

## Elaboration d'une double couche B<sub>4</sub>C-SiC sur substrats de graphite par CVD réactive: prévisions thermodynamiques et résultats expérimentaux

T. Piquero, J. Bouix, J. P. Scharff, C. Vincent et H. Vincent

*Laboratoire de Physicochimie Minérale, Université Claude Bernard, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 16 décembre 1991)

### Abstract

Results of a thermodynamic analysis of a B<sub>4</sub>C-SiC double layer from the system C(graphite)-B<sub>4</sub>C-SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> are presented in the temperature range from 1100 to 1500 K and total pressure of 1 atm. The conversion of B<sub>4</sub>C in SiC was studied as functions of the SiCl<sub>4</sub> and carbon mole fractions. The ratio [H<sub>2</sub>]/[SiCl<sub>4</sub>] was maintained constant and equal to 2.3. Results show that the nature of condensed phases and efficiencies are dependent on the presence of carbon in the system. Experiments were performed on planar graphite substrates covered with a B<sub>4</sub>C layer. Characterization by SEM, XPS and EPMA prove that the coating is consisted by a double layer of B<sub>4</sub>C and SiC.

### Résumé

La formation d'une double couche B<sub>4</sub>C-SiC à partir du système C-B<sub>4</sub>C-SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> a été étudiée sous les aspects thermodynamiques et expérimentaux pour des températures comprises entre 1100 K et 1500 K. La pression totale a été fixée à 1 atm. L'influence des nombres de moles de SiCl<sub>4</sub> et de carbone sur la transformation de B<sub>4</sub>C en SiC a été étudiée; le rapport du nombre de moles de H<sub>2</sub> sur le nombre de moles de SiCl<sub>4</sub> a été maintenu constant et égal à 2.3. Les résultats montrent que la formation et la nature des phases condensées dépendent de la quantité de carbone présent dans le système. Des substrats plans de graphite recouverts d'une couche de B<sub>4</sub>C ont subi un traitement thermique dans un mélange SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>; la caractérisation des échantillons par MEB, par ESCA et par MASE a confirmé l'existence d'une double couche superficielle B<sub>4</sub>C-SiC.

### 1. Introduction

En raison de leur réactivité chimique, les fibres de carbone sont difficilement utilisables pour renforcer des matériaux composites destinés à travailler à hautes températures. L'interposition d'une barrière de diffusion entre la fibre et le milieu environnant (air, matrice métallique et céramique) peut limiter l'interaction et améliorer considérablement les caractéristiques mécaniques du matériau. Les procédés d'élaboration de ces barrières sur des substrats poreux comme les fibres de carbone font l'objet de nombreux brevets. Ils reposent sur la technique de CVD (chemical vapor deposition)

[1–6] ou sur celle de RCVD (reactive chemical vapor deposition) [7, 8]. Ce dernier procédé se distingue du précédent par le fait que la phase gazeuse initiale ne contient pas de composés carbonés, la réaction chimique entre le substrat et le mélange gazeux conduit à une modification de la nature chimique de la surface avec formation d'une couche de carbure, mince et adhérente. Il a été possible d'obtenir par cette méthode de RCVD, différentes fibres recouvertes de carbures de bore, de silicium et de titane. Il a été montré en particulier que de tels revêtements amélioraient très sensiblement la résistance de ces fibres vis-à-vis de l'oxydation à l'air, à des températures de l'ordre de 600 °C [9, 10].

A l'heure actuelle, il apparaît qu'aucun revêtement simple n'est capable d'assurer la compatibilité physicochimique entre les fibres et les différentes matrices métalliques et qu'il faut modifier les revêtements en fonction des conditions d'élaboration des composites et d'utilisation des fibres. En effet, en matrice aluminium, le carbure de silicium semble être le meilleur revêtement à la condition d'utiliser un alliage aluminium–silicium [11], mais en milieu oxydant, le carbure de bore se révèle supérieur au carbure de silicium [12–14]. Une solution pour éviter la spécificité des fibres à une utilisation particulière consiste à mettre au point des revêtements plus complexes et plus performants. Dans cette publication, nous montrons les possibilités de la technique de RCVD pour l'élaboration d'une double couche  $B_4C$ – $SiC$ , un tel revêtement devant assurer la compatibilité chimique avec l'aluminium et avec l'oxygène puisque  $SiC$  et  $B_4C$  doivent se transformer par oxydation en  $SiO_2$  et en  $B_2O_3$  dont le mélange donne des phases vitreuses peu volatiles [1]. L'association  $B_4C$ – $SiC$  présente encore l'intérêt de résister aux chocs thermiques [15]. La partie expérimentale de ce travail a été réalisée sur substrats massifs de graphite dans le but de faciliter le traitement ultérieur des fibres de carbone.

## 2. Aspect thermodynamique: étude du système hétérogène $SiCl_4$ – $H_2$ – $B_4C$ –C

Le carbure de bore  $B_yC$  peut exister dans un large domaine de composition ( $4 < y < 10,5$ ), mais, par la suite, par souci de simplification, nous le nommerons  $B_4C$ .

Le principe de la méthode d'élaboration d'une double couche  $B_4C$ – $SiC$  consiste à réaliser deux RCVD successives sur substrat de graphite: la première servant à la formation d'une couche de carbure de bore au contact du graphite, et la seconde servant à l'élaboration d'une couche de carbure de silicium à la surface de l'échantillon. L'étude de la première RCVD a fait l'objet de plusieurs publications sur substrat carbonés massifs et fibreux [16, 17], aussi nous n'insistons ici que sur la formation de la couche de  $SiC$ . La phase gazeuse réagissante envisagée dans ce travail est le mélange  $SiCl_4$ – $H_2$ .

Le mécanisme du procédé de RCVD sur un substrat de graphite recouvert d'une couche de  $B_4C$  peut être schématisé par la Fig. 1. On peut distinguer les différentes étapes suivantes: apport des réactifs gazeux en surface de

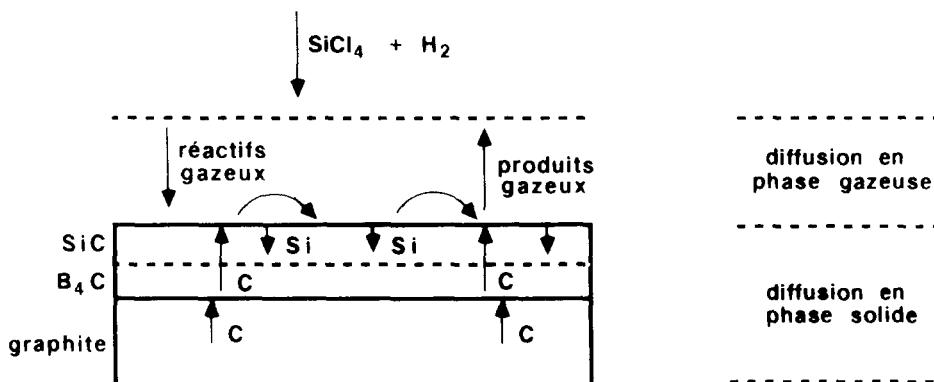


Fig. 1. Mécanisme du procédé de RCVD sur un substrat plan de graphite recouvert d'une couche de  $B_4C$ .

l'échantillon; réactions de surface avec formation de  $SiC$  et consommation de  $B_4C$ ; diffusion du carbone et du silicium à travers les couches de  $B_4C$  et de  $SiC$ ; élimination des produits gazeux de la réaction.

En raison de la formation de phases solides à la surface de l'échantillon et de la diffusion en phase solide, la nature chimique de la surface évolue continuellement au cours d'un traitement. Elle dépend principalement des facteurs cinétiques que l'on peut contrôler (température, durée ou composition de la phase gazeuse) mais également de l'épaisseur du revêtement et de sa texture. La modélisation du procédé est donc très complexe, mais il est possible d'envisager *a priori* différentes situations ( $B_4C$  pur ou en mélange avec le carbone, présence en excès ou en défaut de ces phases par rapport à la phase gazeuse) et de prévoir thermodynamiquement la nature des phases susceptibles de se former et leur évolution en fonction des paramètres expérimentaux (température, composition du mélange  $SiCl_4-H_2$ ) en admettant que le système hétérogène est à l'équilibre. Les résultats des calculs permettent de dégager les conditions expérimentales qui favorisent la formation de  $SiC$  au détriment de toute autre phase solide (silicium, borures de silicium). Pour tenir compte de la diffusion possible du carbone, nous avons envisagé le système  $B_4C-C-SiCl_4-H_2$ .

### 2.1. Méthode de calcul

La méthode de calcul repose sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs du système  $B_4C-C(graphite)-SiCl_4-H_2$  pour un ensemble de variables expérimentales: température, composition de la phase gazeuse initiale, nombre de moles de carbone et de carbure de bore mises en présence de cette phase.

Le procédé de traitement repose sur la transformation en  $SiC$  d'un revêtement de  $B_4C$  de faible épaisseur sur substrat de carbone. Nous avons distingué le cas d'une transformation partielle de  $B_4C$  en  $SiC$  du cas de la transformation totale. Pour tous les calculs, nous avons maintenu constants

la pression totale  $P_t$  et le nombre initial de  $B_4C$ , soit:  $P_t = 1$  atm,  $n^0(B_4C) = 2$  mol.

La composition de la phase gazeuse initiale est définie par le nombre de moles d'hydrogène  $n^0(H_2)$ , et par celui de tétrachlorure de silicium,  $n^0(SiCl_4)$ . Le domaine de variation de température exploré est 1100–1500 K.

Le Tableau 1 rassemble les neuf espèces condensées et les 46 espèces gazeuses prises en compte dans le calcul. La phase  $\beta$  du carbure de silicium est la forme stable dans le domaine de température étudié. En ce qui concerne les composés solides du bore, la variation de la stoechiométrie de la phase  $B_4C$  n'a pas été envisagée dans cette étude; de plus, seuls les trois siliciures de bore,  $SiB_4$ ,  $SiB_6$  et  $SiB_{14}$ , dont l'existence ne fait pas de doute [18–20] ont été considérés. Il n'existe aucun composé ternaire C–B–Si stable dans le domaine de température étudié. Pour la plupart des espèces envisagées, les grandeurs thermodynamiques ont été tirées des tables JANAF [21]; par contre celles des siliciures de bore proviennent d'une estimation [22, 23].

Les résultats des calculs qui suivent sont exprimés sous forme de graphes. Ils permettent de suivre, en fonction de la température  $T$  et du nombre  $n^0(H_2)$  de moles d'hydrogène:

(1) l'évolution du nombre,  $n_{(i)}$  eq, de moles des différentes espèces à l'équilibre;

(2) le taux de conversion  $\rho$  du carbone dans  $B_4C$  en carbone dans  $SiC$ , soit;

$$\rho = \frac{n(SiC) \text{ eq}}{[n^0(B_4C) - n(B_4C) \text{ eq}]}$$

un rapport  $\rho$  différent de l'unité signifie que le carbure de bore réagit pour donner du carbone libre ou des composés carbonés gazeux;

TABLEAU 1

Système B–Si–C–H–Cl: espèces chimiques prises en compte dans le calcul thermodynamique

Espèces gazeuses				
B	$CCl_2$	$BH_2$	$SiCl$	$CH_4$
$B_2$	$CCl_3$	$BH_3$	$SiCl_2$	$C_2H_2$
Cl	$CCl_4$	$B_2H_6$	$SiCl_3$	$C_2H_4$
$Cl_2$	$C_2Cl_2$	$B_5H_9$	$SiHCl_3$	$C_2H_6$
$BCl$	$C_2Cl_4$	$HCl$	$SiCl_4$	$CHCl$
$BCl_2$	H	$BHCl_2$	$SiH_4$	$CH_3Cl$
$BCl_3$	$H_2$	Si	$SiH_3Cl$	$CHCl_2$
$B_2Cl_4$	$B_{10}H_{14}$	$Si_2$	$SiH_2Cl_2$	$CHCl_3$
$CCl$	BH	$Si_3$	$CH_3$	$C_2HCl$
Espèces condensées				
B	Si	$SiC(\beta)$	$SiB_4$	$SiB_6$
C(gr.)	Si(I)	$B_4C$		$SiB_{14}$

(3) la formation de phases solides, autres que SiC, par exemple SiB<sub>6</sub>

$$\rho' = \frac{4n(\text{SiB}_6)\text{eq}}{6[n^0(\text{B}_4\text{C})n(\text{B}_4\text{C})\text{eq}]}$$

le rapport  $\rho'$ , traduisant le taux de conversion du bore dans B<sub>4</sub>C en bore dans SiB<sub>6</sub>, doit être proche de zéro;

(4) le taux de conversion  $\eta$  du silicium dans SiCl<sub>4</sub> en silicium dans SiC ainsi que le taux de conversion  $\eta'$  du silicium dans SiCl<sub>4</sub> en silicium dans SiB<sub>6</sub>

$$\eta = \frac{n(\text{SiC})\text{eq}}{[n^0(\text{SiCl}_4) - n(\text{SiCl}_4)\text{eq}]} \quad \eta' = \frac{n(\text{SiB}_6)\text{eq}}{[n^0(\text{SiCl}_4) - n(\text{SiCl}_4)\text{eq}]}$$

## 2.2. Résultats

### 2.2.1. Cas de l'élaboration d'une double couche B<sub>4</sub>C-SiC

Pour cette série de calculs, le nombre de moles de SiCl<sub>4</sub>,  $n^0(\text{SiCl}_4)$ , a été fixé à 1 mol. La composition de la phase gazeuse est alors définie par le rapport  $n^0(\text{H}_2)/n^0(\text{SiCl}_4)$  ou par  $n^0(\text{H}_2)$  que nous avons fait varier dans le domaine  $2,3 < n^0(\text{H}_2) < 10$ .

La limite inférieure de  $n^0(\text{H}_2)$  a été choisie à 2,3 mol pour une raison d'ordre pratique: c'est la valeur expérimentale sous pression et à température ambiante de la pression de vapeur saturante de SiCl<sub>4</sub>. La valeur supérieure de  $n^0(\text{H}_2)$  a été limitée à 10 afin d'éviter la formation de silicium par réaction en phase gazeuse entre SiCl<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> [14].

Les résultats de ces calculs montrent que dans tous les cas envisagés, le taux de conversion  $\rho$  de B<sub>4</sub>C en SiC est voisin de l'unité. La Fig. 2 illustre l'effet de la température et celui de la composition du mélange gazeux initial sur ce taux. Ces courbes mettent en évidence l'intérêt de réaliser le traitement de RCV à haute température et en présence d'une phase gazeuse pauvre en hydrogène, car, dans ces conditions, la formation de composés carbonés gazeux est très limitée.

La Fig. 3 représente l'évolution du nombre de moles des différentes espèces gazeuses et condensées, à l'équilibre, en fonction de la température, pour une composition  $n^0(\text{H}_2)/n^0(\text{SiCl}_4)$  égale à 2,3. Les principales espèces formées sont HCl, BCl<sub>3</sub>, BHCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>2</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiC et SiB<sub>6</sub>.

Le bore est éliminé sous forme de BCl<sub>3</sub> et de BHCl<sub>2</sub>, et il est également engagé sous la forme condensée SiB<sub>6</sub>. Il est à souligner que la formation de cette phase solide, qui peut être une impureté gênante dans la couche de SiC formée, est limitée en réduisant la température et la teneur en hydrogène de la phase initiale SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> (Fig. 4), ce dernier facteur étant, au contraire, favorable à la formation de SiC.

La dernière remarque que nous pouvons faire concerne le taux de conversion de SiCl<sub>4</sub> en SiC qui, en présence de B<sub>4</sub>C seul, reste toujours inférieur à 0,4 (Fig. 5). Cette faible valeur s'explique par la formation en quantité importante des espèces gazeuses SiHCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>2</sub> et SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

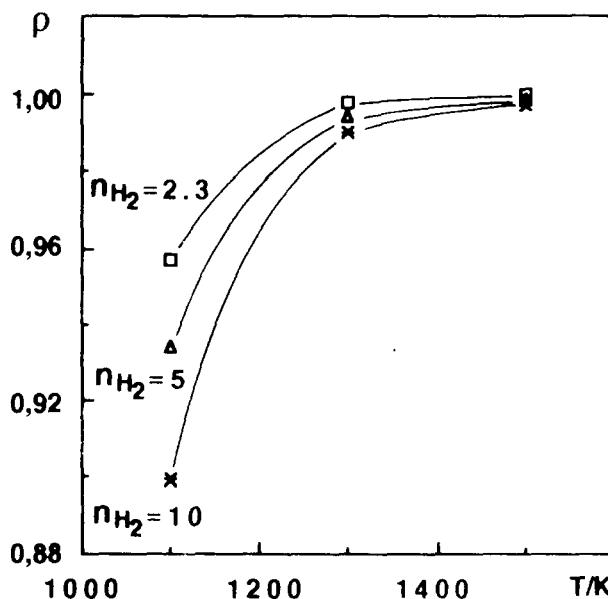


Fig. 2. Système  $\text{B}_4\text{C}-\text{SiCl}_4-\text{H}_2$ , variation du taux de conversion de  $\text{B}_4\text{C}$  en  $\text{SiC}$  en fonction de la température pour différentes compositions  $n^0(\text{H}_2)/n^0(\text{SiCl}_4)$ .

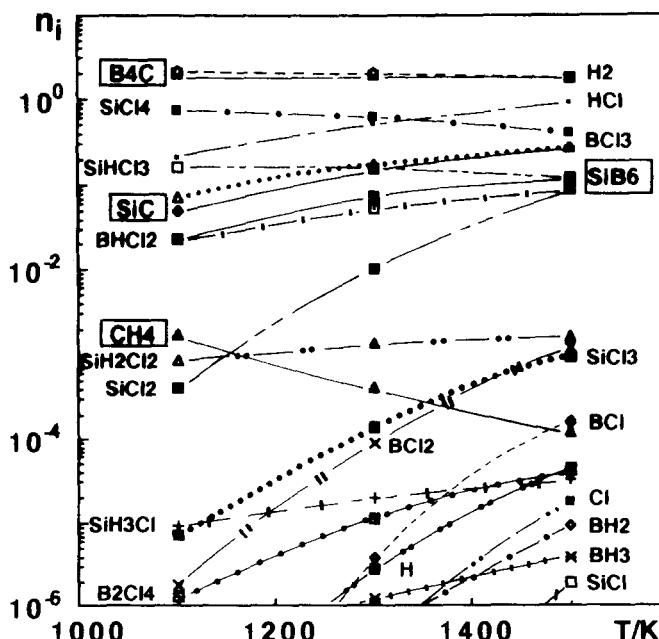


Fig. 3. Système  $\text{B}_4\text{C}-\text{SiCl}_4-\text{H}_2$ , variation du nombre de moles des différentes espèces gazeuses et condensées, à l'équilibre, en fonction de la température, pour une composition  $n^0(\text{H}_2)/n^0(\text{SiCl}_4) = 2,3$ .

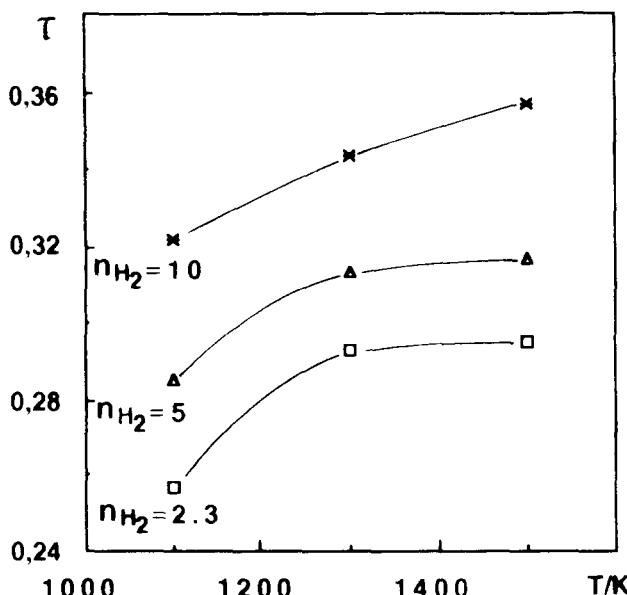


Fig. 4. Système  $\text{B}_4\text{C}-\text{SiCl}_4-\text{H}_2$ , variation du taux de conversion de  $\text{B}_4\text{C}$  en  $\text{SiB}_6$  en fonction de la température pour différentes compositions  $n^0(\text{H}_2)/n^0(\text{SiCl}_4)$ .

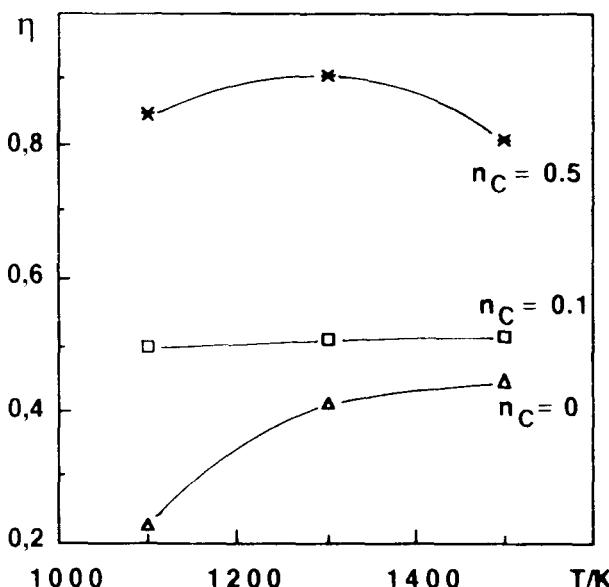
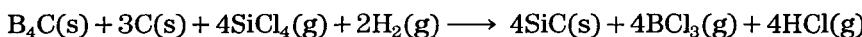


Fig. 5. Système  $\text{B}_4\text{C}-\text{SiCl}_4-\text{H}_2$ , taux de conversion de  $\text{SiCl}_4$  en  $\text{SiC}$  en fonction de la température pour  $n^0(\text{H}_2)/n^0(\text{SiCl}_4)=2,3$ .

Les calculs précédents ont été repris en considérant la même phase gazeuse initiale  $\text{SiCl}_4-\text{H}_2$  mise en présence non plus de  $\text{B}_4\text{C}$  pur mais d'un mélange  $\text{B}_4\text{C}-\text{C}(\text{graphite})$ . Au cours du processus de RCVD, l'épaisseur de

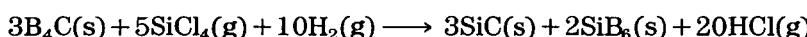
la couche de  $B_4C$  diminue, la diffusion du carbone au travers du revêtement se trouve facilitée et la surface du substrat s'enrichit en carbone. Les courbes d'évolution des espèces chimiques en fonction de la température, représentées sur les Figs. 6(a) et 6(b), correspondent aux cas où  $n^0(C)$  est égal à 0,1 et 0,5 mol respectivement. Le mélange  $SiCl_4-H_2$  réagit sur les deux phases  $B_4C$  et C. Le carbone introduit est en grande partie consommé sous forme de  $SiC$  en particulier pour les hautes températures. Les courbes d'évolution des espèces à l'équilibre sont sensiblement décalées par rapport à celles de la Fig. 2. La différence la plus nette se situe au niveau de la courbe  $SiB_6$ : la présence de carbone n'autorise sa formation qu'à haute température ( $n^0(C) = 0,1$  mol) et peut même l'interdire ( $n^0(C) = 0,5$  mol) (Fig. 6(b)). La réaction globale de RCVD peut être schématisée dans ce cas par l'équation suivante:



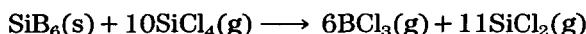
### 2.2.2. Cas d'une transformation totale de $B_4C$

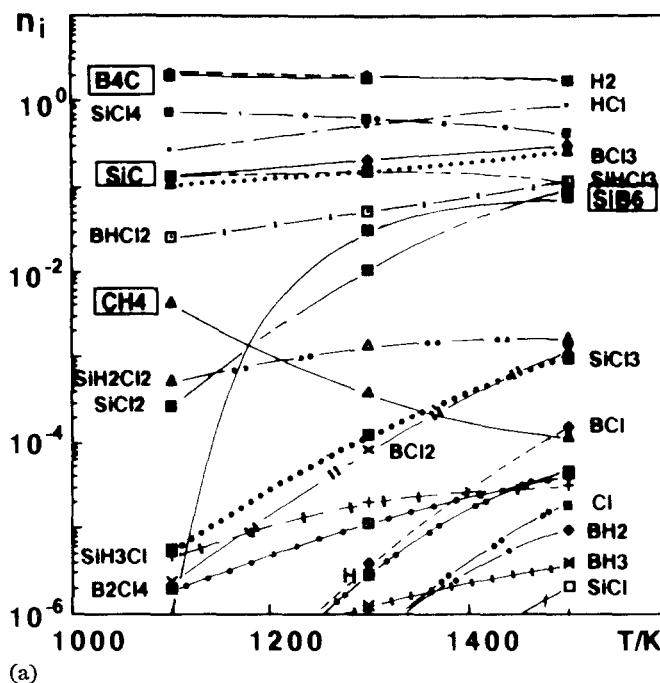
Le dernier paramètre que nous avons considéré est le rapport  $[SiCl_4]/[B_4C]$ . Dans tous les calculs précédents, nous avons toujours envisagé la phase  $B_4C$  en excès par rapport à la phase gazeuse. Cette situation se rencontre seulement dans les premiers instants du traitement. En effet, au cours du processus de RCVD, le mélange gazeux réactif est continuellement renouvelé dans le réacteur et la quantité de carbure de bore disponible diminue progressivement et ceci pour deux raisons: d'une part, le carbure  $B_4C$  est consommé sous forme de  $SiC$  et d'autre part, il se recouvre d'une couche de  $SiC$  qui l'isole du mélange gazeux réactif. Pour prévoir quelles sont les phases solides susceptibles de se former tout au long d'un traitement, il faut envisager théoriquement le cas où la concentration de la phase gazeuse varie par rapport à celle de la phase solide  $B_4C$ , en particulier, le cas où il y a un excès de gaz. Ces calculs supposent que l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque instant. Les résultats suivants concernent le système  $B_4C-SiCl_4-H_2$ , défini par  $n^0(B_4C) = 2$  mol,  $R = n^0(H_2)/n^0(SiCl_4) = 2,3$ ,  $T = 1500$  K, et  $0 < n^0(SiCl_4) < 10^4$  mol.

L'évolution des espèces solides et des espèces gazeuses contenant du bore en fonction de  $n^0(SiCl_4)$  est montrée sur les Figs. 7 et 8. La conversion totale de  $B_4C$  est possible, elle nécessite que le rapport  $n^0(SiCl_4)/n^0(B_4C)$  soit supérieur à 10. A remarquer que la formation de  $SiC$  au détriment de  $B_4C$  est toujours accompagnée de celle de  $SiB_6$ . La réaction de RCVD peut s'écrire alors:

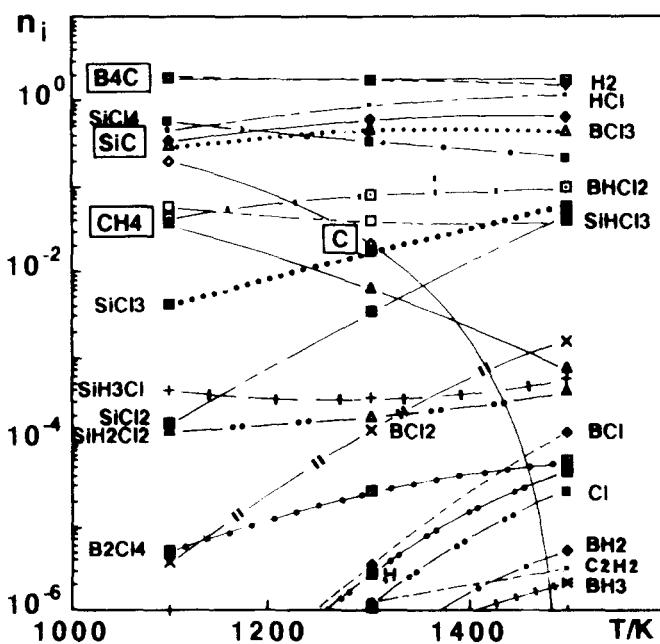


Quand tout le carbure de bore a été consommé, le nombre de moles de  $SiC$  reste constant et le borure de silicium  $SiB_6$  disparaît, par suite d'une réaction avec  $SiCl_4$ , par exemple





(a)



(b)

Fig. 6. Système C(graphite)-B<sub>4</sub>C-SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>, courbes d'évolution des espèces chimiques à l'équilibre en fonction de la température: (a)  $n^0(C) = 0,1$  mol; (b)  $n^0(C) = 0,5$  mol.

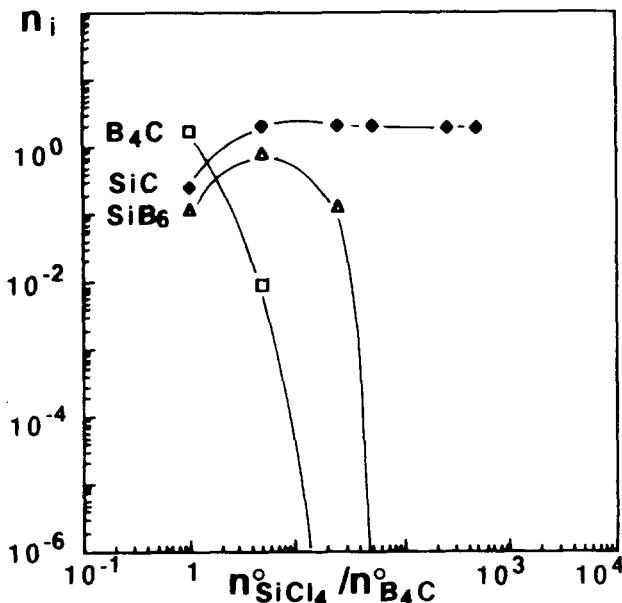


Fig. 7. Système  $\text{B}_4\text{C}-\text{SiCl}_4-\text{H}_2$  à 1500 K,  $n^0(\text{B}_4\text{C}) = 2$  mol,  $R = n^0(\text{H}_2)/n^0(\text{SiCl}_4) = 2,3$ ,  $T = 1500$  K. Evolution des principales espèces solides en fonction de  $n^0(\text{SiCl}_4)/n^0(\text{B}_4\text{C})$ .

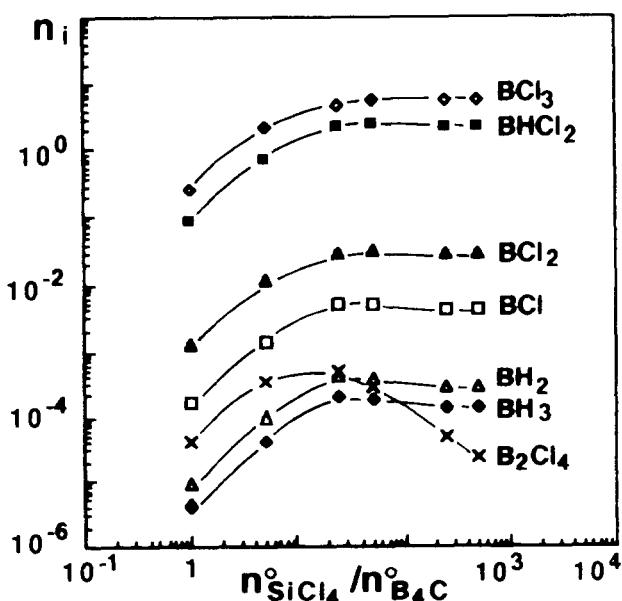


Fig. 8. Système  $\text{B}_4\text{C}-\text{SiCl}_4(\text{excès})-\text{H}_2$ , évolution du nombre de moles des espèces gazeuses contenant du bore en fonction de  $n^0(\text{SiCl}_4)/n^0(\text{BCl}_3)$ .

Enfin, en présence de carbure de silicium pur, seules les réactions entre  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{H}_2$  en phase gazeuse se produisent.

### 2.3. Conclusion: aspect prévisionnel de la RCVD de $\text{SiC}$

A la vue des résultats théoriques précédents, le système  $\text{B}_4\text{C}-\text{C}-\text{SiCl}_4-\text{H}_2$  semble thermodynamiquement favorable à l'élaboration d'une double couche  $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}$ . Les calculs montrent que la formation de  $\text{SiB}_6$  est impossible à éviter, et on peut s'attendre à une pollution du revêtement  $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}$  par ce composé dans les premiers instants de la RCVD. Cependant, sa formation sera limitée si le traitement est réalisé à basse température (1100 K) et en présence d'une phase gazeuse pauvre en  $\text{H}_2$ , par exemple  $n^0(\text{H}_2)/n^0(\text{SiCl}_4) = 2,3$ . Il est intéressant de noter que dans ces conditions, le carbone consommé sous forme de  $\text{B}_4\text{C}$  se retrouve de façon pratiquement totale sous forme de  $\text{SiC}$ . Un autre point favorable dégagé du calcul thermodynamique concerne la stabilité du borure  $\text{SiB}_6$ . Il est montré que la présence de carbone et d'un excès de  $\text{SiCl}_4$  interdiront sa formation. La caractérisation des couches  $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}$  réalisées sur différents substrats vont confirmer cette analyse.

## 3. Partie expérimentale

### 3.1. Techniques expérimentales

Le dispositif expérimental de traitement est reproduit sur la Fig. 9. Le réacteur est constitué d'un tube de silice à axe vertical. Les gaz arrivent par le flasque supérieur et sont évacués par le flasque inférieur. Un creuset en graphite est maintenu au centre du réacteur par une tige d'alumine. Le chauffage est réalisé par induction, les spires étant placées à l'extérieur du tube réactionnel. La température est mesurée par pyrométrie optique. La

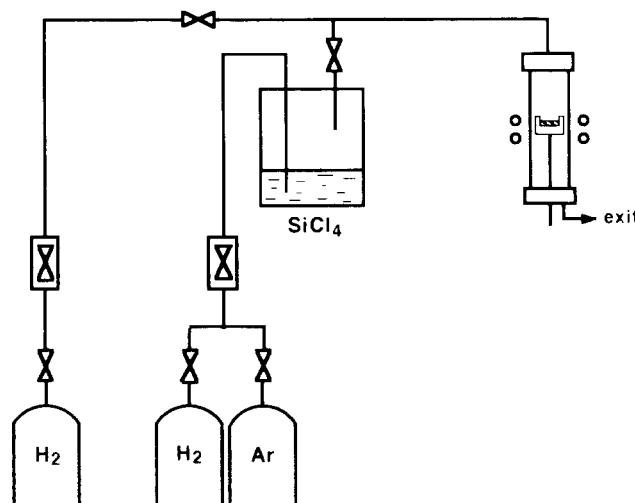


Fig. 9. Dispositif expérimental de traitement de RCVD.

vapeur de  $\text{SiCl}_4$  est entraînée dans le réacteur par l'hydrogène. Les débits des gaz  $\text{H}_2$  et  $\text{BCl}_3$  sont mesurés à l'aide de débitmètres Brooks à flotteur.

Les traitements de RCVD ont été réalisés sur trois types de substrat: poudre de  $\text{B}_4\text{C}$  (produit Johnson Matthey); substrats plans de graphite recouverts de  $\text{B}_4\text{C}$  déposé par CVD, à partir d'une phase gazeuse  $\text{BCl}_3\text{--CH}_4\text{--H}_2$ ; substrats plans de graphite recouverts de  $\text{B}_4\text{C}$  formé par RCVD à partir d'une phase gazeuse  $\text{BCl}_3\text{--H}_2$ .

Les substrats plans de graphite ont été usinés à partir de barreaux cylindriques d'origine Carbone Lorraine (référence Ellor 10), sous forme de disques de 8 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Avant tout traitement de CVD ou de RCVD, ces derniers sont polis à l'aide de disques abrasifs, dégraissés dans une cuve à ultrasons remplie d'éthanol et séchés. Après introduction dans le réacteur, un traitement thermique est réalisé sous vide, à 700 °C.

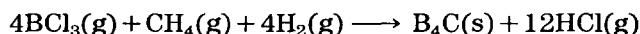
Après chaque traitement de revêtement, les échantillons ont été caractérisés par différentes méthodes complémentaires. L'épaisseur des couches a été mesurée par microscopie optique sur des sections polies (microscope Olympus Vanox équipé d'un analyseur d'images C2). La microscopie électronique à balayage (MEB, microscope du type JEOL-35 CF et HITACHI S800) a permis de suivre l'évolution de la morphologie des revêtements, en surface et en section, en fonction des conditions opératoires. La nature globale du revêtement a été déterminée par diffraction de rayons X (diffractomètre PHILIPS PW 1840, radiation  $\text{Cu K}\alpha$ , filtre nickel). L'analyse chimique des couches a été réalisée par microanalyse MASE (microanalyseur CAMECA du type CAMEBAX); les dosages du bore, du silicium, de l'oxygène et du carbone ont été réalisés, d'une part à l'aide de références (monocristal de  $\beta\text{-SiC}$ , poudre de  $\text{B}_4\text{C}$ ), et d'autre part en utilisant la méthode ZAF adaptée par Ruste *et al.* pour les éléments légers [24]. Les revêtements en surface sont caractérisés par spectrométrie ESCA (spectromètre Helwett-Packard 5960-A, radiation  $\text{Al K}\alpha$ ); le carbure de bore est caractérisé par le photopic B 1s situé à 186,6 eV et le carbure de silicium par le photopic Si 2p à 100,3 eV.

Les revêtements de carbure de bore obtenus par CVD et par RCVD se distinguent d'une part, par leur épaisseur et d'autre part, par leur composition. Les premiers sont épais, de l'ordre du millimètre, et de composition constante dans toute l'épaisseur de la couche. Les seconds sont beaucoup plus minces, inférieurs à 100  $\mu\text{m}$ , et sont caractérisés par un gradient de concentration. Par la suite, nous avons adopté la terminologie  $\text{B}_4\text{C}(\text{RCVD})$  et  $\text{B}_4\text{C}(\text{CVD})$  pour distinguer le carbure de bore selon sa méthode d'élaboration.

### 3.2. Obtention du carbure de bore sur substrat plan de graphite

#### 3.2.1. Par CVD

La couche de  $\text{B}_4\text{C}$  a été obtenue par le procédé classique de CVD à partir de la phase gazeuse  $\text{BCl}_3\text{--CH}_4\text{--H}_2$ . La réaction globale s'écrit:

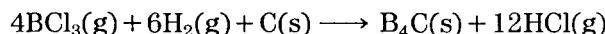


Les conditions opératoires adoptées pour le traitement ont été  $T = 1200$  °C,  $t = 90$  min,  $d(\text{BCl}_3) = 110$ ,  $d(\text{CH}_4) = 74,5$ ,  $d(\text{H}_2) = 250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

La détermination des paramètres et le volume de la maille par diffraction de rayons X indique que la stoechiométrie de ce carbone correspond bien à  $\text{B}_4\text{C}$ .

### 3.2.2. Par CVD réactive

La première couche de carbure de bore est réalisée en faisant réagir une phase gazeuse  $\text{BCl}_3\text{--H}_2$  sur un substrat de carbone selon l'équation



L'optimisation des conditions expérimentales de ce procédé a fait l'objet d'une publication antérieure [16]. La formation de carbure de bore au détriment de celle du bore est favorisée en limitant l'apport des gaz réactifs; l'utilisation de faibles débits ( $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) associée à celle d'un mélange gazeux pauvre en hydrogène (rapport du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles de trichlorure voisin de 1,5) et d'une température supérieure à 1500 K permet de développer des couches de carbure de bore pur.

Ces revêtements se caractérisent par l'existence d'un gradient de composition dans la couche. A l'interface graphite–carbure, la composition du carbure correspond à  $\text{B}_4\text{C}$ ; à la surface du carbure, la composition est généralement différente. La teneur en bore qui est indépendante du temps de traitement, diminue lorsque la température augmente: par exemple, à 1500 K, la composition du carbure varie de  $\text{B}_4\text{C}$  à l'interface carbone–carbure de bore à  $\text{B}_7\text{C}$  à la surface du dépôt et, à 1800 K, la composition est voisine de  $\text{B}_4\text{C}$  dans toute la couche.

Les revêtements ont une cristallinité qui augmente avec la température de traitement comme le montrent les images MEB de la Fig. 10, et une excellente adhérence au substrat. Les microographies de la Fig. 11 réalisées sur des sections d'échantillons traités à 1500 K et à 1800 K montrent l'absence de porosité et de décollement à l'interface carbone–carbure même pour des épaisseurs de revêtement voisines de 100  $\mu\text{m}$ .

## 3.3. Résultats

Ces divers substrats, poudre  $\text{B}_4\text{C}$ , massifs C– $\text{B}_4\text{C}$ (CVD) et  $\text{B}_4\text{C}$ (RCVD) ont été soumis à un traitement dans le mélange  $\text{SiCl}_4\text{--H}_2$ . Le rapport  $R$  du nombre de moles de  $\text{SiCl}_4$  sur le nombre de moles d'hydrogène contenues dans la phase gazeuse définit la composition initiale; il a été généralement fixé à 2,3. Les débits de tétrachlorure et d'hydrogène sont maintenus à  $43 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  et à  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  respectivement. Le domaine de température exploré est 1000–1300 °C et la durée des expériences comprise entre 30 et 180 min.

### 3.3.1. Etude de la réaction de RCVD sur poudre de carbure de bore

Une série d'expériences a été réalisée directement sur poudre de  $\text{B}_4\text{C}$  afin d'étudier la simple réaction du mélange  $\text{SiCl}_4\text{--H}_2$  sur  $\text{B}_4\text{C}$  et d'éliminer

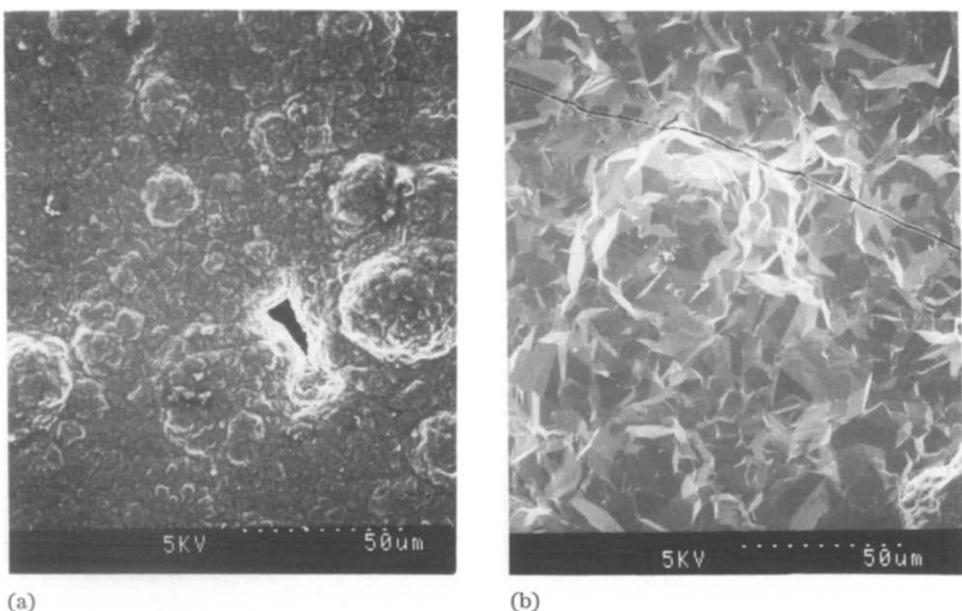


Fig. 10. Images MEB de surface des revêtements de  $B_4C$ . Conditions de RCVD:  $r[n^0(H_2)/n^0(BCl_3)] = 1,5$ ,  $t = 60$  min,  $dt = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ : (a)  $1230$   $^{\circ}\text{C}$ , (b)  $1530$   $^{\circ}\text{C}$ .

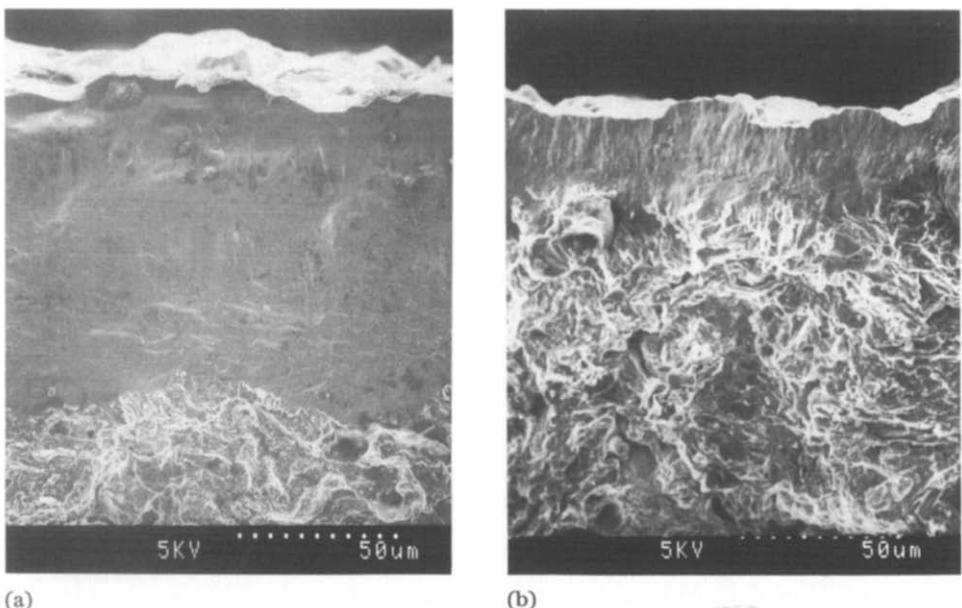


Fig. 11. Images MEB de section brute de casse de substrats plans de graphite recouverts de  $B_4C$ . Conditions de RCVD:  $r[n^0(H_2)/n^0(BCl_3)] = 1,5$ ,  $t = 60$  min,  $dt = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ : (a)  $1230$   $^{\circ}\text{C}$  ( $e = 30 \mu\text{m}$ ), (b)  $1530$   $^{\circ}\text{C}$  ( $e = 100 \mu\text{m}$ ).

TABLEAU 2

Traitement d'une poudre de  $B_4C$  par un mélange  $H_2$ - $SiCl_4$  dont la composition est définie par le rapport  $R = n^0(H_2)/n^0(SiCl_4)$ ; le débit de  $SiCl_4$  est de  $43 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Expérience	$R$	$T$ (°C)	$t$ (min)	Phases formées par abondance décroissante
1	2,3	1130	30	$B_4C$
2	2,3	1230	30	$B_4C + SiC$
3	2,3	1230	60	$SiC + B_4C$
4	2,3	1230	180	$SiC$
5	10,0	1230	180	$Si + SiC + (B_4C)$

une influence possible du carbone sur le processus de traitement. Dans le Tableau 2, nous avons reporté les résultats de caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons traités à deux températures (1130 °C et 1230 °C) et pendant des durées différentes. La composition de la phase gazeuse a été maintenue à  $R = n^0(H_2)/n^0(SiCl_4) = 2,3$ ; une seule expérience a été faite à  $R = 10$ . A la vue de ce tableau, il apparaît que la réaction entre le carbure de bore et le mélange gazeux nécessite une température supérieure à 1130 °C, par exemple 1230 °C. A cette température, la seule phase solide formée est le carbure de silicium; sa quantité est fonction de la durée de traitement. La transformation de  $B_4C$  en  $SiC$  est partielle pour 60 min (expérience 3) et apparemment totale pour 180 min (expérience 4).

Dans le cas de l'expérience 5, l'attaque du carbure de bore par une phase  $H_2$ - $SiCl_4$  riche en  $H_2$  ( $R = 10$ ) conduit à un mélange  $SiC$ - $Si$ . La formation de silicium n'était pas prévue par le calcul thermodynamique précédent. Des travaux antérieurs avaient montré cependant la possibilité de dépôt de silicium pour un mélange  $H_2$ - $SiCl_4$  plus riche en hydrogène que celui employé dans ce travail [14]. Ces écarts entre expériences et prévisions thermodynamiques ne sont pas surprenants. En effet, les calculs sont effectués dans des conditions d'équilibre isotherme et statique qui risquent de ne pas être remplies dans le cas des réacteurs de CVD où il existe un écoulement gazeux et des gradients de température importants. De plus, le transport en phase gazeuse modifie l'équilibre à l'interface gaz-solide et l'équilibre peut ne pas être atteint au cours du traitement à cause des facteurs cinétiques.

Les paramètres de la maille du carbure de bore n'évoluent pas au cours du traitement de RCVD. Le carbone nécessaire à la formation de  $SiC$  provient donc d'une décomposition de  $B_4C$  et non pas d'un délitrage de ce carbure qui existe dans un large domaine de stoechiométrie.

### 3.3.2. Etude de la réaction de RCVD de $SiC$ sur substrats plans $C-B_4C(CVD)$

Les expériences précédentes ont été reprises sur substrats plans de graphite recouverts d'une couche de  $B_4C$  de 1 mm d'épaisseur environ. En relation avec les résultats précédents, seule la composition  $R = 2,3$  de la

phase gazeuse a été envisagée (Tableau 3). L'influence de la température et de la durée du traitement a été suivie par diffraction de rayons X et par examen microscopique de la surface et de la section après fracture des échantillons. En accord avec les expériences sur poudre de  $B_4C$ , seule la présence de  $SiC$  a été mise en évidence.

Les images MEB de la Fig. 12 représentent la morphologie de surface et la section d'un échantillon revêtu d'une couche  $B_4C/SiC$ . Dans tous les cas étudiés, le carbure de silicium se forme en couche continue sur toute la surface du substrat. Après polissage, cette couche paraît compacte et adhérente à celle de  $B_4C$ . L'épaisseur de  $SiC$  est inférieure à 10  $\mu m$ , et ne

TABLEAU 3

Traitements d'un substrat de graphite recouvert de  $B_4C$  déposé par CVD par un mélange  $H_2-SiCl_4$  dont la composition est définie par le rapport  $R = n^0(H_2)/n^0(SiCl_4) = 2,3$ ; le débit de  $SiCl_4$  est de  $43 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Expérience	$T$ ( $^{\circ}C$ )	$t$ (min)	Phases formées	$\Delta m$ (mg)
6	1130	30	$B_4C$	1,6
7	1130	90	$B_4C + SiC$	2,0
8	1130	180	$B_4C + SiC$	4,7
9	1230	30	$B_4C + SiC$	2,5
10	1230	90	$B_4C + SiC$	3,0
11	1330	30	$B_4C + SiC$	1,5
12	1330	90	$B_4C + SiC$	1,9

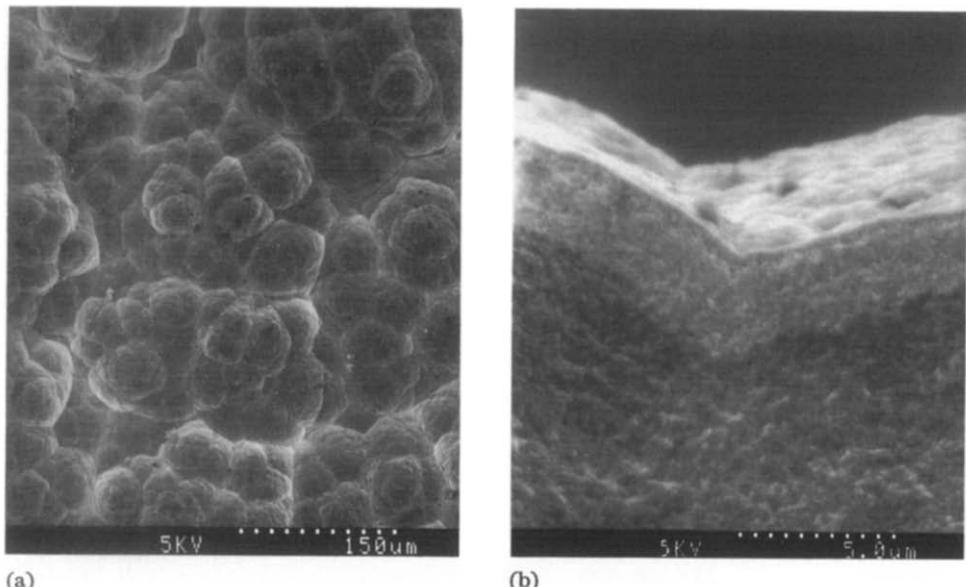


Fig. 12. Images MEB d'échantillons plans C( $B_4C$ -CVD) après traitement dans  $SiCl_4-H_2$ : (a) surface, (b) section polie.

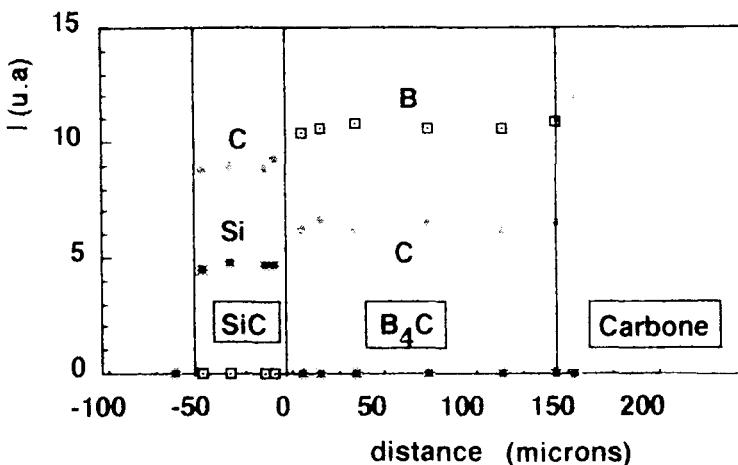


Fig. 13. Analyse MASE suivant la section polie d'un substrat plan de graphite recouvert d'une double couche  $B_4C/SiC$ .

varie pratiquement pas avec la température et la durée de la RCVD, ce qui tend à prouver que cette couche constitue une barrière de diffusion efficace vis-à-vis du mélange  $SiCl_4-H_2$ . A remarquer, en comparant les images 10 et 12, que la morphologie en "choux-fleurs" caractéristique du carbure de bore est conservée malgré le revêtement de SiC.

Les résultats des analyses chimiques par microsonde électronique suivant la section polie d'un échantillon sont reproduits sur la Fig. 13 et mettent en avant deux couches parfaitement définies. La couche externe est constituée uniquement de silicium et de carbone dans le rapport 1/1, la couche interne correspond à la composition  $B_4C$  identique à celle de départ.

### 3.3.3. Etude de la réaction de RCVD sur substrats plans $C/B_4C(RCVD)$

Ces échantillons se caractérisent des précédents par la faible épaisseur du revêtement de carbure (moins de  $100 \mu m$ ) et par un gradient de composition qui peut être plus ou moins important suivant la température de RCVD de  $B_4C$ . Trois températures ont été choisies pour l'attaque de ces substrats par  $SiCl_4-H_2$ , soit  $1030$ ,  $1130$  et  $1230$   $^{\circ}C$ . Les conditions d'élaboration de  $B_4C$ (RCVD) et de  $SiC$ (RCVD) sont reportés dans le Tableau 4. La caractérisation des phases solides est faite par diffraction de rayons X. Les intensités relatives des raies caractéristiques du carbure de bore et du carbure de silicium sont reproduites sur la Fig. 14 et montrent que la transformation de  $B_4C$  en  $SiC$  dépend de la température: à  $1030$   $^{\circ}C$ , la raie 111 du  $\beta$ - $SiC$  est à peine visible, alors qu'à  $1230$   $^{\circ}C$ , les raies de diffraction de  $B_4C$  ont presque totalement disparu. L'image MEB de la section d'un substrat  $C/B_4C/SiC$  est reproduite sur la Fig. 15 et permet de visualiser la présence de deux couches compactes  $B_4C-SiC$ . Les imageries X de Si et de B (Fig. 16) et l'analyse par microsonde confirment l'existence de deux couches successives distinctes,

TABLEAU 4

Conditions d'élaboration du carbure de bore  $B_yC$  et du carbure de silicium, caractérisation des couches par diffraction de rayons X

Elaboration de $B_yC$ à partir du mélange $BCl_3-H_2$ ( $R=1,5$ )			Elaboration de $\beta$ -SiC à partir du mélange $SiCl_4-H_2$ ( $R=2,3$ )			
$T$ (°C)	Composition face interne	Composition face ext <sup>e</sup>	$t$ (min)	1030 °C	1130 °C	1230 °C
1130	$B_4C$	$B_{10}C$	30	$B_4C$	SiC	SiC
1230	$B_4C$	$B_7C$	30		$B_4C$	SiC
1430	$B_4C$	$B_{4,5}C$	60	$B_4C$		$B_4C+SiC$
1530	$B_4C$	$B_4C$	30	$B_4C$	$B_4C+SiC$	$B_4C+SiC$
			60		$B_4C+SiC$	

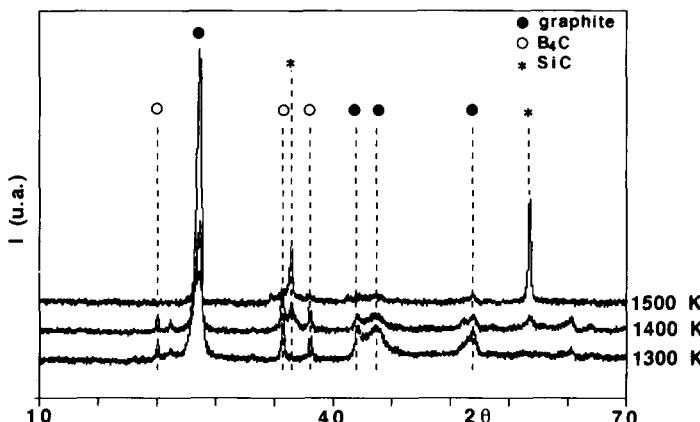


Fig. 14. Diffractogrammes de rayons X de substrats C( $B_4C/SiC$ ). Influence de la température de RCVd de SiC.

constituées l'une de carbure de bore, l'autre de carbure de silicium. La spectrométrie ESCA permet d'affirmer que la surface des échantillons est constituée exclusivement de SiC (Fig. 17).

Il est à souligner trois points importants.

(1) Le revêtement ne contient pas de  $SiB_6$ .

(2) La croissance de la couche de carbure de silicium s'effectue au détriment du carbure de bore qui est en partie consommé sous forme de composés gazeux du bore. La formation de SiC est toujours accompagnée d'une légère diminution de l'épaisseur de la couche totale. A titre d'exemple, en partant d'une couche initiale de  $B_4C$  de  $109 \mu m$ , un traitement de RCVd à  $1400$  °C conduit à une double couche de  $B_4C$  et de SiC d'épaisseurs respectives de  $75 \mu m$  et de  $21 \mu m$  (Fig. 16(b)). L'évolution des pertes d'épaisseur relatives ou des pertes de masse relatives en fonction du temps

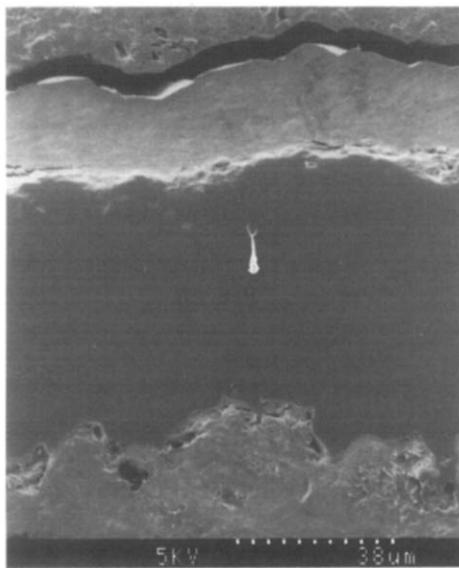


Fig. 15. Image MEB de la section polie d'un échantillon C(B<sub>4</sub>C-RCVD)/SiC.

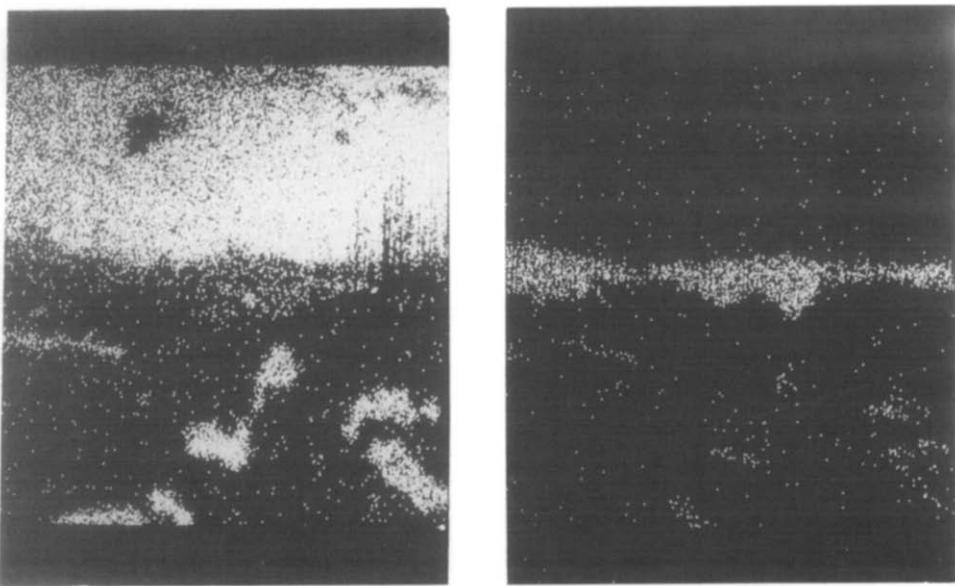


Fig. 16. Images X de Si et de B d'un échantillon C(B<sub>4</sub>C-RCVD)/SiC: (a) Si; (b) B.

de traitement et pour une température de 1130 °C est représentée sur la Fig. 18. Ces courbes tendent vers un palier pour les durées élevées de traitement. Au-delà de 120 min, la transformation du carbone de bore est

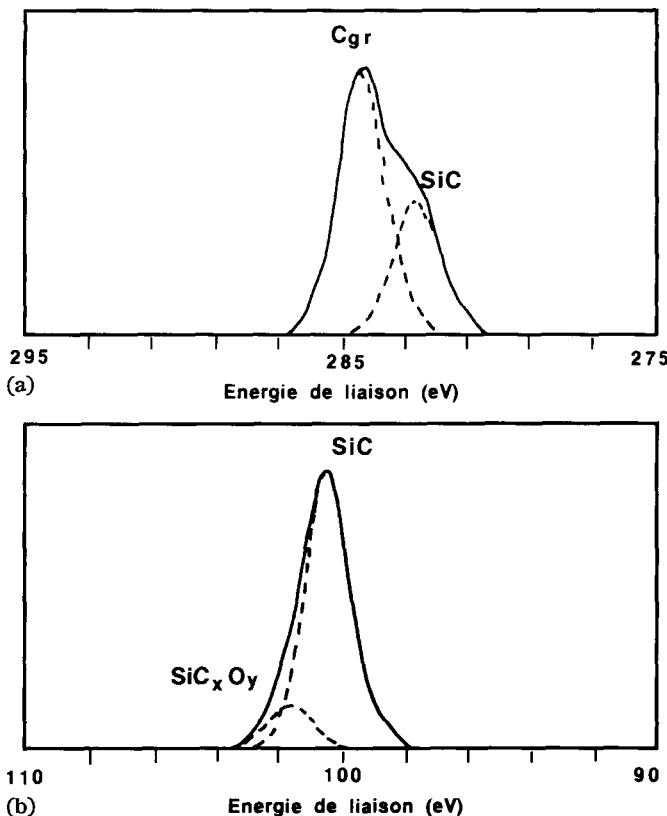


Fig. 17. Analyse ESCA de la surface d'un échantillon C(B<sub>4</sub>C-RCVD)/SiC, photopic Si 2p.

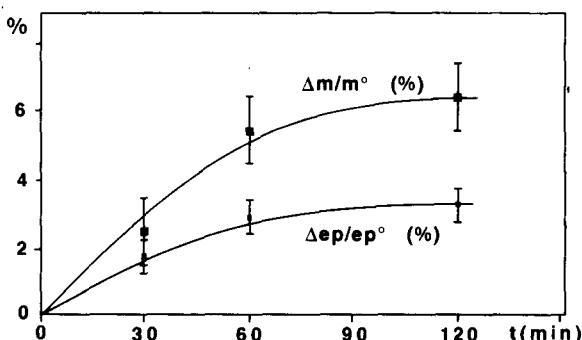


Fig. 18. Variations de masse et d'épaisseur d'un échantillon C(B<sub>4</sub>C-RCVD) traité dans un mélange SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> ( $R=2,3$ ) à  $T=1130$  °C en fonction de la durée de traitement.

totale, la phase gazeuse ne réagit plus sur le substrat recouvert de SiC et la réaction s'arrête.

(3) La réactivité du carbure de bore formé par RCVD est supérieure à celle de ce même carbure déposé par CVD. le traitement SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> rend possible la transformation totale de B<sub>4</sub>C en SiC. La couche de SiC peut alors

atteindre plusieurs dizaines de micromètres, elle est 5 à 6 fois plus épaisse que celle formée à partir de B<sub>4</sub>C(CVD). La microstructure du SiC ainsi formé sera montrée plus loin.

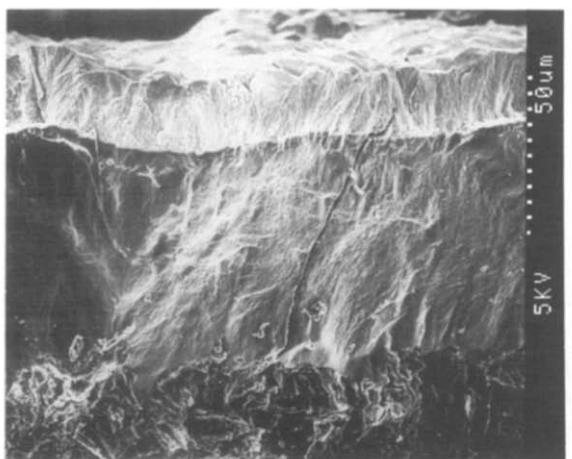
Deux hypothèses peuvent expliquer la réactivité de B<sub>4</sub>C(RCVD). La première est de nature morphologique: les carbures déposés par RCVD ont une croissance colonnaire ce qui peut faciliter la diffusion du silicium dans les joints de grain. Une telle hypothèse est guère compatible avec les résultats obtenus par ailleurs et qui prouvent le rôle protecteur de la couche de B<sub>4</sub>C(RCVD) vis-à-vis de l'oxydation [17]. La seconde raison est d'ordre structural, la couche de carbure de bore formée par RCVD n'a pas une composition constante dans son épaisseur, et ce gradient de concentration est favorable à la diffusion du silicium. Cette hypothèse est soutenue par le fait que les carbures de bore à fort gradient sont plus réactifs que les carbures à faible gradient. Ceci est vérifié en comparant les résultats de RCVD à 1130 °C (Tableau 4).

La diffusion du silicium est facilement mise en évidence sur des échantillons de graphite revêtus de B<sub>4</sub>C élaboré à haute température (1530 °C). Le carbure, de composition B<sub>4</sub>C, est traité à 1030 °C dans le mélange SiCl<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>. A cette température, le mélange gazeux ne réagit que faiblement avec le carbure de bore et ne forme pas de couche superficielle protectrice de SiC. L'examen par MEB de la section de tels échantillons montre cependant la présence de SiC à l'intérieur du graphite ou à l'interface graphite-B<sub>4</sub>C; l'observation des raies caractéristiques de SiC sur les diagrammes de diffraction de rayons X confirme cette observation. La formation de ce carbure ne peut s'expliquer que par une diffusion du silicium au travers de la couche de B<sub>4</sub>C et une réaction avec le carbone du substrat. L'analyse chimique par MASE indique que la couche initiale de carbure de bore est alors constituée d'un mélange de B–C–Si. Les pourcentages atomiques (79,45 at.% B, 17,94 at.% C et 2,80 at.% Si) indiquent que le silicium est en faible quantité et que la teneur en carbone du carbure de bore a légèrement diminué.

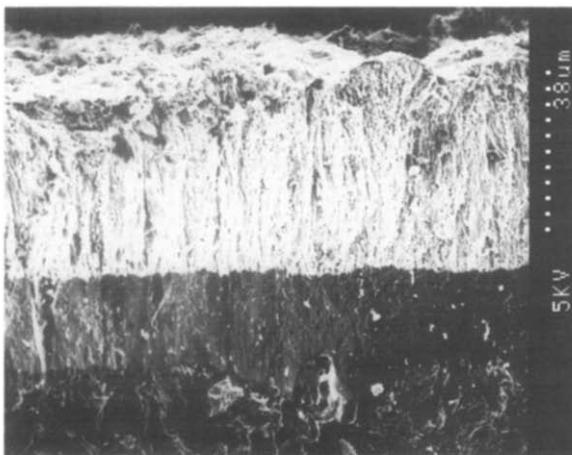
### 3.3.4. Propriétés des couches B<sub>4</sub>C–SiC élaborées par RCVD

*Adhésion des couches de carbure entre elles et avec le substrat.* Toutes les doubles couches B<sub>4</sub>C–SiC présentent une bonne adhésion entre elles et le substrat. Les fissures provoquées dans la couche de SiC se développent dans celle de B<sub>4</sub>C avec une légère déviation à l'interface (Fig. 16(b)). La différence entre les coefficients d'expansion thermique du B<sub>4</sub>C ( $\alpha = 5,7 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>) et de SiC ( $\alpha = (3,8-5,8) \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>) entraîne certainement des contraintes à l'interface mais il est impossible de provoquer la séparation des deux couches par application d'une pression locale.

*Microstructure du revêtement de SiC.* La morphologie de la couche de SiC dépend essentiellement de la température de RCVD. Deux morphologies types de surface sont montrées sur la Fig. 19. A 1130 °C, la croissance du carbure est colonnaire, par contre, à 1230 °C, la croissance est dendritique et la couche est peu compacte. Ces croissances sont confirmées en examinant la morphologie des surfaces de ces couches (Fig. 20).



(a)



(b)

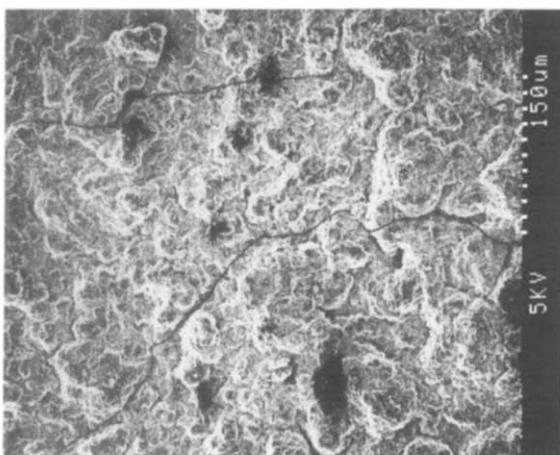
Fig. 19. Images MEB de la section brute de casse d'échantillons C(B<sub>4</sub>C-RCVD)/SiC, influence de la température de RCVD de SiC: (a)  $T = 1130$  °C, (b)  $= 1230$  °C.

#### 4. Conclusion

Ce travail a pour objectif l'étude des conditions d'élaboration d'une double couche B<sub>4</sub>C-SiC sur substrat de graphite en vue d'une application au revêtement de surface des fibres de carbone multifilamentaires. Le procédé repose sur deux RCVD, destinées à former successivement une couche de B<sub>4</sub>C puis une couche de SiC. Nous avons particulièrement étudié les réactions chimiques entre un substrat de graphite recouvert de B<sub>4</sub>C et une phase gazeuse de SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. Une étude thermodynamique du système C (graphite)-B<sub>4</sub>C-SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> a été effectuée dans le but sinon de modéliser le



(a)



(b)

Fig. 20. Images MEB de la surface d'échantillons C(B<sub>4</sub>C-RCVD)/SiC, influence de la température de RCVD de SiC: (a)  $T=1130$  °C, (b) = 1230 °C.

processus de RCVD du moins de prévoir divers cas possibles. Pour cette approche, nous avons étudié l'influence de la composition du mélange gazeux initial, de la température et du nombre de moles de carbone sur la composition du système à l'équilibre.

Les traitements de RCVD ont été réalisés en statique sur des poudres de carbure de bore et sur des substrats massifs de graphite recouverts de carbure de bore formé par CVD et par RCVD. La réalisation de doubles couches B<sub>4</sub>C-SiC a démontré la faisabilité de la méthode. La formation de carbure de silicium à partir d'une phase gazeuse SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> se fait aux dépens du carbure de bore, ce qui était prévisible thermodynamiquement. Les résultats sont en grande partie en accord avec ceux prévus par la thermodynamique,

la formation du solide  $\text{SiB}_6$  n'a cependant jamais pu être mise en évidence dans les revêtements.

La température de traitement de RCVT de SiC est un paramètre important: 1130 °C paraît être la température optimale, la couche de SiC est alors compacte et adhérente à celle de  $\text{B}_4\text{C}$ . Aux températures inférieures à 1100 °C, la transformation de  $\text{B}_4\text{C}$  en SiC est très lente tandis qu'aux températures supérieures à 1230 °C, elle est rapidement totale; de plus, la croissance dendritique de SiC est peu compatible avec une barrière de diffusion efficace.

## Remerciements

Nous tenons à remercier la Direction des Recherches et Etudes Techniques pour l'aide financière qu'elle nous a accordée pour réaliser ce travail.

## Références

- 1 T. E. Strangman et R. J. Keiser, *US Patent 4,668,579*, 26 mai, 1987.
- 2 C. F. Yoshida et K. Shimizu, *Japanese Patent 48-13903*, 3 février, 1973.
- 3 H. A. Katzman, *US Patent 913,161*, 29 septembre, 1986.
- 4 J. Economy, *US Patent 425,460*, 17 décembre, 1973.
- 5 J. W. Warren, *US Patent 62,401*, 31 juillet, 1979.
- 6 A. R. Holzl, *US Patent 4,591,514*, 27 mai, 1986.
- 7 J. Bouix, J. C. Viala, H. Vincent, C. Vincent, J. Dazord et J. L. Ponthenier, *Fr. Patent 86,17157*, 4 décembre, 1986.
- 8 J. Bouix, J. C. Viala, H. Vincent, C. Vincent, J. Dazord et J. L. Ponthenier, *US Patent 4,859,503*, 22 août, 1989.
- 9 J. Bouix, C. Vincent, H. Vincent et R. Favre, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 168 (1990) 305.
- 10 H. Vincent, C. Vincent, J.-L. Ponthenier et H. Mourichoux, *3ème Proc. Conf. Euro Matériaux Composites, Development in the Science and Technology of Composite Materials*, Elsevier Applied Science, London, 1989 p. 257.
- 11 J. C. Viala, P. Fortier, N. C. Bernard et J. Bouix, *C.R. Acad. Sci., Sér. I*, 299 (1984) 777.
- 12 P. Ehrburger, P. Baranne et J. Lahaye, *Carbon*, 24 (4) (1986) 495.
- 13 D. W. McKee, *Carbon*, 25 (4) (1987) 551.
- 14 H. Vincent, J. L. Ponthenier et J. Bouix, *J. Cryst. Growth*, 92 (1988) 553.
- 15 J. J. Gangler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 33 (1950) 367.
- 16 H. Vincent, H. Mourichoux, J. P. Scharff, C. Vincent et J. Bouix, *Thermochim. Acta*, 182 (1991) 253.
- 17 H. Vincent, C. Vincent, M.-P. Berthet, H. Mourichoux et J. Bouix, *J. Less-Common Met.*, 175 (1991) 37.
- 18 G. N. Makarenko, in V. I. Matkovitch (ed.) *Boron and Refractory Borides*, Springer, Berlin, 1977, p. 310.
- 19 B. Armas, G. Male, D. Salanoubat, C. Chatillon et M. Allibert, *J. Less-Common Met.*, 82 (1981) 245.
- 20 M. C. Schouler, M. Ducarroit et C. Bernard, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract. Fr.*, 20 (1983) 261–311.
- 21 *JANAF Thermochemical Tables* National Bureau of Standards, U.S. Government Printing Office, Washington DC, 20 402.
- 22 P. Dörner, *Diplomarbeit*, Stuttgart, 1979.
- 23 P. Dörner, *Thèse*, Stuttgart, 1982.
- 24 J. Ruste, M. Bouchacourt et F. Thevenot, *J. Less-Common Met.*, 59 (1978) 131.