

## Croissance sélective du carbure de bore $B_4C$ par CVD réactive. Etude du système $BCl_3-H_2-C$ (graphite)

H. Vincent, H. Mourichoux, J.P. Scharff, C. Vincent et J. Bouix

*Laboratoire de Physicochimie minérale I, URA 116, Université Claude Bernard, Lyon 1, 43 bd du 11 novembre 1918, Villeurbanne (France)*

(Reçu le 8 octobre 1990)

### Abstract

The interaction between boron trichloride and graphite in presence of hydrogen has been studied in order to obtain an adherent layer of boron carbide. The theoretical conditions for the formation of pure  $B_4C$  have been determined from free energy minimization calculations of the chemical system, in the range 1000–1800 K and under atmospheric pressure. These theoretical conditions are not compatible with a development of the process. The results have been compared with experimental data obtained by X-ray diffraction, by EMA microprobe and MEB microscopy. For all temperatures considered, the first step corresponds to the substrate being covered by an uniform layer of boron carbide that isolates it from the gaseous phase. The second step, according to the thermodynamical predictions, corresponds to boron formation but its appearance may be delayed by using  $H_2/BCl_3 \leq 1.5$  mixtures and by limiting the gaseous flow rate.

Boron carbide coatings of 100  $\mu m$ , without boron, have been obtained on plane substrates of graphite. The stoichiometry of carbide on the layer surface depends on the temperature; it varies from  $B_4C$  (1800 K) to  $B_{10.5}C$  (1400 K).

### Résumé

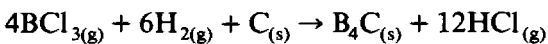
L'interaction entre le trichlorure de bore et le graphite, en présence d'hydrogène, a été étudiée dans le but d'obtenir des couches adhérentes de carbure de bore. Les conditions théoriques d'obtention de la seule phase " $B_4C$ " ont été déterminées à partir de calculs de minimisation d'énergie libre du système, dans le domaine 1000–1800 K et à la pression atmosphérique. Ces conditions théoriques ne sont pas compatibles à un développement du procédé. Les résultats ont été comparés à des données expérimentales obtenues par diffraction de rayons X, par spectrométrie ESCA, par microanalyse EMA et par examen MEB. Pour toutes les températures envisagées, dans une première étape, le substrat se recouvre d'une couche uniforme de carbure de bore qui l'isole de la phase gazeuse. Dans une deuxième étape, conformément aux prévisions thermodynamiques, il se forme du bore, mais son apparition peut être retardée en utilisant des mélanges  $H_2/BCl_3 \leq 1,5$  et en limitant le débit des gaz.

Des revêtements de carbure de 100  $\mu m$ , exempts de bore, ont pu être ainsi obtenus sur substrats plans de graphite. La stoechiométrie du carbure à la surface de la couche dépend de la température; elle varie de  $B_4C$  (1800 K) à  $B_{10.5}C$  (1400 K).

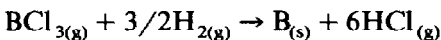
## INTRODUCTION

Les performances des matériaux composites à matrice céramique ou métallique, renforcés par des fibres de carbone, peuvent être améliorées en utilisant des fibres ayant subi un traitement de surface. Le problème du recouvrement uniforme et continu de chacun des milliers de filaments unitaires constituant la fibre de carbone peut être résolu grâce au procédé de CVD (Chemical Vapour Deposition) réactive ou RCVD. Celui-ci consiste à faire réagir la fibre avec une phase gazeuse constituée d'un halogénure métallique et d'hydrogène, il s'en suit la formation d'un carbure en surface des filaments. Les conditions optimales de la RCVD sont celles qui favorisent la formation du carbure et qui interdisent celle de toute autre phase solide qui risquerait de souder des filaments entre eux et de diminuer les caractéristiques du matériau composite. Cette technique a été utilisée récemment dans notre laboratoire pour modifier la surface des fibres de carbone ainsi que différents substrats poreux de graphite par du carbure de silicium ou par du carbure de titane [1-6]. Bien que ce procédé de RCVD soit général, il convient de définir les conditions de traitement pour chaque carbure.

Dans cette publication, nous exposons les résultats préliminaires concernant la RCVD du carbure de bore  $B_4C$  sur substrat de graphite, la phase gazeuse étant le mélange  $BCl_3-H_2$  et la présence de borure étant destinée à améliorer la résistance de la fibre à l'oxydation [7-10]. Le procédé repose sur la réaction:



et il faut éviter la formation de bore



Ces deux réactions sont thermodynamiquement possibles. Afin de choisir les conditions de traitement, nous avons besoin de connaître les aspects thermodynamiques et cinétiques de l'action du trichlorure de bore et de l'hydrogène sur le carbone. L'évolution de la nature des phases solides en fonction de la température et de la composition du système  $BCl_3-H_2-C(\text{graphite})$  a été étudiée par des calculs de minimisation de l'énergie libre à pression constante de ce système. Ces résultats ont été complétés par des expériences sur substrats plans; les paramètres: débit des gaz réactifs et durée réactionnelle ont été alors pris en compte.

CALCUL THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME  $BCl_3-H_2-C(\text{GRAPHITE})$ 

Les différentes espèces chimiques prises en compte dans ce calcul sont rassemblées dans le Tableau 1. Fonction de l'étude expérimentale, les seules espèces solides retenues sont le bore- $\beta$  et la phase carbure  $B_YC$  ( $4 < Y <$

TABLEAU 1

Espèces chimiques prises en compte dans le calcul thermodynamique

Espèces solides	B, B <sub>4</sub> C, C
Espèces gazeuses	B <sub>2</sub> , BCl, BCl <sub>2</sub> , BCl <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> H, H <sub>2</sub> , Cl, Cl <sub>2</sub> , HCl BH, BH <sub>2</sub> , BH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>9</sub> , B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> , BHCl <sub>2</sub> , CCl, CCl <sub>2</sub> , CCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CHCl, CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> HCl

10,5). Connaissant les grandeurs thermodynamiques des différentes espèces [11], nous avons calculé la composition du système BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-C à l'équilibre et suivi les tendances d'évolution de ce système en fonction des divers paramètres de la RCVD. Les variables utilisées dans le calcul sont d'une part, les conditions que l'on peut choisir pour le traitement (pression totale, température, composition de la phase gazeuse initiale), et d'autre part, la quantité de carbone mise en présence de la phase gazeuse qui évolue continuellement durant le processus de RCVD.

Ayant pour objectif le revêtement des fibres de carbone en continu, nous avons limité le domaine d'étude à:  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ atm}$ ;  $n_{\text{BCl}_3} = 1 \text{ mole}$ ;  $10^{-3} < n_{\text{H}_2} < 10^3 \text{ moles}$ ;  $10^{-5} < n_{\text{C}} < 5 \text{ moles}$  et  $1000 < T < 1800 \text{ K}$ .

### Résultats

Le calcul montre d'une part, que la présence d'hydrogène est indispensable aux réactions et d'autre part, que le système à l'équilibre peut être très modifié en faisant varier le nombre de moles de carbone initial. En l'absence de carbone, cas limite de la RCVD, les mélanges BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> réagissent pour donner du chlorure d'hydrogène, divers composés gazeux du bore et généralement du bore. En présence de carbone, la composition du système à l'équilibre évolue en fonction de  $n_{\text{C}}$  comme l'illustrent les Figs. 1 et 2 où trois valeurs de  $n_{\text{H}_2}$  ( $10^{-2}$ ; 1,5;  $10^2$  moles) et deux températures (1000 K et 1800 K) sont considérées.

Tant que  $n_{\text{C}}$  reste supérieur à une valeur  $Q_{\text{lim}}$ , le carbone est en excès et le nombre de moles de B<sub>4</sub>C reste constant. Pour  $n_{\text{C}}$  inférieur à cette limite  $Q_{\text{lim}}$ ,  $n_{\text{B}_4\text{C}}$  décroît plus ou moins rapidement. Les courbes précédentes mettent en évidence que la formation de B<sub>4</sub>C nécessite une quantité minimale de carbone, et est fonction de la composition  $n_{\text{H}_2}$  de la phase gazeuse initiale.  $Q_{\text{lim}}$  dépend d'une part, de la température et d'autre part de la composition du mélange initial, comme le montre la Fig. 3. L'analyse des résultats des calculs thermodynamiques nous permet de justifier la position de  $Q_{\text{lim}}$  par rapport à la valeur 0,25:

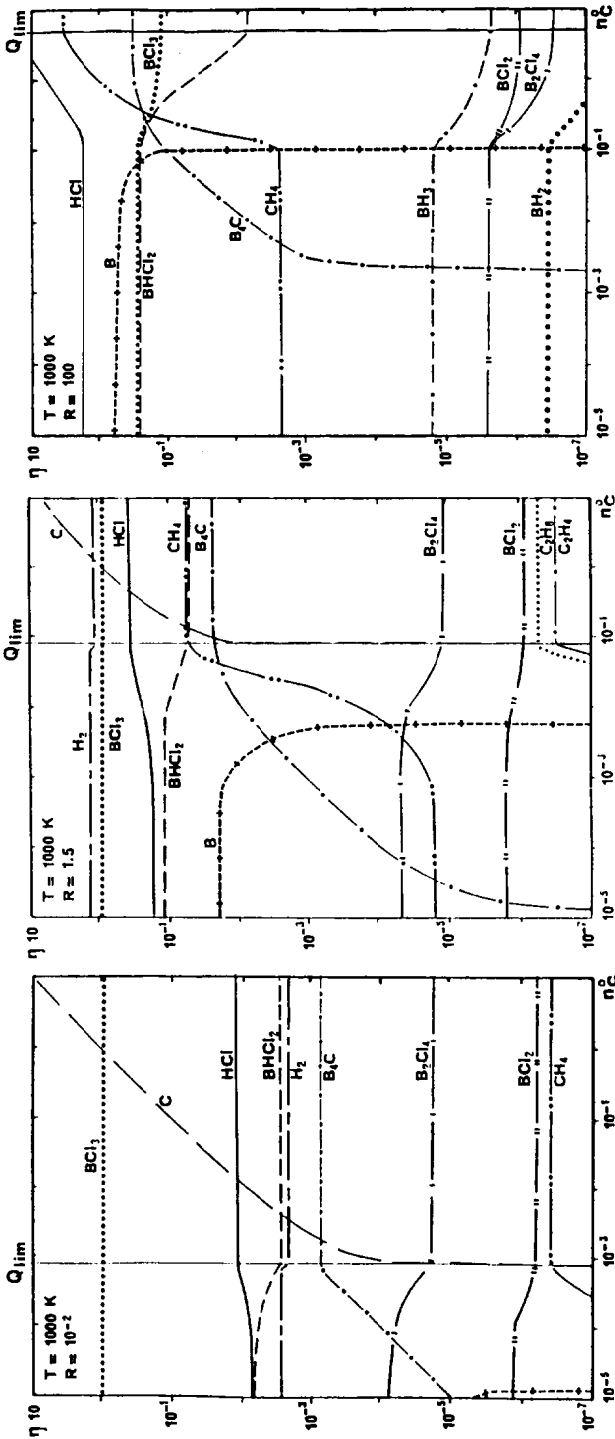


Fig. 1. Système  $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-C}$ :  $T = 1000\text{ K}$ . Composition à l'équilibre en fonction de  $n_C$ .

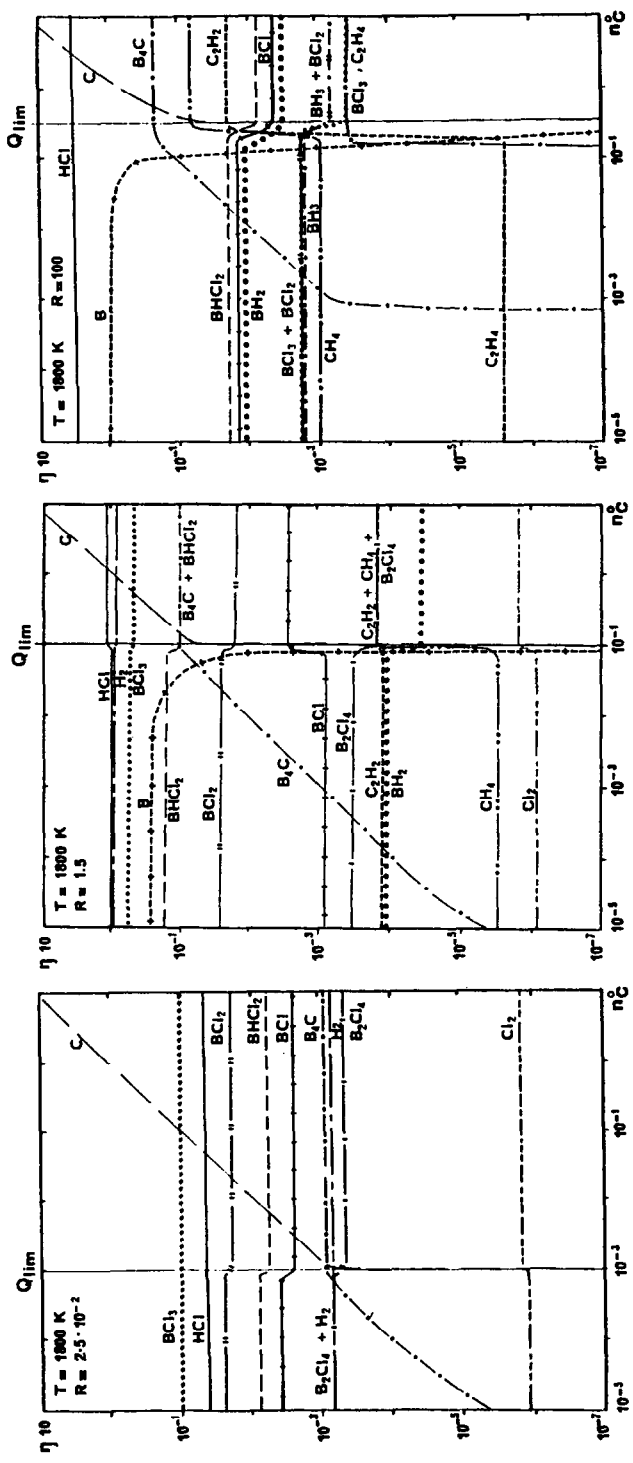


Fig. 2. Système  $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-C}$ . Composition à l'équilibre en fonction de  $n_C$ .  $T = 1800\text{ K}$ .

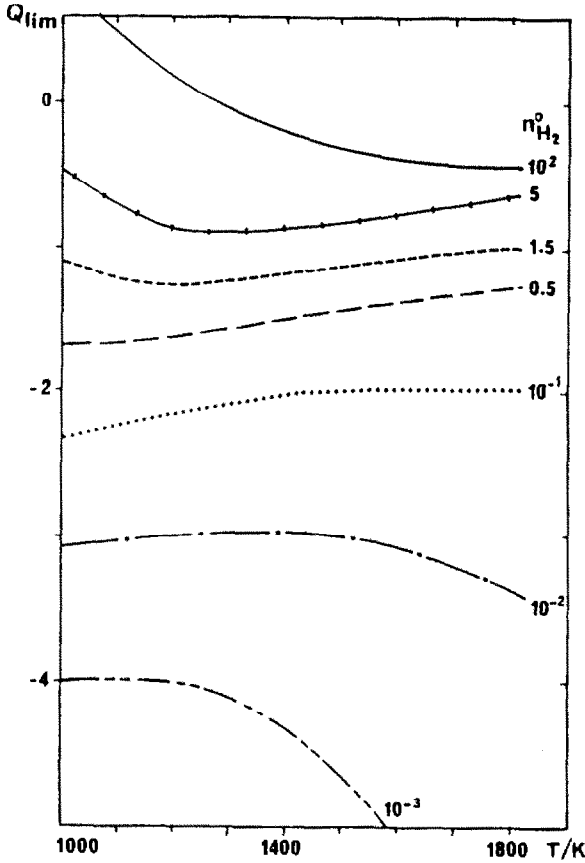
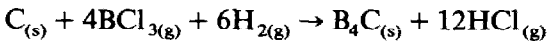


Fig. 3. Variations de  $Q_{\text{lim}}$  en fonction de la température.

Les valeurs de  $Q_{\text{lim}}$  supérieures à 0,25 signifient que le carbone n'est pas combiné uniquement sous la forme  $B_4C$ : du méthane par exemple s'est formé, et en quantité d'autant plus grande que  $Q_{\text{lim}}$  est plus élevé (cas de  $n_{H_2} = 100$  et  $T < 1150$  K);

La valeur de  $Q_{\text{lim}}$  voisine de 0,25 est obtenue pour  $n_{H_2} = 100$  et  $T = 1170$  K. La conversion du trichlorure  $BCl_3$  en carbure  $B_4C$  est pratiquement totale, la réaction pourra globalement s'écrire:



Les diagrammes d'équilibre entre phases solides reproduits sur la Fig. 4 correspondent aux températures 1000, 1400, 1600 et 1800 K. Quatre domaines sont ainsi délimités, ils correspondent à la formation du carbure  $B_4C$ , ou à celle d'un codépôt de  $B_4C-B$ , ou à celle d'un dépôt de bore, ou à des réactions uniquement en phase gazeuse. Ce dernier domaine (G) est caractérisé par un mélange initial contenant très peu d'hydrogène:  $n_{H_2} < 3,8 \cdot 10^{-3}$  mole à 1600 K et  $n_{H_2} < 1,7 \cdot 10^{-2}$  mole à 1800 K.

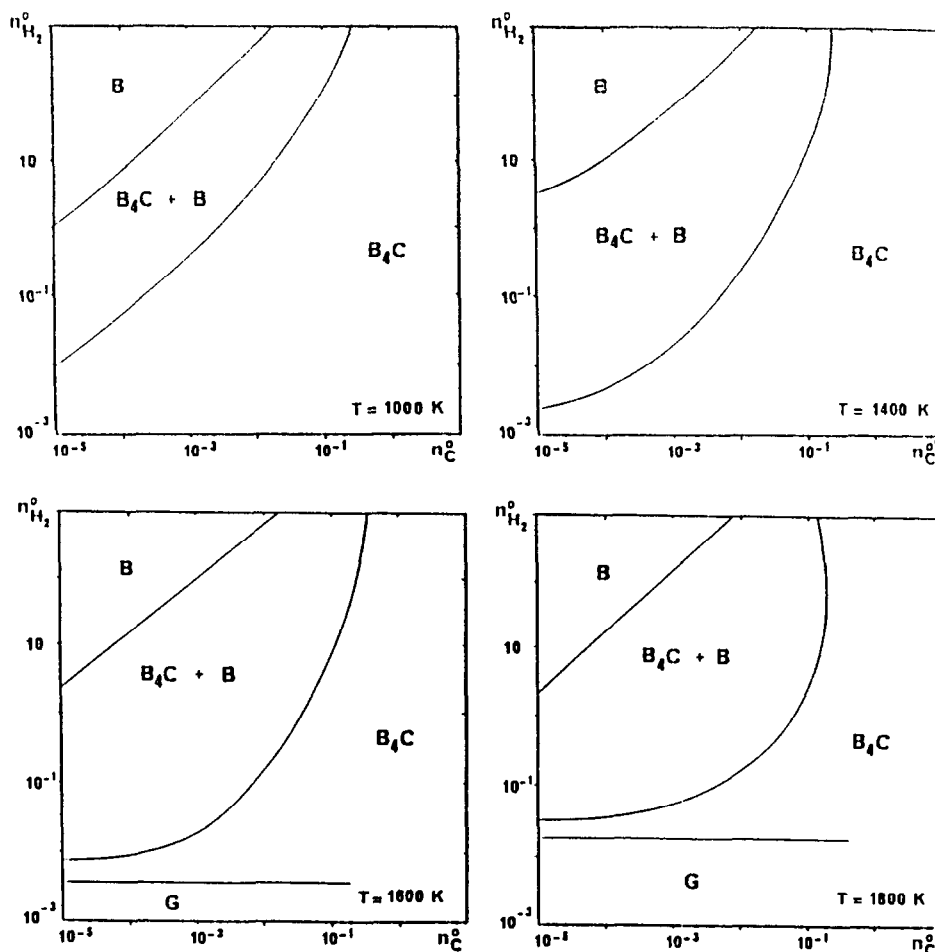


Fig. 4. Diagrammes d'équilibre entre phases solides à 1000, 1400, 1600 et 1800 K.

### Aspect prévisionnel

Ces diagrammes présentent un intérêt sur le plan prévisionnel puisqu'ils permettent de prévoir la nature de la phase solide ou des phases solides qui vont se former au cours de la RCVD et de déterminer des conditions de la RCVD. En présence d'un excès de carbone, ce qui est le cas dans les premiers instants du traitement, la phase solide toujours stable thermodynamiquement, est le carbure de bore; après le recouvrement du substrat, la quantité de carbone disponible diminue continuellement avec la durée, son apport en surface de l'échantillon est régi par une loi de diffusion en phase solide. Suivant la composition  $n_{H_2}$  du mélange initial, différents cas peuvent alors se présenter

- formation uniquement de  $B_4C$ ;
- formation de  $B_4C$ , puis de  $B_4C + B$ ;
- formation de  $B_4C$ , puis de  $B_4C + B$ , enfin de  $B$  pur;
- aucun dépôt.

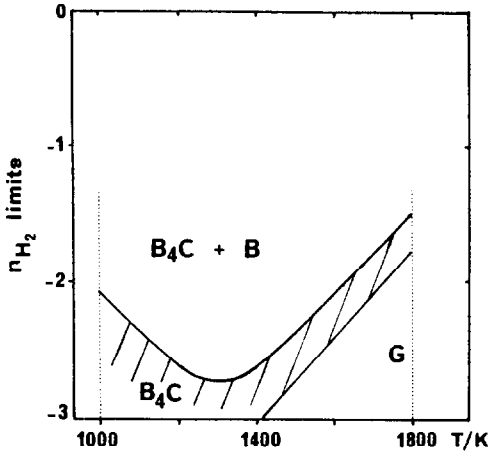


Fig. 5. Conditions de formation de  $B_4C$  pur quelle que soit la quantité de carbone.

Ces diverses possibilités dépendent également de la température. Pour les mélanges initiaux riches en hydrogène, le domaine de formation de la phase  $B_4C$  se réduit quand la température croît. Cette tendance change quand le mélange initial contient un nombre  $n_{H_2}$  inférieur à  $10^{-1}$  mole. Il existe une valeur limite de  $n_{H_2}$  en dessous de laquelle le dépôt de bore est impossible même en absence de carbone, soit  $n_{H_2}(\text{limite})$  cette valeur. Pour une composition du mélange initial inférieure à cette limite, la couche sera toujours constituée de  $B_4C$  pur, quelle que soit la durée de l'expérience. Cependant, la composition de la phase gazeuse devra garder une valeur appartenant à la partie hachurée du graphe de la Fig. 5.

De l'analyse des résultats obtenus, nous pouvons tirer un certain nombre de conclusions d'ordre pratique:

Le carbure de bore peut se former à des températures relativement basses. Une augmentation de la température de traitement va favoriser légèrement sa formation.

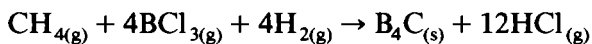
La formation de bore sur un substrat de graphite recouvert de carbure est à prévoir si la diffusion du carbone dans la couche de carbure déjà formée est insuffisante. Elle pourra être évitée en limitant la durée de l'expérience.

Pour certaines conditions extrêmes, le calcul prévoit qu'il n'est pas possible de déposer le bore: hautes températures et  $n_{H_2}$  inférieur à  $10^{-2}$ , mais alors le taux de conversion du trichlorure  $BCl_3$  en carbure  $B_4C$  est très faible.

La présence d'hydrocarbures ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ) dans le mélange à l'équilibre correspond pour le substrat à une perte de carbone, donc à une réduction des propriétés mécaniques du substrat. De plus, ces composés carbonés peuvent réagir avec le mélange gazeux initial et conduisent à la formation de cristaux indésirables de  $B_4C$  par nucléation en phase gazeuse selon la



réaction:



On peut toutefois limiter cette formation d'hydrocarbures en augmentant la température et en diminuant la quantité d'hydrogène dans les mélanges réactionnels.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

A la vue des résultats théoriques précédents, le système paraît thermodynamiquement peu favorable puisque seule l'utilisation de mélanges gazeux de rapport  $R$  inférieur à  $10^{-2}$  doit conduire à un revêtement constitué de carbure pur mais avec un rendement très faible. Nous avons alors étudié l'évolution du système  $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-C}$  en fonction de la composition du mélange  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ , du temps de réaction, de la température et du débit des gaz afin d'apprécier les facteurs cinétiques. La composition de la phase gazeuse est définie par le rapport  $R$  entre le nombre de moles d'hydrogène et celui de trichlorure de bore. Nous avons limité cette étude au cas des mélanges gazeux caractérisés par  $R$  compris entre 0,5 et 5.

Les supports carbonés utilisés pour ce travail sont des substrats plans de graphite de 8 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur (Carbone-Lorraine, référence Ellor 10). Ces échantillons sont placés sur un support de graphite au centre d'un réacteur en silice. Le chauffage est réalisé grâce à un four hautes fréquences.

Après traitement, les substrats sont caractérisés par leur masse, par leur épaisseur, par diffraction de rayons X, par microscopie électronique à balayage et par spectrométrie ESCA. La connaissance de la composition chimique du revêtement dans l'épaisseur de la couche et en surface est prépondérante puisque les propriétés du matériau vont dépendre de cette composition. Des analyses par microsonde électronique quantitative ont été effectuées sur des sections polies de différents échantillons revêtus de carbure " $\text{B}_4\text{C}$ " ou d'un mélange carbure-bore.

### *Etude des paramètres de la RCVD*

Une étude systématique a mis en évidence le rôle important du débit gazeux et celui de la composition du mélange réactionnel.

#### *Influence du débit du mélange gazeux*

Trois débits ont été utilisés:  $d_1(d_{(\text{BCl}_3)} + d_{(\text{H}_2)}) = 25, 50$  et  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Le rapport  $R$  et la température de traitement ont été maintenus respectivement à 1,5 et à  $1330^\circ\text{C}$ . Nous avons reporté sur la Fig. 6 l'évolution des prises de masse relative des échantillons en fonction du temps, pour les trois débits étudiés.

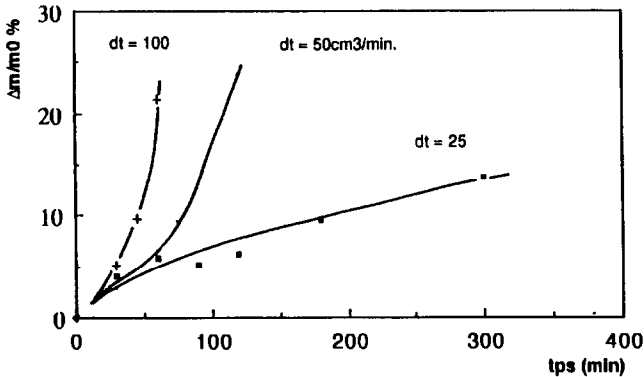


Fig. 6. Influence du débit gazeux sur l'évolution des prises de masse des échantillons avec la durée de traitement.

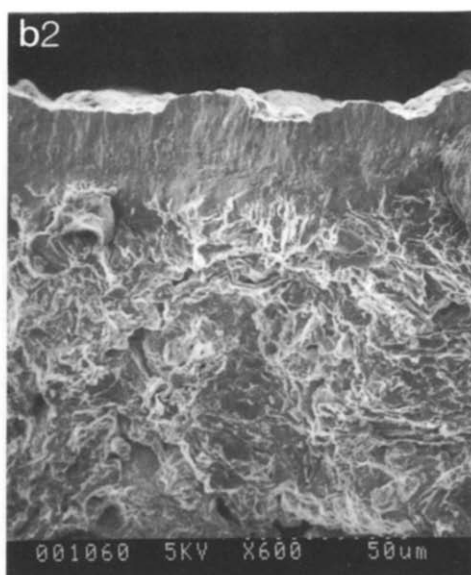
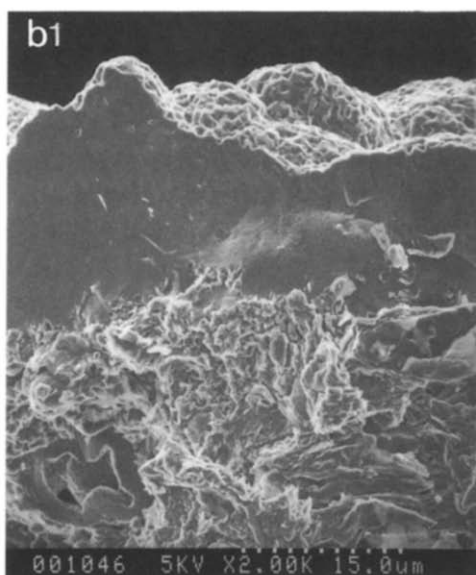
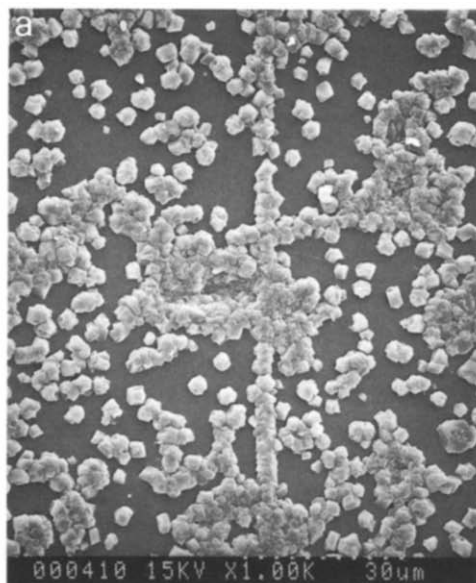
Pour  $d_t = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  le revêtement est constitué uniquement de carbure de bore, et ce, même pour des temps de traitement longs.

Pour  $d_t = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  la courbe de prise de masse en fonction du temps réactionnel diffère sensiblement de la précédente. Pour un temps de contact inférieur à 60 min, les prises de masse suivent la même évolution qu'avec un débit de  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Au delà, l'augmentation de masse est très importante. La diffraction de rayons X a permis de montrer qu'à la première partie de la courbe correspondait la formation de carbure de bore et qu'à la deuxième partie correspondait la formation de bore.

Pour  $d_t = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  les prises de masse se révèlent très importantes quelle que soit la durée du traitement. La caractérisation des revêtements confirme la présence de bore quelle que soit la durée du traitement.

Ces résultats ont été complétés par des expériences, sur des substrats inertes (bore, nitrure de bore), dans les conditions suivantes:  $T = 1130^\circ \text{C}$ ,  $R = 1,5$ ;  $d_t = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $t = 30\text{--}180 \text{ min}$ . La morphologie de la surface du substrat après traitement de 180 min, à  $1130^\circ \text{C}$ , est représentée sur la Fig. 7(a). Nous pouvons remarquer la présence en nombre limité de cristaux de bore de faibles dimensions. Ces résultats rejoignent les conclusions de divers auteurs qui ont étudié la CVD du bore [12–14] et qui ont montré que le processus de dépôt de bore se trouvait favorisé par l'utilisation de débits importants et de températures élevées [15,16]. Dans les mêmes conditions de traitement, sur substrat de graphite, la couche de carbure formée en surface a une épaisseur de plusieurs microns (Fig. 7(b)); nous mettons ainsi en évidence que la cinétique de formation du carbure de bore est très nettement supérieure à celle du bore, et, par conséquent, que la formation du carbure ne passe pas par la formation initiale de bore.

Ces résultats sont compatibles avec les calculs thermodynamiques. A température égale, dans le cas d'un apport en gaz réactifs faible, la diffusion du carbone à travers le carbure est suffisante pour permettre à la couche de



**Fig. 7.** (a) Image MEB de la surface d'un substrat massif de nitrure de bore après un traitement de 180 min à 1130 °C dans un mélange  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$  ( $R=1,5$ ;  $d_t = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ); (b) Images MEB de substrats massifs recouverts de carbure de bore en section brute de casse à (1) 1330 °C, (2) 1530 °C.

carbure de se développer; dans le cas d'un apport en gaz plus important ( $50$  et  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), la vitesse de diffusion du carbone devient insuffisante pour alimenter la surface et maintenir une réaction de RCVD et le dépôt de bore peut alors se développer.

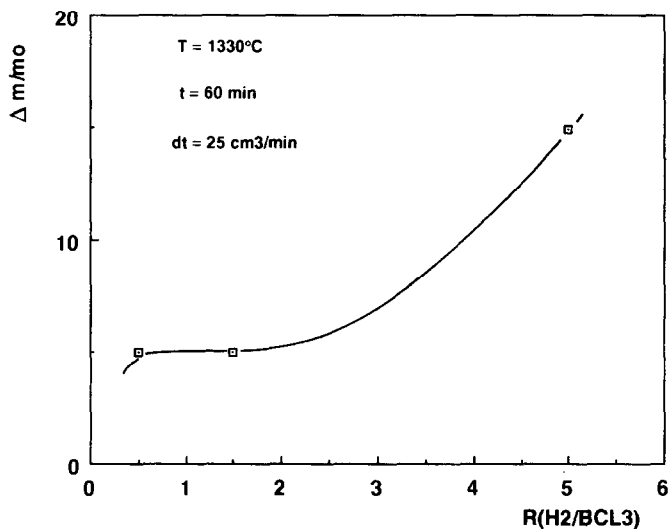


Fig. 8. Influence de la composition du mélange gazeux sur les prises de masse (en %) des échantillons.

#### *Influence de la composition du mélange $BCl_3-H_2$*

L'influence de la composition du mélange gazeux a été étudiée dans le domaine  $R = 0,5$  à  $R = 5$ . La température de traitement a été fixée à  $1330^\circ C$ , et le débit de  $BCl_3$  à  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Une représentation de l'évolution des prises de masses en fonction de la composition du mélange gazeux, pour un temps de traitement fixé à 60 min, est proposée sur la Fig. 8. Ce graphe met en évidence la similitude des mesures pour les deux rapports les plus pauvres en hydrogène, et l'importante prise de masse de l'échantillon traité à  $R = 5$ .

Une identification par diffraction de rayons X fait ressortir la seule présence de carbure pour les compositions pauvres en hydrogène ( $R = 0,5-1,5$ ) et la présence de " $B_4C$ " et de bore élémentaire (de type rhomboédrique  $\beta$  qui correspond à la structure thermodynamique la plus stable) pour  $R = 5$ .

Pour cette dernière composition de  $R = 5$ , et même avec des durées de traitement de quelques minutes, la présence de bore est détectée à côté de celle du carbure de bore. Ces résultats sont à nouveau conformes aux prévisions thermodynamiques. Dans ces conditions opératoires, le carbure de bore semble servir de barrière de diffusion entre le substrat et le mélange gazeux. Le dépôt de bore peut se former et sa masse évolue proportionnellement au temps.

Lors des traitements par les mélanges de composition  $R = 0,5$  ou  $R = 1,5$ , seule la présence du carbure " $B_4C$ " est détectée, et ceci même pour des temps de traitement de plusieurs heures. Pour ces mélanges gazeux, les résultats expérimentaux mettent en avant l'aspect cinétique du processus: la vitesse de croissance du " $B_4C$ ", et donc la vitesse de diffusion du carboné à

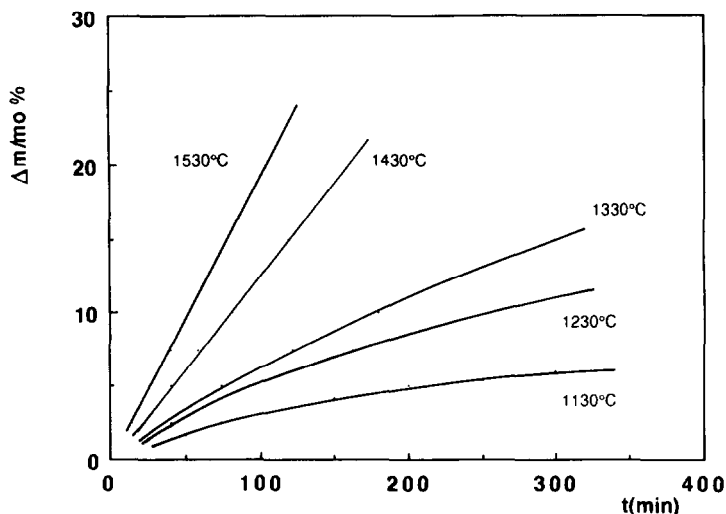


Fig. 9. Influence de la température de RCVD sur l'évolution des prises de masse en fonction du temps.

travers la couche de carbure formée, est suffisamment rapide pour inhiber le dépôt de bore.

#### *Influence de la température de traitement*

Les températures étudiées sont respectivement 1130, 1230, 1330, 1430, 1530 °C. La composition de la phase gazeuse est fixée à  $R = 1,5$  et le débit de trichlorure est de  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Les durées de traitement ont été portées jusqu'à 300 min pour les températures de 1130 et 1330 °C et 900 min pour la température de 1230 °C. Quelle que soit la température réactionnelle, il n'est jamais détecté de raies caractéristiques du bore.

Une première exploitation des résultats des expériences a été de comparer l'évolution des prises de masse des échantillons, ou celle de l'épaisseur de la couche de carbure qui lui est proportionnelle, en fonction du temps, pour chaque température de traitement (Fig. 9).

L'utilisation de faibles températures semblent conduire à une évolution des prises de masse en fonction du temps suivant une loi parabolique; nous avons représenté l'évolution des prises de masse à 1230 °C en fonction de la racine carrée du temps (Fig. 10). Les points expérimentaux se placent, aux imprécisions de mesure près, sur une droite:

$$\Delta m/m^0 = kt^{1/2}$$

Cette expression est caractéristique d'une diffusion en phase solide.

A plus haute température, la loi ci-dessus ne paraît plus vérifiée: les prises de masse semblent augmenter linéairement en fonction du temps.

Des couches de carbure "B<sub>4</sub>C" allant jusqu'à 100 μm ont été formées sans que la présence de bore ne soit détectée. De plus, il est très important de

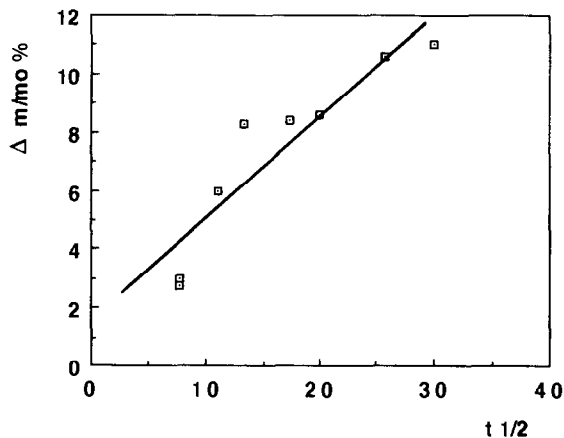


Fig. 10. Evolution des prises de masse des échantillons en fonction de la durée du traitement pour une température de 1230° C.

mentionner que les revêtements réalisés quelle que soit la température de traitement, se révèlent très adhérents aux substrats de carbone. Nous n'avons jamais observé de désolidarisation entre la couche de carbure et le substrat.

### *Caractérisation des revêtements*

#### *Analyses des revêtements biphasés carbure de bore–bore*

Nous présentons, à titre d'exemple, des analyses effectuées sur des échantillons traités à 1330° C avec un débit de 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> durant 120 min. L'image MEB (Fig. 11) montre nettement, après attaque chimique, la présence de deux couches: celle de carbure se situant entre celle de bore et le graphite. Le fait que des fissures se soient développées et soient stoppées à l'interface "B<sub>4</sub>C"–B révèle le manque de cohésion de ces deux couches.

Le profil MASE limité à la couche de carbure est présenté sur la Fig. 12; il représente l'évolution des pourcentages massiques du bore et du carbone en fonction de la distance à l'interface C–carbure, graduée en microns. Nous notons une augmentation de la quantité de bore avec l'éloignement de l'interface carbone–carbure. Cette variation s'accompagne d'une diminution du carbone. A quelques microns de l'interface carbone–carbure, la composition est B<sub>4</sub>C, soit 20 at.% de carbone. Lorsque l'on s'éloigne de l'interface, le pourcentage du carbone diminue régulièrement, et au niveau de la deuxième interface carbure–bore, la composition du carbure est B<sub>10,5</sub>C. Les deux limites de solubilité de la phase "B<sub>4</sub>C" sont donc définies expérimentalement comme étant B<sub>4</sub>C et B<sub>10,5</sub>C. Ces résultats corroborent tout à fait les limites d'existence de ce carbure définies par Bouchacourt [17] et laissent entendre que les conditions proches de l'équilibre thermodynamique sont remplies.

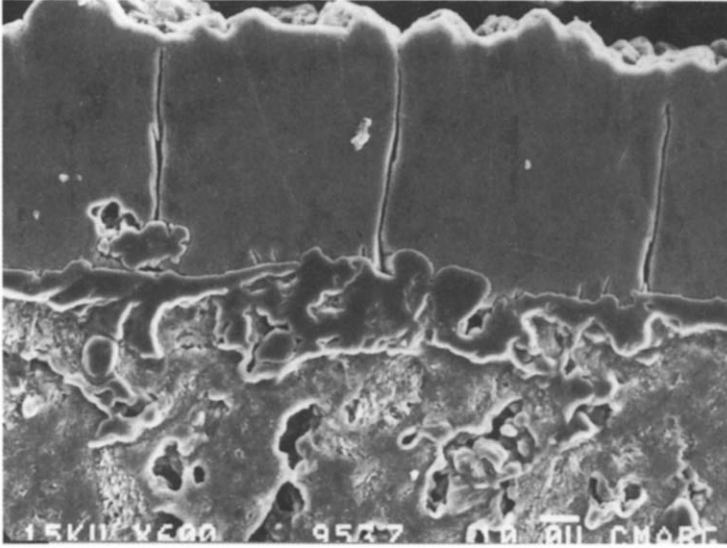


Fig. 11. Images MEB de substrats massifs recouverts de carbure de bore et de bore, en section polie après révélation chimique.

#### *Analyses des revêtements de carbure de bore*

L'image MEB (Fig. 13) représente l'interface du revêtement " $B_4C$ " et du carbone. La couche de carbure épouse la surface du carbone et ses irrégularités. Aucune fissure ni décollement entre les deux matériaux n'a été observé. La Fig. 14 représente deux imageries X du bore de sections d'échantillons recouverts de " $B_4C$ " à  $1230^\circ C$  et  $1530^\circ C$ . La présence de carbure de bore à l'intérieur du substrat traité à basse température est mise en évidence alors qu'à plus haute température, ce phénomène semble moins

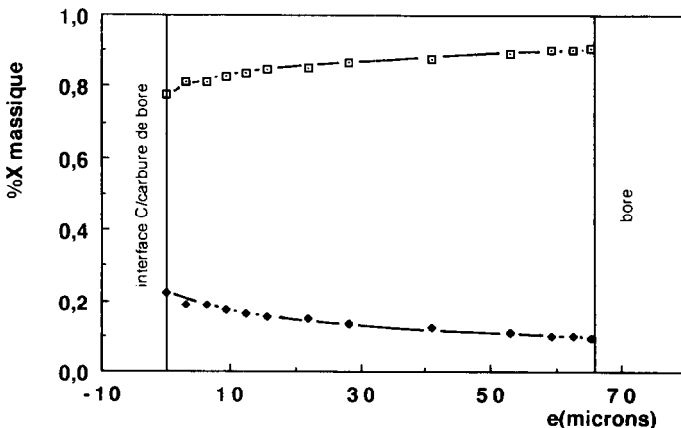


Fig. 12. Evolution de la concentration massique en bore et en carbone dans la couche de carbure de bore.

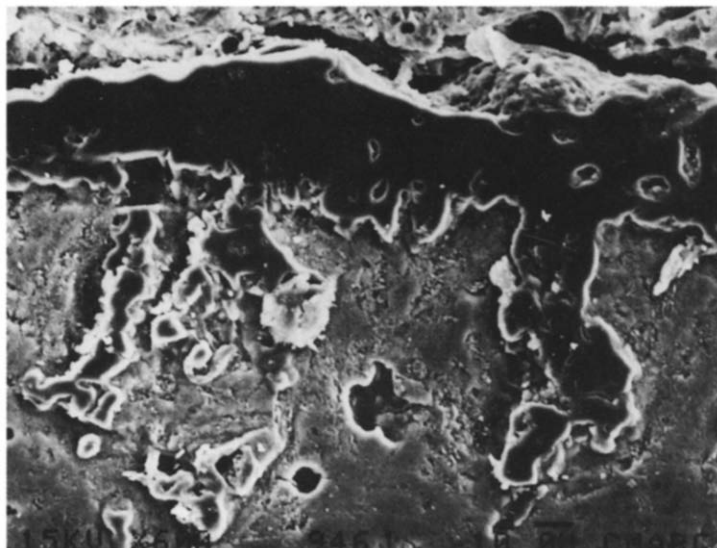


Fig. 13. Image MEB en section polie du substrat revêtu de carbure de bore ( $T=1330^{\circ}\text{C}$ ;  $R=1,5$ ;  $t=60\text{ min}$ ).

développé. La formation de " $\text{B}_4\text{C}$ " au coeur du substrat est rendue possible par la forte porosité de ce dernier; le mélange gazeux peut alors s'infiltrer à l'intérieur et former du carbure. L'utilisation de faibles températures de traitement permet, par une vitesse de formation de la couche de " $\text{B}_4\text{C}$ " lente, un bon accès à cette porosité ouverte.

Quelle que soit la température de traitement, la composition du carbure à l'interface carbone-carbure est toujours  $\text{B}_4\text{C}$ . Par contre, celle en surface de l'échantillon varie en fonction de la température d'élaboration. La durée du traitement n'a que peu d'influence sur la composition du carbure en surface. La Fig. 15 représente l'évolution de la stoechiométrie  $\text{B}_y\text{C}$  dans le domaine d'étude ( $1130\text{--}1530^{\circ}\text{C}$ ), la durée de traitement a été de 60 min.

Pour des températures faibles ( $1130^{\circ}\text{C}$ ), la teneur en bore du revêtement en surface correspond à la limite de stoechiométrie déterminée précédemment, soit  $\text{B}_{10,5}\text{C}$ . Pour les hautes températures, la stoechiométrie tend vers une limite ( $\text{B}_{4,2}\text{C}$ ).

La température de traitement joue un rôle très important dans le développement des revêtements par RCVD. A basse température, la diffusion à l'état solide lente conduit à un enrichissement rapide du carbure en bore, et de ce fait, à un fort gradient de composition du revêtement, pour des épaisseurs relativement faibles ( $10\ \mu\text{m}$ ). Aux températures de  $1230^{\circ}\text{C}$  et  $1330^{\circ}\text{C}$ , le gradient de composition se trouve notablement réduit malgré les épaisseurs de carbure mesurées ( $> 50\ \mu\text{m}$ ). La variation de stoechiométrie de la surface imperceptible entre 120 et 300 min de traitement confirme qu'à ces températures réactionnelles, la diffusion du carbone à travers la couche



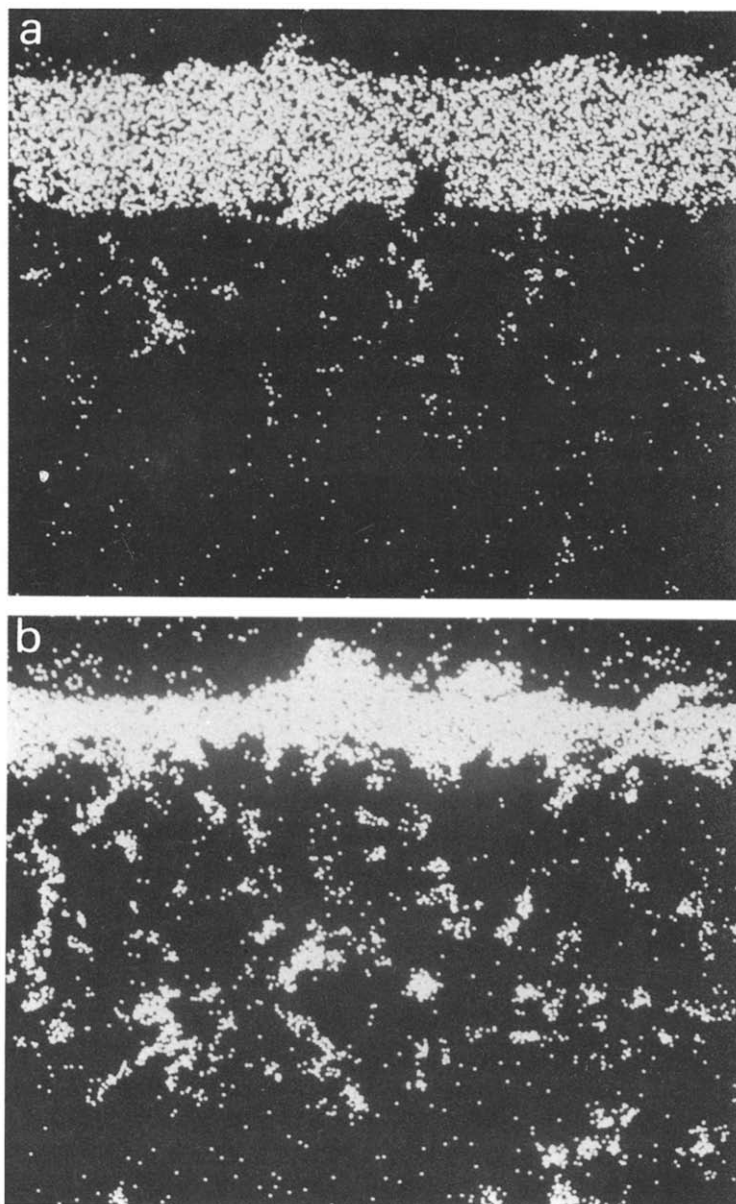


Fig. 14. Imageries X du bore effectuées sur des sections polies dans des conditions de traitement différentes: (a)  $T=1530^{\circ}\text{C}$ ;  $R=1,5$ ;  $t=60$  min; (b)  $T=1230^{\circ}\text{C}$ ;  $R=1,5$ ;  $t=300$  min.

de carbure de bore est très rapide et qu'il est possible d'obtenir des couches de carbure de composition proche de  $\text{B}_4\text{C}$ .

Les traitements réalisés à haute température (Fig. 16) confirment les observations précédentes: des épaisseurs de couche de  $70\ \mu\text{m}$  sont obtenues

sans variation notable de composition du carbure entre l'interface carbone-carbure et la surface.

## CONCLUSION

Le calcul thermodynamique prévoit qu'en présence du mélange gazeux  $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ , les conditions de dépôt de bore sont toujours remplies mais qu'en présence de graphite, seule la phase " $\text{B}_4\text{C}$ " est thermodynamiquement stable. Le calcul prévoit également une possibilité de dépôt de bore sur un substrat de graphite rendu inerte par la présence de " $\text{B}_4\text{C}$ ". Les expériences ont confirmé ces prévisions et ont montré le rôle de la cinétique. Nous avons montré par un choix approprié des paramètres expérimentaux, qu'il était possible de modifier uniformément la surface d'un substrat de graphite par la présence d'une couche continue de carbure.

Pour retarder la formation du bore, l'apport des gaz doit être limité. Nous avons également déterminé un domaine de composition de mélange gazeux et de température pour lequel seul se forme le carbure de bore et ce, même pour des temps de traitement de plusieurs heures. Des couches de carbure de plus de  $100\ \mu\text{m}$  ont été élaborées à haute température sans que le bore ne puisse être détecté. Les analyses des couches de carbure indiquent qu'il existe un gradient de composition qui est d'autant plus important que la température d'élaboration est basse. Des limites de composition de la solution solide du composé " $\text{B}_4\text{C}$ " ont été déterminées expérimentalement à  $1330^\circ\text{C}$ : elles s'étendent de  $\text{B}_4\text{C}$  à  $\text{B}_{10,5}\text{C}$ , soient les mêmes que celles

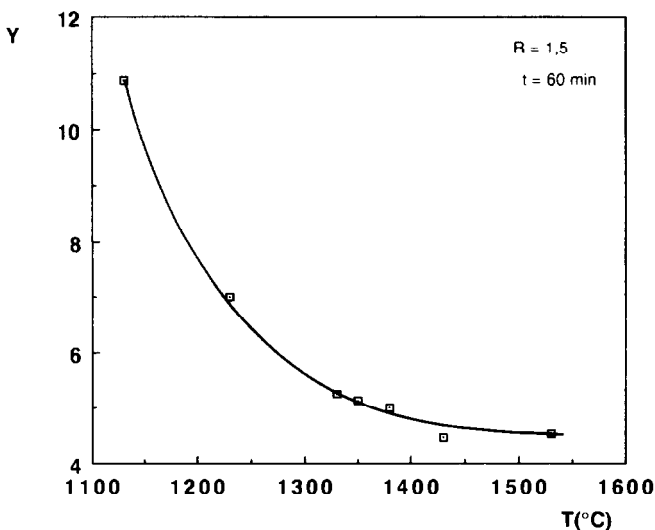


Fig. 15. Influence de la température de traitement sur la stoechiométrie de surface des revêtements ( $t = 60\ \text{min}$ ;  $d_1 = 25\ \text{cm}^3\ \text{min}^{-1}$ ;  $R = 1,5$ ).

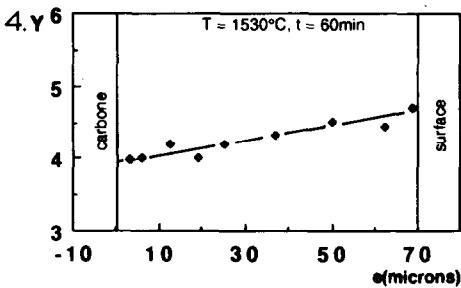
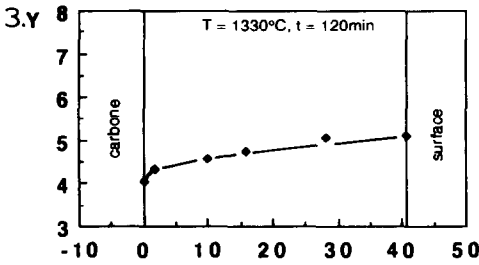
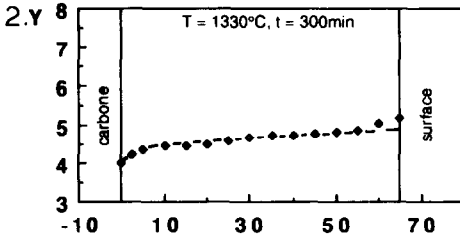
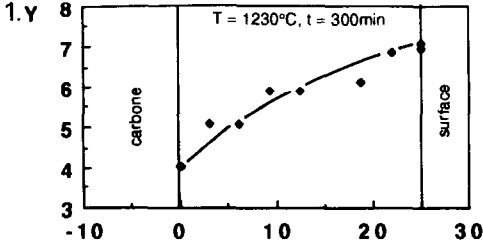


Fig. 16. Comparaison des profils de concentration en fonction de la température (1-2 et 4) et de la durée du traitement (2 et 3).

obtenues par d'autres techniques. La durée de traitement n'entraîne pas d'évolution sensible de cette stoechiométrie.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.C. Viala, J. Bouix, H. Vincent, J.L. Ponthenier, J. Dazord et C. Vincent, Brevet Fr. 8617157, 1986.
- 2 J. Bouix, C. Vincent, J.L. Ponthenier, J. Dazord et H. Vincent, U.S. Patent 4,859,503, 1989.
- 3 H. Vincent, J.L. Ponthenier et J. Bouix, *J. Cryst. Growth*, 92 (1988) 553.
- 4 H. Vincent, J.L. Ponthenier, C. Vincent et J. Bouix, *Rev. Scient. Tech. Déf.*, 2 (1988) 89.
- 5 C. Vincent, J. Dazord, H. Vincent et J. Bouix, *J. Less-Common Metals*, 146 (1989) 1.
- 6 H. Vincent, B. Bonnetot, J. Bouix, H. Mourichoux et C. Vincent, *J. Phys. Suppl.* 5, 50 (1989) 249.
- 7 L.E. Jones et P.A. Throver, *Chim. Phys.*, 11/12 (1987) 143.
- 8 P. Ehrburger, P. Baranne et J. Lahaye, *Carbon*, 24 (1986) 143.
- 9 D.W. McKee, *Carbon*, 24 (1986) 737.
- 10 D.W. McKee, *Carbon*, 25(4) (1987) 551.
- 11 JANAF Thermochemical Tables, National Bureau of Standards, U.S. Government Printing Office, Washington DC.
- 12 J. Bouix, M.P. Berther, J. Dazord et H. Vincent, *Rev. Chim. Minér.*, 18(5) (1981) 464.
- 13 B. Armas, C. Commesure et C. Diaz-Salgado, *Rev. Int. Hautes Temp. Fr.*, 22 (1985) 61.
- 14 J.O. Carlsson, in H.E. Hinterman (Ed.), *Proc. 3rd European Conf. on CVD*, Neuchâtel, Switzerland, 1980, p. 10.
- 15 L. Vandenbulcke et G. Vuillard, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1931.
- 16 L. Vandenbulcke, R. Herbin, M. Basutcu et J.N. Barrandon, *J. Less-Common Metals*, 80 (1981) 7.
- 17 M. Bouchacourt, Thèse, Université de Grenoble, 1982.