

Elaboration d'une double couche B_4C -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 Cédex (France)

(Reçu le 16 décembre 1991)

Abstract

Results of a thermodynamic analysis of a B_4C -SiC double layer from the system C(graphite)- B_4C - $SiCl_4$ - H_2 are presented in the temperature range from 1100 to 1500 K and total pressure of 1 atm. The conversion of B_4C in SiC was studied as functions of the $SiCl_4$ and carbon mole fractions. The ratio $[H_2]/[SiCl_4]$ 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_4C layer. Characterization by SEM, XPS and EPMA prove that the coating is consisted by a double layer of B_4C and SiC.

Résumé

La formation d'une double couche B_4C -SiC à partir du système C- B_4C - $SiCl_4$ - H_2 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 $SiCl_4$ et de carbone sur la transformation de B_4C en SiC a été étudiée; le rapport du nombre de moles de H_2 sur le nombre de moles de $SiCl_4$ 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_4C ont subi un traitement thermique dans un mélange $SiCl_4$ - H_2 ; la caractérisation des échantillons par MEB, par ESCA et par MASE a confirmé l'existence d'une double couche superficielle B_4C -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 amélioreraient 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_4C 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

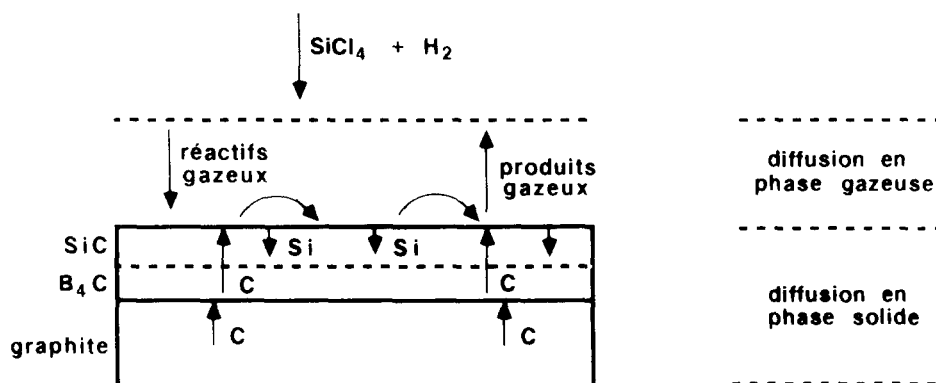


Fig. 1. Mécanisme du procédé de RCVD sur un substrat plan de graphite recouvert d'une couche de B_4C .

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 β 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 ρ 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 ρ 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 ₂ H ₂
Cl	CCl ₄	B ₂ H ₆	SiCl ₃		C ₂ H ₄
Cl ₂	C ₂ Cl ₂	B ₅ H ₉	SiHCl ₃		C ₂ H ₆
BCl	C ₂ Cl ₄	HCl	SiCl ₄		CHCl
BCl ₂	H	BHCl ₂	SiH ₄		CH ₃ Cl
BCl ₃	H ₂	Si	SiH ₃ Cl		CHCl ₂
B ₂ Cl ₄	B ₁₀ H ₁₄	Si ₂	SiH ₂ Cl ₂		CHCl ₃
CCl	BH	Si ₃	CH ₃		C ₂ HCl
Espèces condensées					
B	Si	SiC(β)	SiB ₄	SiB ₆	SiB ₁₄
C(gr.)	Si(I)	B ₄ C			

(3) la formation de phases solides, autres que SiC, par exemple SiB₆

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

le rapport ρ' , traduisant le taux de conversion du bore dans B₄C en bore dans SiB₆, doit être proche de zéro;

(4) le taux de conversion η du silicium dans SiCl₄ en silicium dans SiC ainsi que le taux de conversion η' du silicium dans SiCl₄ en silicium dans SiB₆

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

2.2. Résultats

2.2.1. Cas de l'élaboration d'une double couche B₄C-SiC

Pour cette série de calculs, le nombre de moles de SiCl₄, $n^0(\text{SiCl}_4)$, 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 SiCl₄. 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 SiCl₄ et H₂ [14].

Les résultats de ces calculs montrent que dans tous les cas envisagés, le taux de conversion ρ de B₄C 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 RCVD 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, BCl₃, BHCl₂, SiCl₂, SiHCl₃, SiC et SiB₆.

Le bore est éliminé sous forme de BCl₃ et de BHCl₂, et il est également engagé sous la forme condensée SiB₆. 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 SiCl₄-H₂ (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 SiCl₄ en SiC qui, en présence de B₄C seul, reste toujours inférieur à 0,4 (Fig. 5). Cette faible valeur s'explique par la formation en quantité importante des espèces gazeuses SiHCl₃, SiCl₂ et SiH₂Cl₂.

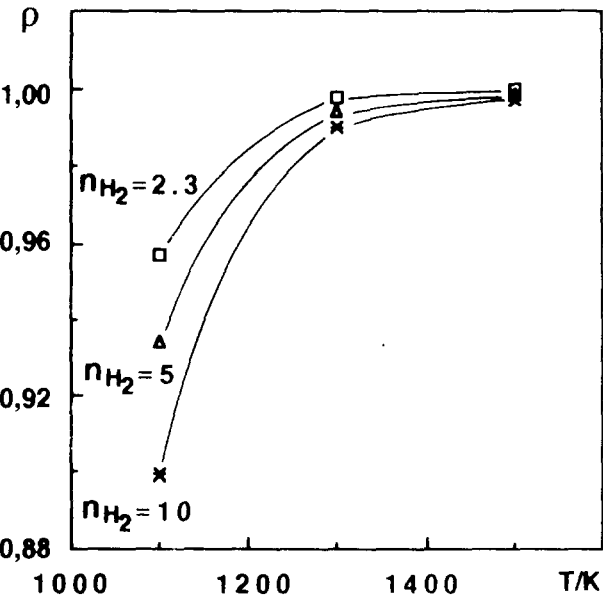


Fig. 2. Système $B_4C-SiCl_4-H_2$, variation du taux de conversion de B_4C en SiC en fonction de la température pour différentes compositions $n^0(H_2)/n^0(SiCl_4)$.

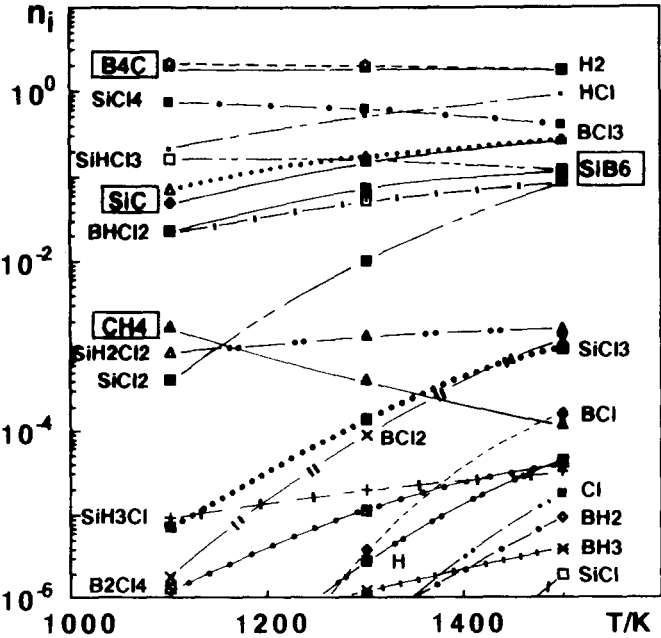


Fig. 3. Système $B_4C-SiCl_4-H_2$, variation du nombre de moles des différentes espèces gazeuses et condensées, à l'équilibre, en fonction de la température, pour une composition $n^0(H_2)/n^0(SiCl_4) = 2.3$.

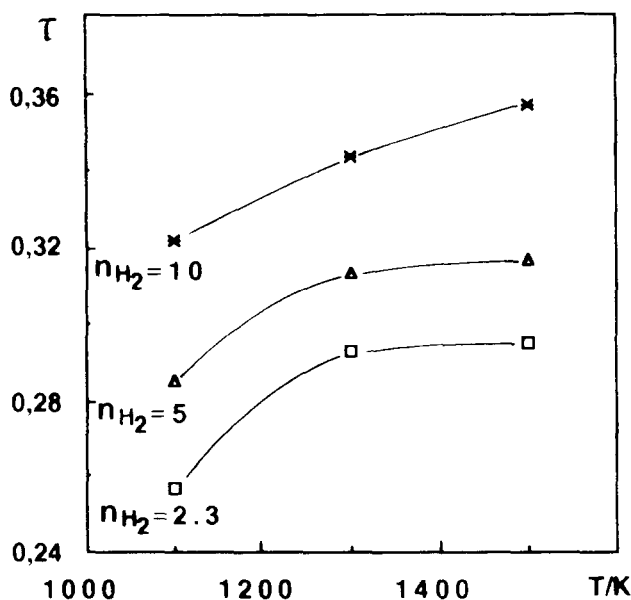


Fig. 4. Système $B_4C-SiCl_4-H_2$, variation du taux de conversion de B_4C en SiB_6 en fonction de la température pour différentes compositions $n^0(H_2)/n^0(SiCl_4)$.

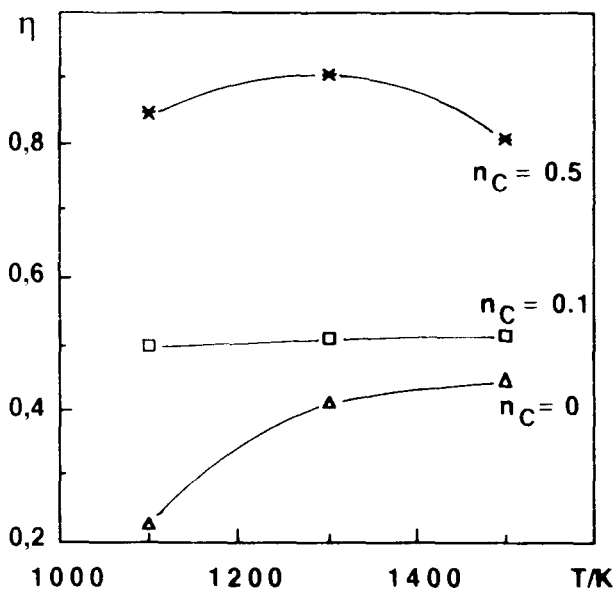
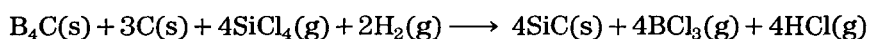


Fig. 5. Système $B_4C-SiCl_4-H_2$, taux de conversion de $SiCl_4$ en SiC en fonction de la température pour $n^0(H_2)/n^0(SiCl_4)=2,3$.

Les calculs précédents ont été repris en considérant la même phase gazeuse initiale $SiCl_4-H_2$ mise en présence non plus de B_4C pur mais d'un mélange B_4C-C (graphite). Au cours du processus de RCVD, l'épaisseur de

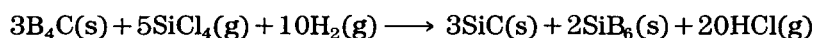
la couche de B_4C diminue, la diffusion du carbone au travers du revêtement se trouve facilitée et la surface du substrat s'enrichit en carbone. Les courbes d'évolution des espèces chimiques en fonction de la température, représentées sur les Figs. 6(a) et 6(b), correspondent aux cas où $n^0(C)$ est 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:



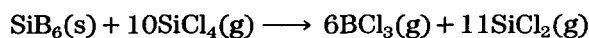
2.2.2. Cas d'une transformation totale de B_4C

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



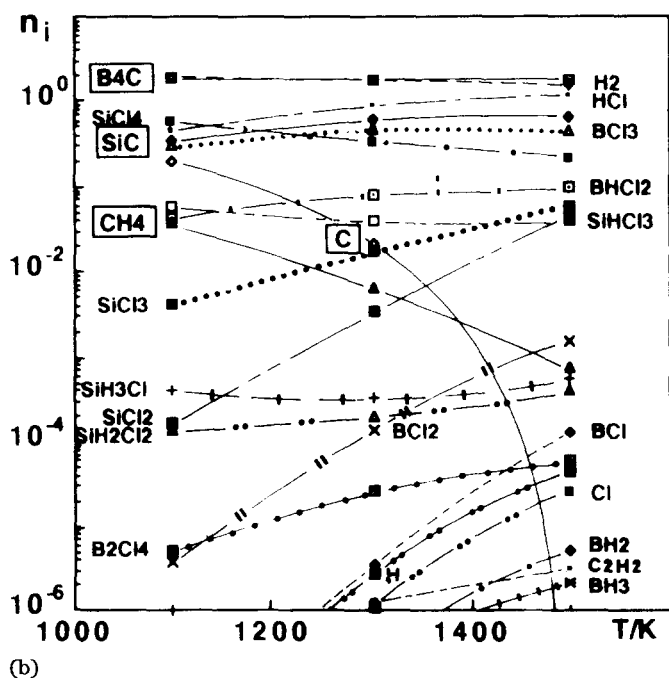
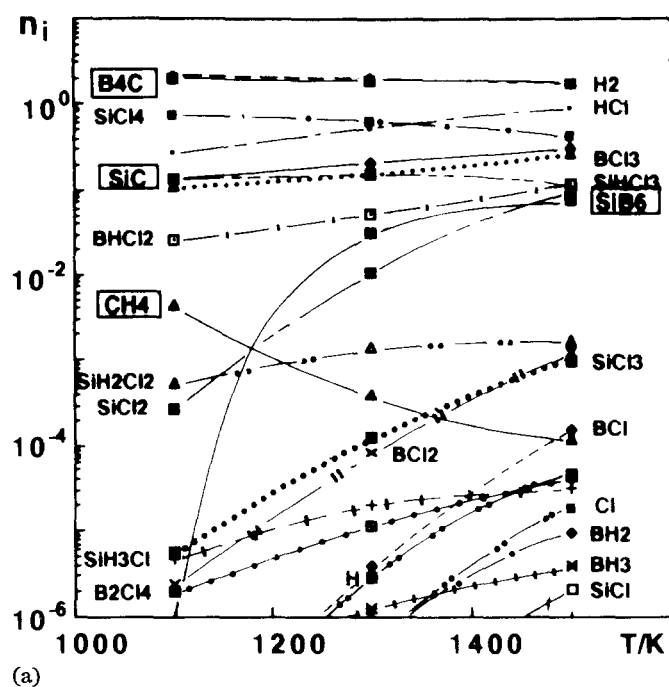


Fig. 6. Système C(graphite)-B₄C-SiCl₄-H₂, courbes d'évolution des espèces chimiques à l'équilibre en fonction de la température: (a) $n^0(\text{C})=0,1$ mol; (b) $n^0(\text{C})=0,5$ mol.

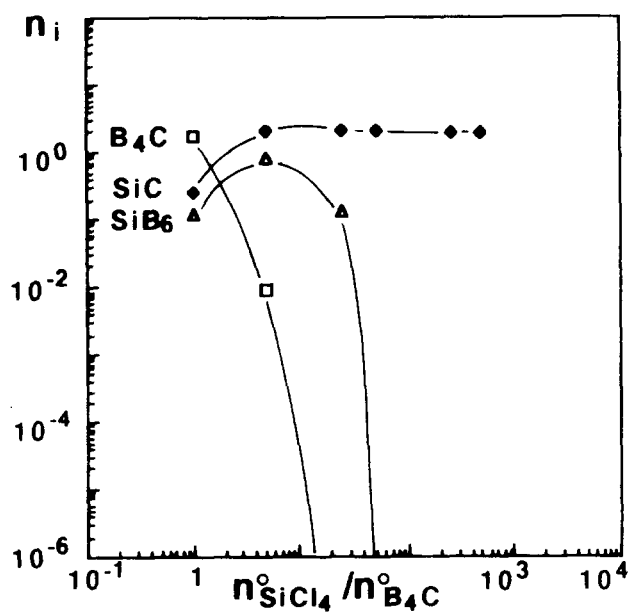


Fig. 7. Système $B_4C-SiCl_4-H_2$ à 1500 K, $n^0(B_4C)=2$ mol, $R=n^0(H_2)/n^0(SiCl_4)=2,3$, $T=1500$ K. Evolution des principales espèces solides en fonction de $n^0(SiCl_4)/n^0(B_4C)$.

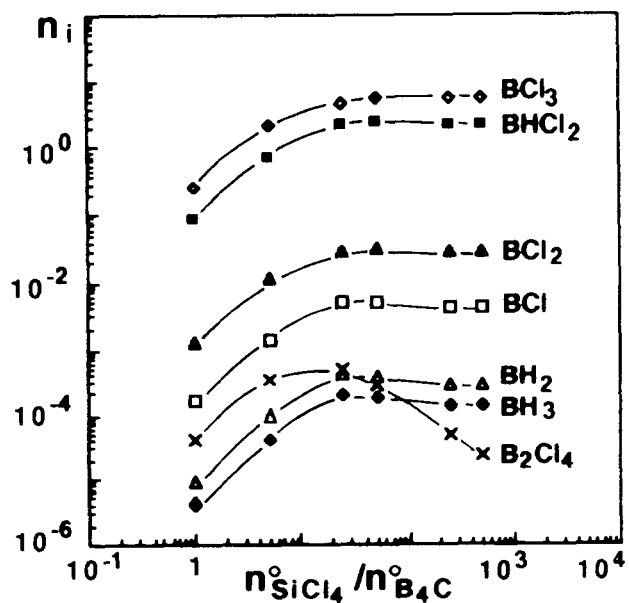


Fig. 8. Système $B_4C-SiCl_4(excès)-H_2$, evolution du nombre de moles des espèces gazeuses contenant du bore en fonction de $n^0(SiCl_4)/n^0(BCl_3)$.

Enfin, en présence de carbure de silicium pur, seules les réactions entre SiCl_4 et H_2 en phase gazeuse se produisent.

2.3. Conclusion: aspect prévisionnel de la RCVD de 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 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 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 B_4C se retrouve de façon pratiquement totale sous forme de SiC . Un autre point favorable dégagé du calcul thermodynamique concerne la stabilité du borure SiB_6 . Il est montré que la présence de carbone et d'un excès de 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

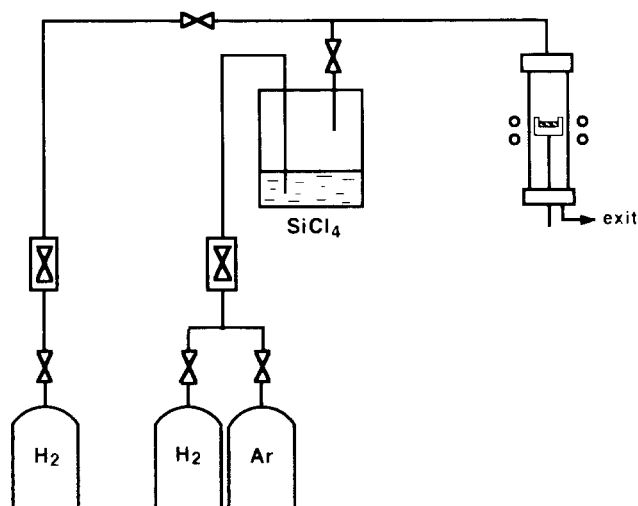


Fig. 9. Dispositif expérimental de traitement de RCVD.

vapeur de SiCl_4 est entraînée dans le réacteur par l'hydrogène. Les débits des gaz H_2 et 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 B_4C (produit Johnson Matthey); substrats plans de graphite recouverts de B_4C déposé par CVD, à partir d'une phase gazeuse $\text{BCl}_3\text{--CH}_4\text{--H}_2$; substrats plans de graphite recouverts de B_4C 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.

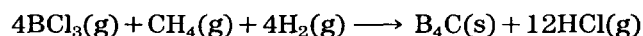
Après chaque traitement de revêtement, les échantillons ont été caractérisés par différentes méthodes complémentaires. L'épaisseur des couches a été mesurée par microscopie optique sur des sections polies (microscope Olympus Vanox équipé d'un analyseur d'images C2). La microscopie électronique à balayage (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 B_4C), 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 μm , 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 B_4C 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:

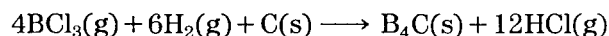


Les conditions opératoires adoptées pour le traitement ont été $T = 1200$ °C, $t = 90$ min, $d(\text{BCl}_3) = 110$, $d(\text{CH}_4) = 74,5$, $d(\text{H}_2) = 250$ cm³ min⁻¹.

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 B_4C .

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 cm³ 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 B_4C ; 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 B_4C à l'interface carbone-carbure de bore à B_7C à la surface du dépôt et, à 1800 K, la composition est voisine de B_4C dans toute la couche.

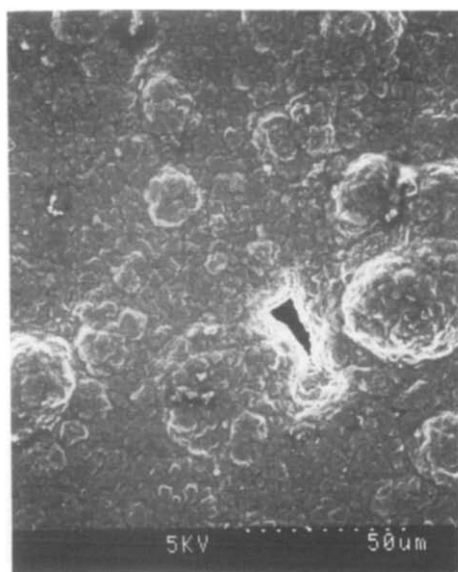
Les revêtements ont une cristallinité qui augmente avec la température de traitement comme le montrent les images MEB de la Fig. 10, et une excellente adhérence au substrat. Les micrographies de la Fig. 11 réalisées sur des sections d'échantillons traités à 1500 K et à 1800 K montrent l'absence de porosité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

3.3. Résultats

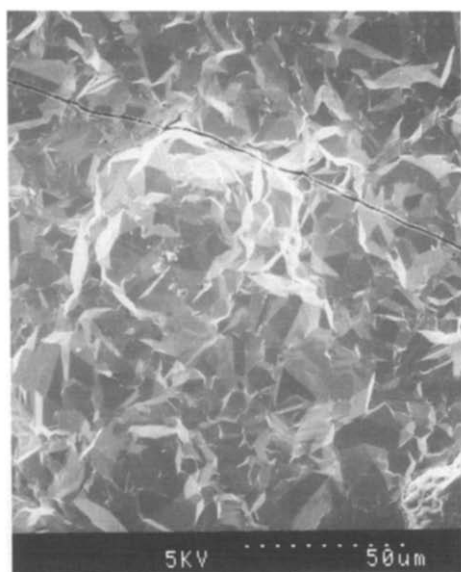
Ces divers substrats, poudre B_4C , massifs $\text{C--B}_4\text{C}(\text{CVD})$ et $\text{B}_4\text{C}(\text{RCVD})$ ont été soumis à un traitement dans le mélange $\text{SiCl}_4\text{--H}_2$. Le rapport R du nombre de moles de SiCl_4 sur le nombre de moles d'hydrogène contenues dans la phase gazeuse définit la composition initiale; il a été généralement fixé à 2,3. Les débits de tétrachlorure et d'hydrogène sont maintenus à 43 cm³ min⁻¹ et à 100 cm³ 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 B_4C afin d'étudier la simple réaction du mélange $\text{SiCl}_4\text{--H}_2$ sur B_4C et d'éliminer

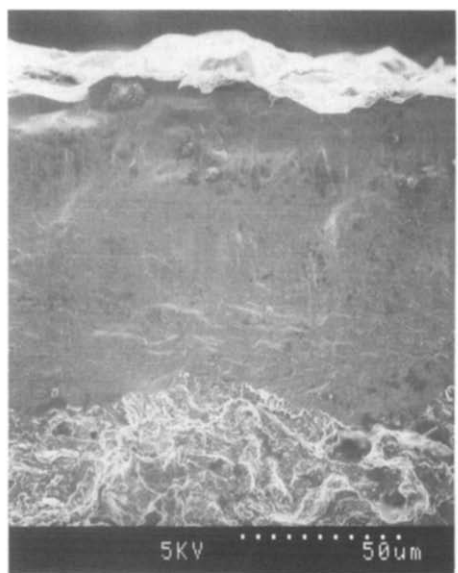


(a)

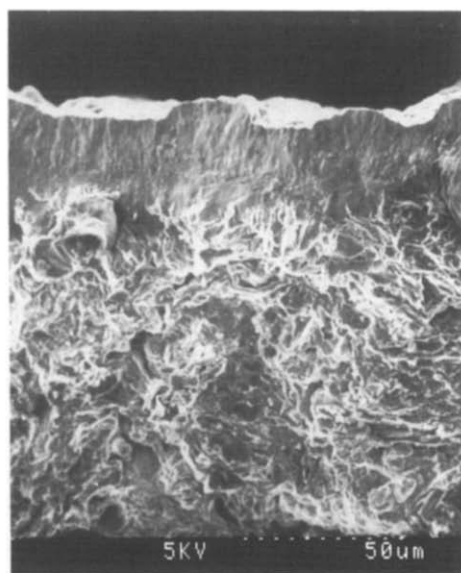


(b)

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, $dt = 25$ cm³ min⁻¹: (a) 1230 °C, (b) 1530 °C.



(a)



(b)

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, $dt = 25$ cm³ min⁻¹: (a) 1230 °C ($e = 30$ μm), (b) 1530 °C ($e = 100$ μm).

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 détitrage 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

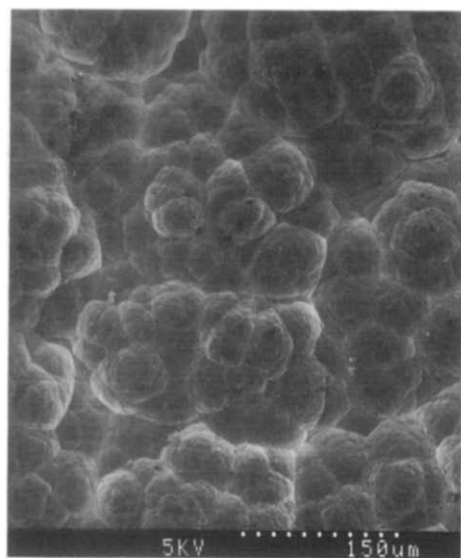
phase gazeuse a été envisagée (Tableau 3). L'influence de la température et de la durée du traitement a été suivie par diffraction de rayons X et par examen microscopique de la surface et de la section après fracture des échantillons. En accord avec les expériences sur poudre de B_4C , seule la présence 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 $10\text{ }\mu\text{m}$, et ne

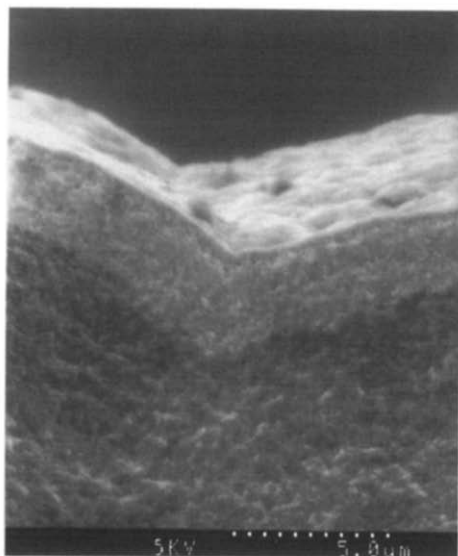
TABLEAU 3

Traitement 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	$T\text{ (}^\circ\text{C)}$	$t\text{ (min)}$	Phases formées	$\Delta m\text{ (mg)}$
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



(a)



(b)

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

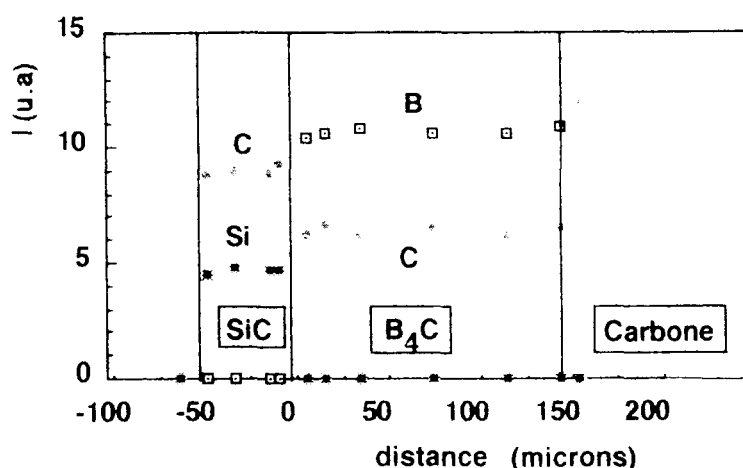


Fig. 13. Analyse MASE suivant la section polie d'un substrat plan de graphite recouvert d'une double couche B_4C/SiC .

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 °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 °C, la raie 111 du $\beta-SiC$ est à peine visible, alors qu'à 1230 °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_4C et du carbure de silicium, caractérisation des couches par diffraction de rayons X

Elaboration de B_4C à partir du mélange BCl_3-H_2 ($R=1,5$)			Elaboration de β -SiC à partir du mélange $SiCl_4-H_2$ ($R=2,3$)			
T (°C)	Composition face interne	Composition face externe	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		$B_4C + SiC$	

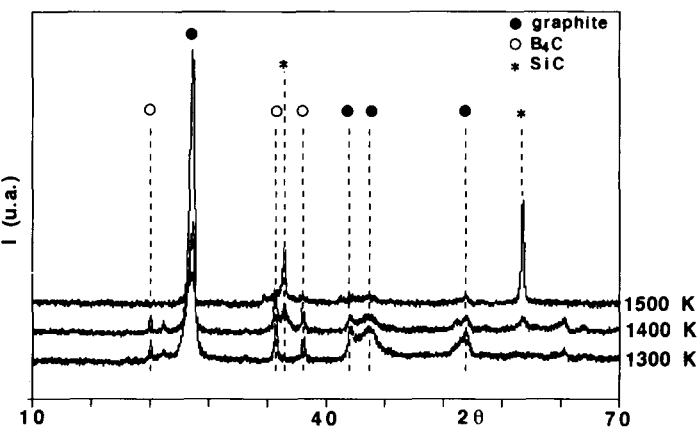


Fig. 14. Diffractogrammes de rayons X de substrats C(B_4C/SiC). Influence de la température de RCVD de SiC.

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 μm , un traitement de RCVD à 1400 °C conduit à une double couche de B_4C et de SiC d'épaisseurs respectives de 75 μm et de 21 μm (Fig. 16(b)). L'évolution des pertes d'épaisseur relatives ou des pertes de masse relatives en fonction du temps

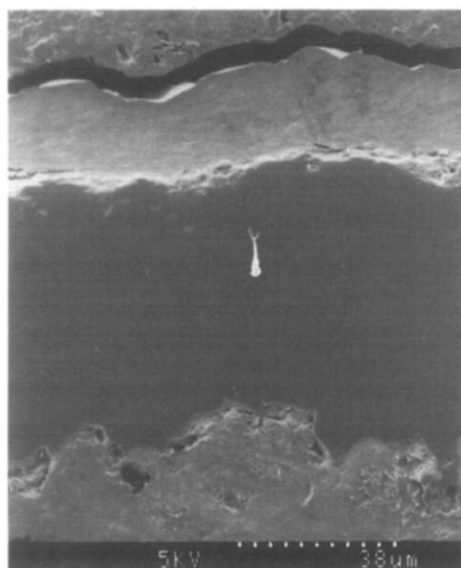
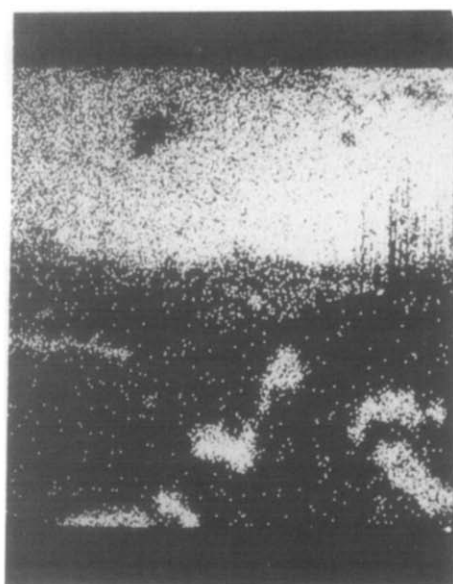
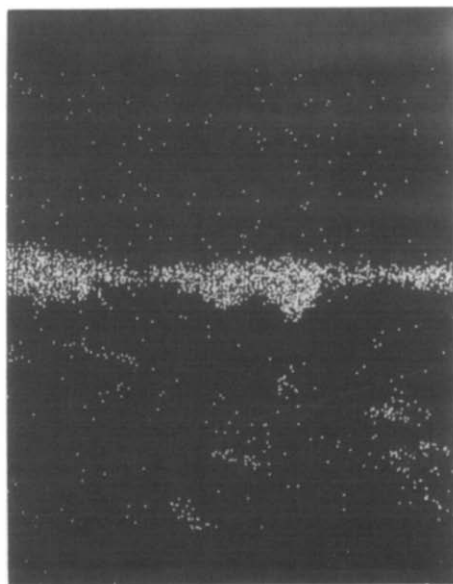


Fig. 15. Image MEB de la section polie d'un échantillon $C(B_4C\text{-RCVD})/SiC$.



(a)



(b)

Fig. 16. Images X de Si et de B d'un échantillon $C(B_4C\text{-RCVD})/SiC$: (a) Si; (b) B.

de traitement et pour une température de $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ est représentée sur la Fig. 18. Ces courbes tendent vers un pallier pour les durées élevées de traitement. Au-delà de 120 min, la transformation du carbure de bore est

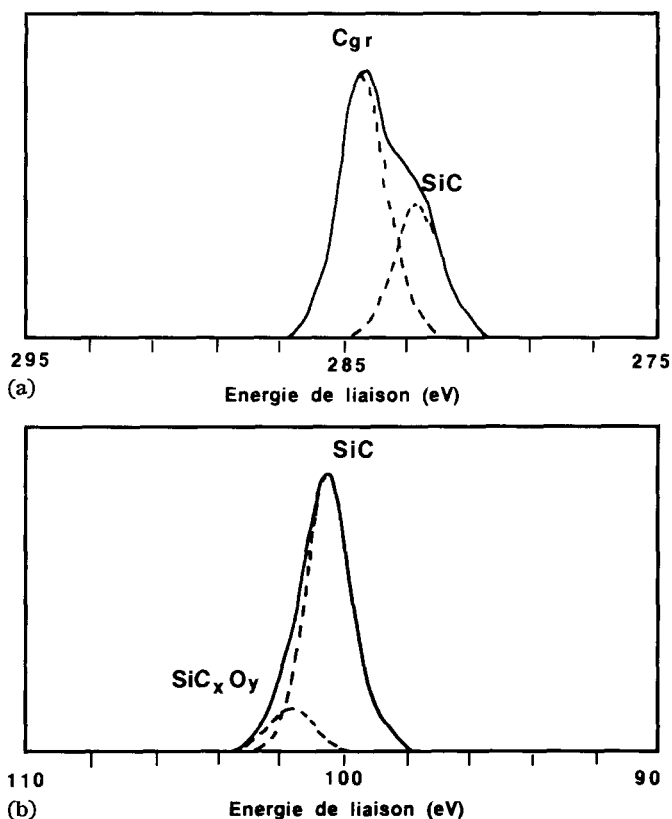


Fig. 17. Analyse ESCA de la surface d'un échantillon C(B₄C-RCVD)/SiC, photopic Si 2p.

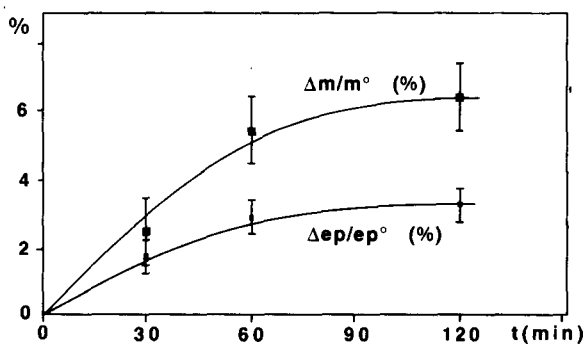


Fig. 18. Variations de masse et d'épaisseur d'un échantillon C(B₄C-RCVD) traité dans un mélange SiCl₄-H₂ ($R=2,3$) à $T=1130$ °C en fonction de la durée de traitement.

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 SiCl₄-H₂ rend possible la transformation totale de B₄C 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_4C (CVD). La microstructure du SiC ainsi formé sera montrée plus loin.

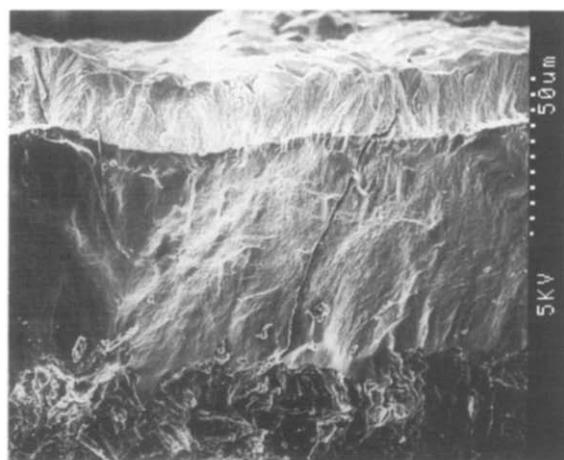
Deux hypothèses peuvent expliquer la réactivité de B_4C (RCVD). La première est de nature morphologique: les carbures déposés par RCVD ont une croissance colonnaire ce qui peut faciliter la diffusion du silicium dans les joints de grain. Une telle hypothèse est guère compatible avec les résultats obtenus par ailleurs et qui prouvent le rôle protecteur de la couche de B_4C (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_4C élaboré à haute température (1530 °C). Le carbure, de composition B_4C , est traité à 1030 °C dans le mélange $SiCl_4-H_2$. 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_4C ; 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_4C 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.

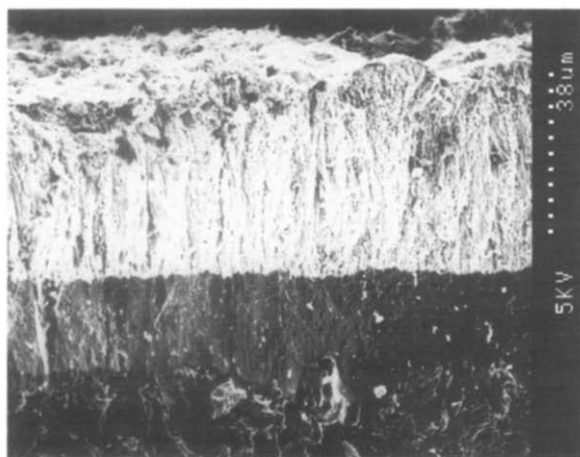
3.3.4. Propriétés des couches B_4C -SiC élaborées par RCVD

Adhésion des couches de carbure entre elles et avec le substrat. Toutes les doubles couches B_4C -SiC présentent une bonne adhésion entre elles et le substrat. Les fissures provoquées dans la couche de SiC se développent dans celle de B_4C avec une légère déviation à l'interface (Fig. 16(b)). La différence entre les coefficients d'expansion thermique du B_4C ($\alpha = 5,7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) et de SiC ($\alpha = (3,8-5,8) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 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)

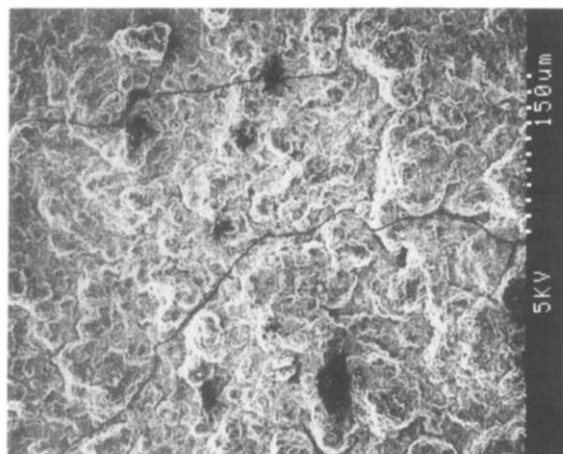
Fig. 19. Images MEB de la section brute de casse d'échantillons C(B₄C-RCVD)/SiC, influence de la température de RCVD de SiC: (a) $T=1130\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $=1230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Conclusion

Ce travail a pour objectif l'étude des conditions d'élaboration d'une double couche B₄C–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 B₄C puis une couche de SiC. Nous avons particulièrement étudié les réactions chimiques entre un substrat de graphite recouvert de B₄C et une phase gazeuse de SiCl₄–H₂. Une étude thermodynamique du système C (graphite)–B₄C–SiCl₄–H₂ a été effectuée dans le but sinon de modéliser le



(a)



(b)

Fig. 20. Images MEB de la surface d'échantillons $C(B_4C\text{-RCVD})/SiC$, influence de la température de RCVD de SiC: (a) $T=1130\text{ }^{\circ}C$, (b) $T=1230\text{ }^{\circ}C$.

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 $B_4C\text{-SiC}$ a démontré la faisabilité de la méthode. La formation de carbure de silicium à partir d'une phase gazeuse $SiCl_4\text{-H}_2$ 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 SiB_6 n'a cependant jamais pu être mise en évidence dans les revêtements.

La température de traitement de RCVD 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 B_4C . Aux températures inférieures à 1100 °C, la transformation de B_4C 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. Ducarroir 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.