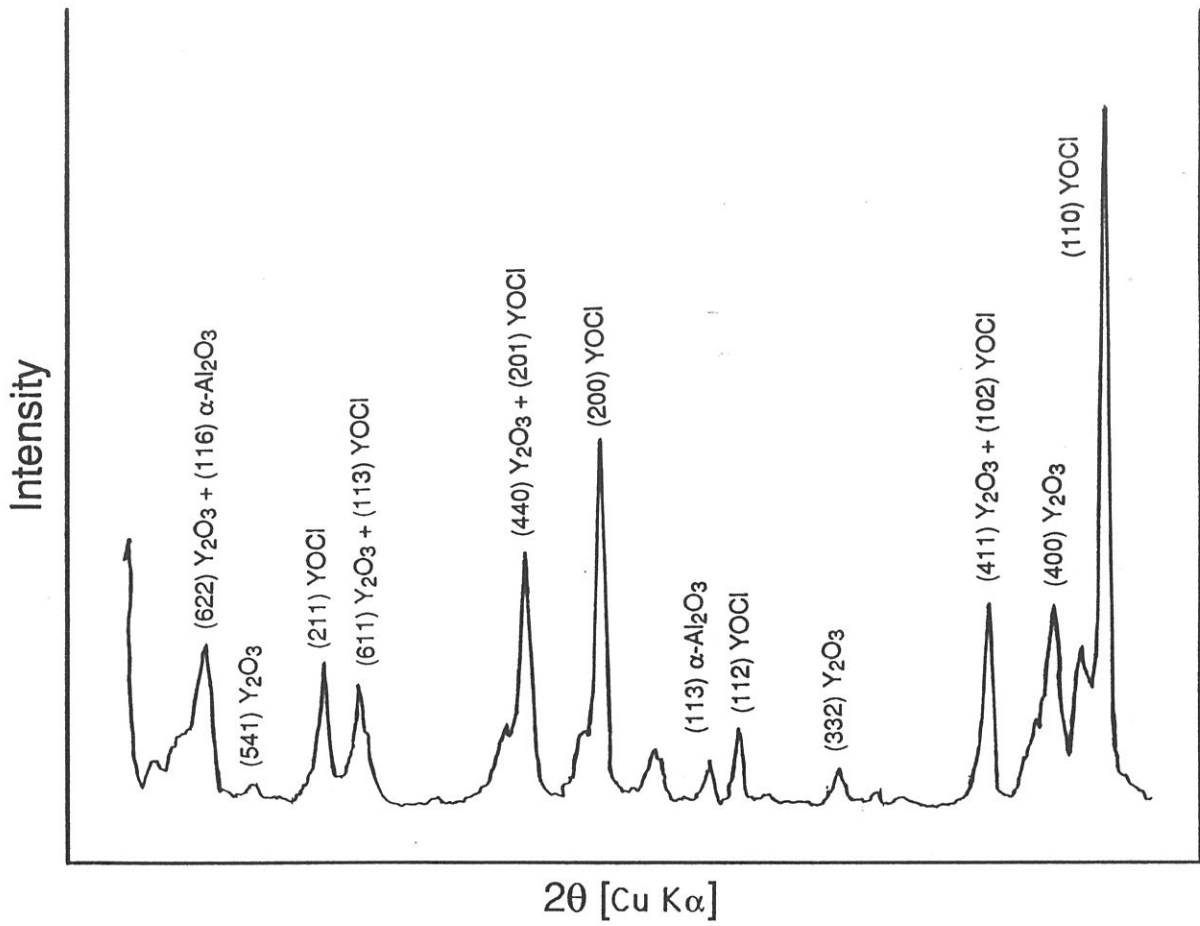
<sup>18</sup> Al23 from DEGUSSA

<sup>19</sup> B 85 from SETARAM

<sup>20</sup> PHILIPS PW 1050

<sup>21</sup> JEOL JSM-840-A

(a)



(b)

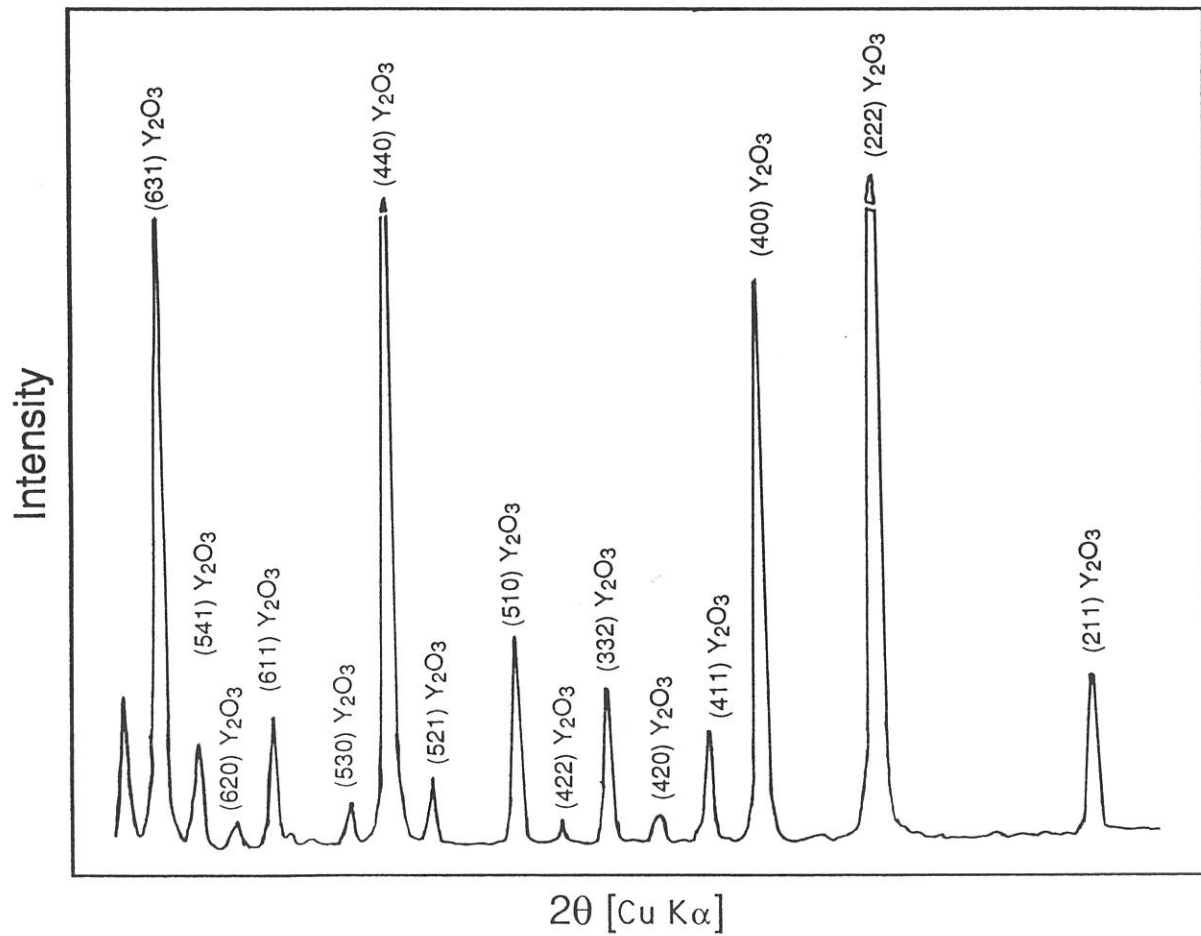


Fig. 2 : Debye-Scherrer patterns of  $Y_2O_3$  deposited from  $YCl_3-H_2-CO_2-Ar$  on an alumina substrate - (a)  $T=1090^\circ C$ ,  $P=4kPa$ ,  $Q_{H_2}=120sccm$ ,  $Q_{CO_2}=40sccm$ ,  $Q_{YCl_3}=4.5sccm$ ,  $Q_{Ar}=460sccm$  - (b)  $T=1090^\circ C$ ,  $P=4kPa$ ,  $Q_{H_2}=60sccm$ ,  $Q_{CO_2}=20sccm$ ,  $Q_{YCl_3}=4.5sccm$ ,  $Q_{Ar}=460sccm$

solid YOCl is formed instead of  $Y_2O_3$  when the initial gas composition is poor in  $CO_2$ .

As shown in fig. 3, the  $Y_2O_3$  deposits (obtained for  $T = 1090^\circ C$  and  $P = 4$  kPa) consist of well faceted irregular platelet-like crystals whose mean size is of the order of  $10 \mu m$ . These crystals are apparently randomly orientated in the deposits.

### 3.2 - Effect of the CVD-parameters on the deposition rate

#### • Temperature

The thermal variations of the deposition rate of  $Y_2O_3$ ,  $R$ , are shown in fig. 4 as Arrhenius plots for two different values of the total pressure (i.e.  $P = 2$  and  $4$  kPa).

At **low pressures** (i.e. for  $P = 2$  kPa), the deposition process does not seem to be thermally activated within the whole temperature range which has been studied. As a matter of fact, the deposition rate slowly decreases in a continuous manner as temperature is increased from  $1000^\circ C$ , a feature which suggests that the deposition kinetics might be already controlled by mass transfer across the boundary layer even at this rather low temperature.

At **higher pressures** (i.e.  $P = 4$  kPa), the data can be discussed on the basis of a more classical scheme. At low temperatures (i.e. for  $T < 1100^\circ C$ ), the deposition process appears to be **thermally activated** as supported by the occurrence of linear relationships between  $\ln R$  and  $1/T$ . The related apparent activation energies are respectively  $514$  ;  $538$  and  $765$   $kJ.mol^{-1}$  with a mean value of  $616$   $kJ.mol^{-1}$ . This value is not too far from that reported previously by Wahl et al. (i.e.  $406$   $kJ.mol^{-1}$ ) [18]. At high temperatures (i.e. for  $T > 1100^\circ C$ ), the deposit rate tends towards a limit, a feature which suggests that the deposition kinetics might be limited by mass transfer across the boundary layer. It is worthy of note that this limit is similar to that achieved at high temperatures for  $P = 2$  kPa.

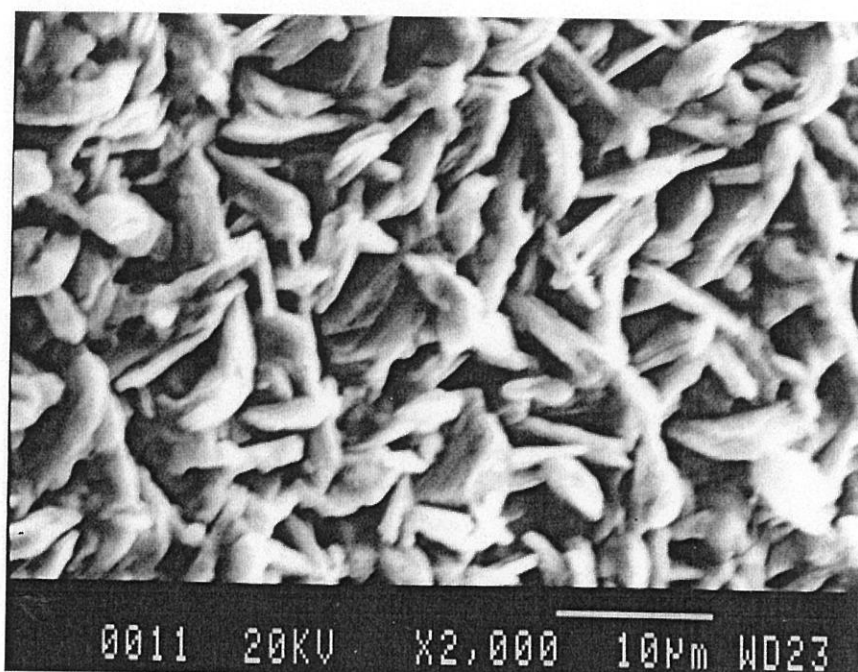


Fig. 3 : SEM micrograph of an  $Y_2O_3$ -deposit obtained at  $T = 1090^\circ C$  and  $P = 4KPa$  on an alumina substrate

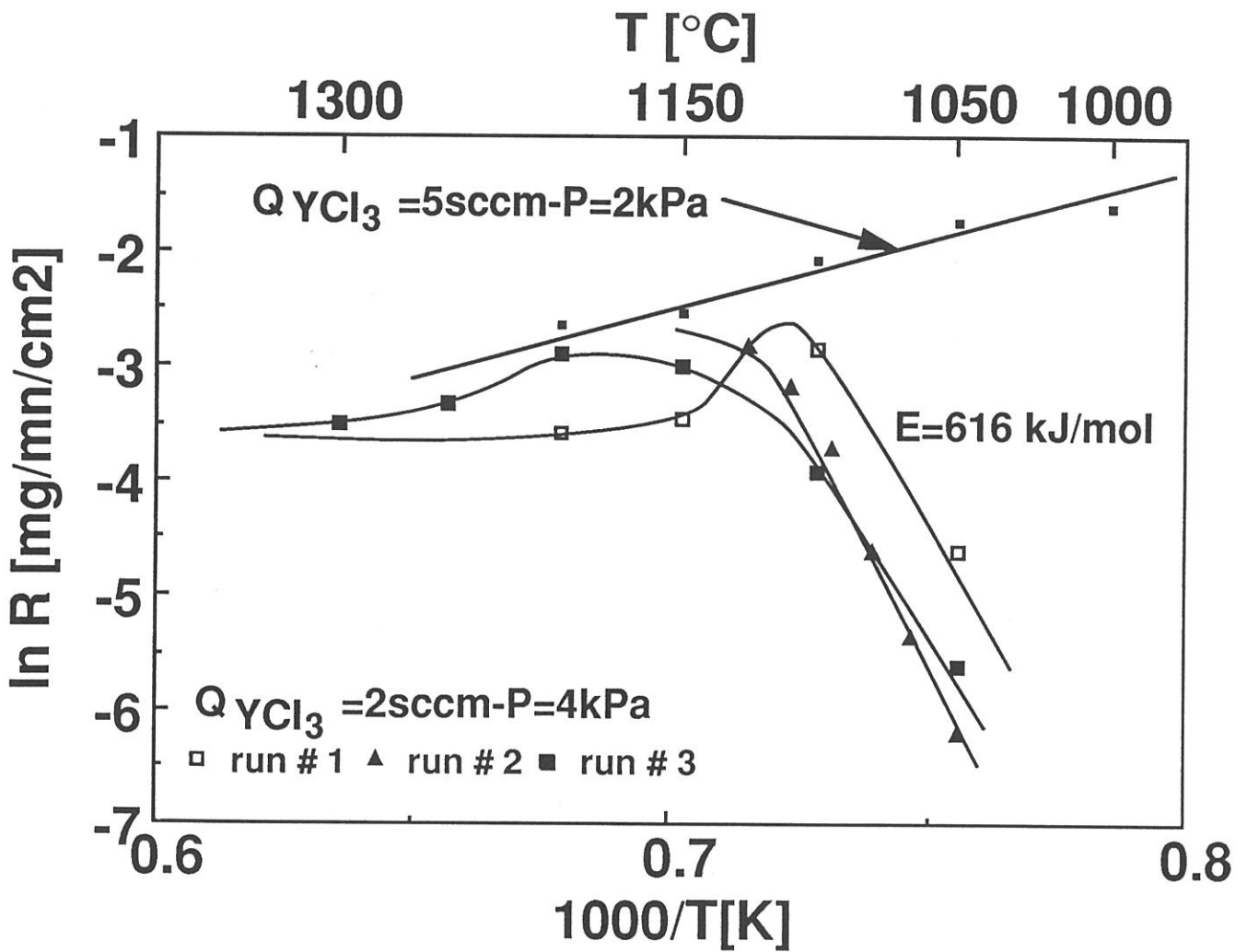


Fig. 4 : Arrhenius plots of the thermal variations of the yttria deposition rate for two pressures ( $Q_{\text{H}_2} = 60 \text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{CO}_2} = 20 \text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 260 \text{ sccm}$ )

- **Total pressure**

The variations of the  $Y_2O_3$  deposition rate as a function of the total pressure are shown in fig. 5 for  $T = 1100^\circ C$  and  $1250^\circ C$ . Generally speaking, the deposition rate is high at low pressures (i.e.  $P < 1$  kPa) then sharply decreases as pressure is raised and finally tends towards a limit (which is roughly the same for the two temperatures). At a given low pressure, e.g.  $P = 2$  kPa, the deposition rate is higher for  $T = 1100^\circ C$  than for  $T = 1250^\circ C$  in agreement with the data shown in fig. 4. On the basis of the data shown in both fig. 4 and 5, it seems that the transition between a deposition process rate controlled by mass transfers and a process limited by surface reaction kinetics, induced by a pressure variation might occur for a pressure close to 2 kPa.

Finally, the general features of the variations of the deposition rate of  $Y_2O_3$  (from  $YCl_3-CO_2-H_2-Ar$ ), as a function of pressure, are somewhat similar to those previously reported for SiC (from  $CH_3SiCl_3-H_2$ ) [19], BN (from  $BF_3-NH_3$ ) [20] and  $ZrO_2$  (from  $ZrCl_4-CO_2-H_2-Ar$ ) [15].

- **Total gas flow rate**

The effect of the total gas flow rate on the deposition rate depends on the dimensions of the CVD-chamber. However, it has to be studied in order to define the conditions under which the deposition kinetics are controlled by surface reactions. Since the CVD - experiments reported in this section were performed at constant temperature, total pressure and chemical composition of the feed gas, any variation of the deposition rate  $Q$  as a function of the total gas flow rate  $Q_{tot}$  has to be related to hydrodynamic effects and not to chemical effects.

The effect of  $Q_{tot}$  on  $R$  is shown in fig. 6. At a rather **high total pressure** (i.e. for  $P = 4$  kPa), the deposition rate first increases rather sharply when  $Q_{tot}$  is raised from 300 to 500 sccm then it remains constant (for 500-900 sccm) and finally increases again (for  $Q_{tot} > 900$  sccm). Under this condition, increasing the temperature (from 1100 to  $1250^\circ C$ ) results in a simple translation of the deposition rate towards higher values. At a **lower total pressure** (i.e. for  $P = 2$  kPa), the  $R = f(Q_{tot})$  curve exhibits the same general features than that obtained for  $P = 4$  kPa. However, the transition between the two first parts of the curve is less pronounced.

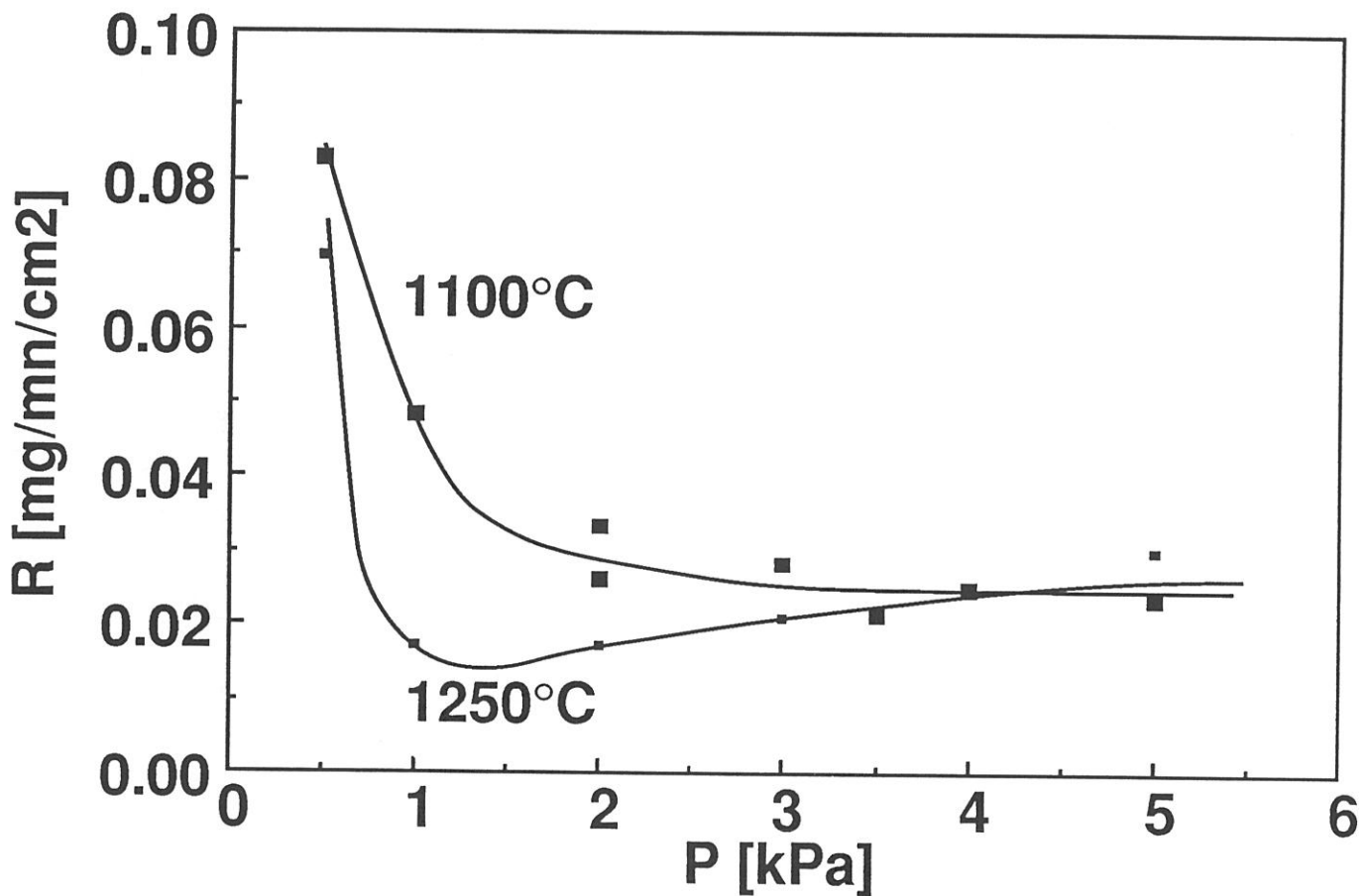


Fig. 5 : Variations of the yttria deposition rate as a function of the total pressure ( $Q_{H_2}=60\text{sccm}$ ,  $Q_{CO_2}=20\text{sccm}$ ,  $Q_{YCl_3}=2\text{sccm}$ ,  $Q_{Ar}=260\text{sccm}$ )

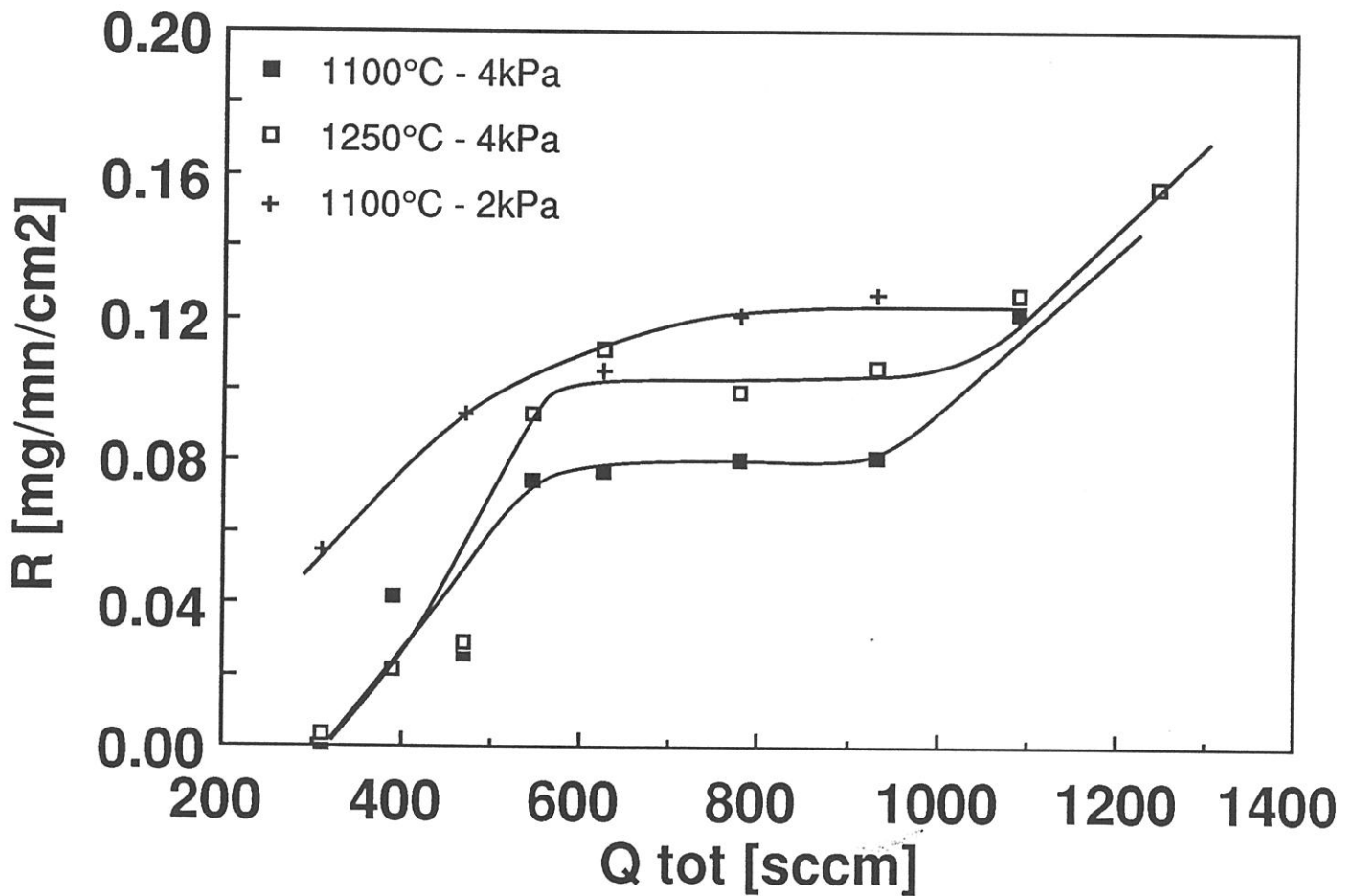


Fig. 6 : Variations of the ytria deposition rate as a function of the total flow rate ( $X_{H_2}=0.193\text{kPa}$ ,  $X_{CO_2}=0.064\text{kPa}$ ,  $X_{YCl_3}=0.003\text{kPa}$ ,  $X_{Ar}=0.740\text{kPa}$ )

The occurrence of a **plateau** in the  $R = f(Q_{tot})$ , suggests that within the corresponding  $Q_{tot}$  range, the deposition kinetics might be controlled by surface chemical reactions and not by mass transfers in the boundary layer. The transition between both regimes as  $Q_{tot}$  is increased is clearly apparent for  $P = 4$  kPa, in agreement with the Arrhenius plots shown in fig. 4. Conversely, it is much less apparent and even questionable for  $P = 2$  kPa.

### 3.3 - Effect of the partial pressures on the deposition rate : partial apparent reaction orders

The CVD-experiments which have been reported in section 3.2 have shown that the deposition process of  $Y_2O_3$  is rate-limited by the surface reactions under the following conditions :  $T < 1100^\circ C$  ;  $P \approx 4$  kPa and  $Q_{tot}$  ranging from 500 to 900-1000 sccm. These conditions were selected in order to establish the **kinetic law** corresponding to  $Y_2O_3$ -deposition from  $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ -Ar, through the study of the effect of the **partial pressures** of the various species (reactants and products) on the deposition rate.

For a species  $i$ , the experiments were performed by maintaining constant the flow rates  $Q_j$  and the partial pressures  $P_j$  of all the species  $j$  (with  $j \neq i$ ) and by varying the total pressure and the partial pressure  $P_i$  of the species  $i$  under consideration. The data are shown in fig. 7-10 as  $\ln R = f(\ln P_i)$  curves. These curves are expected to be straight lines whose slopes are the apparent reaction orders, in agreement with a kinetic law of the following kind :

$$R = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot P_{YCl_3}^{n_1} \cdot P_{H_2}^{n_2} \cdot P_{CO_2}^{n_3} \cdot P_{HCl}^{n_4} \quad (4)$$

where  $k_0$  is the pre-exponential surface kinetics constant,  $E_a$  the apparent activation energy,  $R$  the perfect gas constant and  $n_1, n_2, n_3, n_4$  the apparent partial reaction orders with respect to the reactants ( $YCl_3, H_2, CO_2$ ) and product (HCl).

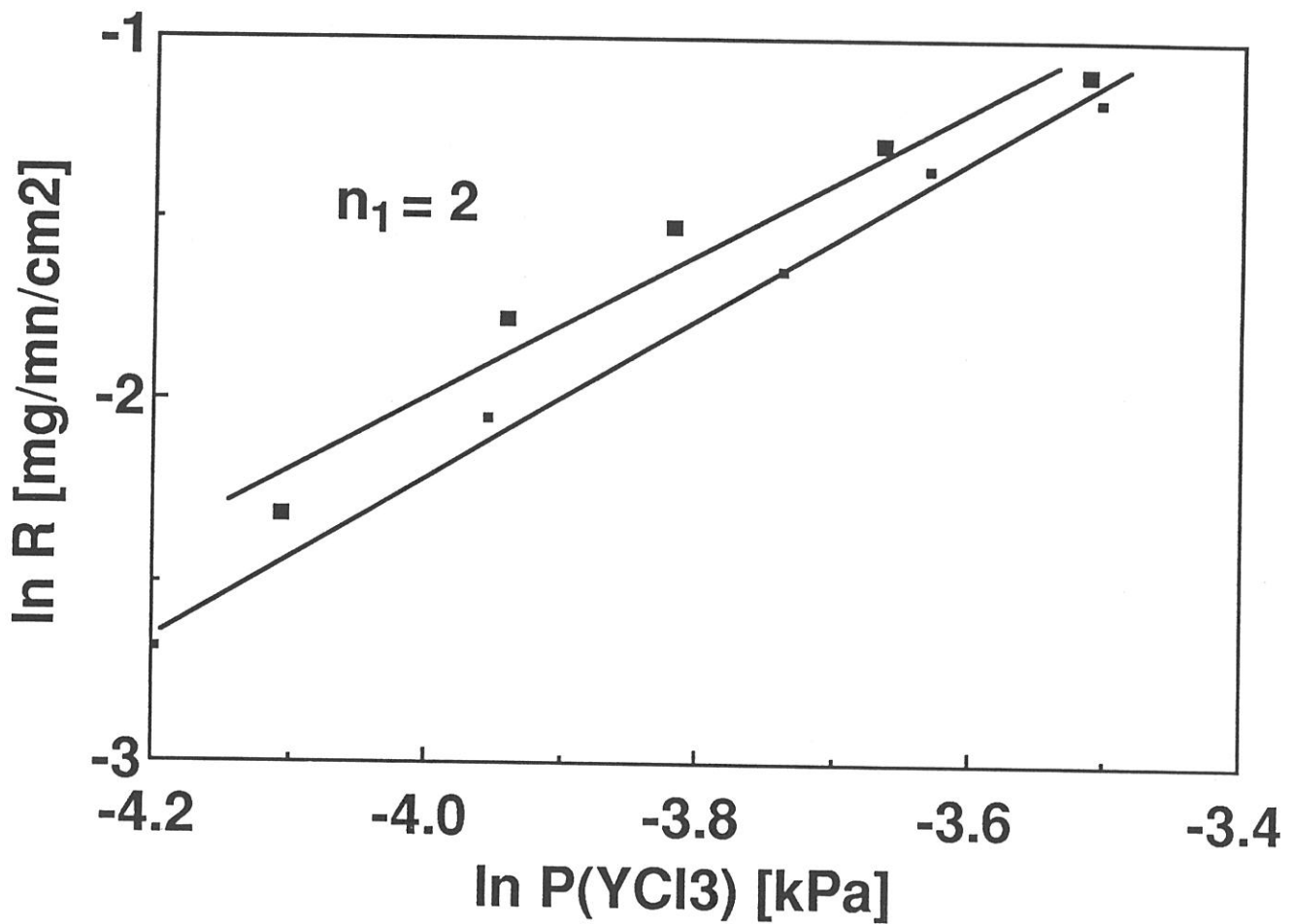


Fig. 7 : Variations of the deposition rate of yttria as a function of the  $\text{YCl}_3$  partial pressure ( $P_{\text{H}_2}=0.771\text{kPa}$ ,  $P_{\text{CO}_2}=0.257\text{kPa}$ ,  $P_{\text{Ar}}=2.955\text{kPa}$ ,  $T=1090^\circ\text{C}$ )

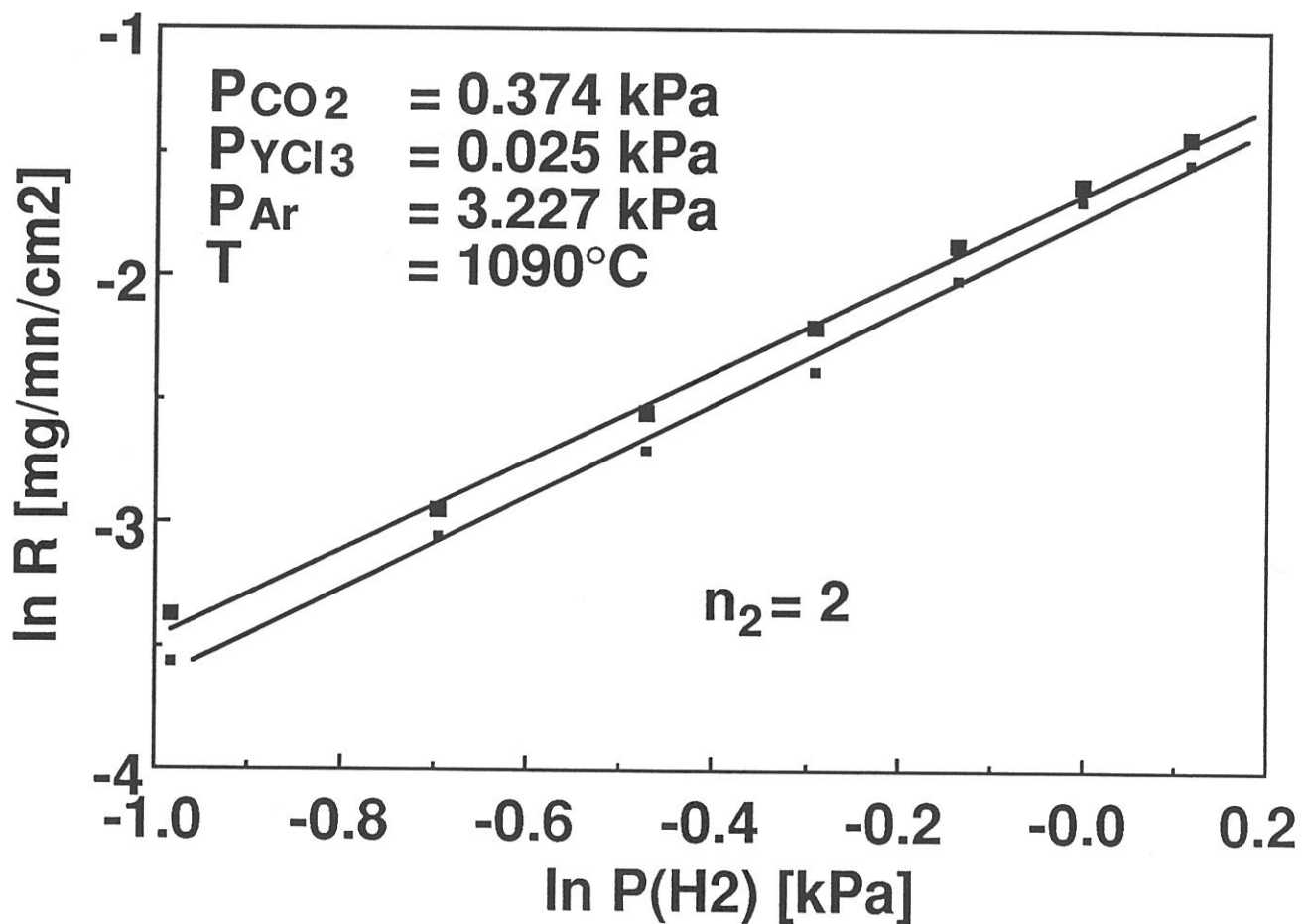


Fig. 8 : Variations of the deposition rate of yttria as a function of the  $H_2$  partial pressure ( $P_{CO_2}=0.374\text{kPa}$ ,  $P_{YCl_3}=0.025\text{kPa}$ ,  $P_{Ar}=3.227\text{kPa}$ ,  $T=1090^\circ\text{C}$ )

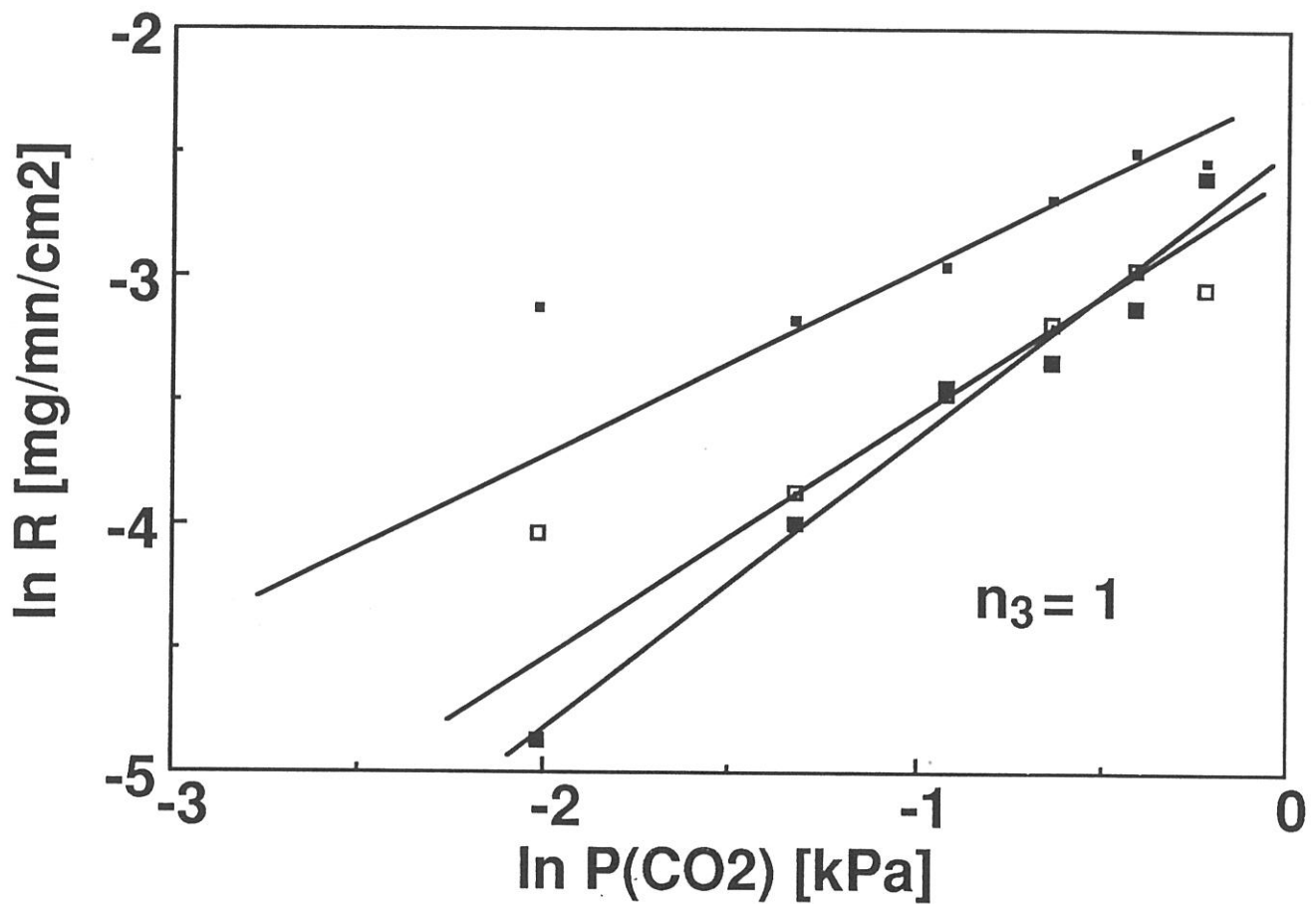


Fig. 9 : Variations of the deposition rate of yttria as a function of the  $\text{CO}_2$  partial pressure ( $P_{\text{H}_2}=0.399\text{kPa}$ ,  $P_{\text{YCl}_3}=0.027\text{kPa}$ ,  $P_{\text{Ar}}=3.442\text{kPa}$ ,  $T=1090^\circ\text{C}$ )

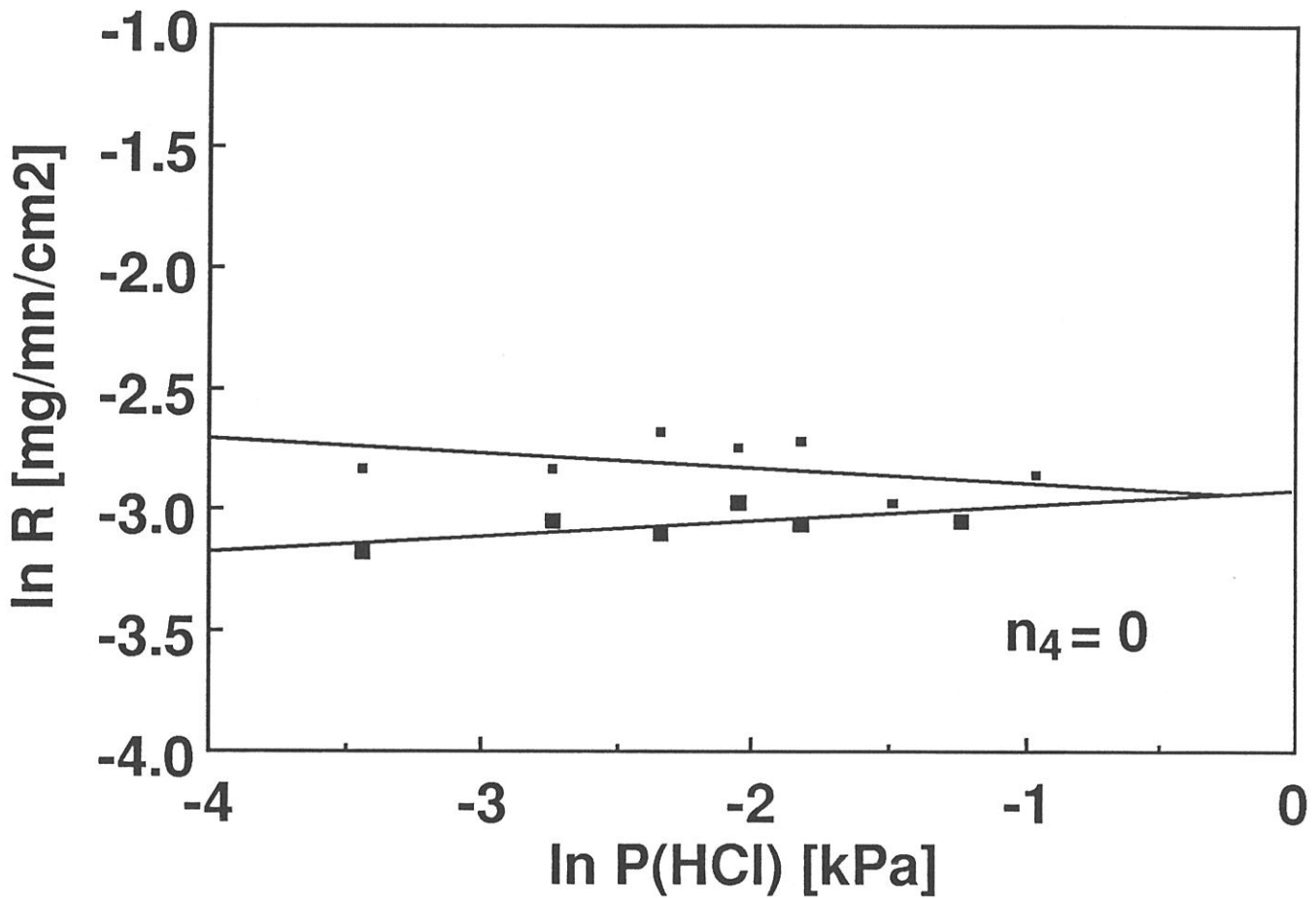


Fig. 10 : Variations of the deposition rate of yttria as a function of the HCl partial pressure ( $P_{H_2}=0.772\text{kPa}$ ,  $P_{CO_2}=0.257\text{kPa}$ ,  $P_{YCl_3}=0.013\text{kPa}$ ,  $P_{Ar}=2.958\text{kPa}$ ,  $T=1090^\circ\text{C}$ )

- **partial reaction orders with respect to reactants**

From the data shown in fig. 7-9, the apparent partial reaction orders with respect to the reactant species are :  $n_1 = 2$  for  $YCl_3$  ;  $n_2 = 2$  for hydrogen and  $n_3 = 1$  for  $CO_2$ .

- **partial reaction order with respect to HCl**

In a CVD-process, it is sometimes of interest to study the effect on the deposition rate, of the addition to the feed gas of increasing amounts of a species which is a reaction product, e.g. HCl in the deposition of  $Y_2O_3$  from  $YCl_3$ - $H_2$ - $CO_2$ -Ar gas mixtures (see equations (2) or/and (3)).

The reaction order  $n_4$  which have been calculated from the data shown in fig. 10 are respectively  $n_4 = 0.06$  and  $-0.07$  for the two series of experiments considered here. Therefore, it was assumed that the apparent partial reaction order with respect to HCl is  $n_4 = 0$ , a feature which means that the addition of HCl to the feed gas has no effect on the deposition rate of  $Y_2O_3$  under the experimental conditions mentioned above.

It is worthy of note that HCl is added to the feed gas, in the deposition of YIG from  $FeCl_3$ - $YCl_3$ - $O_2$ , in order to avoid nucleation phenomena in the gas phase [21]. This result when compared to our data, suggests that the chemical oxidation mechanism of the metal chlorides might be different depending on whether the oxidizing species is molecular oxygen or water vapor.

### 3.4 - Kinetic law

From the data which have been reported in sections 3.1, 3.2 and 3.3, the following kinetics law is proposed :

$$R = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot P_{YCl_3}^2 \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{CO_2}^1 \cdot P_{HCl}^0 \quad (4')$$

where R, the deposition rate is expressed in  $mg.mn^{-1}.cm^{-2}$  ;  $k_0 = 4.4.10^{11} mg.mn^{-1}.cm^{-2}.Pa^{-5}$  and  $E_a = 616 kJ.mol^{-1}$ . It should be emphasized that this law is valid only for the experimental conditions ( $T < 1100^\circ C$  ;  $P \approx 4 kPa$  ;  $500 < Q_{tot.} < 1000$  sccm and for the specified partial pressures) already mentioned.

#### 4 - CONCLUSION

From the experimental data reported in the present contribution on the CVD of  $Y_2O_3$  from  $YCl_3$ - $CO_2$ - $H_2$ -Ar gas mixtures, the following conclusions can be drawn :

(i) - when the amount of the oxidizing source species  $CO_2$  is high enough (i.e. for  $[CO_2]_{in}/[YCl_3]_{in} > 9$ ), the deposit consists of pure  $Y_2O_3$  (conversely,  $YOCl$  becomes the main component when this condition is not fulfilled),

(ii) - at a high enough total pressure (e.g. 4 kPa), the  $Y_2O_3$  deposition process is rate-controlled by surface reactions as long as temperature remains lower than about  $1100^\circ C$  and the total gas flow rate falls within the range 500-1000 sccm. Beyond these limits, mass transfers across the boundary layer become the rate-controlling phenomena.

(iii) - in the surface reaction controlled regime, the deposition process of  $Y_2O_3$  is thermally activated with an apparent activation energy of  $616 \text{ kJ.mol}^{-1}$  and a pre-exponential kinetics constant of  $k_0 = 4.4.10^{11} \text{ mg.mn}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{Pa}^{-5}$ .

(iv) - under the rather narrow experimental conditions studied here, the kinetics law can be written as :

$$R = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot P_{YCl_3}^2 \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{CO_2}^1 \cdot P_{HCl}^0 \quad (4')$$

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by Société Européenne de Propulsion (through a grant given to E.S.) and CNRS. The authors are indebted to C. Robin-Brosse (from SEP) for fruitful discussions on various experimental aspects.

## REFERENCES

- [1] Pascal - Traité de Chimie Minérale - Eléments des Terres Rares - 778
- [2] Y. Tsukuda, Application of Yttria as Refractory Material  
Journal of the Canadian Ceramic Society, **52** (1983) 14-17
- [3] W. D. Kingery  
Property measurements at High Temperatures, John Wiley & Sons,  
eds., New York 1959
- [4] W. D. Kingery  
High Temperature Technology, Proc. International Symposium at  
Asilomar, California, MacGraw-Hill, New York, 1960
- [5] J. L. Pentecost  
High Temperature Inorganic Coatings, Edited by J. Huminik, Jr.,  
Reinhold, New York, (1963) 10
- [6] G. Fantozzi and G. Orange  
J. Am. Ceram. Soc., **72** [8] (1989) 1562-63
- [7] Y. Tsukuda  
Mat. Res. Bull., **16** (1981) 453-459
- [8] J. C. M. Binachon  
Thesis, 30/05/73, Grenoble
- [9] P. Kleinert und J. Kirchhof  
Z. anorg. allg. Chem. **429** (1977) 147-155
- [10] H. Suhr, Ch. Oehr, H. Holzschuh ; F. Schmaderer, G. Wahl ; Th. Kruck,  
A. Kinnen  
Physica C 153-155 (1988) 784-785
- [11] K. Kamata, S. Matsumoto and Y. Shibata  
Yogyo-Kyokai-Shi, **90/1** (1982) 46,47

- [12] K. Brennfleck, E. Fitzer and G. Schoch  
Proc. 5<sup>th</sup> European CVD Conf. (J. O. Carlsson and J. Lindström, eds.),  
(1985), 63-70, Uppsala Univ. Press, Uppsala
- [13] J. P. Dismukes ; J. Kane, B. Binggeli and HP Schweizer  
Chemical Vapor Deposition of Cathodoluminescent phosphor layers  
Proc. 4<sup>th</sup> Intern. Conf. CVD, (G. F. Wakefield and J. M. Blocher, Jr.,  
eds.), The Electrochem. Soc. Inc., Boston (Massachusetts) (1973) 275-282
- [14] R. Colmet and R. Naslain  
Wear, **80** (1982) 221-231.
- [15] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain,  
J. of the Less Common Metals, **132** (1987) 273-287.
- [16] E. Sipp, F. Langlais and C. Bernard  
to be published
- [17] E. Sipp, F. Langlais, R. Naslain and C. Bernard  
to be published
- [18] G. Wahl, S. Schlosser and F. Schmaderer  
Proc. 7<sup>th</sup> Int. CVD Conf. (T. O. Sedgwick et al., eds.), Los Angeles, The  
Electrochem. Soc., (1979) 536-548
- [19] C. Prebende, F. Langlais and R. Naslain  
Submitted to "Journal of the Electrochemical Society"
- [20] T. Matsuda, H. Wakae and T. Hirai  
J. Mater. Sci., **28** (1988) 509
- [21] M. Mikami and K. Matsumi  
Journal of Crystal Growth **37** (1977) 1-8
- [22] L. V. Interrante Z. Jiang and D. J. Larkin  
Preparation of High - Temperature Superconductors  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$   
Chemistry of High - Temperature Superconductors II 168-180  
American Ceramic Society

## INTRODUCTION AU CHAPITRE 5

Les chapitre 3 et 4 ont montré qu'il est possible grâce à une méthodologie mise au point au LCTS d'accéder à la loi cinétique de dépôt d'oxydes tels que  $ZrO_2$  ou  $Y_2O_3$ . Les avantages retirés sont principalement de deux ordres. D'une part, l'accès aux mécanismes chimiques de dépôt est un acquis important dans l'élaboration de matériaux composites céramique-céramique, mais surtout la connaissance de la loi cinétique de dépôt permet l'utilisation de modèles décrivant l'infiltration d'une céramique au sein d'un pore modèle rectiligne. Il faut en effet savoir que si jusqu'à présent, quelques modèles existaient, leur utilisation était quelque peu hasardeuse dans la mesure où ils s'appuyaient le plus souvent sur des loi cinétiques rudimentaires voire estimées. La détermination des lois cinétiques de dépôt de  $ZrO_2$  et de  $Y_2O_3$  avait pour objectif de fournir des données expérimentales plus complètes décrivant les vitesse de dépôt de manière à pouvoir les utiliser dans un modèle développé au LCTS par R. Fedou<sup>22</sup>.

Ce dernier chapitre est une application de ce modèle à la modélisation du profil de dépôt de la zircône au sein d'un pore modèle rectiligne cylindrique. Sont présentées d'une part, les influences de la température, de la pression totale, de la composition de la phase gazeuse et de la géométrie du pore modèle utilisé sur les profils de dépôt de  $ZrO_2$ , d'autre part les concentrations des diverses espèces gazeuses présentes dans le pore au cours d'une infiltration. Une première confrontation avec l'expérience est par ailleurs tentée.

La capacité du modèle à utiliser une loi cinétique faisant intervenir plusieurs espèces gazeuses est ainsi démontrée.

---

<sup>22</sup> R. Fedou, F. Langlais and R. Naslain, Proc.CVD 11 (C. W. Cullen and K. E. Spear, eds.) The Electrochem. Soc., Seattle (1990)

# A MODELLING OF THE ISOTHERMAL/ISOBARIC CVI OF PURE ZIRCONIA IN A STRAIGHT CYLINDRICAL PORE

**R. FEDOU, E. SIPP, F. LANGLAIS and R. NASLAIN**

Laboratoire des Composites Thermostructuraux

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

1-3 Avenue Léonard de Vinci, F - 33600-Pessac (France)

## **ABSTRACT**

The isothermal/isobaric chemical vapor infiltration of zirconia, deposited from  $ZrCl_4$ - $CO_2$ - $H_2$ -Ar mixtures, along a straight cylindrical pore is studied according to a theoretical and experimental approach. A one dimensional model, utilizing kinetic laws established under well-controlled conditions and an iterative numerical solving procedure, are used to calculate the profiles of zirconia thickness and gaseous species concentrations along the pore axis at any given time and to study the effect of the main parameters on the infiltration homogeneity. The total pressure, dilution ratio of the reactants with argon, pore aspect ratio as well as hydrogen partial pressure have an important effect on the profiles, whereas the effect of temperature (within the range 1200-1400 K) and both  $ZrCl_4$  and  $CO_2$  partial pressures is more limited. For a given set of parameters, the profiles usually tend to become steeper near the pore entrance as infiltration proceeds with the occurrence of a bottle neck phenomenon. For a critical time (ranging from a few hours to a few hundreds of days), the pore entrance is sealed by the deposit. Finally, few preliminary experiments performed on model pores (34  $\mu m$  in diameter and with an aspect ratio of 300) are used to validate the model.

**KEY-WORDS:** Zirconia, Chemical Vapor Infiltration, CVI, modelling model pore, ceramic matrix composite, kinetic law

## 1 - INTRODUCTION

Chemical vapor infiltration (CVI) is the most common processing technique used for the production at the plant level of ceramic matrix composites (CMCs). In this process, the ceramic matrix (e.g. SiC) is formed as the result of a chemical reaction taking place between the various species of a gaseous precursor of that matrix (i.e.  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  and  $\text{H}_2$  for SiC) within the pore network of a ceramic fiber preform heated at a moderate temperature (of the order of  $1000^\circ\text{C}$ ). In the original version of the CVI-process, the mass transfers of the gaseous reactants and products in the pore network occur only by diffusion, the infiltration chamber being **isothermal and isobaric (ICVI)**. Under such conditions, temperature and total pressure should be maintained as low as possible in order to lower enough the deposition reaction kinetics (with respect to mass transfer) and to prevent an early sealing of the pore by the deposit (which is preferentially formed near the pore entrances). As a result, in ICVI the infiltration rate is slow (thus requiring infiltration durations of several hundreds of hours) and the composites often exhibit some residual porosity (incomplete densification). On the other hand : (i) a very large number of preforms of complex and different shapes can be treated simultaneously and (ii) the ceramic fibers are undamaged during the composite processing (since it is performed at a low temperature). The feasibility of the ICVI-processing of CMCs has been already established for a variety of matrices including carbon, carbides (SiC,  $\text{B}_4\text{C}$ , TiC), nitrides (BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) and oxides ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) [1-6]. In order to increase the infiltration rate, assisted CVI-processes have been suggested in which a pressure gradient (PG-CVI) or/and a temperature gradient (TG-CVI) are applied to the preform. However, in all these **forced-CVI (FCVI)** processes a specific tooling has to be applied to each preform with thus a significant loss of flexibility [7].

Regarding the long duration required to achieve the fabrication of CMCs by ICVI, it has been thought that theoretical modelling could be used to reduce the number of experiments necessary to work out the ICVI-parameters for any new preform or/and ceramic matrix. Several approaches have been already published [8-18]. Their objective is generally to calculate, for a given porous substrate (which is often a single straight cylindrical pore) and a set of CVI-parameters, the thickness profile of the infiltrated ceramic matrix assuming that the kinetic law of deposition of that ceramics is known for the gaseous precursor and CVI-conditions considered. An analysis of the results of the

modelling studies already published and a comparison with experimental data show that the availability of a proper kinetic law is a critical issue.

Very recently, such a theoretical approach has been done by Fedou et al. for the infiltration of SiC (deposited from a  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$  precursor) in a straight cylindrical pore [19]. One of the advantages of this model lies in the fact that it is general, i.e. it can be applied to any chemical system and it can use any given kinetic law. In the particular case of the infiltration of SiC, a kinetic law assuming an apparent reaction order of one with respect to  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , due to Schoch et al. was used [20]. The results of the calculations were used to study the effect of temperature, total pressure, pore diameter and aspect ratio on the thickness profile of the SiC-deposit along the pore. Finally, some calculated profiles were compared to profiles established experimentally for a model cylindrical straight pore (34  $\mu\text{m}$  in diameter) and a rather good agreement between them was observed.

Zirconia is a refractory oxide which may have a high potential as matrix in CMCs for applications in severe environments (i.e. high temperatures and oxygen containing atmospheres). The feasibility of the processing of  $\text{ZrO}_2$ -matrix composites by ICVI has been established by Minet et al. [21]. However our knowledge in this field remains more limited than for the related SiC-matrix composites.

The objective of the present contribution is to show that the Fedou model can be used to study the effect of the ICVI-parameters on the thickness profile of zirconia infiltrated in a model cylindrical straight pore (open at both ends) from a gaseous  $\text{ZrCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  precursor, on the basis of a complex kinetic law which has been recently proposed by Sipp et al. [22].

## **2 - THE ICVI-MODELLING OF A STRAIGHT CYLINDRICAL PORE**

### **2.1 - Hypotheses and calculation procedure**

The model proposed by Fedou et al. for the infiltration of a pore with a ceramic deposited from a gaseous precursor, has been presented elsewhere [19]. It will be sufficient here to recall the hypotheses which have been made, the basic equations being given in appendix.

(i) - The model pore is assumed to be initially cylindrical (diameter :  $\varnothing_0$  ; length :  $L$ ), open at both ends. It is postulated that it remains straight and symmetrical with respect to its center during the infiltration process.

(ii) - The origin of time ( $t=0$ ) is chosen as corresponding to the first mass transfer steady state (assumed to be rapidly achieved with respect to the pore diameter variations). The infiltration process is considered as a series of quasi-steady states of mass transfers.

(iii) - Since in a fiber preform, the pores exhibit a high  $L/\varnothing_0$  aspect ratio, a one-dimensional theoretical approach is used, i.e. the concentrations of the gaseous species are constant in a cross section of the pore and at any time  $t$ , they depend only on the axial coordinate  $z$ . (defined as the distance from pore entrance). The pore profile at any time  $t$  is given by the variations of its diameter  $\varnothing(z,t)$  as a function of  $z$ . Since the pore is assumed to remain symmetrical, the study is limited to  $0 \leq z \leq L/2$ .

(iv) - The pore is isothermal, i.e. the temperature in the pore is assumed to remain constant with respect to both time and space coordinates.

(v) - The mass transfers of the gaseous species along the pore are controlled by diffusion (Knudsen and Fick types), the forced convection being negligible in small pores (however, convection terms arising from mole number changes in the chemical reactions, are considered but can become also negligible when the reactants are highly diluted).

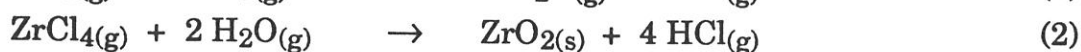
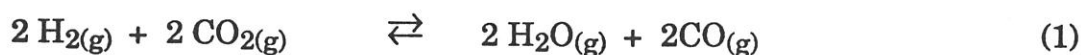
(vi) - No homogeneous reaction occurs in the pore during the infiltration process.

The differential equations, expressing the mass conservation (see appendix), are solved according to an iterative procedure and a numerical method utilizing finite differences, the first calculation being performed for the pore of constant initial diameter (i.e. for  $\varnothing(z,0) = \varnothing_0$ ). At each iteration, a concentration profile for each gaseous species  $i$ ,  $c_i(z,t)$  and a pore diameter profile  $\varnothing(z,t)$  are calculated along the pore and used in the next iterative step. This iterative procedure is stopped when the pore entrance becomes sealed by the deposit, i.e. when  $\varnothing(0,t) = 0$ .

In the following, the results of the calculations which have been performed for the infiltration of pure zirconia deposited from ZrCl<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar, are presented mainly as ZrO<sub>2</sub>-thickness profiles for an infiltration duration t<sub>c</sub> corresponding to Ø(0,t) = 0 (entrance pore sealing).

## 2.2 - Kinetic law and diffusion coefficients

As discussed elsewhere [22], the deposition of zirconia from ZrCl<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar gas mixtures is assumed to occur according to the following chemical overall mechanism :



or by combining (1) and (2) :



with  $\Delta G_{1200}^{0,R(2)} = -183.66 \text{ kJ.mol}^{-1}$  and with  $\Delta G_{1200}^{0,R(3)} = -189.85 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

The gaseous reactants are ZrCl<sub>4</sub> ; CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> whereas the gaseous products which are formed simultaneously with the zirconia deposit are CO and HCl.

The calculations of the ZrO<sub>2</sub>-deposit profiles and of the gaseous species composition profiles along the pore require two kinds of numerical data : (i) the kinetic laws corresponding to the deposition of ZrO<sub>2</sub> and (ii) the diffusion coefficients of the various species in the gas phase (see appendix).

### 2.2.1 - Kinetic laws

The kinetic laws corresponding to the deposition of ZrO<sub>2</sub> according to the overall equation (3) have been established within various temperature, total pressure and gas phase composition ranges with a specifically designed CVD-apparatus which has been described elsewhere [22]. The deposition rates were measured in-situ with a microbalance. All the various gas flow rates (for H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, HCl, Cl<sub>2</sub>) were measured with mass gas flowmeters whereas that of

ZrCl<sub>4</sub> (generated from direct chlorination of zirconium chips set in a graphite crucible) was accurately derived from the weight loss of the zirconium bed continuously recorded with a millibalance versus time. Two different activation energy values were calculated from Arrhenius plots and the apparent partial reaction orders, were observed to be : (i) equal to zero with respect to HCl, Cl<sub>2</sub> and Ar and (ii) different from 0 for ZrCl<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. In the particular case of H<sub>2</sub>, two different reaction orders were observed depending on the hydrogen partial pressure considered.

On the basis of these experimental data, three different kinetic laws were established, for a total pressure ranging from 2 to 5 kPa, corresponding to the following general equation :

$$R = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R}T}\right) \cdot P_{\text{ZrCl}_4}^{n_1} \cdot P_{\text{CO}_2}^{n_2} \cdot P_{\text{H}_2}^{n_3} \quad (4)$$

where R is the reaction rate (mg/mn/cm<sup>2</sup>), k<sub>0</sub> the pre-exponential kinetic constant, E<sub>a</sub> the apparent activation energy,  $\mathcal{R}$  the perfect gas constant (8.32 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), T the temperature (in Kelvin), P<sub>ZrCl<sub>4</sub></sub> ; P<sub>CO<sub>2</sub></sub> and P<sub>H<sub>2</sub></sub> the partial pressures of the reactants and n<sub>1</sub> ; n<sub>2</sub> ; n<sub>3</sub> the related apparent partial reaction orders. The numerical values of k<sub>0</sub> ; E<sub>a</sub> ; n<sub>1</sub> ; n<sub>2</sub> and n<sub>3</sub> are listed in table I for the three kinetic laws within their P ; T and P<sub>H<sub>2</sub></sub> validity domains.

### 2.2.2 - Diffusion coefficients

As shown in appendix, the effective diffusion coefficients D<sub>i</sub> were calculated, for each species i, considering both the Knudsen diffusion coefficient D<sub>i</sub><sup>k</sup> and the Fick diffusion coefficient D<sub>i</sub><sup>0</sup> (equation A3).

The Knudsen coefficient D<sub>i</sub><sup>k</sup> of a species i in a pore diameter Ø was calculated, on the basis of the gas kinetics theory, according to the following equation :

$$D_i^k = \frac{\phi}{3} \left[ \frac{8\mathcal{R}T}{\pi M} \right]^{1/2} \quad (5)$$

where  $\mathcal{R}$  is the perfect gas constant and M<sub>i</sub> is the molar mass of species i.

| Validity domains   | $k_0$<br>[mg.mn <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> .Pa <sup>-Σni</sup> ] | $E_a$<br>[kJ.mol <sup>-1</sup> ] | $n_1$<br>(ZrCl <sub>4</sub> ) | $n_2$<br>(CO <sub>2</sub> ) | $n_3$<br>(H <sub>2</sub> ) |
|--|---|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| T<1523 K   | 6.10 <sup>-8</sup>  | 39.5±1                           | 1                             | 1/2                         | 2.0                        |
| 1523<T<1823 K<br>P <sub>H<sub>2</sub></sub> <0.5 kPa     | 4.1.10 <sup>-5</sup>  | 154±2                            | 1                             | 1/2                         | 2.3                        |
| 1523<T<1823 K<br>0.5<P <sub>H<sub>2</sub></sub> <0.7 kPa | 3.1   | 154±2                            | 1                             | 1/2                         | 1/2                        |

**Table I:** Numerical values of  $k_0$ ,  $E_a$ , and apparent partial reaction orders for the three kinetic laws and for a total pressure ranging from 2 to 5 kPa, according to [22].

The Fick diffusion coefficient  $D_i^0$  of a species  $i$  in a gas mixture whose composition is defined by molar fractions  $x_i$  and  $x_j$  (with  $j \neq i$ ) was calculated according to equation A4 (see appendix) from the various  $D_{ij}$  binary diffusion coefficients.

The  $D_{ij}$  binary diffusion coefficients were calculated according to the following equation :

$$D_{ij} = 1.858 \cdot 10^{-27} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \left[ \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{1/2} \quad (6)$$

where  $D_{ij}$  is expressed in  $m^2 \cdot s^{-1}$ ,  $T$  in Kelvin,  $P$  in atm,  $\sigma_{ij}$  (collision diameter) in m and  $\Omega_D$  (collision integral) is dimensionless. The values of  $\Omega_D$  are extrapolated from Hirschfelder table [24] and  $kT/\epsilon_{ij}$  values (where  $\epsilon_{ij}$  is the maximum attractive energy between two molecules and  $k$  the Boltzmann constant) with :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (7)$$

$$\frac{\epsilon_{ij}}{k} = \left( \frac{\epsilon_i}{k} \cdot \frac{\epsilon_j}{k} \right)^{1/2} \quad (8)$$

The values which have been retained for  $\sigma_i$  and  $\frac{\epsilon_i}{k}$  for  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $Ar$  are taken from [25] and listed in table II. Those for  $ZrCl_4$  have been estimated according to a procedure described in [26], and are shown in table II.

### 3 - RESULTS OF THE CALCULATIONS

As already mentioned, the calculations which were performed according to the model presented in section 2.1 and in appendix on the basis of the data presented in section 2.2, give the gas phase composition in the pore and the pore diameter for any values of the space-time coordinates  $(z,t)$  and for any given infiltration conditions (i.e. temperature, total pressure, feed gas composition and initial pore dimensions).

| Species i         | $\sigma_i$ [nm] | $\frac{\epsilon_i}{k}$ [K] |
|-------------------|-----------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub>    | 0.2827          | 59.7                       |
| CO                | 0.3690          | 91.7                       |
| CO <sub>2</sub>   | 0.3941          | 195.2                      |
| HCl               | 0.3339          | 344.7                      |
| Ar                | 0.3542          | 93.3                       |
| ZrCl <sub>4</sub> | 0.61            | 1363.2                     |

Table II: Values of  $\sigma_i$  and  $\frac{\epsilon_i}{k}$  which have been retained for the calculation of  $\Omega_D$

A CVI-experiment is usually performed under conditions which maintain the pores open as long as possible in order to achieve a low residual porosity. Therefore, in the following sections, the emphasis will be on the study of the effect of the CVI-parameters on the **ZrO<sub>2</sub>-thickness profiles** calculated for a **critical time  $t = t_c$**  corresponding to the pore entrance sealing by the deposit. These profiles could be regarded as limits. In addition, a few examples of in-pore gas phase composition profiles will be presented and discussed as well as a few examples of ZrO<sub>2</sub> thickness profiles for short infiltration durations (i.e. for  $t \ll t_c$ ).

### 3.1 - Effect of the infiltration parameters on the zirconia deposit profiles along the pore (at $t = t_c$ )

#### • Temperature

As already mentioned, ICVI-experiments are usually performed at temperatures as low as possible, temperature being known to have a very strong effect on the infiltration homogeneity [19,23]. A first series of calculations have been run for  $1173 < T < 1373$  K (assuming that the first kinetic law (see table I) is valid within this whole temperature range) and for a pore 100  $\mu\text{m}$  in diameter and 10 mm in length (such a pore is actually observed in 2D fiber preforms commonly used as starting material for the preparation of many laboratory-scale CMC specimens [27]). The calculated zirconia thickness profiles are shown in fig. 1, for two different feed gas compositions.

For a given feed gas composition, an effect of temperature on the zirconia thickness profile (at  $t = t_c$ ) is observed but it remains **rather moderate**, particularly when the reactants are highly diluted with argon. As previously reported by many authors for the CVI of carbides (i.e. SiC ; B<sub>4</sub>C or TiC), the best results in terms of thickness homogeneity are obtained for the **lowest temperature** value [12,23,27]. These results are consistent with the conclusions drawn by Minet et al. in their experimental study of the ICVI of zirconia in various complex fiber preforms [21].

The effect of temperature on the deposit thickness profile is much weaker for zirconia (within the 1173-1373 K range) than for the carbide matrices. This is obviously related to the very different values of the corresponding apparent activation energies. In their modelling of the ICVI of

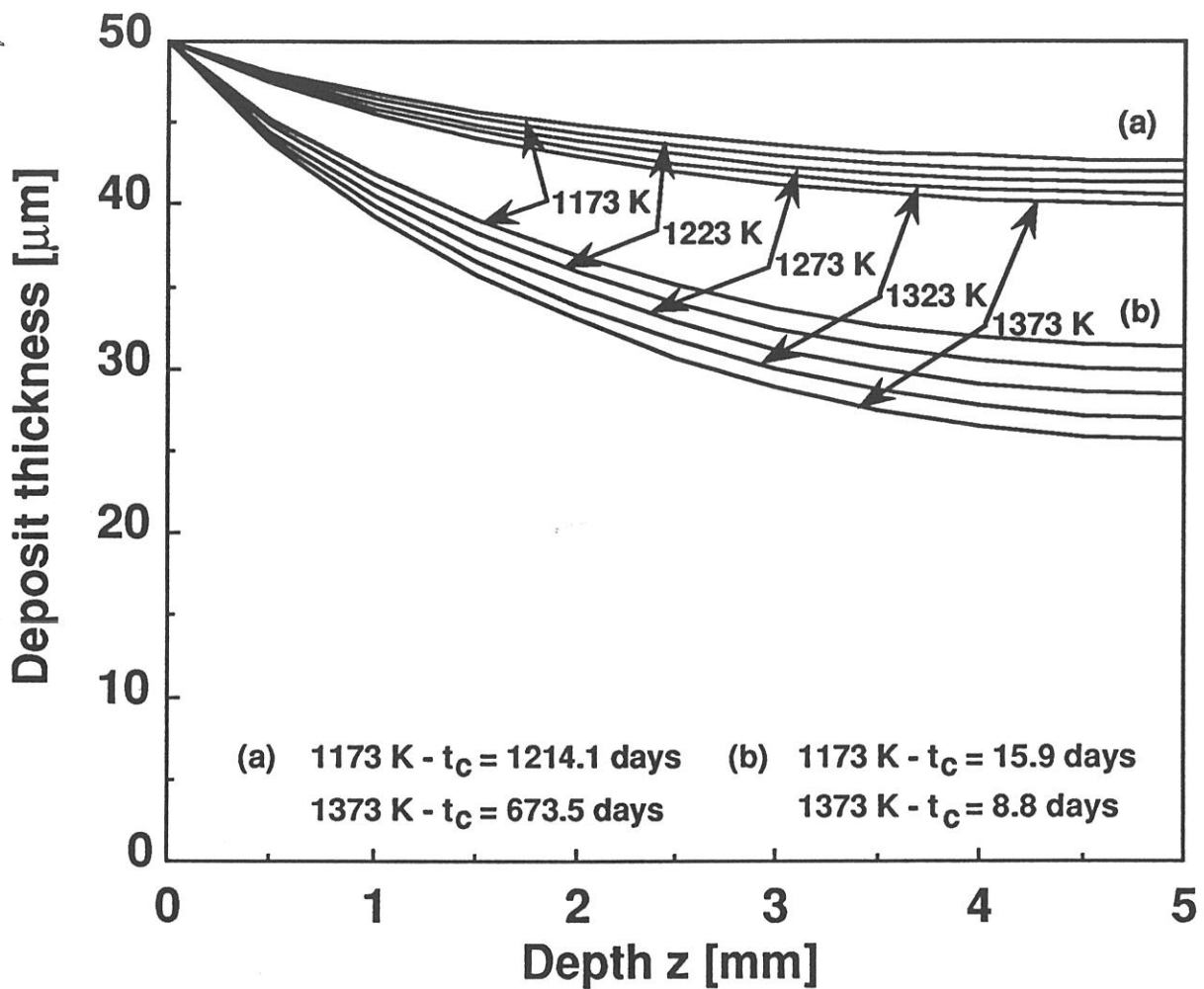


Fig. 1 : Influence of temperature on the calculated thickness profiles of a zirconia deposit obtained from a  $ZrCl_4 - H_2 - CO_2 - Ar$  gas mixture :  $P=2kPa$  ;  $\varnothing_0=100\mu m$  ;  $L/\varnothing_0=100$  ; (a) :  $\alpha_{H_2}=30$  ;  $\alpha_{CO_2}=10$  ;  $\alpha_{ZrCl_4}=1$  ;  $\alpha_{Ar}=1200$  and (b) :  $\alpha_{H_2}=0.3$  ;  $\alpha_{CO_2}=0.1$  ;  $\alpha_{ZrCl_4}=1$  ;  $\alpha_{Ar}=12$  (where  $\alpha_i=[i]/[ZrCl_4]$ )

SiC (deposited from  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$  mixtures), Fedou et al. [19] have used a kinetic law with  $E_a = 225 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [20] whereas the activation energy used here for zirconia is only  $E_a = 39.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  within this temperature range. Results close to those reported for SiC would be obtained for zirconia in the 1523-1823 K range where the apparent activation energy is  $154 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (table I).

It is worthy of note that the zirconia thickness profiles calculated for the lowest temperatures are not as flat as they are for the infiltration of SiC from  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$  [19]. This feature could be related to the difference that exists between the diffusion coefficients of the actual source species, i.e.  $\text{CH}_4$  and  $\text{SiCl}_2$  for SiC [19] and  $\text{ZrCl}_4$  for zirconia, the former being higher than the latter.

The critical times  $t_c$  corresponding to the feed gas composition ((a) in fig. 1) yielding the best infiltration homogeneity are very long for the pore considered here, i.e. 1214 days at 1173 K owing to the low deposition rate of zirconia at this temperature. They can be significantly lowered, i.e.  $t_c = 16$  days at 1173 K, when a reactant-rich feed gas composition is used ((b) in fig. 1). However, under such conditions : (i) the infiltration homogeneity is not as good as in (a) and (ii) the temperature effect becomes more important.

#### • Total pressure

Zirconia thickness profiles at  $T = 1173 \text{ K}$  corresponding to various total pressures (ranging from 2 to 5 kPa) are shown in fig. 2 for the same model pore ( $\varnothing_0 = 100 \mu\text{m}$  ;  $L = 10 \text{ mm}$ ). It clearly appears from the calculated profiles that total pressure has a very **strong effect** on the infiltration homogeneity. It is even more pronounced than for the infiltration of SiC from  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$  mixtures. As an example, the profile variations observed for zirconia when  $P$  is increased only from 2 to 5 kPa is similar to that reported by Naslain et al. for SiC when  $P$  is raised from 2 to 100 kPa for the same temperature and pore dimensions [23]. This feature could be related : (i) to the difference that exists between the kinetic laws (the overall reactions orders are respectively 3.5 for zirconia (table I) and 1 for SiC [20]) and (ii) to the pressure dependence of the Fick diffusion coefficients.

It is worthy of note that the infiltration homogeneity of zirconia is rather good for the lowest total pressure value considered in the calculations, i.e.

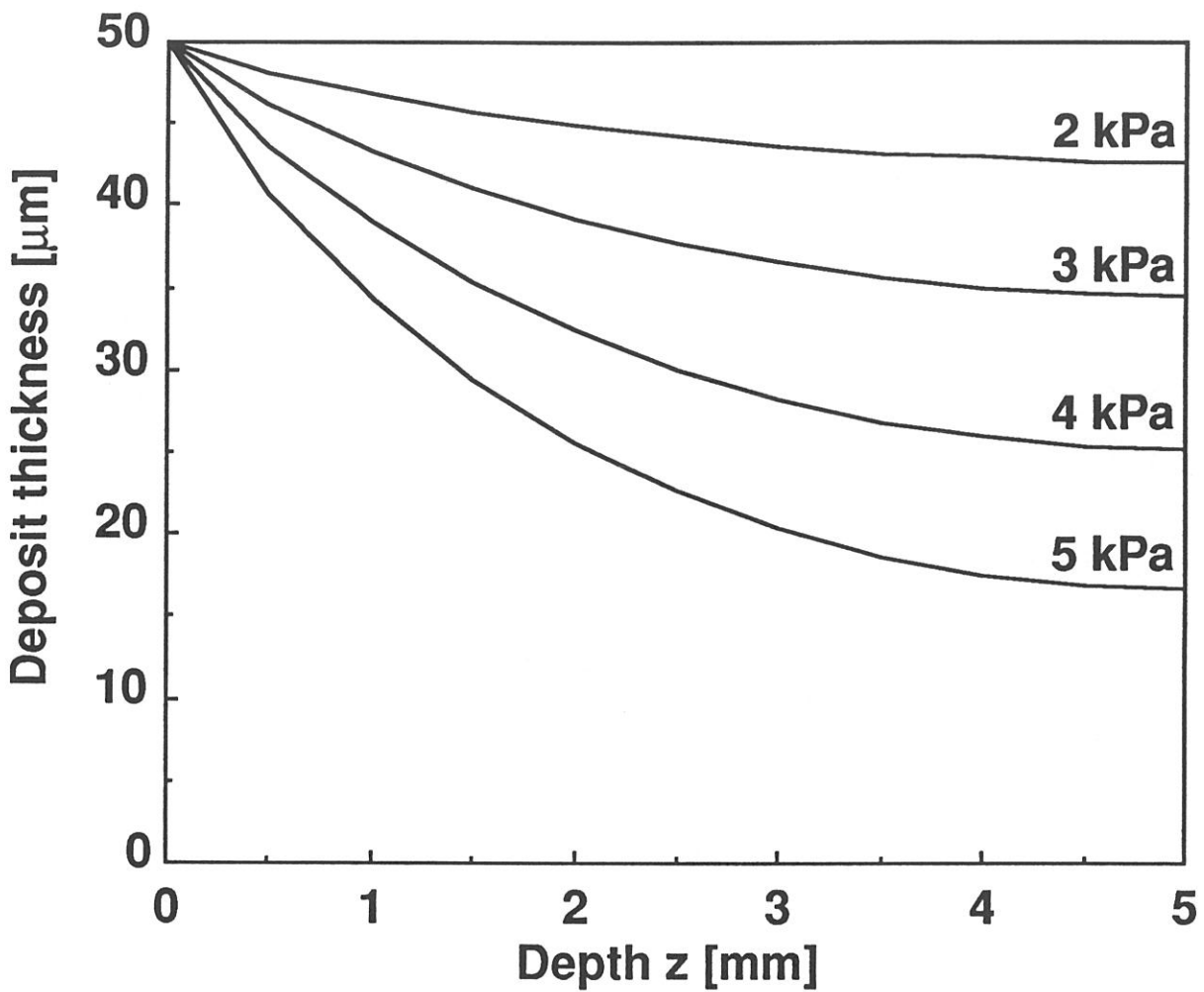


Fig. 2 : Influence of total pressure on the calculated thickness profiles of a zirconia deposit obtained from a  $ZrCl_4 - H_2 - CO_2 - Ar$  gas mixture :  $T=1173K$  ;  $\varnothing_0=100\mu m$  ;  $L/\varnothing_0=100$  ;  $\alpha_{H_2}=30$  ;  $\alpha_{CO_2}=10$  ;  $\alpha_{ZrCl_4}=1$  ;  $\alpha_{Ar}=1200$  (where  $\alpha_i=[i]/[ZrCl_4]$ )

$P = 2$  kPa. However the critical time necessary to seal this pore of large diameter ( $\varnothing_0 = 100 \mu\text{m}$ ) under a such condition, i.e.  $t_c = 1214$  days is particularly long. Conversely,  $t_c$  falls to 49 days when  $P$  is raised to 5 kPa but simultaneously an important thickness gradient is present along the pore axis.

- **Feed gas composition**

Since in the kinetics laws shown in table I the apparent partial reaction orders with respect to  $\text{ZrCl}_4$ ;  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  are different from zero, it was anticipated that the zirconia thickness profiles along the pore should depend on the feed gas composition. Thus, a new series of calculations was run in order to study the effect of the gas phase composition (out of the pore) on the infiltration homogeneity. The results are shown in fig. 3 to 6.

Generally speaking, increasing the concentration of a species  $i$  (with  $i = \text{ZrCl}_4$ ;  $\text{CO}_2$  or  $\text{H}_2$ ) in the feed gas tends to increase the zirconia thickness gradient along the pore. This effect is low for  $\text{CO}_2$  whose apparent partial reaction order is only equal to  $1/2$  (fig. 4) and moderate for  $\text{ZrCl}_4$  ( $n_1 = 1$ , table I; fig. 3). As a consequence, increasing the concentration of either  $\text{CO}_2$  or  $\text{ZrCl}_4$  in the feed gas does not lower very significantly the critical time value. Conversely, the effect of hydrogen is much more dramatic (fig. 5) since the apparent reaction order with respect to hydrogen is high i.e. 2.0 for the kinetic law # 1 (table I). As a result, increasing the partial pressure of hydrogen in the feed gas strongly reduces the critical time (which falls from 1214 to 24 days when  $\alpha_{\text{H}_2}$  is multiplied by 10). It is anticipated that the effect of hydrogen on the infiltration homogeneity of zirconia along the pore would be much weaker and comparable to that of  $\text{CO}_2$  if the kinetics law # 3 is used, since  $n_3$  would fall from 2 to 0.5 (table I).

As shown in fig. 6, the effect of a dilution of the reactant species with argon on the infiltration homogeneity of zirconia is as dramatic as that of hydrogen although the apparent partial reaction orders with respect to argon is nil. Thus, multiplying  $\alpha_{\text{Ar}}$  by 10 yields a deposit thickness profile along the pore which is almost flat but conversely the critical time is raised by a factor of about 1000. This strong effect of argon is purely a dilution effect since the calculations were performed at constant total pressure, i.e. increasing the amount of argon in the feed gas reduces simultaneously all the partial

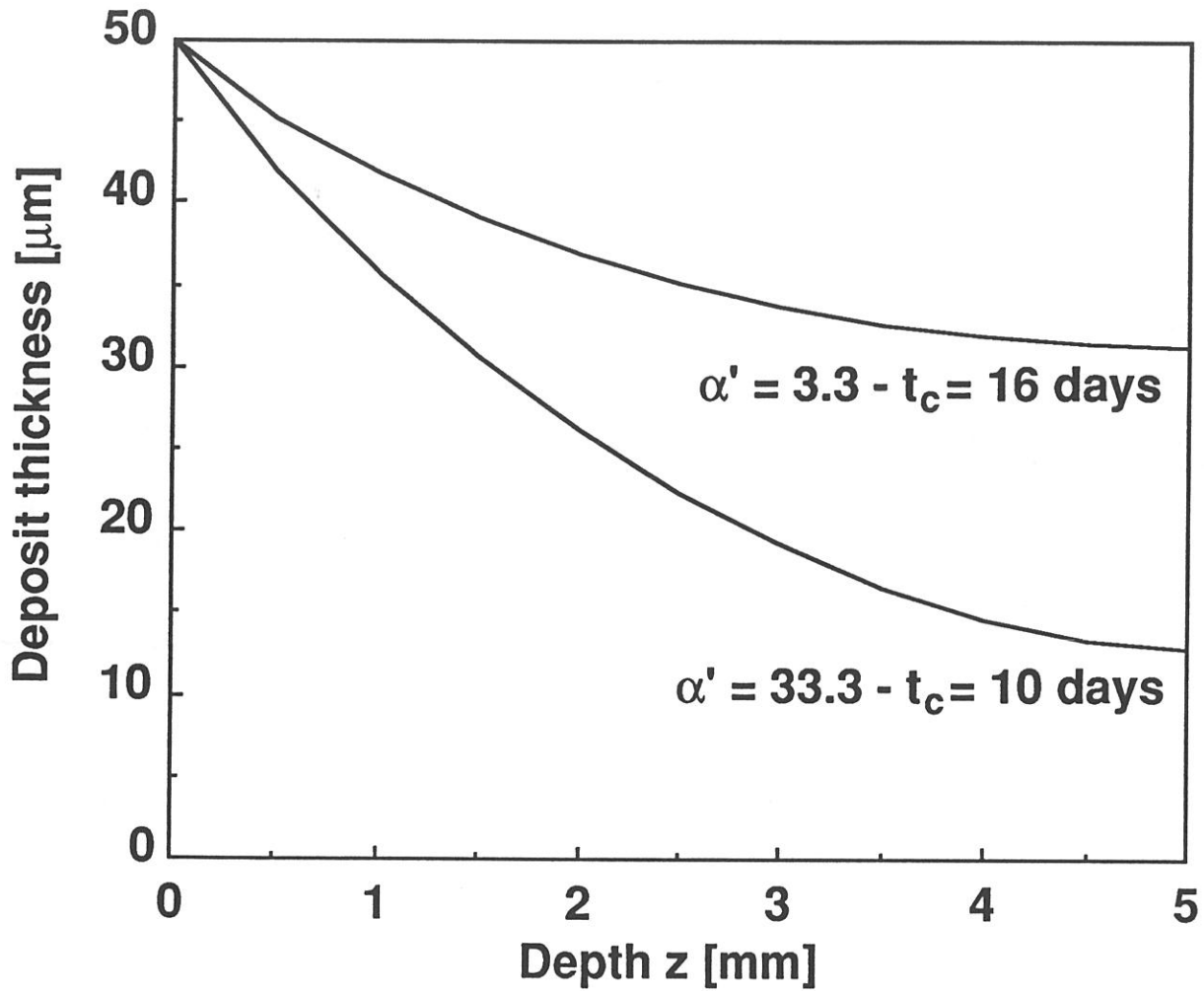


Fig. 3 : Influence of  $\text{ZrCl}_4$  concentration of the gas phase on the calculated thickness profiles of a zirconia deposit obtained from a  $\text{ZrCl}_4 - \text{H}_2 - \text{CO}_2 - \text{Ar}$  gas mixture :  $T=1173\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\phi_0=100\mu\text{m}$  ;  $L/\phi_0=100$  ;  $\alpha'_{\text{H}_2}=1$  ;  $\alpha'_{\text{Ar}}=40$  ;  $\alpha'_{\text{CO}_2}=0.3$  (where  $\alpha'_i = [i]/[\text{H}_2]$ )

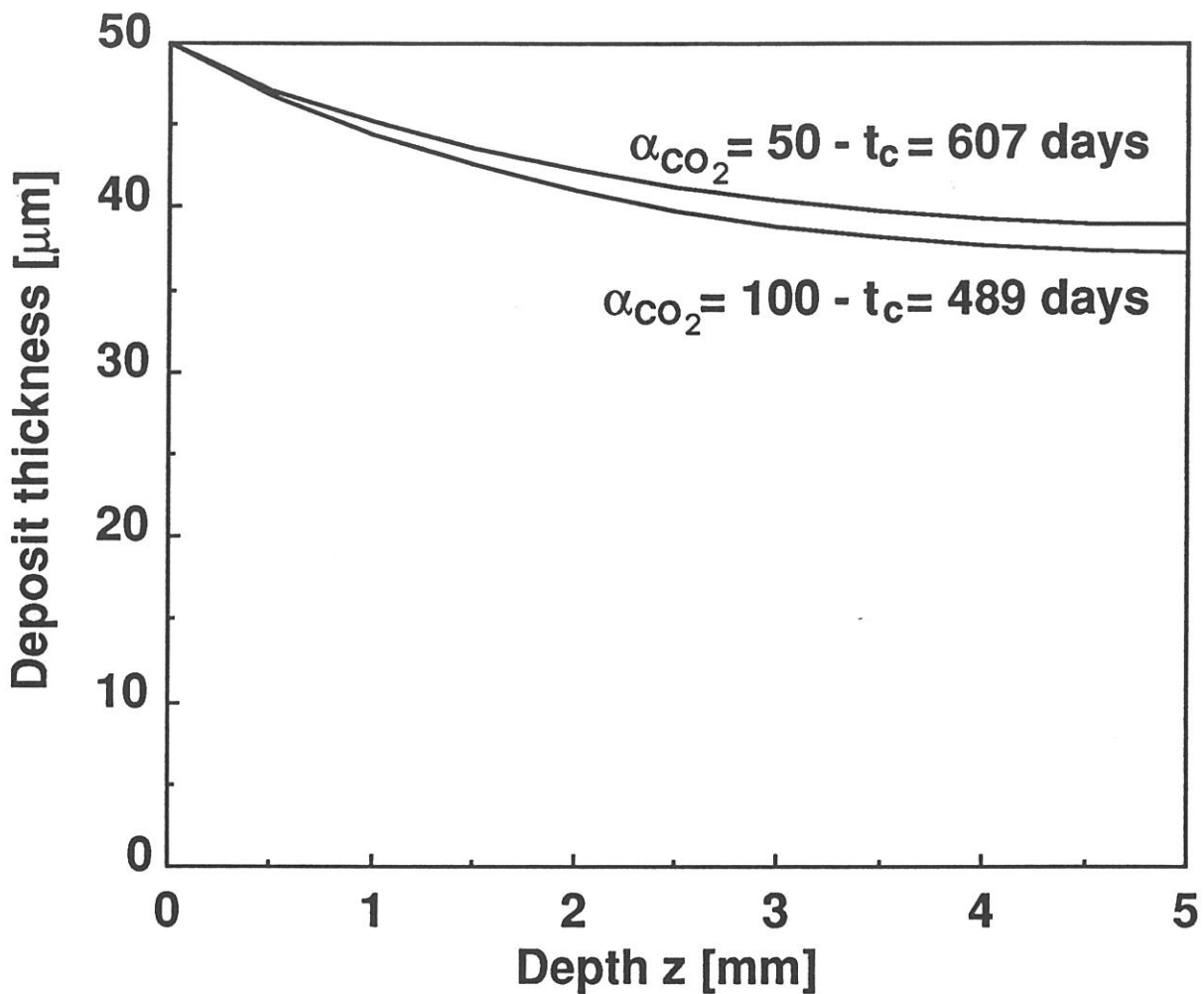


Fig. 4 : Influence of carbon dioxide concentration of the gas phase on the calculated thickness profiles of a zirconia deposit obtained from a  $\text{ZrCl}_4 - \text{H}_2 - \text{CO}_2 - \text{Ar}$  gas mixture :  $T=1173\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\varnothing_0=100\mu\text{m}$  ;  $L/\varnothing_0=100$  ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=1200$  (where  $\alpha_i=[i]/[\text{ZrCl}_4]$ )

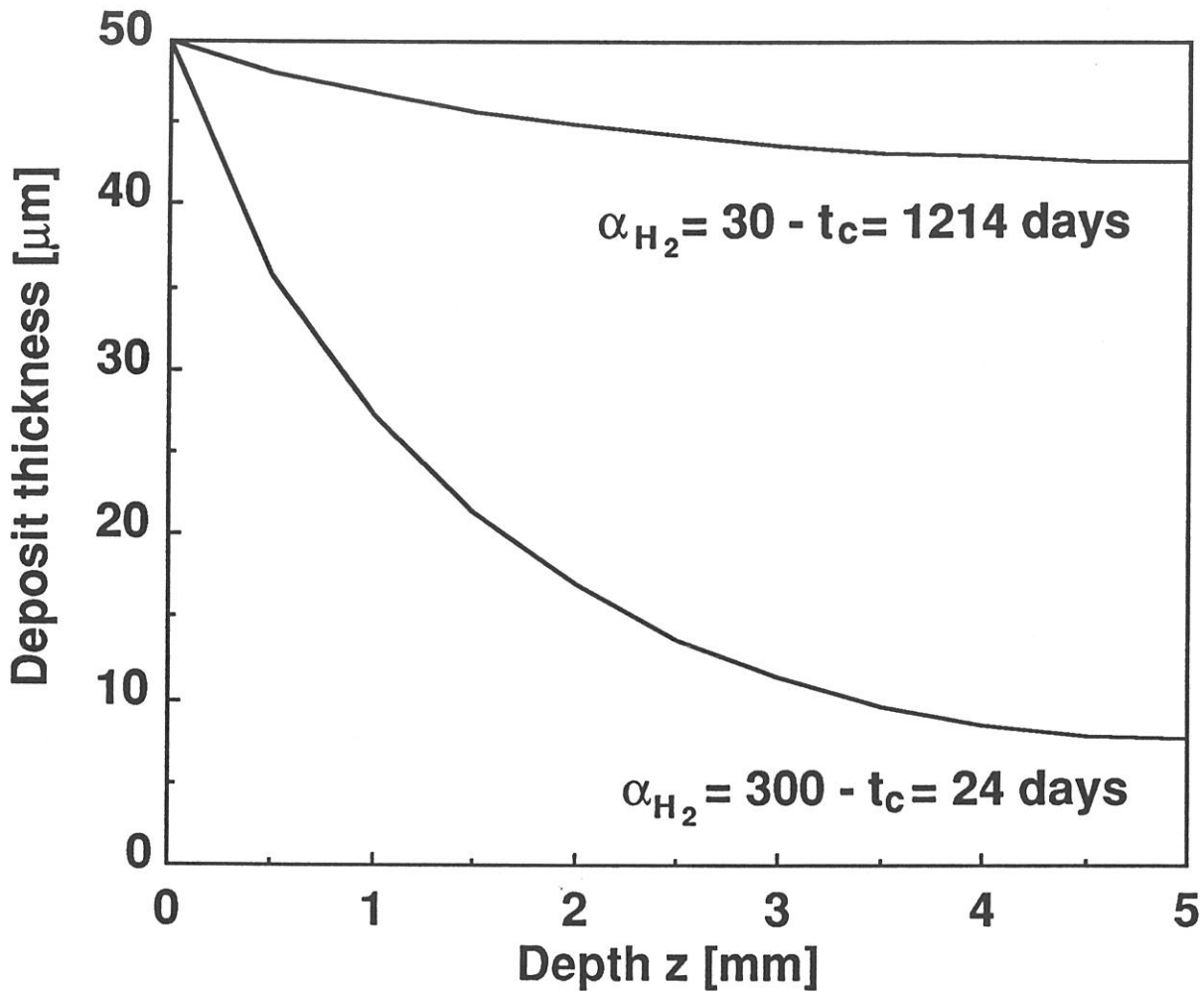


Fig. 5 : Influence of hydrogen concentration of the gas phase on the calculated thickness profiles of a zirconia deposit obtained from a  $ZrCl_4 - H_2 - CO_2 - Ar$  gas mixture :  $T=1173K$  ;  $P=2kPa$  ;  $\phi_0=100\mu m$  ;  $L/\phi_0=100$  ;  $\alpha_{CO_2}=10$  ;  $\alpha_{ZrCl_4}=1$  ;  $\alpha_{Ar}=1200$  (where  $\alpha_i=[i]/[ZrCl_4]$ )

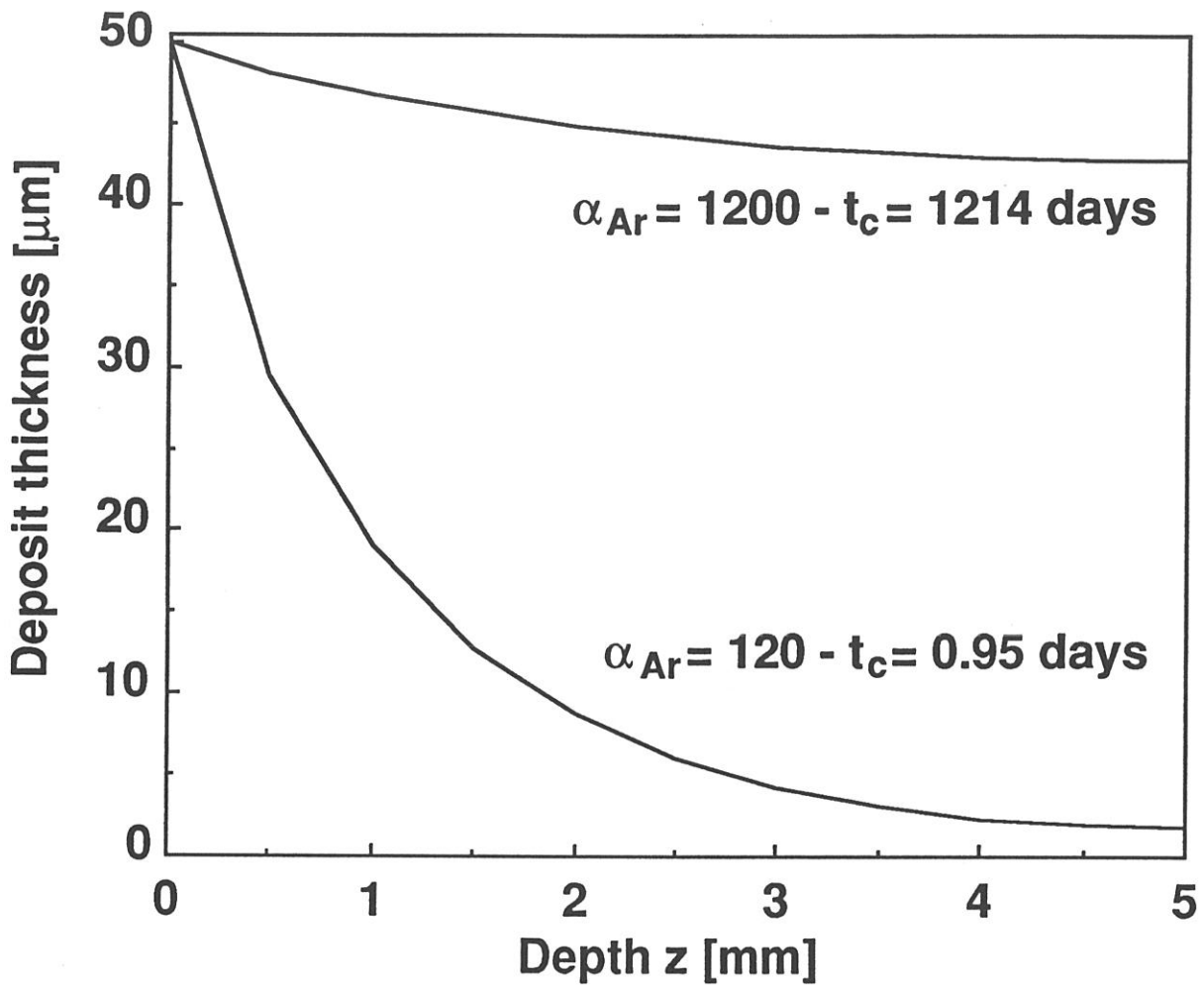


Fig. 6 : Influence of argon concentration of the gas phase on the calculated thickness profiles of a zirconia deposit obtained from a  $ZrCl_4 - H_2 - CO_2 - Ar$  gas mixture :  $T=1173K$  ;  $P=2kPa$  ;  $\phi_0=100\mu m$  ;  $L/\phi_0=100$  ;  $\alpha_{H_2}=30$  ;  $\alpha_{ZrCl_4}=1$  ;  $\alpha_{CO_2}=10$  (where  $\alpha_i = [i]/[H_2]$ )

pressures of the reactant. Therefore the effect of argon is comparable to that of total pressure.

- **Pore aspect ratio**

The effect of the pore aspect ratio on the infiltration homogeneity of the pore was studied by calculating the zirconia thickness profiles along pores with  $L/\varnothing_0$  aspect ratio ranging from 10 to 1000 (i.e. all the pores have the same diameter  $\varnothing_0 = 100 \mu\text{m}$ , the pore length  $L$  being varied from 1 to 100 mm). The results are shown in fig. 7. Since the pore length is different from one pore to another, a reduced depth abscissa, defined as  $z.L^{-1}$  (where  $L$  is the pore overall length) is used.

The calculations clearly show that the pore aspect ratio  $L/\varnothing_0$  has a very strong effect on the infiltration homogeneity. This effect remains rather limited when  $L/\varnothing_0$  is increased from 10 to 100 but it becomes dramatic when  $L/\varnothing_0$  is raised from 100 to 1000. Under this latter condition, the zirconia deposit tends to be limited to the vicinity of the pore entrance. A similar result has been already reported by Fedou et al. for the infiltration of SiC (deposited from  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ ) in a straight cylindrical pore of same diameter [19]. It is also consistent with a well experimentally established feature of the CVI-processing of CMC according to which the pores of large diameters are much easily infiltrated in a fiber preform than those with small diameters.

### 3.2 - Concentration profiles along the pore in the gas phase

As already mentioned, the model which has been presented in section 2.1 and in appendix, yields also the concentrations of the gaseous species in the pore as a function of the space-time coordinates. These calculated data can be used to draw the concentration profiles along the pore of any species  $i$ , in the gas phase, at any  $t$  value e.g. at  $t = t_c$  that is when the pore entrance becomes sealed by the deposit.

An example of such profiles, for  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{HCl}$  is shown in fig. 8a and the related zirconia thickness profile in fig. 8b for a pore of medium size (i.e.  $\varnothing_0 = 34 \mu\text{m}$ ) corresponding to the experimental study that will be discussed later (note that the concentrations of the gaseous species are shown on different scales).

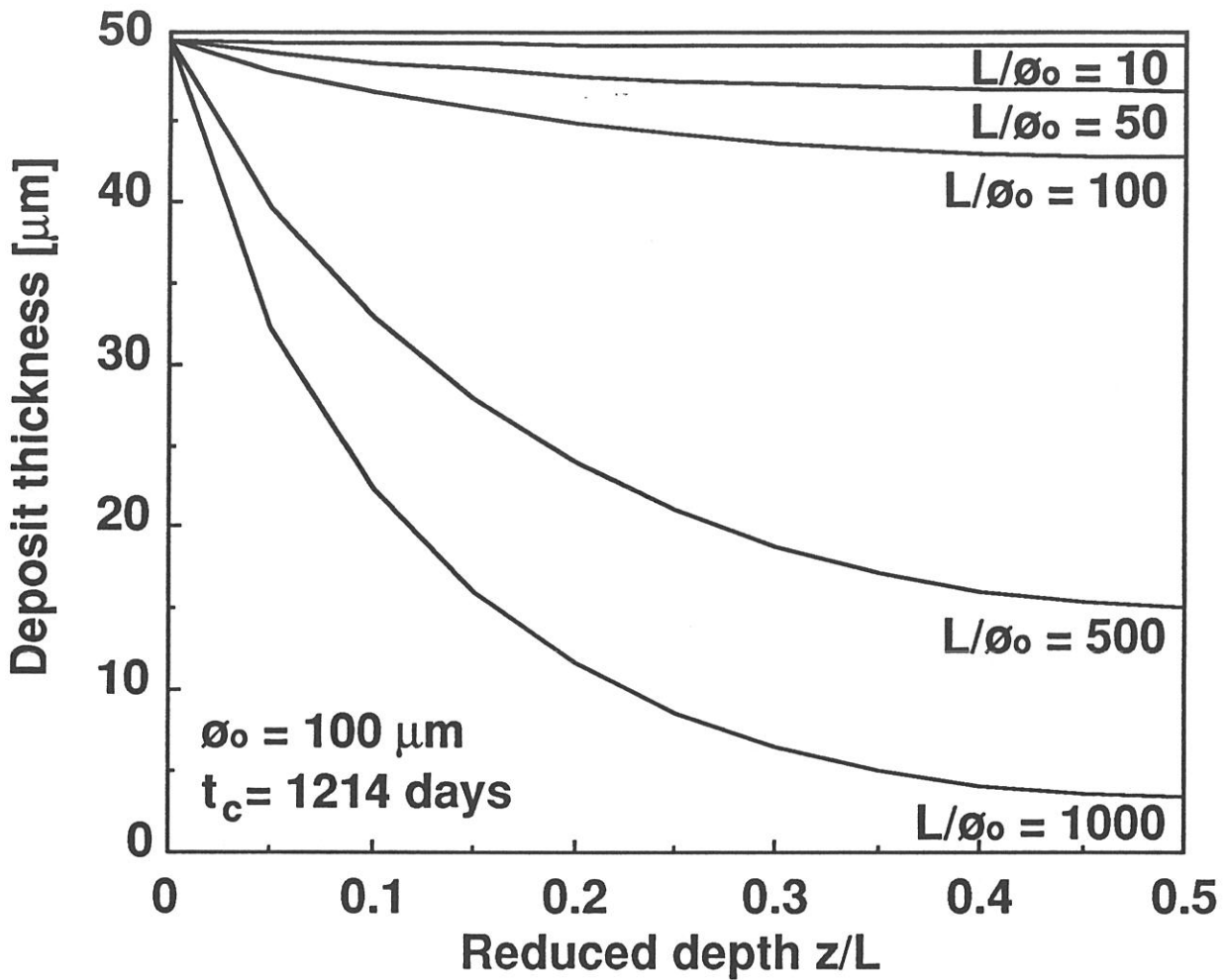


Fig. 7 : Influence of the aspect ratio  $L/\varnothing_0$  on the calculated thickness profiles of a zirconia deposit obtained from a  $\text{ZrCl}_4 - \text{H}_2 - \text{CO}_2 - \text{Ar}$  gas mixture :  $T=1173\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2}=10$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=1200$  (where  $\alpha_i = [i]/[\text{H}_2]$ )

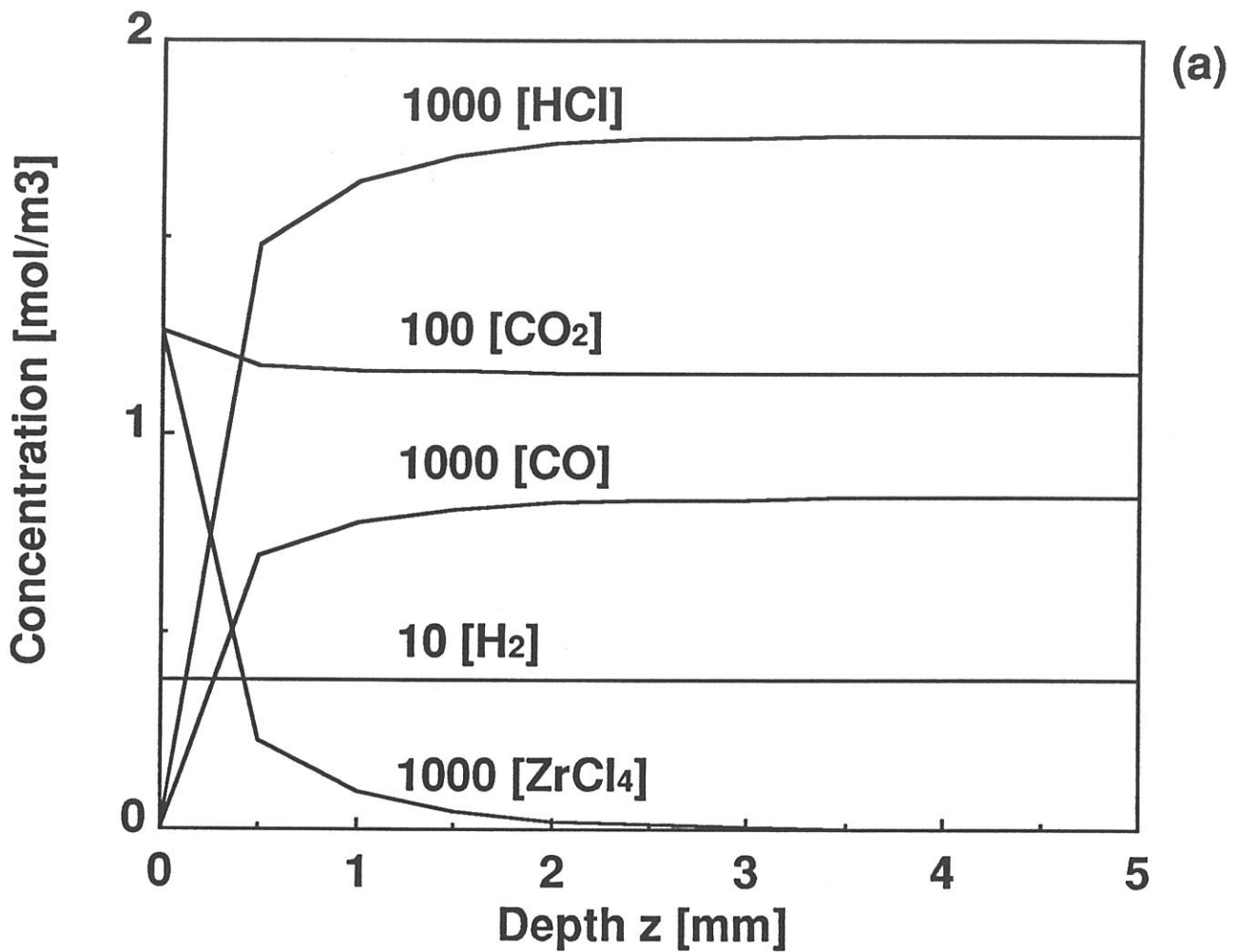


Fig. 8 : Calculated profiles along the pore axis obtained for the infiltration of zirconia from a ZrCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Ar gas mixture : T=1183K ; P=2kPa ;  $\phi_o=34\mu\text{m}$  ; L=10mm ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2}=10$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=120$  (where  $\alpha_i = [i]/[\text{H}_2]$ )  
 (a) concentrations of the gaseous species  
 (b) zirconia thickness deposit

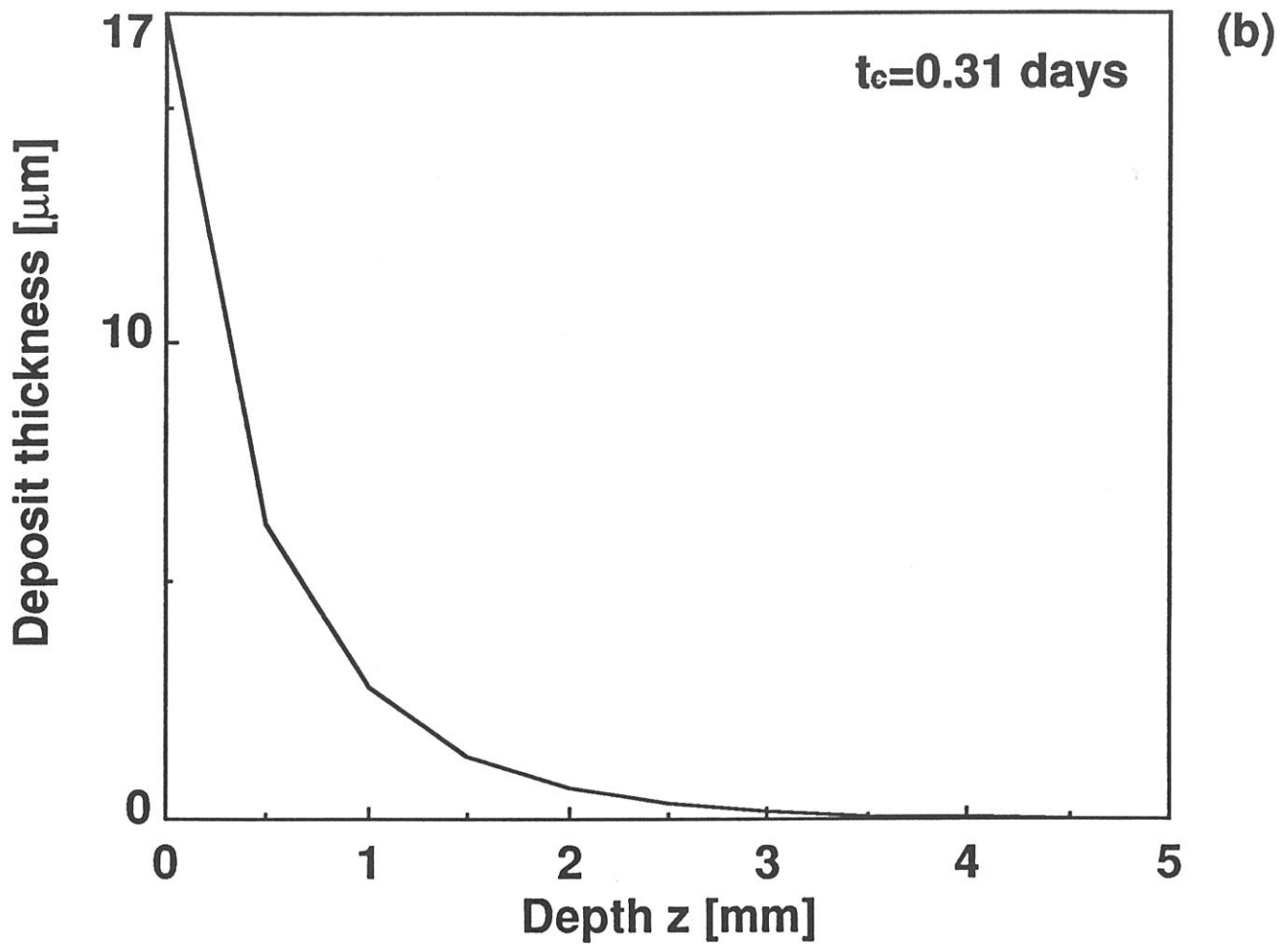


Fig. 8 : Calculated profiles along the pore axis obtained for the infiltration of zirconia from a  $\text{ZrCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2\text{-Ar}$  gas mixture :  $T=1183\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\varnothing_o=34\mu\text{m}$  ;  $L=10\text{mm}$  ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2}=10$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=120$  (where  $\alpha_i = [i]/[\text{H}_2]$ )  
 (a) concentrations of the gaseous species  
 (b) zirconia thickness deposit

Since the calculations have been performed when  $t$  becomes equal to  $t_c$ , the entrance diameter of the pore is almost nil which explains that the occurrence of the source species  $ZrCl_4$  is limited to the vicinity of the pore entrance (as a result of the mass transfer / chemical reaction competition). In a similar manner, the reaction products CO and HCl (see equation (3)) have almost constant concentrations along the pore axis except near the pore entrance where these concentrations are nil (boundary limit conditions for  $t = t_c$ ). Finally,  $H_2$  and  $CO_2$ , which are in large excess in the feed gas have uniform concentrations all along the pore.

### 3.3 - Zirconia thickness and concentration profiles for $0 < t < t_c$

Up to now, all the results which have been discussed were related to the end of the pore infiltration, i.e. to  $t = t_c$ . The model can also be used to calculate profiles (gaseous species concentrations and zirconia thickness) at any time ranging from  $t = 0$  (see the definition of the time origin in section 2.1) to  $t = t_c$ .

An example of such calculations is shown in fig. 9 which emphasizes how the **zirconia deposit** is progressively formed in a pore of medium size (i.e.  $34 \mu m$  in diameter) as the infiltration duration is increased up to the pore sealing. As could be predicted, the thickness gradient near the pore entrance becomes sharper and sharper as the pore diameter at  $z = 0$  is progressively reduced by the deposit.

Another example, related to the concentration of the gaseous species along the pore is shown in fig. 10 for a pore of large diameter ( $\varnothing_0 = 100 \mu m$  and  $L = 10 mm$ ) and infiltration conditions similar to those mentioned in fig. 13. Up to about  $t = t_c/2$  (i.e. as far as the pore entrance diameter is not too significantly reduced by the deposit), the diffusion of the reactants ( $ZrCl_4$ ,  $CO_2$  and  $H_2$ ) in the pore and conversely that of the products (CO and HCl) in the opposite direction, are easy. As a result, the concentration profiles are rather flat for all the species. On the contrary when  $t$  is close or equal to  $t_c$ , a **bottle neck phenomenon** occurs near the pore entrance (whose diameter is close or equal to zero) : the center of the pore ( $z = L/2$ ) is no longer fed with reactants and the reaction products no longer evacuated by diffusion.

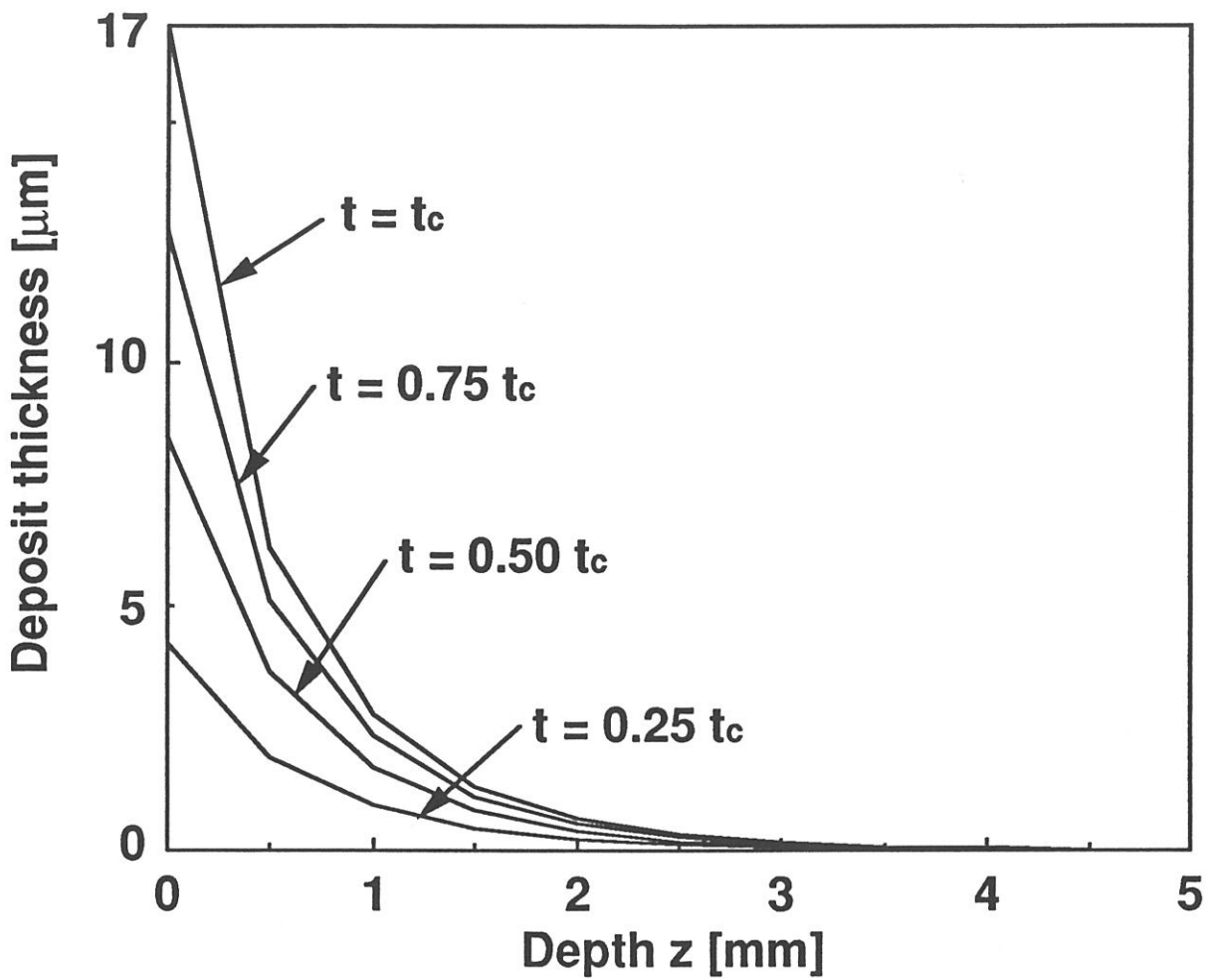


Fig. 9 : Evolution of the zirconia thickness profile along the pore as the infiltration time increases from  $t=0$  to  $t=t_c$  (for  $T=1183\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\phi_0=34\mu\text{m}$  ;  $L=10\text{mm}$  ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2}=10$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=120$  and  $t_c=0.31\text{days}$ )

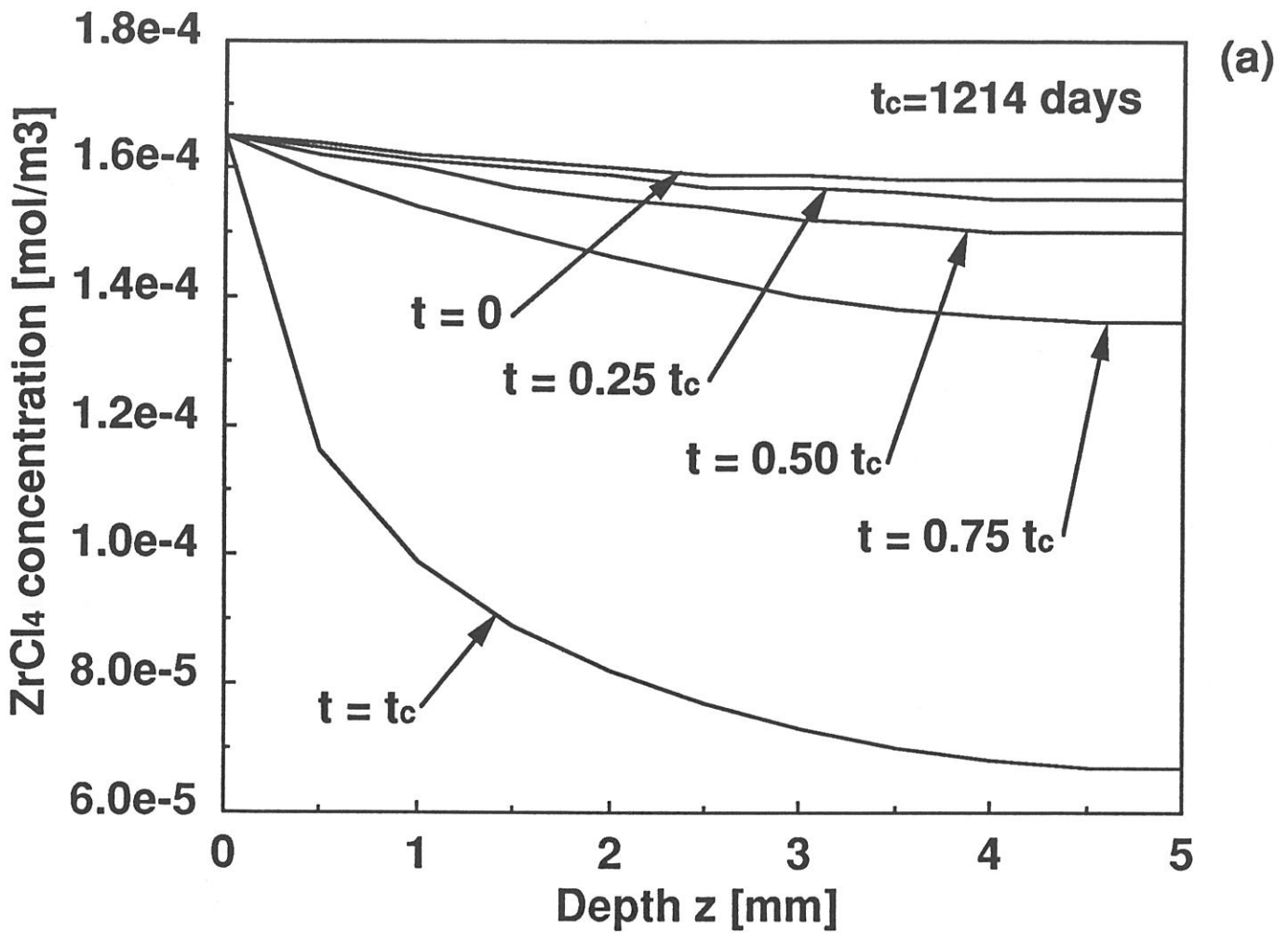


Fig. 10 : Calculated concentration profiles of the gaseous species along a cylindrical pore ( $\phi_0 = 100 \mu\text{m}$ ;  $L = 10 \text{mm}$ ) for zirconia infiltrations of increasing durations (with  $T = 1173 \text{K}$ ;  $P = 2 \text{kPa}$ ;  $\alpha_{CO_2} = 10$ ;  $\alpha_{H_2} = 30$ ;  $\alpha_{ZrCl_4} = 1$ ;  $\alpha_{Ar} = 1200$ ): (a)  $ZrCl_4$ , (b)  $CO_2$ , (c)  $H_2$ , (d)  $CO$  and (e)  $HCl$

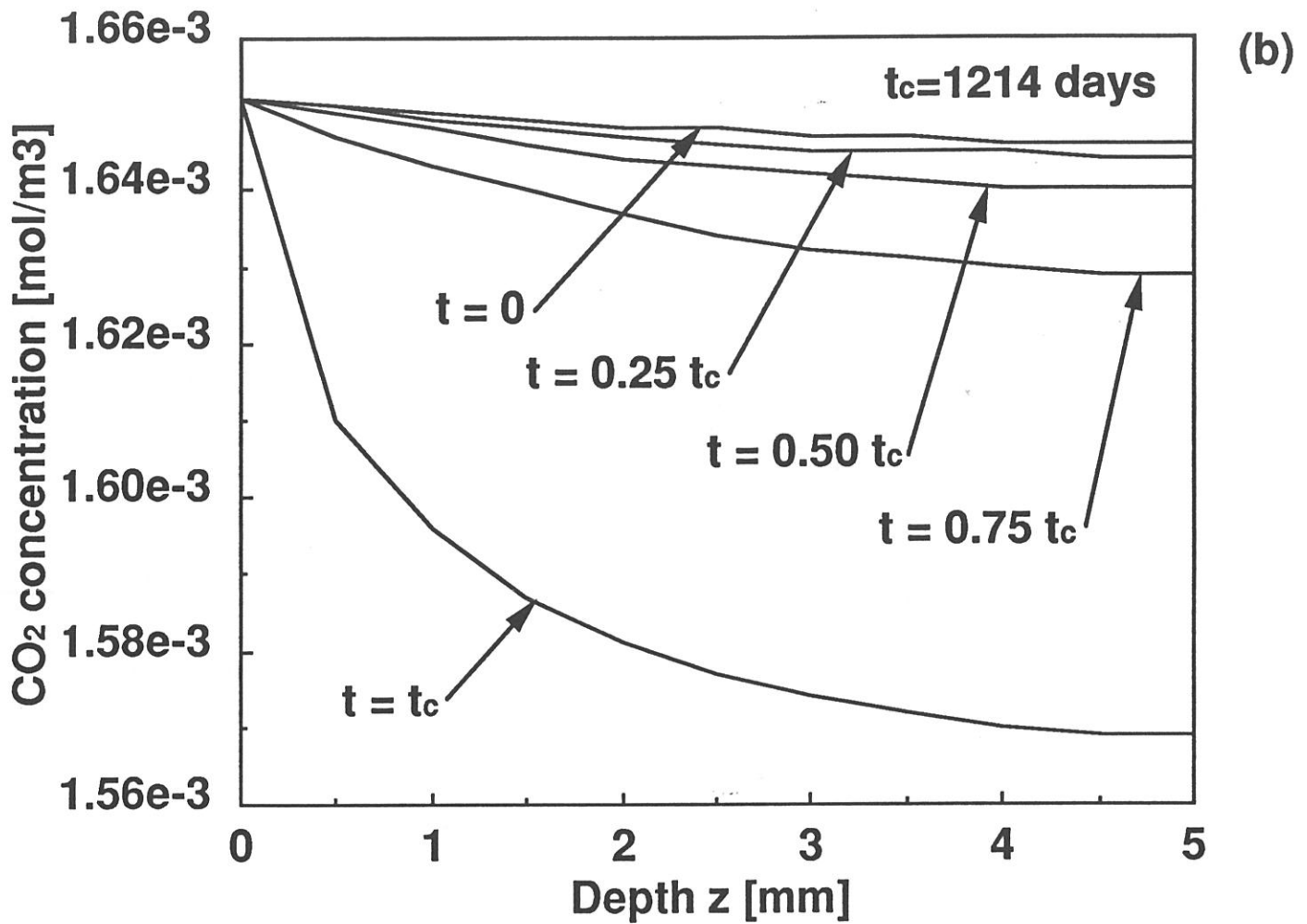


Fig. 10 : Calculated concentration profiles of the gaseous species along a cylindrical pore ( $\phi_0 = 100 \mu\text{m}$  ;  $L = 10 \text{mm}$ ) for zirconia infiltrations of increasing durations (with  $T = 1173 \text{K}$  ;  $P = 2 \text{kPa}$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2} = 10$  ;  $\alpha_{\text{H}_2} = 30$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4} = 1$  ;  $\alpha_{\text{Ar}} = 1200$ ) : (a)  $\text{ZrCl}_4$ , (b)  $\text{CO}_2$ , (c)  $\text{H}_2$ , (d)  $\text{CO}$  and (e)  $\text{HCl}$

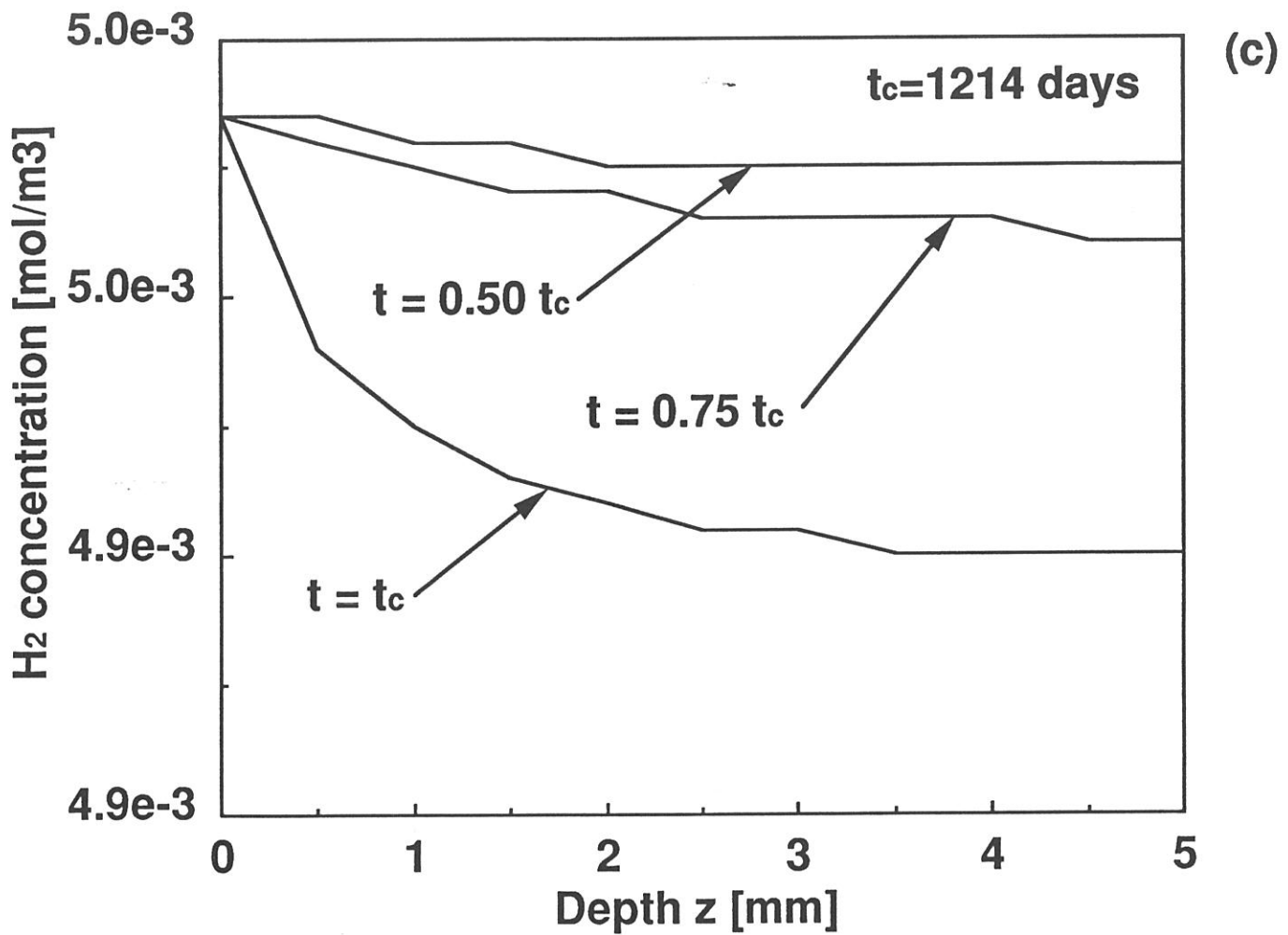


Fig. 10 : Calculated concentration profiles of the gaseous species along a cylindrical pore ( $\phi_0=100\mu\text{m}$  ;  $L=10\text{mm}$ ) for zirconia infiltrations of increasing durations (with  $T=1173\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2}=10$  ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=1200$ ) : (a)  $\text{ZrCl}_4$ , (b)  $\text{CO}_2$ , (c)  $\text{H}_2$ , (d)  $\text{CO}$  and (e)  $\text{HCl}$

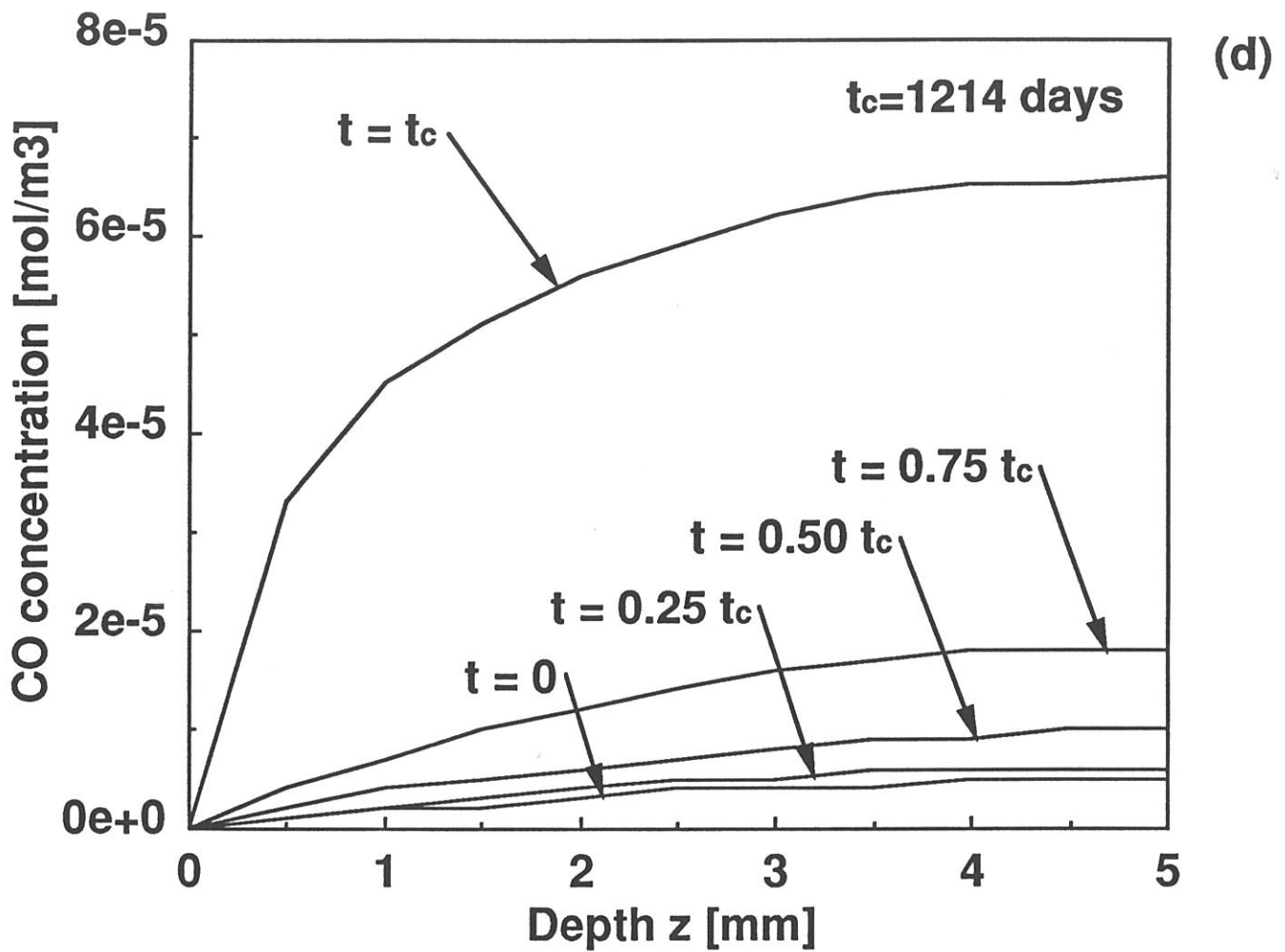


Fig. 10 : Calculated concentration profiles of the gaseous species along a cylindrical pore ( $\phi_0=100\mu\text{m}$  ;  $L=10\text{mm}$ ) for zirconia infiltrations of increasing durations (with  $T=1173\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2}=10$  ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=1200$ ) : (a)  $\text{ZrCl}_4$ , (b)  $\text{CO}_2$ , (c)  $\text{H}_2$ , (d)  $\text{CO}$  and (e)  $\text{HCl}$

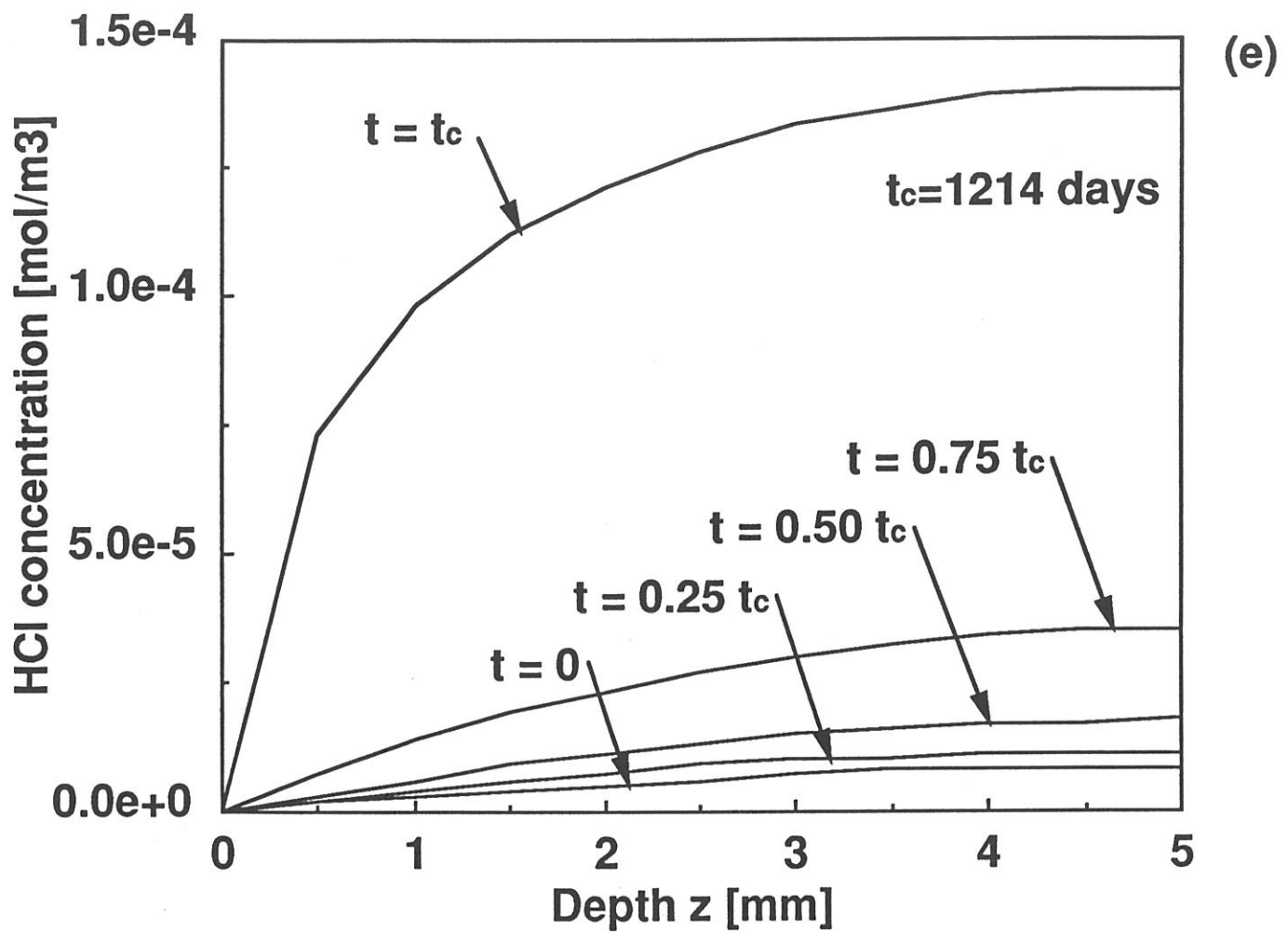


Fig. 10 : Calculated concentration profiles of the gaseous species along a cylindrical pore ( $\phi_0=100\mu\text{m}$  ;  $L=10\text{mm}$ ) for zirconia infiltrations of increasing durations (with  $T=1173\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2}=10$  ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=1200$ ) : (a)  $\text{ZrCl}_4$ , (b)  $\text{CO}_2$ , (c)  $\text{H}_2$ , (d)  $\text{CO}$  and (e)  $\text{HCl}$

## 4 - PRELIMINARY EXPERIMENTAL STUDY

Up to now and as far as we know, very few articles have been devoted to the experimental assessment of thickness profiles of ceramics deposited by CVI along model pores. This lack of numerous references in this field might be related to the difficulties encountered in : (i) preparing model pores of well controlled geometrics and (ii) measuring accurately in-pore thicknesses as low as one micrometer thickness profiles of SiC and TiC infiltrated by CVI in mm-size-diameter tubes were reported by Van den Brekel et al. [11]. E. Fitzer [28] and D. Hegen [28] studied the thickness profiles of SiC deposited from  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$  in holes drilled in graphite substrates (whose  $\varnothing$  ranged from 400 to 1000  $\mu\text{m}$ ). They also considered model pores, much smaller in diameter (i.e. with  $1 < \varnothing_0 < 20 \mu\text{m}$ ), present in sintered ceramics [28]. More recently, Fedou et al. used model straight cylindrical pores obtained after oxidizing the carbon core of SiC-CVD filaments<sup>23</sup> (145  $\mu\text{m}$  in overall diameter). The advantage of this last model pores lies in the fact that : (i) the pore geometry is well defined (i.e. it is almost a perfect straight cylinder with a smooth inner surface and a length which can be easily varied), (ii) the pore diameter, i.e. about 34  $\mu\text{m}$  falls within the pore diameter spectrum of the actual fiber preforms used for the fabrication of many CMCs, (iii) they are well suited to the infiltration of SiC (no chemical or/and physical compatibility problems) [19]. In all cases, a rather good agreement between the calculated and measured thickness profiles were reported. Finally and as far as we know, no similar experiments have been performed for oxide infiltration.

### 4.1 - Experimental procedure

An experimental procedure similar to that reported by Fedou et al. for the SiC-thickness profiles was used here [19]. Segments of SiC-CVD filaments (145  $\mu\text{m}$  in diameter and whose carbon core has a diameter of 34  $\mu\text{m}$ ), 10 mm in length, were submitted to an oxidation treatment at 800°C in air, in order to achieve a constant weight loss (to ensure that all the carbon core was consumed). This treatment yields model pores with an inner diameter of 34  $\mu\text{m}$  and an aspect ratio  $L/\varnothing_0$  equal to about 300. Several of these model pores were attached, parallel to each other, on two untreated filaments with a high temperature cement, as shown in fig. 11. The whole assembly was set on a

---

<sup>23</sup> SCS-filaments from AVCO

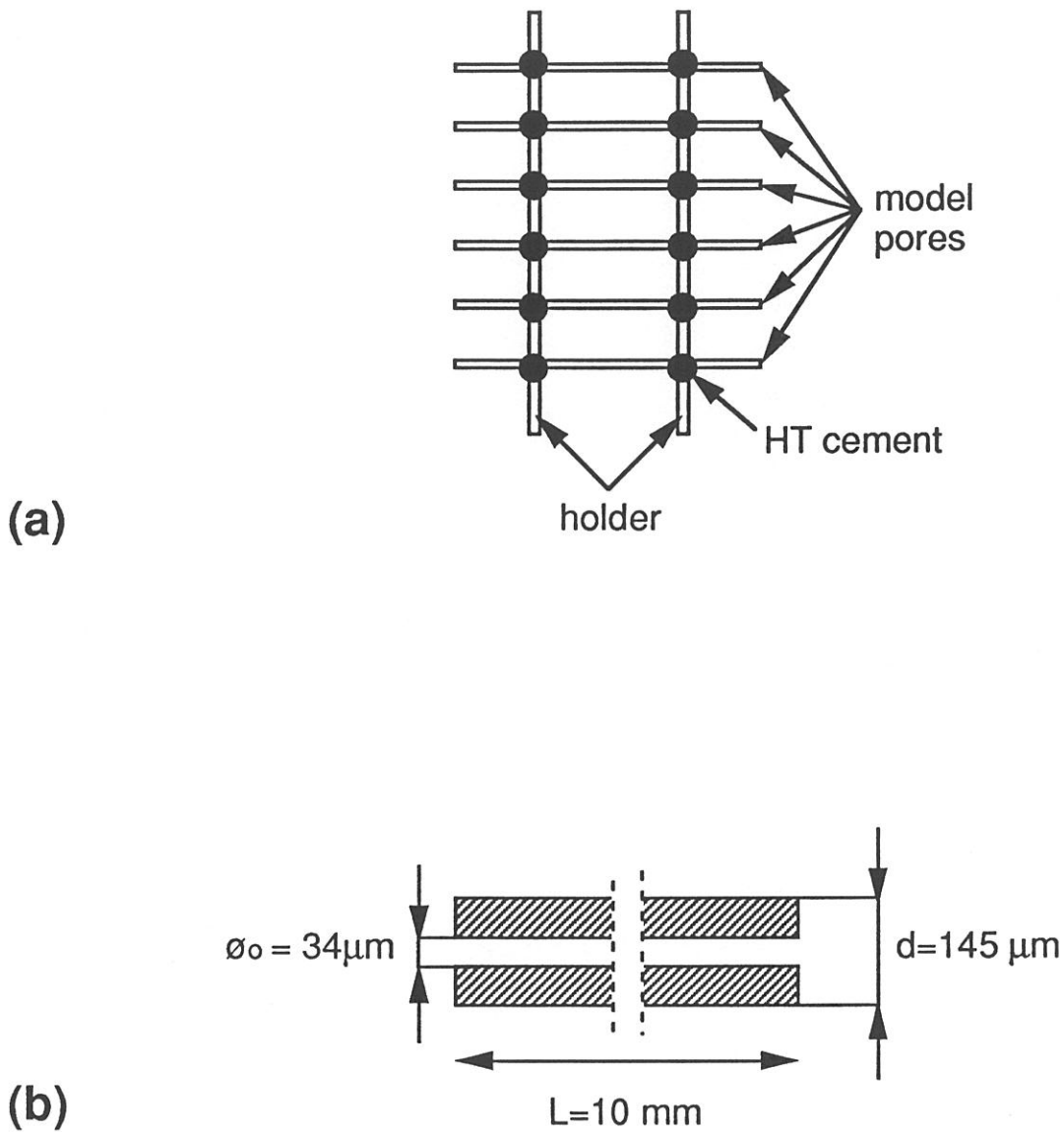


Fig. 11 : Experimental assessment of zirconia thickness profiles along a model straight cylindrical pore : (a) model pore assembly, (b) : pore geometry, (c) : a model pore after the zirconia CVD/CVI treatment, (d) : optical micrograph of a longitudinal section used to assess the  $ZrO_2$  thickness profile

pedestal and set in the isothermal zone of the CVD-apparatus which has been used by Sipp et al. to work out the kinetic laws related to the deposition of zirconia from  $ZrCl_4$ - $CO_2$ - $H_2$ -Ar mixtures [22]. Several CVI-experiments were performed under various conditions.

When a high enough amount of zirconia has been deposited, the model pores and their coating of zirconia were separated from the holder embedded in an epoxy resin and polished (fig. 11). The thickness of the in-pore zirconia deposit was measured along the pore axis (the origin of the abscissa being taken at one of the filament ends) directly on the micrograph.

#### 4.2 - Preliminary results

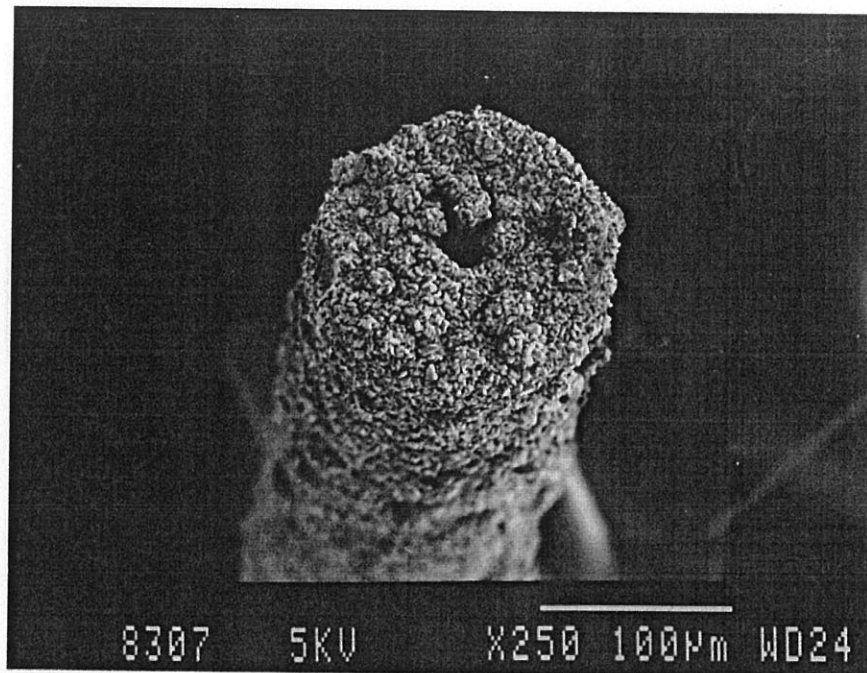
A few infiltration experiments were performed under the following infiltration conditions :  $T = 1183 \text{ K}$  ;  $P = 2 \text{ kPa}$  ;  $Q_{ZrCl_4} = 2 \text{ sccm}$  ;  $Q_{CO_2} = 20 \text{ sccm}$  ;  $Q_{H_2} = 60 \text{ sccm}$  and  $Q_{Ar} = 240 \text{ sccm}$  (i.e.  $\alpha_{CO_2} = 10$  ;  $\alpha_{H_2} = 30$  and  $\alpha_{Ar} = 120$ ) and  $t$  of the order of one hundred hours. The morphology of the pore after infiltration is shown in fig. 11 c.

The pore entrance was observed to be sealed by the zirconia deposit, as predicted from the large infiltration duration with respect to the calculated value of  $t_c$  (respectively 100 hours and 8 hours). Moreover, no zirconia deposit was apparent in the pore beyond a distance of about  $400 \mu\text{m}$  from the pore initial entrance (a result in qualitative agreement with the high value of the model pore aspect ratio, i.e.  $L/\varnothing_0 = 300$ ). Finally, the zirconia deposit out or/and within the pore appears to be often rather porous probably due to the growth mechanism of zirconia (fig. 11 c-d).

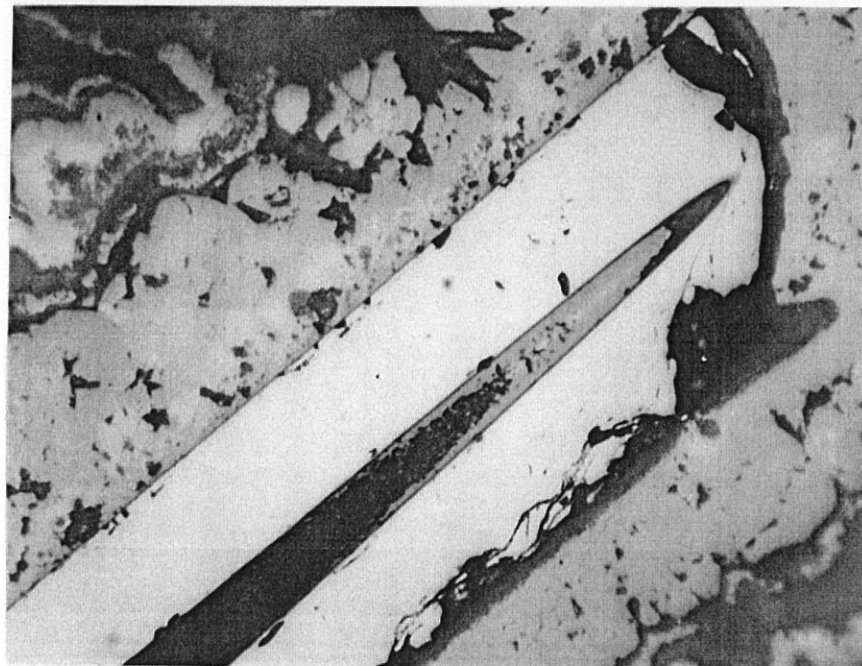
Although the longitudinal polished sections were rarely perfectly diametral and parallel to the pore axis, the zirconia deposit thickness was tentatively measured for  $0 < z < 400 \mu\text{m}$ . The data are shown in fig. 12.

#### 4.3 - Discussion

From a comparison between the experimental and calculated profiles, the following conclusions can be drawn :



(c)



(d)

Fig. 11 : Experimental assessment of zirconia thickness profiles along a model straight cylindrical pore : (a) model pore assembly, (b) : pore geometry, (c) : a model pore after the zirconia CVD/CVI treatment, (d) : optical micrograph of a longitudinal section used to assess the  $ZrO_2$  thickness profile

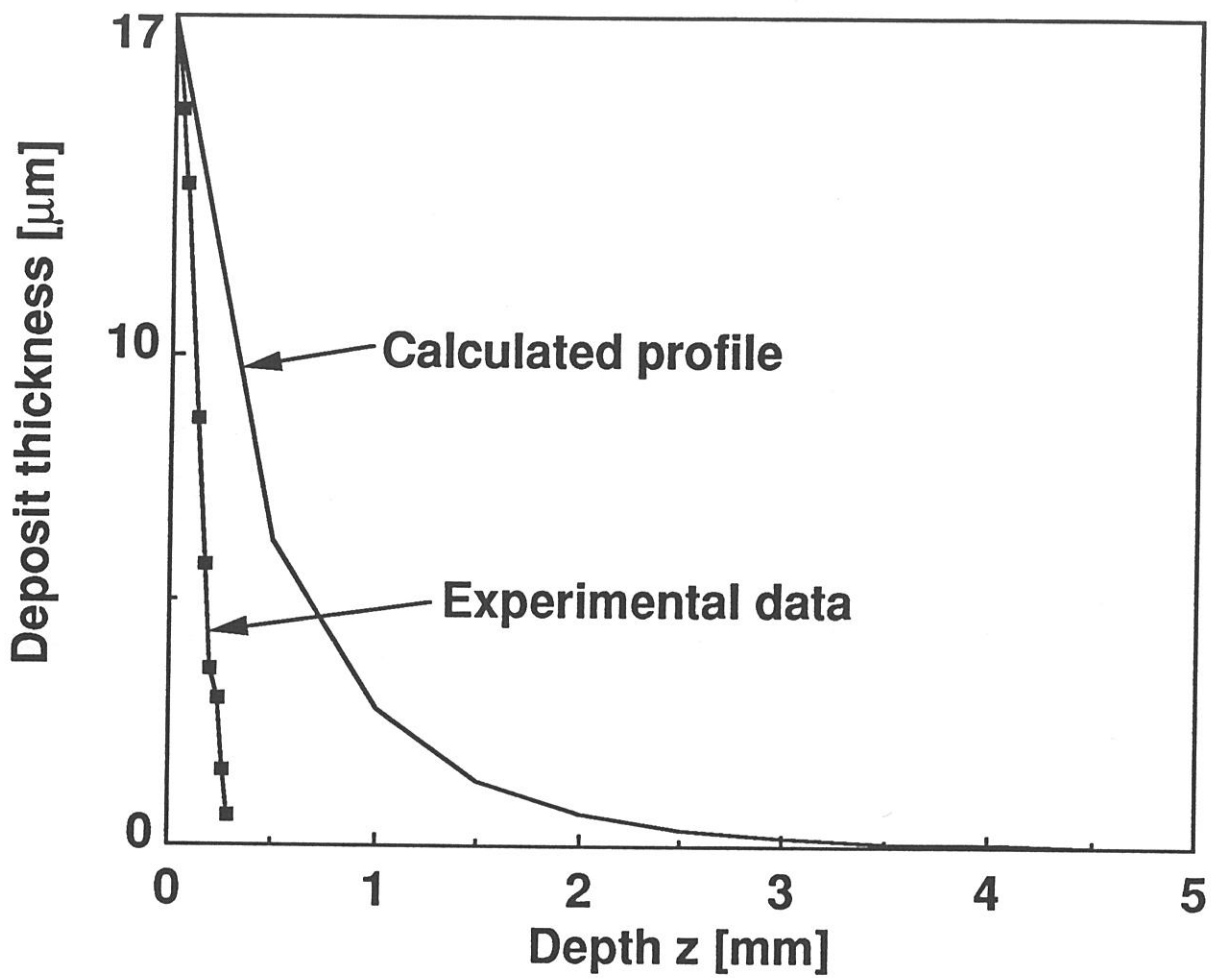


Fig. 12 : Calculated and measured zirconia thickness profiles along a model pore (for  $T=1183\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\varnothing_0=34\mu\text{m}$  ;  $L=10\text{mm}$  ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2}=10$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=120$  with  $\alpha_i=Q_i/Q_{\text{ZrCl}_4}$ )

(i) as predicted by the model, the preliminary experimental data show that there is a very steep gradient in the deposit thickness near the pore entrance, this gradient being steeper than the calculated gradient. The occurrence of such a steep gradient is obviously related to the **high aspect ratio** (i.e. 300) which has been chosen for the model pore. The fact that the infiltration has been limited to 400  $\mu\text{m}$  along the pore axis is also qualitatively consistent with the model. As shown in fig. 13, the diffusion of the reactants in the pore and that of the products out of the pore remain limited to the vicinity of the pore entrance whatever the infiltration time (i.e. the value of  $t$  with respect to  $t_c$ ).

(ii) the fact that the pore entrance is observed to be sealed by the zirconia deposit after a CVI experiment of about 100 hours is also consistent with the model since the value of the calculated critical time  $t_c$  is only of about 8 hours. Thus, the duration of the experiments (which were planned to yield sealed pores) could have been reduced.

(iii) from a quantitative viewpoint, the main disagreement between the calculated and experimental profiles lies in the fact that the latter is steeper and remains almost linear. This disagreement might be, at least partly, related to the experimental procedure which could be improved. Therefore, on the basis of the limited amount of experimental data presently obtained and of their limited accuracy, it seems too early to conclude whether or not the model (in its equations or/and numerical input data) will have to be modified.

In the actual fiber preforms which have been used, e.g. by Minet et al., to prepare zirconia-matrix composites according to the same CVI-process, less severe pore aspect ratios should be present since these authors have reported high volume fractions of infiltrated matrix and in some cases rather low residual porosities [21]. These features, apparently contradictory, could be explained by the fact that : (i) the pores in the actual preforms are highly interconnected and (ii) the pore spectrum consists of a variety of diameters, including pores of very large diameters (i.e. 100  $\mu\text{m}$  and more) even if the mean diameter is close to the diameter of the pore considered here.

More experiments on model porous substrates will be obviously necessary to validate properly the model presented here. However, it is expected to be a useful tool for a better understanding of the phenomena involved in the CVI treatment of porous fiber bodies.

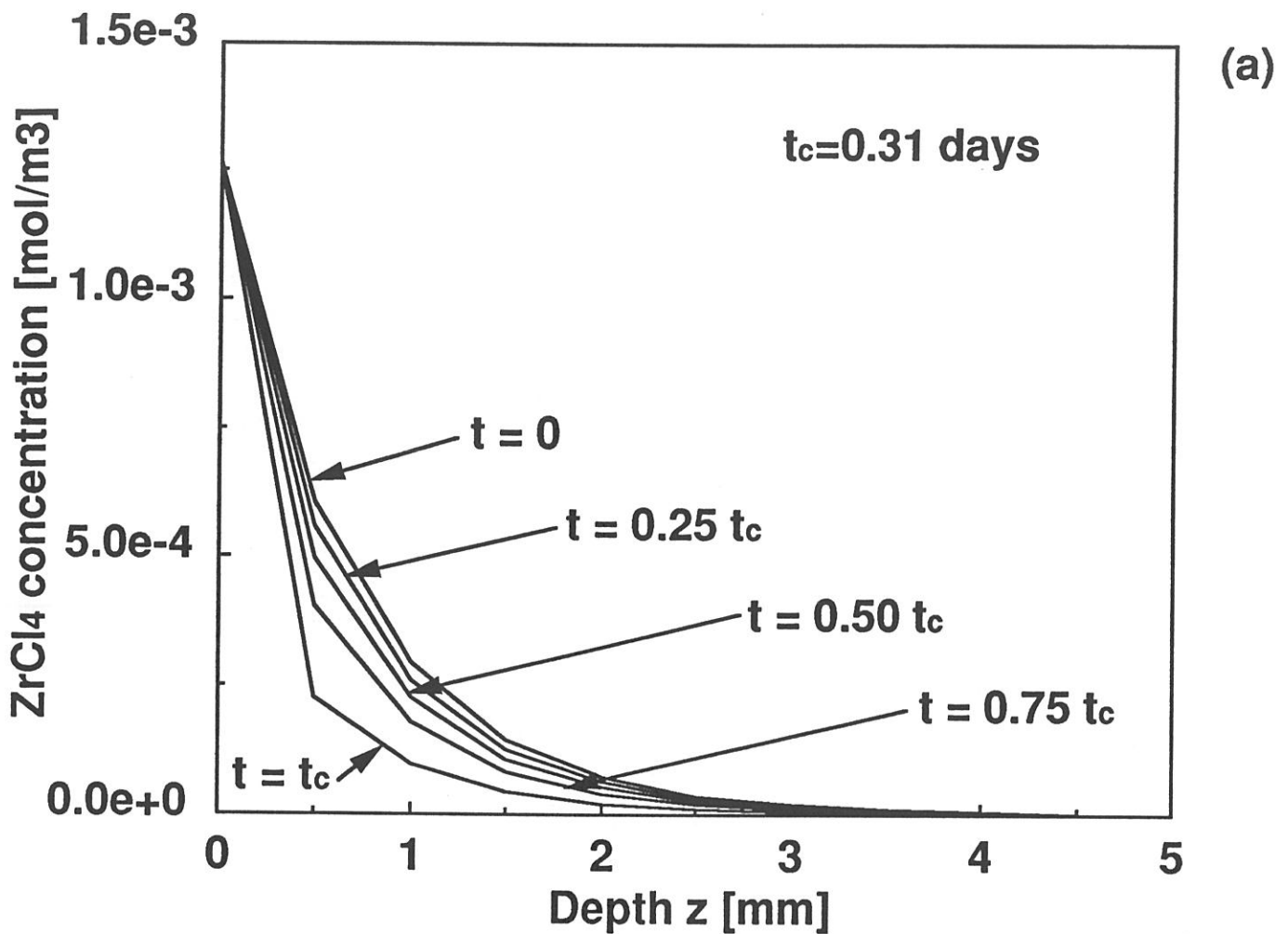


Fig. 13 : Calculated concentration profiles of the gaseous species along a cylindrical pore ( $\varnothing_0 = 34 \mu\text{m}$  ;  $L = 10 \text{mm}$ ) for zirconia infiltrations of increasing durations (with  $T = 1183 \text{K}$  ;  $P = 2 \text{kPa}$  ;  $\alpha_{\text{H}_2} = 30$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2} = 10$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4} = 1$  ;  $\alpha_{\text{Ar}} = 120$  ;  $\alpha_i = [i]/[\text{ZrCl}_4]$ ) : (a) ZrCl<sub>4</sub>, (b) CO<sub>2</sub>, (c) H<sub>2</sub>, (d) CO and (e) HCl

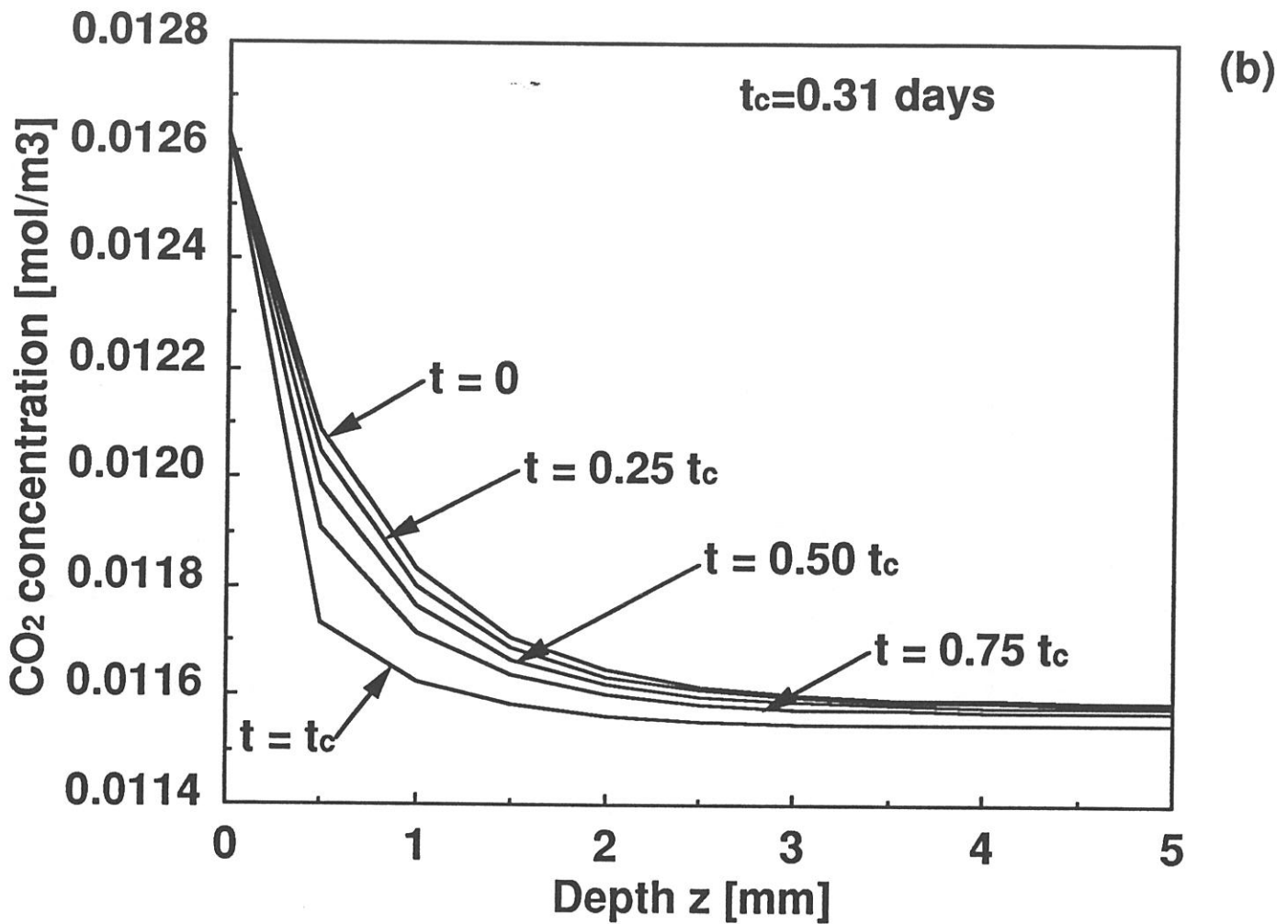


Fig. 13 : Calculated concentration profiles of the gaseous species along a cylindrical pore ( $\varnothing_0 = 34 \mu\text{m}$  ;  $L = 10 \text{mm}$ ) for zirconia infiltrations of increasing durations (with  $T = 1183 \text{K}$  ;  $P = 2 \text{kPa}$  ;  $\alpha_{\text{H}_2} = 30$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2} = 10$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4} = 1$  ;  $\alpha_{\text{Ar}} = 120$  ;  $\alpha_i = [i]/[\text{ZrCl}_4]$ ) : (a)  $\text{ZrCl}_4$ , (b)  $\text{CO}_2$ , (c)  $\text{H}_2$ , (d)  $\text{CO}$  and (e)  $\text{HCl}$

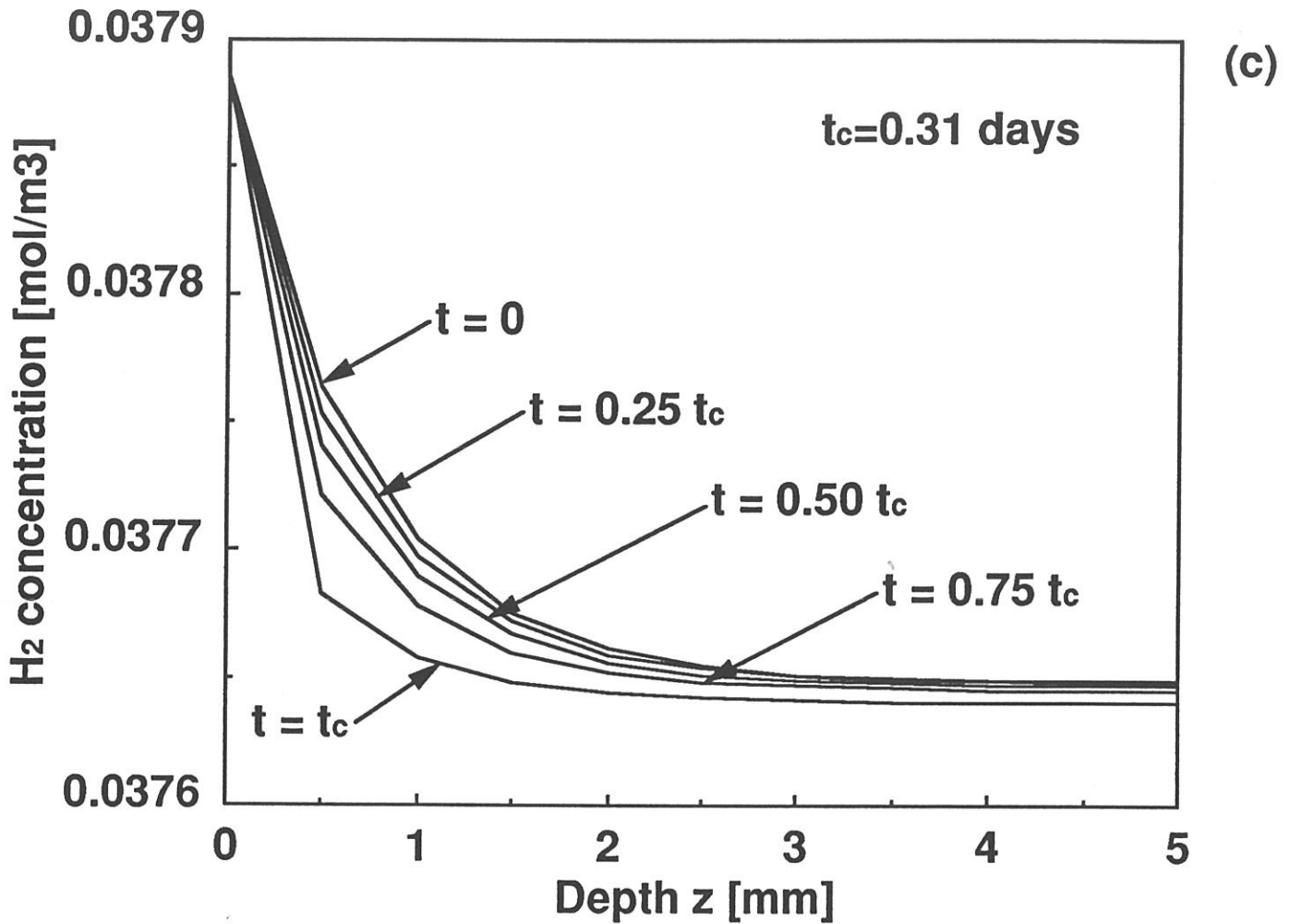


Fig. 13 : Calculated concentration profiles of the gaseous species along a cylindrical pore ( $\varnothing_0=34\mu\text{m}$  ;  $L=10\text{mm}$ ) for zirconia infiltrations of increasing durations (with  $T=1183\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2}=10$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=120$  ;  $\alpha_i=[i]/[\text{ZrCl}_4]$ ) : (a)  $\text{ZrCl}_4$ , (b)  $\text{CO}_2$ , (c)  $\text{H}_2$ , (d)  $\text{CO}$  and (e)  $\text{HCl}$

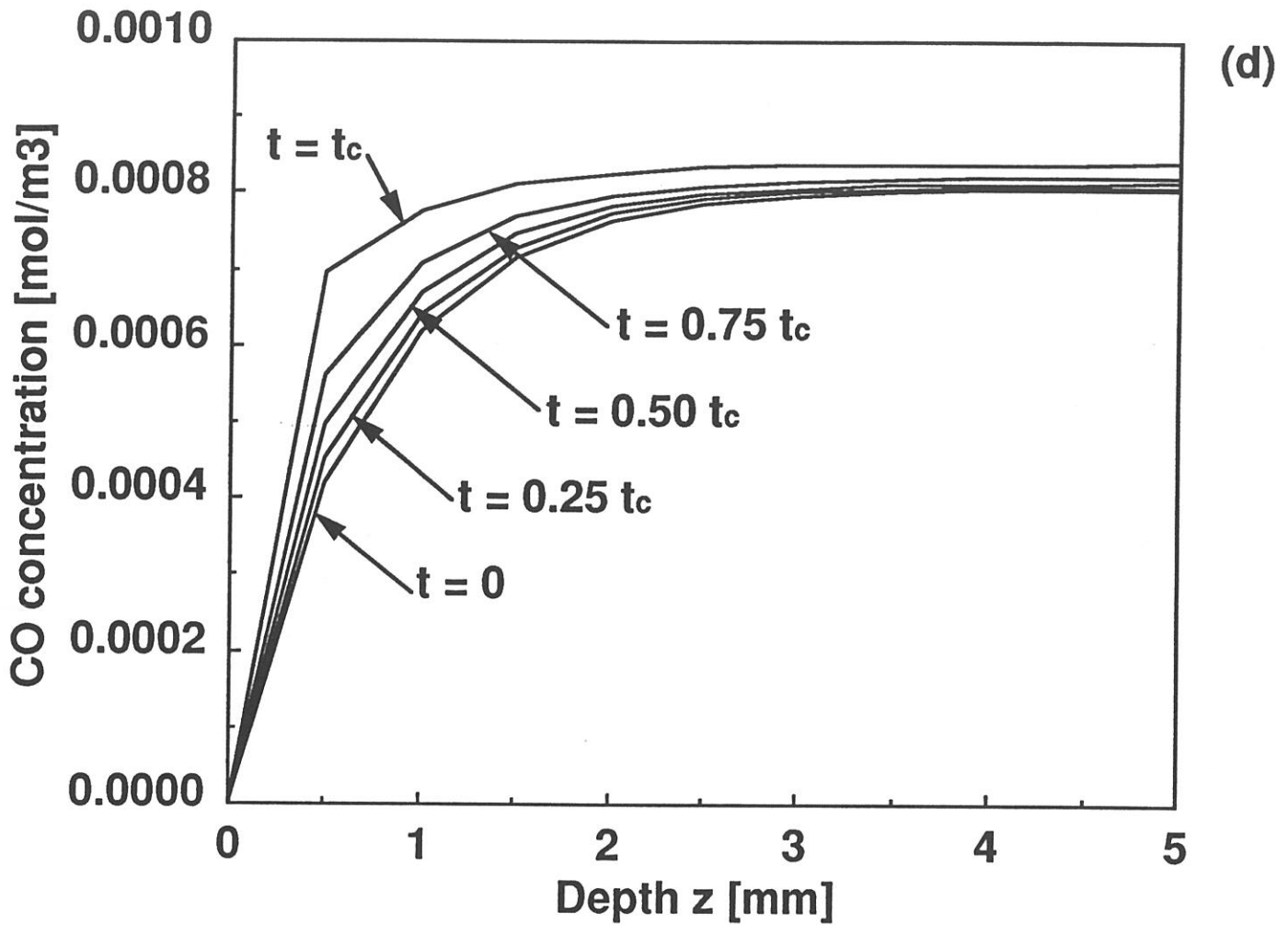


Fig. 13 : Calculated concentration profiles of the gaseous species along a cylindrical pore ( $\varnothing_0=34\mu\text{m}$  ;  $L=10\text{mm}$ ) for zirconia infiltrations of increasing durations (with  $T=1183\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2}=10$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=120$  ;  $\alpha_i=[i]/[\text{ZrCl}_4]$ ) : (a)  $\text{ZrCl}_4$ , (b)  $\text{CO}_2$ , (c)  $\text{H}_2$ , (d)  $\text{CO}$  and (e)  $\text{HCl}$

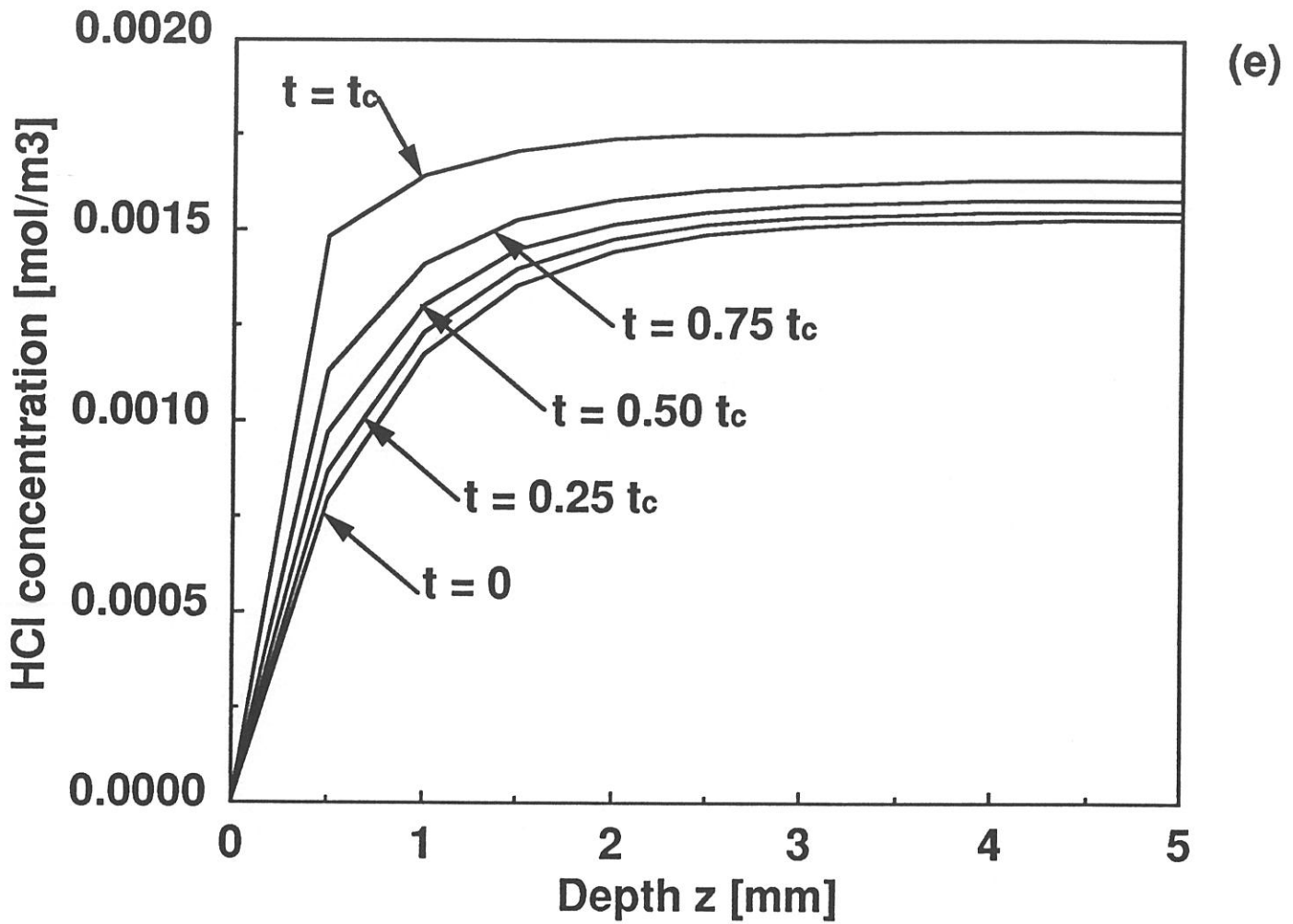


Fig. 13 : Calculated concentration profiles of the gaseous species along a cylindrical pore ( $\phi_0=34\mu\text{m}$  ;  $L=10\text{mm}$ ) for zirconia infiltrations of increasing durations (with  $T=1183\text{K}$  ;  $P=2\text{kPa}$  ;  $\alpha_{\text{H}_2}=30$  ;  $\alpha_{\text{CO}_2}=10$  ;  $\alpha_{\text{ZrCl}_4}=1$  ;  $\alpha_{\text{Ar}}=120$  ;  $\alpha_i=[i]/[\text{ZrCl}_4]$ ) : (a)  $\text{ZrCl}_4$ , (b)  $\text{CO}_2$ , (c)  $\text{H}_2$ , (d)  $\text{CO}$  and (e)  $\text{HCl}$

## 5 - CONCLUSION

A modelling of the infiltration of pure zirconia along a straight cylindrical pore from  $ZrCl_4$ - $CO_2$ - $H_2$ -Ar mixtures, based on an accurately established kinetic law, has been used to calculate the profiles of gaseous species concentrations and deposit thickness along the pore axis for various infiltration times, pore aspect ratios and feed gas compositions, with the following main conclusions :

(i) - the parameters whose effect on the infiltration profile is the most important are : total pressure, dilution ratio of the reactants with argon, hydrogen partial pressure and pore aspect ratio. When any of these parameters is increased, the infiltration profiles move from rather flat curves (homogeneous infiltration) to curves which exhibit steep gradients near pore entrance (infiltration limited to the vicinity of the pore entrance),

(ii) - conversely, temperature (in the 1200-1500 K range where the activation energy is low, i.e. only  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) and partial pressures of  $ZrCl_4$  and  $CO_2$  (whose reaction orders in the kinetics law are respectively 1 and 0.5) have a much lower effect on the infiltration profiles.

(iii) - for a given set of CVI-parameters, the deposit thickness profiles becomes steeper in the vicinity of the pore entrance, as time is increased giving rise to a **bottle neck phenomenon**. Finally for a large enough time, referred to as critical time  $t_c$ , the pore entrance becomes sealed by the deposit. The values of  $t_c$  depends on the CVI-parameters : it is very long (i.e. several hundreds of days) for conditions yielding homogeneous infiltration but very short (i.e. a few hours) in the other case.

A few preliminary experiments were performed with model straight cylindrical pores ( $\varnothing_0 = 34 \mu\text{m}$  ;  $L = 10 \text{ mm}$ ), with a high aspect ratio (i.e. 300) in order to validate the model. Although some important features of the infiltration of zirconia predicted by the model were verified, it appears that more experiments, which could be performed on pores with lower aspect ratios, would be necessary.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the support that they received from Société Européenne de Propulsion (SEP) through a grant to E.S. and from both SEP and the French Ministry of Research through a grant to R.F.

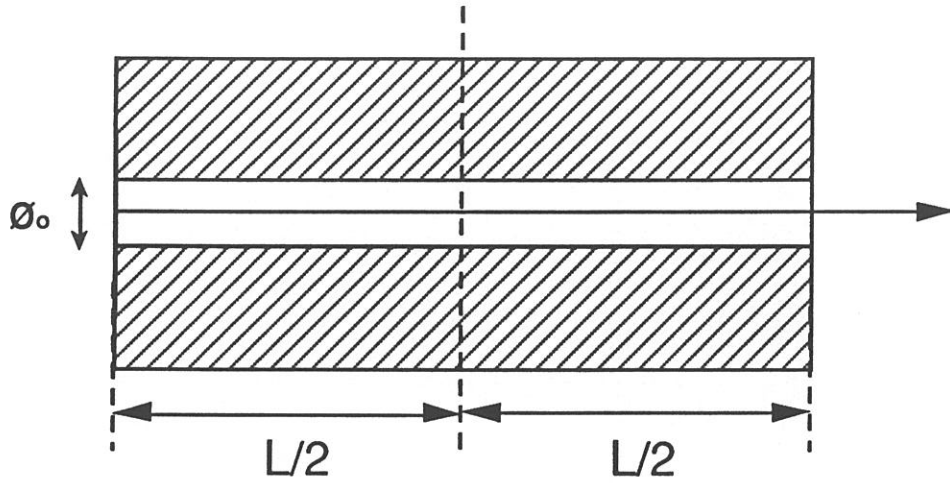
## REFERENCES

- [1] F. Christin, R. Naslain and C. Bernard  
Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. on CVD (T.O. Sedgwick et al., eds), The Electrochem. Soc., Princeton, (1979) 499
- [2] J. Y. Rossignol, F. Langlais, R. Naslain and C. Bernard  
Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conf. on CVD (Mc D. Robinson et al., eds), The Electrochem. Soc., Pennington, (1984) 596
- [3] H. Hannache, F. Langlais and R. Naslain  
Proc. 5<sup>th</sup> European. Conf. on CVD (J.O. Carlsson et al., eds), Uppsala (1985) 219
- [4] H. Hannache, R. Naslain and C. Bernard  
J. Less Common Met., **95** (1983) 221
- [5] R. Colmet, R. Naslain, P. Hagenmuller and C. Bernard  
Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conf. on CVD (J. M. Blocher et al., eds), The Electrochem. Soc., Pennington, (1981) 17
- [6] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
J. Less Common Met., **132** (1987) 273
- [7] T. M. Besmann, R. A. Lowden, D. P. Stinton and T. L. Starr  
Proc. 7<sup>th</sup> European Conf. on CVD, Journal de Physique, colloque C5, suppl.5, **50** (1989) 229
- [8] E. W. Thiele  
Ind. Eng. Chem., **31/7** (1939) 916

- [9] E. E. Petersen  
A. I. Ch. E. Journal, 3/4 (1957) 443
- [10] E. Fitzer and R. Gadow  
Am. Ceram. Soc. Bull, 65 (1986) 326
- [11] C. H. J. Van Den Brekel, R. M. M. Fonville, P. J. M. Van Der Straten  
and G. Verspui  
Proc. 8th Int. Conf. CVD (Blocher J.M. et al., eds.), The Electrochem.  
Soc., Pennington (1981) 142-156
- [12] J. Y. Rossignol, F. Langlais and R. Naslain  
Proc. 9th Int. Conf. CVD (Mc D. Robinson et al., eds.), The Electrochem.  
Soc., Pennington (1984) 596-514
- [13] M. F. Carolan and J. N. Michaels  
Solid State Ionics, 25 (1987) 207
- [14] Y. S. Lin, K. J. De Vries and A. J. Burggraaf  
Proc. 7th European Conf. CVD (M. Ducarroir et al., eds.), Les Editions de  
Physique, Colloque C5, supplément au n° 5, 50 (1989) 861-872
- [15] T. L. Starr  
Proc. Int. Conf. on Whisker-and Fiber-Toughened Ceramics (R.A.  
Bradley et al., eds.) ASM International, Oak Ridge (1988) 243-252
- [16] S. M. Gupte and J. A. Tsamopoulos  
J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 555
- [17] N. H. Tai and T.W. Chou  
J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989) 414
- [18] S. Middleman  
J. Mater. Res., 4 (1989) 1515
- [19] R. Fedou, F. Langlais and R. Naslain  
Proc.CVD 11 (C. W. Cullen and K. E. Spear, eds.) The Electrochem. Soc.,  
Seattle (1990)

- [20] G. Schoch, W. Fritz and R. E. Fitzer  
Techn. Rept., EURAM Contract MAIE/0018/C (1988)
- [21] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
Composite Science and Technology **37** (1990) 79-107
- [22] E. Sipp, F. Langlais and R. Naslain  
Proc. of the 7<sup>th</sup> CIMTEC (P. Vincenzini, eds.) Montecatini (1990)
- [23] R. Naslain, F. Langlais and R. Fedou  
J. Physique, Colloque C5 **50** (1989) 191-207
- [24] J. O. Hirschfelder, R. B. Bird and E. L. Spatz  
Chem. Revs., **44** (1949) 205
- [25] R. A. Svehla, NASA Tech. Rep. R-132, Lewis Research Center,  
Cleveland (OHIO) 1962
- [26] E. Sipp, Thesis, 1990, Université de Bordeaux I
- [27] R. Naslain and F. Langlais  
Mater. Sci. Res., **20** (1986) 145-164
- [28] E. Fitzer and D. Hegen  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **18** (1979) 295-304

**APPENDIX :** Fedou Model for the ICVI of a straight cylindrical pore :  
basic equations [19]



• at steady state :

$$D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} (x_i \sum_j N_j) + \frac{4 v_i R_m}{\varnothing} = 0 \quad (\text{A1})$$

$$\frac{\partial \varnothing}{\partial t} = -2 R_m V_s \quad (\text{A2})$$

$$\text{with } \frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_i^k} + \frac{1}{D_i^0} \quad (\text{A3})$$

$$\text{and } \frac{1}{D_i^0} = \frac{1}{1-x_i} \sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}} \quad (\text{A4})$$

• Boundary conditions

$$\text{at } z = 0 \text{ (pore entrance)} \quad c_i(0,t) = c_i^0 = \text{constant} \quad (\text{A5})$$

$$\text{at } z = L/2 \text{ (pore center)} \quad \frac{\partial c_i(L/2,t)}{\partial z} = 0 \quad (\text{A6})$$

$$\sum_j N_j = 0 \quad (\text{A7})$$

• **with :**

$c_i$  : concentration of species i ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

$N_i$  : absolute flux of species i ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )

$D_i$  : effective diffusion coefficient of species i ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$D_{ij}$  : binary Fick diffusion coefficient for a mixture of species i and j ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$x_i$  : molar fraction of species i

$v_i$  : stoichiometric coefficient of species i in the surface reaction

$R_m$  : deposition rate ( $\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$V_s$  : molar volume of the deposited solid ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )

$\emptyset$  and  $L$  : pore diameter and length (m)

$D_i^k, D_i^0$  : Knudsen and Fick diffusion coefficients of species i ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )



## CONCLUSIONS GENERALES

La présente étude s'inscrivait dans le cadre des recherches conduites au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) sur les processus physico-chimiques impliqués dans l'élaboration des matériaux **composites à matrice céramique (CMC)**, notamment à base d'**oxydes ultraréfractaires**. Elle constituait une suite logique aux travaux de thèse de R. Colmet sur la CVD/CVI de l'alumine à partir du système  $\text{AlCl}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  et à ceux de J. Minet sur les composites à matrice de zircône pure. Elle avait un triple objectif : (i) approfondir la connaissance des processus cinétiques intervenant dans la CVD des céramiques à base de zircône, (ii) se donner les outils nécessaires (modèle mathématique et données numériques) à une modélisation de la densification par la zircône d'un milieu poreux sous une forme aussi simple que possible (un pore cylindrique unique et droit) et (iii) explorer les voies susceptibles d'éliminer les incidences néfastes de la transformation allotropique  $\text{ZrO}_{2(m)} \leftrightarrow \text{ZrO}_{2(q)}$  sur le comportement thermomécanique des composites à matrice zircône. En ce qui concerne le point (iii), deux directions semblaient particulièrement prometteuses : d'une part, la **stabilisation de  $\text{ZrO}_2$** , sous la forme d'une solution solide à structure fluorine, à l'aide d'un oxyde tel que  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , d'autre part, la recherche d'architectures fibreuses suffisamment rigides pour générer un champ de contraintes internes pouvant repousser vers les hautes températures (comme l'avait déjà suggéré J. Minet) ou même supprimer ladite transformation, par le jeu des coefficients de dilatation.

Jusqu'ici, les travaux de recherches conduits sur la CVD/CVI avaient porté sur des combinaisons réfractaires binaires (i.e.  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) qui pouvaient s'accomoder de dispositifs expérimentaux relativement simples. La CVD, et a fortiori la CVI, de combinaisons ternaires (comme le sont les zircônes stabilisées) à partir de sources peu volatiles représente un tout autre degré de difficulté ; un appareillage spécifique très performant a dû être conçu et réalisé pour mener à bien cette étude. Par les solutions innovantes auxquelles il a été fait appel (i.e. contrôle des débits gazeux de  $\text{ZrCl}_4$  et  $\text{YCl}_3$  à l'aide de millibalances, enregistrement en continu de la masse de céramique déposée sur le substrat, acquisition et traitement informatique des

données), cet appareil est un outil puissant et fiable pour l'étude cinétique de la CVD/CVI de matériaux réfractaires à partir de sources peu volatiles. En revanche, la réalisation et la mise au point d'un tel instrument a nécessité beaucoup de temps et d'efforts qui, de ce fait, n'ont pu être consacrés à d'autres aspects du sujet. Ils ont été néanmoins très valorisants au niveau de la formation et des résultats.

En ce qui concerne les aspects scientifiques, le mémoire a été articulé en deux grandes parties : le **premier volet** rassemble l'essentiel des résultats sous la forme de cinq projets de publication adressés (ou à adresser) à des revues scientifiques à diffusion internationale et comités de lecture, ce qui explique qu'elles soient directement écrites en anglais (l'une d'entre elles a d'ailleurs été déjà présentée à un congrès international, CIMTEC 1990) alors que le **second volet** regroupe les résultats à caractère plus technique, sous la forme d'annexes qui ne feront pas l'objet de publications spécifiques (description de l'appareillage et de la méthodologie, caractérisations thermiques et mécaniques).

Le **premier chapitre** concernait une **approche thermodynamique** des conditions de dépôts simultanés des oxydes  $ZrO_2$  et  $Y_2O_3$  en vue de la formation de zircônes stabilisées sous les formes quadratique et cubique. En choisissant cette approche, nous étions conscients de **ses limites** : (i) dans un réacteur de CVD/CVI, l'équilibre n'est pas forcément atteint et, (ii) toutes les espèces impliquées doivent être a priori connues et les données thermodynamiques disponibles. Ce dernier point, a soulevé plusieurs difficultés importantes : d'une part, certaines données ont dû être estimées (e.g. pour  $YCl_3(g)$ ,  $Y_2Cl_6(g)$ ,  $YOCl(s)$ ,  $YC_2(s)$ ) et, d'autre part, ne disposant d'aucune donnée thermodynamique fiable sur les solutions solides  $ZrO_2(Y_2O_3)_c$  et  $ZrO_2(Y_2O_3)_q$ , ces phases n'ont pu être entrées directement dans les calculs. Ce dernier point nous a amené à considérer que les solutions solides se formaient quand les oxydes constitutifs étaient présents à l'équilibre dans un rapport compatible avec les domaines d'homogénéité tels qu'ils apparaissent dans le diagramme d'équilibre  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ . Si ce dernier est relativement satisfaisant à basse température pour  $ZrO_2(Y_2O_3)_q$ , il l'est moins pour  $ZrO_2(Y_2O_3)_c$ , ce qui nous a conduit à faire l'hypothèse que le domaine d'homogénéité de  $ZrO_2(Y_2O_3)_c$  conservait les mêmes bornes (i.e. 9 et 30 mol%  $Y_2O_3$ ) dans l'intervalle de température considéré (1000-1600 K), ce qui ne saurait être qu'une première approximation. En dépit de ces estimations, l'approche thermodynamique a

permis de dégager les grandes lignes de l'évolution à l'équilibre du système  $\text{ZrCl}_4\text{-YCl}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  lorsque les paramètres composition initiale, température, pression totale sont modifiés afin d'en tenir compte lors de la définition et de la réalisation des expériences. Les oxydes sont formés quantitativement à partir des chlorures quand l'eau, résultant de l'oxydation de  $\text{H}_2$  par  $\text{CO}_2$ , est formée **en excès**. Dans ces conditions, (i) il existe une relation directe entre le rapport  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  dans le dépôt et le rapport  $\text{YCl}_3/\text{ZrCl}_4$  caractérisant le mélange gazeux et (ii) les solutions solides cubique et quadratique peuvent être obtenues sous forme pure si les proportions de  $\text{YCl}_3$  et de  $\text{ZrCl}_4$  sont convenablement choisies et si la température est suffisamment élevée pour éviter la formation de sous-produits solides (i.e.  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{YOCl}$ ,  $\text{C}$  et  $\text{ZrC}$ ). Un **diagramme de dépôt**, précisant les conditions de dépôt de  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)_c$  pure dans l'espace température-pression totale-% $\text{YCl}_3$  dans le mélange des chlorures, a été tracé ainsi que diverses coupes dans l'espace plan température-% $\text{YCl}_3$  dans le mélange des chlorures. Ces domaines (volumes ou surfaces) sont bornés vers les basses températures par la formation des sous-produits et latéralement (suivant l'axe des % $\text{YCl}_3$ ) par les conditions imposées par le diagramme d'équilibre (où les hypothèses qui ont été faites sur ce point dans les calculs).

**Le second chapitre** avait pour objectif de définir les conditions optimales dans lesquelles il faut se placer pour générer des **flux gazeux** (de composition bien contrôlée et stable dans le temps) des **espèces sources  $\text{ZrCl}_4$  et  $\text{YCl}_3$** . Il s'agissait là d'un point crucial pour l'obtention de mélanges gazeux répondant à une composition précise (les débits des autres espèces impliquées, i.e.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  et éventuellement  $\text{HCl}$  pouvant être réglés simplement à l'aide de débitmètres massiques). Une approche thermodynamique a d'abord permis de montrer que la chloruration directe du zirconium conduit majoritairement à  $\text{ZrCl}_4$  jusqu'à 1250 K (les sous chlorures n'apparaissant en quantités significatives qu'au-delà). Celle de l'yttrium est plus délicate puisqu'elle suppose des températures élevées ( $T > 1173$  K), des pressions faibles ( $P < 1$  kPa) et des mélanges  $\text{Ar-Cl}_2$  pas trop riches en halogène. Enfin, elle a permis d'écarter la chloruration de mélanges  $\text{Zr} + \text{Y}$  dans la mesure où  $\text{YCl}_3$  se forme alors beaucoup plus aisément que  $\text{ZrCl}_4$ . Au vu de ces premiers résultats, il est apparu qu'une **étude cinétique** était indispensable. Elle a permis de conclure que la meilleure façon de générer des flux stables et bien définis de chlorures gazeux de zirconium et d'yttrium était : (i) de faire appel à la chloruration du métal par  $\text{Cl}_2$  (à  $T \approx 500^\circ\text{C}$  ;  $P = 0,1 - 5$  kPa) pour  $\text{ZrCl}_4$  et (ii) de procéder à une

simple vaporisation du liquide (à  $T \approx 1000^\circ\text{C}$  et  $P = 2 \text{ kPa}$ ) sous courant d'argon pour  $\text{YCl}_3$ . Dans l'un et l'autre cas, une procédure élégante et précise a été utilisée pour le contrôle du flux gazeux reposant sur l'enregistrement, à l'aide d'une **millibalance**, de la perte de masse du creuset contenant le zirconium ou  $\text{YCl}_3$ . Ainsi, à tout moment, l'expérimentateur peut-il vérifier sur l'écran de l'ordinateur que les débits respectifs de  $\text{ZrCl}_4$  et  $\text{YCl}_3$  sont stables et correspondent aux valeurs affichées même et surtout lors des expériences de CVI dont la durée peut être de plusieurs dizaines (ou centaines) d'heures. En revanche, cette procédure a compliqué quelque peu la conception du réacteur CVD.

Le **troisième chapitre** portait sur l'étude de la cinétique du dépôt de la zircône à partir de mélanges  $\text{ZrCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$ . Cette étude a été motivée, d'une part, par le fait que pratiquement aucune information n'était disponible dans ce domaine et, d'autre part, par la nécessité de disposer d'une **loi cinétique** précise pour conduire les recherches sur la modélisation de la densification d'un pore par la zircône dont les conclusions seront analysées plus loin. Elle a été rendue possible par l'emploi d'un dispositif d'**enregistrement de la prise de masse du substrat** extrêmement sensible reposant sur une microbalance couplée à l'ordinateur de contrôle. Ce dispositif a permis de réaliser des séries d'expériences extrêmement nombreuses dans des temps courts et de façon rigoureuse, ce que n'auraient pas autorisé les équipements utilisés antérieurement par ceux qui nous ont précédé dans ce domaine. Dans un premier temps, nous avons recherché les conditions de température, débit total et pression totale pour lesquelles la vitesse de dépôt de  $\text{ZrO}_2$  est contrôlée par la cinétique des **réactions chimiques de surface**. Cette étude a permis d'identifier deux domaines de température où le processus de dépôt est thermiquement activé, l'extension de ces domaines variant avec la pression totale. Les **énergies d'activation** correspondantes sont  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à basses températures et  $154 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à hautes températures. Dans un second temps, les ordres apparents de réaction ont été établis en étudiant l'influence des pressions partielles sur la vitesse de dépôt. Pour tenir compte de l'existence des deux processus thermiquement activés, les mesures ont été faites pour deux valeurs de la température différentes et restreintes aux domaines de pression totale et de débit total correspondant à une limitation cinétique liée aux réactions de surface. Elles ont conduit à établir les **trois lois cinétiques** suivantes :

- pour  $T = 1323 \text{ K}$ ,  $P \approx 2 \text{ kPa}$ ,  $310 < Q_t < 360 \text{ sccm}$

$$R = 6.10^{-8} \exp\left(-\frac{40.10^3}{8,31 T}\right) P_{\text{ZrCl}_4} P_{\text{CO}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^2$$

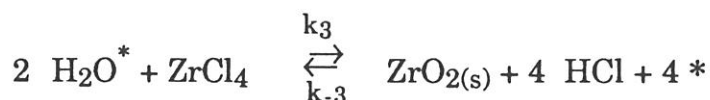
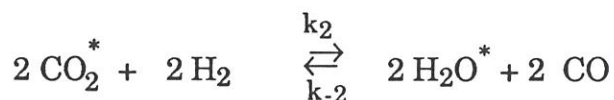
- pour  $T = 1623 \text{ K}$ ,  $P \approx 2 \text{ kPa}$ ,  $310 < Q_t < 360 \text{ sccm}$ ,  $P_{\text{H}_2} < 0,5 \text{ kPa}$

$$R = 4,1.10^{-5} \exp\left(-\frac{154.10^3}{8,31 T}\right) P_{\text{ZrCl}_4} P_{\text{CO}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{2.3}$$

- pour  $T = 1623 \text{ K}$ ,  $P \approx 2 \text{ kPa}$ ,  $310 < Q_t < 360 \text{ sccm}$ ,  $0,5 < P_{\text{H}_2} < 0,7 \text{ kPa}$

$$R = 3,1 \exp\left(-\frac{154.10^3}{8,31 T}\right) P_{\text{ZrCl}_4} P_{\text{CO}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}$$

où la vitesse de dépôt de la zircône  $R$  est exprimée en  $\text{mg.mn}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ . Il a de plus été montré que les ordres partiels apparents par rapport à  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{Ar}$  étaient proches de (ou égaux à) zéro. C'est à notre connaissance, la première fois que des lois cinétiques aussi précises sont proposées dans ce domaine. Il a semblé intéressant d'aller plus loin et de tenter de justifier les résultats expérimentaux par un **modèle cinétique théorique** reposant sur les bases suivantes : (i) adsorption préférentielle des molécules insaturées  $\text{CO}_2$  à la surface du dépôt, (ii) réaction avec l'hydrogène gazeux conduisant à la formation de molécules d'eau adsorbées et (iii) réaction entre l'eau adsorbée et  $\text{ZrCl}_4$  pour donner la zircône :



la troisième réaction étant considérée comme cinétiquement limitante. Ce modèle a conduit à une loi cinétique qui n'est qu'en accord partiel avec l'expérience dans la mesure où elle rend compte de certains ordres (i.e. vis à vis de  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{H}_2$  et à un degré moindre  $\text{CO}_2$ ) mais prédit un ordre élevé vis à vis de  $\text{HCl}$ . De nouvelles expériences concernant l'influence des pressions partielles de  $\text{CO}$  et  $\text{HCl}$  seraient nécessaires pour conclure.

La méthodologie développée au chapitre 3 pour l'établissement de la loi cinétique associée au dépôt de la zircône a été étendue à l'**oxyde d'yttrium au**

**chapitre 4.** Il a d'abord été établi expérimentalement que des dépôts de  $Y_2O_3$  monophasés pouvaient être obtenus par CVD à partir de mélanges  $YCl_3-CO_2-H_2-Ar$  et les conditions dans lesquelles le processus de dépôt est limité cinétiquement par les réactions de surface ont été précisées : i.e.  $T < 1100^\circ C$  ;  $P \approx 4$  KPa ;  $500 < Q_t < 1000$  sccm. Dans ces conditions l'énergie d'activation est de  $616 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Dans une seconde étape, une loi cinétique complète a été établie expérimentalement. Pour ces conditions précises, elle s'écrit :

$$R = 4,4.10^{11} \exp\left(-\frac{616.10^3}{8,31 T}\right) P_{YCl_3}^2 P_{CO_2}^1 P_{H_2}^2$$

l'ordre apparent par rapport à HCl étant là encore nul (ou proche de zéro). A notre connaissance, cette partie de notre travail constitue la première étude approfondie de la cinétique de dépôt de  $Y_2O_3$  à partir du précurseur  $YCl_3-CO_2-H_2-Ar$ .

Le **cinquième et dernier chapitre** concernait une tentative de modélisation de la densification d'un pore de géométrie simple (pore unique, cylindrique, droit et ouvert à ses deux extrémités) par de la zircône infiltrée par CVI à partir de mélanges gazeux  $ZrCl_4-CO_2-H_2-Ar$ . Jusqu'ici les études conduites au laboratoire sur la CVI avaient porté exclusivement sur des préformes fibreuses réelles, c'est à dire des milieux poreux extrêmement complexes, de telle sorte que les tentatives de modélisation n'avaient pu être poussées très loin. Les travaux de thèse de J. Y. ROSSIGNOL sur TiC puis de H. HANNACHE sur  $B_4C$  relèvent de cette approche centrée sur la définition d'un réseau de pores fictif équivalent au réseau de pores des matériaux industriels. Plus récemment, divers chercheurs dans le monde, dont R. FEDOU au Laboratoire, ont pensé que des informations utiles sur les processus de densification des milieux poreux et sur l'évolution de l'homogénéité de l'infiltration en fonction des paramètres de la CVI, pouvaient être obtenues **par le calcul** si : (i) la (ou les) loi(s) cinétique(s) correspondante(s) étai(en)t connue(s) et (ii) le milieu poreux pouvait être décrit à partir de pores de géométrie simple. Ce raisonnement a d'abord été appliqué au cas - particulièrement important de par ces incidences industrielles - de SiC déposé à partir de mélanges  $CH_3SiCl_3-H_2$ . Dans la mesure où nous avons établi des lois cinétiques précises pour le dépôt de  $ZrO_2$  à partir de  $ZrCl_4-CO_2-H_2-Ar$ , il a semblé intéressant d'étendre le **modèle de R. FEDOU** - en collaboration avec ce dernier - au cas de la zircône avec pour double objectif : (i) de vérifier que le modèle pouvait être utilisé dans le cas d'une loi cinétique complexe (alors que

jusqu'ici il ne l'avait été que dans celui d'une cinétique d'ordre un n'impliquant qu'une seule espèce source) et (ii) d'établir par le calcul, l'influence des paramètres de CVI sur l'homogénéité en épaisseur du dépôt de zircône dans le pore.

Les résultats des calculs, basés principalement sur la première des trois lois cinétiques évoquées plus haut, ont répondu à notre attente. Il a été d'abord établi que la flexibilité du modèle est effective et qu'il s'accommode de lois cinétiques complexes. Notre travail constitue d'ailleurs dans ce domaine le premier exemple d'une modélisation de l'infiltration d'un pore, reposant sur une loi cinétique établie spécifiquement à cet effet et dans des conditions rigoureuses. Les calculs ont par ailleurs montré que les paramètres dont l'influence sur le dépôt de zircône le long du pore est particulièrement marquée sont : la pression totale, la dilution des réactifs par un gaz inerte (ici l'argon), la pression partielle d'hydrogène (dont l'ordre est élevé, i.e. 2 dans la loi cinétique retenue) et le facteur de forme du pore (rapport  $L/\varnothing_0$ ). En revanche, la température n'a qu'une influence relativement faible, comparativement à ce qui a été rapporté pour la CVI des carbures, cette différence pouvant s'expliquer par la très faible valeur de l'énergie d'activation ( $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) introduite dans la loi cinétique. Il en est de même en ce qui concerne l'influence des pressions partielles de  $\text{ZrCl}_4$  et  $\text{CO}_2$  (dont les ordres respectifs de réaction sont faibles et égaux à 1 et 1/2). Par ailleurs, la modélisation a permis de montrer quantitativement qu'une amélioration de l'homogénéité de l'infiltration (allant vers des profils en épaisseur du dépôt de plus en plus plats) entraînait des **temps critiques** (temps nécessaire à la fermeture du pore à son entrée) de plus en plus longs et inversement, ce qui est en bon accord avec les observations expérimentales faites sur préformes fibreuses réelles. Les calculs ont également donné une base théorique au **phénomène d'étranglement des pores** (phénomène dit de bottle neck) : au fur et à mesure que le processus de densification du pore avance dans le temps, le dépôt a tendance à se faire préférentiellement au voisinage de l'entrée du pore dont le diamètre diminue jusqu'à devenir nul. Le modèle permet également de suivre l'évolution des concentrations des espèces source et produit le long du pore, dans la phase gazeuse. Alors que les profils correspondant à ces concentrations sont relativement plats pour des pores ayant un facteur de forme  $L/\varnothing_0$  petit et/ou des diamètres d'entrée de pore élevés (pour  $t \ll t_c$ ), les espèces source tendent à se concentrer près de l'orifice du pore et les espèces produit vers son centre, dans le cas contraire. Ces résultats traduisent de

façon quantitative la compétition entre les **processus de transfert** dans la phase gazeuse (gouvernés en ICVI exclusivement par la diffusion) et la **réaction chimique** hétérogène se produisant au contact des parois du pore.

Bien que R. FEDOU ait déjà tenté de valider, avec un certain succès, son modèle d'infiltration dans le cas du carbure de silicium, il a semblé intéressant de confronter à nouveau le modèle et l'expérience dans le cas de la zircône, les expériences d'infiltration ayant été faites ici dans le même appareillage que celui qui avait servi à établir les lois cinétiques. Les résultats des essais conduits sur des pores modèles de 34  $\mu\text{m}$  de diamètre ont confirmé, dans leurs grandes lignes, les prédictions des calculs. Toutefois il est apparu que le facteur de forme choisi pour le pore, i.e. 300, était beaucoup trop élevé pour donner lieu à une infiltration en profondeur qui eut permis de tracer dans de bonnes conditions expérimentales les profils d'épaisseur du dépôt de zircône le long du pore. Cette étude n'a pu être poursuivie faute de temps. Il semble donc prématuré de se prononcer sur la validation du modèle. Il demeure que sous sa forme actuelle, le Laboratoire dispose déjà d'un outil intéressant d'investigation.

Parmi les résultats scientifiques figurant dans les **annexes** du mémoire, on retiendra ceux qui portent sur l'atténuation (voire la suppression) des effets néfastes de la transformation allotropique  $\text{ZrO}_{2(m)} \leftrightarrow \text{ZrO}_{2(q)}$  au sein de matrices à base de zircône sur le comportement dilatométrique des CMCs issus de préformes fibreuses réelles. Nous avons établi qu'il est **possible par ICVI d'infiltrer**, dans un milieu poreux (ici un feutre) une matrice constituée d'une **solution solide cubique** où la zircône est stabilisée par  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et ne présente plus, de ce fait, la transformation allotropique évoquée. En revanche, le temps a manqué pour procéder à l'optimisation des conditions d'infiltration. Il reste que la co-infiltration d'un oxyde double au sein d'un milieu poreux demeurera une opération délicate par la rigueur qu'il conviendra d'appliquer au contrôle des paramètres de la CVI.

Dans un autre domaine, les recherches qui visaient à confirmer que la présence d'une architecture fibreuse adéquate pouvait par l'effet de **contraintes internes** d'origine thermique repousser vers les hautes températures (voire supprimer) la transformation  $\text{ZrO}_{2(m)} \leftrightarrow \text{ZrO}_{2(q)}$ , ont conduit à des résultats mitigés. Dans au moins un cas, cet effet a bien été constaté (préformes 3D

sèches réalisées à l'aide de fibres de carbone de moyenne rigidité<sup>24</sup>) par contre, il ne l'a pas été pour toutes les autres architectures fibreuses testées. Ce travail devrait donc être poursuivi en choisissant toutefois des textures différentes (les textures 3D s'infiltrant mal par CVI).

Pour conclure, nous sommes conscients que faute de temps, nous n'avons pas toujours pu aller aussi loin que nous l'aurions souhaité dans le sujet proposé. Des points seraient à approfondir au niveau : (i) du diagramme de dépôt des solutions solides  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , (ii) des modèles cinétiques permettant de rendre compte des lois cinétiques établies expérimentalement, (iii) de la validation du modèle d'infiltration et surtout (iv) de l'application des connaissances acquises aux composites réels. Nous pensons néanmoins avoir apporté, dans un domaine qui était pratiquement vierge, des méthodologies d'expérimentation et des résultats significatifs qui devraient être utiles à ceux qui nous suivront.

---

<sup>24</sup> fibres de carbone M46J de la société Toray ( $E=436$  GPa,  $\sigma^R=4210$ MPa)

# ANNEXES

## COMPOSITES A MATRICE $ZrO_2$ PURE OU STABILISEE - EVALUATION DES EFFETS INDUITS PAR LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE - PREVENTION DES EFFETS DILATOMETRIQUES

### 1 - INTRODUCTION

La recherche d'une matrice céramique inoxydable pour une utilisation à haute température dans des composites thermostructuraux, rendue possible par les derniers progrès de la CVI, a permis de passer successivement des composites C/C à des composites dérivés obtenus en remplaçant la matrice puis les fibres de carbone par d'autres céramiques ayant une meilleure résistance à l'oxydation. C'est ainsi qu'il a été possible d'obtenir au Laboratoire des CMC du type C-C/SiC, C-C/TiC, C-C/B<sub>4</sub>C, C-C/BN, SiC/SiC, SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Très naturellement est apparu l'intérêt que pouvait représenter la zircône en tant que matrice d'un matériau composite céramique/céramique. Cet oxyde présente en effet des propriétés de réfractairité accrues par rapport à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T_f(ZrO_2) \approx 2700^\circ C$  contre  $T_f(Al_2O_3) \approx 2050^\circ C$ ). Par ailleurs ZrO<sub>2</sub> est un oxyde de grande stabilité chimique, un bon isolant thermique, un bon conducteur ionique et présente un coefficient de dilatation compatible avec celui des aciers. Enfin, de part l'existence d'un polymorphisme et la possibilité de stabiliser les variétés quadratique et cubique par ajout d'un oxyde stabilisant, il est possible d'obtenir une céramique très tenace.

J. Minet et al. après avoir montré par l'approche thermodynamique qu'il est possible de déposer ZrO<sub>2</sub> au sein d'un réseau fibreux [1], ont réussi à élaborer, par la voie gazeuse, des composites à matrice ZrO<sub>2</sub> et à renfort fibreux à base de fibres de carbone ou d'alumine. Du point de vue des propriétés mécaniques, des composites 2D-C-C/ZrO<sub>2</sub> présentent, sous compression, un comportement avec (i) un domaine linéaire élastique, (ii) un domaine d'endommagement avant la rupture [2]. Leur étude des caractéristiques dilatométriques de composites C/ZrO<sub>2</sub> a semblé mettre en

évidence un déplacement vers les hautes températures de la transformation allotropique entre la zircône monoclinique et la zircône quadratique [3].

L'ensemble de ces travaux a permis de montrer l'intérêt que peut présenter  $ZrO_2$  en tant que matrice de composites thermostructuraux. Cependant, l'augmentation conjointe des températures, des durées et du nombre de cycles d'utilisation amène de nouveaux problèmes.

En effet, les conséquences des cyclages thermiques répétés autour de la température de transformation sur les propriétés mécaniques n'ont pas été évaluées à ce jour. L'objet de la présente étude est : (i) de donner des premiers éléments de réponse à cette interrogation et, (ii) d'apporter des éléments de solution.

Dans une première partie, les principaux effets liés à la transformation martensitique sur quelques propriétés mécaniques seront mis en évidence. La deuxième partie proposera deux éventuelles voies qui ont été envisagées pour éviter la transformation : (i) infiltration de zircône de structure cubique (stabilisée à l'oxyde d'yttrium) et (ii) infiltration de zircône pure monoclinique au sein d'un renfort constitué de fibres de carbone à moyen module dont l'effet de renfort pourrait éventuellement empêcher la transformation de se produire.

## **2 - CARACTERISATION DES EFFETS LIES A LA TRANSFORMATION**

### **2.1 - Dilatométrie**

J. Minet et al. [3] ont pu montrer que des composites 2D-C-C/ $ZrO_2$  soumis à des cyclages thermiques autour de la température de transformation **voyaient apparemment cette transformation décalée d'une centaine de degrés vers les hautes températures.** Cet effet a été attribué au rôle inhibiteur joué par le renfort fibreux et sera examiné plus loin.

### **2.2 - Résultats mécaniques**

#### *2.2.1 - Echantillons*

La préforme est une préforme industrielle développée par la SEP sous la marque NOVOLTEx®. Elle est constituée de fibres de carbone (fibres ex-PAN)

tissées de manière à conférer à l'architecture un caractère 3D (par aiguilletage de certaines fibres selon l'axe 3). Un traitement de consolidation au pyrocarbone a préalablement été effectué aboutissant à une porosité de départ de l'ordre de 35 à 40 %. La densification de ces préformes a été décrite par Minet et al. [4]. Nous rappellerons simplement que le précurseur de l'oxyde est un mélange  $ZrO_2-H_2-CO_2-Ar$ . La densification a été effectuée dans un réacteur de laboratoire dans les conditions suivantes :  $T \approx 900^\circ C$ ,  $P = 2 \text{ kPa}$ ,  $Q_{tot} = 100 \text{ sccm}$ . La porosité résiduelle des matériaux obtenus est comprise entre 10 et 15 %. Les éprouvettes utilisées pour les essais de choc instrumenté sont constituées de barreaux de dimension  $10 \times 10 \times 47 \text{ mm}^3$ , rectifiés et entaillés après le traitement de densification (le plan de l'entaille est parallèle à l'axe 3). Les essais de compression ont été réalisés sur des barreaux de  $10 \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$ , la compression étant appliquée perpendiculairement à l'axe 3. Deux types de cyclages thermiques se différenciant par le nombre de passages autour de la température de transformation ont été réalisés. Le premier type ne comporte qu'un passage (montée en 0,3 h - palier de 1,5 h - refroidissement naturel), alors que dans une deuxième étape, dix passages autour de  $1200^\circ C$  ont été imposés au matériau (montée en 1 h - palier de 1,5 h - refroidissement naturel). Dans les deux cas, la température maximale atteinte était de  $1300^\circ C$ . Tous les essais ont été menés sous vide dynamique d'argon.

### 2.2.2 - Résultats

#### (i) Essais mécaniques

Le tableau I regroupe les divers résultats obtenus dans les diverses conditions (pour les essais de choc instrumenté et de compression) :

Tableau I

| Cyclage   | E [kJ/m <sup>2</sup> ]<br>(Choc inst.) | K <sub>1s</sub><br>(Choc inst.) | EA [cps]<br>(Compression) | $\sigma^R$ [MPa]<br>(Compression) |
|-----------|--|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| aucun     | 6,63                                   | 9,70                            | 525 000                   | 178                               |
| 1 cycle   | 7,74                                   | 8,09                            | 160 000                   | 125                               |
| 10 cycles | 8,03                                   | 8,55                            | 256 000                   | 107                               |

L'énergie de rupture augmente avec la sévérité du traitement thermique appliqué au matériau alors que  $\sigma^R$  diminue. Le facteur d'intensité de contrainte en fond de fissure ne subit pas d'évolution notable. L'émission

acoustique (EA) observée lors de l'essai en compression chute fortement pour les échantillons ayant subi un traitement (que ce soit 1 ou 10 cycles).

### *(ii) Caractérisation structurale et morphologique*

L'examen de la matrice par diffraction des rayons X ne laisse apparaître aucun changement de structure de  $ZrO_2$ . Celle-ci est monoclinique à la température ambiante avant et après traitement.

L'examen des faciès de rupture réalisé au microscope électronique à balayage (clichés 1-4) fait ressortir un déchaussement des fibres. Par ailleurs les faces polies des échantillons avant et après traitement ont le même aspect (clichés 5-8) et ne laissent entrevoir aucune trace de fissuration comme cela est généralement observé sur la zircône monolithique qui a été le siège de la transformation  $ZrO_{2\text{monoclinique}}-ZrO_{2\text{quadratique}}$ .

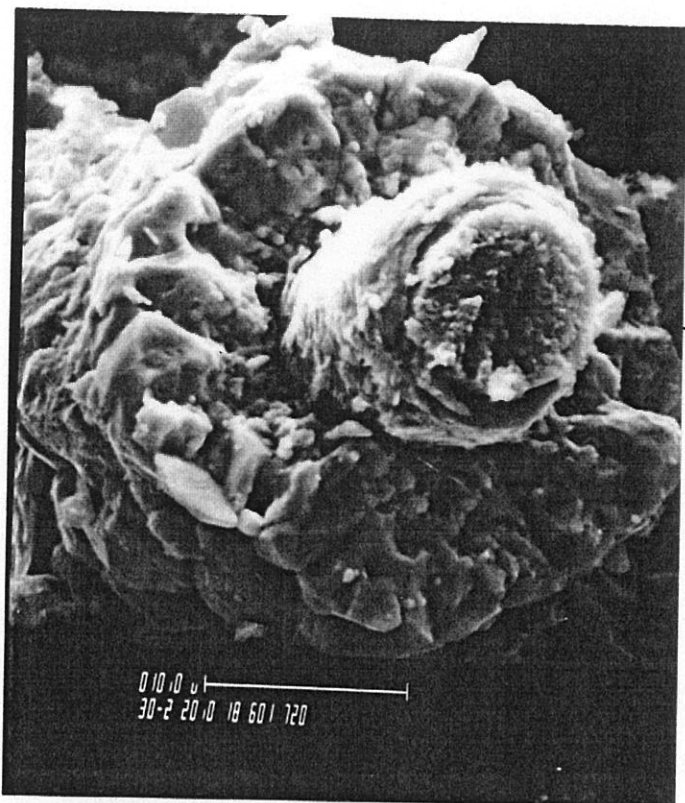
Dans la suite de l'étude, deux types d'approche ont été développés en vue d'essayer de remédier aux conséquences principalement dilatométriques de traitements thermiques. D'une part, la nature chimique et cristallographique de la matrice est modifiée en dopant la zircône d'oxyde d'yttrium de manière former une solution solide cubique cristallographiquement stable sur une large gamme de température. D'autre part, une action sur le renfort est entreprise en utilisant des fibres de carbone à moyen module en vue de rigidifier la préforme fibreuse et d'empêcher les anomalies dilatométriques de se produire.

## **3 - STABILISATION CHIMIQUE DE LA MATRICE**

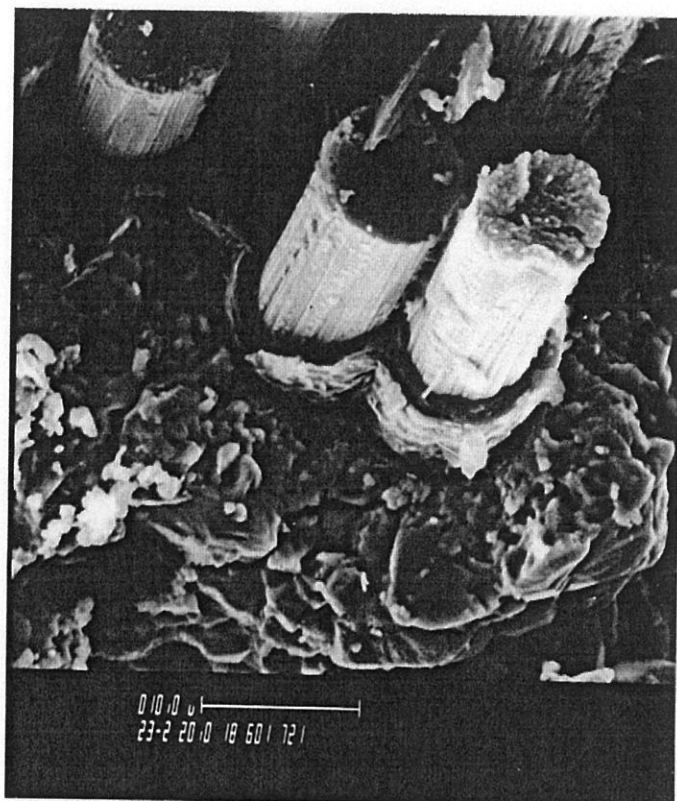
L'objectif est de montrer qu'il est possible de former, par Infiltration Chimique en phase Vapeur (CVI), une solution solide cubique de zircône et d'oxyde d'yttrium au cœur d'une préforme fibreuse de carbone.

### **3.1 - Méthodologie**

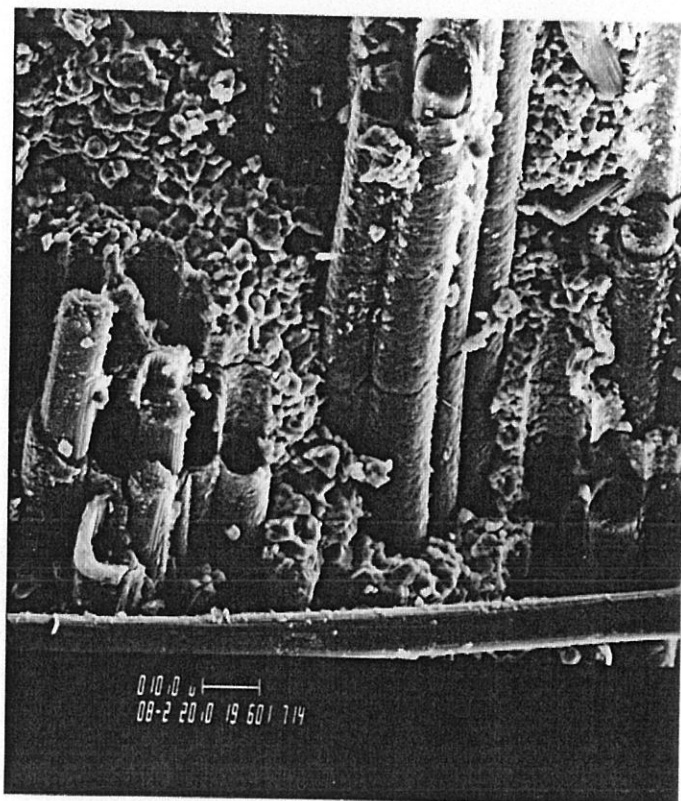
Le système chimique utilisé est  $ZrCl_4-YCl_3-H_2-CO_2-Ar$ . La formation de  $ZrO_2$  et de  $Y_2O_3$  est supposée procéder selon l'hydrolyse des chlorures par la



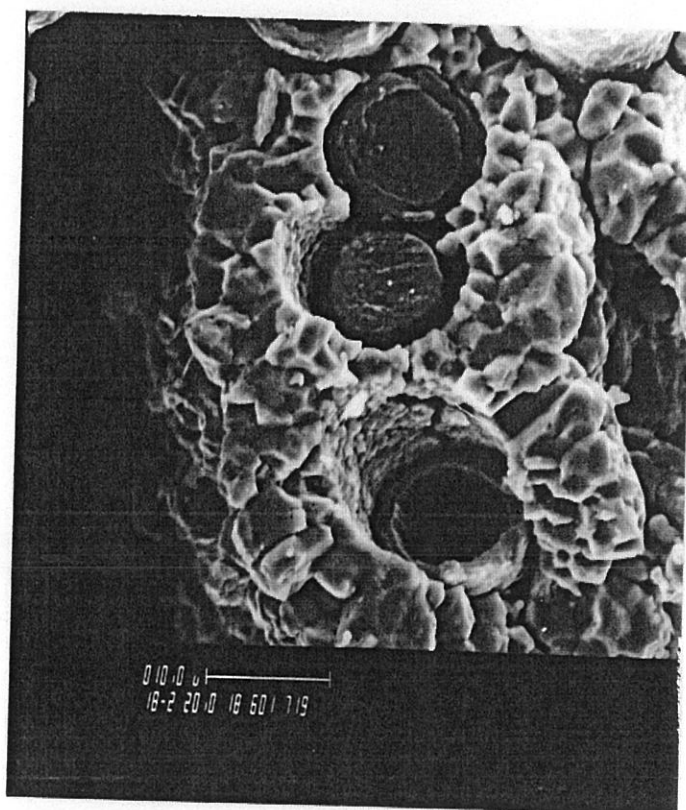
Cliché 1 - Matériau non cyclé  
Facies de rupture



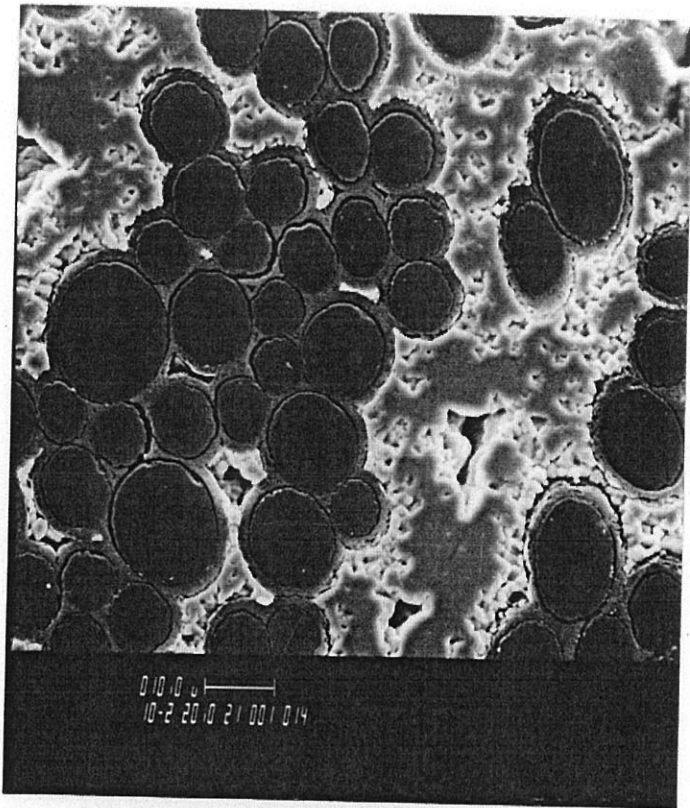
Cliché 2 - Matériau non cyclé  
Facies de rupture



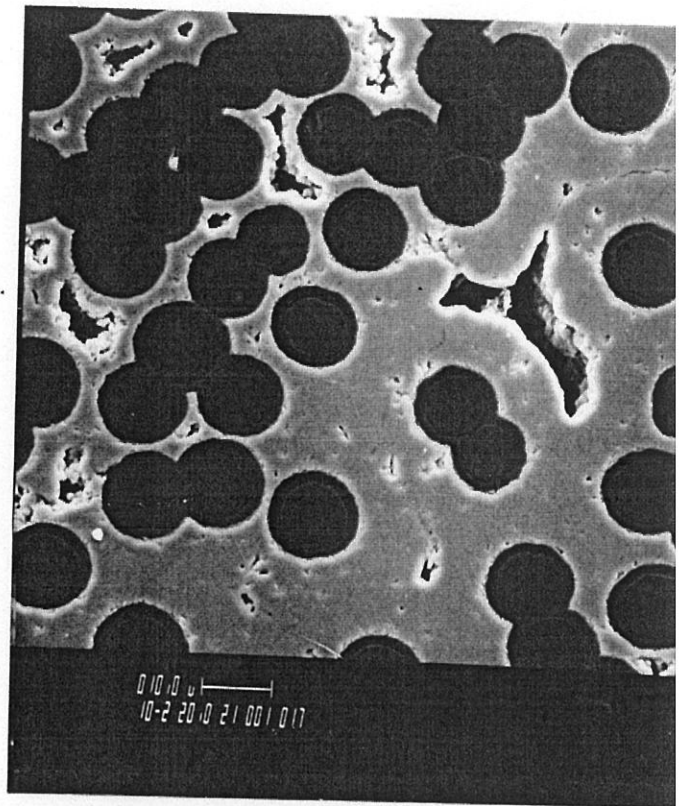
Cliché 3 - Matériau cyclé (10x)  
Facies de rupture



Cliché 4 - Matériau cyclé (10x)  
Facies de rupture



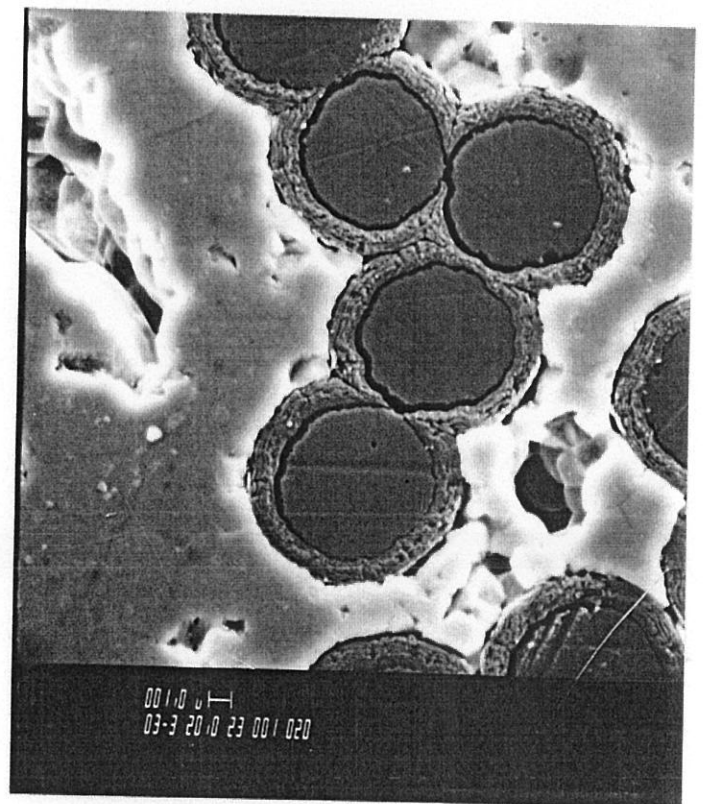
**Cliché 5 - Matériau non cyclé**  
**Face polie (rupture)**



**Cliché 6 - Matériau cyclé (1x)**  
**Face polie**

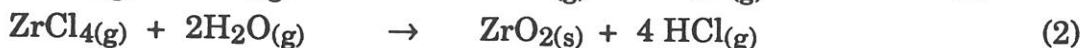


**Cliché 7 - Matériau cyclé (1x)**  
**Face polie**

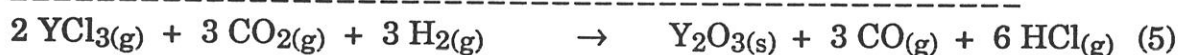


**Cliché 8 - Matériau cyclé (10x)**  
**Face polie (rupture)**

vapeur d'eau elle même formée par réduction de CO<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>. Les réactions mises en jeu sont :



avec  $\Delta G_{1200}^{\circ, R(2)} = -183.66 \text{ kJ.mol}^{-1}$  and  $\Delta G_{1200}^{\circ, R(3)} = -189.85 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour ZrO<sub>2</sub> et :



avec  $\Delta G_{1200}^{\circ, R(4)} = -314.43 \text{ kJ. mol}^{-1}$  and  $\Delta G_{1200}^{\circ, R(5)} = -323.71 \text{ kJ. mol}^{-1}$  pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'étude thermodynamique de ce système a été présentée au Chapitre 1 et publiée par ailleurs [5]. Elle montre que ZrO<sub>2</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont formés de manière quantitative aussi longtemps que la phase gazeuse contient assez d'hydrogène et de dioxyde de carbone pour former un excès de vapeur d'eau à l'équilibre. La composition de la phase solide déposée est, dans ces conditions - excès d'eau à l'équilibre - directement liée à la composition de la phase gazeuse de départ sous réserve que la température soit suffisamment élevée pour éviter la formation de sous-produits de réaction (YOCl, YCl<sub>3</sub>).

Le réacteur de dépôt qui a été spécialement développé pour cette étude est décrit aux annexes II et III. Ce réacteur est du type LPCVD à parois chaudes. Il est équipé de deux millibalances destinées à contrôler les débits respectifs des deux chlorures formés et évaporés in-situ. Les débits des gaz sont mesurés à l'aide de débimètres massiques. Le chauffage est du type résistif pour la formation de ZrCl<sub>4</sub> et du type inductif pour l'évaporation de YCl<sub>3</sub> et la zone de dépôt. L'ensemble peut être entièrement piloté à distance par micro-ordinateur.

Deux types d'échantillons ont été utilisés : d'une part une préforme sèche de fibres de carbone<sup>25</sup>, d'autre part une préforme de même nature consolidée à l'aide de pyrocarbone. Les échantillons étaient constitués de barreaux de 10x10x40 mm<sup>3</sup>.

### 3.2 - Résultats

Deux cycles dont les divers paramètres ont été regroupés au tableau II ont été menés :

**Tab. II : Paramètres des deux essais**

|                     | Essai I | Essai II |
|---------------------|---------|----------|
| T [°C]              | 1005    | 1027     |
| P [kPa]             | 1,5     | 1,5      |
| Q H <sub>2</sub>    | 120     | 60       |
| Q CO <sub>2</sub>   | 40      | 20       |
| Q ZrCl <sub>4</sub> | ≈ 3     | ≈ 3      |
| Q YCl <sub>3</sub>  | ≈ 1     | ≈ 1      |
| Q Ar                | 320     | 90       |
| Durée [h]           | 38      | 64       |

Les débits Q sont exprimés en sccm

Les prises de masse des échantillons ( $100 \times \Delta m / m_0$  exprimées en  $\% \cdot h^{-1}$ ) figurent au tableau III :

**Tab. III : Prise de masse [ $\% \cdot h^{-1}$ ] des échantillons**

|                | Essai I | Essai II |
|----------------|---------|----------|
| Novoltex nu    | 0,8     | 0,7      |
| Nov. + Pyc (1) | 0,6     | 0,6      |
| Nov. + Pyc (2) | 0,6     | 0,5      |

Ces valeurs correspondent à une prise de masse de l'ordre de 2 g pour une éprouvette de 3 g au bout de 100 heures.

L'observation des échantillons au microscope électronique à balayage montre que le dépôt n'est pas réduit à un dépôt de surface (bien qu'il soit plus

<sup>25</sup> Type NOVOLTEX de la SEP

important à la surface qu'à cœur), mais que les fibres situées au centre des échantillons sont revêtues d'un dépôt (clichés 9 à 12). Des clichés de diffraction des rayons X réalisés au centre de tranches prélevées au centre de ces échantillons montrent sans ambiguïté la présence de zircône cubique à l'exclusion de toute autre phase ou solide (fig. 1).

### **3.3 - Conclusion**

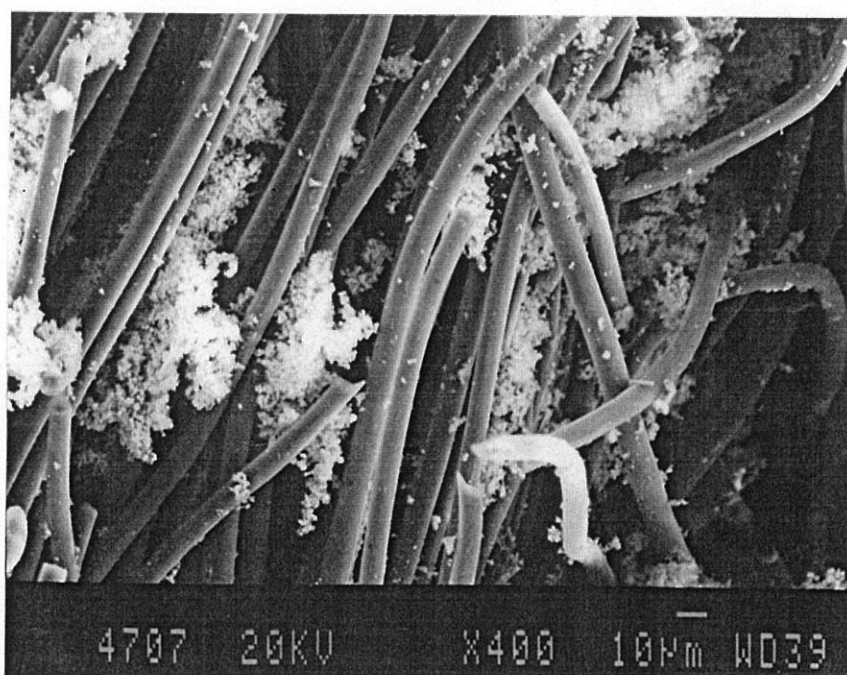
L'objectif de démontrer la faisabilité de l'infiltration de zircône cubique a donc été atteint. Il resterait maintenant à affiner ces conditions de manière à obtenir un profil de dépôt plus homogène et à supprimer les réactions en phase homogène qui ont pu être notées.

## **4 - UTILISATION D'UN RENFORT A FIBRES DE CARBONE A MOYEN MODULE**

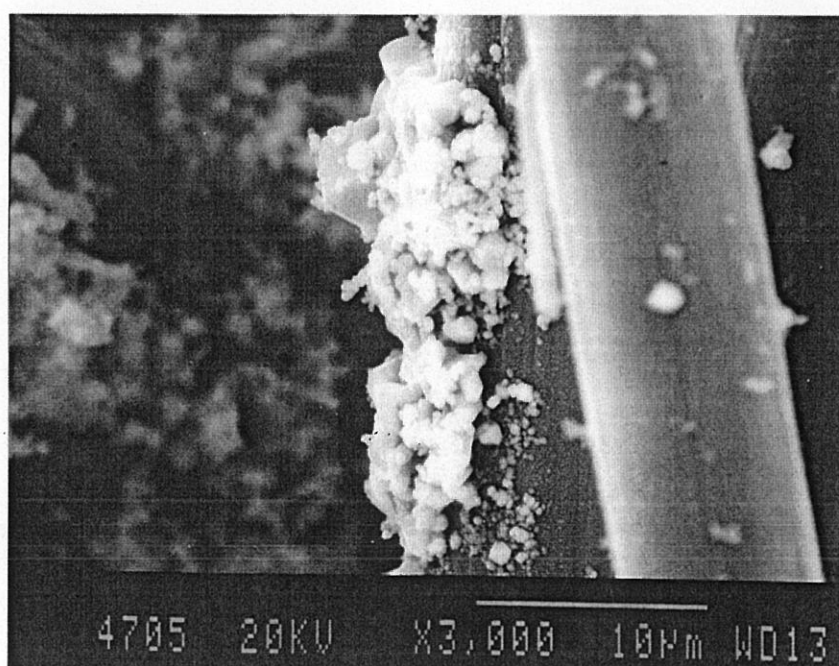
L'objet de cette étude était de mettre en évidence un éventuel décalage vers les hautes températures de la transformation  $ZrO_{2\text{monoclinique}}$ - $ZrO_{2\text{quadratique}}$  que subissent des composites dans l'intervalle de température 900-1200°C.

### **4.1 - Description du renfort - Mode opératoire**

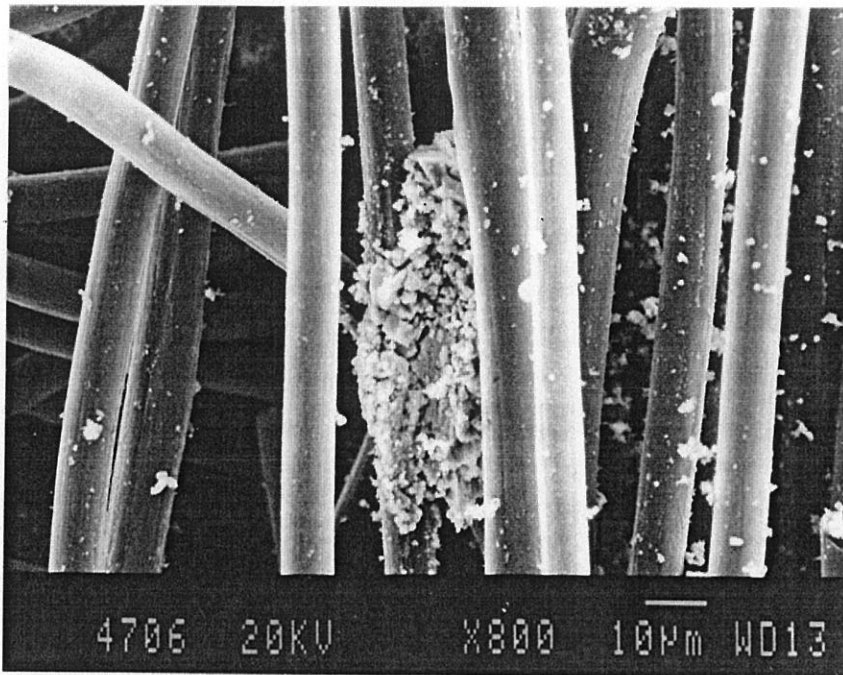
Les principales caractéristiques des préformes utilisées ont été regroupées au tableau IV :



Cliché 9 : Centre de l'échantillon



Cliché 10 : Centre de l'échantillon



Cliché 11 : Centre de l'échantillon



Cliché 12 : Centre de l'échantillon

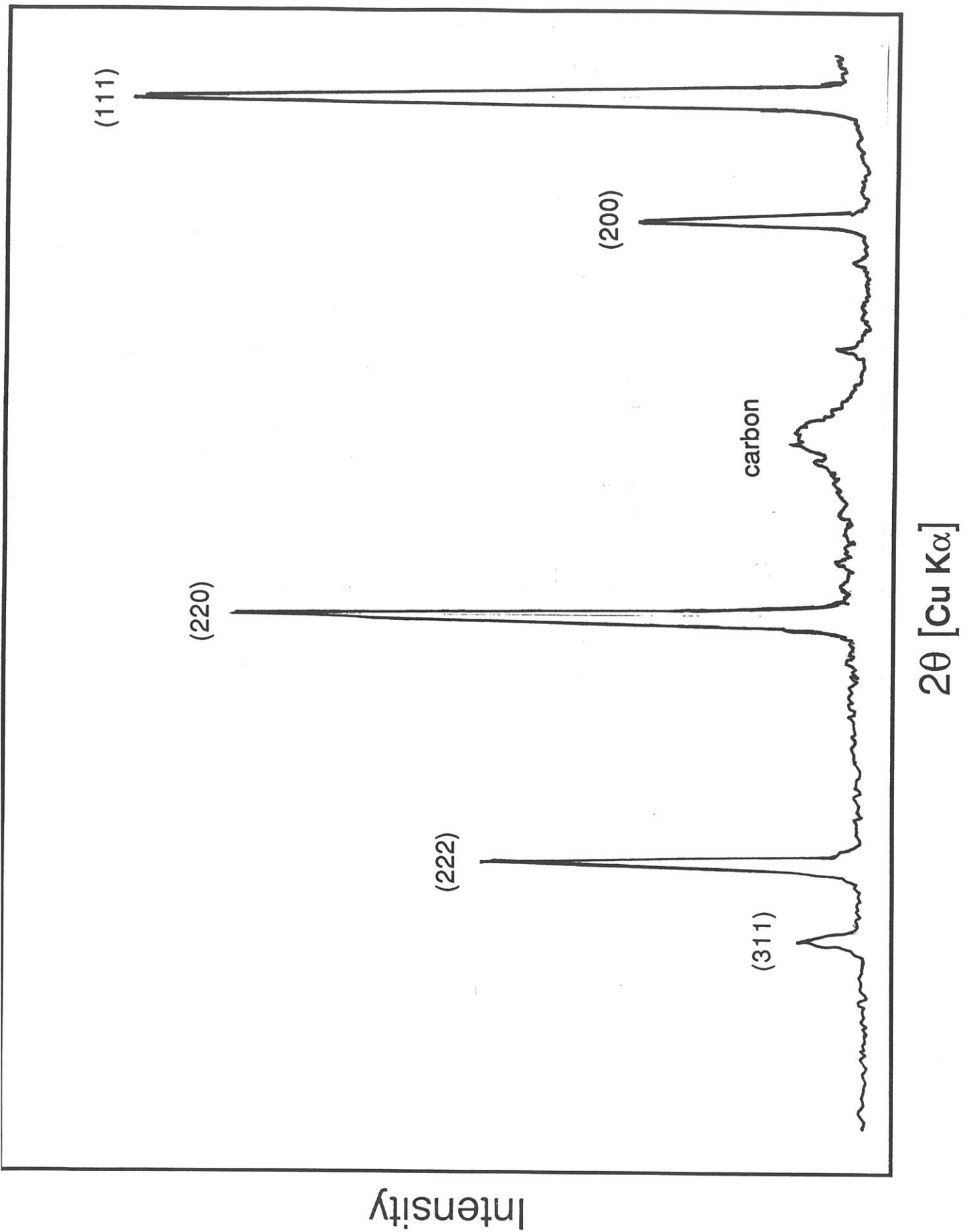


Fig.1 : Diagramme de Debye-Sherrer de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium infiltrée au sein d'une préforme de carbone

**Tableau IV**

|                                       | <b>Novoltex</b> | <b>M46J</b> | <b>M55J</b> | <b>M46J + Pyc</b> | <b>M55J + Pyc</b> |
|---------------------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------------|-------------------|
| <b>Fibre</b>                          | Ex-PAN          | Torray M46J | Torray M55J | Torray M46J       | Torray M55J       |
| <b>Architecture</b>                   | Pseudo 3D       | 3D          | 3D          | 3D                | 3D                |
| <b>Répart. x/y/z</b>                  |                 | 40-33-27 %  | 40-33-27 %  | 40-33-27 %        | 40-33-27 %        |
| <b>Tx de fibres</b>                   | ≈ 40 %          | 48 %        | 46 %        | 48 %              | 46 %              |
| <b>E [GPa]</b>                        |                 | 436         | 540         | 436               | 540               |
| <b><math>\sigma</math> [MPa]</b>      |                 | 4210        | 3920        | 4210              | 3920              |
| <b>Elong. <math>\epsilon^R</math></b> |                 | 1 %         | 0,7 %       | 1 %               | 0,7 %             |
| <b>Fil/mèche</b>                      |                 | 12000       | 6000        | 12000             | 6000              |
| <b>Densité fibre</b>                  |                 | 1,84        | 1,93        | 1,84              | 1,93              |
| <b>V (Pyc)</b>                        | ≈ 15 %          | 0 %         | 0 %         | 21,3 %            | 21,3 %            |
| <b>V (Porosité)</b>                   | 32,56 %         | 39-36 %     | 37-34 %     | 22-19 %           | 20-17 %           |
| <b>V (ZrO<sub>2</sub>)</b>            | ≈ 13 %          | 13-16 %     | 15-18 %     | 9-12 %            | 13-16 %           |

Les préformes de départ sont constituées de barreaux de dimension 10x10x60 mm<sup>3</sup>. Les architectures à base de fibres de carbone<sup>26</sup> ont été spécialement tissées<sup>27</sup> selon des architectures tridimensionnelles (3D). La répartition inégale des taux des fibres selon les trois axes de l'espace est due à des difficultés de tissage. Une préforme de type Novoltex a été choisie de manière à avoir un matériau de référence sur lequel les effets dilatométriques sont aisément détectables. Certaines des préformes ont subi un traitement de consolidation au pyrocarbone avant infiltration.<sup>28</sup> Les préformes sont infiltrées selon le procédé décrit au paragraphe 1.2.1. Il est à noter que le taux de zircône infiltrée dans les renforts constitués de fibres à moyen module reste faible malgré deux traitements d'écrouissage. Ces difficultés rencontrées lors du procédé d'infiltration peuvent être expliquées par l'absence de gros canaux dans les préformes 3D. Ces canaux sont au contraire présents dans le cas de la préforme Novoltex en raison du caractère fortement anisotrope de cette architecture (pseudo 3D).

Après usinage et mise aux cotes (30x5x5 mm<sup>3</sup>), les éprouvettes ont été caractérisées par dilatométrie sous balayage d'argon. Trois cycles successifs

<sup>26</sup>M46J et M55J de la société japonaise Torray (E= 436 et 540 GPa,  $\sigma^R$ =4210 et 3920 MPa respectivement)

<sup>27</sup> par Brochier SA à DECINES

<sup>28</sup> Traitement PyC réalisé par SEP

ont été réalisés selon la séquence de température : 20-1500-600-1500-600-1500-20°C. La vitesse de rampe était de 5°C.mn<sup>-1</sup>.

#### 4.2 - Résultats

Les résultats ont été représentés aux figures 2-6 pour les divers renforts testés. Les températures limites des plages de transition relevées aux figures 2-6 sont regroupées aux tableaux V-VIII.

**Tableau V : Gamme de températures de transformation**

| <b>NOVOLTEX - ZrO<sub>2</sub></b> | <b>Plage de transition sur la montée</b> | <b>Plage de transition sur la descente</b> |
|-----------------------------------|--|--|
| <b>cycle 1</b>                    | 1203°C - 1262°C                          | 1061°C - 961°C                             |
| <b>cycle 2</b>                    | 1158°C - 1203°C                          | 1061°C - 980°C                             |
| <b>cycle 3</b>                    | 1151°C - 1214°C                          | 1065°C - 1009°C                            |
| <b>Perte de masse</b>             | 3,85 %                                   |  |
| <b>Contraction résiduelle</b>     | 0,03 %                                   |  |

**Tableau VI : Gamme de températures de transformation**

| <b>M46J - Pyc - ZrO<sub>2</sub></b> | <b>Plage de transition sur la montée</b> | <b>Plage de transition sur la descente</b> |
|-------------------------------------|--|--|
| <b>cycle 1</b>                      | 1199°C - 1251°C                          | 1050°C - 1009°C                            |
| <b>cycle 2</b>                      | 1180°C - 1210°C                          | 1054°C - 1017°C                            |
| <b>cycle 3</b>                      | 1188°C - 1210°C                          | 1058°C - 1021°C                            |
| <b>Perte de masse</b>               | 5,80 %                                   |  |
| <b>Contraction résiduelle</b>       | 0,16 %                                   |  |

**Tableau VII : Gamme de températures de transformation**

| <b>M55J - Pyc - ZrO<sub>2</sub></b> | <b>Plage de transition sur la montée</b> | <b>Plage de transition sur la descente</b> |
|-------------------------------------|--|--|
| <b>cycle 1</b>                      | 1165°C - 1255°C                          | 1043°C - 971°C                             |
| <b>cycle 2</b>                      | 1162°C - 1201°C                          | 1047°C - 984°C                             |
| <b>cycle 3</b>                      | 1173°C - 1203°C                          | 1039°C - 1002°C                            |
| <b>Perte de masse</b>               | 4,55 %                                   |  |
| <b>Contraction résiduelle</b>       | 0,06 %                                   |  |

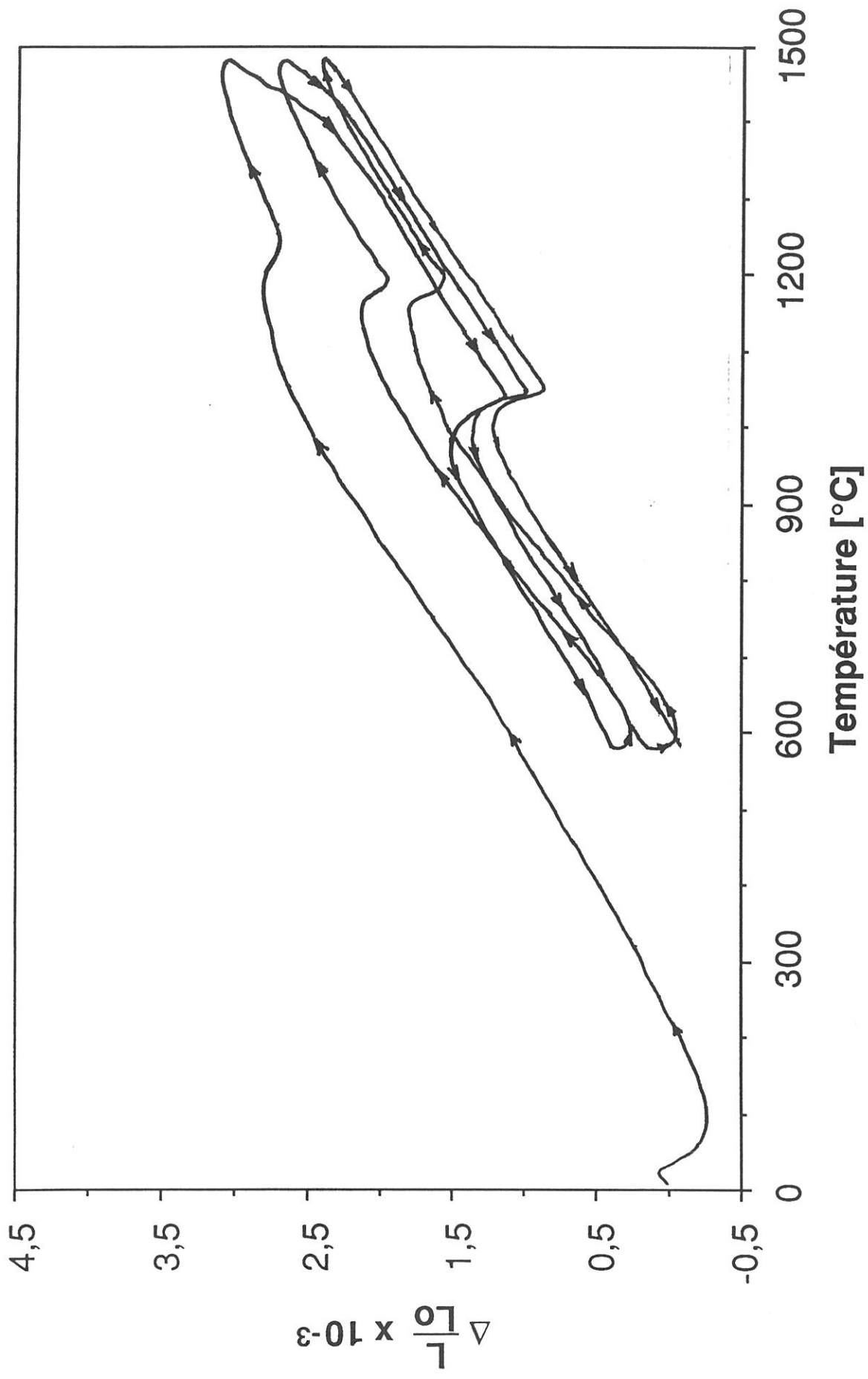
**Tableau VIII : Gamme de températures de transformation**

| <b>M55J - ZrO<sub>2</sub></b> | <b>Plage de transition sur la montée</b> | <b>Plage de transition sur la descente</b> |
|-------------------------------|--|--|
| <b>cycle 1</b>                | 1192°C - 1267°C                          | 1035°C - 937°C                             |
| <b>cycle 2</b>                | 1125°C - 1222°C                          | 1050°C - 937°C                             |
| <b>cycle 3</b>                | 1170°C - 1230°C                          | 1067°C - 960°C                             |
| <b>Perte de masse</b>         | ND                                       |  |
| <b>Contraction résiduelle</b> | ND                                       |  |

Pour les Matériaux Novoltex - C - ZrO<sub>2</sub>, M46J - Pyc - ZrO<sub>2</sub>, M55J - ZrO<sub>2</sub>, M55J - Pyc - ZrO<sub>2</sub>, la plage de température dans laquelle se déroule la transformation est quasiment identique. Les matériaux du type M46J - ZrO<sub>2</sub> sans interphase de carbone ont quant à eux un comportement radicalement différent : la transformation allotropique n'est plus détectée dans l'intervalle de températures étudié. Par ailleurs, les matériaux M46J - Pyc - ZrO<sub>2</sub> se dilatent moins que les matériaux Novoltex - C - ZrO<sub>2</sub>, M55J - ZrO<sub>2</sub>, M55J - Pyc - ZrO<sub>2</sub> au cours de la transformation. Les trois types de composites présentent dans ce domaine un comportement tout à fait similaire. En outre, une perte de masse non négligeable des échantillons est notée.

## 5 - CONCLUSION

Sur le plan des propriétés mécaniques, les effets de la transformation allotropique sur des composites à matrice ZrO<sub>2</sub> ne sont pas aussi marqués que dans le cas de zircônes frittées. Il faut voir dans cette constatation le rôle important (i), du mode d'élaboration du matériau qui abouti à une porosité résiduelle et à une microstructure différente de celles de zircônes massives, et (ii) du renfort fibreux (effet de dilution, champ de contrainte thermo-mécanique). Néanmoins, le matériau subi au cours de cyclages thermiques autour de sa température de transformation des phénomènes dilatométriques importants (peu différents en fait de ceux observés sur les céramiques frittées). Ces contractions-dilatations entraînent la création de défauts. L'émission acoustique diminue lorsque la sévérité du traitement appliqué au matériau augmente (les défauts créés au cours du traitement thermique ne pourront plus se créer au cours de l'endommagement et ne sont donc pas décelés par le capteur d'émission acoustique). Les conséquences au niveau des propriétés mécaniques sont (i), une diminution de la contrainte à rupture mesurée par



**Fig. 2 : Dilatation d'un composite carbone-ZrO<sub>2</sub> (type NOVOLTEX-ZrO<sub>2</sub>) en fonction de la température**

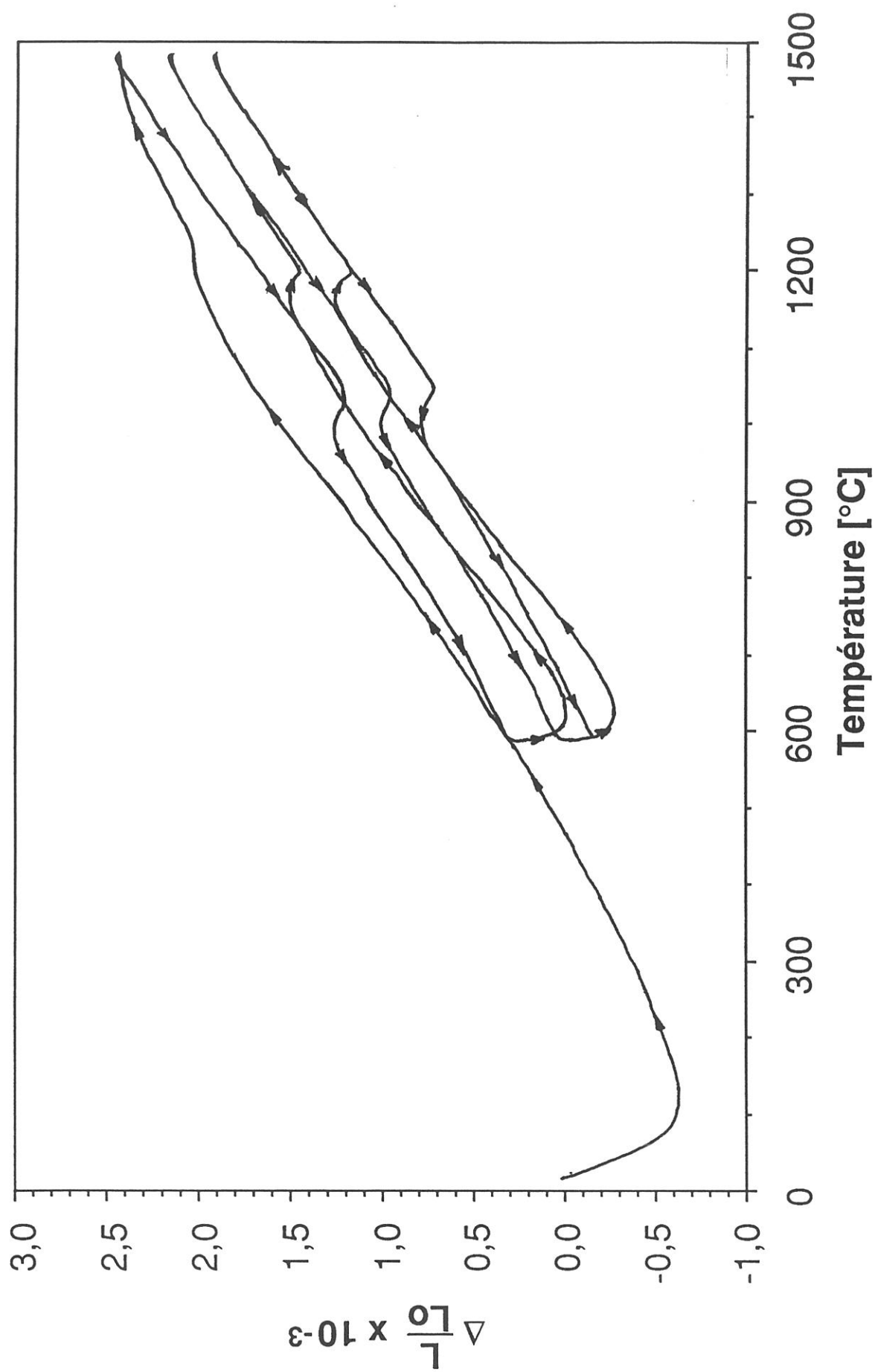


Fig. 3 : Dilatation d'un composite carbone-ZrO<sub>2</sub> (type M46-PyC-ZrO<sub>2</sub>) en fonction de la température

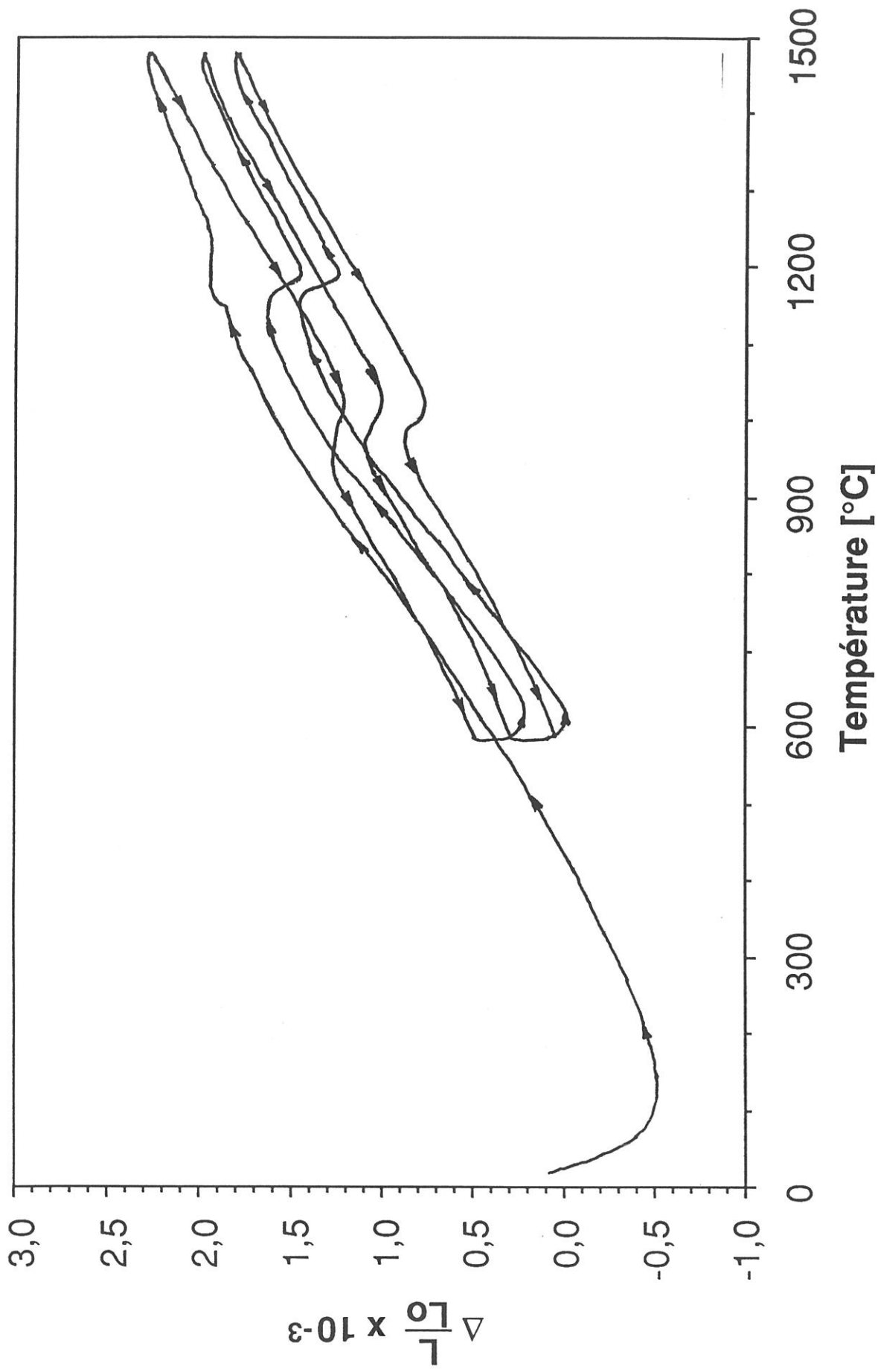


Fig. 4 : Dilatation d'un composite carbone-ZrO<sub>2</sub> (type M55-PyC-ZrO<sub>2</sub>) en fonction de la température

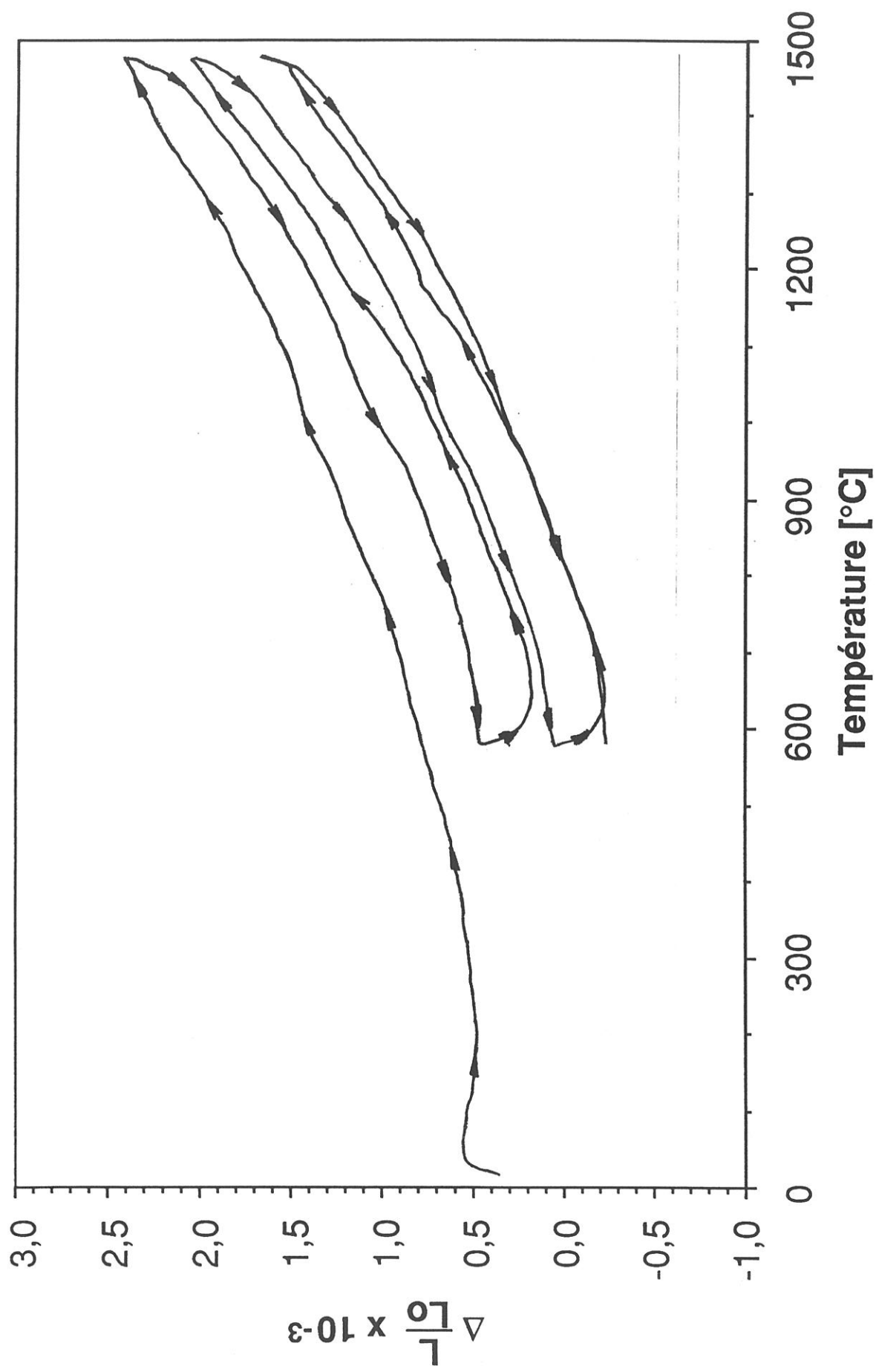
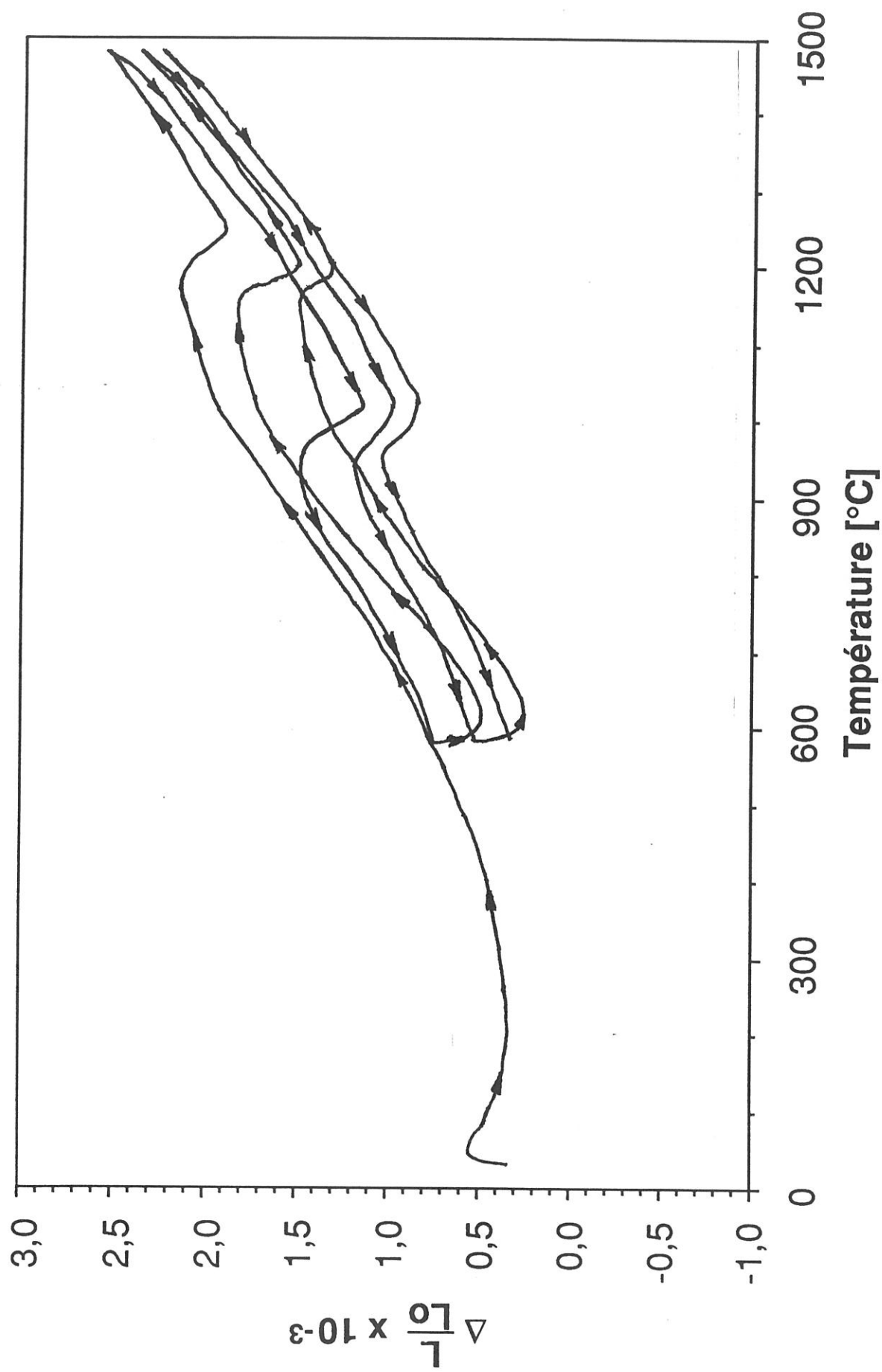


Fig. 5 : Dilatation d'un composite carbone-ZrO<sub>2</sub> (type M46-ZrO<sub>2</sub>) en fonction de la température



**Fig. 6 : Dilatation d'un composite carbone-ZrO<sub>2</sub> (type M55-ZrO<sub>2</sub>) en fonction de la température**

compression et une augmentation de l'énergie de rupture (les défauts initiés par les traitements thermiques constituant autant d'opportunités d'ouverture de fissures avec absorption d'énergie).

La première solution en vue d'améliorer le comportement de ces matériaux serait : la **stabilisation chimique** par infiltration de la solution solide cubique  $ZrO_2(Y_2O_3)$  dont la faisabilité a été démontrée.

Une autre voie serait l'**utilisation de renforts plus rigides**. Il semblerait qu'une architecture sèche à base de fibres de carbone HM<sup>29</sup> puissent inhiber totalement la transformation. Plusieurs remarques s'imposent à ce sujet :

1 - Cette disparition de la transformation ne peut être attribuée à un taux de zircône infiltrée insuffisant. En effet (i), les matériaux à base de la même fibre mais comportant une interphase de pyrocarbone présentent un taux de zircône infiltrée encore plus faible tout en étant le siège de la transformation allotropique et (ii), les coefficients de dilatation des deux types de matériaux sont très voisins (en cas de quantité de zircône trop faible le coefficient de dilatation du matériau serait celui de la préforme, donc différent).

2 - Dans les préformes à base de fibres M46J et M55J le nombre de filaments par mèches est de 12000 pour la fibre M46J alors qu'il n'est que de 6000 pour la M55J. L'effet de confinement de la matrice zircône par le squelette fibreux pourrait de ce fait être plus marqué dans le premier cas que dans le second.

3 - A nouveau le rôle important que joue l'interphase est mis en évidence. Pour une même texture, les effets sont totalement différents selon qu'il y a ou non du pyrocarbone.

4 - Une perte de masse a été notée après traitement à haute température. Cette perte de masse est à imputer à une réaction entre le carbone et la zircône donnant ZrC [6].

#### **Remerciements :**

Nous tenons à remercier T. Macke du département de Génie Mécanique de l'IUT A de l'Université de Bordeaux - I pour avoir effectué les essais de choc instrumenté ainsi que la SEP pour les tests de dilatation thermique.

---

<sup>29</sup> M46J de Torray

## REFERENCES

- [1] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain - C. Bernard  
J. Less Common Met., 119 (1986) 219-235.
- [2] J. Minet, F. Langlais, J. M. Quenisset and R. Naslain  
Soumis à "Journal of European Ceram. Soc."
- [3] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
Soumis à "Journal of European Ceram. Soc."
- [4] J. Minet, F. Langlais and R. Naslain  
Composite Science and Technology 37 (1990) 79-107
- [5] E. Sipp, F. Langlais and C. Bernard  
à paraître
- [6] E. Sipp  
Rapport interne au LCTS, 31/12/89

## MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE DE L'INSTALLATION DE CVD DE ZIRCONES STABILISEES

### 1 - CHOIX DE L'INSTALLATION

Le réacteur CVD-CVI, conçu et réalisé au cours de cette étude, est destiné à déposer tous les oxydes de la famille de la zircône : zircône, zircône stabilisée à l'aide d'un oxyde des terres rares (sous quelque variété allotropique que ce soit), ou encore zircône renforcée par dispersion de phases. Les systèmes choisis seront du type  $H_2-CO_2-ReCl_x-Ar$ .

Le réacteur doit permettre la mesure reproductible et fiable des **cinétiques de dépôt** des divers oxydes mis en œuvre. Seront donc particulièrement pris en compte des éléments tels que les écoulements gazeux (laminaires si possibles) et les problèmes thermiques (isothermicité de la zone réactive ou encore profils thermiques tout au long des axes des divers chlorureurs). Par ailleurs, les **paramètres expérimentaux** doivent être **maîtrisés avec une grande précision**. Si pour la pression totale, la température, les débits et pression partielles des gaz usuels, les solutions existent, il n'en va pas de même pour les **débits des divers chlorures** mis en jeu qui sont, soit formés en ligne, soit évaporés in-situ. Ainsi le **contrôle des compositions en chlorures de la phase gazeuse** constitue la première originalité du réacteur.

Par ailleurs, les gammes de variation des paramètres physiques doivent être les plus larges possibles (25-1600°C pour la température maximale de dépôt, 0,1-13 kPa pour la pression totale) afin de permettre la mise en évidence des régimes de dépôts contrôlés par les cinétiques de surface.

Le réacteur doit permettre de réaliser des **essais courts de quelques minutes** mais aussi des infiltration de **plusieurs centaines d'heures**. Une maintenance rapide et aisée ainsi qu'une grande polyvalence et large capacité d'évolution ont été intégrées dès la conception.

La géométrie du réacteur permet la mise en place des écoulements laminaires de manière à pouvoir s'affranchir de ces écoulements lors de l'étude des cinétiques de dépôt des divers oxydes mis en œuvre.

Enfin, et cela constitue le deuxième point d'innovation, l'unité d'infiltration est **entièrement pilotable à distance par ordinateur**.

## **2 - DESCRIPTION DU REACTEUR**

La nature des système chimiques mis en œuvre a conduit à un réacteur constitué de trois zones réactives indépendantes : deux zones de chloruration et la zone de dépôt (figure 1).

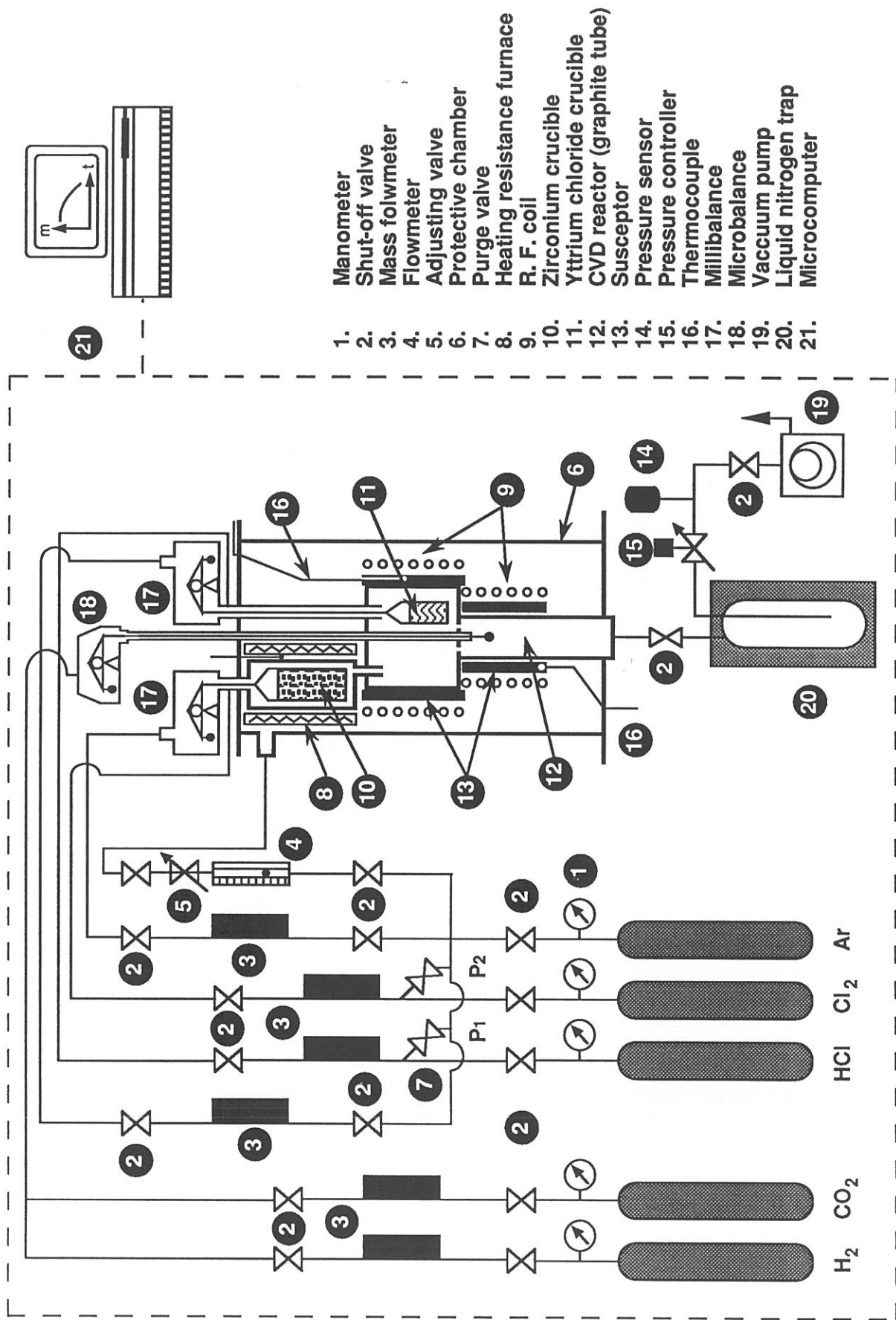
### **2.1 - Réacteur de chloruration du zirconium**

Le réacteur de chloruration est constitué d'un tube en Inconel 600<sup>®</sup> de diamètre 60,3 mm, d'épaisseur 2,33 mm et de longueur utile 140 mm. L'alliage Inconel 600<sup>®</sup> a été choisi en raison de son bon comportement vis à vis du chlore à haute température. Le chauffage de cette zone est assuré au moyen d'une résistance isolée dans une gaine en Inconel 600<sup>®</sup>. Cette résistance, enroulée autour du tube du réacteur, et de puissance 1000 W sous 220 V, permet d'atteindre une température de l'ordre de 700 °C. De manière à éviter tout problème d'amorçage d'arcs électriques sous basse pression, toutes les parties dénudées ont été enduite d'un revêtement isolant siliconé (RTV 860). Le creuset contenant le zirconium métallique (de diamètre intérieur 40 mm et de longueur 120 mm) est en carbone purifié au chlore. Les temps de séjour des gaz au sein du chlorureur ont été calculés pour diverses valeurs de la température, de la pression et du débit total (tableau 1).

### **2.2 - Réacteur d'évaporation du chlorure d'yttrium**

Ce deuxième réacteur joue deux rôles : d'une part il assure l'évaporation du chlorure d'yttrium, d'autre part il sert à préchauffer le chlorure de zirconium et à le mélanger avec le chlorure d'yttrium évaporé.

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



**Tableau 1 : Temps de séjour des gaz au sein du chlorureur du zirconium [mn]**

| 350 °C | Débit [sccm] |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|        | 5            | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 35    | 50    |
| 0,1    | 0,013        | 0,007 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,001 |
| 0,5    | 0,065        | 0,033 | 0,022 | 0,016 | 0,013 | 0,011 | 0,009 | 0,007 |
| 1      | 0,130        | 0,065 | 0,043 | 0,033 | 0,026 | 0,022 | 0,019 | 0,013 |
| 2      | 0,261        | 0,130 | 0,087 | 0,065 | 0,052 | 0,043 | 0,037 | 0,026 |
| 5      | 0,652        | 0,326 | 0,217 | 0,163 | 0,130 | 0,109 | 0,093 | 0,065 |
| 10     | 1,304        | 0,652 | 0,435 | 0,326 | 0,261 | 0,217 | 0,186 | 0,130 |

| 450 °C | Débit [sccm] |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|        | 5            | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 35    | 50    |
| 0,1    | 0,011        | 0,006 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,001 |
| 0,5    | 0,056        | 0,028 | 0,019 | 0,014 | 0,011 | 0,009 | 0,008 | 0,006 |
| 1      | 0,112        | 0,056 | 0,037 | 0,028 | 0,022 | 0,019 | 0,016 | 0,011 |
| 2      | 0,225        | 0,112 | 0,075 | 0,056 | 0,045 | 0,037 | 0,032 | 0,022 |
| 5      | 0,562        | 0,281 | 0,187 | 0,140 | 0,112 | 0,094 | 0,080 | 0,056 |
| 10     | 1,124        | 0,562 | 0,375 | 0,281 | 0,225 | 0,187 | 0,161 | 0,112 |

| 550 °C | Débit [sccm] |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|        | 5            | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 35    | 50    |
| 0,1    | 0,010        | 0,005 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 |
| 0,5    | 0,049        | 0,025 | 0,016 | 0,012 | 0,010 | 0,008 | 0,007 | 0,005 |
| 1      | 0,099        | 0,049 | 0,033 | 0,025 | 0,020 | 0,016 | 0,014 | 0,010 |
| 2      | 0,197        | 0,099 | 0,066 | 0,049 | 0,039 | 0,033 | 0,028 | 0,020 |
| 5      | 0,494        | 0,247 | 0,165 | 0,123 | 0,099 | 0,082 | 0,071 | 0,049 |
| 10     | 0,987        | 0,494 | 0,329 | 0,247 | 0,197 | 0,165 | 0,141 | 0,099 |

| 650 °C | Débit [sccm] |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|        | 5            | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 35    | 50    |
| 0,1    | 0,009        | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| 0,5    | 0,044        | 0,022 | 0,015 | 0,011 | 0,009 | 0,007 | 0,006 | 0,004 |
| 1      | 0,088        | 0,044 | 0,029 | 0,022 | 0,018 | 0,015 | 0,013 | 0,009 |
| 2      | 0,176        | 0,088 | 0,059 | 0,044 | 0,035 | 0,029 | 0,025 | 0,018 |
| 5      | 0,440        | 0,220 | 0,147 | 0,110 | 0,088 | 0,073 | 0,063 | 0,044 |
| 10     | 0,880        | 0,440 | 0,293 | 0,220 | 0,176 | 0,147 | 0,126 | 0,088 |

Le réacteur d'évaporation est constitué d'un tube en graphite purifié (de diamètre 147 mm d'épaisseur 15 mm et de hauteur 185 mm). Le chauffage de cette zone est du type inductif à haute fréquence. L'inducteur est un solénoïde en cuivre et l'induit le tube en graphite qui constitue le réacteur. Ce mode de chauffage offre une grande souplesse d'utilisation de par les températures atteintes (1200 °C) mais aussi de part la rapidité des mises en température. De manière à éviter tout problème d'amorçage d'arcs électriques sous basse pression, l'inducteur est enduit d'un revêtement isolant siliconé (RTV 860). Le creuset contenant le chlorure d'yttrium (de diamètre intérieur 30 mm et de longueur 155 mm) est en carbone purifié au chlore.

De plus amples informations sur la chloruration de Zr et l'évaporation du chlorure d'yttrium sont données au chapitre 2.

### 2.3 - Réacteur de dépôt

Le tube réactionnel est en graphite purifié (de 68 mm de diamètre extérieur, de 4 mm d'épaisseur et de 350 mm de long). Le système de chauffage est du type inductif à haute fréquence. L'inducteur, un solénoïde en cuivre, induit un suscepteur en graphite (de diamètre intérieur 70 mm et de 180 mm de hauteur) placé à l'extérieur du tube réactionnel de manière à éviter de perturber les écoulements gazeux. Le chauffage se fait par rayonnement du suscepteur. Le mélange préchauffé H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> est introduit au moyen d'un tube central en graphite purifié passant au travers du réacteur d'évaporation du chlorure d'yttrium. Les chlorures (quasiment à température de réaction eux aussi), arrivent par une buse démontable percée d'orifices concentriques au tube d'arrivée du mélange H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. L'introduction des gaz préchauffés implique des **valeurs très faibles du nombre de Reynolds** pour les valeurs des débits, des gaz utilisés et donc, une distance nécessaire à l'établissement du régime laminaire au delà de la dernière perturbation, de l'ordre de 30 mm (voir annexe IV). L'échantillon est soit suspendu à l'aide d'un fil de tungstène, soit posé sur une platine démontable, de hauteur variable et comportant un thermocouple permettant de mesurer la température régnant à l'intérieur de la zone de dépôt, juste sous le substrat. Le mode de chauffage mis en œuvre (inductif) ainsi que l'ensemble des matériaux utilisés (graphite) permettent d'atteindre des températures de l'ordre de 1600 à 1700 °C de manière rapide et sûre.

## **2.4 - Montage**

Excepté le chlorureur du zirconium et le tube d'arrivée du mélange H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> solidaires du couvercle supérieur de l'enceinte, tous les éléments sont empilés les uns sur les autres, l'alignement étant assuré grâce à des pièces de centrage. L'ensemble repose sur un support en graphite poreux résistant très bien aux chocs thermiques, supportant la charge de l'ensemble et réduisant l'échauffement du fond de l'enceinte par conduction. L'isolation est assurée au moyen de feutre de carbone et d'isolant minéral. L'étanchéité de cet empilement de pièces constituant le réacteur est assurée par un balayage extérieur d'argon en légère surpression. L'ensemble est monté dans une enceinte protectrice en acier inoxydable (316 L) entièrement à double parois refroidies par eau (couvercle, fond, fût, platine supportant le tube réactionnel) de manière à pouvoir envisager de longs essais à très haute température.

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

L'appareillage est destiné notamment à déterminer les lois cinétiques de dépôt de divers oxydes dans des systèmes complexes comportant des précurseurs formés en ligne. Le contrôle des paramètres expérimentaux revêt donc une importance cruciale. Tous les débits des gaz, les trois températures ainsi que la pression totale sont régulés automatiquement (figure 1).

### **3.1 - Pression totale**

L'enceinte est placée sous vide primaire au moyen d'une pompe à palettes de capacité 65 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. La pression totale dans l'enceinte est mesurée à l'aide d'un capteur capacitif absolu thermostaté placé en sortie de réacteur. La gamme de mesure est comprise entre 0,001 et 133 kPa. Une vanne papillon asservie à un régulateur, permet, pour les valeurs des débits des gaz utilisés, de maintenir une pression totale constante comprise entre 0,1 et 13 kPa.

### **3.2 - Température**

Les températures des diverses zones chauffées sont mesurées à l'aide de thermocouples de type K (Chromel-Alumel) pour les chlorureurs et de type B (Platine rhodié 6 %-13 %) pour la zone de dépôt. Le choix du thermocouple de la

zone de dépôt a été dicté par les températures envisagées d'une part et par la facilité de mise en œuvre. La régulation de ces températures est assurée par des régulateurs PID. Le profil de température au sein des diverses zones est déterminée à l'aide d'un thermocouple interne démontable dont on peut faire varier la cote. Le profil de température de la zone de dépôt a été matérialisé à la figure 2 : il peut en être dégagé une zone isotherme ( $\pm 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) de l'ordre de 50 mm autour de l'échantillon. Il a enfin été vérifié que pour les conditions de pression et de débits envisagées les températures étaient indépendantes de ces dernières.

### 3.3 - Débits partiels

#### a) *Espèces gazeuses à température ambiante :*

A chaque fois que la nature du précurseur le permet, des débitmètres massiques sont utilisés pour contrôler et réguler les débits volumiques dans les conditions standard ( $25^{\circ}\text{C}$  et  $101,325\text{ kPa}$ ). Ceci est possible pour l'hydrogène, le dioxyde de carbone, l'argon, et, moyennant certaines précautions, le chlore et le chlorure d'hydrogène. La mise en œuvre de ces débitmètres est schématisée à la figure 1. Le tableau de gaz est séparé en deux parties. Les débits des espèces source de la vapeur d'eau ( $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$ ) sont régulés d'une part. Le mélange des deux gaz est réalisé avant l'introduction au sein du réacteur. La mise en œuvre de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{HCl}$  doit être accompagnée de certaines précautions. En effet, ces gaz, de par leur action corrosive, impliquent la mise en place de systèmes de purges des débitmètres massiques. Ceci est réalisé au moyen des vannes trois voies P1 et P2 qui permettent de dériver un flux d'argon de la ligne principale vers les lignes comportant les débitmètres massiques de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{HCl}$ .

#### b) *Espèces gazeuses formées et évaporées en ligne : $\text{ZrCl}_4$ et $\text{YCl}_3$*

Rappelons que  $\text{ZrCl}_4$  est formé par réaction entre  $\text{Zr}$  et  $\text{Cl}_2$  à haute température. De manière à mesurer le débit de chlorure formé, le creuset contenant le zirconium est suspendu à une **millibalance électronique** de laboratoire dont le capteur mécanique a été séparé de son électronique et placé dans le réacteur. La masse de zirconium est ainsi suivie et enregistrée en continu sur micro-ordinateur (figure 3). Cela permet de connaître à tout instant le rapport  $n = \text{Cl}/\text{Zr}$  dans le chlorure formé (1) ainsi que la valeur du débit de chlorure gazeux (2) :

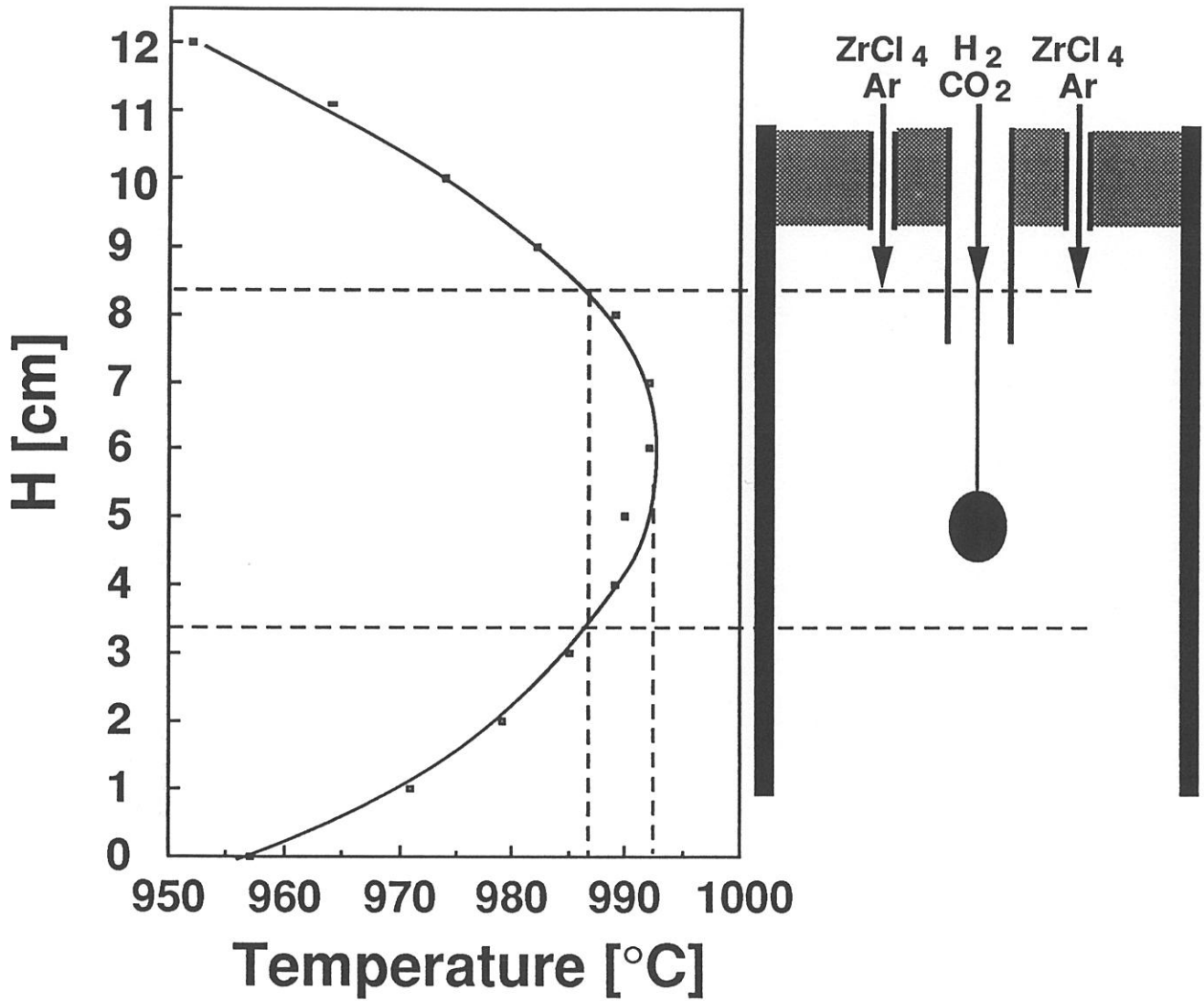


Fig. 2 : Profil de température le long de l'axe du réacteur et positionnement de l'échantillon au sein de la zone de dépôt

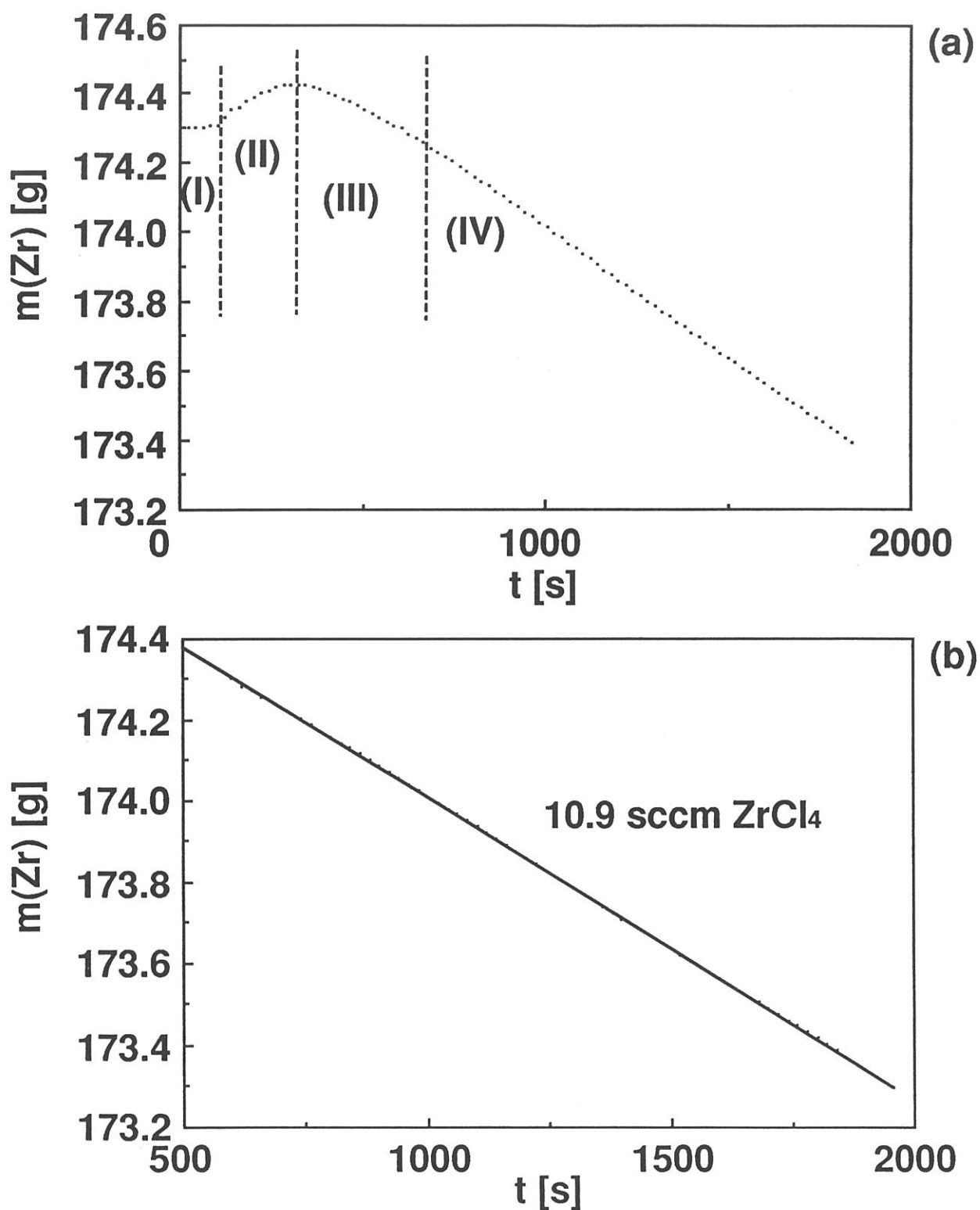


Fig. 3 : Variations de masse d'un creuset en graphite contenant l'éponge de de zirconium pendant une chloruration effectuée à 500°C sous une pression de 2kPa : (a) courbe globale montrant les phases transitoires et le régime stationnaire, (b) état stationnaire IV correspondant à un débit constant de 10,9 sccm  $\text{ZrCl}_4$  ( $Q_{\text{Ar}}=30\text{sccm}$ , et  $Q_{\text{Cl}_2}=25\text{sccm}$ )

$$n = \frac{M_{Zr} [g]}{22\,400 \cdot 30} \cdot \frac{Q_{Cl_2} [sccm]}{\frac{\Delta m}{\Delta t} [g \cdot s^{-1}]} \quad (1)$$

$$Q_{ZrCl_4} [sccm] = 22\,400 \cdot 60 \cdot \frac{1}{M_{Zr} [g]} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} [g \cdot s^{-1}] \quad (2)$$

Par ailleurs, le **chlorure d'yttrium est évaporé** directement dans le réacteur. La mesure du débit de chlorure évaporé, est réalisée à nouveau par pesée en continu du creuset contenant le chlorure à évaporer. Ce creuset est suspendu à une **millibalance électronique** selon le même montage que pour le chlorure de zirconium. La masse de chlorure d'yttrium est ainsi suivie et enregistrée sur micro-ordinateur. Cela permet de connaître à tout instant la valeur du débit de chlorure gazeux (3) :

$$Q_{YCl_3} [sccm] = 22\,400 \cdot 60 \cdot \frac{1}{M_{YCl_3} [g]} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} [g \cdot s^{-1}] \quad (3)$$

### 3.4 - Circulation des gaz

Le procédé implique le **mélange** de gaz divers aux propriétés physiques très différentes. Il s'agit en effet de mélanger d'une part H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, puis ZrCl<sub>4</sub>, YCl<sub>3</sub> et Ar d'autre part, et enfin les deux mélanges de ces cinq gaz en veillant à **protéger les trois systèmes de pesée** utilisés et en assurant un **préchauffage** aussi efficace que possible des mélanges avant introduction au sein de la chambre réactionnelle.

L'hydrogène et le dioxyde de carbone mis en contact dès leur sortie des débitmètres massiques, servent de gaz de balayage destiné à protéger la microbalance et enfin sont introduits au centre de la chambre de dépôt. La canalisation de ces gaz traverse le réacteur d'évaporation de YCl<sub>3</sub> et permet le préchauffage du mélange à une température très proche de la température de dépôt.

Le flux ZrCl<sub>4</sub> + Ar est mélangé au flux YCl<sub>3</sub> + Ar au sein du réacteur d'évaporation du chlorure d'yttrium, l'argon présent dans les mélanges servant à protéger les millibalances respectives de toute remontée intempestive de gaz corrosifs (chlore ou chlorures). Cette étape de mélange permet aussi de

préchauffer le chlorure de zirconium à la température du chlorure d'yttrium avant introduction dans le réacteur de dépôt.

## 4 - MESURES CINÉTIQUES IN-SITU

### 4.1 - Microbalance

La mesure de la **cinétique de dépôt** est réalisée à l'aide d'une microbalance de sensibilité 2,5 µg couplée au réacteur. L'échantillon, une pastille d'alumine<sup>30</sup> ( $\varnothing = 10$  mm -  $e = 1$  mm), est suspendu à l'aide d'un fil de tungstène de 50 µm de diamètre à l'un des bras d'un fléau équilibré à l'aide de tares. La position de la pastille est déterminée en tenant compte de deux impératifs : (i) elle doit se trouver au sein d'une zone isotherme et (ii) les gaz de réaction doivent présenter un régime laminaire au niveau de la pastille. Après l'établissement et l'ajustement du profil thermique, et après calcul de la distance nécessaire à l'obtention du régime laminaire (en fonction de la température, de la composition de la phase gazeuse du débit total et du diamètre du réacteur), il a été décidé de suspendre le substrat à 3 cm de la sortie du mélange H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (figure 2). La valeur  $\Delta m = m_{\text{tare}} - m_{\text{échantillon}}$  est lue sur un voltmètre numérique interfacé avec un micro-ordinateur permettant une acquisition des couples masse, temps et un suivi en continu du processus cinétique.

### 4.2 - Mode opératoire

Sous sa forme la plus complète, la procédure suivie est la suivante :

- chauffage du chlorure de zirconium, de l'évaporateur à YCl<sub>3</sub> et de la zone de dépôt sous argon à la pression de travail,
- envoi de l'hydrogène permettant, (i) de vérifier le bon accrochage de la pastille et, (ii) d'éviter les remontées de gaz dans la cellule de la microbalance,
- envoi du chlore,
- attente de la stabilisation de la valeur des taux de chlorures,
- attente de la stabilisation des diverses températures,
- envoi du CO<sub>2</sub>,

---

<sup>30</sup>réf AL 23 - DEGUSSA

- attente de la stabilisation de la vitesse de dépôt.

La figure 4 permet de visualiser les diverses étapes :

- (I) Chauffage sous argon. Masse quasi constante
- (II) Envoi de l'hydrogène. Après un saut correspondant à la brusque poussée d'origine hydrodynamique, la mesure se stabilise. Notons que le poids a augmenté en raison de la poussée exercée par le flux d'hydrogène arrivant sur le substrat.

(III) Envoi du dioxyde de carbone et établissement du régime transitoire de dépôt. Remarquons que l'effet hydrodynamique engendré par CO<sub>2</sub> est beaucoup plus important que celui qui était dû à H<sub>2</sub> (à débit de CO<sub>2</sub> trois fois moins important).

(IV) Régime de dépôt stable. La mesure de la vitesse peut alors être entreprise. La pente,  $\Delta m/\Delta t$ , de la droite représentative du régime stationnaire est mesurée. Il peut en être déduit la vitesse de dépôt R :

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

où S représente la surface du substrat.

Un premier dépôt réalisé en vue de tester l'état du réacteur est systématiquement effectué dans des conditions identiques. Par la suite, seules les paramètres dont l'influence est étudiée sont changés.

Les données obtenues pour chaque point sont :

- Q ZrCl<sub>4</sub>
- Q YCl<sub>3</sub>
- $\Delta m/\Delta t$  (ZrO<sub>2</sub>) et donc  $R = \frac{1}{S} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t}$

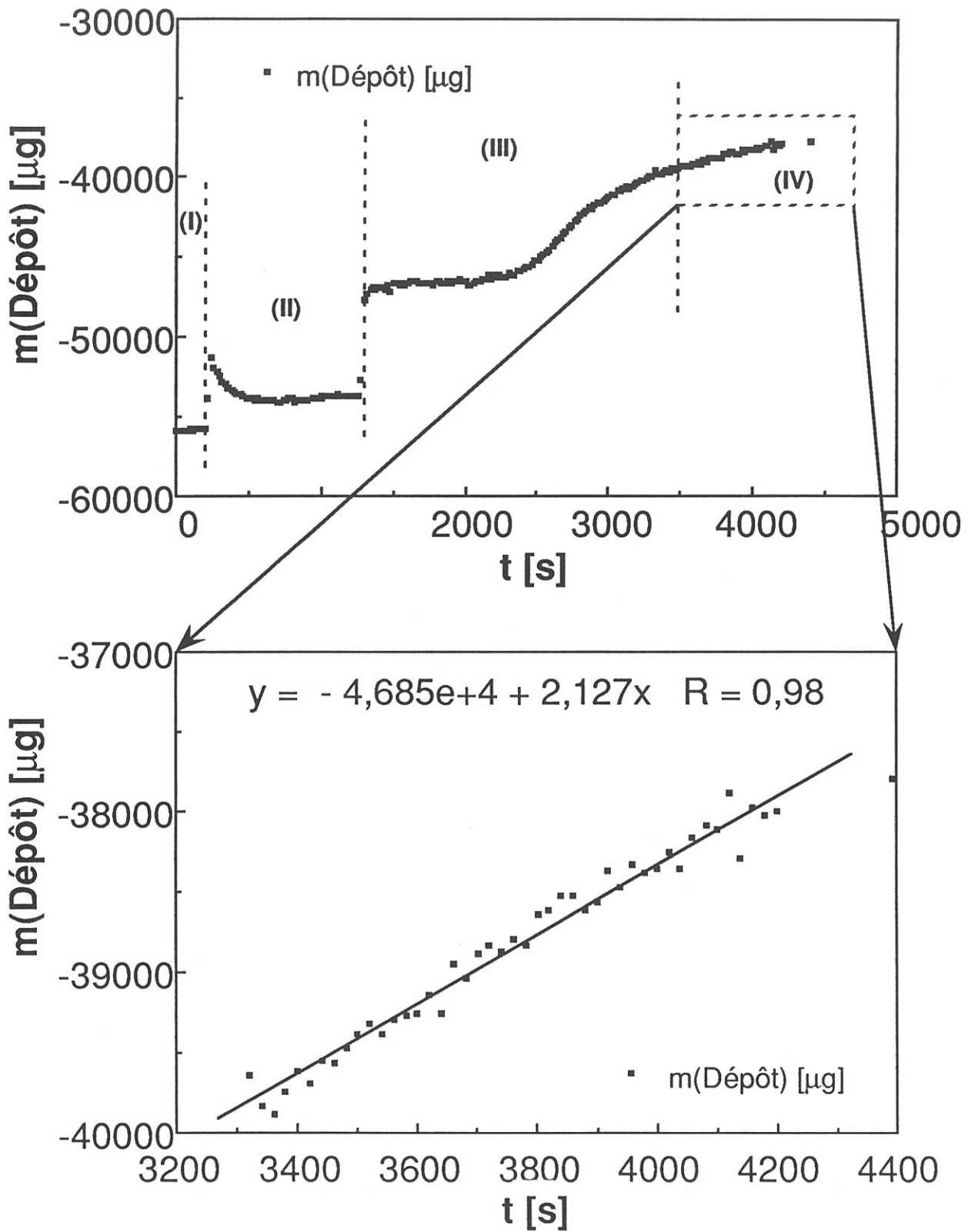


Fig. 4 : Variations de masse du substrat d'alumine pendant un dépôt de zircon : (a) courbe globale montrant les phases transitoires et le régime stationnaire IV, (b) état stationnaire IV correspondant à une prise de masse de  $2,127 \mu\text{g/s}$

**INFORMATISATION DE L'INSTALLATION DE CVD DE ZIRCONES  
STABILISEES**

**1 - OBJECTIF**

L'objectif est de pouvoir à tout instant enregistrer et contrôler les paramètres expérimentaux de l'unité d'infiltration en se donnant ainsi la possibilité de réaliser par la suite des cycles d'infiltration dont les paramètres de fonctionnement seront plus complexes. Par ailleurs, une amélioration de la sécurité de fonctionnement est attendue grâce à la mise ne œuvre de procédures de repli en cas de dysfonctionnement du réacteur. Enfin un fonctionnement totalement manuel de l'unité doit être possible.

**2 - CONFIGURATION MATERIELLE**

**2.1 - Position du problème**

Dans le cadre de l'objectif visé il convenait de tenir compte de certaines contingences liées au type et à l'environnement de l'installation CVD/CVI. Cet environnement est soumis à un certain nombre de pollutions : d'une part la pollution chimique engendrée par les produits chimiques corrosifs dégagés autour de l'installation, d'autre part, la pollution par rayonnement électromagnétique générée par les générateurs haute fréquence utilisés pour chauffer les diverses zones du réacteur.

**2.2 - Appareils à prendre en compte - Signaux associés**

Les signaux utilisés sont de divers types :

- BCD (TTL 24 bits) pour la microbalance,
- RS232C pour les 2 millibalances,
- analogique 0-5 V en entrée et en sortie pour les 6 débitmètres

massiques,

- analogique 0-5 V en entrée et 0-10 V en sortie pour les 3 régulateurs de température,
- analogique 0-10 V en entrée et 0-5 V en sortie pour le régulateur de pression,
- tout ou rien (relais) pour les 16 vannes du tableau de gaz et pour la commande manuelle de la vanne du régulateur de pression (2 voies).

### 2.3 - Configuration choisie

Le choix s'est porté sur une **centrale de mesure** assurant l'acquisition des divers signaux analogiques et TTL, la mise en place des consignes externes analogiques sur les divers régulateurs et la commande des divers relais. Cette centrale est installée auprès de la machine et dialogue avec le **micro-ordinateur** par liaison IEEE 488. Les signaux des millibalances sont envoyés vers l'unité centrale par liaison série RS232C qui sont reliées au bus IEEE par l'intermédiaire de convertisseurs IEEE <--> RS232C. Cette configuration grâce au choix d'une centrale de mesure adaptée aux conditions industrielles (insensibilité aux parasites par blindage du châssis) permet de s'affranchir du problème des perturbations électromagnétiques générées par les générateurs HF. La liaison IEEE 488 a été choisie en raison de sa facilité et de sa souplesse de programmation. Ce système préserve de grandes capacités d'évolution par adjonction de cartes au sein de la centrale de mesure, et est indépendant du choix du micro-ordinateur choisi<sup>31</sup>. L'ordinateur permet donc de piloter et de suivre l'évolution du procédé à partir de l'extérieur. Cette configuration présente en outre l'avantage de l'éloigner de toutes les agressions liées à l'activité du laboratoire.

## 3 - LOGICIEL

Le logiciel d'acquisition et de pilotage est un programme dont le rôle est d'envoyer des ordres sous forme de chaînes ASCII formatées aux divers appareils reliés au bus IEEE, puis de récupérer et de traiter les chaînes ASCII renvoyées par ces mêmes appareils. Il a été réalisé à l'aide d'un générateur d'applications<sup>32</sup>.

---

<sup>31</sup>Apple Macintosh II

<sup>32</sup>LabView® de National Instruments

Il permet, en autres, de suivre à tout instant l'évolution de la vitesse de formation de  $ZrCl_4$  et d'évaporation de  $YCl_3$  (en donnant ainsi les valeurs des débits de ces chlorures), ou encore de suivre les vitesses de dépôt de la céramique formée. L'ensemble des données est représenté à l'écran soit sous forme de graphiques soit à l'aide d'indicateurs numériques. L'enregistrement est réalisé en continu sur la mémoire de masse dans divers fichiers.

#### 4 - CONCLUSION

L'introduction de l'informatique pour piloter une unité CVD/CVI a été une première au Laboratoire. Les avantages retirés sont importants : d'une part, la mise en évidence de phénomènes fins et complexes ne peut se concevoir sans la mise en place de procédures reproductibles permettant de diminuer le nombre de paramètres influant sur le procédé, tout en ayant une meilleure connaissance des paramètres que l'on veut étudier. D'autre part, l'utilisation de l'informatique rend possible la mise œuvre de précurseurs d'emploi difficile en raison, par exemple pour  $YCl_3$ , de leur faible volatilité. Enfin cela peut constituer une nouvelle voie d'amélioration des procédés d'infiltration en introduisant, par exemple, la notion de paramètre évoluant avec le temps.

## REGIMES D'ÉCOULEMENT GAZEUX

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

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

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

avec

$V_m$  : vitesse moyenne du fluide ( $m \cdot s^{-1}$ )

$d$  : diamètre du réacteur (m)

$\nu$  : viscosité cinématique ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

$\rho$  : masse volumique ( $kg \cdot m^{-3}$ )

$\mu$  : viscosité dynamique (Pl)

$Q$  : débit volumique total ( $m^3 \cdot s^{-1}$ )

$S$  : section du réacteur ( $m^2$ )

Si  $Re > 5000$ , le régime est dit turbulent

Si  $Re < 2000$ , le régime est dit laminaire

Si  $Re < 10$ , le régime est dit laminaire rampant

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

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

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

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

avec :

**M** : masse molaire du gaz (g)

**P** : pression ( $P_s=101,325$  kPa)

**T** : température ( $T_s=273,15$  K)

**R** : constante des gaz parfaits

**Q<sub>cs</sub>** : débit volumique total dans des conditions standards

(1 sccm = 1 cm<sup>3</sup> mn<sup>-1</sup> dans les conditions standards)

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

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

Pour un gaz pur monoatomique, à basse pression, la viscosité est donnée par la relation suivante :

$$\mu = 2,6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{(M \cdot T)}}{\sigma^2 \Omega} \quad (6)$$

L'établissement de cette relation fait appel aux paramètres entrant dans la définition de la fonction *énergie potentielle de Lennard-Jones* [1] :

**σ** : diamètre caractéristique des molécules "diamètre collision" (Å)

**ε** : énergie caractéristique d'interaction moléculaire

**Ω** : fonction potentielle de Lennard-Jones (grandeur adimensionnelle)

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

Une équation empirique proposé par Neufeld [2] et al. convient à une résolution numérique de  $\Omega$  avec une précision satisfaisante :

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

avec :

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

Si la relation (5) s'applique à un mélange gazeux,  $M$  doit représenter la masse molaire moyenne du mélange et  $\mu_{\text{mix}}$  la viscosité dynamique du mélange. La viscosité dynamique d'un mélange, sous faible pression, s'exprime par la formule semi empirique de Wilke [3] :

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

où

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

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

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

ce coefficient est donné par :

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

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

## 2 - ESTIMATION DES GRANDEURS MANQUANTES

Le calcul du nombre de Reynolds nécessite la connaissance de plusieurs données pour chaque gaz : la masse molaire, mais surtout  $\sigma$ , diamètre caractéristique des molécules ("diamètre collision" (Å)) et  $\epsilon$ , énergie caractéristique d'interaction moléculaire. Pour la plupart des gaz usuels ces valeurs sont disponibles dans la bibliographie. Ceci est le cas pour  $H_2$ ,  $CO_2$  et Ar dont les données sont tirées de [1]. Pour les chlorures de zirconium et d'yttrium ce n'est pas le cas. Il convient donc d'en donner une estimation.

## 2.1 - Cas de $ZrCl_4$

### a) Estimation de $\sigma$

La valeur de  $\sigma$  peut être estimée en utilisant les données de  $SnCl_4$ . Les diamètres caractéristiques de Zr et Sn peuvent être déduits de leurs volumes molaires respectifs par la relation :

$$\sigma = 1,222.V_{m,sol}^{1/3} \quad \text{d'après [1]}$$

où  $V_{m,sol}$  est le volume molaire du solide au point de fusion [ $cm^3.mol^{-1}$ ].

Or  $V_{m,sol}(Zr) = 14 cm^3.mol^{-1}$  d'où  $\sigma(Zr) = 2,95 \text{ \AA}$

et  $V_{m,sol}(Sn) = 16,26 cm^3.mol^{-1}$  d'où  $\sigma(Sn) = 3,10 \text{ \AA}$ .

Nous trouvons par ailleurs :  $\sigma(SnCl_4) = 6,202 \text{ \AA}$  et  $\sigma(Cl) = 3,613 \text{ \AA}$

Calculons :

$$k = \frac{\sigma(SnCl_4)}{\sigma(Sn) + \sigma(Cl)} = 0,924$$

d'où  $\sigma(ZrCl_4) = k [\sigma(Zr) + \sigma(Cl)] = 6,06 \text{ \AA}$

En utilisant par ailleurs la relation :

$$\sigma = 1,166.V_{b,liq}^{1/3} \quad \text{d'après [1]}$$

avec  $V_{b,liq} = \frac{M}{d_{liq}} = 151 cm^3.mol^{-1}$

nous trouvons  $\sigma(ZrCl_4) = 6,21 \text{ \AA}$ . Les valeurs obtenus par les deux méthodes sont très proches. En prenant la moyenne :

$$\boxed{\sigma(ZrCl_4) = 6,1 \text{ \AA}}$$

### b) Estimation de $\varepsilon/k$

D'après la relation :

$$\frac{\varepsilon}{k} = 1,92.T_{mel} \quad \text{d'après [1]}$$

où  $T_{\text{mel}}$  est la température de fusion [K] soit 710 K :

$$\frac{\varepsilon}{k} (\text{ZrCl}_4) = 1363,2$$

## 2.2 - Cas de $\text{YCl}_3$

### a) Estimation de $\sigma$

En utilisant la masse volumique du liquide  $\text{YCl}_3$  au point d'ébullition ( $d_{\text{BP}} = 2,12 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et  $M = 195,26 \text{ g.mol}^{-1}$

avec  $\sigma = 1,166.V_{\text{b,liq}}^{1/3}$  d'après [1]

nous trouvons :

$$\sigma(\text{YCl}_3) = 5,269 \text{ \AA}$$

### b) Estimation de $\varepsilon/k$

En utilisant :

$$\frac{\varepsilon}{k} = 1,15.T_{\text{b}} \quad \text{d'après [1]}$$

avec  $T_{\text{b}}$  : température du liquide au point d'ébullition [K]

$$\frac{\varepsilon}{k} (\text{YCl}_3) = 2047$$

## 3 - APPLICATION

Les figures 1 à 5 donnent la distance d'établissement du régime laminaire pour les gaz purs respectifs. On note que **les chlorures contribuent fortement à augmenter la distance** à partir de laquelle s'établit un écoulement laminaire dans le tube-réacteur de dépôt.

Les figures 6 et 7 ont été tracées pour des conditions expérimentales envisagées. Quel que soit le débit total et la température, il ne faut pas plus de 3 cm aux gaz pour atteindre le régime laminaire.

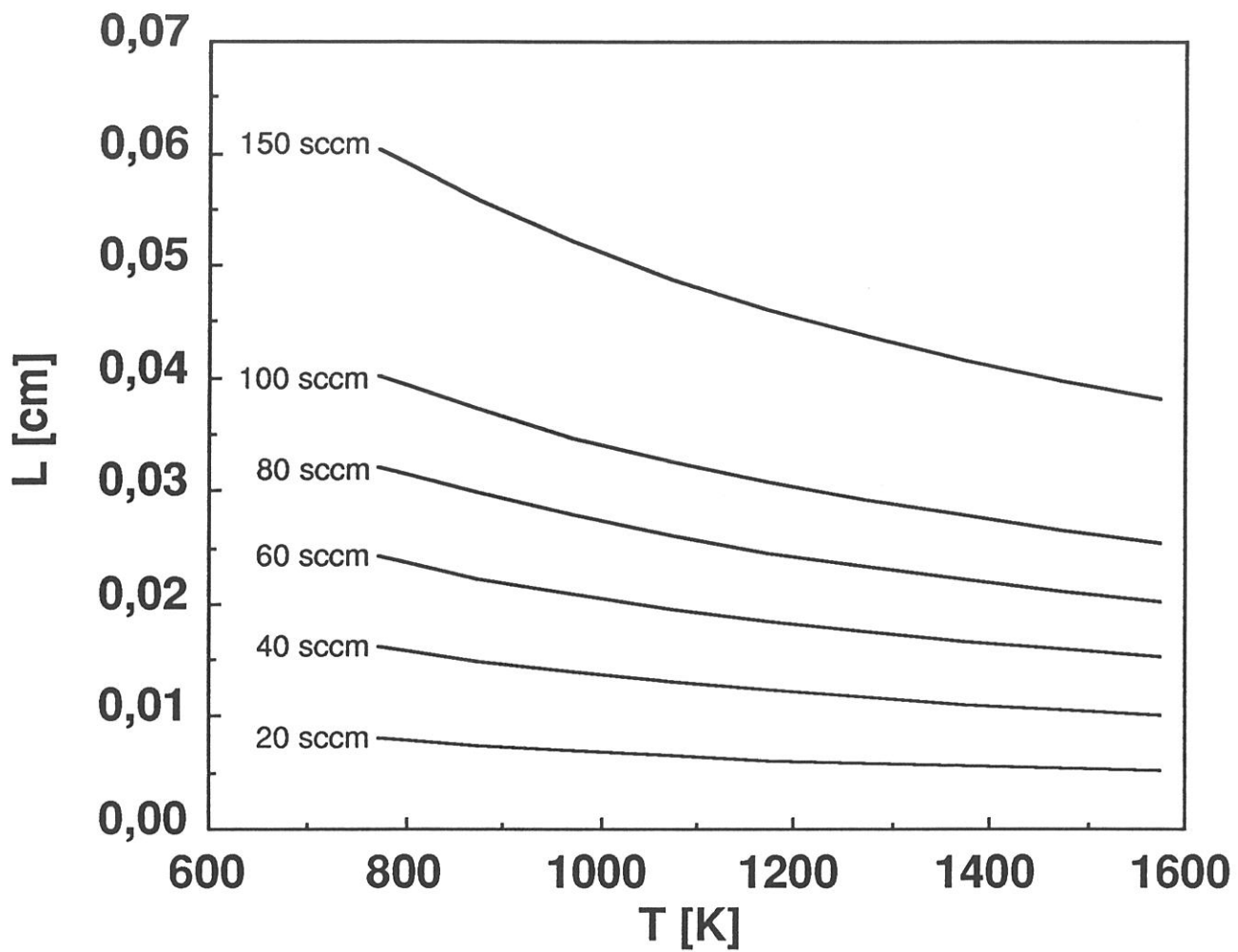


Fig. 1 : Variations de la longueur d'établissement du régime laminaire pour différentes valeurs du débit d'hydrogène, en fonction de la température

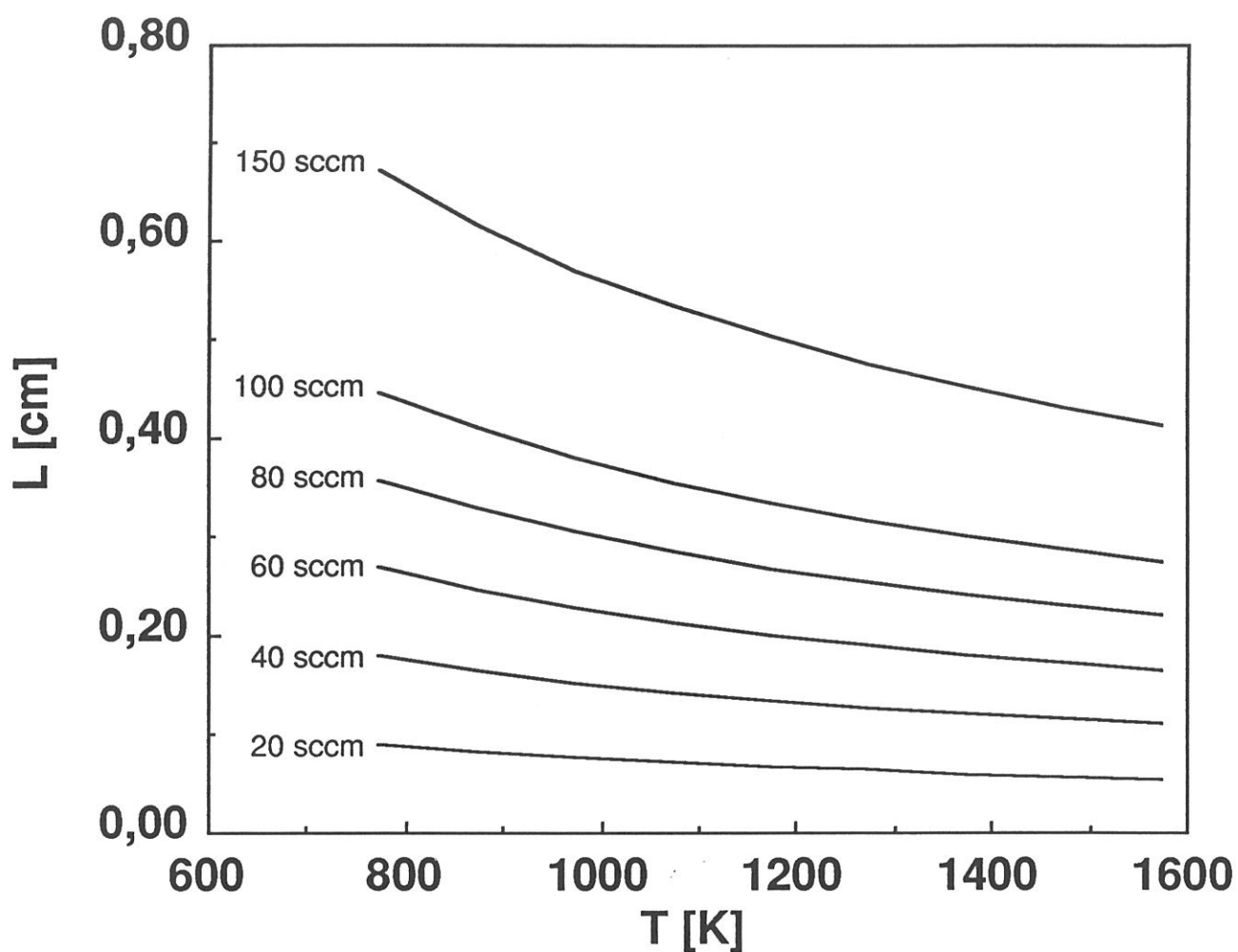


Fig. 2 : Variations de la longueur d'établissement du régime laminaire pour différentes valeurs du débit de dioxyde de carbone, en fonction de la température

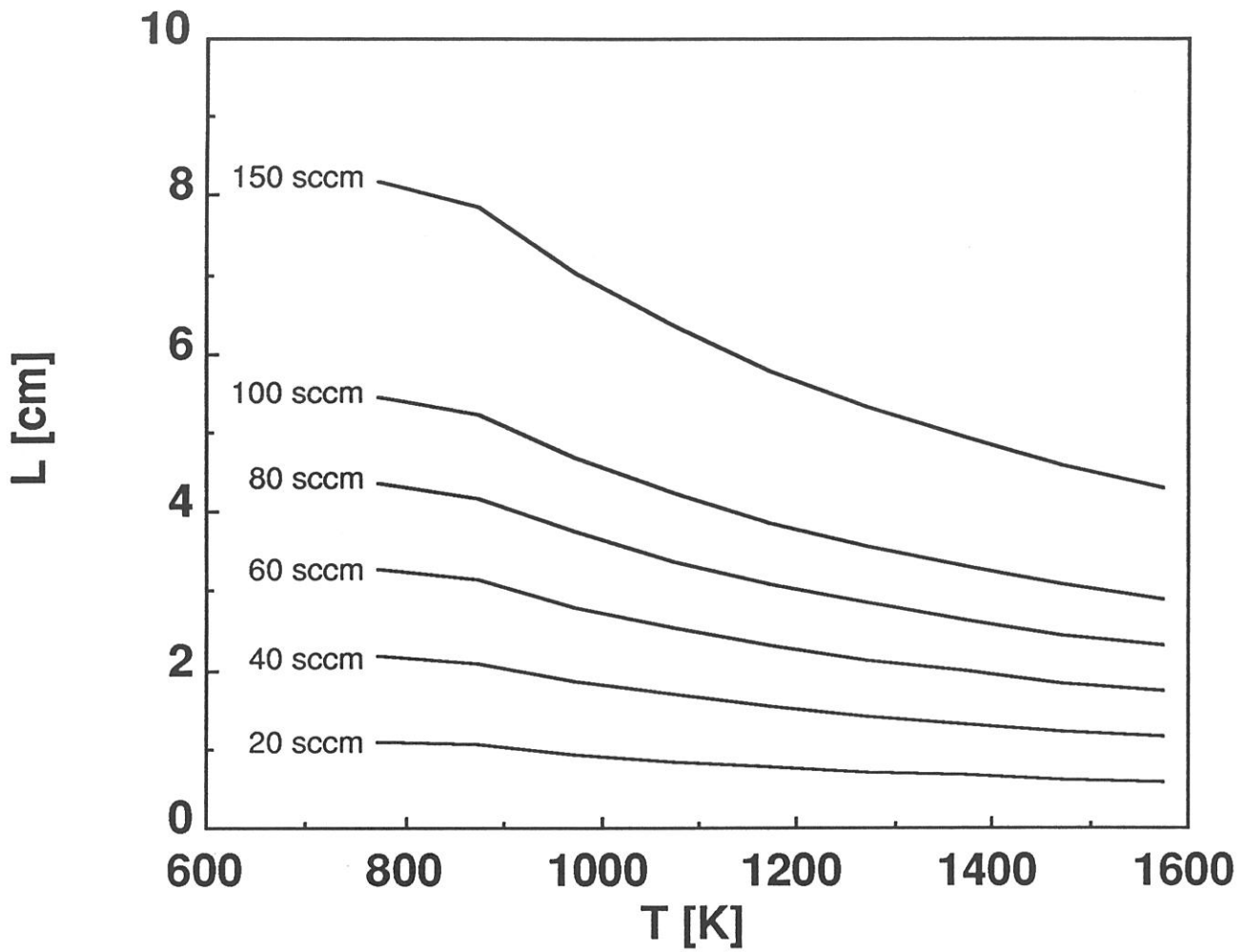


Fig. 3 : Variations de la longueur d'établissement du régime laminaire pour différentes valeurs du débit de chlorure de zirconium, en fonction de la température

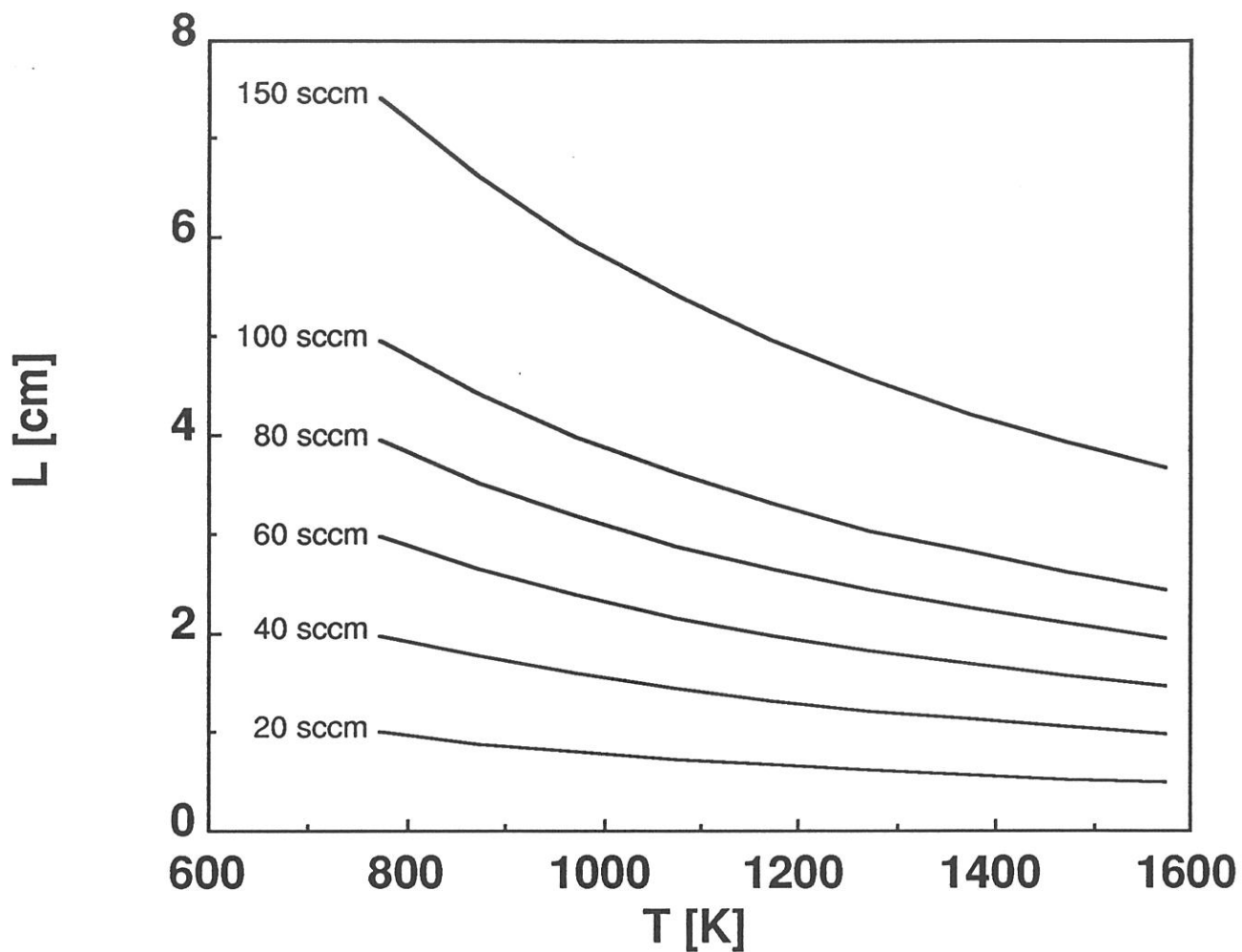


Fig. 4 : Variations de la longueur d'établissement du régime laminaire pour différentes valeurs du débit de chlorure d'yttrium, en fonction de la température

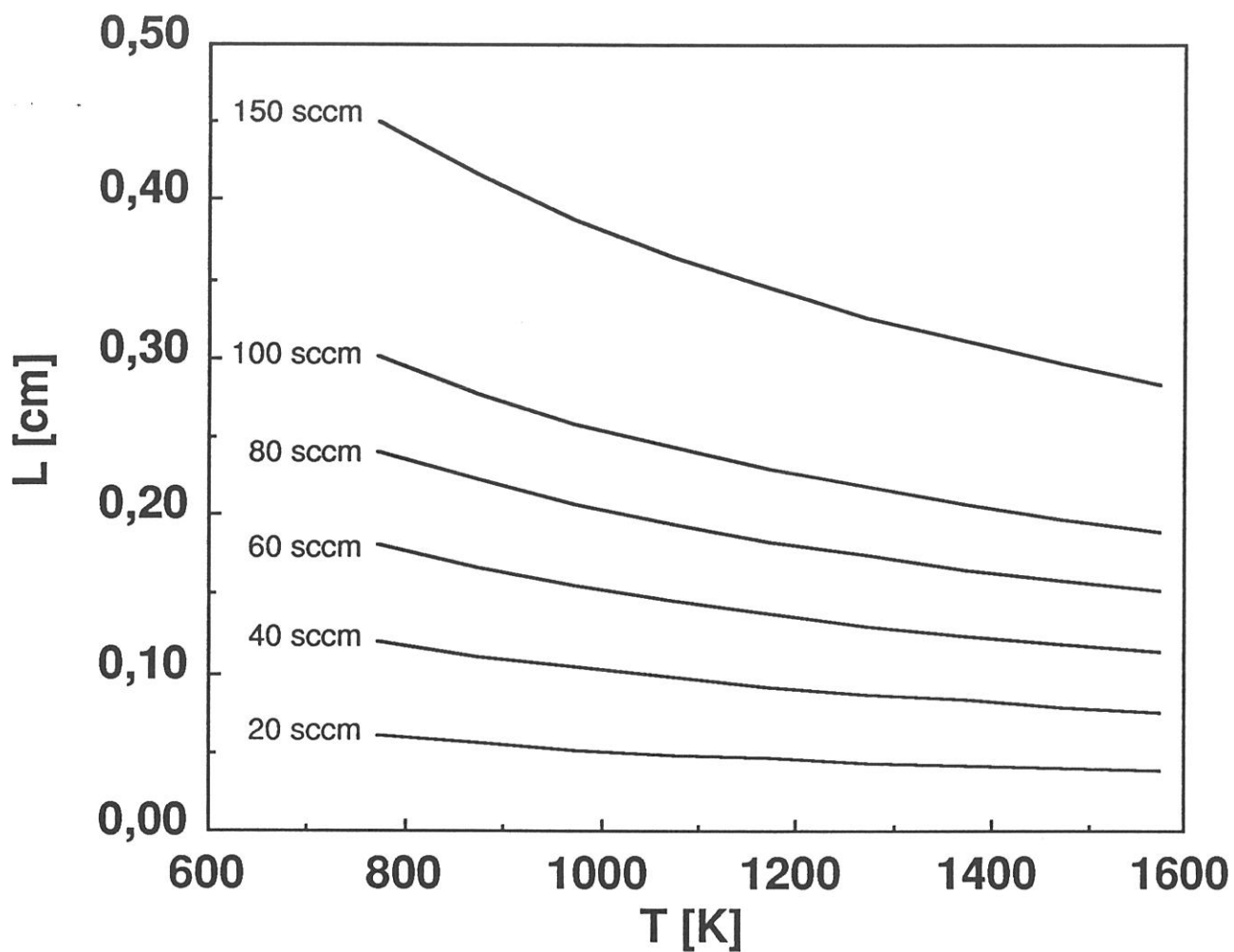


Fig. 5 : Variations de la longueur d'établissement du régime laminaire pour différentes valeurs du débit d'argon, en fonction de la température

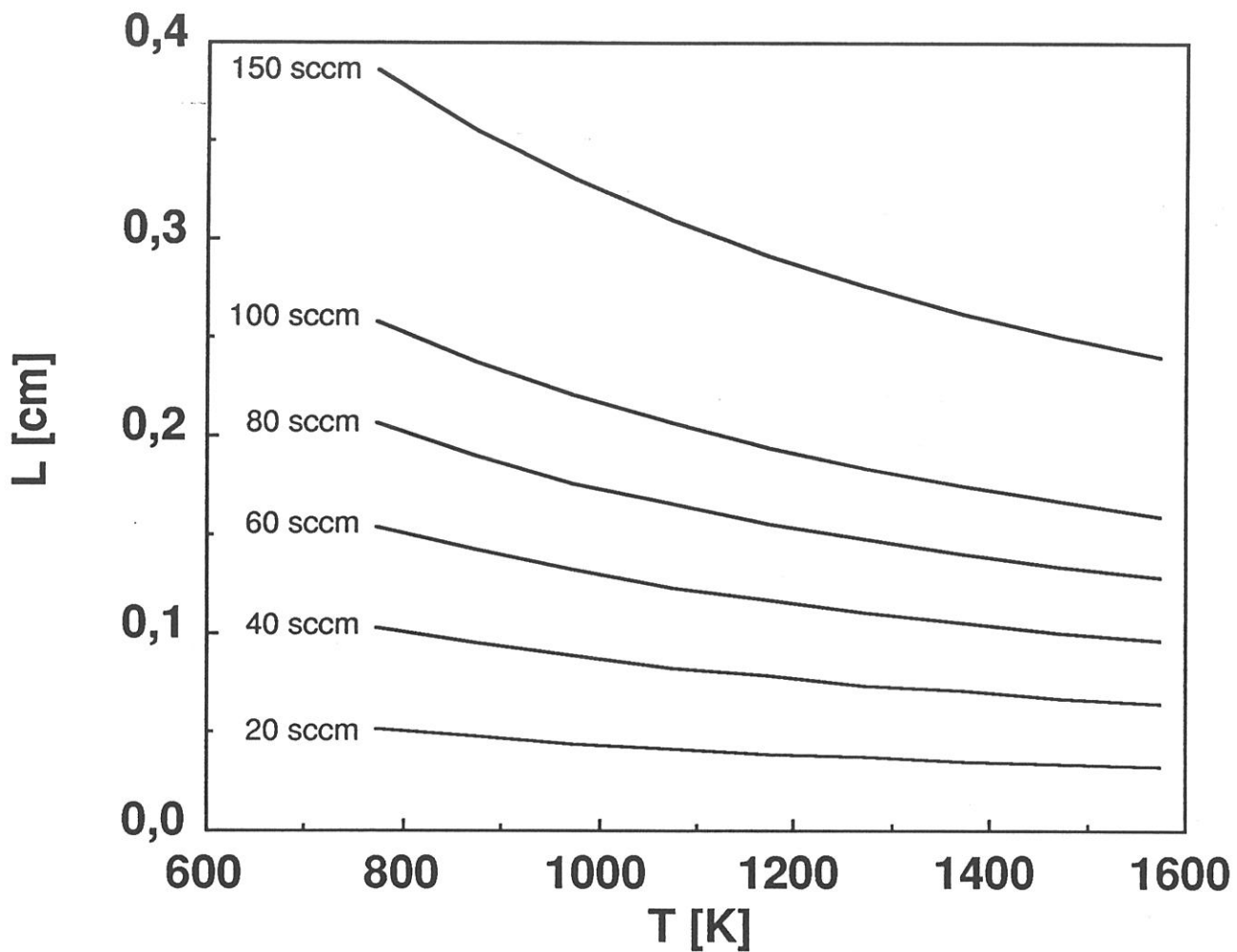


Fig. 6 : Variations de la longueur d'établissement du régime laminaire pour différentes valeurs du débit total en fonction de la température pour un mélange de composition :  $X_{H_2}=0,305$  ;  $X_{CO_2}=0,102$  ;  $X_{ZrCl_4}=0,008$  ;  $X_{YCl_3}=0,003$  ;  $X_{Ar}=0,584$

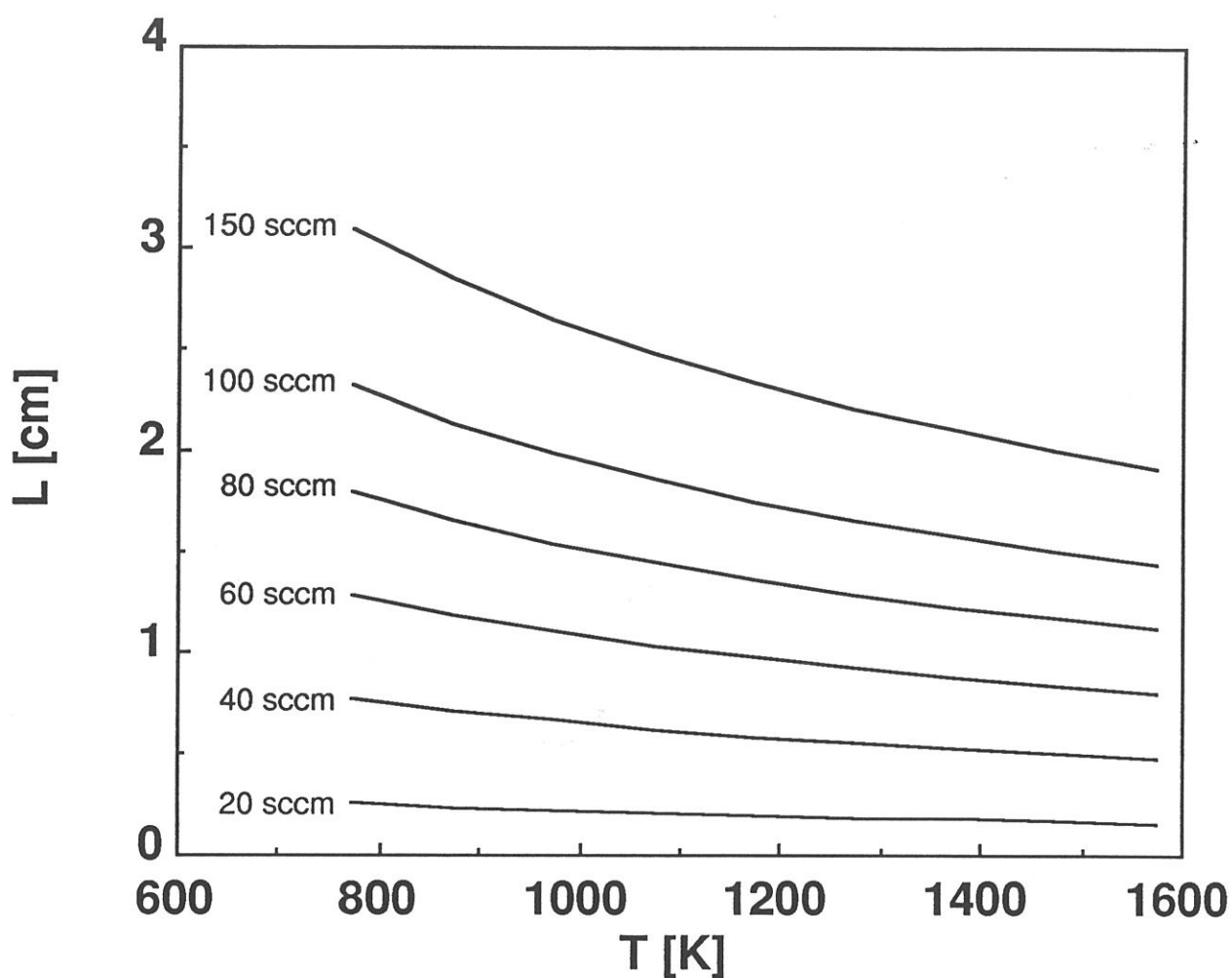


Fig. 7 : Variations de la longueur d'établissement du régime laminaire pour différentes valeurs du débit total en fonction de la température pour un mélange de composition :  $X_{H_2}=0,305$  ;  $X_{CO_2}=0,102$  ;  $X_{ZrCl_4}=0,008$  ;  $X_{YCl_3}=0,003$  ;  $X_{Ar}=0,584$

Ces résultats ont permis de déterminer la **position de la pastille au sein de l'écoulement gazeux.**

#### **REFERENCES**

- [1] R. Byron Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot  
Transport phenomena, (J.Wiley et Sons, eds.), (1960) 23
  
- [2] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling  
The properties of gases and liquids, 4<sup>th</sup> Ed. (McGraw-Hill Book company, eds.), (1987) 393
  
- [3] C.R. Wilke  
J.Chem.Phys., 18 (1950) 517-519

1/rac(8) 3,536 E-01

|                                  |          |
|----------------------------------|----------|
| Constantes du calcul de $\Omega$ |          |
| A                                | 1,16145  |
| B                                | -0,14874 |
| C                                | 0,52487  |
| D                                | 0,77320  |
| E                                | 2,16178  |
| F                                | 2,43787  |

|           |       | H2        |         | CO2       |         | ZrCl4     |         | YCl3      |         | Ar        |         |
|-----------|-------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| eps/K     | M [g] | eps/K     | M [g]   | eps/K     | M [g]   | eps/K     | M [g]   | eps/K     | M [g]   | eps/K     | M [g]   |
| Sigma [A] |       | Sigma [A] |         | Sigma [A] |         | Sigma [A] |         | Sigma [A] |         | Sigma [A] |         |
| K/eps     |       | K/eps     |         | K/eps     |         | K/eps     |         | K/eps     |         | K/eps     |         |
| T [°C]    | T [K] | T [°C]    | T [K]   | T [°C]    | T [K]   | T [°C]    | T [K]   | T [°C]    | T [K]   | T [°C]    | T [K]   |
| 500       | 773   | 12,95     | 0,79357 | 3,96      | 0,97115 | 0,57      | 2,14483 | 0,38      | 2,59544 | 6,45      | 0,88386 |
| 600       | 873   | 14,62     | 0,77932 | 4,47      | 0,94605 | 0,64      | 2,01465 | 0,43      | 2,46017 | 7,28      | 0,86637 |
| 700       | 973   | 16,30     | 0,76685 | 4,98      | 0,92574 | 0,71      | 1,90286 | 0,48      | 2,33926 | 8,12      | 0,85164 |
| 800       | 1073  | 17,97     | 0,75577 | 5,50      | 0,90888 | 0,79      | 1,80642 | 0,52      | 2,23087 | 8,95      | 0,83888 |
| 900       | 1173  | 19,65     | 0,74582 | 6,01      | 0,89456 | 0,86      | 1,72287 | 0,57      | 2,13344 | 9,78      | 0,82760 |
| 1000      | 1273  | 21,32     | 0,73680 | 6,52      | 0,88216 | 0,93      | 1,65018 | 0,62      | 2,04565 | 10,62     | 0,81746 |
| 1100      | 1373  | 23,00     | 0,72855 | 7,03      | 0,87122 | 1,01      | 1,58666 | 0,67      | 1,96639 | 11,45     | 0,80825 |
| 1200      | 1473  | 24,67     | 0,72098 | 7,55      | 0,86144 | 1,08      | 1,53092 | 0,72      | 1,89467 | 12,29     | 0,79981 |
| 1300      | 1573  | 26,35     | 0,71397 | 8,06      | 0,85257 | 1,15      | 1,48180 | 0,77      | 1,82966 | 13,12     | 0,79202 |
| M [g]     |       | 44,01     |         | 233,03    |         | 195,26    |         | 39,944    |         | 3,408     |         |
| Sigma     |       | 3,941     |         | 6,1       |         | 5,2685    |         | 2,669E-05 |         | 2,669E-05 |         |
| Cste      |       | 2,669E-05 |         | 2,669E-05 |         | 2,669E-05 |         | 2,669E-05 |         | 2,669E-05 |         |
| T [°C]    | T [K] | $\mu$     |         | $\mu$     |         | $\mu$     |         | $\mu$     |         | $\mu$     |         |
| 500       | 773   | 1,661     | E-04    | 3,264     | E-04    | 1,420     | E-04    | 1,439     | E-04    | 4,569     | E-04    |
| 600       | 873   | 1,798     | E-04    | 3,561     | E-04    | 1,606     | E-04    | 1,614     | E-04    | 4,954     | E-04    |
| 700       | 973   | 1,929     | E-04    | 3,842     | E-04    | 1,795     | E-04    | 1,792     | E-04    | 5,320     | E-04    |
| 800       | 1073  | 2,055     | E-04    | 4,109     | E-04    | 1,986     | E-04    | 1,973     | E-04    | 5,672     | E-04    |
| 900       | 1173  | 2,178     | E-04    | 4,365     | E-04    | 2,177     | E-04    | 2,157     | E-04    | 6,011     | E-04    |
| 1000      | 1273  | 2,296     | E-04    | 4,611     | E-04    | 2,368     | E-04    | 2,344     | E-04    | 6,340     | E-04    |
| 1100      | 1373  | 2,412     | E-04    | 4,849     | E-04    | 2,557     | E-04    | 2,532     | E-04    | 6,659     | E-04    |
| 1200      | 1473  | 2,524     | E-04    | 5,080     | E-04    | 2,745     | E-04    | 2,722     | E-04    | 6,970     | E-04    |
| 1300      | 1573  | 2,634     | E-04    | 5,304     | E-04    | 2,931     | E-04    | 2,913     | E-04    | 7,274     | E-04    |

| T [K] | $\mu$ H2   | $\mu$ CO2  | $\mu$ ZrCl4 | $\mu$ YCl3 | $\mu$ Ar   |
|-------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| 773   | 1,661 E-04 | 3,264 E-04 | 1,420 E-04  | 1,439 E-04 | 4,569 E-04 |
| 873   | 1,798 E-04 | 3,561 E-04 | 1,606 E-04  | 1,614 E-04 | 4,954 E-04 |
| 973   | 1,929 E-04 | 3,842 E-04 | 1,795 E-04  | 1,792 E-04 | 5,320 E-04 |
| 1073  | 2,055 E-04 | 4,109 E-04 | 1,986 E-04  | 1,973 E-04 | 5,672 E-04 |
| 1173  | 2,178 E-04 | 4,365 E-04 | 2,177 E-04  | 2,157 E-04 | 6,011 E-04 |
| 1273  | 2,296 E-04 | 4,611 E-04 | 2,368 E-04  | 2,344 E-04 | 6,340 E-04 |
| 1373  | 2,412 E-04 | 4,849 E-04 | 2,557 E-04  | 2,532 E-04 | 6,659 E-04 |
| 1473  | 2,524 E-04 | 5,080 E-04 | 2,745 E-04  | 2,722 E-04 | 6,970 E-04 |
| 1573  | 2,634 E-04 | 5,304 E-04 | 2,931 E-04  | 2,913 E-04 | 7,274 E-04 |

| T [K] | 1, 2    | 1, 3    | 1, 4    | 1, 5    | 2, 1    | 2, 3    | 2, 4    | 2, 5    | 3, 1    | 3, 2    | 3, 4    | 3, 5    |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 773   | 2,23429 | 7,27961 | 6,71825 | 1,78105 | 0,20107 | 3,53171 | 3,24086 | 0,81222 | 0,05381 | 0,29007 | 0,90783 | 0,24965 |
| 873   | 2,22338 | 7,03186 | 6,53763 | 1,77919 | 0,20171 | 3,44342 | 3,18077 | 0,81450 | 0,05434 | 0,29331 | 0,91186 | 0,25250 |
| 973   | 2,21590 | 6,81233 | 6,36821 | 1,77818 | 0,20215 | 3,36020 | 3,11917 | 0,81619 | 0,05484 | 0,29653 | 0,91485 | 0,25524 |
| 1073  | 2,21078 | 6,61840 | 6,21027 | 1,77764 | 0,20246 | 3,28339 | 3,05827 | 0,81740 | 0,05532 | 0,29966 | 0,91690 | 0,25783 |
| 1173  | 2,20728 | 6,44734 | 6,06370 | 1,77736 | 0,20267 | 3,21345 | 2,99941 | 0,81827 | 0,05576 | 0,30266 | 0,91811 | 0,26026 |
| 1273  | 2,20488 | 6,29654 | 5,92808 | 1,77720 | 0,20281 | 3,15033 | 2,94339 | 0,81888 | 0,05616 | 0,30549 | 0,91860 | 0,26252 |
| 1373  | 2,20325 | 6,16356 | 5,80287 | 1,77712 | 0,20291 | 3,09368 | 2,89061 | 0,81931 | 0,05654 | 0,30814 | 0,91848 | 0,26461 |
| 1473  | 2,20213 | 6,04619 | 5,68746 | 1,77708 | 0,20298 | 3,04302 | 2,84125 | 0,81960 | 0,05688 | 0,31060 | 0,91785 | 0,26653 |
| 1573  | 2,20137 | 5,94245 | 5,58119 | 1,77706 | 0,20302 | 2,99779 | 2,79531 | 0,81981 | 0,05720 | 0,31287 | 0,91682 | 0,26829 |

| T [K] | 4, 1    | 4, 2    | 4, 3    | 4, 5    | 5, 1    | 5, 2    | 5, 3    | 5, 4    |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 773   | 0,06010 | 0,32214 | 1,09868 | 0,27646 | 0,24720 | 1,25268 | 4,68794 | 4,28957 |
| 873   | 0,06059 | 0,32493 | 1,09358 | 0,27903 | 0,24740 | 1,24844 | 4,54355 | 4,18663 |
| 973   | 0,06107 | 0,32791 | 1,08984 | 0,28163 | 0,24751 | 1,24533 | 4,41300 | 4,08748 |
| 1073  | 0,06155 | 0,33099 | 1,08730 | 0,28421 | 0,24757 | 1,24310 | 4,29628 | 3,99368 |
| 1173  | 0,06202 | 0,33410 | 1,08581 | 0,28675 | 0,24760 | 1,24152 | 4,19258 | 3,90588 |
| 1273  | 0,06247 | 0,33719 | 1,08520 | 0,28922 | 0,24762 | 1,24040 | 4,10076 | 3,82425 |
| 1373  | 0,06290 | 0,34022 | 1,08535 | 0,29161 | 0,24763 | 1,23963 | 4,01955 | 3,74865 |
| 1473  | 0,06332 | 0,34317 | 1,08612 | 0,29390 | 0,24763 | 1,23909 | 3,94775 | 3,67882 |
| 1573  | 0,06372 | 0,34602 | 1,08740 | 0,29611 | 0,24764 | 1,23872 | 3,88420 | 3,61445 |

| Gaz   |  | H2    | CO2    | ZrCl4  | YCl3   | Ar     |
|-------|--|-------|--------|--------|--------|--------|
| M [g] |  | 2,016 | 44,010 | 233,03 | 195,26 | 39,944 |

| Composition du mélange |       |
|------------------------|-------|
| H2                     | 0,400 |
| CO2                    | 0,133 |
| ZrCl4                  | 0,010 |
| YCl3                   | 0,003 |
| Ar                     | 0,454 |

|            |             |
|------------|-------------|
| M(mélange) | 27,63 g/mol |
|------------|-------------|

|        |   |
|--------|---|
| ø [cm] | 6 |
|--------|---|

| T [K] | x.μ<br>H2  | x.μ<br>CO2 | x.μ<br>ZrCl4 | x.μ<br>YCl3 | x.μ<br>Ar  |
|-------|------------|------------|--------------|-------------|------------|
| 773   | 6,646 E-05 | 4,352 E-05 | 1,420 E-06   | 3,599 E-07  | 2,075 E-04 |
| 873   | 7,192 E-05 | 4,748 E-05 | 1,606 E-06   | 4,035 E-07  | 2,250 E-04 |
| 973   | 7,716 E-05 | 5,122 E-05 | 1,795 E-06   | 4,480 E-07  | 2,416 E-04 |
| 1073  | 8,222 E-05 | 5,479 E-05 | 1,986 E-06   | 4,933 E-07  | 2,576 E-04 |
| 1173  | 8,711 E-05 | 5,820 E-05 | 2,177 E-06   | 5,393 E-07  | 2,730 E-04 |
| 1273  | 9,186 E-05 | 6,148 E-05 | 2,368 E-06   | 5,859 E-07  | 2,879 E-04 |
| 1373  | 9,648 E-05 | 6,466 E-05 | 2,557 E-06   | 6,330 E-07  | 3,024 E-04 |
| 1473  | 1,010 E-04 | 6,773 E-05 | 2,745 E-06   | 6,805 E-07  | 3,166 E-04 |
| 1573  | 1,054 E-04 | 7,072 E-05 | 2,931 E-06   | 7,282 E-07  | 3,303 E-04 |

CALCUL DU REYNOLDS

| T [K] | μ (mix)     | 0,00 E+00 | 200 sccm | 400 sccm | 600 sccm | 800 sccm | 1000 sccm | 1200 sccm |
|-------|-------------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| 773   | 3,8737 E-04 | 3,87 E-04 | 2,253    | 4,505    | 6,758    | 9,011    | 11,264    | 13,516    |
| 873   | 4,2161 E-04 | 4,22 E-04 | 2,070    | 4,140    | 6,209    | 8,279    | 10,349    | 12,419    |
| 973   | 4,5436 E-04 | 4,54 E-04 | 1,921    | 3,841    | 5,762    | 7,682    | 9,603     | 11,524    |
| 1073  | 4,8585 E-04 | 4,86 E-04 | 1,796    | 3,592    | 5,388    | 7,184    | 8,980     | 10,777    |
| 1173  | 5,1627 E-04 | 5,16 E-04 | 1,690    | 3,381    | 5,071    | 6,761    | 8,451     | 10,142    |
| 1273  | 5,4574 E-04 | 5,46 E-04 | 1,599    | 3,198    | 4,797    | 6,396    | 7,995     | 9,594     |
| 1373  | 5,7438 E-04 | 5,74 E-04 | 1,519    | 3,039    | 4,558    | 6,077    | 7,596     | 9,116     |
| 1473  | 6,0228 E-04 | 6,02 E-04 | 1,449    | 2,898    | 4,347    | 5,796    | 7,245     | 8,693     |
| 1573  | 6,2949 E-04 | 6,29 E-04 | 1,386    | 2,773    | 4,159    | 5,545    | 6,931     | 8,318     |

LONGUEUR D'ETABLISSEMENT  
DU REGIME LAMINAIRE [cm]

| T [K] | 200 sccm | 400 sccm | 600 sccm | 800 sccm | 1000 sccm | 1200 sccm |
|-------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| 773   | 0,47307  | 0,94615  | 1,41922  | 1,89230  | 2,36537   | 2,83845   |
| 873   | 0,43465  | 0,86931  | 1,30396  | 1,73861  | 2,17326   | 2,60792   |
| 973   | 0,40332  | 0,80665  | 1,20997  | 1,61329  | 2,01662   | 2,41994   |
| 1073  | 0,37718  | 0,75436  | 1,13154  | 1,50872  | 1,88590   | 2,26307   |
| 1173  | 0,35496  | 0,70992  | 1,06487  | 1,41983  | 1,77479   | 2,12975   |
| 1273  | 0,33579  | 0,67158  | 1,00736  | 1,34315  | 1,67894   | 2,01473   |
| 1373  | 0,31904  | 0,63809  | 0,95713  | 1,27618  | 1,59522   | 1,91427   |
| 1473  | 0,30427  | 0,60854  | 0,91281  | 1,21708  | 1,52135   | 1,82562   |
| 1573  | 0,29112  | 0,58223  | 0,87335  | 1,16446  | 1,45558   | 1,74670   |

Q tot 0 [sccm]

Temp. St 273,15 K

Pression St 101325 Pa

R 8,31 E+06



Vu et approuvé

Talence, le

Le Président de l'Université  
de Bordeaux I

## RESUME

Ce travail porte sur l'obtention par CVD/CVI de céramiques à base de zircône pure ou stabilisée à l'yttrium en vue de leur emploi comme constituant de matériaux composites pour applications à hautes températures et en atmosphère oxydante. Une **approche thermodynamique** est utilisée, d'une part, pour préciser les conditions de formation de dépôts monophasés de solutions solides (cubique ou quadratique)  $ZrO_2(Y_2O_3)$  à partir de mélanges gazeux  $ZrCl_4-YCl_3-H_2-CO_2-Ar$  et, d'autre part, pour définir les modes d'obtention des sources gazeuses de Zr et Y. Une **approche expérimentale** reposant sur la mise au point d'une méthodologie originale est utilisée pour identifier les **lois cinétiques** complètes (constantes cinétiques, énergies d'activation et ordres partiels) à associer aux dépôts de  $ZrO_2$  et  $Y_2O_3$  purs. Un mécanisme cinétique est proposé pour le dépôt de  $ZrO_2$ . Les données cinétiques sont utilisées pour modéliser le **profil de dépôt de  $ZrO_2$  dans un pore modèle** et les calculs confrontés à l'expérience. Enfin, la faisabilité de la CVI d'une préforme poreuse de fibres de carbone par une matrice de zircône stabilisée cubique  $ZrO_2-Y_2O_3$  est établie.

