



THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Olivier SZWEDEK**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

AMÉLIORATION DU COMPORTEMENT À L'OXYDATION À TRÈS HAUTE TEMPÉRATURE DES COMPOSITES CARBONE/CARBONE PAR DES REVÊTEMENTS ALTERNÉS SiC/HfC

Thèse dirigée par : Yann LE PETITCORPS

Soutenue le 20 Décembre 2010

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	Francis TEYSSANDIER	Directeur de Recherche CNRS	Président
	Alexandre MAÎTRE	Professeur des Universités	Rapporteur
	Constantin VAHLAS	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
	Sylvain JACQUES	Chargé de Recherche CNRS	Examineur
	Yann LE PETITCORPS	Professeur des Universités	Examineur
	Nicolas TENEZE	Ingénieur de Recherche CEA	Examineur
	Alexandre ALLEMAND	Ingénieur de Recherche CEA	Invité
	Patrick DAVID	Ingénieur de Recherche CEA	Invité
	Pascal NISIO	DG délégué MPA Industrie	Invité

AMÉLIORATION DU COMPORTEMENT À L'OXYDATION À TRÈS HAUTE TEMPÉRATURE DES COMPOSITES CARBONE/CARBONE PAR DES REVÊTEMENTS ALTERNÉS SiC/HfC

RÉSUMÉ

Les composites C/C sont des matériaux très utilisés dans de nombreuses applications pour leurs propriétés exceptionnelles. Néanmoins, ils présentent l'inconvénient de s'oxyder dès les basses températures. Le travail dans cette thèse a consisté en l'élaboration de dépôts de carbures de silicium (SiC) et d'hafnium (HfC) par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) afin de protéger en surface ces composites jusqu'à 2000°C. Cette voie d'élaboration permet l'obtention de dépôts denses et continus. Dans un premier temps, une étude thermodynamique du système chimique Hf-Cl-C-H a permis d'appréhender les conditions de dépôt d'HfC et de tracer des diagrammes de dépôt directement utilisables par l'expérimentateur. Ensuite, après avoir déterminé les conditions expérimentales de chloruration de l'hafnium, étape antérieure à la CVD, et après avoir examiné les compatibilités chimiques des deux carbures par Spark Plasma Sintering (SPS), une étude expérimentale paramétrique de la CVD d'HfC a été proposée. Cela a permis la détermination des conditions optimales de dépôt permettant l'obtention d'une protection multiséquentielle HfC/SiC, les conditions de dépôt du SiC étant reprises de la littérature. En plus du procédé de CVD, un autre type de concept portant sur l'enrobage de poudres d'HfC par le SiC, puis frittées par la suite, a également été traité. Enfin, les matériaux fondés sur ces deux concepts ont été testés en oxydation à très haute température. Les résultats obtenus ont permis la validation du matériau multiséquentiel à 2000°C et le matériau fritté à 1500°C.

MOTS-CLÉS

Carbure d'hafnium, dépôt CVD, carbure réfractaire, chloruration, tenue à l'oxydation.

Thèse réalisée au
Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS)
3 allée de la Boétie
33600 PESSAC

IMPROVEMENT OF VERY HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOUR OF CARBON/CARBON COMPOSITES BY HfC/SiC MULTILAYERED COATINGS

ABSTRACT

Carbon/Carbon composites are widely used materials in many fields of application for their outstanding properties. Nevertheless, these materials have the drawback of oxidizing at very low temperatures. The aim of this work consisted in depositing by means of Chemical Vapour Deposition (CVD) coatings made of silicon carbide (SiC) and hafnium carbide (HfC) in order to protect the composite up to 2000°C in an oxidizing atmosphere. This way of manufacturing has allowed reaching dense and continuous coatings. First, a thermodynamic study of the Hf-Cl-C-H chemical system has permitted to study the influence of HfC deposition parameters and to report them into deposition diagrams. Then, after the study of experimental conditions in the metallic hafnium chlorination step and the examination of chemical compatibilities of the two carbides by Spark Plasma Sintering (SPS), a parametric study of the CVD of HfC has been carried out. This has enabled determination of optimal deposition conditions of HfC in order to manufacture an HfC/SiC multilayered protection. SiC experimental conditions were taken from the literature. Besides the materials made by CVD, another kind of material protection made of HfC powder coated with SiC and then sintered has been also studied. Finally, materials based on those two protection concepts have been oxidized at very high temperature. Results have enabled to validate the multilayered protection up to 2000°C and the HfC/SiC sintered powder up to 1500°C.

KEYWORDS

Hafnium carbide, CVD coatings, refractory carbide, chlorination, oxidation resistance.

Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a jamais tenté d'innover

(Albert Einstein)

On peut tromper une personne mille fois. On peut tromper mille personnes une fois. Mais on ne peut pas tromper mille personnes, mille fois !

(Emile Gravier)

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux. Je tiens tout d'abord à remercier son directeur, M. Francis TEYSSANDIER, pour tout ce qu'il a fait pour moi au sein du laboratoire ainsi que pour son aide et sa disponibilité. Je lui suis également grandement reconnaissant d'avoir présidé mon jury de thèse le jour J.

Je souhaite également remercier le directeur du LCTS en poste à mon arrivée à Pessac, M. Alain GUETTE, pour son accueil, la confiance qu'il a placée en moi ainsi que sa gentillesse.

MM. Constantin VAHLAS, directeur de recherche CNRS, et Alexandre MAITRE, Professeur des Universités, ont eu l'amabilité de juger mon travail. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils y ont apporté ainsi que les remarques constructives qui ont permis de le compléter.

Je souhaite également témoigner toute ma reconnaissance à M. Nicolas TENEZE, ingénieur de recherche CEA, qui a pris le soin de me suivre tout au long de ma thèse et de me prodiguer de pertinents et précieux conseils. Un grand merci à M. Patrick DAVID, ingénieur de recherche CEA, qui a très gentiment pris part à mon jury de thèse mais qui a également initié mon recrutement pour le compte du CEA pour ces 3 ans de thèse. J'espère avoir apporté un grand nombre de réponses aux questions que le CEA se posait sur la thématique de cette thèse et espère également avoir été digne des attentes placées en moi.

Même si un grand nombre d'acteurs a gravité autour de ma thèse et a contribué à son succès, il y a néanmoins 3 personnes que je souhaiterais remercier en priorité, tant leur aide et leurs conseils ont été inestimables. Sans elles, le carbure d'hafnium n'aurait sans doute jamais vu le jour au LCTS. Il s'agit de MM. Yann LE PETITCORPS, Professeur, Alexandre ALLEMAND, Ingénieur de recherche CEA, et Vincent COURONEAU, technicien au LCTS.

Dotée d'un optimisme sans faille, la première personne a été un directeur de thèse admirable qui m'a encouragé dans les moments de doute. Je tiens à remercier ce grand Monsieur pour tout ce qu'il m'a apporté scientifiquement et humainement, sa bonne humeur ainsi que l'aide apportée en fin de thèse. M. Alexandre ALLEMAND m'a également considérablement aidé pendant ces 3 ans. Même si je sais que mon départ a pour lui pris des aspects de *baby blues*, je ne saurais ô combien le remercier. Il m'a encouragé à ne jamais fléchir devant les difficultés, m'a franchement épaulé, n'a jamais rechigné à mettre la main à la pâte et m'a appris beaucoup de choses au niveau du relationnel.

De part ses qualités professionnelles et personnelles, M. Vincent COURONEAU m'a énormément aidé et ce, même une fois parti du LCTS. Je lui suis infiniment reconnaissant pour toutes *les épines sorties du pied* sur le montage des fours de CVD et garderai toujours en mémoire les discussions *Bach/Chopin* que nous avons eues ensemble.

M. Pascal NISIO, docteur, a fourni le chlorureur avec lequel j'ai travaillé. Merci à lui de ne jamais avoir baissé les bras et d'avoir tout le temps été disponible pour la résolution de problèmes et pour ses conseils scientifiques et techniques.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à M. Jean-François EPPERRE tout d'abord pour sa gentillesse et la bonne ambiance qui a pu régner dans le bureau dans lequel nous étions avec Alexandre. Je le remercie ensuite pour les expériences d'oxydation qui ont pu être réalisées au CEA/CESTA. Bien que n'apparaissant pas dans ce travail, ces expériences m'ont permis de compléter ce mémoire et présenter des résultats fort intéressants pendant ma soutenance finale.

M. Sylvain JACQUES, chargé de recherche CNRS au LCTS, m'a permis de me frotter, de progresser et de maîtriser des techniques complexes telles que la CVD. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance pour l'ensemble des conseils qu'il m'a donné. M. Thierry PIQUERO a joué ce même rôle coté CEA/Le Ripault en début de thèse. Je souhaite également lui témoigner ma profonde reconnaissance.

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes du CEA/Le Ripault pour leurs conseils sur certains aspects de ma thèse : MM. David MINGOT, Guillaume SAVIGNAT, Patrick HOURQUEBIE, Patrick GREGOIRE, Vincent FROTTE, Yannick PIERRE et Mme. Joëlle BLEIN.

Un grand merci aussi à M. Cédric SAUDER qui a bien pris le temps de m'expliquer l'aspect technique de mes fours et qui aura été de bons conseils et très disponible bien qu'étant physiquement à CEA de Saclay.

Côté LCTS, je remercie tout autant Mme Marie-Anne DOURGES et M. René PAILLER ainsi que M. Bruno HUMEZ et Mme Muriel ALRIVIE, pour leur aide, conseils et appuis scientifique et technique.

La caractérisation des matériaux élaborés dans ce mémoire a été complétée par des analyses de microsonde et de Scratch Test, qui n'auraient été possibles sans le concours respectivement de MM. Michel LAHAYE et Jean-Pierre MANAUD. Un grand merci à eux !

Je n'oublie pas non plus de remercier mes 2 stagiaires de choc Mlle Marie LE GUILLOU et M. Thomas GAULAIN aux caractères très différents certes, mais dont l'appui aura été une aide précieuse pendant le stress de la thèse.

En dehors de l'aspect scientifique de la thèse, un certain nombre de personnes auront également compté pour moi et ont fait de mon passage au LCTS une aventure humaine merveilleuse.

C'est pour cela que je souhaite grandement remercier Bruno pour les cinés débiles[®], Man pour ses pas de tecktonik, Romano pour son rire communicatif, Saïmon pour les retournés acrobatiques de génie le mardi soir, Elo pour ses fous rires sur la plage d'Arcachon un vendredi matin, Manu pour ses

déhanchés endiablés sur les quais, Mazette pour avoir développé mon goût pour le jardinage, Mat' pour son aversion pour les renards, Vince pour son côté irlandais, Camille pour son sourire et sa bonne humeur en toutes circonstances, Anne-So pour son mytique « *eh bé ui* » et Ivan pour sa gentillesse et son dîner *tout simplement* parfait. Même s'ils ont fini leur thèse il y a une ou deux années de cela, j'ai tout autant une pensée pour certaines personnes parties du LCTS avant moi et remercie Sophie pour les cessions à la *Calle Ocho*, Alixe pour avoir facilité mon intégration et pour sa gentillesse et Mitch pour m'avoir initié au rock indépendant mancunien.

Je remercie aussi les *moins jeunes* du LCTS mais qui me laisseront, quoi qu'il en soit, un agréable souvenir : Thierry pour sa question du lundi matin « *Alors ?* » et Christian pour ses commentaires sportifs aguerris.

Même s'ils n'ont pas pu être là le jour de ma soutenance, j'ai une pensée affectueuse pour mon petit noyau dur d'amis tourangeaux : Nono, Gigi, David, Fatma, Nico, Lucie, Alex et Romain. Merci à vous d'avoir été et d'être toujours là dans les moments pénibles et de m'avoir soutenu.

Une petite dédicace amicale également à Yves et Ornella qui m'ont fait le plaisir de venir à ma soutenance depuis Poitiers et à que je souhaite remercier pour leur gentillesse et leur bonne humeur.

Un grand merci également à Mme Françoise et M. Daniel BOURDU pour leur soutien indéfectible, leur accueil au sein d'une nouvelle famille élargie mais également pour leurs relectures attentives de mon mémoire et la prise de notes pendant ma soutenance.

La rédaction de ce mémoire dans les temps et la préparation d'une soutenance de qualité nécessitent l'appui de la personne qui partage sa vie. Un triple voire quadruple MERCI à Emilie qui m'a parfaitement épaulé depuis notre rencontre et à qui j'ai pu confier doutes et certitudes. Même si 3 années de thèse sont toujours jalonnées de certains désagréments, certaines réussites et autres agréables surprises peuvent les faire oublier. C'était le cas ce 23 août 2009 dans ce TGV. Merci encore Emilie d'avoir choisi une place au hasard et de t'être assise à la mienne. Merci encore de continuer à me supporter. Et merci toujours pour tout ce que tu m'apportes au quotidien. A charge de revanche pour ta thèse et ta soutenance...

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble de ma famille (de Pologne et de France) et en particulier mes parents qui ont su me transmettre le goût d'apprendre, le respect des gens, la politesse ainsi que la générosité. Je sais qu'ils sont très fiers de moi après l'accomplissement de ce travail. Je tiens à dire que je suis également très fier d'eux et de la manière dont ils m'ont éduqué. C'est donc avec une pensée émue que je dédie, à eux et à Emilie, ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	19
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET POSITIONNEMENT DU SUJET..	25
A. CONTEXTE	27
B. COMPREHENSION DE L'OXYDATION DES C/C	28
B.1. INTRODUCTION.....	28
B.2. ASPECTS DE L'OXYDATION DES COMPOSITES C/C.....	28
B.2.a. <i>Aspect thermodynamique de l'oxydation</i>	28
B.2.b. <i>Aspect macroscopique de l'oxydation</i>	29
B.2.c. <i>Aspect cinétique de l'oxydation</i>	29
B.2.d. <i>Paramètres influençant l'oxydation des composites C/C</i>	30
C. PROTECTION DES COMPOSITES C/C	32
C.1. PRESENTATION DES METHODES DE PROTECTION	32
C.2. LES INHIBITEURS D'OXYDATION.....	33
C.3. LES REVETEMENTS DE SURFACE.....	34
C.3.a. <i>Les protections à basse température</i>	35
C.3.a.i. Deux composés de base : le carbure et nitrure de silicium	35
C.3.a.ii. Les matériaux à gradient de composition	35
C.3.a.iii. L'élaboration de revêtements auto-cicatrisants.....	36
C.3.b. <i>Les protections aux températures intermédiaires</i>	36
C.3.c. <i>Protections aux très hautes températures</i>	37
C.3.c.i. Les PAO monocouches à base de borures et de carbures	37
C.3.c.ii. Les PAO « multicouches »	38
C.3.c.iii. Les PAO à base d'oxydes.....	38
C.3.c.iv. Les PAO à base de métaux nobles.....	39
D. CHOIX D'UNE PAO HAUTE TEMPERATURE	39
D.1. CRITERES DE SELECTION	40
D.1.a. <i>Comportement thermomécanique et thermochimique</i>	40
D.1.a.i. 1 ^{ère} cause : la structure du matériau	40
D.1.a.ii. 2 ^{ème} cause : les contraintes thermiques	41
D.1.a.iii. 3 ^{ème} cause : l'anisotropie du matériau.....	41
D.1.b. <i>Aspect réfractaire de la PAO</i>	41

D.2.	ANALYSE DES PROPRIETES INTRINSEQUES PAR FAMILLE	41
D.2.a.	<i>Les oxydes</i>	43
D.2.b.	<i>Les borures</i>	45
D.2.c.	<i>Les nitrures</i>	46
D.2.d.	<i>Les carbures</i>	47
D.2.e.	<i>Les carbonitrures</i>	48
D.3.	COMBINAISON DES PROPRIETES : LE SYSTEME MULTICOUCHE CARBURE/CARBURE	49
D.3.a.	<i>Résistance à l'oxydation du carbure d'hafnium</i>	49
D.3.b.	<i>Introduction d'un autre carbure : le carbure de silicium</i>	52
D.3.b.i.	Oxydation du carbure de silicium.....	52
D.3.b.ii.	Voies de développement d'une association SiC/HfC	53
E.	CHOIX DE LA METHODE D'ELABORATION.....	54
E.1.	LES DIFFERENTES VOIES D'ELABORATION D'HfC	54
E.1.a.	<i>La voie « solide »</i>	54
E.1.b.	<i>La voie « pré-céramique »</i>	55
E.1.c.	<i>La voie « gazeuse »</i>	56
E.2.	LA CVD A BASSE PRESSION DU CARBURE D'HAFNIUM	57
E.2.a.	<i>Choix du précurseur gazeux d'hafnium : les halogénures métalliques</i>	57
E.2.a.i.	La sublimation du tétrachlorure d'hafnium	57
E.2.a.ii.	La chloruration de l'hafnium métallique	58
E.2.b.	<i>Autres voies de synthèse d'HfC par CVD</i>	59
F.	CONCLUSION.....	61
G.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I.....	62
 CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES		69
A.	INTRODUCTION.....	71
B.	LA CHLORURATION ET LE DEPOT PAR CVD.....	71
B.1.	DISPOSITIF UTILISE POUR L'ETUDE AMONT DE LA CHLORURATION.....	71
B.1.a.	<i>Description du dispositif</i>	72
B.1.b.	<i>Paramètres à prendre en compte</i>	74
B.2.	DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR D'HfC.....	74
B.2.a.	<i>Généralités sur les principes fondamentaux de la CVD</i>	74
B.2.a.i.	Rappels théoriques sur les mécanismes mis en jeu.....	74
B.2.a.ii.	Corrélation entre la structure des dépôts et les paramètres expérimentaux.....	76
B.2.b.	<i>Aspect technique : réalisation et description de l'appareillage de CVD</i>	78
B.2.b.i.	Système d'alimentation en gaz précurseurs	80
B.2.b.ii.	Le four de dépôt de CVD	81
B.2.b.iii.	Système de traitement des effluents gazeux	82

B.2.b.iv.	Le procédé SiC	83
B.2.b.v.	Gamme et gestion des paramètres expérimentaux	83
B.3.	LA CVD EN LIT FLUIDISE (OU FBCVD)	85
B.3.a.	<i>Principe</i>	85
B.3.b.	<i>Mise en œuvre de la fluidisation</i>	85
B.3.c.	<i>Présentation de l'installation</i>	86
B.3.c.i.	Le réacteur de fluidisation	87
B.3.c.ii.	Le module de CVD.....	88
B.3.c.iii.	Gestion des fluides, commandes électriques et régulations thermique	88
B.3.d.	<i>Bilan</i>	89
C.	LE PROCEDE DE FRITTAGE FLASH.....	89
C.1.	GENERALITES	89
C.1.a.	<i>Principe et mécanismes du SPS</i>	89
C.1.b.	<i>Paramètres d'intérêt</i>	90
C.2.	PRESENTATION DE L'INSTALLATION DE SPS	90
C.2.a.	<i>Description</i>	90
C.2.b.	<i>Paramètres du SPS</i>	91
C.2.b.i.	Taille des échantillons	91
C.2.b.ii.	Température	91
C.2.b.iii.	Pression	91
C.2.b.iv.	Pulses de courant	91
D.	MOYENS DE CARACTERISATION	92
D.1.	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	92
D.1.a.	<i>Caractérisations chimiques et morphologiques</i>	92
D.1.b.	<i>Caractérisation des interfaces</i>	93
D.1.b.i.	Caractérisation chimique des interfaces.....	93
D.1.b.ii.	Caractérisation mécanique des interfaces	93
D.2.	CARACTERISATIONS EN ENVIRONNEMENT OXYDANT	94
D.2.a.	<i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	94
D.2.b.	<i>Le Four 3000</i>	94
E.	CONCLUSION.....	95
F.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II	95

CHAPITRE III: ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA CVD D’HfC	97
A. INTRODUCTION.....	99
B. THEORIE ET TRAITEMENT DES DONNEES THERMODYNAMIQUES	99
B.1. METHODE DE CALCUL	99
B.2. THEORIE	100
B.2.a. Modélisation des énergies de Gibbs des composés définis	101
B.2.b. Description des phases solutions par des modèles de substitution	101
B.2.b.i. Cas des solutions régulières.....	102
B.2.b.ii. Description de l’énergie d’excès	103
B.3. MODELISATION PAR UN MODELE D’INSERTION : LE MODELE EN SOUS-RESEAUX	103
B.3.a. Formulation	104
B.3.b. Application au carbure d’hafnium.....	105
B.3.b.i. Energie de Gibbs de mélange de la solution solide intermédiaire	105
B.3.b.ii. Energie de Gibbs de mélange des autres phases solutions.....	107
B.4. SELECTION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES UTILISEES	108
B.4.a. Données thermodynamiques des phases solutions.....	108
B.4.a.i. Paramètres de la solution liquide	109
B.4.a.ii. Paramètres de la solution solide HfC_z	109
B.4.a.iii. Paramètres de la solution diluée de carbone dans l’hafnium de structure HC	110
B.4.a.iv. Paramètre de la solution diluée de carbone dans l’hafnium de structure CC	110
B.4.b. Energie de Gibbs des composés définis	111
B.4.c. Validation : vérification des points clés du diagramme binaire Hf - C	111
B.5. BILAN.....	111
C. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE LA CVD D’HfC	113
C.1. LA CHLORURATION	113
C.1.a. Influence de la température sur la chloruration par HCl.....	114
C.1.b. Influence de la pression sur la chloruration par HCl.....	115
C.1.c. Bilan.....	115
C.2. DIAGRAMME DE DEPOT CVD D’HfC	116
C.2.a. Diagrammes de dépôt dans le système $HfCl_4$ - CH_4 - H_2	116
C.2.a.i. Influence de la température	118
C.2.a.ii. Influence de la pression totale	119
C.2.a.iii. Discussions.....	119
C.2.b. Influence de la nature des précurseurs	121
C.2.b.i. Influence de l’utilisation du MTS.....	122
C.2.b.ii. Influence des sous-chlorures d’hafnium	123
D. CONCLUSION.....	126
E. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III.....	127

CHAPITRE IV : ELABORATION DES CARBURES REFRACTAIRES HfC ET SiC

.....	129
A. INTRODUCTION.....	131
B. ETUDE PRELIMINAIRE: FRITTAGE DE COUCHES SUR SUBSTRATS CARBONES	131
B.1. PARAMETRES D'ELABORATION.....	132
B.1.a. <i>Matériaux utilisés</i>	132
B.1.b. <i>Paramètres de frittage</i>	132
B.2. COMPORTEMENT DU SYSTEME CARBONE / HfC	132
B.2.a. <i>Expérience de référence</i>	132
B.2.b. <i>Influence de l'épaisseur du revêtement</i>	133
B.3. INTERCALATION D'UNE SOUS-COUCHE.....	134
B.3.a. <i>Choix des sous-couches déviateurs de fissures</i>	134
B.3.a.i. L'hafnium métallique	134
B.3.a.ii. Le rhénium	134
B.3.a.iii. Le carbure de silicium	134
B.3.a.iv. Propriétés des sous-couches	135
B.3.b. <i>Résultats</i>	135
B.3.b.i. Assemblage Carbone / Hafnium / HfC	135
B.3.b.ii. Assemblage Carbone / Rhénium / HfC.....	136
B.3.b.iii. Assemblage Carbone / Carbure de silicium / HfC.....	137
B.3.b.iv. Observations.....	138
B.4. TENUE DE CES SYSTEMES EN TEMPERATURE	138
B.4.a. <i>Cycles de recuit</i>	138
B.4.b. <i>Comportement de l'assemblage Carbone / Hafnium / HfC</i>	138
B.4.c. <i>Comportement de l'assemblage Carbone / Rhénium / HfC</i>	139
B.4.d. <i>Comportement de l'assemblage Carbone / Carbure de silicium / HfC</i>	140
B.5. BILAN.....	140
C. LA CVD D'HfC	141
C.1. ETUDE PRELIMINAIRE : OBTENTION DU PRECURSEUR D'HAFNIUM HfCl _x	141
C.1.a. <i>Paramètres expérimentaux</i>	141
C.1.b. <i>Détermination de la vitesse de chloruration k</i>	142
C.1.c. <i>Influence de la température sur la vitesse de chloruration</i>	142
C.1.d. <i>Influence du débit d'HCl</i>	145
C.1.d.i. Influence sur la vitesse de chloruration	145
C.1.d.ii. Discussion sur la stoechiométrie des chlorures formés	145
C.1.e. <i>Influence de la pression</i>	146
C.1.f. <i>Influence de la nature de la charge métallique</i>	147
C.1.g. <i>Bilan de l'étude préliminaire de chloruration</i>	149

C.2.	OBTENTION DU CARBURE HfC PAR CVD	150
C.2.a.	<i>Recherche des conditions pertinentes de dépôt</i>	151
C.2.a.i.	Paramètres expérimentaux.....	151
C.2.a.ii.	Influence de la diminution du rapport γ	152
C.2.a.iii.	Influence de l'apport d'argon	154
C.2.a.iv.	Conclusions sur l'étude de la recherche des conditions pertinentes de dépôt	155
C.2.b.	<i>Etude paramétrique</i>	155
C.2.b.i.	Paramètres expérimentaux.....	155
C.2.b.ii.	Effet du temps de dépôt.....	156
C.2.b.iii.	Influence de la pression totale	157
C.2.b.iv.	Influence de la température	159
C.2.b.v.	Discussion : choix des conditions de dépôt d'HfC dans le multicouche.....	161
C.2.c.	<i>Comparaison avec les résultats de la modélisation thermodynamique</i>	161
C.2.c.i.	Composition chimique du carbure.....	162
C.2.c.ii.	Effets de la température et de la pression	163
C.2.d.	<i>Elaboration de matériaux multiséquenceés</i>	163
C.2.d.i.	Introduction du carbure de silicium	163
C.2.d.ii.	Dépôt de revêtements multiséquenceés sur substrats plans de SiC	164
C.2.d.iii.	Dépôt de revêtements multiséquenceés sur composites C/C.....	168
C.3.	BILAN DE L'ETUDE DE LA CVD D'HfC.....	170
D.	FRITTAGE DE POUDRES D'HfC REVETUES PAR CVD EN LIT FLUIDISE SUR SUBSTRATS CARBONES	171
D.1.	DEPOT DE SiC SUR PARTICULES D'HfC PAR CVD EN LIT FLUIDISE	172
D.1.a.	<i>Poudre d'HfC revêtue de SiC</i>	172
D.1.b.	<i>Poudre d'HfC revêtue de SiC puis de Ti</i>	173
D.2.	FRITTAGE DES POUDRES REVETUES	173
D.2.a.	<i>Paramètres de frittage</i>	173
D.2.b.	<i>Frittage de la poudre sans titane</i>	174
D.2.c.	<i>Frittage de la poudre avec revêtement externe de titane</i>	174
D.3.	BILAN DE L'ETUDE SUR POUDRES REVETUES	175
E.	CONCLUSION.....	175
F.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV	177

CHAPITRE V: COMPORTEMENT A L'OXYDATION DES PAO	179
A. INTRODUCTION.....	181
B. COMPORTEMENT DES PAO JUSQU'A 1500°C PENDANT 3 HEURES	181
B.1. MATERIAUX TESTES	181
B.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	181
B.3. BILAN.....	182
C. COMPORTEMENT DES PAO A 1500°C APRES UNE RAMPE « FLASH ».....	182
C.1. MATERIAUX TESTES	183
C.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	184
C.2.a. <i>Comportement des matériaux carbonés revêtus</i>	184
C.2.b. <i>Comportement en oxydation des matériaux massifs</i>	184
C.2.b.i. Comportement des échantillons de référence	184
C.2.b.ii. Comportement des poudres revêtues	186
C.2.b.iii. Comportement des mélanges de poudres de SiC et d'HfC	187
C.2.b.iv. Discussion	189
C.3. BILAN.....	189
D. CONCLUSION.....	190
 CONCLUSION GENERALE	 191

INTRODUCTION
GENERALE

Les composites Carbone/Carbone (C/C) constituent des matériaux très largement utilisés dans différents domaines tels que l'aéronautique, le nucléaire ou encore la Formule 1. La légèreté, les excellentes propriétés mécaniques ainsi que les propriétés de friction de ces matériaux sont autant de bonnes raisons qui poussent chercheurs et industriels à les étudier et développer.

Dans le cadre de ce mémoire, l'accent a été mis sur une rare faiblesse de ces composites, à savoir leur très faible résistance à l'oxydation. Cet inconvénient important peut s'avérer catastrophique si le matériau est soumis à des conditions extrêmes : très hautes températures et flux d'air importants. Celles-ci peuvent être rencontrées dans certaines applications du spatial et de l'aéronautique. Cette forte sensibilité dans ce type d'environnement est d'autant plus préjudiciable que les vitesses de consommation du composite par l'oxygène sont extrêmement élevées. L'objectif final de cette thèse est la protection d'un composite C/C dans ces conditions extrêmes.

Le développement de composés susceptibles de stopper ou ralentir ce processus néfaste a depuis longtemps fait l'objet de nombreuses études visant à protéger le composite C/C soit en son sein par ajout d'inhibiteurs, soit en surface par dépôt d'un revêtement agissant comme une barrière.

C'est sur cette dernière voie que ce travail de thèse s'est orienté. En effet, elle apparaît comme la plus efficace dans des applications à très hautes températures. Parmi les nombreuses possibilités de protections, le choix s'est orienté vers une combinaison de matériaux réfractaires composée de carbure de silicium (SiC) et de carbure d'hafnium (HfC). Si le premier matériau est largement connu dans le milieu scientifique, le second l'est en revanche moins et l'étude de son élaboration constitue une part importante de ce mémoire.

Le carbure d'hafnium constitue le composé le plus réfractaire avec le carbure de tantale. Il possède l'avantage d'être stable sur une gamme de température très étendue. Bien que présentant l'inconvénient d'être sensible à l'oxydation dès les basses températures, il permet de former en environnement oxydant l'un des oxydes les plus réfractaires HfO_2 . Cette affinité importante avec l'oxygène a donc conduit à son association avec le carbure de silicium, céramique inerte aux basses températures et susceptible de protéger le carbure d'hafnium. Le concept principal retenu est basé sur un revêtement multiséquentiel $(\text{HfC/SiC})_n$ à n couches déposé sur le composite C/C, la première et la dernière sous-couche étant constituée de carbure de silicium.

Pour être viable, cette protection à l'oxydation (PAO) se doit d'être la plus dense et régulière possible afin d'assurer une couverture uniforme de l'ensemble du matériau. Les méthodes d'élaboration par voie gazeuse sont adaptées pour satisfaire à ces critères. Parmi elles, le dépôt chimique en phase gazeuse, ou CVD, apparaît comme une technique intéressante permettant de revêtir tous types de matériaux des formes simples aux complexes.

L'obtention du carbure d'hafnium par CVD se fait par la réaction d'un précurseur d'hafnium et d'un précurseur de carbone. Elle constitue une approche complexe et nécessite la prise en compte de deux étapes : (1) l'obtention du précurseur d'hafnium, appelée chloruration, dans un dispositif séparé et (2) la réaction des précurseurs dans l'enceinte de CVD.

La composition chimique du carbure d'hafnium et la détermination de l'influence des paramètres expérimentaux sont des points centraux pour l'élaboration d'une PAO de qualité. La thermodynamique constitue un outil prévisionnel intéressant dans le but de recueillir de précieuses informations aidant à l'étape d'élaboration. Une attention particulière y a été apportée en amont des études expérimentales.

D'autres méthodes d'élaboration peuvent se révéler intéressantes comme l'utilisation de voies mixtes telles que le couplage du dépôt en phase gazeuse de poudres revêtues avec la densification de ces poudres par frittage. Ainsi, un second concept est fondé sur l'enrobage de particules de carbure d'hafnium par du carbure de silicium par CVD en lit fluidisé puis son frittage par frittage flash. Il s'agira de valider par la suite, par le biais de tests d'oxydation à moyenne (1500°C) et haute température (2000°C), ces deux concepts basés sur l'association des deux carbures.

Ainsi, ce mémoire est composé de 5 chapitres :

- **La première partie** propose une revue des différentes PAO pour les composites C/C et expliquera les choix des deux carbures retenus. Un état de l'art sur l'élaboration du carbure d'hafnium par CVD permettra d'appréhender les conditions de dépôt utilisées dans la littérature.
- **La deuxième partie** expose les matériels et les méthodes utilisés pour l'élaboration des PAO ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques et environnementales. Les moyens pour les différentes techniques d'élaboration y sont également détaillés (CVD, lit fluidisé, frittage flash).
- **La troisième partie** traite de la modélisation thermodynamique de la CVD du carbure d'hafnium. Basée sur le système Hf-C-Cl-H, cette étude a pour but d'apporter des résultats prévisionnels utiles pour l'élaboration de ce matériau par voie gazeuse.
- **La quatrième partie** aborde l'élaboration des PAO. L'élaboration d'HfC constitue le cœur de ce chapitre menant à l'élaboration d'un premier concept de PAO fondé sur l'alternance de plusieurs séquences de dépôts des carbures SiC et HfC.

En parallèle, l'étude de poudres d'HfC revêtues par du SiC puis frittées constituera le dernier point abordé dans ce chapitre et permettra de présenter le second concept de PAO développé dans cette thèse.

- **La cinquième partie** présentera les résultats concernant la résistance à l'oxydation des composites C/C revêtus par les deux types de PAO. Différents moyens de test ont permis des sollicitations à 1500°C à des durées différentes (quelques secondes à quelques heures) choisies de manière à comprendre les comportements.

CHAPITRE I :

Etude bibliographique et positionnement du sujet

A. Contexte

Les progrès et l'évolution technologique réalisés dans les secteurs de pointe requièrent la mise en œuvre et l'utilisation de matériaux à hautes performances. Dans les applications à température modérée, les matériaux polymères ont peu à peu remplacé les métaux. Parallèlement à cela, les composites thermostructuraux peuvent remplacer les alliages métalliques réfractaires pour les hautes températures. Ces matériaux, capables de conserver leur structure initiale en température, présentent un gros intérêt industriel et constituent une voie de développement non négligeable.

Outre les composites à matrice céramique ou métallique, les composites à matrice carbonée et renfort de carbone (composite C/C), dont le constituant principal est le carbone sous une forme proche du graphite, constituent une famille thermostructurale très largement utilisée [CHR02]. On retrouve surtout ces composites dans le secteur aéronautique et spatial dans lequel les propriétés thermomécaniques exceptionnelles sont exploitées notamment pour les cols de tuyères, pour la propulsion de fusées (Figure 1a) ou bien pour les boucliers thermiques.

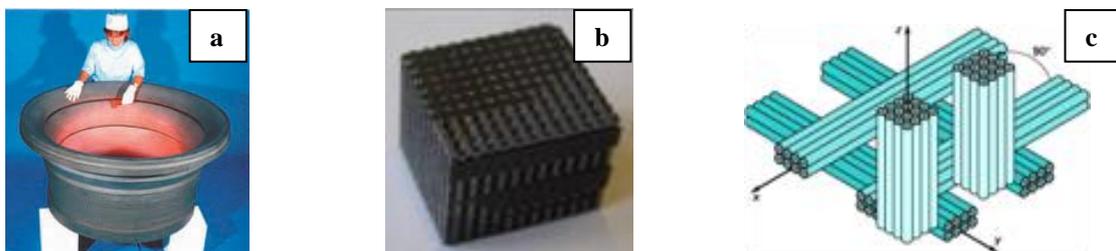


Figure 1 – (a) : Col de tuyère fabriquée pour des applications à haute température [Crédit Photo SAFRAN-SPS], (b) : préforme fibreuse brute 3D en carbone [DEK10], (c) : architecture 3D de la préforme [DEK10]

L'intérêt pour ces matériaux réside dans la bonne complémentarité des propriétés de chacun des trois composants (fibre, matrice et interphase). Le renfort fibreux supporte l'ensemble de la charge mécanique appliquée au matériau. Le choix du type de renfort fibreux (Figures 1b et 1c) ainsi que de son agencement est dicté par l'application finale du composite. La matrice est le deuxième constituant du composite et joue le rôle de répartiteur de charge, de liant et de protection vis-à-vis du renfort. Le renfort fibreux et la matrice sont reliés par l'interphase dont un des rôles est de rendre non fragile un matériau dont les constituants isolés sont fragiles.

Les composites C/C, dotés donc d'excellentes propriétés mécaniques, possèdent néanmoins l'inconvénient majeur de s'oxyder de façon significative à partir de températures relativement basses. Autour de 500°C, le carbone s'oxyde à l'air. Cette oxydation dépend de nombreux paramètres tels que la température, les pressions partielles d'oxygène et de vapeur d'eau et la présence d'impuretés pouvant jouer le rôle de catalyseur d'oxydation. S'accompagnant généralement d'une dégradation importante des propriétés mécaniques, l'oxydation provoque un réseau de porosités ouvertes et une décohésion fibre/matrice [DUV97].

L'intérêt pour les composites C/C pour des emplois à très haute température nécessite la mise en place de moyens de protection contre l'oxydation. Exposés à des flux d'air élevés et à des conditions ablatives sévères dans certaines applications (boucliers thermiques, cols de tuyère), d'autres matériaux doivent être associés à ces composites afin de leur permettre de résister à des températures de l'ordre de 2000°C pendant des laps de temps courts (quelques dizaines de minutes).

L'objectif de cette thèse est donc la mise au point d'une protection contre l'oxydation du composite. Après avoir abordé les différents aspects de l'oxydation des composites C/C, les modes de protection seront, par la suite, présentés.

B. Compréhension de l'oxydation des C/C

B.1. Introduction

On observe une perte de masse significative due à la dégradation sous air du matériau aux alentours de 500°C et une baisse des propriétés mécaniques s'aggravant avec l'augmentation de la température [COU98]. Pour illustrer ceci, une préforme fibreuse C/C perd 100% de sa masse en 90 minutes environ sous 2 litres/h d'air à 1100°C [NAS92].

B.2. Aspects de l'oxydation des composites C/C

B.2.a. Aspect thermodynamique de l'oxydation

Les produits majoritaires formés lors de l'oxydation du carbone sont le mono- et le dioxyde de carbone gazeux. Soulignons que le rapport $\text{CO}(\text{g})/\text{CO}_2(\text{g})$ augmente avec une augmentation de la température mais tend à diminuer avec une augmentation de la pression partielle d'oxygène [PIQ06]. En effet, ce comportement avec la température est confirmé si l'on considère l'évolution de l'enthalpie libre de ces deux réactions d'oxydation en fonction de la température (Figure 2). Au-delà de 800°C environ, le monoxyde de carbone devient le produit majoritaire (Equation 1).

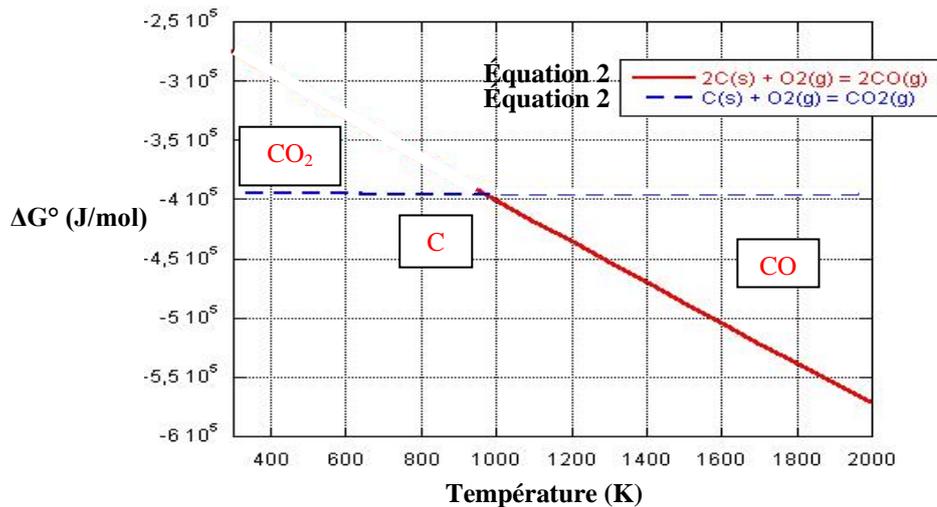


Figure 2 : Evolution de la différence d'enthalpie libre molaire standard à T en J/mol en fonction de la température [PIQ06]

B.2.b. Aspect macroscopique de l'oxydation

La réaction de gazéification du carbone est basée sur le principe d'une réaction hétérogène solide -gaz gouvernée par l'une des étapes suivantes :

- transfert externe à travers la couche limite autour du matériau des réactifs gazeux,
- transfert interne des réactifs gazeux au sein du milieu poreux,
- adsorption des réactifs à la surface,
- réaction chimique hétérogène en phase adsorbée conduisant à la formation des produits,
- désorption des produits qui franchissent dans l'ordre inverse les mêmes étapes jusqu'à leur diffusion finale à travers la couche limite.

Parmi toutes ces étapes, c'est la plus lente qui impose la vitesse globale de gazéification et donc la cinétique réactionnelle.

B.2.c. Aspect cinétique de l'oxydation

Comme le montre la figure 3, la vitesse d'oxydation du composite C/C augmente avec la température [YAS80] et diminue avec la durée d'exposition à l'air.

GADIOU *et al.* [GAD05] expliquent le contrôle de la réaction d'oxydation par la réaction de l'oxygène sur les sites actifs du carbone à des températures inférieures à environ 800°C. Ceci se traduit par l'augmentation de la surface spécifique et de la surface des sites actifs (ASA) du matériau [DUV97].

Vers 900°C, c'est la diffusion de l'oxygène via les défauts du carbone qui est l'étape limitante. Au-delà, LI *et al.* affirment que le mécanisme est gouverné par la diffusion de l'oxygène à travers la couche limite de la surface du composite [LI05a].

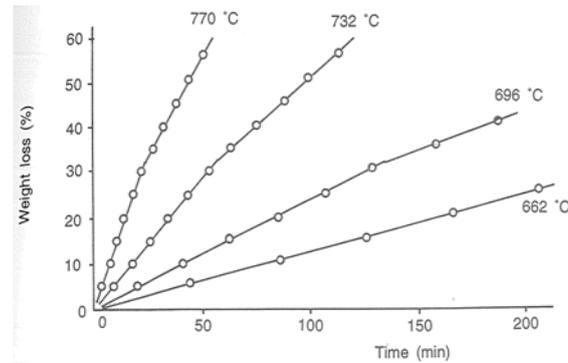


Figure 3 : Evolution de la perte de masse d'un composite C/C à l'air en fonction du temps pour 4 températures d'oxydation différentes [YAS80]

Les données les plus récentes concernant l'oxydation des composites C/C 2D, densifiés par voies mixtes (infiltration en phase gazeuse puis imprégnation liquide) de densité moyenne ($d \approx 1,75$) et d'un taux volumique de fibres de l'ordre de 33%, sont regroupées dans le Tableau 1.

Température d'oxydation (°C)	Débit oxydant (L/mn)	Variation de masse (%)	Variation de volume (%)	Durée	Caractéristiques du composite	Référence
900	O ₂ (0,5) + N ₂ (4,5)	-1,1	-0,1	5 mn	d=1,75 55x6x3 mm ³	[LI05b]
1300	O ₂ (0,5) + N ₂ (4,5)	-5,3	-3,5	5 mn	d=1,75 55x6x3 mm ³	[LI05b]
1500	Air	-96	/	2,5 heures	d=1,78 10x10x10 mm ³	[QIA05]

Tableau 1 : Données cinétiques concernant l'oxydation des composites C/C 2D

B.2.d. Paramètres influençant l'oxydation des composites C/C

Selon les composites C/C utilisés, la résistance à l'oxydation peut varier significativement. Les principales explications résident dans la microstructure et la microtexture du matériau.

La porosité du composite constitue un premier élément de réponse. En effet, les porosités ouvertes du matériau jouent un rôle prépondérant sur son comportement sous air. Situées en général le long des

fibres, elles représentent des chemins de diffusion de l'oxygène permettant donc l'attaque du composite.

Les interfaces entre les fibres et la matrice sont également à prendre en considération. La différence de coefficient de dilatation thermique entre la fibre et la matrice, génère lors de variations thermiques des microfissures dans la matrice. Afin d'éviter une propagation de ces fissures vers les fibres, l'interphase joue son rôle de déviateur de fissures en mettant en jeu des surfaces plus importantes que la section de la fibre. Ceci se traduit par une multifissuration de la matrice et un glissement des fibres en son sein. Les contraintes thermomécaniques engendrées par la suite créent des fissures plus grandes dans lesquelles l'oxygène diffuse et oxyde l'interphase. Ceci se traduit par la destruction de la liaison fibre/matrice [DUV97].

La microtexture de la matrice joue aussi un rôle important sur la résistance à l'oxydation du matériau. FISBACH [FIS77] compare ainsi les structures carbonisées à celles graphitisées. Il apparaît que ces dernières présentent une meilleure résistance sous air (Figure 4). Ceci s'explique par le fait qu'un traitement de graphitisation à haute température diminue les sites actifs de la surface du carbone susceptibles de réagir avec l'oxygène, libère les contraintes liées à la carbonisation des matrices et élimine les impuretés comme les éléments métalliques (Fe, Mn, Ni, Co...) qui sont connus comme étant des catalyseurs de l'oxydation des composites C/C. La graphitisation permet également une plus grande organisation de la structure carbonée.

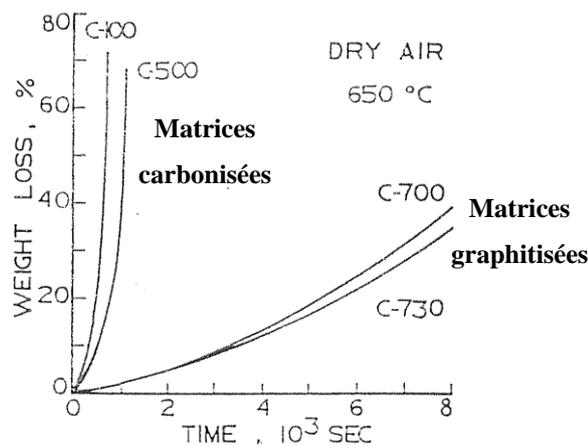


Figure 4 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps de composites à structures graphitisées (C-700, C-730) et carbonisées (C100, C-500) sous air sec à 650°C [FIS77]

Le second paramètre important susceptible d'influer sur l'oxydation des composites C/C est la nature de l'oxydant lui-même. En effet, la présence de vapeur d'eau dans l'air peut avoir une influence significative sur la vitesse de réaction.

Des études sur les fibres de carbone [AVR05a , AVR05b] montrent l'adsorption des molécules d'eau sur les sites actifs en bordure des plans de carbone à 600°C en entraînant une saturation de ces sites d'autant plus marquée que la microstructure du carbone est désorganisée.

A titre de comparaison, BONNETAIN *et al.* [BON65] comparent les valeurs de vitesses de réaction du graphite à 1000°C avec trois réactifs (O₂, CO₂ et H₂O) ramenées à 1000°C sous une pression de 1atm (Tableau 2).

<i>Réactif</i>	<i>Vitesses de réaction (mgC.m⁻²(BET).h⁻¹)</i>
O ₂	56.10 ⁴
CO ₂	21
H ₂ O	100

Tableau 2 : Vitesses de réaction du graphite à 1000°C avec trois réactifs différents sous 1 atm [BON65]

Les Tableaux 1 et 2 permettent d'apprécier les cinétiques d'oxydation d'un matériau carboné et les vitesses élevées de dégradation de ces matériaux. De plus, il a été montré que ces dernières dépendaient fortement de la qualité du matériau (porosité, qualité de l'interface fibre/matrice). Tous ces facteurs indiquent la nécessité d'une protection contre l'oxydation étanche et non fissurée du composite.

C. Protection des composites C/C

C.1. Présentation des méthodes de protection

La protection et la durée de vie en atmosphère oxydante d'un composite comportant une Protection Anti Oxydation (PAO) dépendent de deux critères majeurs :

- la capacité de la PAO à protéger le renfort fibreux et l'interphase par comblement des microfissures par une phase oxyde condensée ou bien par consommation des espèces gazeuses oxydantes le long de ces microfissures,
- la densité et l'ouverture des microfissures de la matrice.

Afin de pouvoir satisfaire ces conditions, divers matériaux et moyens d'élaboration peuvent être envisagés.

Néanmoins, les protections peuvent se décomposer en deux catégories distinctes :

- **les inhibiteurs d'oxydation**, qui assurent une protection au sein même du matériau en bloquant chimiquement la gazéification du composite,

- **les dépôts de surface**, qui protègent de façon externe le composite en limitant l'accès de l'oxydation vers le substrat.

C.2. Les inhibiteurs d'oxydation

Introduits dans la matrice, ces composés, essentiellement particuliers, ont pour but de diminuer la vitesse de combustion du carbone en venant se loger dans la porosité du matériau et en s'adsorbant sur les mêmes sites actifs que ceux de l'oxygène. Ils sont généralement introduits aussi bien lors de l'élaboration de la matrice que dans le matériau composite, par imprégnation des produits organiques précurseurs ou de solutions inorganiques. Au contact de l'oxygène, ils forment des barrières de diffusion aux extrémités des fissures en stoppant la diffusion du dioxygène.

Parmi les composés les plus efficaces, les composés borés (acide orthoborique H_3BO_3 , borates d'aluminium [MCK86]) sont souvent utilisés. Après imprégnation d'un composite C/C par H_3BO_3 et l'obtention d'oxyde de bore B_2O_3 , EHRBURGER [EHR86] constate qu'une teneur de 2% en masse de B_2O_3 permet déjà d'améliorer significativement la résistance à l'oxydation du composite sous air sec à 700°C (Figure 5).

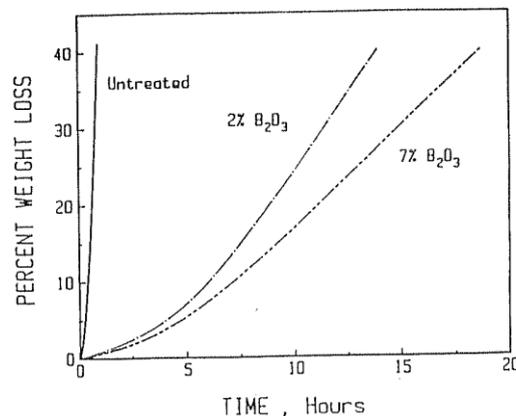


Figure 5 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps d'un composite non inhibé, inhibé à 2% et 7% en masse (température: 700°C, flux d'air sec: 6L/h) [EHR86]

En augmentant la proportion massique de B_2O_3 , l'auteur indique la formation d'une couche continue d'oxyde qui permet de cicatrifier les microfissures présentes dans le revêtement lorsque ce dernier est exposé à l'air à haute température. Toutefois, l'inconvénient de ce composé se situe dans sa température maximale d'utilisation et de son atmosphère. En effet, son efficacité a été estimée jusqu'à 700°C pour des applications longue durée (une dizaine d'heures). Ce composé commence cependant à se volatiliser à partir de 1000°C, ceci étant aggravé par la présence d'humidité. Vers 1300°C, B_2O_3 disparaît complètement en étant exposé 80 heures à l'air humide [PIQ06].

Pour ces températures, LO BIONDO [LOB95] préconise d'avantage l'utilisation de composés halogénés tels que MgF_2 .

D'autres alternatives aux borates ont également été étudiées. Citons les mélanges avec les borures métalliques : le borure d'hafnium HfB_2 et le borure de zirconium ZrB_2 .

Egalement introduits au sein de la matrice du composite C/C pendant son élaboration, cette association permet la formation de composés vitreux tels que les verres de borate avec une réflectivité améliorée par rapport aux borates.

Enfin, FITZER [FIT98] mentionne l'utilisation de phosphates pour la protection contre l'oxydation. Le plus repris est le composé $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ qui permet de laisser quasiment intact un composite C/C à 500°C (le composite inhibé subit un gain de masse alors que le matériau brut perd la moitié de sa masse pendant 6 heures sous air sec). Ces inhibiteurs ne sont cependant utilisés que pour des protections à basse température (inférieure à 800°C) et ne représentent pas une solution satisfaisante pour des applications à haute température abordées dans ce travail.

De plus, l'efficacité de ces composés n'est effective qu'à partir du moment où l'oxygène a déjà pénétré au sein du composite. L'inconvénient majeur est donc une combustion partielle du carbone afin d'obtenir un mode de protection efficace de ces inhibiteurs.

C.3. Les revêtements de surface

Dans le cadre d'une protection contre l'oxydation à haute température, ce sont les revêtements de surface qui sont privilégiés. De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer des structures et compositions de matériaux viables pour une gamme de température donnée. Celle-ci va fortement influencer sur la nature chimique des protections.

Ainsi, SAVAGE [SAV93] recommande de classer les PAO selon trois domaines de températures distincts :

- les basses températures : inférieures à 1500°C
- les températures moyennes : entre 1500 et 1800°C
- les hautes températures : au-delà de 1800°C . Ce domaine d'intérêt sera celui qui sera le plus largement repris dans le paragraphe suivant compte tenu des objectifs et des domaines d'application abordés dans cette thèse.

C.3.a. Les protections à basse température

C.3.a.i. Deux composés de base : le carbure et nitrure de silicium

Pour des températures inférieures à 1500°C, les composés à base de silicium sont les plus largement repris dans la littérature. Ces matériaux, tels que le carbure de silicium (SiC) ou bien le nitrure (Si₃N₄), demeurent d'excellents précurseurs formateurs de silice qui présentent l'avantage d'être une barrière de diffusion contre l'oxygène [BUC92, STR91].

Fort d'un coefficient de dilatation proche de celui d'un composite C/C, le SiC possède l'avantage de s'oxyder très lentement aux très basses températures (en-dessous de 1000°C) [SAK77].

Néanmoins, ce composé ne peut être utilisé seul pour deux raisons majeures.

En dessous de 1200°C, la viscosité de la silice (SiO₂) formée par oxydation est trop élevée pour venir combler les défauts et/ou microfissures du revêtement, chemins préférentiels de diffusion de l'oxygène. Ce phénomène, dit de « cicatrisation », peut être obtenu par addition d'éléments borés (B, HfB₂, B₄C). L'oxyde de bore B₂O₃, produit de leur oxydation formé au sein même du revêtement, est doté d'un bas point de fusion et d'une viscosité suffisamment faible pour venir colmater les microfissures du dépôt.

L'autre inconvénient concerne l'oxydation du carbure de silicium. Suivant la pression partielle d'oxygène au contact du SiC, la formation de SiO gazeux est privilégiée par rapport à celle de SiO₂ protectrice.

C.3.a.ii. Les matériaux à gradient de composition

Pour pallier à ces deux problèmes, l'élaboration de matériaux à gradient de composition apparaît comme une solution. En effet, leur gros avantage réside dans leur excellente adhérence au substrat venant de l'absence de microfissures issues de l'élaboration. En faisant peu à peu varier la composition chimique du dépôt, les caractéristiques mécaniques (coefficient de dilatation, module d'Young) varient progressivement dans le matériau permettant une accommodation des contraintes.

Ainsi, KOWBEL [KOW95] préconise deux méthodes d'élaboration différentes pour des applications inférieures à 1500°C. La première consiste en la réalisation d'un co-dépôt CVD de SiC et de carbone au contact du composite C/C s'orientant à terme vers un dépôt de SiC seul. Ce système est enfin complété par une couche externe de Si₃N₄. La seconde utilise la technologie de la CVD réactive en faisant réagir SiO en phase gazeuse homogène sur le composite. Un dépôt de silicium est ainsi créé puis transformé en Si₃N₄ par nitruration.

C.3.a.iii. L'élaboration de revêtements auto-cicatrisants

Une autre voie d'élaboration largement reprise dans la littérature est basée sur l'élaboration de revêtements autocicatrisants à base de Si-B-C et d'interphases à base de nitrure de bore BN [VAN04, VAN05].

La meilleure solution dans ce domaine de température (<1500°C) apparaît donc être un couplage de ces deux voies. VANDENBULCKE [VAN04, VAN05] s'est ainsi orienté vers un matériau sandwich avec deux couches de SiC et une couche intermédiaire comprenant un composé boré susceptible de former B₂O₃ (ici : SiBC et B₄C).

L'auteur indique une variation de masse quasi-nulle de ce multicouche lors d'une sollicitation de 6 heures à 1500°C. Ceci s'explique par le rôle de chacun des constituants dès les basses températures jusqu'à 1500°C. En effet, les formations de B₂O₃ dès 600°C, d'un verre de borosilice aux températures moyennes et d'un verre riche en silice aux températures plus élevées (l'enrichissement étant dû à la volatilisation progressive de B₂O₃ avec l'augmentation de la température) permettent une résistance à l'oxydation très satisfaisante du multicouche.

Ce type de revêtement remplit donc deux rôles essentiels pour la protection du composite. D'une part, il consomme l'oxygène par oxydation du revêtement à haute température et en limite sa propagation vers le renfort fibreux via le colmatage des microfissures matricielles par une phase oxyde cicatrisante. D'autre part, il dévie efficacement les fissures et les empêche d'atteindre le renfort fibreux rallongeant ainsi le chemin de diffusion de l'oxygène.

C.3.b. Les protections aux températures intermédiaires

Compte tenu de la forte volatilité de B₂O₃ au-delà de 1500°C, les composés borés utilisés seuls ne sont plus envisageables. Par ailleurs, cet oxyde peut subir une réduction carbothermique conduisant à la formation de B₄C et de CO gazeux. Ce dégagement gazeux de monoxyde de carbone provoque l'apparition de bulles dans la sous-couche protectrice entraînant sa décohésion. On peut faire les mêmes remarques pour la silice avec la formation du monoxyde de silicium gazeux SiO [NAR91].

Considérant ces remarques, il apparaît que le SiC et B₄C ne peuvent plus être utilisés seuls et qu'une sous-couche au contact du composite C/C est nécessaire. L'introduction de composés tels que les carbures métalliques permet une nette augmentation de la température limite d'utilisation de la protection assurée par l'oxyde et empêche la diffusion du carbone du composite vers l'oxyde.

Les carbures possédant une diffusivité apparente faible de carbone jouent donc parfaitement le rôle de barrière de diffusion. Les carbures ultra-réfractaires HfC, ZrC, TiC et TaC possèdent bien cette propriété et apparaissent comme candidats potentiels pour l'élaboration d'une sous-couche.

Ces carbures présentent donc des propriétés intéressantes mais d'autres alternatives ont déjà été étudiées par le passé avec un intérêt particulier pour les oxydes. Ainsi, SAVAGE [SAV93] propose un système basé sur un empilement d'une sous-couche de SiC, revêtue d'une couche d'un silicate réfractaire.

Cette proposition a été maintes fois reprise notamment par DAMJANOVIC *et al.* [DAM05] qui utilisent la mullite $Al_6Si_2O_{13}$ comme couche extérieure protectrice du SiC. L'avantage de ce système réside dans la coexistence d'une phase liquide dans le cas de l'assemblage mullite + SiC. En effet, dès 1600°C, des bulles de CO se forment au niveau des fissures formées dans le SiC. Ces dernières sont par la suite recouvertes par cette phase liquide.

Néanmoins, l'inconvénient majeur est la fissuration de la couche protectrice de silice à partir de 1650°C du fait de la production de composés très volatils comme SiO et CO formés par réaction interfaciale avec le SiC [NAR91].

C.3.c. *Protections aux très hautes températures*

Au-delà de 1800°C, le système couplant le SiC aux silicates réfractaires présente des propriétés physiques et chimiques insuffisantes. D'autres voies ont donc été explorées faisant intervenir des composés réfractaires capables de résister aux très hautes températures. Il peut d'agir de borures (HfB₂ ou ZrB₂), d'oxydes (ZrO₂, Al₂O₃, HfO₂, ThO₂, Y₂O₃), de carbures (HfC, ZrC, TiC et TaC) ou bien une combinaison de tous ces matériaux.

C.3.c.i. Les PAO monocouches à base de borures et de carbures

Parmi les assemblages les plus stables et les plus résistants à l'oxydation, le couplage d'HfB₂ (ou ZrB₂) et du SiC est le plus étudié [LES07, MON07].

Mélangés intimement avec le carbure de silicium, il a été admis que ces diborures s'oxydaient à cœur de façon catastrophique [BEL07]. Toutefois, BELOSI a montré l'intérêt du SiC qui, en s'oxydant, vient passiver le diborure.

Concernant l'oxydation importante d'HfB₂, des comportements similaires ont été observés sur ZrB₂, HfC [BEL05] ainsi que pour ZrC [STO67]. Une récession rapide de la sous-couche de carbure y a été montrée favorisant une diffusion rapide du carbone vers l'oxyde provoquant ainsi sa réduction.

Ces composés, dont la combinaison avec d'autres matériaux est donc essentielle, commencent à s'oxyder dès les basses températures aux alentours de 500°C de façon très rapide. Cette vitesse élevée s'explique par la formation d'oxydes aux joints de grains, ce qu'a montré STORMS [STO67] pour ZrC.

Ce phénomène entraîne par la suite une séparation mécanique des grains qui augmente la surface d'oxydation jusqu'à environ 1300°C. Au-delà, la plasticité du matériau oxydé est suffisante pour laisser intact le matériau. La combinaison de ces matériaux ultra-réfractaires avec d'autres composés apparaît comme indispensable, que ce soit dans le cadre d'un mélange intime ou bien d'un assemblage multicouche.

C.3.c.ii. Les PAO « multicouches »

S'appuyant sur ces considérations, KAPLAN *et al.* [KAP94] ont breveté un empilement d'une vingtaine de couches HfC-SiC (Figure 6). L'épaisseur individuelle des couches de SiC (de l'ordre de 3µm) est plus importante que l'épaisseur individuelle des couches d'HfC (1 à 2µm) de façon à ce que le coefficient de dilatation thermique (CDT) global de la PAO se rapproche de celui du SiC, ce dernier ayant un coefficient de dilatation intermédiaire entre celui du composite C/C et d'HfC. Jouant sur le nombre d'interfaces présentes dans la PAO, la résistance à l'oxydation est améliorée du fait de la déviation à chaque interface des fissures, chemins préférentiels de diffusion de l'oxygène vers le composite C/C. La première couche en contact avec le composite C/C à protéger est le SiC du fait de son CDT. La couche externe est constituée du même matériau afin d'éviter l'oxydation d'HfC dès les très basses températures.

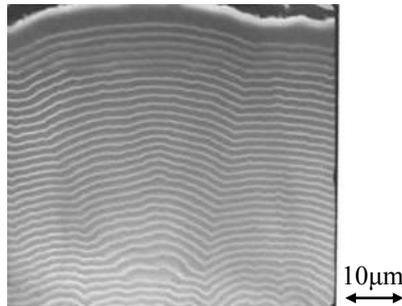


Figure 6 : Multicouche HfC-SiC breveté par la société ULTRAMET [KAP94]

C.3.c.iii. Les PAO à base d'oxydes

Pour des temps d'oxydation très longs au-delà de 1800°C, SAVAGE [SAV93] préconise des mélanges d'oxydes ultra-réfractaires : ZrO₂, HfO₂, Y₂O₃, ThO₂ et Al₂O₃. Toutefois, leur perméabilité vis-à-vis de l'oxygène est plus faible que celle de la silice et leur coefficient de dilatation élevé. Ces systèmes nécessitent donc d'être, eux aussi, associés à des sous-couches de transition.

STRIFE et SHEEHAN [STR88] proposent un empilement de quatre couches selon le séquençage suivant : HfO₂/SiO₂/HfO₂/HfC. La couche de silice, jouant de nouveau le rôle de barrière de diffusion à l'oxygène, stopperait de façon efficace la propagation de fissures engendrées dans la couche externe d'HfO₂.

Par ailleurs, d'autres oxydes permettent d'allier un coefficient de dilatation faible et une stabilité thermique à haute température (i.e. : une pression de vapeur faible). Il s'agit de titanates de thorium, de zirconium et d'hafnium. Néanmoins, ces matériaux présentent l'inconvénient d'avoir une structure cristalline anisotrope et donc de se fissurer lors de refroidissements pendant leur élaboration.

C.3.c.iv. Les PAO à base de métaux nobles

Une voie d'exploration attractive pour la protection des composites C/C a été le dépôt de métaux nobles. Dotés d'une ductilité élevée à haute température, des matériaux tels l'iridium utilisé seul [WRI67] ou en combinaison avec le rhénium [TUF98] ont été envisagés.

L'iridium est le plus souvent repris et a été utilisé dans de nombreux alliages métalliques pour des applications à très haute température [YAM98]. Il a l'avantage d'être une barrière à l'oxygène très efficace (sa perméabilité est inférieure à celle de la silice). De plus, son caractère réfractaire (température de fusion de l'ordre de 2400°C) et sa stabilité chimique vis-à-vis du carbone en font un candidat potentiel pour une PAO haute température. Néanmoins, la résistance à l'oxydation intrinsèque de l'iridium est fortement altérée avec la formation d'espèces volatiles IrO₂ et IrO₃. La stabilisation de cette PAO par incorporation d'aluminium [CLI90] et/ou de cobalt [HOS00] se fait toutefois aux dépens de la réfractarité de l'alliage ainsi créé (diminution de 700°C par incorporation de 55% molaire d'aluminium).

D'autres alliages ont été testés : Zr-Pt [ALV91], Hf-Ta [MAR65], Pt-Si [TOM93] mais les protections restent très insuffisantes.

Le passage en revue des différentes méthodes de PAO oriente notre choix vers les composés réfractaires compte tenu des objectifs. La combinaison de plusieurs matériaux apparaît comme essentielle car aucune PAO ne peut résister individuellement aux très hautes températures.

Les assemblages multicouches compatibles chimiquement (type : carbure/carbure ou borure/borure) constituent une solution intéressante.

D. Choix d'une PAO haute température

La gamme de température dans laquelle le composite doit être protégé influence donc beaucoup la nature chimique des matériaux constituant la PAO. Quelle que soit la température de sollicitation, cette dernière doit remplir un certain nombre de critères dans un souci d'efficacité (Figure 7 [RIC03]).

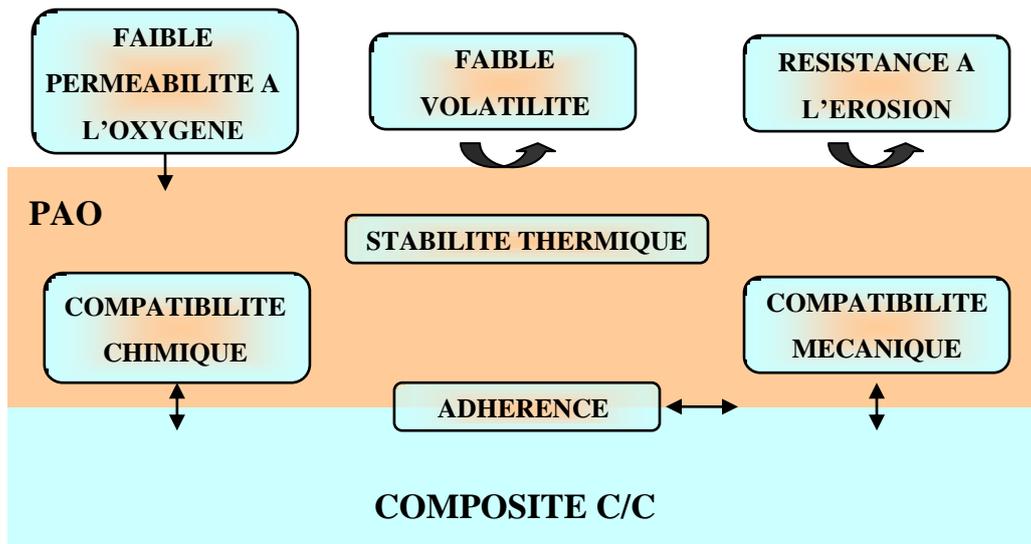


Figure 7 : Critères physicochimiques pour la mise en œuvre d'un revêtement de surface de PAO [RIC03]

D.1. Critères de sélection

D.1.a. *Comportement thermomécanique et thermochimique*

Tout d'abord, il est essentiel que le carbone provenant du substrat à protéger ne diffuse pas à travers le revêtement afin d'éviter la réduction carbothermique des oxydes formés en surface sous l'action de l'oxygène.

En plus de constituer une barrière au carbone, la fonction majeure d'une PAO reste d'agir comme une barrière de diffusion efficace vis-à-vis de l'oxygène, afin d'éviter sa pénétration au sein du matériau à protéger. Un revêtement avec une faible perméabilité à l'oxygène constituera donc un matériau protecteur capable de ralentir au maximum la diffusion de l'oxygène au sein du composite C/C. De ce point de vue, les protections les plus efficaces sont les oxydes tels la silice qui possèdent une perméabilité intrinsèque à l'oxygène optimale qui sera abordée plus en détail dans la partie suivante. La microstructure du revêtement est également à prendre en compte, la faible perméabilité d'un dépôt de surface sera inutile s'il est fissuré.

Les principales sources de fissuration peuvent être de trois natures différentes.

D.1.a.i. 1^{ère} cause : la structure du matériau

La première cause peut être une modification de la structure du matériau lors d'un changement de température induisant une variation de volume élémentaire. Les deux oxydes les plus réfractaires HfO_2 et ZrO_2 illustrent parfaitement ce problème de polymorphisme (transition monoclinique/quadratique [BAV90]), source de la formation de fissures.

D.1.a.ii. 2^{ème} cause : les contraintes thermiques

Les contraintes thermiques constituent la seconde origine probable de la fissuration au sein d'un dépôt de surface ou bien à l'interface avec le substrat carboné. Elles peuvent apparaître pendant l'élaboration du dépôt au refroidissement notamment pour les applications à haute température.

Ces contraintes induites dépendent également de l'écart des coefficients de dilatation thermique entre le composite et le revêtement. Pour pallier à ce problème, un bon accord des coefficients de dilatation entre le composite et le dépôt est nécessaire. Dans le cas d'un écart trop important, l'introduction d'une sous-couche avec un coefficient de dilatation intermédiaire peut se révéler une alternative intéressante. Si toutefois les fissures apparaissent inévitablement, leur déviation par un matériau ductile (i.e. : le rhénium) ou anisotrope (i.e. : le pyrocarbone) judicieusement placé en surface du dépôt ou bien du substrat retarde efficacement la propagation de fissures vers le substrat carboné.

D.1.a.iii. 3^{ème} cause : l'anisotropie du matériau

La dernière source probable de fissuration est l'anisotropie de la PAO. Ce problème est souvent résolu en jouant sur la composition du matériau à l'interface avec l'introduction d'un gradient de composition permettant une variation continue des propriétés mécaniques. Le principal avantage de cette méthode est la répartition des contraintes d'origine anisotrope sur un volume plus grand.

De plus, la compatibilité à l'interface entre le carbone et le dépôt peut promouvoir une bonne adhésion par le biais d'une liaison chimique forte et par les compatibilités mécanique et chimique des matériaux utilisés. Ceci peut se traduire soit par l'interpénétration des matériaux à l'interface dans leurs porosités respectives ou soit par réaction chimique *in-situ* avec la formation d'une troisième phase.

D.1.b. Aspect réfractaire de la PAO

Les matériaux réfractaires sont à privilégier en prêtant une grande attention à la stabilité thermique et chimique des constituants du système de PAO jusqu'à leur température de fusion. Leurs oxydes formés après oxydation se doivent également d'être les plus réfractaires possibles afin d'assurer une durée de vie la plus longue possible.

D.2. Analyse des propriétés intrinsèques par famille

Les candidats potentiels pour l'élaboration d'une PAO viable à haute température sont théoriquement nombreux. L'état de l'art des protections envisageables a montré que les borures, les oxydes, les nitrures ou encore les carbures permettaient d'obtenir de bons résultats. Néanmoins, il a été précédemment montré que la réfractarité de la PAO jouait un rôle important sur la stabilité en température du revêtement et devra excéder 3000°C. La Figure 8 indique les candidats potentiels en fonction de leur température de fusion ou de sublimation [FAH07].

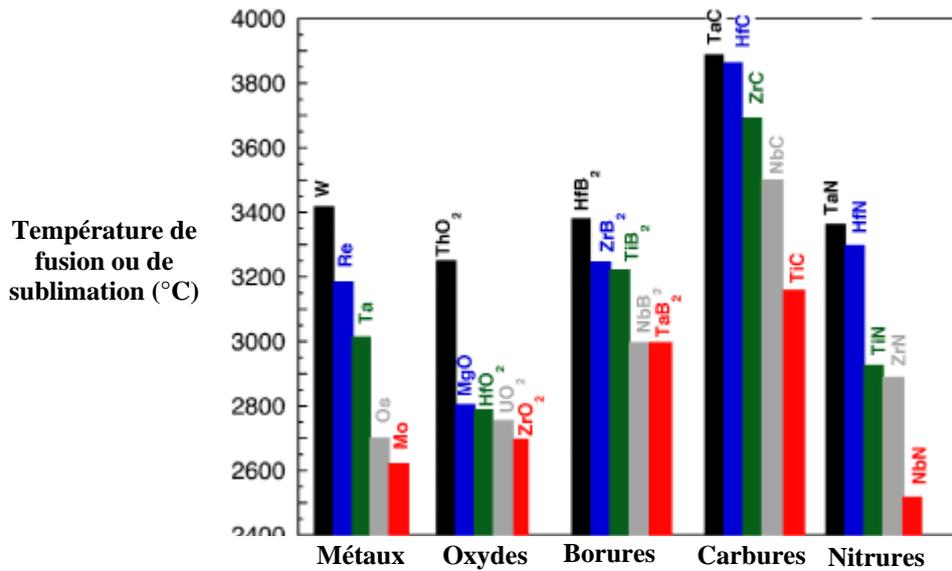


Figure 8 : Classement par famille de composés réfractaires selon leur température de fusion [FAH07]

Les céramiques les plus réfractaires sont les carbures de métaux de transition IVa (Ti, Zr, Hf) et Va (Nb, Ta) avec des températures de fusion dépassant 3000°C tendant à favoriser ces composés par rapport aux borures ou aux oxydes. Les métaux W et Re ont été éliminés pour leur faible résistance à l'oxydation.

Les interactions avec le substrat carboné sont à prendre en compte pour tous ces matériaux en termes de compatibilités thermomécanique et thermochimique.

Le CDT de la PAO doit approcher autant que possible celui du composite. Entre la température ambiante et 2000°C, le CDT d'un composite C/C haute densité ($d \approx 1,9$) varie entre -2 et $+2 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (Figure 9) [EPH10].

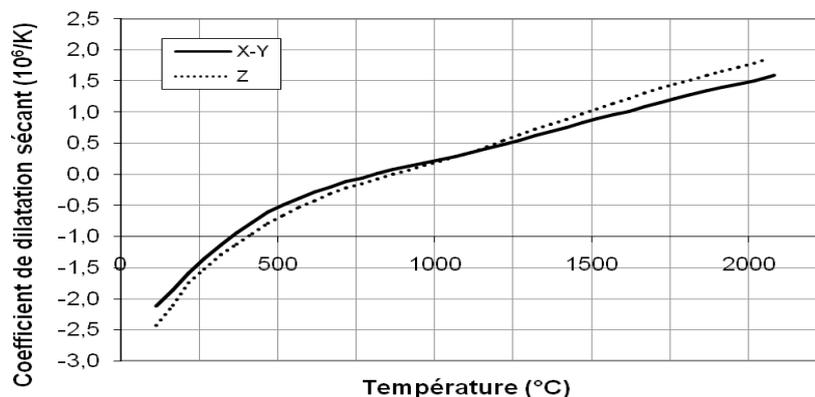


Figure 9 : Evolution du CDT d'un composite C/C haute densité en fonction de la température [EPH10]

Le composite présente donc la particularité de se rétracter à température ambiante. Cet élément doit donc être pris en compte et passe par le relevé des CDT des borures, oxydes, nitrures et carbures (Figure 10a). Enfin, la protection sélectionnée devra également être stable thermiquement. Une pression de vapeur faible des différentes céramiques sera donc un élément important pour le choix de la PAO finale (Figure 10b).

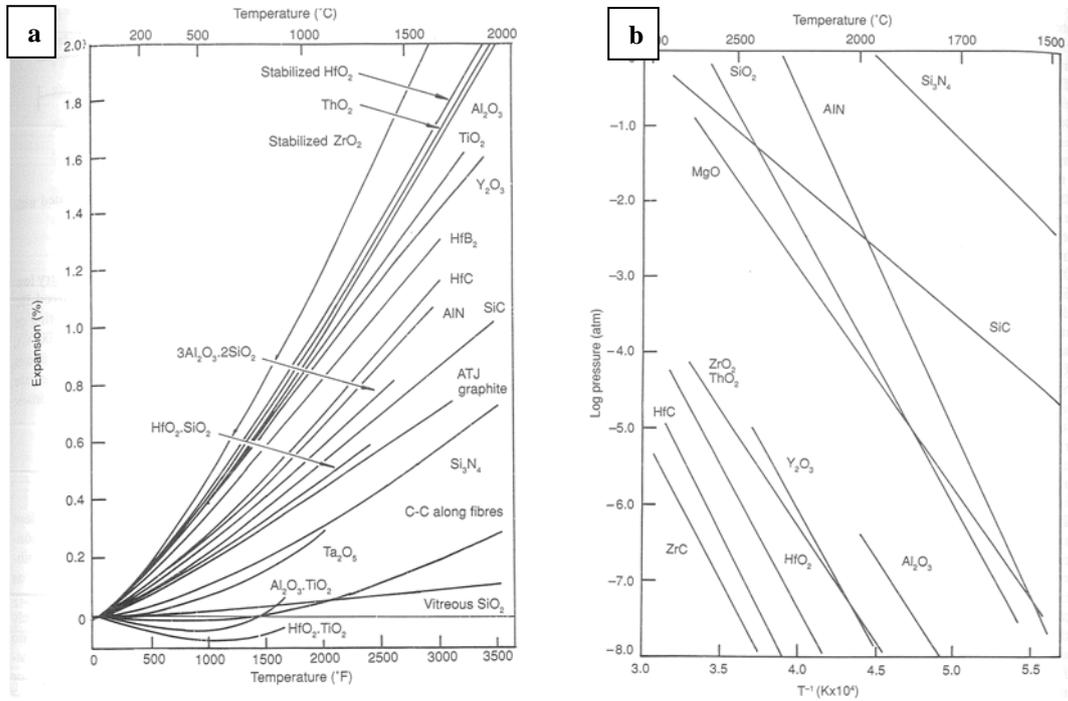


Figure 10 - (a): Dilatation thermique des céramiques en fonction de la température
(b) : Pression de vapeur de certaines céramiques en fonction de la température [SAV93]

L'analyse de toutes ces propriétés est effectuée ici par famille de matériaux.

D.2.a. Les oxydes

Les oxydes constituent le premier et le plus large groupe des matériaux céramiques. Ils sont caractéristiques d'une bonne inertie chimique et de bonnes propriétés à haute température.

Le Tableau 3 recense les propriétés des oxydes les plus réfractaires utilisables pour une PAO à haute température.

Composé	Conductivité thermique (W/m.K)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de dilatation thermique ($\cdot 10^{-6}/K$)
HfO ₂	2	280	6,5
ZrO ₂	3	210	10
Al ₂ O ₃	29	380	7,9

Tableau 3 : Propriétés physiques des oxydes les plus réfractaires [PIE96]

Les oxydes présentant une température de fusion supérieure à 2000°C sont peu nombreux. Hormis HfO_2 , ils présentent des coefficients de dilatation thermique relativement élevés dont la valeur atteint $10 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pour la zircone, valeur excessivement éloignée de celle d'un composite C/C. Bien que présentant des pressions de vapeur faibles (Figure 10b), ces composés se dilatent de façon importante en température atteignant 2% à 2000°C pour les oxydes les plus réfractaires (ThO_2 , HfO_2 et ZrO_2). Ils nécessitent donc l'introduction d'une ou plusieurs sous-couches d'adaptation.

Un autre inconvénient majeur des oxydes réside dans les faibles liaisons carbone/oxyde qui interviennent au début du dépôt de la PAO. Ceci se traduit donc par une adhérence faible. Etant donné leurs propriétés de bons conducteurs ioniques, les oxydes présentent une certaine perméabilité à l'oxygène (Figure 11) qui varie suivant l'oxyde considéré. La silice apparaît comme la meilleure barrière à l'oxygène sur une large plage de température. Toutefois, cet oxyde présente une pression de vapeur très élevée (Figure 10b).

Enfin, l'utilisation de la plupart de ces oxydes au contact même du composite C/C est sujette à leur réduction par le carbone du substrat ou le monoxyde de carbone et constitue donc un inconvénient majeur.

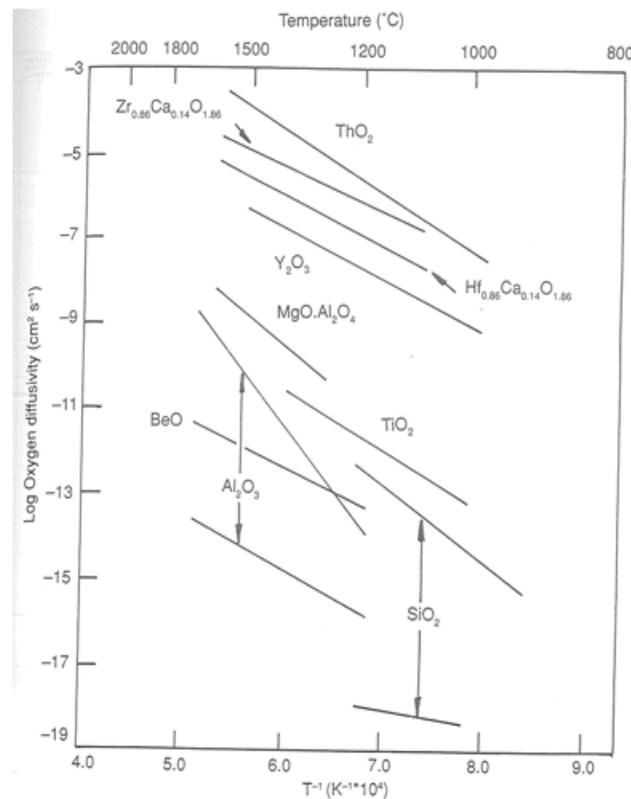


Figure 11 : Diffusivités apparentes de l'oxygène dans la silice et dans certains oxydes polycristallins [FRE80]

D.2.b. Les borures

Bien que le bore forme des borures stables avec beaucoup d'éléments comme le carbone ou l'azote, seuls les borures des métaux de transition présentent un intérêt particulier pour la protection à l'oxydation à très haute température. Du point de vue de la réfractarité, ce sont les borures des métaux de transition des groupes IVa (Ti, Zr, Hf) et Va (V, Nb, Ta) qui semblent les plus attractifs (Figure 8). Ces borures réfractaires ont une structure gouvernée par la configuration du bore. Ceci favorise clairement les propriétés métalliques comme des conductivités thermiques et électriques élevées. La stabilité chimique, qui est directement en lien avec la structure électronique du métal, décroît depuis les borures du groupe IVa jusqu'aux borures du groupe Va. Ainsi, ce sont les borures les plus stables (TiB_2 , ZrB_2 et HfB_2) qui présentent un intérêt particulier.

Le Tableau 4 regroupe les propriétés intéressantes des borures des groupes IVa et Va.

<i>Composé</i>	<i>Conductivité thermique (W/m.K)</i>	<i>Module d'Young (GPa)</i>	<i>Coefficient de dilatation thermique ($\cdot 10^{-6}/K$)</i>
HfB ₂	6,3	500	6,3
TaB ₂	10,9	687	5,8
ZrB ₂	23,6	496	6,6
NbB ₂	24	638	5,5
TiB ₂	24	541	6,6

Tableau 4 : Propriétés physiques des borures les plus réfractaires [PIE96]

La température de fusion des borures est supérieure et dépasse pour la plupart 3000°C. Leur coefficient de dilatation thermique est moins élevé que celui des oxydes mais reste encore très éloigné de celui d'un composite C/C.

Toutefois, la limitation majeure pour l'utilisation des borures comme protection reste l'évaporation progressive de l'oxyde de bore formé à partir de 1000°C (Figure 12). En dessous de ce seuil, un phénomène de colmatage des fissures est assuré par la viscosité de l'oxyde.

Pour des applications supérieures à 1800°C, PARTHASARATHY [PAR07] considère que l'oxyde de bore est complètement volatilisé laissant en surface une structure d'oxyde d'hafnium HfO₂ colonnaire et poreuse.

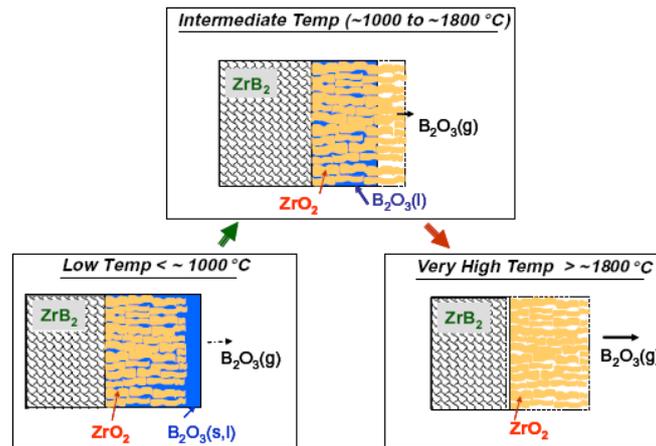


Figure 12 : Evolution de l'oxydation de ZrB_2 à l'air en fonction de la température [PAR07]

Dans le cas d'objets réutilisables, l'autre frein à l'utilisation de borures réfractaires est leur aptitude à former des phases intermédiaires lors d'un refroidissement, source d'instabilités au contact avec le composite. La Figure 13 montre l'exemple du diagramme binaire Hafnium – Bore où apparaît le monoborure d'hafnium à 2100°C.

De plus, la présence d'un eutectique à une température de 1800°C pour 87% atomiques d'hafnium constitue un inconvénient supplémentaire à l'emploi de borures réfractaires.

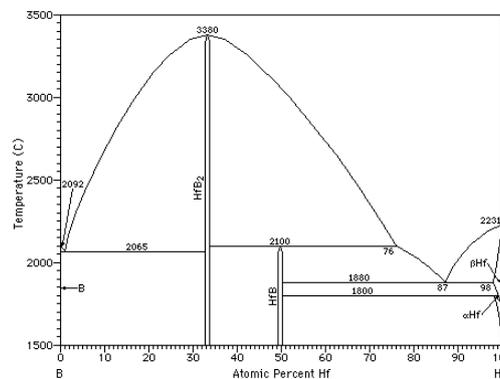


Figure 13 : Diagramme binaire Hafnium - Bore montrant la présence d'un eutectique et d'une phase intermédiaire HfB indésirable [TAP2.2]

D.2.c. Les nitrures

Parmi tous les nitrures, les composés réfractaires du groupe IVa (HfN , TiN et ZrN) sont ceux qui présentent le plus d'intérêt du point de vue de la réfractarité. Possédant des températures de fusion globalement équivalentes à celles des borures réfractaires, les nitrures possèdent des CDT généralement supérieurs aux borures (Tableau 5).

<i>Carbure</i>	<i>Conductivité thermique à 20°C (W/m.K)</i>	<i>Module d'Young (GPa)</i>	<i>Coefficient de dilatation thermique à 20°C ($\cdot 10^{-6}/K$)</i>
HfN	19	480	6,9
ZrN	28,2	328	7,3
TiN	28,9	390	9,4

Tableau 5 : Conductivité thermique, module d'Young et CDT des nitrures les plus réfractaires [PIE96]

Le nitrure d'hafnium est le seul composé dont le CDT approche celui des borures. Toutefois, HfN peut présenter une sur-stœchiométrie éventuelle en atomes d'azote ($HfN_{1,12}$) [PIE96] pouvant créer d'éventuelles instabilités au contact du composite ou bien d'un autre élément réfractaire de la PAO (dans le cadre d'un multicouche par exemple). Pour des raisons de stabilités thermochimiques et thermomécaniques, ces composés ne seront pas développés dans le cadre de ce travail.

D.2.d. Les carbures

Les carbures constituent la famille de céramiques la plus compatible chimiquement avec le composite C/C à protéger. Comme pour les borures, ce sont les carbures des groupes IVa et Va qui présentent le plus d'intérêt du point de vue de la réfractarité.

La famille des carbures contient les éléments les plus réfractaires avec notamment les carbures d'hafnium et de tantale dont la température de fusion avoisine 4000°C. La Figure 8 met en évidence une différence d'environ 800°C entre le carbure et le borure le plus réfractaire, ce qui tendrait à avantager les carbures.

Le coefficient de dilatation thermique des carbures réfractaires est globalement proche de celui des borures.

Les carbures du groupe IVa (Ti, Zr, Hf) semblent être les composés satisfaisant le plus grand nombre de critères. Plus stables en température que les carbures du groupe Va et présentant des pressions de vapeur faibles au-delà de 2500°C (Figure 10b), ces carbures présentent la particularité d'être considérés comme des carbures interstitiels. Le Tableau 6 recense les propriétés intéressantes des carbures du groupe IVa et Va. En effet, ces composés admettent une large zone de non-stœchiométrie (M_xC_{1-x}) (Figure 14a).

<i>Carbure</i>	<i>Conductivité thermique à 20°C (W/m.K)</i>	<i>Module d'Young (GPa)</i>	<i>Coefficient de dilatation thermique à 20°C ($\cdot 10^{-6}/K$)</i>
HfC	16,3	480	6,6
TaC	21,9	550	6,3
ZrC	20,5	495	6,7
NbC	15	421	6,6
TiC	17,2	494	7,4

Tableau 6 : Propriétés physiques des carbures les plus réfractaires [PIE96]

Au contraire des composés ligne comme B_4C , ou SiC (Figure 14b), l'obtention de composés $Hf(Zr)_x C_{1-x}$ déficitaires en carbone constitue un avantage dans l'optique d'une meilleure adhérence au composite par diffusion du carbone du substrat vers le carbure sous-stœchiométrique. Cette non stœchiométrie s'accompagne d'une variation des propriétés physiques (ex : paramètres de maille ($HfC_{0,54}$: 4.61\AA – HfC : 4.64\AA) [SOU97], microdureté ($HfC_{0,62}$: $1800HV_{0,05}$ - HfC : $2800HV_{0,05}$ [SAM71]))

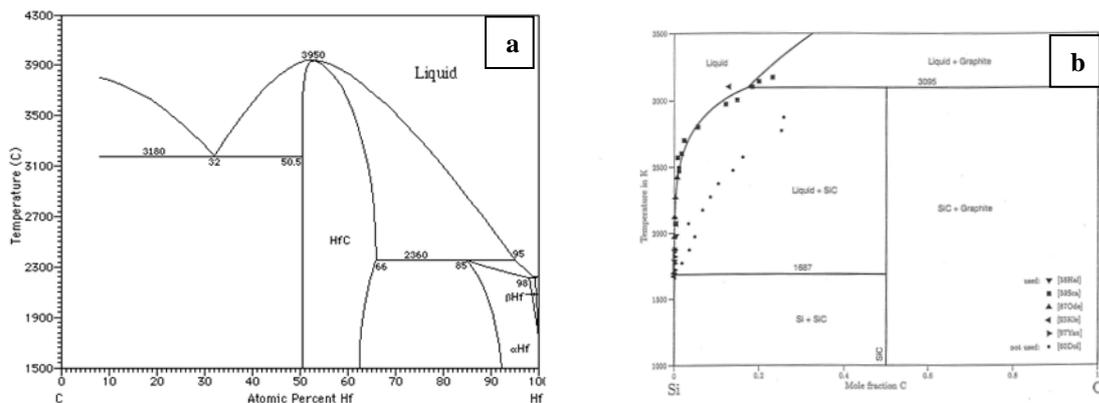


Figure 14 : Comparaison des domaines d'existence entre (a) : un carbure lacunaire en carbone ($Hf_x C_{1-x}$) [TAP2.2] et (b) : un composé ligne (SiC) [GRO96]

D.2.e. Les carbonitrides

L'azote est un élément réactif dans un système métal – carbone. La formation de carbonitrides de métaux réfractaires (i.e. : ceux du groupe IVa) est donc possible (le nitrure et le carbure des métaux du groupe IVa sont totalement miscibles et cristallisent dans la même structure NaCl). Ceux-ci présenteraient une meilleure résistance à l'oxydation que le carbure correspondant par le comblement des lacunes du carbure $M_x C_{1-x}$ par les atomes d'azote.

Toutefois, les travaux traitant de l'oxydation de ces carbonitrides réfractaires n'ont pas permis de dégager d'intérêt majeur par rapport aux nitrures, carbures ou aux métaux (CAILLET *et al.* montrent une similitude entre l'oxydation du titane et celle de TiCN [CAI73]). Malgré leurs propriétés mécaniques intéressantes (utilisation de TiCN dans le domaine des outils de coupe [BOL01]), l'utilisation de ces matériaux comme PAO n'a pas été retenue.

D.3. Combinaison des propriétés : le système multicouche carbure/carbure

Ces carbures seront donc les composés privilégiés pour la protection des composites C/C. Le carbure d'hafnium (HfC), céramique la plus réfractaire avec le carbure de tantale (TaC), présente un intérêt tout particulier du point de vue de la stabilité thermique aux très hautes températures.

De plus, l'oxydation de ce composé permet l'obtention de l'oxyde d'hafnium HfO_2 , oxyde le plus réfractaire (Figure 8) avec l'oxyde de thorium mais dont la perméabilité à l'oxygène est plus importante (Figure 11). Toutefois, il convient d'analyser les propriétés de résistance à l'oxydation de ce composé et d'inclure, le cas échéant, un autre carbure qui permettra la protection du composite.

D.3.a. *Résistance à l'oxydation du carbure d'hafnium*

L'hafnium présente une très grande affinité avec l'oxygène. Dès 1000°C, la solubilité de l'oxygène dans l'hafnium atteint 20% atomique (Figure 15).

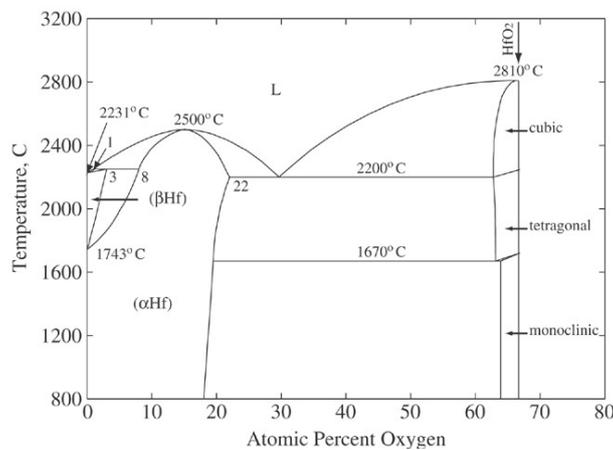


Figure 15 : Diagramme de phase binaire Hf-O [MAS90]

L'oxydation de l'hafnium apparaît dès 350-400°C selon des lois successives logarithmique, parabolique puis linéaire en fonction du temps [SME57, VOI94].

Le carbure d'hafnium présente un comportement à l'oxydation similaire à celui de l'hafnium dès les basses températures. SHIMADA [SHI92] a analysé l'évolution de la masse d'HfC soumis à des

pressions partielles d'oxygène entre 4 et 16kPa jusqu'à environ 600°C. L'oxydation dès 430°C a été mise en avant avec la formation de l'oxycarbure. Par la suite, le processus d'oxydation est contrôlé par un mécanisme de diffusion de l'oxygène à travers de la couche d'oxyde formée. Dans ce travail, il est intéressant de noter que l'énergie d'activation trouvée (197kJ/mol) est semblable à celle dans le processus d'oxydation de l'hafnium métallique entre 350 et 600°C.

HOLCOMB *et al.* [HOL93] analysent le comportement en oxydation du carbure d'hafnium entre 1200°C et 2000°C sous différentes atmosphères (air, oxygène, atmosphère modifiée). Le résultat le plus important concerne la cinétique d'oxydation, qui reste indépendante de la température jusqu'à environ 1800°C. Les auteurs mettent également en avant la concentration importante de porosités dans la couche d'oxyde provoqué par la formation importante de CO gazeux rejoignant ainsi les observations faites sur les borures réfractaires HfB₂ et ZrB₂ [PAR07]. La cinétique est gouvernée par la diffusion des espèces gazeuses CO, CO₂ et O₂.

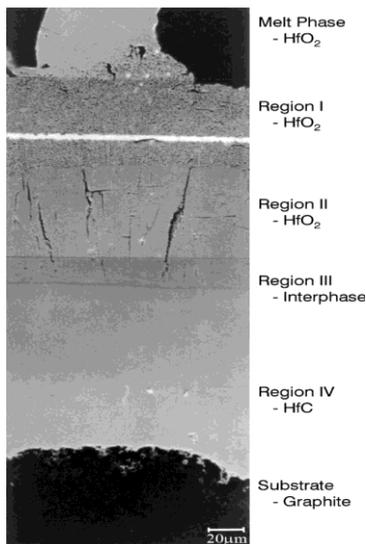


Figure 16 : Microstructure (vue en section) d'un dépôt d'HfC oxydé à 2700°C pendant 30s au four à arc [OPE04]

Au-delà de cette température-seuil, la vitesse d'oxydation du carbure augmente avec la température. Sachant que la pression partielle de CO à l'interface HfC/HfO₂ augmente de manière très importante (atteignant théoriquement une atmosphère [BER63]) et que l'oxyde devient de plus en plus ductile, les pores grossissent considérablement. La conséquence directe est l'apparition de flux gazeux d'arrivée et de départ plus importants à l'interface.

Ces considérations ont été confirmées lors d'un test au four à image d'arc sur un dépôt épais d'HfC sur graphite à 2700°C pendant 30 secondes reporté par OPEKA [OPE04] (Figure 16). Outre les différences de porosités liées aux pressions de vapeur actives dans chacune des couches, l'auteur note la présence d'une région intermédiaire dense (région III) et la présente comme une interphase.

Bon nombre d'auteurs ont souligné l'importance de la formation de cette phase reportée comme un oxycarbure Hf_xC_yO_z car agissant comme une première barrière contre l'oxygène [BAR93] et comme une phase stable à proprement parler [HEN65, ZHI72].

BARGERON *et al.* [BAR93] ont testé des échantillons d'HfC sous une atmosphère modifiée (93% d'argon et 7% d'oxygène molaires) et ont observé la formation d'une couche intermédiaire dense entre le carbure et l'oxyde poreux extérieur. Analysée par de la diffraction X, cette zone présente une

structure monoclinique semblable à celle de l'oxyde d'hafnium HfO_2 avec une variation de volume $\Delta V/V$ de +1,4%. Cet accroissement de volume a été attribué à la présence de carbone dans les sites interstitiels. Ces mêmes auteurs ont déterminé, par analyse chimique, l'évolution du rapport atomique [O/Hf] depuis le carbure jusqu'à l'oxyde extérieur. Ce rapport augmente de façon très importante à l'interface carbure/oxyde puis reste globalement stable jusqu'à l'extérieur de la couche d'oxyde. A la vue de ces observations (Figure 17), cette phase intermédiaire apparaît plus comme un oxyde contenant du carbone qu'un carbure contenant de l'oxygène.

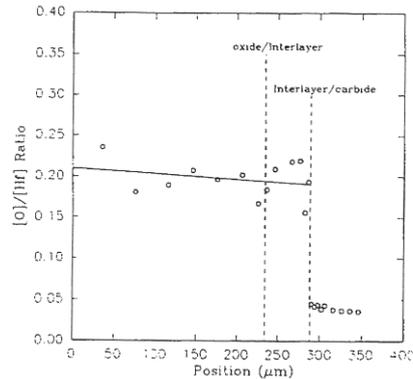


Figure 17 : Analyse électronique du rapport [O]/[Hf] de la surface de la couche d'oxyde jusqu'au carbure [BAR93]

Lors de ce test à 2060°C, la première phase de l'oxydation est la formation de l'oxycarbure jusqu'à atteindre la solubilité maximale de l'oxygène dans HfC (30% at. à 2000°C). Par la suite, il se produit un changement structural avec la formation d'un oxyde du type $\text{HfO}_{2-x}\text{C}_y$ avec x faible devant 2 et y proche de 0. Après analyse du mouvement des interfaces, les auteurs ont déterminé le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les différentes couches (Tableau 7). Au vu des valeurs obtenues, la couche d'oxycarbure intermédiaire apparaît comme une barrière de diffusion efficace à l'oxygène.

<i>Couche</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm^2/s)</i>
Oxyde extérieur	1400 2060	$8,1 \cdot 10^{-8}$ $3,0 \cdot 10^{-6}$
Zone intermédiaire	1400 2060	$7,9 \cdot 10^{-9}$ $1,1 \cdot 10^{-7}$
Carbure d'hafnium	1400 2060	$2,6 \cdot 10^{-7}$ $1,6 \cdot 10^{-5}$

Tableau 7 : Coefficients de diffusion de l'oxygène dans le carbure d'hafnium, l'oxyde d'hafnium et la zone intermédiaire $\text{HfO}_{2-x}\text{C}_y$ à 1400 et 2060°C [BAR93]

D.3.b. Introduction d'un autre carbure : le carbure de silicium

Bien que permettant la formation d'un oxycarbure protecteur, le comportement du carbure d'hafnium seul ne permet pas une protection optimale du composite aux basses températures.

De plus, la porosité de l'oxyde d'hafnium formé après oxydation procure des chemins de diffusion privilégiés pour l'oxygène.

L'introduction d'un autre carbure compatible thermomécaniquement et chimiquement avec le composite et HfC apparaît comme nécessaire. Le carbure de silicium (SiC) permet de satisfaire tous ces critères. Fort d'un coefficient de dilatation intermédiaire entre le substrat et HfC, ce carbure permet, après oxydation, la formation de silice SiO_2 qui constitue une barrière de diffusion efficace contre l'oxygène (Figure 11).

D.3.b.i. Oxydation du carbure de silicium

Le carbure de silicium possède une résistance à l'oxydation intéressante aux basses températures permettant une protection efficace du composite et du carbure d'hafnium jusqu'à environ 1500°C.

Cette température constitue une limite marquant une transition entre les régimes d'oxydation actif/passif du SiC. Cette température dépend fortement de la pression partielle d'oxygène.

L'oxydation passive du SiC constitue le régime d'oxydation qui permet la création de la silice en surface. Ce phénomène, largement repris dans la littérature [LAM92, COS81], intervient à des températures moyennes et des pressions partielles d'oxygène élevées. La silice formée est généralement amorphe [PHI91] hormis pour des durées d'oxydation élevées et à haute température (1500°C) l'oxyde cristallise sous forme de cristoballite.

Sous pression d'oxygène plus faible (quelques centaines de Pa) et à haute température, le carbure de silicium est en régime d'oxydation active. Le matériau est rapidement dégradé par suite de sa consommation sous forme d'espèces gazeuses: principalement $\text{SiO}(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ et $\text{CO}_2(\text{g})$ [NAR91].

La transition entre ces deux régimes constitue donc un point d'intérêt particulier. Bon nombre d'auteurs ont tenté de calculer des valeurs de pressions partielles d'oxygène et de température caractéristiques de ce changement de régime [SIN76, SCH86, HIN76]. Toutefois, VAUGH et MAAHS ont montré qu'une augmentation du débit gazeux permettait de déplacer la transition vers les basses pressions partielles d'oxygène [VAU90].

Tous ces travaux montrent bien que les températures de la limite d'utilisation du SiC comme PAO dépendent de nombreux paramètres. De ce fait, on peut seulement avancer une gamme de température de 1200 à 1500°C pour l'emploi du SiC comme protection d'HfC aux plus basses températures. Néanmoins, ces températures paraissent satisfaisantes et permettent d'orienter le choix de notre PAO vers un système couplé (SiC/HfC).

D.3.b.ii. Voies de développement d'une association SiC/HfC

Le couplage du SiC au carbure d'hafnium (ou tout autre carbure hyper-réfractaire) peut être envisagé de deux façons différentes:

- **Un mélange intime (SiC/HfC)**. Cette solution ne sera pas prise en compte car n'assurant pas la protection aux basses températures du carbure réfractaire.
- **Un assemblage multicouches (SiC/HfC/SiC)_n**. Ce système à n couches permettrait la protection d'HfC aux basses températures ainsi qu'une fissuration très limitée de la PAO grâce au CDT intermédiaire du SiC. Cet assemblage sera traité dans le cadre de cette thèse.
- **L'enrobage individuel de particules d'HfC par du SiC**. Cette alternative sera conjointement traitée avec l'approche multicouche.

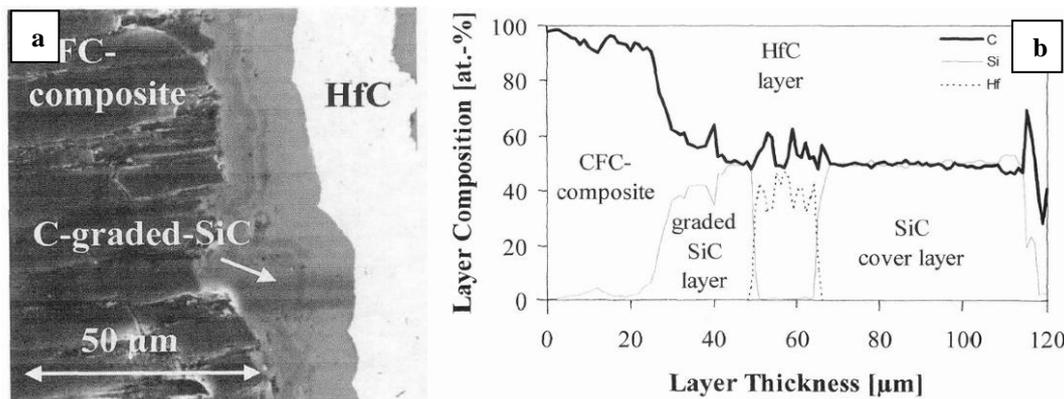
De part l'aspect thermomécanique et du bon comportement à l'oxydation aux températures inférieures à 1500°C, le SiC ouvre la voie à de possibles dépôts à gradients de composition en se basant sur des co-dépôts SiC+C ou bien SiC+Si comme le montre PLACIDE [PLA07].

Ces mélanges peuvent permettre l'accroche au composite C/C ou bien peuvent assurer la compatibilité des couches entre elles par formation de phases intermédiaires stables (HfSi₂ par exemple).

Mis à part le brevet déposé par KAPLAN *et al.* [KAP94] détaillé dans la première partie, le couplage des deux carbures a déjà été abordé par différents auteurs.

BAVARIAN *et al.* [BAV90] préconisent l'utilisation de dépôts bicouches élaborés par CVD jusqu'à 1900°C. D'après les auteurs, l'introduction de SiO₂ ou HfSi₂ permet la stabilisation de la phase monoclinique d'HfO₂, dont la transition en structure quadratique aux alentours de 1700°C peut permettre l'apparition de fissures. Cette transition s'accompagne d'une contraction volumique de 4% [ACH75].

Utilisant la même combinaison de carbures, WUNDER *et al.* [WUN99] ont obtenu un tricouche SiC/HfC/SiC par CVD. L'originalité de ces travaux repose dans la nature de la couche au contact du composite C/C. En effet, une interface à gradient de composition SiC+C est élaborée en guise d'accroche suivie d'un mono-dépôt de SiC au contact d'HfC (Figures 18a et 18b). Concernant la protection à l'oxydation, l'auteur indique une perte de masse de 20% après une heure de sollicitation à 750°C alors que le composite non revêtu subit une perte de l'ordre de 90% dans les mêmes conditions.



**Figure 18 : (a) : Cliché MEB d'un multicouche C-SiC/HfC
(b) : Composition des dépôts d'une section en coupe analysée par microsonde électronique [WUN99]**

Notons que dans un travail antérieur, WUNDER *et al.* [WUN98] avaient mentionné l'utilisation de pyrocarbone comme couche d'accroche à la place de la couche de SiC à gradient de composition. Toutefois, les résultats en termes d'accroche apparaissent comme inférieurs.

Les caractéristiques physicochimiques du multicouche HfC/SiC choisi dépendent beaucoup de son procédé d'élaboration (frittage de couches alternées, barbotines, procédés en phase gazeuse). En effet, chacun d'entre eux permet d'obtenir des matériaux aux pourcentages de porosités et aux puretés diverses qui vont influencer, par la suite, sur l'efficacité de la PAO.

E. Choix de la méthode d'élaboration

Cette partie consiste dans un premier temps à exposer les diverses méthodes d'élaboration d'HfC et à aboutir à la sélection d'une méthode permettant l'obtention de dépôts fins, de composition contrôlée et compatibles avec un enchaînement alterné de carbures d'hafnium et de silicium.

Si les différentes voies d'élaboration du carbure d'hafnium seront abordées dans cette partie, celles du carbure de silicium, notamment par voie gazeuse (CVD), ne seront pas détaillées et les paramètres d'élaboration s'inspireront directement de la littérature [PLA07, LOU93].

E.1. Les différentes voies d'élaboration d'HfC

E.1.a. La voie « solide »

En comparaison aux deux autres carbures réfractaires du groupe IVa (ZrC, TiC), l'élaboration de dépôts de carbure d'hafnium a été globalement peu abordée dans la littérature. Dans la majeure partie des travaux, ce sont plutôt des échantillons massifs d'HfC qui ont été élaborés [HOL93, BAR93]. Ceux-ci se basent en général sur la technologie de la métallurgie des poudres ou bien synthétisées par des méthodes d'autocombustion SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) [LIC09].

Les deux méthodes d'élaboration qui reviennent le plus souvent sont les techniques de pressage à chaud [JUN70] ou bien celles plus efficaces de frittage, la plus récente étant le frittage flash (ou SPS) [SCI06]. Ces procédés conduisent généralement à l'obtention de matériaux massifs ou bien de dépôts fortement épais et ne constituent pas *a priori* une voie d'élaboration privilégiée de dépôts d'HfC micrométriques. De plus, la qualité du dépôt repose fortement sur la granulométrie et la pureté de la poudre initiale d'HfC employée. Le procédé SHS obtenu à partir d'un mélange pulvérulent (Hf +C) au contact du composite C/C permettrait d'avoir une bonne accroche par la réaction exothermique de formation de HfC et par la présence du contact d'Hf métallique sur le composite C/C. Par contre, la porosité est mal contrôlée et les revêtements sont en général poreux.

D'autres composés organométalliques solides pouvant servir de précurseurs pour l'obtention d'HfC ont été listés par BYRNE *et al.* [BYR94] mais leur forte sensibilité à l'oxygène et leur coût très élevé rendent leur manipulation et emploi compliqués.

La projection plasma a été abordée par BONCOEUR [BON92] dans le but d'améliorer la dureté et la résistance à l'érosion des composites C/C. Bien que présentant très peu de traces d'impuretés, le dépôt d'HfC obtenu présente une microstructure relativement grossière (Figure 19).

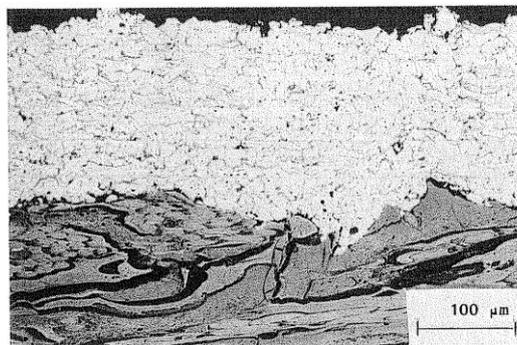


Figure 19 : Dépôt HfC sur composite C/C obtenu par projection plasma [BON92]

E.1.b. La voie « pré-céramique »

De nombreux travaux traitent de méthodes utilisant des barbotines visant l'obtention de poudres HfC [WAN08]. Les mécanismes mis en jeu sont le plus souvent la carboréduction du dioxyde d'hafnium HfO_2 comme utilisée par ACHOUR *et al.* [ACH75].

Les procédés de synthèse basés sur ce principe font généralement intervenir des composés organométalliques (le composé le plus souvent repris est le tetra-isopropoxyde d'hafnium $\text{Hf}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) soumis à des traitements d'hydrolyse puis de pyrolyse [SAC04, WAN03].

La pyrolyse de précurseurs polymères est la seconde voie la plus abordée dans la littérature.

FAN *et al.* [FAN06] utilisent une solution constituée d'un mélange de trifluoro-acétylacétonate d'hafnium et d'époxy, le matériau visé étant une mousse de carbure d'hafnium. Toutefois, des analyses par diffraction des rayons X montrent la présence d'HfO₂ en grande quantité (9 à 10% molaires), signe d'une pollution par l'oxygène.

La dispersion de poudres d'hafnium (et de zirconium) dans des barbotines à base de précurseurs précéramiques polymères (silane et borane) et leur pyrolyse ont permis à MURON *et al.* [MUR07] la synthèse de composites complexes de type HfB₂/HfC/SiC. Néanmoins, cette méthode se révèle inefficace pour la synthèse de protections de surface contre l'oxydation.

E.1.c. La voie « gazeuse »

Les méthodes d'élaboration par voie gazeuse sont nombreuses et permettent l'obtention d'un carbure d'hafnium de bonne pureté. Outre la CVD classique développée dans ce chapitre, les méthodes utilisant les précurseurs gazeux sont nombreuses [TEG02, FER06].

Les méthodes faisant intervenir les seuls procédés physiques comme techniques de dépôt de films minces sous vide, notamment le dépôt physique en phase vapeur (PVD), ont également intéressé divers auteurs.

Les travaux de TEGHIL et FERRO [TEG02, FER06] reprennent certaines variantes de la PVD telles que l'EBPVD (utilisation d'un faisceau électronique) ou bien la PLAD (ablation par pulses de laser) (Figure 20).

Bien que possédant l'avantage d'un dépôt à basse température (inférieures à 600°C), la stœchiométrie du dépôt n'est pas toujours évidente à contrôler. De plus, ce procédé étant peu énergétique, cela risque de créer des dépôts dont la liaison avec le composite C/C est insuffisante. Enfin, la PVD est un procédé directionnel et ne permet pas le revêtement de formes complexes.

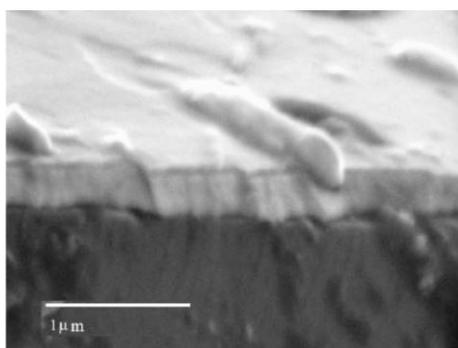


Figure 20 : Dépôt PLAD d'HfC d'environ 400nm sur substrat de silicium orienté (111) à 400°C [TEG02]

E.2. La CVD à basse pression du carbure d'hafnium

L'obtention d'un carbure d'hafnium avec une composition contrôlée (i.e. sans impuretés) est très difficile à obtenir et la composition du carbure n'est pas détaillée dans les travaux issus des voies « solide » et « pré-céramique ». Présentes en trop grande quantité, les impuretés peuvent considérablement modifier les propriétés du carbure d'hafnium [ACH75].

Un carbure d'hafnium pur peut être obtenu via des procédés de dépôt basés sur l'utilisation de précurseurs gazeux permettant de s'affranchir de toute contamination. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode de dépôt qui satisfait ces critères et qui permet, en plus, l'élaboration de matériaux denses et homogènes. Le principe de cette méthode sera abordé plus en détail dans le Chapitre II.

Le carbure d'hafnium obtenu par CVD abordé dans la littérature est généralement obtenu par le biais de la CVD dite « thermique » conduite à basse pression. D'autres variantes telles que la CVD en lit fluidisé (FBCVD), la CVD organométallique (MOCVD) ou bien la CVD assistée par plasma (PACVD) existent. Toutefois, la plus simple à mettre en œuvre reste la CVD « thermique ».

Dans cette dernière, le carbure d'hafnium est obtenu par réaction d'un précurseur de carbone et d'hafnium. Si le vecteur de carbone est en général disponible directement sous forme gazeuse sous la forme, en général, d'un hydrocarbure (CH_4 , C_4H_{10} , C_3H_8), l'état de l'art de la CVD d'HfC fait apparaître des précurseurs d'hafnium de natures différentes.

E.2.a. Choix du précurseur gazeux d'hafnium : les halogénures métalliques

Les composés les plus repris pour la réaction avec l'hydrocarbure sont les halogénures d'hafnium HfX_4 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$).

PASSEMARD a comparé la réactivité de l'iodure d'hafnium HfI_4 ainsi que le chlorure HfCl_4 avec le méthane [PAS83]. Les dépôts d'HfC apparaissent plus aisés à partir de l'iodure car il est plus facilement décomposable. Notons également que les travaux de FUYAMA [FUY89] font intervenir la réaction en phase gazeuse de l'iodure d'hafnium avec un hydrocarbure (C_4H_{10}).

Toutefois, l'utilisation de ces composés pose un problème de sécurité. Ils sont interdits à présent car trop toxiques [WUN99]. C'est pour cela qu' HfCl_4 est l'halogénure le plus souvent rencontré dans la littérature [ACH93, TAJ93, MOT96]. La synthèse du tétrachlorure d'hafnium gazeux peut s'effectuer de deux manières différentes : la chloruration de l'hafnium métallique ou bien la sublimation directe du chlorure par apport de chaleur.

E.2.a.i. La sublimation du tétrachlorure d'hafnium

Cette technique a été utilisée pour la première fois par WILCOX [WIL68] pour l'élaboration de whiskers d'HfC sur des filaments de tungstène entre 1650 et 2000°C.

Ces mêmes matériaux ont également été élaborés par LACKEY [LAC90] et FUTAMOTO [FUT83] pour un dépôt sur graphite dans des gammes de températures s'étendant de 1000 à 1400°C. EMIG utilise lui aussi des conditions similaires pour des dépôts sur des substrats de carbone vitreux et de quartz [EMI93]. Néanmoins, une forte pollution des échantillons par l'oxygène et le chlore n'ont pas permis l'obtention d'un dépôt pur d'HfC.

Le choix du procédé de sublimation paraît simple car permettant d'obtenir les chlorures par simple chauffage au-delà de la température de sublimation. Néanmoins, le contrôle du débit de chlorures sortants paraît moins évident et semble privilégier la chloruration du métal comme méthode de synthèse des précurseurs.

E.2.a.ii. La chloruration de l'hafnium métallique

Cette seconde voie d'obtention du précurseur gazeux repose sur la réaction d'un gaz chloré sur de l'hafnium pour l'obtention de chlorures métalliques de type HfCl_x . Le gaz chlorurant utilisé est le plus souvent le chlore Cl_2 car plus réactif que le chlorure d'hydrogène HCl .

Les premiers travaux traitant de dépôts d'HfC obtenus après chloruration de l'hafnium sont ceux de KAPLAN [KAP94]. Utilisant le méthane comme réactif, le carbure y est déposé sur du graphite à des températures avoisinant 1500°C.

Par la suite, HERTZ [HER74] a étudié l'influence des paramètres expérimentaux (température de dépôt, pression, débits, rapports atomiques) sur la morphologie et la stœchiométrie des dépôts. En se fondant sur une étude thermodynamique, l'auteur y privilégie la chloruration par le chlore car permettant une production de chlorures plus importante. En relevant les épaisseurs de carbure produites, HERTZ montre une influence du substrat sur la cinétique de dépôt. En effet, les dépôts sur substrats d'HfC apparaissent comme plus rapides par rapport à ceux sur graphite. Cette observation est attribuée à la différence d'adsorption des réactifs gazeux à la surface des substrats, le dépôt d'HfC venant plus aisément s'adsorber sur lui-même.

Dans le but de renforcer des mousses de carbone par infiltration du carbure, SOURDIAUCOURT [SOU97] a tout d'abord modélisé des diagrammes de dépôt par une étude thermodynamique en prenant en compte le système de précurseurs $\text{HfCl}_x\text{-H}_2\text{-CH}_4$ ($x = 2, 3, 4$) et en reportant leur fractions molaires sur ces diagrammes. Ces diagrammes ont pris en compte les domaines de composition de non-stœchiométrie du carbure d' $\text{Hf}_x\text{C}_{1-x}$ en se basant sur le modèle des sous-réseaux précédemment développé pour $\text{Ti}_x\text{C}_{1-x}$ et $\text{Zr}_x\text{C}_{1-x}$. Les résultats font ressortir des frontières entre des domaines biphasés ($\text{HfC} + \text{C}$ ou $\text{HfC} + \text{Hf}$) et un domaine monophasé d'HfC.

De plus, l'auteur s'est appuyé sur un plan d'expériences visant à discuter de l'impact des paramètres de dépôt (température, pression, débits) sur la qualité du carbure obtenu (rugosité et épaisseur du dépôt, vitesse de réaction).

Ces deux méthodes ont permis de fixer les quantités de précurseurs pour déposer du HfC monophasé grâce à la modélisation thermodynamique d'une part et de fixer des conditions opératoires adaptées en fonction de la nature du substrat (dépôt de surface sur carbone vitreux ou infiltration de mousses de carbone) grâce au plan d'expériences d'autre part.

Ce travail apparaît comme le plus complet sur la CVD d'HfC car prenant en compte un grand nombre de facteurs. Néanmoins, l'auteur utilise un dispositif de chloruration par Cl_2 *in-situ* dont la température est définie par le gradient thermique du four. Même si ce montage présente plusieurs avantages (réactivité plus importante de Cl_2 , parcours des chlorures dans le dispositif raccourci), la température exacte de chloruration et le contrôle de la quantité formée sont moins précis que dans le cas d'un montage *ex-situ*.

Les résultats de WUNDER et al. [WUN98] ont également contribué à la compréhension des mécanismes de dépôt d'HfC et s'appuient sur les travaux de EMIG [EMI93]. Les premiers revêtements obtenus possèdent une structure polycristalline avec des tailles de grain de l'ordre de 4nm. Se basant sur le fait que le mécanisme de dépôt est gouverné par les réactions de surface, les auteurs proposent également un modèle cinétique de dépôt de type Langmuir-Hinshelwood. Ces observations ont par la suite été approfondies plus en détail dans le cadre de dépôts de multicouches SiC/HfC [WUN99] explicités dans la partie précédente (D.3.b.ii).

E.2.b. Autres voies de synthèse d'HfC par CVD

Dans l'optique d'obtenir HfC par CVD, d'autres voies ont été rencontrées dans la littérature faisant intervenir des précurseurs de nature différente. Ces derniers sont généralement des organométalliques et ont été listés par BYRNE [BYR94].

Parmi ceux-ci, on peut citer le (η -cyclopentadienyl)dimethylhafnium (ou $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$) utilisé par SPATENKA [SPA95] lors d'un dépôt d'HfC par CVD assisté par plasma. Bien que permettant un dépôt de composition contrôlé et stœchiométrique, les masses volumiques du dépôt obtenues (3,4 à 10,4 g/cm^3) ne sont pas assez élevées.

Une dernière méthode permettant de simplifier le processus de CVD est de supprimer le vecteur de carbone pour laisser l'halogénure métallique réagir avec le substrat carboné pour former le carbure par CVD réactive. Dans leurs travaux, BAKLANOVA *et al.* [BAK06] ont obtenu HfC après avoir fait réagir HfF_4 sur des fibres de carbone (Figure 21) après fluoruration de l'hafnium métallique par CF_4 . Ce dépôt est par la suite complété par un revêtement de SiC obtenu à l'aide d'un précurseur polymère.

Malgré une zone de réaction à l'interface, les principaux inconvénients sont la faible épaisseur du dépôt d'HfC (environ 300nm) et une contamination par le fluor due à des réactions parasites de précurseurs fluorés complexes pendant la phase de dépôt.

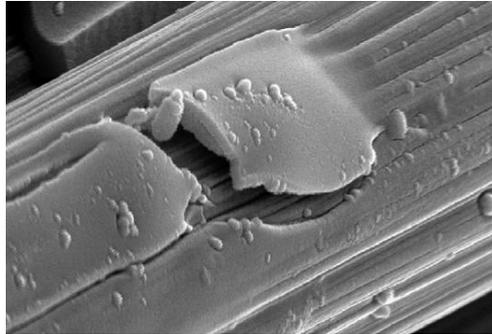


Figure 21 : Cliché MEB du bicouche HfC/SiC déposé sur fibres de carbone [BAK06].

F. Conclusion

Dans cette synthèse bibliographique, la nécessité de protéger les composites C/C contre l'oxydation dès les basses températures a été mise en évidence et ce, sur une plage de température la plus large possible. Bien qu'ayant détaillé de multiples solutions pour la constitution d'une PAO, peu de solutions dans la littérature permettent une protection optimale en termes de temps et de température. De ce fait, une protection de surface efficace doit s'effectuer par la sélection de plusieurs matériaux, qui, par synergie, vont protéger le substrat. Pour des raisons de compatibilités thermochimique et mécanique et de réfractarité, le choix s'est orienté vers un assemblage multicouche de deux carbures (HfC/SiC)_n, le carbure d'hafnium étant une des céramiques les plus réfractaires et le carbure de silicium, étant capable de protéger HfC contre l'oxydation aux basses températures.

Cette forte sensibilité d'HfC vis-à-vis de l'oxygène rend l'élaboration de cette céramique difficile. L'altération de ses propriétés via la contamination par des impuretés a conduit à sélectionner la méthode CVD comme voie d'élaboration car faisant intervenir des précurseurs gazeux exempts d'oxygène et permettant l'obtention de matériaux denses et homogènes.

L'élaboration du système multicouche requiert la maîtrise du dépôt des deux carbures. Le choix de cette technique d'élaboration par voie gazeuse permet, à partir des bons précurseurs, l'alternance du dépôt des deux carbures dans la même enceinte.

En jouant sur les paramètres d'élaboration, la CVD permet le contrôle de plusieurs paramètres simultanément : épaisseurs des dépôts, taille des cristallites et composition chimique des couches. Cette dernière pourra être un point clé pour l'ajustement d'interfaces entre le SiC et le HfC déposés ou bien entre le dépôt et le substrat carboné.

La CVD d'HfC sera obtenue à partir d'un montage expérimental, qui a du être réalisé dans le cadre de cette thèse, faisant intervenir deux réacteurs distincts. En amont du réacteur de dépôt par CVD, un réacteur de chloruration de l'hafnium métallique *ex-situ* a été conçu dans l'optique d'obtenir le précurseur HfCl₄. Ce montage a l'avantage d'un contrôle de la quantité de chlorures produits ainsi que de la température.

Face à la complexité des mécanismes intervenant lors des étapes de chloruration par HCl et de CVD, une modélisation thermodynamique sera réalisée afin d'appréhender la nature du dépôt ainsi que les espèces chimiques mises en jeu. De plus, la non-stœchiométrie du carbure sera également considérée par l'utilisation d'un modèle en sous-réseaux.

Par la suite, le dépôt en phase vapeur d'HfC sera abordé et l'influence des paramètres expérimentaux détaillée. Dans le but de la réalisation de multicouches HfC/SiC, leur compatibilité thermochimique et mécanique sera discutée et un ajustement des interfaces sera proposé.

Enfin, l'évaluation des propriétés de résistance à l'oxydation d'échantillons d'HfC ainsi que de combinaisons d'HfC et de SiC sera commenté et les mécanismes d'oxydation intervenant discutés.

G. Références bibliographiques du chapitre I

- [ACH75] M. Achour, P. Delamoye, A. Pialoux, *Rev. Int. Temp. Et Réfract.*, **12** (1975) 273-279
- [ACH93] H.F. Ache, J. Goschnick, M. Sommer, G. Emig, G. Schoch, O. Wormer, *Thin Solid Films*, **241** (1993) 73-80
- [ALV91] M.D. Alvey, P.M. George, *Carbon*, **29** (1991) 523-530
- [AVR05a] L. Avril, F. Rebillat, *19^{ème} Journée « Surfaces et Interfaces »*, (2005), UCB Lyon
- [AVR05b] L. Avril, F. Rebillat, *Journées annuelles du Groupe Français de la Céramique*, (2005), Paris
- [BAK06] N.I. Baklanova, T.M. Zima, A.I. Boronin, S.V. Kosheev, A.T. Titov, N.V. Isaeva, D.V. Graschenkov, S.S. Solntsev, *Surf. and Coat. Tech.*, **201** (2006) 2313-2319
- [BAR93] C.B. Barger, R.C. Benson, A.N. Jette, T.E. Phillips, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, n°4 (1993) 1040-1046
- [BAV90] B. Bavarian, V. Arrieta, M. Zamanzadeh, *35th Int. SAMPE Symp. Exhib*, 2-5 Avril, (1990) 1348-1362
- [BEL05] A. Bellosi, *9th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, 19-23 Juin, Portoroz, Slovénie (2005)
- [BEL07] A. Bellosi, F. Monteverde, D. Sciti, L. Silvestroni, V. Medri, S. Guicciardi, *Space Materials for High Temperature Applications*, 26-27 Juin, Politecnico di Torino, 2007

- [BER63] J.B. Berkowitz-Mattuck, *Rapport technique ASDTDR-62-203*, Part II, AFML, WPAFB, OH, (1963)
- [BOL01] S. Bolognini, D. Mari, T. Viatte, W. Benoit, *Int. J. Ref. Met. And Hard Mat.*, **19** (2001) 285-292
- [BON65] L. Bonnetain, G. Hoinant, *Les Carbones Tome II*, GFEC, Masson Ed. Paris (1965)
- [BON92] M. Boncoeur, G. Schnedecker, J.D. Lulewicz, *16th Annual Conf. on Composites and Advanced Ceramics*, Cocoa Beach (1992)
- [BUC92] F.J. Buchanan. *Surf. and Coat. Tech.*, **53** (1992) 137
- [BYR94] J.S. Byrne, S.M. Draper, *Coordination Chem. Rev.*, **134** (Part I) (1994) 171-187
- [CAI73] M. Caillet, A. Noulhiane, J. Besson, *Corrosion Science*, **13** (1973) 77-83
- [CHR02] F. Christin, *Advanced Engineering Materials*, **4**(12) (2002) 903-911
- [CLI90] W.M. Clift, K.F. McCarty, D.R. Boehme, *Surf. and Coat. Tech.*, **42** (1990) 29-40
- [COU98] J. Couzi, J. de Winne, B. Leroy, *Proceedings of the 3rd European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles*, Noordwijk, The Netherlands (1998)
- [COS81] J.A. Costello, R.E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(6) (1981) 327-331
- [DAM05] T. Damjanovic, C. Argirusis, G. Borchardt, R. Weiss, *Proceedings of 9th ECERS*, Portoroz, 2005
- [DUV97] E. Duvivier, *Thèse N °1692*, Université Bordeaux I, (1997)
- [DEK10] A. Dekeyrel, *Thèse*, Université Bordeaux I, (2010)
- [EHR86] P. Ehrburger, P. Baranne, J. Lahaye, *Carbon*, **24**(4) (1986) 495-499
- [EMI93] G. Emig, G. Schoch, O. Wormer, *J. Phys. IV*, Colloque C3, **3** (1993) 535-540

- [EPH10] J.F. Epherre, *Communication CEA personnelle*, (2010)
- [FAH07] W. G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** (2007) 1347-1364
- [FAN06] H. Fan, N.K. Ravala, H.C. Wikle III, B.A. Chin, *Ceramics transactions*, **177** (2006) 13-24
- [FER06] D. Ferro, S.M. Barinov, J.V. Rau, A. Latini, R. Scandurra, B. Brunetti, *Surf. and Coat. Tech.*, **200** (2006) 4701-4707
- [FIS77] D.B. Fischbach, D.R. Uptegrove, *Proc. 13th Biennial Conf. on Carbon*, (1977)
- [FIT98] E. Fitzer, L.M. Manocha, *Carbon Reinforcements and C/C Composites*, Ed. Springer, **9** (1998) 281-309
- [FRE80] R. Freer, *J. Mat. Sci.*, **15** (1980) 803
- [FUT83] M. Futamoto, I. Yuito, U. Kawabe, *J. Cryst. Growth*, **61** (1983) 69-74
- [FUY89] M. Fuyama, M. Hanazono, *Electro. Communic. Japan*, **72**(3) (1989) 50-60
- [GAD05] R. Gadiou, S. Serverin, C. Vix-Guterl, *Proceedings Carbon 2005*, Gyeongju, Korea (2005)
- [GRO96] J. Gröbner, H.L. Lukas, J. Aldinger, *CALPHAD*, 20:247 (1996)
- [HEN65] J. Henney and J.W. S. Jones, *Special Ceramics 1964*, Ed. P. Popper (1965) 35
- [HER74] D. Hertz, *Thèse*, Université de Grenoble, (1974)
- [HIN76] J.W. Hinze, H.C. Graham, *J. Electrochem. Soc.*, **123**(7) (1976) 1066-1073
- [HOL93] G.R. Holcomb, G.R. St. Pierre, *Oxidat. Met.*, **40** (1993) 109-118
- [HOS00] H. Hosoda, S. Miyasaki, S. Hanada, *Intermet.*, **8** (2000) 1081-1090
- [JUN70] C.K. Jun, *J. Appl. Phys.*, **41**(13) (1970) 5081

- [KAP94] R.B. Kaplan, H.O. Pierson, J.G. Sheek, R.H. Tuffias, B.E. Williams, *US Pat.* 5,283,109, (1994)
- [KOW95] W. Kowbel, J.C. Withers, P.O. Ransone, *Carbon*, **33**(4) (1995) 415-426
- [LAC90] W.J. Lackey, J.A. Hanigofsky, G.B. Freeman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6) (1990) 1593-1598
- [LAM92] F. Lamouroux, *Thèse N°860*, Université de Bordeaux I, (1992)
- [LES07] P. Lespade, N. Richet, P. Goursat, *Acta Astronautica*, **60**(10-11) (2007) 858-864
- [LI05a] L. Li, X. Zeng, H. Li, J. Zou, H. Tang, M. Wang, *Proceedings Carbon 2005*, Gyeongju, Korea, (2005)
- [LI05b] L. Li, X. Zeng, H. Li, J. Zou, H. Tang, M. Wang, *Proceedings Carbon 2005*, Gyeongju, Korea, (2005)
- [LIC09] R. Licheri, R. Orrù, C. Musa, A. M. Locci, G. Cao, *J. of Alloys and Compounds*, **478** (2009) 572-578
- [LOB95] N.E. Lo Biondo, L.E. Jones, A.G. Clare, *Carbon*, **33**(4) (1995) 499-508
- [LOU93] F. Loumagne, *Thèse N°1044*, Université de Bordeaux I, (1993)
- [MAR65] K. Marnoch, *J. of Met.*, (1965) 1225-1231
- [MAS90] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, second ed., ASM International, Materials Park, OH, 1990
- [MCK86] D.W. McKee, *Carbon*, **24**(6) (1986) 737-741
- [MON07] F. Monteverde, L. Scatteia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(4) (2007) 1130-1138
- [MOT96] S. Motojima, Y. Kawashima, *J. Mat. Sci.*, **31** (1996) 3697-3700
- [MUR07] M. M. Guron, M. J. Kim, L. G. Sneddon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**(5) (2007) 1412-1415

- [NAR91] T. Narushima, T. Goto, Y. Igushi, T. Hirai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10) (1991) 2583-2586
- [NAS92] R. Naslain, *Ceramic Matrix Composites*, Ed. R. Warren, Blackie, **8** (1992) 199
- [OPE04] M. M. Opeka, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, *J. Mat. Sci.*, **39** (2004) 5887-5904
- [PAR07] T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, R.J. Kerans, *Acta Materialia*, **55** (2007) 5999-6010
- [PAS83] G. Passemard, Thèse, INPG, Grenoble, (1983)
- [PHI91] L. Philipuzzi, Thèse N°593, Université Bordeaux I, (1991)
- [PIE96] H.O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides, Noyes Publications, (1996)
- [PIQ06] T. Piquero, *Etude Bibliographique sur les protections anti-oxydation des composites carbone-carbone*, rapport interne CEA, (2006)
- [PLA07] M. Placide, *Thèse N°3442*, Université Bordeaux I, (2007)
- [QIA05] F. Qian-Gang, L. He-Jun, S. Xiao-Hong, L. Xiao-Ling, L. Ke-Zhi, *Proceedings Carbon 2005*, Gyeongju, Korea, (2005)
- [RIC03] N. Richet, *Thèse*, Université de Limoges, (2003)
- [SAC04] M. D. Sacks, C.A. Wang, Z. Yang, A. Jain, *J. Mat. Sci.*, **39** (2004) 6057-6066
- [SAK77] T. Sakashita, N. Kitamura, *Jap. Pat. 77 90,508*, CA 88, 91769p., (1977)
- [SAM71] G.V. Samsonov, V. Ia. Naumenko, L.N. Okhremchuk, *Physica Status Solidi*, **A6** (1971) 201-211
- [SAV93] G. Savage, *Carbon-carbon Composites*, Ed. Chapman & Hall, **6** (1993) 193-225
- [SCI06] D. Sciti, L. Silvestroni, A. Bellosi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(8) (2006) 2668-2670

- [SCH86] G.H. Schiroky, R.J. Price, J.E. Sheehan, *G.A Technologies*, GA-A18696, (1986)
- [SHI92] S. Shimada, M. Inagaki, K. Matsui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(10) (1992) 2671-2678
- [SIN76] S.C. Singhal, *Ceramurgia Internat.*, **2**(3) (1976) 123-130
- [SME57] W.W. Smeltzer, M.T. Simnad, *Acta Metall.*, **5** (1957) 328-334
- [SOU97] P. Sourdiaucourt, *Thèse N°1781*, Université Bordeaux I, (1997)
- [SPA95] P. Spatenka, H. Suhr, G. Erker, M. Rump, *Appl. Phys.*, **A60** (1995) 285-288
- [STO67] E.K. Storms, *The refractory Carbides*, Ed. Academic Press, **Vol. 2** (1967)
- [STR88] J.R. Strife, J.E. Sheenan, *Ceram. Bulletin*, n°2, **67** (1988) 369-374
- [STR91] J.R. Strife, *Damage and Oxidation Protection of High Temperature Composites*, G.K. Haritos Ed., (1991)
- [TAJ93] K. Tajiri, T. Sekigawa, *The 4th Symp. On High Performance Materials for Severe Environments*, Nagoya, 1-2 Juin (1993) 73-80
- [TAP2.2] Tapp, *Version 2.2*, E.S. Microwave, Inc., S. McCormick, 2234 Wade Court, Hamilton, OH 45013, USA
- [TEG02] R. Teghil, A. Santagata, M. Zaccagnino, S.M. Barinov, V. Marotta, G. De Maria, *Surf. and Coat. Tech.*, **151-152** (2002) 531-533
- [TOM93] Y. Tomizawa, *Jap. Pat. 5117066*, (1993)
- [TUF98] R.H. Tuffias, *Mat. Manuf. Process.*, **13**(5) (1998) 773-782.
- [VAN04] L. Vandenbulcke, S. Goujard, M. Leparoux, Y. Boussant, *HTCMC 5 Seattle*, (2004) 63-68

- [VAN05] L. Vandenbulcke, G. Fantozzi, S. Goujard, M. Bourgeon, *Adv. Eng. Mat.*, **7**(3) (2005), 137-142
- [VAU90] W.L. Vaughn, H.G. Maahs, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6) (1990) 1540-1543
- [VOI94] V.B. Voitovich, V.A. Lavrenko, E.I. Golovko, V.M. A dejev, *Oxidat. Met.*, **42** (1994) 249-263
- [WAN03] C.A. Wang, M.D. Sacks, Z. Yang, *Ceram. Transact.*, **154** (2004) 27-36
- [WIL68] W.R. Wilcox, J.R. Teviotdale, R.A. Corley, *Trans. Metall. AIME*, **242** (1968) 588-591
- [WRI67] T.R. Wright, J.D. Weyand, D.E. Kizer, W.C. Simmons, *Proc. 4th Space Congress*, Cocoa Beach, FL, (1967), 15-45–15-57
- [WUN98] V. Wunder, N. Popovska, A. Wegner, G. Emig, W. Arnold, *Surf. and Coat. Tech.*, **100-101** (1998) 329-332
- [WUN99] V.K. Wunder, N. Popovska, G. Emig, *J. Phys. IV France*, **9** (1999) Pr8-509-516
- [YAM98] Y. Yamabe-Mitarai, Y. Maruko, H. Harada, *Metal. and Mat. Trans.*, **29A** (1998) 537-549
- [YAS80] E. Yasuda, S. Kimura, Y. Shilsusa, *Trans. JSCM*, **6** (1980) 14
- [ZHI72] V.A. Zhilyaev, Yu. G. Zainulin, S.I. Alyamovskii, G.P. Shveikin, *Sov. Powd. Met. Met. Cer.*, **11**(8) (1972) 632-636

CHAPITRE II :

Matériels et Méthodes

A. Introduction

L'objectif de cette partie est de présenter les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation des matériaux utilisées pendant la thèse.

La technologie de la CVD thermique, voie privilégiée dans le cadre de cette thèse, sera abordée en détails dans une première partie. Cela comprend la mise en place des dispositifs de chloruration et de CVD ainsi que les mécanismes mis en jeu dans chacune des étapes du processus. De plus, une voie alternative à la CVD sera présentée et traitera de l'enrobage de poudres d'HfC par la technique de CVD en lit fluidisé.

Au cours de cette thèse, si l'élaboration par CVD a été favorisée, le frittage de poudres par un procédé récent, le Spark Plasma Sintering, a permis, grâce à sa grande efficacité, l'élaboration d'échantillons de test qui ont fourni des informations préliminaires sur les compatibilités chimiques et thermomécaniques entre matériaux (plus particulièrement les deux carbures HfC et SiC). Présentée dans une seconde partie, cette technique peut permettre d'obtenir des résultats en termes de combinaisons de composés et de séquençage dans la protection de surface (superposition de couches, mélange de poudres).

B. La chloruration et le dépôt par CVD

Cette partie a pour objectif la description technique des dispositifs de l'étape préliminaire de chloruration de l'hafnium métallique ainsi que de celle de dépôts d'HfC par CVD thermique. Pour cette dernière, un rappel succinct des mécanismes physico-chimiques intervenant sera effectué.

B.1. Dispositif utilisé pour l'étude amont de la chloruration

Comme l'a montré l'étude bibliographique sur la CVD du carbure d'hafnium, ce dernier peut être obtenu à partir de précurseurs halogénés : les chlorures d'hafnium HfCl_x produits *ex-situ* lors d'une étape amont de chloruration. Très importante car imposant la nature et la quantité de précurseurs pour l'étape de dépôt par CVD, cette étape a fait l'objet de la mise en place au laboratoire d'un dispositif permettant une étude de la chloruration seule.

L'objectif est de dégager des tendances sur l'influence des paramètres expérimentaux (pression totale, température de chloruration, débits de gaz) sur une installation de chloruration d'échelle restreinte et définir des paramètres expérimentaux transposables au chlorurateur couplé au réacteur de CVD.

B.1.a. Description du dispositif

L'expérience est menée dans un four inductif habituellement utilisé pour la CVD à parois chaudes (cependant seul l'hafnium placé dans la zone chaude, est chauffé à la température maximale. Les parois restent, elles, à une température bien inférieure). Le réacteur interne (diamètre : 10 cm, hauteur : 100 cm) est un tube en silice revêtu d'un feuillard de graphite. La hauteur de la zone chaude a été estimée à 15 cm.

Le but de ce dispositif étant de recueillir des informations sur la cinétique de chloruration, un capteur de force est utilisé. Placé en amont de la zone de réaction et d'une capacité de 2N (Figures 22 et 23), il est employé afin d'évaluer les variations de masse de la charge métallique d'hafnium au cours du temps en divisant la force par l'accélération de la gravité ($g \approx 9,81\text{m/s}^2$). L'ensemble est relié à une chaîne d'acquisition permettant l'enregistrement direct des informations. Notons qu'une microbalance classique n'a pas été utilisée du fait de la masse de charge nécessaire trop importante pour le fonctionnement du dispositif de chloruration.

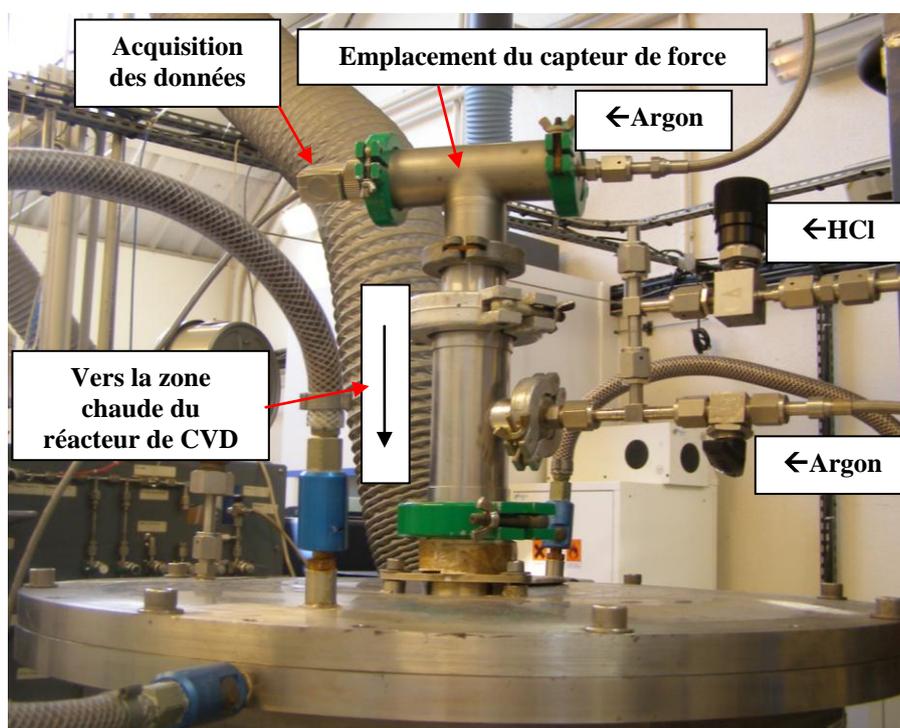


Figure 22 : Partie supérieure du four de CVD servant pour la chloruration

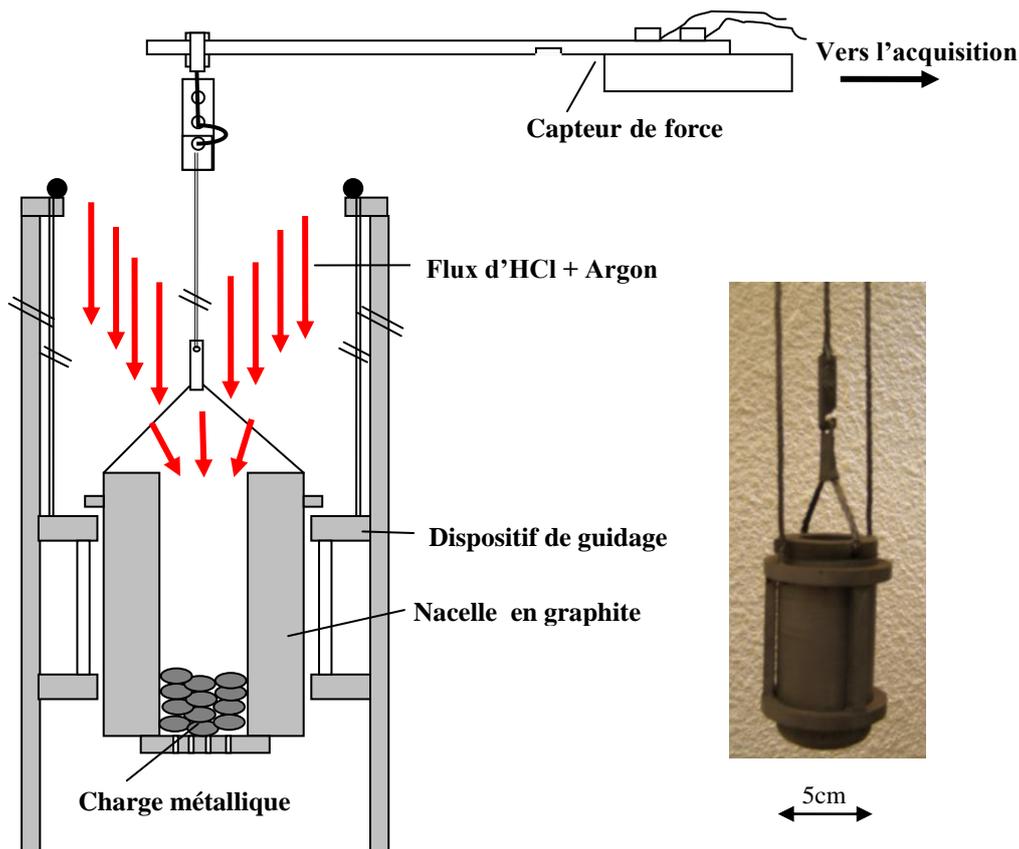


Figure 23 : Schéma du dispositif de chloruration



Figure 24: Nacelle et son dispositif de guidage

Le dispositif comprend deux arrivées d'argon et une voie d'HCl (Figure 22). La voie d'argon en amont permet d'effectuer un balayage de gaz neutre et d'éviter la remontée d'HCl vers le capteur métallique. L'argon contenu dans la seconde voie sert de gaz vecteur pour l'acheminement d'HCl vers la zone de réaction.

Le capteur de force est relié directement à une nacelle en graphite, située dans la zone chaude du réacteur qui contient la charge métallique à chlorurer (Figures 23 et 24). Un système de translation a été introduit afin de pouvoir placer le creuset en butée et d'éviter ainsi l'endommagement du capteur de force en dehors des étapes d'acquisition (ex : évacuation du réacteur).

Le capteur de force permet la mesure directe des variations de masse de la charge située dans la nacelle. Cette dernière est traversée par un flux d'HCl qui doit essentiellement traverser autant que possible la charge en minimisant la part circulant dans le jeu laissé volontairement entre la nacelle et le dispositif de guidage, afin d'éviter les frottements et ainsi permettre la mesure de la masse. En effet, les débits de chacun des gaz (HCl + argon) doivent être ajustés pour une chloruration totale (i.e. consommation totale d'HCl à la sortie de la nacelle) afin de ne pas fausser le débit expérimental de chlorures métalliques $HfCl_x$ produits. Cette recherche de la chloruration totale repose également sur l'hypothèse faite que la quantité d'HCl traversant le lit métallique sans réagir est très faible devant celle des chlorures d'hafnium.

B.1.b. Paramètres à prendre en compte

La pression et la température sont deux paramètres dont l'influence sur la cinétique de chloruration sera discutée. Afin de ne pas entraîner la dégradation du réacteur (tube en silice), la température de chauffe maximale est limitée à 1100°C. La pression totale est appliquée via une montée progressive d'argon dans le réacteur et régulée par une vanne papillon motorisée en aval du four. Ce paramètre est ajustable entre 2kPa et la pression atmosphérique.

La composition du mélange gazeux injecté est également un paramètre à prendre en compte et son impact sur la vitesse de chloruration sera évalué dans le chapitre suivant. Toutefois, il est important de noter que les mêmes débits d'HCl et d'argon ont été utilisés quelles que soient les expériences et peuvent s'échelonner entre 0 et 1000 sccm ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ dans les conditions standard).

Enfin, la variation de la morphologie de la charge d'hafnium constitue un autre élément intéressant. Présentant des réactivités et des surfaces spécifiques différentes, trois natures d'hafnium seront donc testées : les éponges (ALFA AESAR – 000671), les tournures (SIGMA ALDRICH – 266809) et l'hafnium électrolytique (CEZUS - SAQM 1032).

Cette installation sera utilisée pour déterminer des vitesses de chloruration en fonction de la température. La prise en compte de ce paramètre permettra le tracé des courbes d'Arrhenius sur une gamme importante de température (300-650°C) et d'en déduire d'éventuels régimes de chloruration dans des conditions données.

B.2. Dépôt chimique en phase vapeur d'HfC

B.2.a. Généralités sur les principes fondamentaux de la CVD

B.2.a.i. Rappels théoriques sur les mécanismes mis en jeu

La technique de CVD permet l'obtention, par l'intermédiaire d'une ou de plusieurs réactions chimiques, des produits solides à partir d'une phase gazeuse. L'apport énergétique de ces réactions est, dans la majorité des cas, d'origine thermique. Celles-ci peuvent avoir lieu en phase homogène avec la création de poudres dans la phase gazeuse, ou bien en phase hétérogène avec production d'un revêtement solide sur un substrat.

Dans le cas de la protection d'un substrat solide, la CVD consiste donc à faire germer et croître un dépôt solide au contact d'un substrat chaud, à partir d'une ou plusieurs espèces apportées sous forme gazeuse.

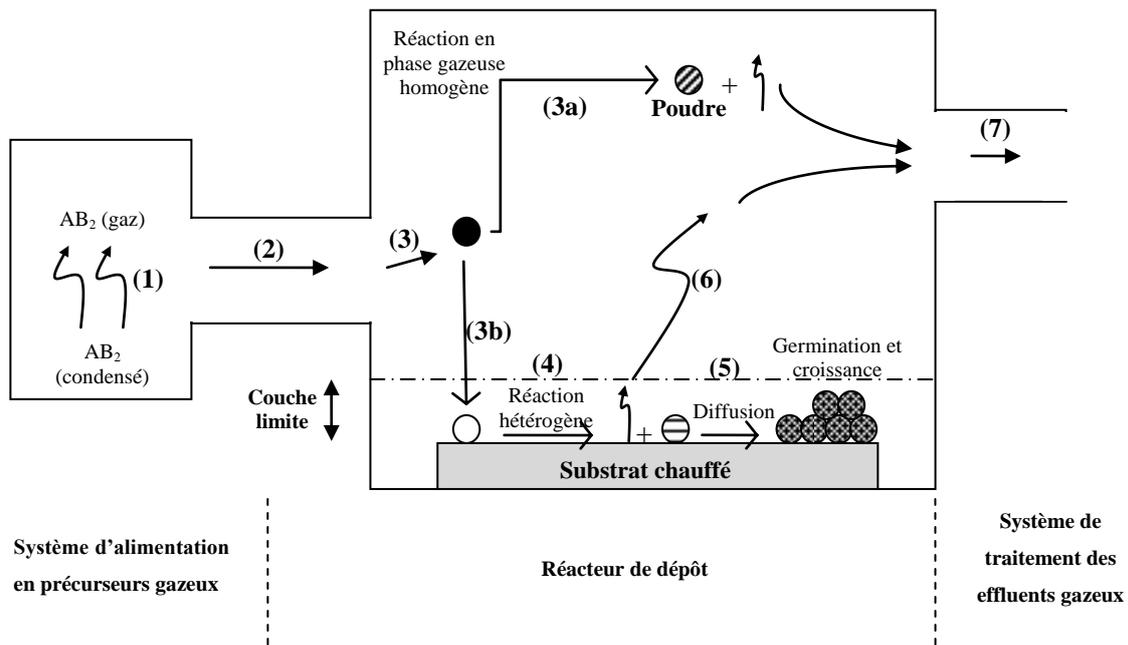


Figure 25: Illustration des étapes clés lors d'un dépôt classique de CVD [CHO00]

La Figure 25 montre les différents mécanismes intervenant dans une procédure classique de dépôt [CHO00] :

- (1) Obtention des précurseurs de dépôt actifs sous forme gazeuse
- (2) Transport des espèces gazeuses formées vers le réacteur de dépôt
- (3) Réaction des précurseurs gazeux en phase gazeuse formant des espèces intermédiaires :
 - A des températures supérieures à la température de décomposition des espèces intermédiaires formées, des réactions gazeuses en phase homogène peuvent apparaître dans lesquelles ces espèces subissent une décomposition et/ou une réaction chimique, formant ainsi des poudres et des produits en phase gazeuse. Les poudres peuvent donc se retrouver à la surface du substrat alors que les produits gazeux sont pompés en dehors du réacteur de dépôt.
 - Aux températures inférieures à la température de décomposition de ces espèces, ces dernières sont entraînées par diffusion/convection vers la surface du substrat à travers la couche limite.
- (4) Absorption des espèces gazeuses sur le substrat chauffé puis réactions hétérogènes à la surface gaz-solide (i.e. : le substrat) créant ainsi le dépôt et les produits gazeux de la réaction de CVD.
- (5) Diffusion des espèces le long du substrat chaud formant des sites de germination et la croissance du film
- (6) Transport des espèces gazeuses produites de la couche limite par convection ou diffusion.

- (7) Evacuation des précurseurs n'ayant pas réagi et des produits gazeux de réaction en dehors du réacteur de dépôt.

Parmi toutes ces étapes, la plus lente impose la cinétique de dépôt. En général, il s'agit des étapes (4) et (6) ou bien de l'étape (5). Dans le premier cas, le régime de croissance est appelé régime de diffusion. Dans le second, c'est un régime de surface qui gouverne la cinétique.

D'une façon générale, les domaines cinétiques principaux en CVD sont exprimés en termes de vitesse de dépôt et de température. Ainsi, en se basant sur une loi d'Arrhenius et en reportant le logarithme népérien de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température, trois domaines peuvent se distinguer :

- Aux basses températures, la vitesse de dépôt augmente rapidement avec la température. Le coefficient directeur, permettant de déduire l'énergie d'activation de la réaction globale, est associé à une croissance gouvernée par les phénomènes surfaciques.
- Aux températures plus élevées, les réactions de surface deviennent de plus en plus rapides et la capacité du procédé à pourvoir des espèces gazeuses devient le facteur limitant. La convection dans le réacteur et la diffusion à travers la couche limite deviennent les étapes de transport les plus lentes. Cette faible dépendance de la température est responsable de la faible énergie d'activation dans ce domaine. Notons que des conditions proches de l'équilibre peuvent être atteintes pour des temps de résidence long et/ou des températures élevées.
- Aux très hautes températures, une diminution de la vitesse de dépôt peut être rencontrée. Ceci peut être du notamment à la nucléation et à la croissance de particules dans la phase gazeuse (étape 3a) diminuant ainsi la quantité d'espèces réactives à la surface du substrat ou bien à une désorption des espèces qui excèdent le nombre de molécules arrivant sur la surface.

La connaissance de ces domaines peut se révéler intéressante sachant que des scénarii différents sur les mécanismes de croissance peuvent être obtenus. Les procédés limités par les transferts de masse sont souvent responsables de surface de dépôt rugueuses contrairement au régime de surface.

B.2.a.ii. Corrélation entre la structure des dépôts et les paramètres expérimentaux

En raison des mécanismes et systèmes complexes intervenant dans un réacteur de CVD, la corrélation entre la microstructure des dépôts et les paramètres expérimentaux est difficile à évaluer.

Toutefois, bien que réalisées sur la PVD et extrapolables au réactifs en CVD, certaines études théoriques sur la nucléation et la croissance [BLO74, BLO67] permettent de dégager des tendances concernant l'influence de la sursaturation (augmentation du flux de gaz réactifs dans le réacteur) et la température. Ceci est reporté dans la Figure 26.

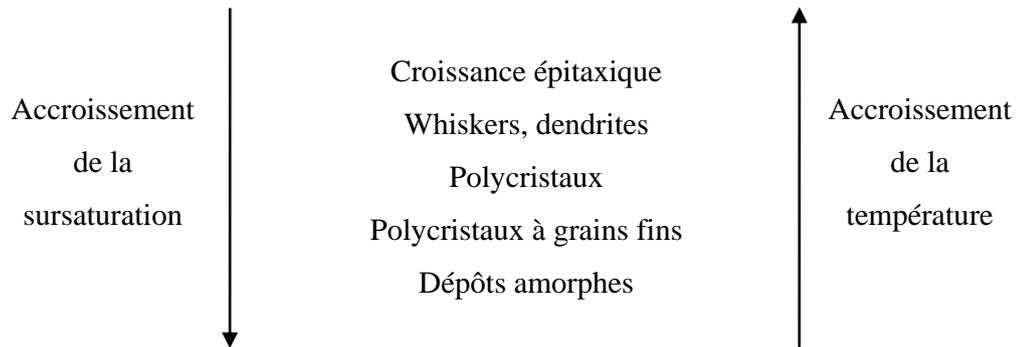


Figure 26 : Effet de la température et de la sursaturation sur la microstructure des matériaux condensés [BLO74, BLO67]

La sursaturation peut jouer un rôle déterminant sur la structure du solide formé par CVD. En partant de l'épitaxie, dans laquelle le solide croît dans une orientation particulière par rapport au substrat dû à une énergie interfaciale plus faible, l'élévation progressive de ce paramètre augmente le taux de nucléation dans toutes les directions favorisant le développement de polycristaux.

Pour de fortes sursaturations, la fréquence des collisions des molécules dans la phase gazeuse est plus élevée et il en résulte de possibles phénomènes de nucléation homogène [BRY77].

La température a une influence sur la taille des grains déposés. Aux basses températures, de fines cristallisations sont généralement observées. Jouant sur la mobilité des atomes, une faible température impose une diffusion de surface lente favorisant la croissance autour des nombreux sites de germination formés sans redistribution d'atomes.

Aux hautes températures en revanche, la réorganisation des germes par échange d'atomes et leur coalescence avant croissance sont favorisées. Tout ceci entraîne une diminution de la densité de nucléation. Dans ses travaux sur la CVD de TiCN (mais extrapolables à HfC), CHENG *et al.* ont proposé une illustration sur l'évolution de la microstructure du dépôt formé en fonction de la température du substrat et du mélange gazeux initial [CHE87] (Figure 27). Les auteurs proposent également au passage une classification du type de grains en fonction de leur forme (pyramide, plaquette, globule...).

Notons que ces observations découlent de deux modèles décrits dans la littérature: celui de MOVCHAN et DEMCHISHIN et celui de THORNTON. Ces auteurs proposent une classification de la microstructure (nommée SZM : Structure Zone Model) en fonction de T/T_m qui est le rapport de la température du substrat ramenée à la température de fusion du matériau déposé. Ces modèles ont été abordés plus en détail dans la littérature [MOV69, THO77].

Toutes ces tendances observées pourront servir de base à l'explication de la nature des dépôts d'HfC observés dans le cadre de ce travail de thèse.

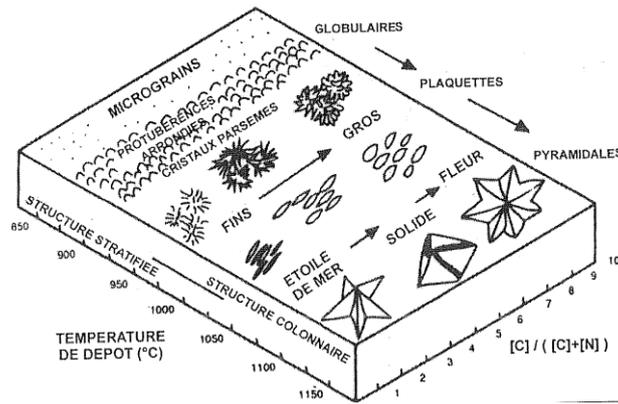


Figure 27 : Diagramme schématisé de l'évolution du carbonitrure de titane pour la CVD [CHE87]

B.2.b. Aspect technique : réalisation et description de l'appareillage de CVD

Le but de cette partie est la description de l'installation utilisée pour le dépôt chimique en phase vapeur d'HfC afin d'en expliquer son fonctionnement.

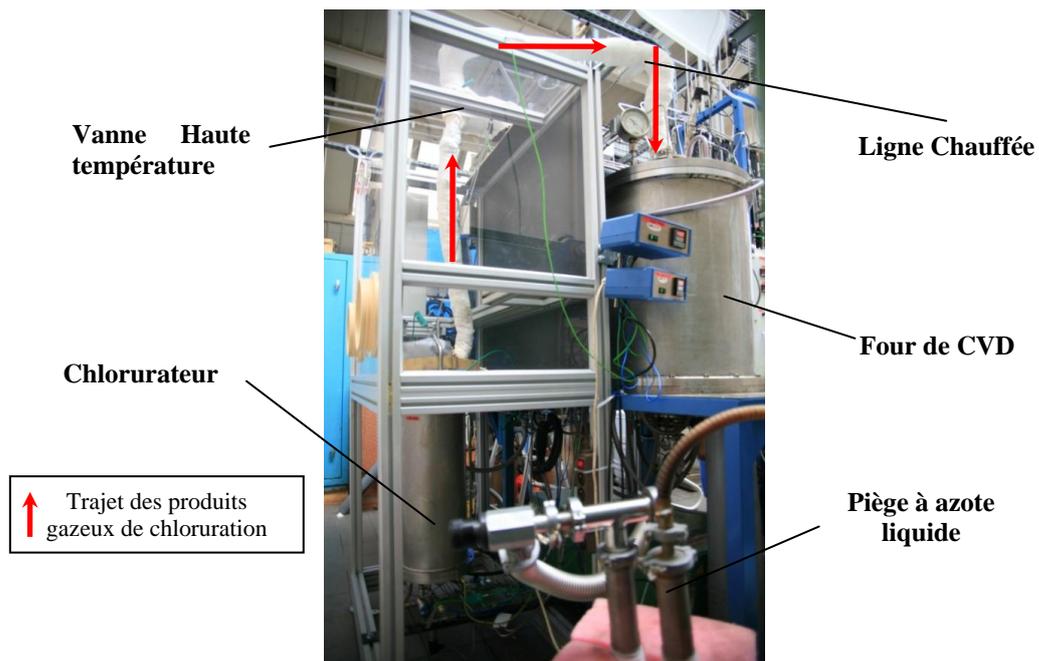


Figure 28 : Cliché de l'ensemble de l'installation de CVD

Les Figures 28 et 29 présentent une vue globale de l'ensemble de l'installation qui a été réalisée dans le cadre de cette étude. Celle-ci peut être décomposée en trois parties: un système d'alimentation en gaz précurseurs, le four de dépôt CVD et un système de traitement des effluents et des produits gazeux non réagis.

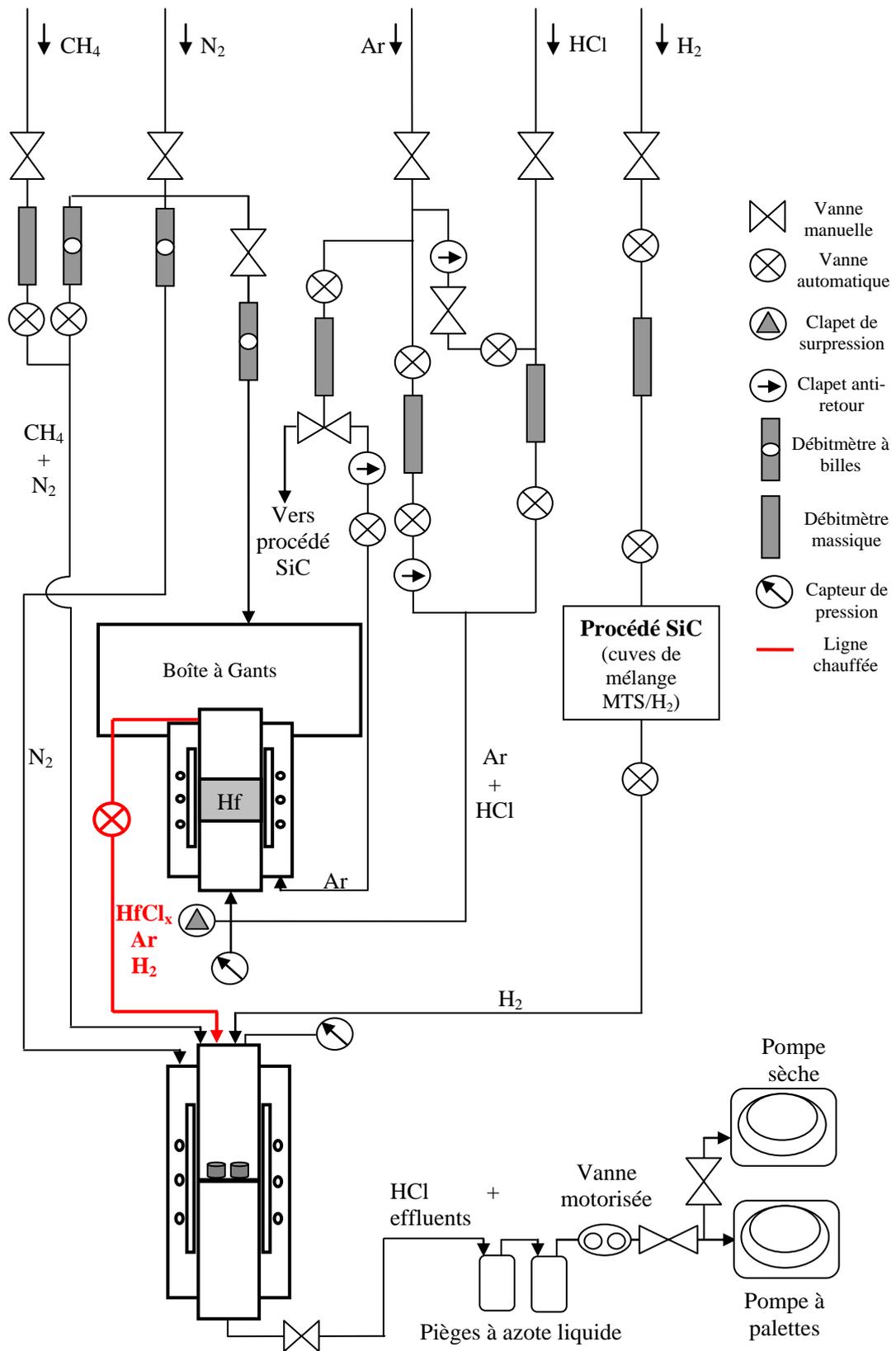


Figure 29 : Schéma technique de l'ensemble de l'installation de CVD

B.2.b.i. Système d'alimentation en gaz précurseurs

Les gaz précurseurs sont de deux natures différentes. Ils sont, soit directement acheminés au sommet du four de CVD par un système de flexibles en ¼ de pouce (i.e.: le méthane et l'hydrogène, le MTS), soit produits dans le dispositif ex-situ de chloruration puis acheminés vers le four de CVD.

Ce four de chloruration relié au four de dépôt par CVD est représenté sur la Figure 30. Il s'agit d'un four résistif cylindrique (diamètre : 300 mm, hauteur : 700 mm) à double enveloppe et à parois chaudes dont l'intérieur est en graphite. Il a été fabriqué par la Société MPA basée dans la Loire.

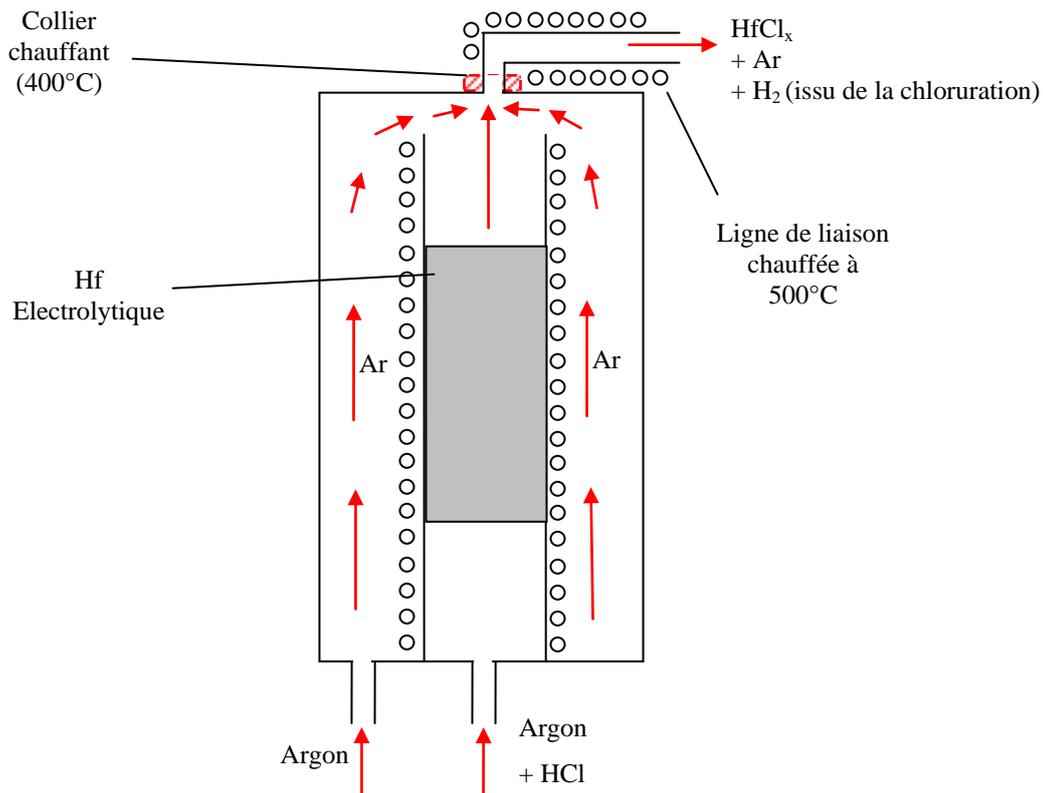


Figure 30 : Schéma de principe du fonctionnement du chlorurateur

La chloruration se fait par l'injection d'HCl mélangé avec de l'argon utilisé comme gaz vecteur. Ce mélange réagit avec le lit d'hafnium métallique pour former des chlorures métalliques HfCl_x et de l'hydrogène. L'ensemble est acheminé vers le four de CVD via une ligne chauffée. De l'argon est également injecté dans l'enveloppe externe du chlorurateur pour inerte le dispositif et pour éviter la pénétration d'HCl ou bien de chlorures métalliques. Notons que cette enveloppe est également refroidie par un circuit d'eau.

La température maximale de chauffe est de 800°C. Afin de ne pas favoriser la condensation des chlorures au sein ou en sortie de four, la température minimale devra être supérieure à la température de condensation des chlorures dans tout ce dispositif au cours de l'expérience.

Le chlorure HfCl_4 , majoritaire et supposé se former, condense à 320°C environ à la pression atmosphérique et à 230°C sous pression réduite. Afin de s'assurer une marge de sécurité et dans le souci d'éviter des phénomènes de bouchage en sortie, la température minimale a été fixée à 400°C . Ainsi, la sortie du chlorurateur, premier point froid en sortie de four, est chauffée par un collier chauffant résistif à 400°C .

Une température de 500°C est appliquée à la ligne chauffée reliant le chlorurateur au four de CVD. Cette dernière est composée d'un flexible en Inox autour duquel vient s'enrouler un cordon chauffant d'environ 3 mètres et d'une température maximale de chauffe de 900°C . Toutefois, cette ligne comporte plusieurs points froids, sièges possibles de phénomènes de condensation. Outre l'architecture coudée de la ligne, une vanne haute température isolant le chlorurateur du four de CVD a été mise en place pour des raisons de sécurité qui constitue un point froid important. Un cordon chauffant (400°C) a été enroulé autour de cette vanne.

La charge métallique utilisée est de l'hafnium de grade électrolytique fourni par CEZUS et de référence SAQM 1032. Elle est placée dans une cartouche en graphite interchangeable (Figure 31) percée de part et d'autre de manière à laisser pénétrer les gaz. Le seuil en impuretés (zirconium exclu) contenu dans la charge et annoncé par le fournisseur est inférieur à 0,4% massique et le taux d'oxygène, source majeure de contamination, est de l'ordre de 500ppm. La granulométrie des particules étant variable (comprise entre 0.85 et 55 μm), une sélection de la fraction granulaire la plus élevée a été nécessaire.

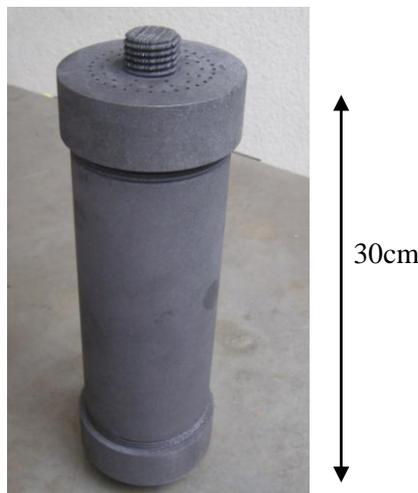


Figure 31 : Cartouche en graphite contenant la charge d'hafnium

B.2.b.ii. Le four de dépôt de CVD

Le dépôt d' HfC par CVD se fait dans un four à parois chaudes à double enveloppe d'une hauteur totale de 180cm. La zone réactionnelle est délimitée par un tube en silice de diamètre 120mm au sein duquel circulent les gaz de réaction.

Refroidie par une circulation d'eau, l'enveloppe extérieure est balayée par un flux d'azote et isolé du laboratoire. De plus, un système inductif (spires, isolants et suscepteur) y est situé. La Figure 32 schématise le dispositif de dépôt CVD et détaille l'arrivée et la circulation des gaz au sein du réacteur.

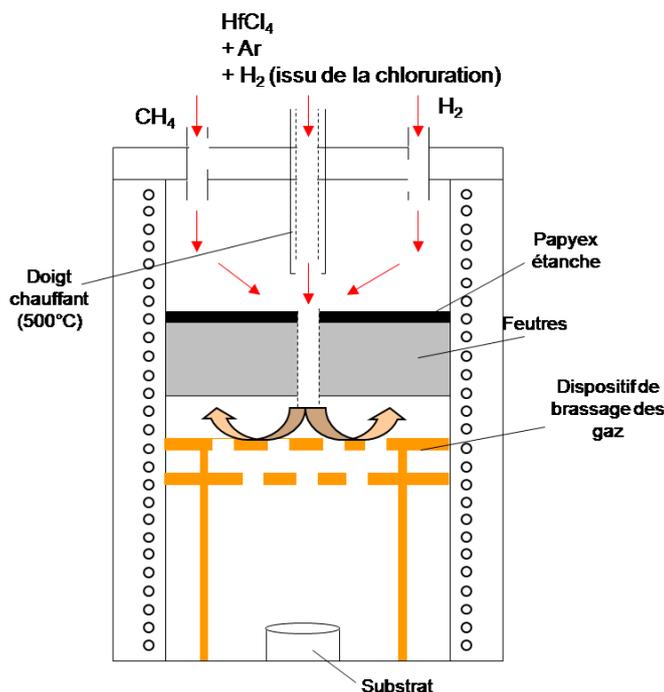


Figure 32 : Schéma de principe du fonctionnement du four de CVD

L'acheminement des produits de la réaction de chloruration s'effectue sur le sommet du four via un doigt chauffant qui vient plonger sur 20 cm environ dans le four et permet d'éviter la condensation des chlorures en entrée de four. Ce doigt est constitué de la ligne de gaz en ¼ pouce revêtue du cordon chauffant de 3m, le tout étant isolé du four par la coque en Inox du doigt.

Le mélange des 4 types de gaz (les 2 précurseurs, le gaz réducteur et le gaz vecteur) est assuré par un système de chicanes successives permettant leur homogénéisation (passage forcé au milieu des feutres anti-rayonnement par du Papyex[®] étanche, mélanges successifs assurés par un dispositif de brassage en graphite). Le substrat est placé au milieu de la zone chaude du four (haute d'environ 15cm) qui a été déterminée au préalable par la réalisation d'un profil thermique du four. Comme pour l'étude amont de chloruration, l'utilisation d'un tube en silice comme paroi de réacteur limite la température à 1100°C.

B.2.b.iii. Système de traitement des effluents gazeux

Le système de traitement et de neutralisation des effluents est assuré par deux pièges refroidis à l'azote liquide en aval du four. Placés en série, ils permettent de piéger notamment une grande quantité de chlorures métalliques qui n'a pas réagi et sont isolés du four par une vanne manuelle permettant leur retrait en fin d'expérience.

Enfin, un système de pompage de deux pompes en parallèle assure le vide dans le dispositif pendant la procédure ainsi que le traitement des effluents restants. Une pompe à palettes est utilisée pour le vide primaire avant et après l'expérience alors que c'est une pompe sèche qui fonctionne pendant le dépôt.

B.2.b.iv. Le procédé SiC

Parallèlement à l'appareillage permettant le dépôt d'HfC, un dispositif permettant un dépôt de SiC dans le même four de dépôt est inclus dans l'optique d'une alternance HfC/SiC par CVD. Pour ce faire, une étuve contenant le méthyltrichlorosilane (MTS), précurseur du dépôt de SiC, est juxtaposée et contient deux cuves de mélange H₂/MTS (Figure 33), l'hydrogène intervenant dans la CVD du SiC en réduisant le précurseur.

Ce dispositif est maintenu en permanence à 50°C afin de maintenir le MTS sous forme gazeuse. La ligne d'arrivée d'H₂ est commune aux deux procédés de dépôt d'HfC et de SiC.



Figure 33 : Schéma de fonctionnement de l'étuve thermostatée utilisée pour le procédé SiC

B.2.b.v. Gamme et gestion des paramètres expérimentaux

Au sein de ce dispositif, la variation de plusieurs paramètres est possible, plus particulièrement celle de la température, la pression et des débits de gaz.

Le contrôle des températures dans le dispositif s'effectue à cinq endroits différents : le chlorureur et le collier chauffant (régulés par deux régulateurs de type WEST 6100+), les deux cordons chauffants sur la ligne chauffée et la vanne (régulés par un régulateur de puissance LABHEAT, puis enfin le four de CVD où la puissance de chauffage est contrôlée par un EURO THERM 818P (Figure 34).

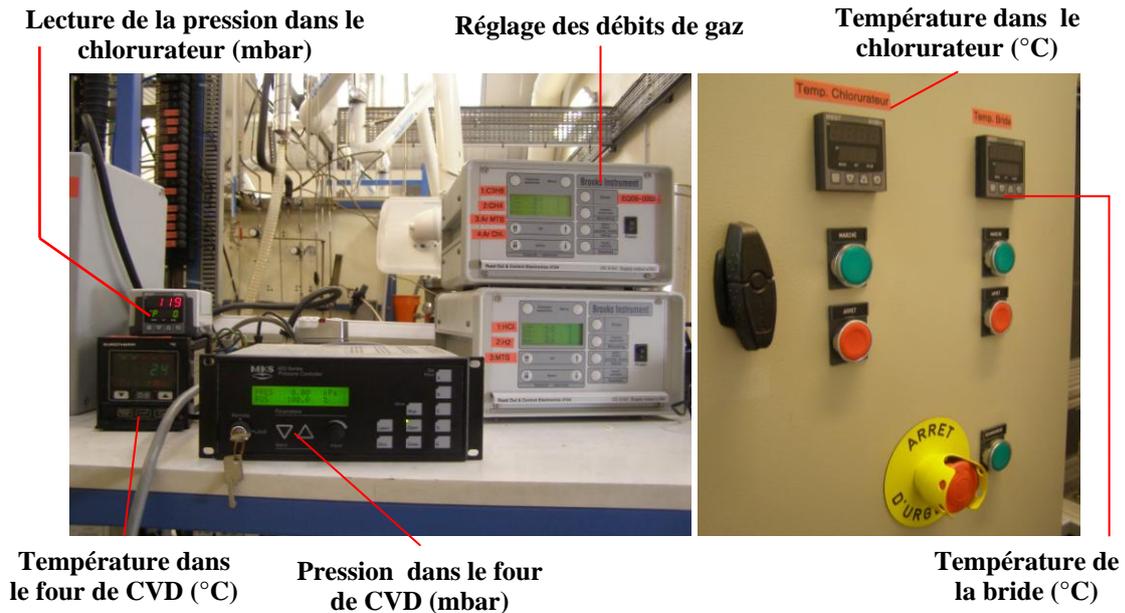


Figure 34 : Système de contrôle des paramètres de pression et de température des procédés de chloruration et de CVD

La pression dans l'ensemble du dispositif est ajustable entre 2 kPa et la pression atmosphérique via une vanne papillon motorisée située en amont du système de pompage. La montée à la pression désirée en expérience s'effectue par injection progressive d'argon (procédé HfC) ou bien d'H₂ (procédé SiC). Un clapet de surpression a été installé en amont du four de chlorureur en cas de bouchage, l'ensemble du dispositif est asservi à un arrêt éventuel des gaz et des systèmes de chauffages.

Toutes les valeurs des débits sont commandées par des débitmètres régulateurs massiques de marque Brooks (hormis pour N₂ dont le débit est réglé par un débitmètre à billes). Le Tableau 8 regroupe les gammes de débit pour chacun des gaz.

<i>Gaz considéré</i>	<i>Débits maximaux (sccm)</i>
Méthane	2000
Hydrogène	2000
Chlorure d'hydrogène	1000
Argon (gaz vecteur)	1000
Argon (double enveloppe)	4000
Méthyltrichlorosilane	500

Tableau 8 : Gamme de débit (en sccm) des gaz utilisés

B.3. La CVD en lit fluidisé (ou FBCVD)

Le concept sur lequel se basaient les dépôts élaborés par CVD classique était une protection de surface d'un substrat carboné (graphite ou composite) assurés par des dépôts successifs en phase gazeuse de carbures de silicium et d'hafnium. Afin d'associer les carbures d'hafnium et de silicium, un procédé alternatif à la CVD basse pression a été envisagé.

La méthode faisant l'objet de cette partie est basée sur l'enrobage de poudres de carbure d'hafnium par du carbure de silicium par un procédé utilisant la technologie de la CVD en lit fluidisé. Ce concept a fait l'objet d'un brevet [ALL10]. HfC étant très sensible à l'oxygène dès les basses températures, l'objectif est de protéger ce carbure contre les phénomènes d'oxydation dès les basses températures (400°C). Les poudres revêtues obtenues pourront être ensuite frittées au contact d'un substrat carboné par frittage flash (SPS).

B.3.a. Principe

Cette méthode consiste en la mise en suspension de poudres (i.e. ici celles d'HfC) traversées par un flux de gaz fluidisant, dans lequel se trouve notamment un précurseur gazeux servant pour la formation d'un revêtement individuel des poudres (i.e. par le SiC). Cette dernière permet d'obtenir un état où il n'y a plus de contact entre les grains (ou alors que par intermittences) et transforment les particules solides en un état proche d'un fluide par mise en suspension dans un gaz. Cet état des poudres mises en contact avec le gaz rend tout à fait possible d'envisager des transferts privilégiés entre ces deux phases.

B.3.b. Mise en œuvre de la fluidisation

Malgré la complexité des phénomènes ou les difficultés intervenant lors de la fluidisation (régime de fluidisation indésirables entraînant une répartition hétérogène des particules pendant l'expérience), la technique reste relativement simple à mettre en œuvre.

Un matériau finement broyé, dont les particules ont une forme relativement sphérique et possèdent une distribution monodisperse, est introduit à l'intérieur d'une enceinte au fond de laquelle repose une grille microperforée traversée par un courant de fluide ascendant (Figure 35).

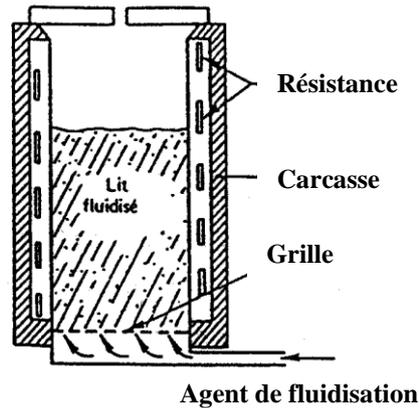


Figure 35 : Schéma de principe d'un réacteur de fluidisation [REB54]

Pour de faibles vitesses du courant de fluide la couche de particules reste fixe, le fluide subit seulement une perte de pression en la traversant. A l'opposé, pour des vitesses de courant trop élevées les particules sont entraînées hors de l'enceinte. Il existe donc entre ces deux régimes extrêmes un domaine de vitesses du courant pour lequel le mélange solide/fluide se comporte comme un liquide. En effet, ce régime confère aux particules du lit une énergie cinétique et un mouvement comparable à l'agitation moléculaire, mais à une échelle très différente.

Les dimensions optimales des particules sont comprises entre 10 μm et 2 mm. En effet, si les particules sont trop petites elles sont facilement entraînées par des vitesses de fluide modérées. En revanche, si la granulométrie est très importante, cela entraîne une grande consommation du fluide.

Pour des tailles de particules inférieures au micromètre, le lit fluidisé peut fonctionner en transport pneumatique avec la mise en place d'un système de recirculation des poudres.

Un tel système peut être mis en œuvre via l'utilisation de cyclones en sortie de réacteur, la poudre submicronique ainsi piégée étant réinjectée dans le lit par des moyens mécaniques (vis sans fin). Ce type de lit fluidisé est appelé lit recirculant.

B.3.c. Présentation de l'installation

L'installation (développée par la société LIFCO INDUSTRIE basée en Seine-Maritime) est constituée d'un lit fluidisé couplé à un module CVD. Ce procédé allie la performance de la fluidisation pour la suspension idéale des poudres, avec les possibilités quasi illimitées, en terme de composés, des dépôts de type CVD. Cette association permet donc d'envisager une large variété de dépôts sur des poudres de différente nature, en présentant une excellente homogénéité de traitement.

L'installation expérimentale, présentée sur la Figure 36, est composée d'un réacteur de fluidisation (b) sur lequel est greffé un système permettant la création et le transport du précurseur (a) permettant le dépôt de SiC sur HfC dans le réacteur de fluidisation.

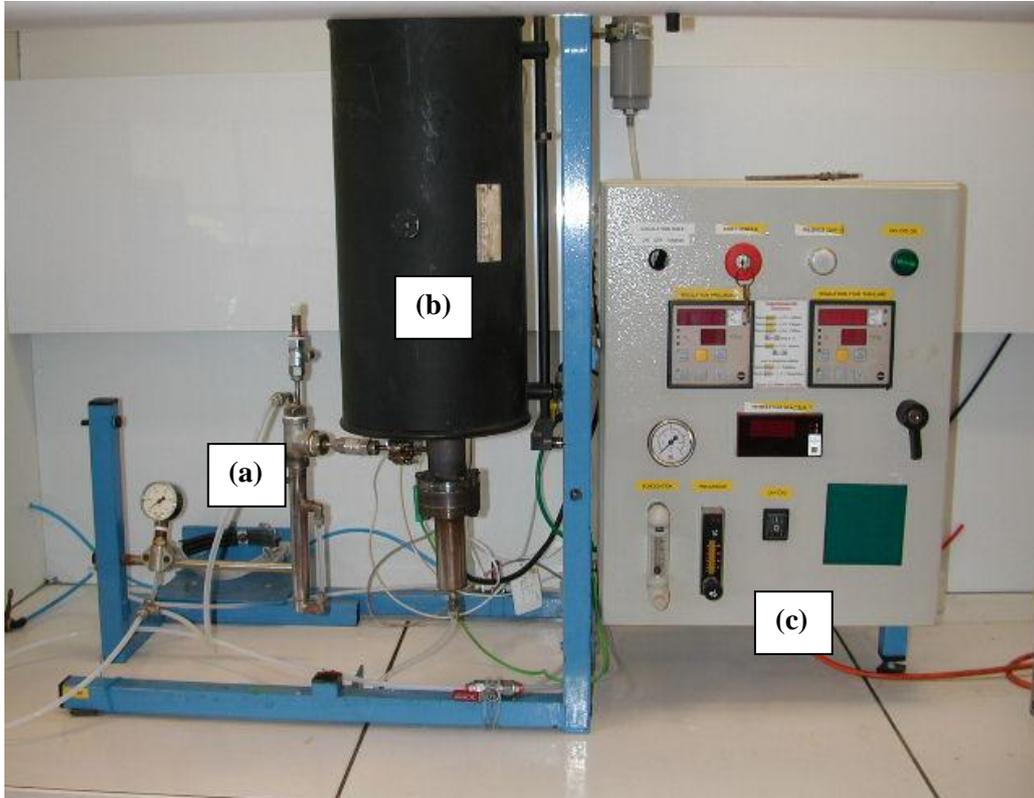


Figure 36 : Vue d'ensemble de l'installation expérimentale constitué d'un vaporisateur CVD (a), d'un four à lit fluidisé (b), armoire de régulation thermique et gestion des fluides (c) [BUC06]

B.3.c.i. Le réacteur de fluidisation

Le réacteur de fluidisation, présenté sur la Figure 36, est tubulaire. Fabriqué en Inconel (dimensions : hauteur : 900 mm, diam.intérieur : 38 mm et extérieur : 43 mm), il contient le lit de poudres d'HfC initial fourni par SIGMA ALDRICH (réf. : 399574) d'une granulométrie moyenne de 44 μm permettant une fluidisation optimale.

Alimenté par un générateur d'une puissance de 7,5 kW, le four peut atteindre une température maximale de 1000°C. Pour l'expérience de dépôt de SiC, l'installation a fonctionné à 900°C.

Une bride permet de le démonter en deux parties : la partie supérieure constitue la chambre de fluidisation avec un piquage latéral permettant l'injection des gaz de traitement (précurseur gazeux de CVD + gaz vecteur et réducteur); la partie inférieure accueille une plaque pour la diffusion du flux d'azote utilisé comme gaz de fluidisation. Son débit maximal est de 33 L/min.

B.3.c.ii. Le module de CVD

Le module de CVD est constitué d'une chambre de vaporisation qui permet la formation, et le transfert d'une phase vapeur, à partir d'un précurseur chimique.

Dans notre cas, le précurseur utilisé pour le dépôt de SiC est l'hexaméthylsilane. Sous forme liquide dans les conditions normales de températures et de pressions (température de fusion de l'ordre de 15°C), le précurseur est situé dans une petite enceinte en inox équipée de résistances extérieures (Figures 37a et 37b) pouvant chauffer jusqu'à 200°C. S'évaporant aux alentours de 110°C dans les mêmes conditions, la température appliquée est de 130°C.

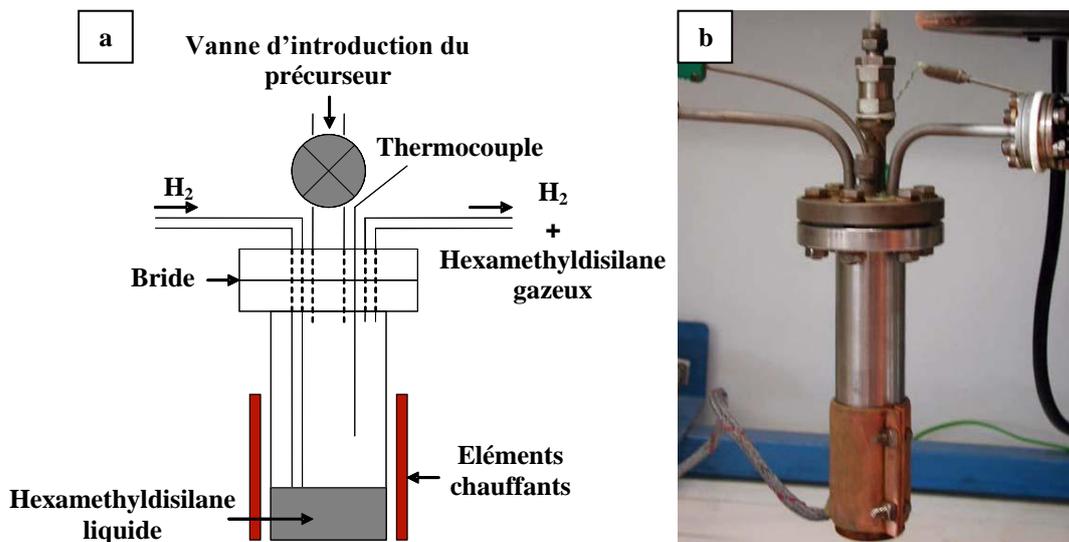


Figure 37 : Schéma (a) et photo (b) du module CVD permettant de générer le précurseur gazeux [BUC06]

L'acheminement vers le réacteur de fluidisation est assuré par l'intermédiaire de l'hydrogène utilisé en tant que gaz vecteur. De plus, ce gaz a également vocation à venir réduire le précurseur dans le réacteur pendant l'expérience de dépôt. Son débit maximal s'élève à 1500 scm.

B.3.c.iii. Gestion des fluides, commandes électriques et régulations thermique

La gestion des gaz et la régulation thermique des différents éléments chauffants, est assurée par un boîtier de commande incluant (Figure 36) :

- 2 débitmètres massiques de type BROOKS permettant la gestion des fluides. L'un est destiné à l'azote, l'autre au balayage d'hydrogène depuis le module vers le réacteur.
- 2 régulateurs thermiques, l'un pour la commande du four tubulaire qui assure le chauffage du lit fluidisé, l'autre pour la montée en température du module CVD.
- 1 manomètre pour visualiser la pression du système.

B.3.d. Bilan

Tout en se basant sur le même système chimique, cette expérience permet d'approcher l'élaboration de revêtements par la voie « solide » en partant de poudres hyper réfractaires, en les enrobant individuellement par le SiC par CVD puis de les fritter enfin par SPS.

Les résultats en termes de compatibilité thermomécanique et de tenue à l'oxydation seront exposés dans les chapitres suivants.

C. Le procédé de frittage flash

C.1. Généralités

C.1.a. Principe et mécanismes du SPS

Mieux connu sous le nom de SPS (Spark Plasma Sintering), ce procédé est une méthode d'élaboration permettant la densification de poudres et l'obtention rapide de matériaux. Cette méthode est basée sur deux principes fondamentaux.

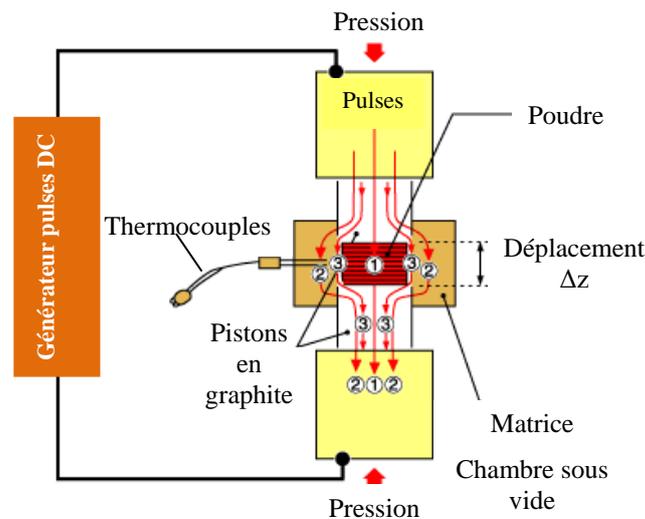


Figure 38 : Schéma de principe présentant les différentes parties du SPS [SCM05]

Le premier est commun à d'autres moyens de frittage et repose sur l'application d'une pression uniaxiale pour assister le frittage du matériau. L'originalité concerne le deuxième principe du procédé qui est la méthode d'élévation de la température. Celle-ci est obtenue par l'envoi de pulses de courant de forte intensité pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers d'ampères au sein des poudres à densifier. Ce concept présente deux avantages majeurs :

- l'élévation de la température avec un minimum d'inertie calorifique
- la densification de matériaux en quelques minutes

La Figure 38 schématise le dispositif classique de SPS [SCM05].

C.1.b. Paramètres d'intérêt

Afin d'obtenir des matériaux denses avec des tailles de grains peu importantes, le contrôle de certains paramètres expérimentaux est indispensable, en particulier : la vitesse de montée en température, l'application de la pression, l'intensité du courant et la fréquence des pulses.

Tous ces paramètres peuvent avoir une incidence directe sur la densité et la taille des grains du matériau final. Le courant joue un rôle prépondérant. En plus d'apporter de la chaleur par effet Joule [SON06], il pourrait, selon certains auteurs, déclencher un plasma au sein du matériau. Celui-ci nettoierait la surface des grains, modifierait l'énergie de surface et donc activerait les mécanismes de frittage. Les premiers à soutenir l'existence d'un plasma sont les Japonais de la Société Syntex [SCM05, TOK94].

Cependant, cette hypothèse est fortement discutée au sein de la communauté : certains, à l'instar de l'école de Davis (Californie) du Professeur MUNIR, pensent que la rapidité du frittage est due à une électromigration des espèces. Nous pouvons citer les travaux de HULBERT « Absence of Plasma in SPS » [HUL08] et de CHAIM de l'université de Haïfa [CHA04, CHA09].

C.2. Présentation de l'installation de SPS

C.2.a. Description

Situé à la *Plate-forme Nationale de Frittage Flash* (PNF2/CNRS) à Toulouse, l'appareil de SPS utilisé est une machine SUMITOMO 2080 (Société Syntex) dotée d'une intensité de pulse de courant de 8000A (Figure 39a) comportant les deux blocs distincts : la presse uniaxiale et le générateur de pulses de courant.

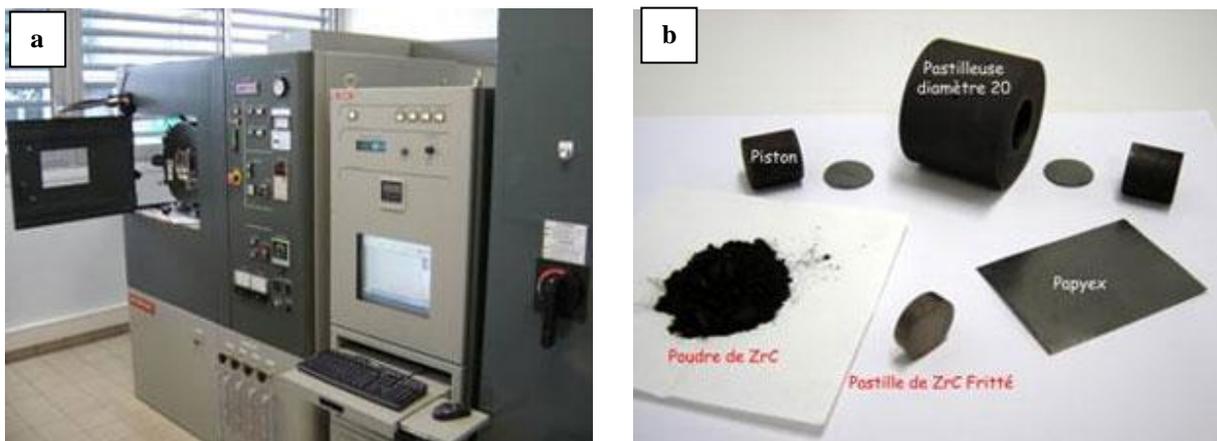


Figure 39 - (a) : Photographie de l'installation de frittage flash utilisée
(b) : Outillage nécessaire pour le frittage d'échantillons [GUI06]

La Figure 39b montre le matériel nécessaire à la préparation d'échantillons. La poudre est placée au sein d'une pastilleuse (ou matrice) en graphite préalablement protégée par du Papyex[®] puis pressée entre deux pistons du même diamètre que l'échantillon.

L'exécution de cycles de frittage de poudres hyper-réfractaires nécessite l'application d'une température relativement haute (proche de 2000°C) et fait intervenir du rayonnement. L'introduction d'écrans en acier inox poli faisant office de boucliers est alors indispensable. Notons également que la diminution de ce rayonnement peut être effectuée en isolant la pastilleuse en graphite dans un feutre de carbone, notamment pour des températures de travail supérieures ou égales à 1500°C.

L'emploi de matériaux à haute température tels que le graphite utilisé pour la pastilleuse nécessite des atmosphères inertes ou sous vide secondaire. Le vide de l'enceinte est assuré par un jeu de pompes (primaire et secondaire) et l'ensemble est refroidi par circulation d'eau.

C.2.b. Paramètres du SPS

C.2.b.i. Taille des échantillons

Les matrices en graphite utilisées sont de deux tailles différentes selon le type d'échantillons.

En effet, on distingue :

- les poudres frittées (échantillons massifs) $\Phi=8\text{mm}$
- celles frittées au contact d'un substrat de graphite (Réf.: 3125 fourni par MERSEN) $\Phi=15\text{mm}$

C.2.b.ii. Température

La température pendant l'expérience est lue à l'aide d'un pyromètre optique, focalisé dans un petit trou sur le milieu de la matrice de graphite.

La température est régulée à partir de 600°C, limite de détection du pyromètre optique.

Quel que soit l'échantillon considéré, une lente descente en température de 30 minutes viendra terminer chaque cycle d'élaboration. Ceci est fait afin de limiter la fissuration due aux contraintes résiduelles induites par le refroidissement,

C.2.b.iii. Pression

La presse uniaxiale du SPS permet d'atteindre des pressions de 10 à 200 MPa.

C.2.b.iv. Pulses de courant

L'intensité des pulses de courant sont la base même du SPS. Lors d'un cycle, cette intensité de trains de pulses varie en fonction de la vitesse de montée en température programmée et la fraction de puissance allouée à la machine. La périodicité de ces trains a été fixée à 10 : 3 (en mode ON : OFF (Figure 40)).

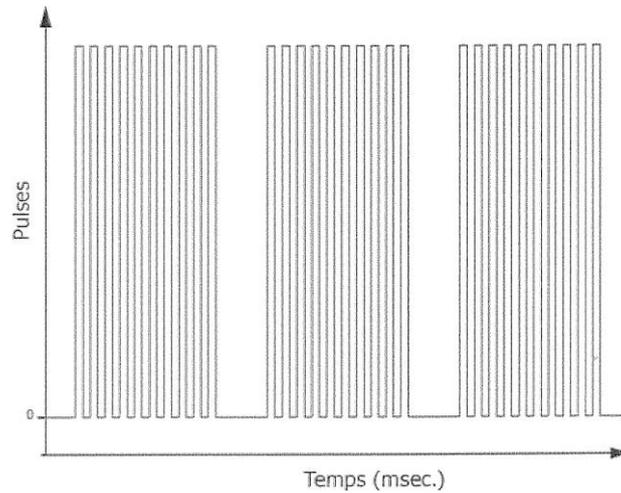


Figure 40 : Schématisation des séquences de pulses du SPS

D. Moyens de caractérisation

Les matériaux élaborés par les techniques précédemment détaillées doivent être caractérisés afin d'obtenir des informations sur leur morphologie, leur composition chimique, leur adhérence ou bien encore leur résistance à l'oxydation.

Dans le cadre d'une combinaison des deux carbures HfC et SiC, les conditions d'élaboration par CVD peuvent jouer sur la composition chimique pour des matériaux obtenus. Dans des conditions expérimentales particulières (rapport des débits de réactants, pression, température), un excès de carbone ou de silicium peut être obtenu avec le carbure de silicium, pouvant intervenir sur le comportement des interfaces par exemple. Pour le carbure d'hafnium, l'étude thermodynamique prévoit des co-dépôts de carbone ou d'hafnium possibles selon la proportion de précurseurs introduite. De plus, une sous-stœchiométrie en carbone peut être atteinte pour des conditions de dépôt très particulières, ceci pouvant compliquer un peu l'analyse.

Ces matériaux devront donc suivre toute une série de caractérisations physico-chimiques. Les dépôts seront également caractérisés en termes de résistance à l'oxydation.

D.1. Caractérisations physico-chimiques

D.1.a. *Caractérisations chimiques et morphologiques*

Afin d'identifier la texture et la morphologie des matériaux obtenus, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie Raman seront utilisées.

La DRX (Diffractomètre D8 Bruker – Anticathode Cu) peut fournir des informations sur la nature des phases en présence dans un dépôt et permet de remonter à la cristallinité (distances distances inter-réticulaires, tailles moyennes des cristallites) de ce dernier en se basant notamment sur la position et la largeur des pics de diffraction. Par les analyses au MEB (FEI Quanta 400FEG et Hitachi S4500), des données sur la microstructure sont accessibles à partir des images topographiques obtenues avec les électrons secondaires tandis que l'utilisation des électrons rétrodiffusés permet de former des images avec contraste chimique.

Des informations complémentaires sur des co-dépôts de silicium ou de carbone pourront également être obtenues par spectrométrie Raman (Labram HR, Jobin Yvon, $\lambda=632,8$ nm) par identification des pics de silicium ou de carbone aux nombres d'onde caractéristiques.

L'étude détaillée de la composition chimique des matériaux a été effectuée par l'utilisation d'une microsonde à spectrométrie X en mode de dispersion en longueur d'onde (CAMECA SX100). Cette technique s'avère surtout utile pour établir des profils atomiques en section et détecter, le cas échéant, d'éventuels excès de carbone ou de silicium dans SiC ou HfC, ou bien un défaut de carbone dans le carbure HfC.

D.1.b. Caractérisation des interfaces

D.1.b.i. Caractérisation chimique des interfaces

Dans les cas des interfaces planes, l'utilisation de la spectroscopie Auger (VG Microlab 310-F) pourra permettre d'analyser la composition chimique des zones de transition entre deux matériaux. La spectroscopie Auger agit par décapage progressif de la surface et permettra de remonter aux profils atomiques des éléments en présence sur quelques micromètres.

D.1.b.ii. Caractérisation mécanique des interfaces

L'adhérence entre chacune des couches peut être approchée par différentes techniques. Parmi elles, le test de rayure (ou scratch test) [VAL86, PER86] est une méthode particulièrement adaptée aux matériaux durs comme le carbure de silicium et le carbure d'hafnium.

Le test de rayure consiste en l'application d'une force normale à la surface par un indenteur jusqu'à un décollement (ou un arrachage) du revêtement selon une direction donnée. La valeur de la force normale correspondant à cet endommagement est appelée force charge critique L_c .

Dans notre cas, l'appareillage utilisé (Tribotechnic Millenium 100 - pointe en diamant classique type Rockwell C / rayon 200 μm) permet l'application croissante et linéaire de la charge en fonction du temps [PLA07]. La décohésion du dépôt ou des couches entre elles est suivie par la mesure de l'intensité d'émission acoustique. Les variations enregistrées permettent d'évaluer le décollement successif des couches dans le multicouche (HfC/SiC)_n.

D.2. Caractérisations en environnement oxydant

Afin d'évaluer la résistance vis-à-vis de l'oxydation des PAO élaborées, deux moyens de tests en environnement oxydant ont été utilisés. L'ATG et un dispositif de caractérisation propre au CEA (le Four 3000) permettent d'atteindre des températures allant jusqu'à 1500°C sous air pendant des durées variables.

D.2.a. *Analyse thermogravimétrique (ATG)*

L'équipement utilisé pour le test d'ATG est un appareil de type SETARAM TG92 Monofour équipé d'un thermocouple de type S. La température maximale de test est de 1550°C.

Le cycle de sollicitation sous air ambiant, d'une durée totale de 3 heures, a consisté en une augmentation linéaire de la température sous air en fonction du temps depuis l'ambiante jusqu'à 1500°C (rampe de 8°C/min).

D.2.b. *Le Four 3000*

Le Four 3000 est un appareil développé par le CEA/Le Ripault. Utilisé initialement pour des essais mécaniques sous gaz neutre jusqu'à 3200°C via un système de chauffage par induction, un développement spécifique réalisé par le fabricant, AET technologies, permet des expériences à 1500°C sous air selon des cinétiques rapides (Figure 41).

La puissance est fournie par un générateur CELES de 50kW et la mesure nécessaire à la régulation, dans la configuration sous air, est assurée par 2 thermocouples de type S.

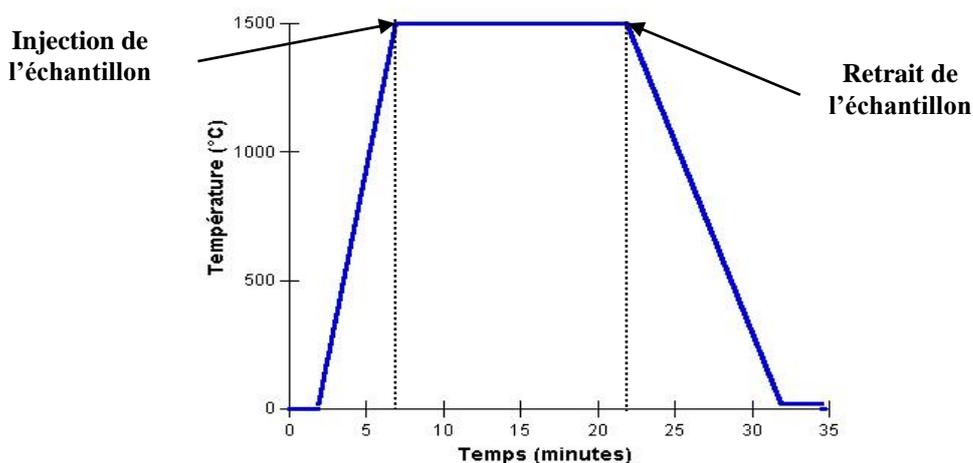


Figure 41 : Cycle de température pendant une expérience de Four 3000

La différence majeure par rapport à une sollicitation par ATG réside dans le cycle de montée en température de l'échantillon. Dans notre cas, une rampe « flash » a été utilisée.

L'essai consiste à porter l'enceinte du four à 1500°C sous air reconstitué selon une rampe prédéfinie puis à injecter l'échantillon dans la zone chaude du four par le biais du système hydraulique utilisé classiquement lors des essais mécaniques, ce qui permet une application au matériau quasi instantanée de la température maximale. Le cycle employé pour la sollicitation des matériaux est détaillé sur la Figure 41. Les échantillons testés sont maintenus pendant 15 minutes à 1500°C une fois cette température atteinte puis retirés de la zone chaude.

E. Conclusion

Cette partie a permis d'exposer, d'un point de vue technique, les différents moyens d'élaboration et de caractérisation utilisés dans le cadre de cette thèse.

L'élaboration d'HfC par CVD est la méthode centrale de ce travail de thèse en raison de la qualité des dépôts possibles (composition contrôlée, pureté des matériaux). La mise en série de deux dispositifs distincts (chloruration + CVD) permet un contrôle précis des paramètres expérimentaux dans chacun des procédés.

En parallèle, la FBCVD reprenant la technologie de dépôt par CVD et permet une approche différente de la précédente en procédant à un enrobage de poudres réfractaires. Cette méthode alternative sera discutée dans la suite de ce travail et comparée à la CVD classique.

L'utilisation du frittage flash est très intéressante car permettant l'élaboration rapide de matériaux modèles et de tester la compatibilité de matériaux entre eux (association d'HfC avec un autre matériau, validation de l'utilisation du SiC pour l'étude par CVD). Le SPS pourra également être utilisé pour le frittage des poudres obtenues par FBCVD.

F. Références bibliographiques du Chapitre II

- [ALL10] A. Allemand, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek, *Concept et réalisation de Protection à l'Oxydation de microstructure tridimensionnelle obtenue par frittage sous champ électrique pulsé (Spark Plasma Sintering, Field Activated Sintering ...) de poudres revêtues*, Brevet, 2010 (en cours de dépôt)
- [BLO74] J.M. Blocher Jr, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**(4) (1974) 680-686
- [BLO67] J.M. Blocher Jr, *Proc. Conf. on Chem. Vapor Deposit. of Refract. Metals, alloys and compounds*, Ed. A.C. Schaffhauser, Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12-14, (1967) 3-17
- [BRY77] W.A. Bryant, *J. Mat. Sci.*, **12** (1977) 1285-1306

- [BUC06] S. Bucher, *Thèse*, Université Poitiers (2006)
- [CHA04] R. Chaim, Z. Shen, M. Nygren, *J. Mat. Research*, **19**(9) (2004) 2527-2531
- [CHA09] R. Chaim, A. Shlayer, C. Estournes, *JECS*, **29** (2009) 91-98
- [CHE87] D.J. Cheng, W.P. Sun, M.H. Hon, *Thin Solid Films*, **146** (1987) 45-53
- [CHO00] K.L. Choy, *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology vol.1*, Nalwas HS Editor, San Diego (CA): Academic Press, (2000) p.533
- [GUI06] F. Guillard, *Thèse*, Université Paul Sabatier de Toulouse III (2006)
- [HUL08] D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee, *J. Appl. Phys.*, **104** 033305 (2008)
- [MOV69] B.A. Movchan, S.V. Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved*, **28** (1969) 653-660
- [PER86] A.J. Perry, *Surface Engineering*, **2**(3) (1986)
- [PLA07] M. Placide, *Thèse N°3442*, Université Bordeaux I, (2007)
- [REB54] P. Reboux – *Les phénomènes de fluidisation* – Association de fluidisation, Paris 1954
- [SCM05] SPS World: *Sumitomo Coal Mining*, <http://scm-sps.com>
- [SON06] X. Song, X. Liu, J. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(2) (2006) 494-500
- [THO77] J.A. Thornton, *Annual Rev. of Mater. Sci.*, **7** (1977) 239-260
- [TOK94] M. Tokita, *New Ceramics*, **7** (1994) 63
- [VAL86] J. Valli, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**(6) (1986)

CHAPITRE III :

Etude thermodynamique de la CVD d'HfC

A. Introduction

L'obtention du carbure d'hafnium par dépôt chimique en phase gazeuse met en jeu des phénomènes complexes tels que les réactions chimiques dans le système H-Cl-Hf-C (hétérogènes et en phase gazeuse), et la diffusion des espèces gazeuses, les cinétiques de réaction ou bien les deux simultanément. La composition du carbure réfractaire dépend donc du mélange gazeux initial (type de précurseurs, proportions des gaz) et des conditions d'élaboration (P, T).

L'approche par la thermodynamique permet de prévoir les tendances du système chimique en fonction de l'évolution des paramètres expérimentaux intensifs (température de dépôt, pression totale dans le réacteur, nature et proportion des précurseurs d'hafnium et de carbone).

Afin de mener à bien cette étude, un certain nombre d'approximations sont effectuées. Tout d'abord, on suppose que le réacteur de CVD qui un système ouvert en écoulement stationnaire est assimilable à un système fermé. Ensuite, cela suppose également que le système est proche de l'équilibre thermodynamique [THE78, SOU97]. Cette dernière hypothèse est d'autant mieux vérifiée que la température du système est élevée.

La première partie de ce chapitre traitera de la description de l'approche permettant la modélisation des phases condensées en présence, ainsi que du choix de données thermodynamiques pertinentes que nous veillerons à valider. Par la suite, une modélisation de la chloruration sera proposée et l'évolution des phases gazeuses en présence en fonction des paramètres expérimentaux (température de chloruration, pression totale) sera examinée. Enfin, la construction de diagrammes thermodynamiques prévisionnels sera proposée. L'influence des paramètres de CVD sur l'allure de ces diagrammes (largeur des domaines de dépôt, co-dépôts éventuels de phases condensées avec HfC) sera évaluée. Toute cette approche permettra, par la suite, l'appréhension de conditions de dépôt pour la partie expérimentale.

B. Théorie et traitement des données thermodynamiques

B.1. Méthode de calcul

Le dépôt chimique en phase vapeur d'HfC est le résultat d'un grand nombre de réactions se produisant dans le réacteur de CVD. La formation d'une phase homogène (HfC) s'accompagne d'une variation de nombreuses grandeurs thermodynamiques (enthalpie, entropie, énergie de Gibbs) correspondant aux grandeurs de formation.

Afin de déterminer la nature et la proportion des phases présentes dans un système chimique à l'équilibre thermodynamique, plusieurs méthodes sont possibles.

L'utilisation de la loi d'action de masse, nécessitant l'écriture de toutes les réactions indépendantes, se révèle compliquée pour des cas polyphasés complexes.

En revanche, la méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs est plus adaptée. Utilisée dans de nombreux travaux [DUC75, SAL86], cette méthode permet de fournir de bonnes prévisions par rapport aux observations expérimentales.

Cette méthode requiert l'utilisation d'un ordinateur et d'un code de calcul. Ce dernier est fondé sur l'algorithme de HOOKES et JEVES [HOO61] qui s'appuie sur la recherche d'un minimum de la fonction enthalpie libre compte tenu des bilans de matière. La fonction décrivant l'énergie de Gibbs est convexe et admet un minimum unique. La nécessité de conserver ce bilan à toutes les étapes de la minimisation implique de pouvoir calculer l'incidence de la variation du nombre de moles d'un constituant sur l'ensemble des constituants présents à l'équilibre.

B.2. Théorie

L'énergie de Gibbs d'un système chimique est définie par rapport à un état de référence, elle s'exprime comme indiqué dans l'Equation 3 :

$$\delta G = G - G_{ref} = \sum_{i=1}^N n_i \delta G_i \quad (\text{Equation 3})$$

Avec

N : nombre totale d'espèces (gazeuses, composés définis condensés, solutions solides)

n_i : nombres de moles du constituant i

δG_i : Energie de Gibbs du constituant i par rapport à l'état de référence.

Selon l'espèce i considérée, le terme δG_i s'écrit de deux façons différentes.

- Pour une espèce gazeuse idéale ou un composé défini condensé (Equation 4):

$$\delta G_i = \delta G_i^0 + RT \ln \frac{a_i}{a_i^0} \quad (\text{Equation 4})$$

Avec a_i et a_i^0 activités respectives du constituant i et de l'état de référence

- Pour une solution solide Φ , δG_i s'exprime selon l'équation 5 :

$$\delta G_i = \delta G_i^\Phi (Y_i^{SR}) \quad (\text{Equation 5})$$

Y_i^{SR} représente la fraction atomique du constituant i dans le sous-réseau (SR). Cette approche sera abordée plus en détail dans la partie B.3.

Comme le montre l'équation 3, la connaissance des énergies de Gibbs de chacun des constituants est indispensable pour le calcul de l'énergie totale du système.

Celles des composés définis sont généralement connues et disponibles dans la littérature. En revanche, l'énergie de Gibbs des solutions solides est plus complexe. Son calcul requiert soit une détermination expérimentale de grandeurs thermodynamiques partielles, soit l'utilisation de modèles de mélanges en substitution ou en insertion.

B.2.a. Modélisation des énergies de Gibbs des composés définis

L'énergie de Gibbs des composés définis est modélisée par le programme numérique Gemini 2 [GEM03] sous la forme suivante :

$$G = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} \quad (\text{Équation 6})$$

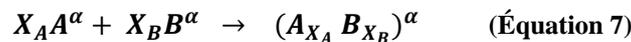
T est la température en Kelvin. Dans la réalité, les valeurs de G ne sont pas connues de manière absolue et doivent être définies par rapport à un état de référence choisi. L'état de référence $H_{\text{réf}}$ utilisé par le logiciel correspond à l'état stable des éléments purs à 298,15K et 1 bar définis par $H_{298,15K}$ et S_{0K} . Tous les composés définis et molécules gazeuses nécessaires au calcul sont stockés dans le logiciel de base de données COACH [GEM03].

Dans le système thermodynamique considéré Hf-C-Cl-H, plus d'une centaine de composés sont susceptibles d'apparaître à l'équilibre.

B.2.b. Description des phases solutions par des modèles de substitution

Dans ces modèles, la solution AB est obtenue par substitution en quantités variables d'atomes A par des atomes B. Ces modèles sont représentatifs de mélanges d'atomes de tailles voisines comme dans le cas d'alliages métalliques.

Le mélange des éléments A et B s'accompagne d'une variation de l'énergie de Gibbs. La réaction de mélange est la suivante :



La variation de l'énergie de Gibbs induite, notée ΔG^α , est exprimée comme suit :

$$\Delta G^\alpha = G^\alpha - X_A {}^\circ G_A^\alpha - X_B {}^\circ G_B^\alpha \quad (\text{Équation 8})$$

Avec

X_A et X_B : fractions molaires de A et de B dans le mélange, avec $X_A + X_B = 1$

${}^\circ G_A^\alpha$ et ${}^\circ G_B^\alpha$: les énergies de Gibbs des A et B purs de structure α

G^α : Energie de Gibbs intégrale de la phase obtenue

B.2.b.i. Cas des solutions régulières

Parmi les modèles de substitution, un cas simple est le modèle de solution régulière. Dans celui-ci, la variation de l'enthalpie de mélange de n_A atomes de A et n_B atomes de B est proportionnelle au nombre de liaisons AB formées lors du mélange. Elle est définie par :

$$\Delta H^\alpha = \lambda X_A X_B \quad (\text{Équation 9})$$

Avec λ : paramètre énergétique d'interaction entre A et B dans la solution

Le désordre est supposé total dans le mélange ce qui entraîne une variation d'entropie notée ΔS^α et qui s'exprime comme :

$$\Delta S^\alpha = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (\text{Équation 10})$$

Sachant que l'énergie de Gibbs s'écrit sous la forme :

$$\Delta G^\alpha = \Delta H^\alpha - T\Delta S^\alpha \quad (\text{Équation 11})$$

On a alors :

$$\Delta G^\alpha = \lambda X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (\text{Équation 12})$$

Dans le cas des solutions idéales, les forces de liaison entre atomes sont inexistantes ($\lambda = 0 \rightarrow \Delta H^\alpha = 0$). L'énergie libre idéale ${}^{id}\Delta G^\alpha$ est alors réduite à sa seule composante entropique :

$${}^{id}\Delta G^\alpha = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (\text{Équation 13})$$

Dans ce cas, l'activité des constituants a_i est égale à la fraction molaire X_i dans tout le domaine de composition. Dans les cas plus généraux, cette observation n'est plus valable et l'écart à l'idéalité se traduit par l'expression d'un coefficient d'activité γ_i :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i} \quad (\text{Équation 14})$$

Ce terme est relié au paramètre énergétique d'interaction λ par la relation suivante :

$$RT \ln \gamma_i = \lambda (1 - X_i)^2 \quad (\text{Équation 15})$$

L'énergie de Gibbs intégrale de la phase obtenue peut se décomposer comme la somme d'une énergie de Gibbs idéale et d'une énergie de Gibbs d'excès traduisant l'écart à l'idéalité :

$$\Delta G^\alpha = {}^{id}\Delta G^\alpha + {}^E\Delta G^\alpha \quad (\text{Équation 16})$$

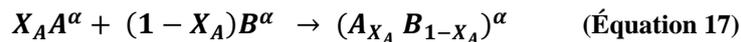
Avec ${}^E\Delta G^\alpha = \lambda X_A X_B$ pour les solutions régulières

La modélisation de solutions par le modèle des solutions régulières a déjà fourni de bons résultats dans les cas simples, dans lesquels les fonctions de modélisation sont paraboliques et symétriques.

B.2.b.ii. Description de l'énergie d'excès

Toutefois, la description de l'énergie de Gibbs de la grande majorité des phases ne peut pas être représentée par une simple fonction parabolique du fait de dissymétries générées par les interactions entre atomes.

La réaction correspondant à l'énergie de Gibbs d'excès, pour un mélange binaire, est la suivante :



L'expression du terme d'excès doit tenir compte des grandeurs mesurées et peut être représenté à partir de fonctions dépendant de X_A et de T plus élaborées $F(X_A, T)$:

$${}^E \Delta G^\alpha = X_A (1 - X_A) F(X_A, T) \quad (\text{Équation 18})$$

De nombreux formalismes ont été proposés dans la littérature. Parmi eux, REDLICH et KISTER [RED48] proposent de mettre l'énergie de Gibbs d'excès sous la forme :

$${}^E \Delta G^\alpha = X_A X_B (a_0 + a_1 (X_A - X_B) + \dots + a_n (X_A - X_B)^n) \quad (\text{Équation 19})$$

Avec a_n : termes dépendant de la température.

Notons que pour des écarts à l'idéalité très importants (forte dissymétrie des grandeurs à représenter), des polynômes orthogonaux de type de ceux de LEGENDRE [SAL86] sont utilisés.

B.3. Modélisation par un modèle d'insertion : le modèle en sous-réseaux

Dans le cas où la différence entre la taille des atomes dans la solution solide est grande, il est nécessaire de tenir compte de la localisation physique des éléments A et B dans la maille cristalline. Le modèle en sous-réseau a été développé à cette fin dans les années 70 par HILLERT et STAFFANSSON [HIL70] pour prendre en compte les phases stœchiométriques $(A_1, A_2)_a (B_1, B_2)_b$. Bien que permettant de traiter les éléments solutés en position interstitielle, il peut être également appliqué simultanément aux éléments en position de substitution et d'insertion.

Dans le cas où les atomes sont de tailles suffisamment voisines, le modèle des solutions régulières peut être employé. En revanche, si les espèces sont de tailles différentes, HILLERT et STAFFANSSON stipulent que les éléments ont tendance à occuper des sous-réseaux distincts. Leur modèle a ensuite été généralisé par HARVIG [HAR71] puis par SUNDMAN et AGREN [SUN81] à des phases contenant plusieurs éléments et plusieurs-réseaux dans le but d'applications sur ordinateur.

B.3.a. Formulation

Dans notre cas, afin de modéliser les solutions intervenant dans le système Hf-C, la présentation sera limitée aux composés de types $(A_1, A_2)_a(B_1, B_2)_b$. A_i et B_i représentent les composants alors que a et b correspondent au nombre de sites atomiques de chaque sous-réseau.

Dans ces solutions, les fractions molaires peuvent être définies par :

$$X_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{\sum n_{A_i} + \sum n_{B_i}} \quad (\text{Équation 20}) \quad \text{et} \quad X_{B_i} = \frac{n_{B_i}}{\sum n_{A_i} + \sum n_{B_i}} \quad (\text{Équation 21})$$

Avec n_{A_i} et n_{B_i} : nombre d'atomes du sous-réseau A_i et B_i

Pour chacun de ces sous-réseaux, on peut définir la fraction de sites atomiques Y occupée par les composants A_i et B_i :

$$Y_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{a} \quad (\text{Équation 22}) \quad \text{et} \quad Y_{B_i} = \frac{n_{B_i}}{b} \quad (\text{Équation 23})$$

En combinant ces deux équations, on peut établir une relation entre les fractions X_i et Y_i :

$$Y_{A_i} = \frac{a+b}{a} X_{A_i} \quad (\text{Équation 24}) \quad \text{et} \quad Y_{B_i} = \frac{a+b}{b} X_{B_i} \quad (\text{Équation 25})$$

L'énergie libre de la phase se met sous la forme :

$$G^\alpha = \sum_i X_i G_i^{\alpha, \phi} - T^{id} \Delta S + {}^E G \quad (\text{Équation 26})$$

Avec $G_i^{\alpha, \phi}$: énergie de Gibbs molaire du corps i pur dans la structure α

HILLERT et STAFFANSON proposent de mettre les différents termes sous des expressions adaptées aux sous-réseaux.

- Pour le terme $\sum_i X_i G_i^{\alpha, \phi}$ sous la forme :

$$\sum_i X_i G_i^{\alpha, \phi} = Y_{A_1} Y_{B_1} G_{A_1 A_1 B_1}^{\alpha, \phi} + Y_{A_1} Y_{B_2} G_{A_1 A_2 B_2}^{\alpha, \phi} + Y_{A_2} Y_{B_1} G_{A_2 A_1 B_1}^{\alpha, \phi} + Y_{A_2} Y_{B_2} G_{A_2 A_2 B_2}^{\alpha, \phi} \quad (\text{Équation 27})$$

Avec $G_{A_i A_j B_i B_j}^{\alpha, \phi}$: Energie de Gibbs molaire du composé pur $A_i A_j B_i B_j$ dans la structure α .

- Pour l'entropie du mélange idéal ${}^{id} \Delta S$, les auteurs s'inspirent l'expression de TEMKIN [TEM45], soit :

$${}^{id} \Delta S = -R [a(Y_{A_1} \ln Y_{A_1} + Y_{A_2} \ln Y_{A_2}) + b(Y_{B_1} \ln Y_{B_1} + Y_{B_2} \ln Y_{B_2})] \quad (\text{Équation 28})$$

- Pour l'expression de l'énergie de Gibbs d'excès, nous avons vu que plusieurs formalismes étaient envisageables. Dans cette étude, le formalisme de REDLICH-KISTER a été sélectionné et permet d'exprimer le terme d'excès qui représente l'écart à l'idéalité (pour un composé $(A_1, A_2)_a(B_1, B_2)_b$) sous la forme :

$${}^E G = Y_{A_1} Y_{A_2} \sum_n L_{A_1 A_2}^n (Y_{A_1} - Y_{A_2})^n + Y_{B_1} Y_{B_2} \sum_n L_{B_1 B_2}^n (Y_{B_1} - Y_{B_2})^n \quad (\text{Équation 29})$$

Où $\sum_n L_{A_1 A_2}^n (Y_{A_1} - Y_{A_2})^n$ et $\sum_n L_{A_1 A_2}^n (Y_{A_1} - Y_{A_2})^n$ représentent les énergies d'interaction au sein de chaque sous-réseau

L'expression générale de l'énergie de Gibbs (Equation 30) de mélange d'un composé $(A_1, A_2)_a(B_1, B_2)_b$ est donc la somme des Equations 25, 26 et 27:

$$\begin{aligned}
 G^\alpha = & Y_{A_1} Y_{B_1} G_{A_1 a B_1 b}^{\alpha, \phi} + Y_{A_1} Y_{B_2} G_{A_1 a B_2 b}^{\alpha, \phi} + Y_{A_2} Y_{B_1} G_{A_2 a B_1 b}^{\alpha, \phi} + Y_{A_2} Y_{B_2} G_{A_2 a B_2 b}^{\alpha, \phi} \\
 & + RT[\alpha(Y_{A_1} \ln Y_{A_1} + Y_{A_2} \ln Y_{A_2}) + b(Y_{B_1} \ln Y_{B_1} + Y_{B_2} \ln Y_{B_2})] \\
 & + Y_{A_1} Y_{A_2} \sum_n L_{A_1 A_2}^n (Y_{A_1} - Y_{A_2})^n + Y_{B_1} Y_{B_2} \sum_n L_{B_1 B_2}^n (Y_{B_1} - Y_{B_2})^n
 \end{aligned}$$

(Équation 30)

B.3.b. Application au carbure d'hafnium

Le diagramme de phase Hf-C fait apparaître 4 phases solutions dont l'énergie de mélange peut être modélisée par la théorie des sous-réseaux :

- La solution solide HfC de structure CFC notée HfC_z
- Les solutions solides correspondant au carbone dilué dans l'hafnium dans deux domaines de températures et de structures HC et CC notées respectivement α Hf(C) et β Hf(C)
- La phase liquide

Dans ce travail, seule l'obtention de l'énergie de mélange de la phase HfC_z sera détaillée. Le calcul pour les autres solutions suit le même raisonnement.

B.3.b.i. Energie de Gibbs de mélange de la solution solide intermédiaire

L'hafnium peut admettre du carbone en solution dans ses sites octaédriques. S'arrangeant en une structure du type NaCl une fois les atomes de carbone présents en quantité suffisante, le carbure formé présente un taux de lacunes variables dans ces sites octaédriques (Figure 42 [SOL08]).

Ainsi, ce composé est décomposable en deux sous-réseaux distincts :

- Un sous-réseau constitué d'atomes d'hafnium seuls. La fraction atomique $Y_{Hf} = 1$ indique que tous les sites sont occupés.
- Un autre composé d'atomes de carbone C et de lacunes notées V avec la relation $Y_C + Y_V = 1$.

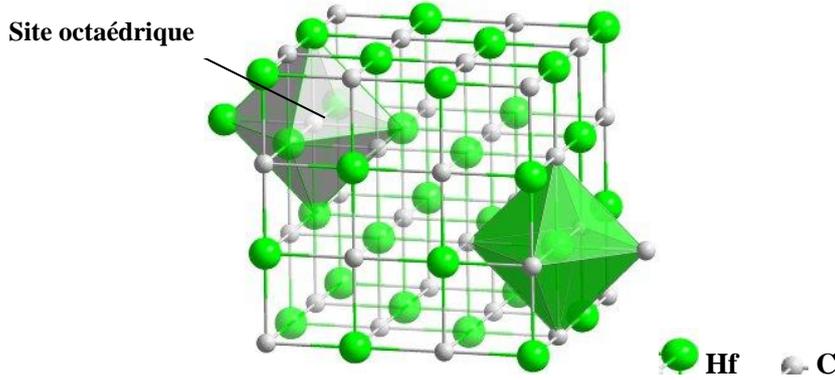


Figure 42: Structure NaCl du carbure d'hafnium et représentation des sites octaédriques [SOL08]

L'étude se résume donc à considérer un composé de type $(\text{Hf})_a(\text{C},\text{V})_b$. L'élément Hf occupe l'intégralité du premier sous-réseau alors que le deuxième sous-réseau est constitué d'atomes de carbone en position interstitielle et de lacunes V qui sont considérées comme un élément à part entière du système.

Les fractions molaires sont les suivantes :

$$X_{\text{Hf}} = \frac{n_{\text{Hf}}}{n_{\text{Hf}} + n_{\text{C}}} \quad \text{et} \quad X_{\text{C}} = \frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{Hf}} + n_{\text{C}}}$$

En revanche, les fractions de sites atomiques font intervenir les lacunes :

$$Y_{\text{Hf}} = 1 \quad \text{et} \quad Y_{\text{C}} = \frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{C}} + n_{\text{V}}}$$

Sachant que cette solution solide cristallise dans une structure de type CFC (NaCl) et que l'on considère que tous les éléments interstitiels se placent en position octaédrique, les valeurs de a et de b sont égales à 1. Il est nécessaire par la suite d'exprimer les 3 composantes de l'énergie de Gibbs de mélange (Equation 30) du carbure $(\text{Hf})_1(\text{C},\text{V})_1$.

D'après l'équation 27, l'énergie libre molaire des corps purs se met sous la forme :

$$\sum_i X_i G_i^{\text{CFC},\phi} = Y_{\text{Hf}} Y_{\text{C}} G_{\text{HfC}}^{\text{CFC},\phi} + Y_{\text{Hf}} Y_{\text{V}} G_{\text{HfV}}^{\text{CFC},\phi} = Y_{\text{C}} G_{\text{HfC}}^{\text{CFC},\phi} + (1 - Y_{\text{C}}) G_{\text{HfV}}^{\text{CFC},\phi} \quad (\text{Équation 31})$$

Où $G_{\text{HfC}}^{\text{CFC},\phi}$ représente l'énergie de Gibbs du carbure Hf_1C_1 de structure CFC alors que $G_{\text{HfV}}^{\text{CFC},\phi}$ correspond à l'énergie de Gibbs du hafnium pur lacunaire de structure fictive CFC. Ce dernier est obtenu en considérant un état standard artificiel.

Le terme entropique idéal s'inspire de l'équation 28:

$${}^{id}\Delta S = -R[Y_{\text{C}} \ln Y_{\text{C}} + Y_{\text{V}} \ln Y_{\text{V}}] = -R[Y_{\text{C}} \ln Y_{\text{C}} + (1 - Y_{\text{C}}) \ln(1 - Y_{\text{C}})] \quad (\text{Équation 32})$$

L'écart à l'idéalité s'écrit selon le formalisme de REDLICH-KISTER selon l'équation 29:

$${}_{CFC}^E G = Y_C Y_V \sum_n L_{CV}^n (Y_C - Y_V)^n = Y_C (1 - Y_C) \sum_n L_{CV}^n (2Y_C - 1)^n \quad (\text{Équation 33})$$

L'énergie totale de mélange s'écrit donc comme suit et dépend seulement de la fraction Y_C :

$$\begin{aligned} G_{HfC_z}^{CFC} = & Y_C G_{HfC}^{CFC,\phi} + (1 - Y_C) G_{HfV}^{CFC,\phi} + RT [Y_C \ln Y_C + (1 - Y_C) \ln(1 - Y_C)] \\ & + Y_C (1 - Y_C) \sum_n L_{CV}^n (2Y_C - 1)^n \quad (\text{Équation 34}) \end{aligned}$$

Sachant que cette énergie est donnée par unité de formule HfC_z , son expression en valeurs molaires doit prendre en compte la dimension du système $n_e (= \frac{n_{Hf}}{a} = \frac{n_C + n_V}{b})$ en divisant l'ensemble de l'équation 34 par $(n_{Hf} + n_C)$.

B.3.b.ii. Energie de Gibbs de mélange des autres phases solutions

En se fondant sur la même méthodologie que pour la solution solide HfC_z , il est possible de déterminer les énergies de mélange des autres phases solutions.

La solution solide α cristallisant dans le système HC ($a=1, b=2$), peut être modélisée par deux sous-réseaux $(Hf)_1(C,V)_{0,5}$ de type M_2C . L'énergie de mélange est exprimée par :

$$\begin{aligned} G_{\alpha HfC}^{HC} = & Y_C G_{HfC_{0,5}}^{HC,\phi} + (1 - Y_C) G_{HfV}^{HC,\phi} + \frac{RT}{2} [Y_C \ln Y_C + (1 - Y_C) \ln(1 - Y_C)] \\ & + Y_C (1 - Y_C) \sum_n L_{CV}^n (2Y_C - 1)^n \quad (\text{Équation 35}) \end{aligned}$$

Où $G_{HfC_{0,5}}^{HC,\phi}$ et $G_{HfV}^{HC,\phi}$ représentent respectivement l'énergie de Gibbs du composé stœchiométrique fictif $HfC_{0,5}$ de structure HC et celle du hafnium pur cristallisant dans la même structure (forme α).

L'autre solution solide β cristallisant dans le système CC ($a=3, b=1$), est modélisée par deux sous-réseaux $(Hf)_1(C,V)_3$ de type MC_3 . L'expression de l'énergie de mélange est la suivante :

$$\begin{aligned} G_{\beta HfC}^{CC} = & Y_C G_{HfC_3}^{CC,\phi} + (1 - Y_C) G_{HfV}^{CC,\phi} + 3RT [Y_C \ln Y_C + (1 - Y_C) \ln(1 - Y_C)] \\ & + Y_C (1 - Y_C) \sum_n L_{CV}^n (2Y_C - 1)^n \quad (\text{Équation 36}) \end{aligned}$$

Où $G_{HfC_3}^{CC,\phi}$ et $G_{HfV}^{CC,\phi}$ représentent respectivement l'énergie de Gibbs du composé stœchiométrique fictif HfC_3 de structure CC et celle du hafnium pur cristallisant dans la même structure (forme β).

Descriptible par un modèle en substitution, la phase liquide peut néanmoins être représentée par un réseau de formule (Hf,C)₁. Son énergie de Gibbs s'exprime selon :

$$G_{HfC_z}^{liq,\phi} = Y_C G_C^{liq,\phi} + Y_{Hf} G_{Hf}^{liq,\phi} + RT [Y_C \ln Y_C + Y_{Hf} \ln Y_{Hf}] + Y_C Y_{Hf} \sum_n L_{CHf}^n \quad (\text{Équation 37})$$

Où $G_C^{liq,\phi}$ et $G_{Hf}^{liq,\phi}$ représentent respectivement l'énergie de Gibbs du carbone et du hafnium liquides.

B.4. Sélection des données thermodynamiques utilisées

La qualité des données thermodynamiques est importante à prendre en compte. Une variation minime d'un paramètre de modélisation (coefficients décrivant G dans l'équation par exemple) ou bien une erreur dans la détermination d'une donnée thermodynamique (imprécisions, incertitude des mesures trop grande) peut avoir un fort impact sur les résultats observés.

Certains travaux [SOU97] ont utilisé des programmes tels LUKAS [LUK77] pour vérifier cette validité. Ce logiciel permet le calcul de différentes fonctions thermodynamiques, en tenant compte des erreurs de précision des données expérimentales par le biais d'équations d'erreur.

B.4.a. Données thermodynamiques des phases solutions

Dans le cadre de ce travail, les données thermodynamiques des 4 phases solutions proviennent des travaux les plus récents sur ce système réalisés par BITTERMANN et ROGL [BIT97].

Ces données ont été obtenues après modélisation par différents modèles. Les auteurs ont modélisé les solutions solides de carbone dilué dans l'hafnium et la solution solide d'HfC_z selon un modèle en sous-réseaux couplé à un formalisme de REDLICH-KISTER comme décrit dans la partie précédente. La phase liquide a été modélisée selon un modèle substitutionnel couplé à un formalisme de REDLICH-KISTER.

Les paramètres utilisés dans les modèles ont été optimisés par une méthode numérique (méthode des moindres carrés) appliquée aux données provenant de la littérature [NEE60, COF63, LEV64, BOL67, MCC64, WES77, MCD64]. Cette optimisation a permis une meilleure description du système Hf - C par rapport aux résultats antérieurs, notamment pour la phase liquide HfC.

Les données utilisées pour notre modélisation sont présentées dans les parties suivantes. Tous les paramètres sont exprimés dans le système SI (J, mol, K). Les données correspondant aux solides et aux liquides purs et les enthalpies libres de changement de structure correspondant proviennent des travaux de DINSDALE [DIN91].

B.4.a.i. Paramètres de la solution liquide

L'énergie de Gibbs du carbone pur dans HfC liquide est donnée par la relation :

$$G_C^{liq,\phi} = 1.000006 \times 10^5 + 1.461000 \times 10^2 T - 2.43 \times 10^1 T \ln T - 4.723 \times 10^{-4} T^2 + 2.5626 \times 10^6 T^{-1} - 2.643 \times 10^8 T^{-2} + 1.2 \times 10^{10} T^{-3}$$

(298.15 < T < 6000K)

Pour l'hafnium pur dans le liquide, on a :

$$G_{Hf}^{liq,\phi} = 2.041496 \times 10^4 + 9.979093 \times 10^1 T - 2.270750 \times 10^1 T \ln T - 4.146145 \times 10^{-3} T^2 - 4.770000 \times 10^{-10} T^3 - 2.259000 T^{-1}$$

(298.15 < T < 1000K)

$$G_{Hf}^{liq,\phi} = 4.973149 \times 10^4 - 1.499174 \times 10^2 + 1.211682 \times 10^1 T \ln T - 2.126202 \times 10^{-2} T^2 + 1.376466 \times 10^{-6} T^3 - 4.49699 \times 10^5 T^{-1}$$

(1000 < T < 2506K)

$$G_{Hf}^{liq,\phi} = -4.247217 \times 10^3 + 2.654705 \times 10^2 T - 4.400000 \times 10^1 T \ln T \quad (2506 < T < 6000K)$$

L'énergie d'excès est modélisée par un polynôme de REDLICH-KISTER de degré 3 avec les paramètres L^n suivants :

$$L_{CHf}^0 = -3.955640 \times 10^5 + 4.297380 \times 10^1 T ; L_{CHf}^1 = 6.741750 \times 10^4 ;$$

$$L_{CHf}^2 = 2.254270 \times 10^5 - 4.459050 \times 10^1 T ; L_{CHf}^3 = -2.31368 \times 10^5 + 2.99471 \times 10^1 T$$

B.4.a.ii. Paramètres de la solution solide HfC_z

L'énergie de Gibbs du carbure HfC stœchiométrique de structure CFC est la suivante:

$$G_{HfC}^{CFC,\phi} = -2.264470 \times 10^5 + 2.729160 \times 10^2 T - 4.561482 \times 10^1 T \ln T - 2.997260 \times 10^{-3} T^2 + 5.014950 \times 10^5 T^{-1} - 9.582630 \times 10^8 T^{-3} \quad (298.15 < T < 6000K)$$

Pour la structure fictive d'hafnium pur lacunaire (CFC), on a :

$$G_{HfV}^{CFC,\phi} = 3.012703 \times 10^3 + 1.085440 \times 10^2 T - 2.270750 \times 10^1 T \ln T - 4.146145 \times 10^{-3} T^2 - 4.770000 \times 10^{-10} T^3 - 2.259000 \times 10^{-4} T^{-1} \quad (298.15 < T < 2506K)$$

$$G_{HfV}^{CFC,\phi} = -1.436776 \times 10^6 + 6.191410 \times 10^3 T - 7.875364 \times 10^2 T \ln T + 1.735215 \times 10^{-1} T^2 - 7.575759 \times 10^{-6} T^3 + 5.017425 \times 10^8 T^{-1} \quad (2506 < T < 6000K)$$

Les deux paramètres L^0 et L^1 de REDLICH-KISTER sont les suivants :

$$L_{CV}^0 = -1.024130 \times 10^5 + 2.797600 \times 10^1 T ; L_{CV}^1 = -1.518220 \times 10^5 + 3.820480 \times 10^1 T$$

B.4.a.iii. Paramètres de la solution diluée de carbone dans l'hafnium de structure HC

L'énergie de Gibbs du hafnium pur de structure HC (Hf α) est la suivante :

$$G_{HfV}^{HC,\phi} = -6.987297 \times 10^3 + 1.107440 \times 10^2 T - 2.270750 \times 10^1 T \ln T - 4.146145 \times 10^{-3} T^2 - 4.770000 \times 10^{-10} T^3 - 2.259000 \times 10^{-4} T^{-1} \quad (298.15 < T < 2506K)$$

$$G_{HfV}^{HC,\phi} = -1.446776 \times 10^6 + 6.193610 \times 10^3 T - 7.875364 \times 10^2 T \ln T + 1.735215 \times 10^{-1} T^2 - 7.575759 \times 10^{-6} T^3 + 5.017425 \times 10^8 T^{-1} \quad (2506 < T < 6000K)$$

Le composé fictif stœchiométrique HfC_{0,5} possède une énergie de Gibbs qui s'exprime en fonction de la température suivant la relation suivante :

$$G_{HfC_{0,5}}^{HC,\phi} = -5.140790 \times 10^4 + 1.925760 \times 10^2 T - 3.406400 \times 10^1 T \ln T - 3.139792 \times 10^{-3} T^2 + 1.765800 \times 10^5 T^{-1} \quad (298.15 < T < 6000K)$$

L'énergie d'excès de mélange de deux composés est obtenue en utilisant les paramètres L^n suivants :

$$L_{CV}^0 = -1.366940 \times 10^5 + 9.917350 \times 10^1 T ; L_{CV}^1 = -1.459030 \times 10^5 ; \\ L_{CV}^2 = -9.232870 \times 10^4$$

B.4.a.iv. Paramètre de la solution diluée de carbone dans l'hafnium de structure CC

L'énergie de Gibbs du hafnium pur de structure CC (Hf β) est la suivante :

$$G_{HfV}^{CC,\phi} = 5.370703 \times 10^3 + 1.038360 \times 10^2 T - 2.289950 \times 10^1 T \ln T - 4.206605 \times 10^{-3} T^2 + 8.719230 \times 10^{-7} T^3 - 2.259000 \times 10^{-4} T^{-1} - 1.446000 \times 10^{-10} T^4 \\ (298.15 < T < 2506K)$$

$$G_{HfV}^{CC,\phi} = 1.912457 \times 10^6 - 8.624206 \times 10^3 T + 1.087614 \times 10^3 T \ln T - 2.868571 \times 10^{-1} T^2 + 1.342783 \times 10^{-5} T^3 - 6.100851 \times 10^8 T^{-1} \quad (2506 < T < 6000K)$$

Celle du composé fictif HfC₃ s'exprime suivant la relation :

$$G_{HfC_3}^{HC,\phi} = -7.541760 \times 10^4 + 5.840360 \times 10^2 T - 9.083790 \times 10^1 T \ln T - 3.853240 \times 10^{-3} T^2 + 2.223284 \times 10^6 T^{-1} \quad (298.15 < T < 6000K)$$

Le polynôme de REDLICH-KISTER est de degré 1. Le terme L^0 est le suivant :

$$L_{CV}^0 = -4.358390 \times 10^5$$

B.4.b. Energie de Gibbs des composés définis

On rappelle que les énergies de Gibbs des composés définis sont modélisées par un polynôme décrit dans l'Equation 6. Les coefficients de ce polynôme sont accessibles dans la base de données utilisée [GEM03].

B.4.c. Validation : vérification des points clés du diagramme binaire Hf - C

Afin de vérifier la validité du fichier de données correspondant aux phases solutions utilisées pour le calcul, les limites de phase dans le diagramme Hf – C ont été comparées aux données de la littérature (travaux d'Okamoto [OKA90] et de BITTERMANN [BIT97]).

Les 6 réactions clés abordées en termes de température et de composition montrent une bonne concordance avec les données de la littérature (Tableau 9). Ces résultats permettent donc de valider le fichier utilisé pour le calcul.

B.5. Bilan

L'élaboration d'HfC par CVD peut être abordée par des modèles de mélange de deux composés en substitution ou en insertion suivant les phases susceptibles de se former. Afin de décrire au mieux la non-stœchiométrie du carbure réfractaire, le modèle en sous-réseaux par insertion a été décrit et sera utilisé dans la partie à venir pour la construction de diagramme de dépôt en CVD.

En amont de cette étude, les données thermodynamiques ont été validées par vérification des transformations clés dans le diagramme binaire Hf - C et par comparaison des données avec la littérature.

<i>Réaction</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Composition des phases respectives (%at. C)</i>			<i>Référence</i>
<i>Allotropique</i> $\beta\text{Hf} \leftrightarrow \alpha\text{Hf}$	1743	0	0	/	[OKA90]
	1743	0	0	/	[BIT97]
	1745	0	0	/	Cette étude
<i>Eutectique</i> $\text{L} \leftrightarrow \alpha\text{Hf}(\text{C}) + \beta\text{Hf}(\text{C})$	2218 ± 10	~1.5	~1	~2	[OKA90]
	2270	1.37	0.5	2.93	[BIT97]
	2267	1.4	0.5	2.95	Cette étude
<i>Fusion</i> $\text{L} \leftrightarrow \beta\text{Hf}$	2231	0	0	/	[OKA90]
	2233	0	0	/	[BIT97]
	2234	0	0	/	Cette étude
<i>Péritectique</i> $\text{L} + \text{HfC}_z \leftrightarrow \alpha\text{Hf}(\text{C})$	2360 ± 10	5 ± 3	34 ± 1	15 ± 3	[OKA90]
	2376	6.02	33.5	14	[BIT97]
	2372	5.8	33.5	14	Cette étude
<i>Eutectique</i> $\text{L} \leftrightarrow \text{HfC}_z + \text{C}$	3180 ± 30	68 ± 1.5	~49.5	...	[OKA90]
	3173	68	49.9	100	[BIT97]
	3176	67.5	49.86	100	Cette étude
<i>Fusion congruente</i> $\text{L} \leftrightarrow \text{HfC}_z$	3950 ± 40	48.5 ± 0.3	48.5 ± 0.3	...	[OKA90]
	3942	48.4	48.4	...	[BIT97]
	3946	48.4	48.4	...	Cette étude

Tableau 9 : Comparaison des limites de phases calculées en termes de température et de composition avec les valeurs d'OKAMOTO [OKA90] et BITTERMANN [BIT97]

C. Modélisation thermodynamique de la CVD d'HfC

Par l'intermédiaire des modèles précédemment décrits, la thermodynamique permet de donner des tendances sur la nature et la proportion des phases à l'équilibre. Conformément au choix de la configuration expérimentale, l'élaboration d'HfC par CVD est le résultat de deux étapes successives distinctes qui doivent être prises en compte séparément par le calcul. En effet, la chloruration *ex-situ* impose le rapport Cl/Hf dans le réacteur CVD.

Dans un premier temps, une attention particulière sera apportée à la chloruration *ex-situ* de l'hafnium par un gaz chlorurant. L'influence des paramètres expérimentaux comme la température ou la pression est examinée.

En se fondant sur l'étude de la chloruration, l'étape de CVD est ensuite abordée avec la construction de diagrammes de dépôt prenant en compte les fractions molaires de précurseurs, la température, la pression de travail et la nature des précurseurs gazeux. L'influence des paramètres expérimentaux sur l'allure de ces diagrammes et le rendement de dépôt d'HfC seront également examinés.

C.1. La chloruration

La chloruration est une étape qui consiste en la réaction de l'hafnium métallique avec un gaz chlorurant : HCl a été choisi. L'analyse de la variance du système Hf-Cl-H est utilisée pour déterminer le nombre de paramètres nécessaires pour fixer l'équilibre. Celle-ci s'écrit :

$$V=M-S+1$$

où M est le nombre de constituants du système et S le nombre de phases condensées.

Dans le cas de la chloruration (excès d'Hf), la variance V est égale à 3. En introduisant un large excès d'hafnium, sa présence persiste à l'équilibre dans toutes les conditions considérées maintenant la variance constante.

La valeur de la variance impose le nombre de degrés de libertés du système ce qui détermine le nombre de paramètres intensifs et indépendants à choisir afin de fixer complètement l'équilibre du système. En plus de la pression et de la température, on a choisi un rapport atomique conservatif par rapport à la phase gazeuse : H/Cl.

Quelques calculs préliminaires avec Gemini 2 montrent l'évolution des fractions molaires des produits de chloruration pour différentes valeurs du rapport H/Cl et pour des températures et des pressions différentes fixées pour chacun des graphes (Figure 43 (a à d)).

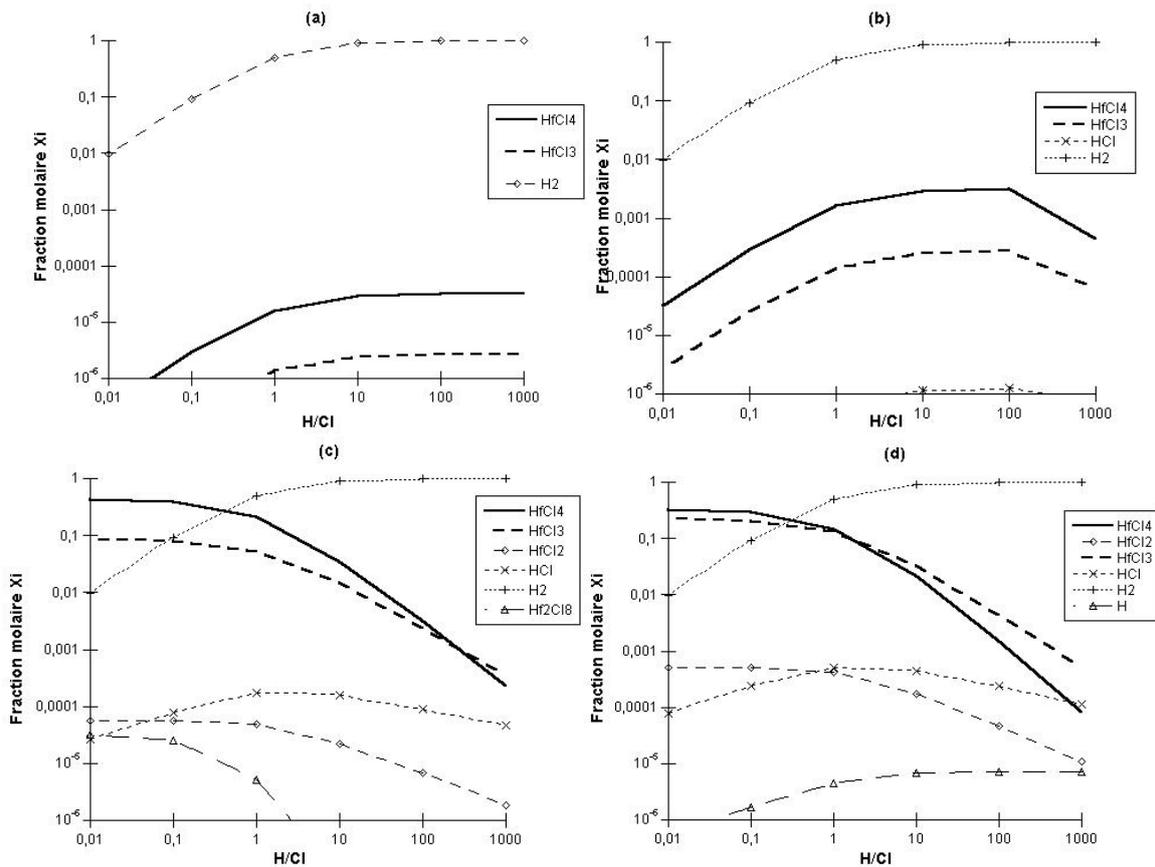


Figure 43 : Evolution des fractions molaires des produits de chloruration
 (a) : T=600°C et P=1000kPa ; (b) : T=600°C et P=10kPa ;
 (c) : T=1000°C et P=1000kPa ; (d) : T=1000°C et P=10kPa

Indépendamment du système de précurseurs choisi, on observe qu'une diminution de la pression totale favorise la formation des chlorures et que cet effet est beaucoup plus sensible à basse température. De même, l'augmentation de la température favorise la formation de tous les chlorures : seuls HfCl₄ et HfCl₃ sont formés à 600°C. De plus, une augmentation du rapport H/Cl, qui augmente le pouvoir réducteur du système, favorise la réduction d'HfCl₄ au profit des sous-chlorures.

C.1.a. Influence de la température sur la chloruration par HCl

L'évolution du mélange gazeux formé par chloruration par HCl a été étudiée en fonction de la température entre 300°C et 1000°C (Figure 44). La pression a été fixée à 10kPa. La seule phase condensée présente à l'équilibre est l'hafnium métallique en excès. Quelle que soit la température de chloruration, on peut remarquer que la fraction molaire de H₂ est très nettement majoritaire et les fractions molaires de chlorures augmentent avec la température. A partir de 850°C, la proportion des chlorures d'hafnium a atteint 10% de la phase gazeuse. Notons que pour des températures inférieures à 1000°C, HfCl₄ reste le chlorure majoritaire. Les calculs de SOURDIAUCOURT ont montré une prédominance des sous-chlorures pour des températures supérieures à 1000°C [SOU97].

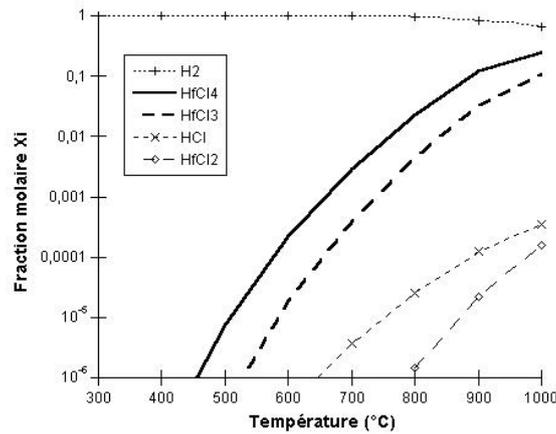


Figure 44 : Evolution de la fraction molaire des produits de chloruration par HCl pur entre 300 et 1000°C pour une pression de 10kPa

C.1.b. Influence de la pression sur la chloruration par HCl

L'influence de la pression totale sur le mélange gazeux produit par la chloruration a été étudiée entre 5 et 50kPa (Figure 45). Une diminution de ce paramètre permet une augmentation de la quantité de chlorures produits, surtout aux très basses pressions. Toutefois, l'influence de ce paramètre sur la quantité de chlorures produits semble nettement moins grande que celle de la température.

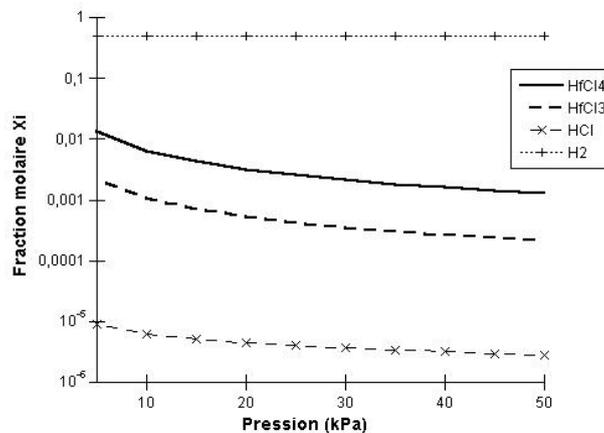


Figure 45 : Evolution de la fraction molaire des produits de chloruration par HCl pur entre 5 et 50kPa à une température de 750°C

C.1.c. Bilan

L'étude thermodynamique du système chimique Hf-Cl-H montre que la production de chlorures métalliques est possible à partir de HCl. De plus, une augmentation de la température et/ou une diminution de la pression favorise la réaction de chloruration. Dans le cas d'une chloruration par HCl, le tétrachlorure d'hafnium HfCl₄ est le chlorure majoritaire produit quelles que soient les conditions de température et de pression.

C'est donc ce précurseur qui sera pris en compte, dans un premier temps, dans le cadre de l'étude thermodynamique de la CVD d'HfC.

C.2. Diagramme de dépôt CVD d'HfC

L'étude de la chloruration a indiqué que HfCl_4 est la principale molécule précurseur d'hafnium générée dans le chlorureur. Il convient également d'apporter un précurseur de carbone pour l'élaboration d'HfC. En général, les hydrocarbures C_xH_y permettent l'obtention d'HfC avec des efficacités différentes d'un composé à l'autre. SOURDIAUCOURT [SOU97] a montré dans ses calculs que plus le nombre d'atomes de carbones x était faible dans la molécule précurseur, plus le domaine de dépôt était large. Sachant que l'hydrogène gazeux est le composé chimique majoritaire dans le système, le nombre d'atomes d'hydrogène y dans la molécule hydrocarbonée C_xH_y n'a que peu d'influence sur la nature de l'équilibre thermodynamique dans le système Hf-C-Cl-H.

Pour ces raisons, c'est donc le méthane qui a été choisi. Le système de précurseurs $\text{HfCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ est donc dans un premier temps étudié.

C.2.a. *Diagrammes de dépôt dans le système HfCl₄-CH₄-H₂*

Pour un système chimique donné, la détermination de la nature et la proportion des phases présentes à l'équilibre thermodynamique est possible. En fonction des paramètres de dépôt utilisés dans le calcul, toutes les phases du diagramme binaire Hf – C sont potentiellement accessibles : la solution solide $\text{Hf}_x\text{C}_{1-x}$, les solutions solides de carbone dilué dans l'hafnium αHfC ou βHfC ou les domaines biphasés ($\text{HfC}+\text{C}$, $\text{HfC}+\alpha\text{HfC}$ par exemple).

Les fractions molaires des précurseurs dans le mélange gazeux initial nécessaires à la formation de ces phases peuvent être calculées et tracées dans un diagramme de dépôt. Même s'ils ne représentent qu'une tendance sur l'évolution du système chimique Hf-Cl-C-H, ces diagrammes peuvent se révéler d'excellents outils pour évaluer les proportions de précurseurs à utiliser pour l'obtention d'une phase donnée.

Sur ces diagrammes, seules les fractions molaires des précurseurs de carbone et d'hafnium sont représentées. De plus, la somme des fractions molaires (précurseurs + hydrogène) est égale à 1.

La Figure 46 représente le diagramme de dépôt obtenu pour une température de 1000°C et une pression totale de 5kPa. Trois domaines sont présents pour ces conditions de pression et de température : le domaine monophasé de la solution solide intermédiaire $\text{Hf}_x\text{C}_{1-x}$, le domaine biphasé $\text{HfC}+\text{C}$ et un autre domaine biphasé constitué de la composition de la solution solide CFC la plus déficitaire en carbone $\text{Hf}_{0,628}\text{C}_{0,372}$ co-déposée avec la solution solide $\alpha\text{Hf}(\text{C})$.

Au sein du domaine monophasé sont représentées des lignes d'isostœchiométrie de la solution solide intermédiaire correspondant aux compositions du modèle en sous-réseaux.

La forme du diagramme obtenu est en accord avec les travaux précédemment réalisés sur les carbures du groupe IVa (TiC [DER88], ZrC [SAL86], HfC [SOU97]) qui ont également été obtenus à partir du modèle des sous-réseaux.

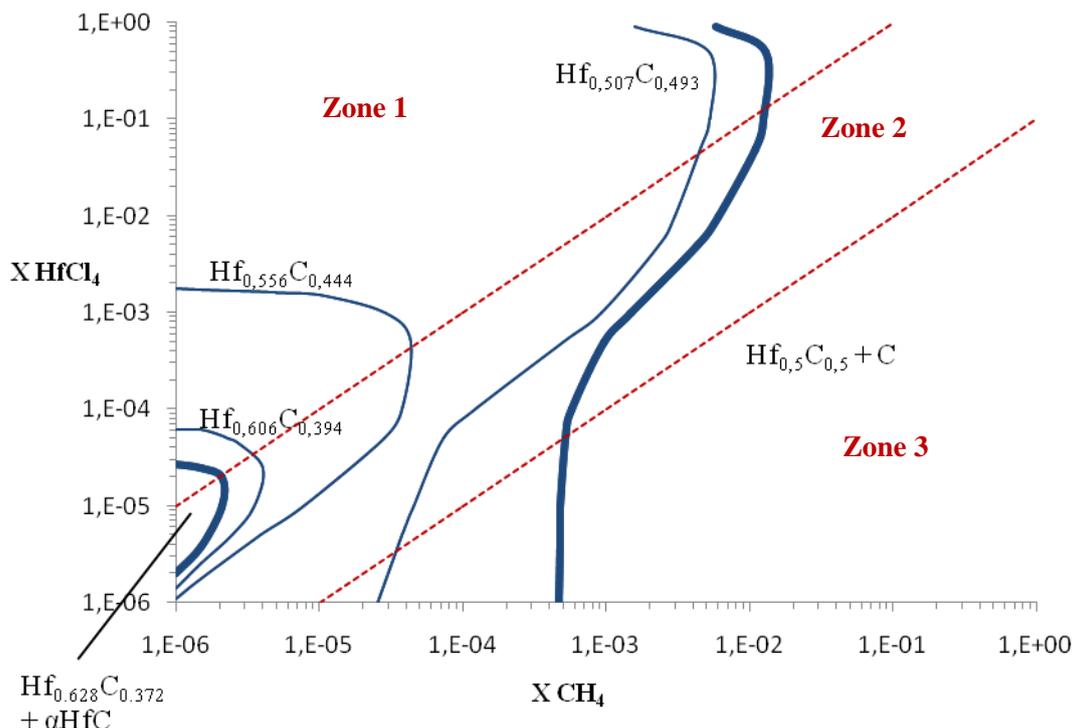


Figure 46 : Diagramme de dépôt relatif au système de précurseurs HfCl₄ - CH₄ - H₂ à T=1000°C et P=5kPa

Ce diagramme peut se décomposer en trois zones distinctes délimitées par deux droites comme décrit dans [TEY09]: le domaine des fractions molaires de chlorures élevées où la composition du carbure est fixée par $X_{HfCl_4}^0$, le domaine des faibles fractions molaires de chlorures, zone dans laquelle la composition de la solution solide intermédiaire Hf_xC_{1-x} est fixée par la quantité de méthane $X_{CH_4}^0$. Entre ces deux domaines, une zone apparaît dans laquelle il y a compétition entre ces deux tendances et c'est la quantité initiale des deux précurseurs qui permet de définir la composition de la solution solide. La Figure 47 représente les phases majoritaires en présence dans chacune des zones pour une fraction molaire de chlorure fixée ($X_{HfCl_4}^0 \approx 1 \times 10^{-3}$) en fonction de la fraction molaire de méthane.

- Pour la zone 1: c'est l'activité de l'hafnium qui impose la composition du carbure. Le point singulier correspondant à $X_{HfCl_4}^0 \approx 3 \times 10^{-5}$ correspond à la frontière entre la composition la plus déficitaire en carbone avec le domaine biphasé $Hf_{0,628}C_{0,372} + \alpha Hf(C)$. Les précurseurs en présence sont majoritairement des chlorures d'hafnium.
- Pour la zone 3 : les carbures proches de la stœchiométrie sont accessibles et c'est l'activité du carbone qui impose la composition de la solution solide. Pour de faibles fractions molaires de méthane, la position de la limite $Hf_xC_{1-x} / HfC + C$ est indépendante de la fraction molaire de chlorures jusqu'à $X_{HfCl_4}^0 \approx 1 \cdot 10^{-4}$. Le méthane est le précurseur majoritaire.

- Dans la zone 2, les précurseurs d'hafnium et de carbone sont en quantités voisines. Ils contribuent au contrôle de la stœchiométrie de la solution solide Hf_xC_{1-x} .

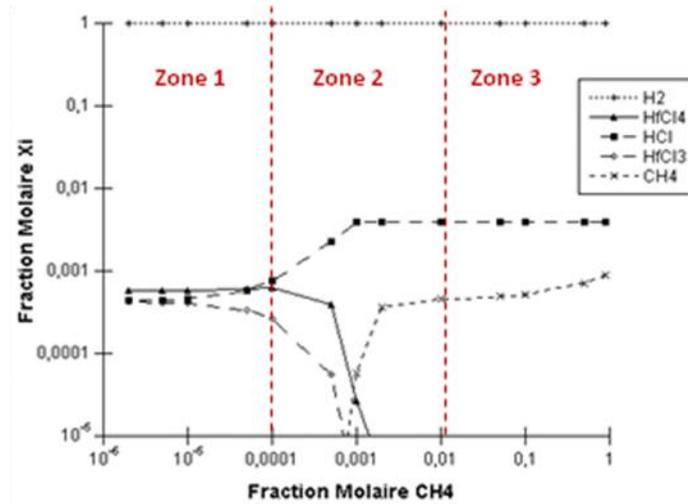


Figure 47 : Evolution de la phase gazeuse en fonction de la fraction de méthane dans les 3 zones ($X_{HfCl_4} = 1.10^{-3}$)

L'influence de la température de dépôt ou bien de la pression totale sur l'allure des diagrammes et sur la nature des phases formées a également été évaluée. En revanche, seules les limites de phases ont été représentées.

C.2.a.i. Influence de la température

La Figure 48 montre le diagramme de dépôt du même système chimique de précurseurs à 1500°C et 5kPa. Une augmentation de 500°C par rapport aux conditions de la Figure 46 fait apparaître le domaine monophasé de la solution de carbone dans l'hafnium $\alpha Hf(C)$ pour de très faibles fractions molaires de précurseurs d'hafnium et de carbone.

De plus, cette élévation de température permet un élargissement du domaine biphasé contenant la solution solide terminale $\alpha Hf(C)$.

Enfin, pour les grandes fractions molaires de $HfCl_4$, une élévation de la température augmente la largeur du domaine de dépôt de Hf_xC_{1-x} en fonction de la fraction de méthane ($X_{CH_4}^{max} = 1.3 \times 10^{-2}$ pour 1000°C et $X_{CH_4}^{max} = 7 \times 10^{-2}$ pour 1500°C). A faible fraction molaire de $HfCl_4$, la frontière avec le domaine biphasé $HfC+C$ est déplacée vers les faibles fractions de CH_4 .

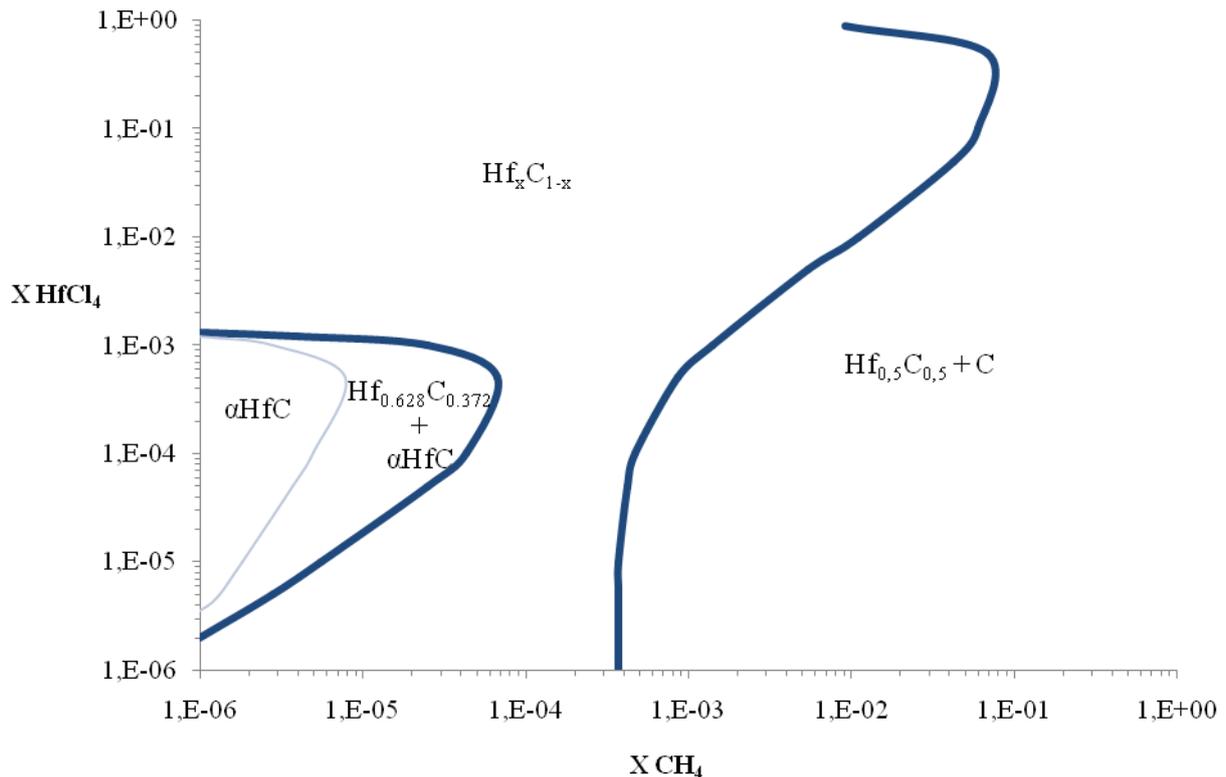


Figure 48 : Diagramme de dépôt relatif au système de précurseurs HfCl₄ - CH₄ - H₂ à T=1500°C et P=5kPa

C.2.a.ii. Influence de la pression totale

La Figure 49 représente le diagramme de dépôt obtenu pour une température de 1000°C sous pression atmosphérique (100kPa). Une augmentation de la pression totale provoque la disparition de la solution solide de carbone dans l'hafnium $\alpha\text{Hf(C)}$ et seuls les domaines du carbure $\text{Hf}_x\text{C}_{1-x}$ et celui biphasé $\text{HfC}+\text{C}$ subsistent. La position de la frontière les séparant ne dépend quasiment pas de la fraction de HfCl_4 (hormis pour les fortes concentrations d' HfCl_4).

La fraction maximale de méthane permettant l'obtention d'un carbure $\text{Hf}_x\text{C}_{1-x}$ monophasé reste plus ou moins constante aux alentours de $X_{\text{CH}_4}^0 \approx 1 \times 10^{-2}$, valeur équivalente à celle rencontrée à 5kPa.

C.2.a.iii. Discussions

D'une manière générale, une température élevée et une pression réduite semblent donc être des paramètres favorables car permettant plus facilement l'obtention d'un large éventail de compositions d' $\text{H}_x\text{fC}_{1-x}$. Ces conditions sont favorables également en termes de rendement de dépôt.

Celui-ci peut se définir comme le rapport de la fraction molaire d'hafnium déposée sous forme $\text{Hf}_x\text{C}_{1-x}$ sur la fraction atomique d'hafnium initiale ($X_{\text{Hf}}^{\text{dépôt}}/X_{\text{Hf}}^{\text{initial}}$) et peut s'apparenter au taux de conversion de l'élément hafnium dans la forme carbure.

La Figure 50 (a à c) montre l'influence d'une augmentation de température ou de pression sur la valeur du rendement le long de la courbe frontière (correspondant au carbure HfC stœchiométrique) délimitant le domaine monophasé Hf_xC_{1-x} du domaine biphasé $HfC+C$ pour $10^{-2} < X_{HfCl_4}^0 < 1$.

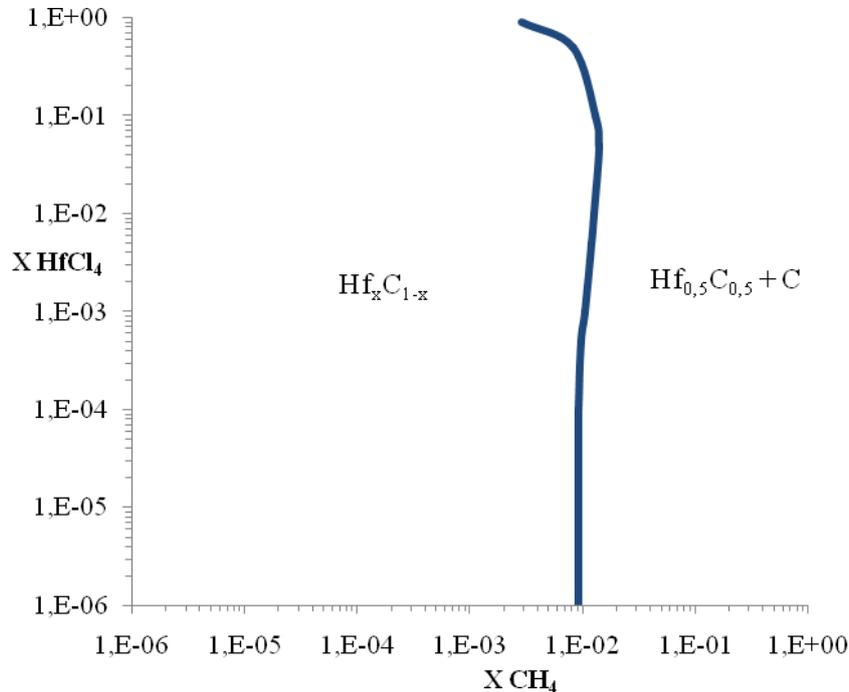


Figure 49 : Diagramme de dépôt relatif au système de précurseurs $HfCl_4$ - CH_4 - H_2 à $T=1000^\circ C$ et $P=100kPa$

Pour le système $HfCl_4-CH_4-H_2$, une augmentation de la température de dépôt permet une nette amélioration du rendement (passage d'environ 60 à 98% de 1000 à $1500^\circ C$ pour $X_{HfCl_4}^0 = 10^{-2}$).

Ceci se traduit par de faibles fractions molaires de chlorures $HfCl_4$ et $HfCl_3$ et de méthane dans la phase gazeuse à $1500^\circ C$. De plus, une réduction du tétrachlorure en sous-chlorures, avec dégagement d' HCl dans la phase gazeuse, est favorisée par l'élévation de la température (fractions molaires d' $HfCl_3$ plus importantes et apparition d' $HfCl_2$ à $1500^\circ C$).

Concernant le taux de conversion, une diminution de la pression va dans le même sens qu'une augmentation de la température (variant du simple au double entre 100 et 5kPa pour $X_{HfCl_4}^0 = 10^{-2}$).

La réduction du tétrachlorure d'hafnium en sous-chlorures est également légèrement améliorée.

Toutefois, la diminution de la pression a une influence plus faible sur la réduction d' $HfCl_4$ que l'augmentation de la température. Ceci indique que la décomposition en sous-chlorures est majoritairement favorisée par les hautes températures.

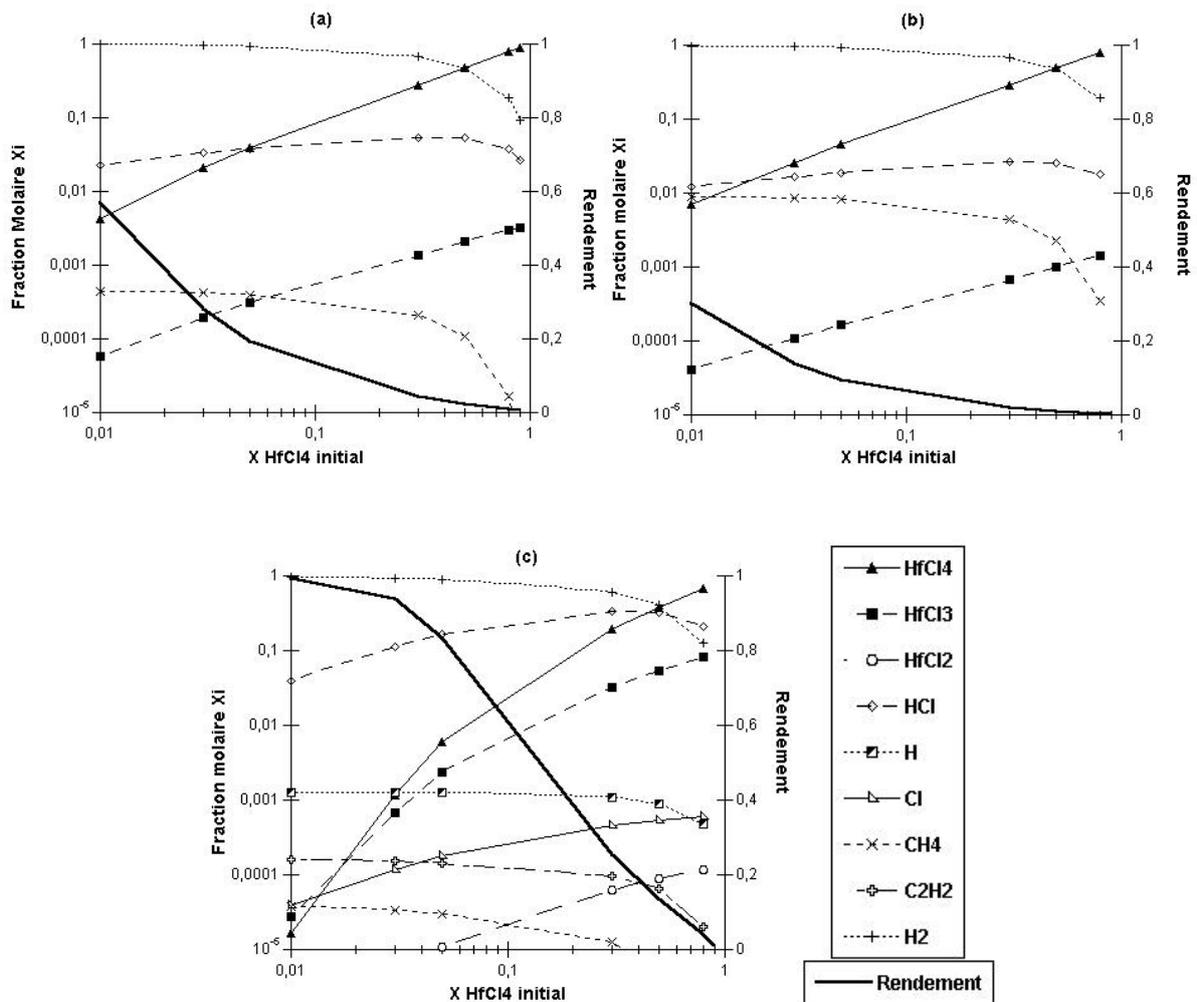


Figure 50 : Evolution des fractions molaires des espèces présentes en phase gazeuse en CVD et du rendement de dépôt pour
 (a) : $T=1000^{\circ}\text{C}$ et $P=5\text{kPa}$; (b) : $T=1000^{\circ}\text{C}$ et $P=100\text{kPa}$; (c) : $T=1500^{\circ}\text{C}$ et $P=5\text{kPa}$

C.2.b. Influence de la nature des précurseurs

L'étude du système chimique $\text{HfCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ a permis d'obtenir des tendances intéressantes sur l'influence de la température et de la pression totale concernant la CVD d'HfC. En plus de ces deux paramètres, la nature des précurseurs de carbone et d'hafnium peut également avoir une influence sur l'allure des diagrammes de dépôt ainsi que sur le taux de conversion du précurseur en hafnium.

Le méthyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3 , MTS) est un composé organométallique qui peut constituer une alternative intéressante au méthane. Largement utilisé pour déposer du SiC par CVD, ce composé a déjà été utilisé dans le cadre des travaux de KAPLAN *et al.* [KAP94] qui ont montré la possibilité d'obtenir du carbure d'hafnium par réaction avec HfCl_4 . L'emploi de ce précurseur pourrait permettre l'élaboration *in-fine* du matériau multicouche $(\text{SiC}/\text{HfC})_n$ à n couches.

L'influence du choix du précurseur de carbone sur la formation des sous chlorures et la position des frontières du diagramme de dépôt sont discutées dans le paragraphe suivant. L'étude de la chloruration de l'hafnium ayant montré que sous certaines conditions les sous chlorures d'hafnium HfCl_3 et HfCl_2 peuvent être majoritaires, les diagrammes de dépôt dans les systèmes $\text{HfCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ et $\text{HfCl}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2$ seront également examinés.

C.2.b.i. Influence de l'utilisation du MTS

La Figure 51 montre le diagramme de dépôt utilisant le MTS comme précurseur du carbone pour une température de 1000°C et une pression réduite de 5kPa. Par comparaison, la limite avec le domaine biphasé $\text{HfC}+\text{C}$ calculée avec le précurseur CH_4 (Figure 46) a été reportée en pointillés sur le diagramme.

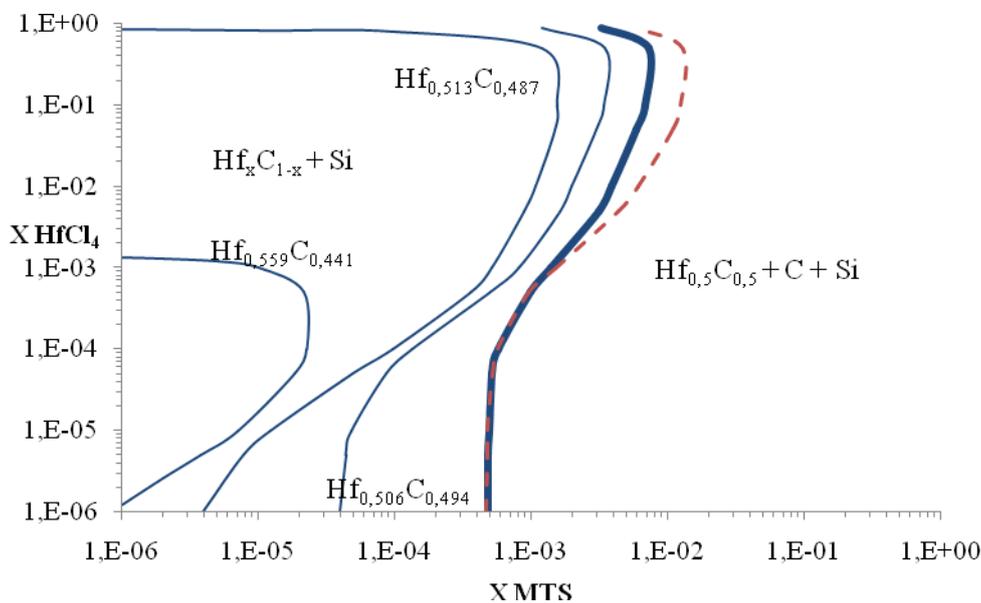


Figure 51 : Diagramme de dépôt relatif au système de précurseurs HfCl_4 - MTS - H_2 à $T=1000^\circ\text{C}$ et $P=5\text{kPa}$

Par rapport aux dépôts obtenus avec le méthane, la première différence est la présence de silicium dans les dépôts provenant de ce précurseur de carbone.

Dans la zone où la composition du carbure est contrôlée par l'activité du carbone venant du MTS (partie basse), l'allure du diagramme est très peu modifiée du fait du même nombre d'atomes de carbone dans chacun des précurseurs de carbone (méthane et MTS). Pour $X_{\text{HfCl}_4}^0 > X_{\text{CH}_4}^0$ en revanche, la frontière est décalée vers les fractions de MTS plus faibles.

L'autre différence notable avec le précurseur de méthane réside dans l'impossibilité à déposer la solution solide $\alpha\text{Hf}(\text{C})$ dans la gamme de pression partielle des précurseurs pour laquelle elle apparaissait en utilisant CH_4 .

En termes de rendement, la Figure 52 montre que l'utilisation du MTS comme précurseur est défavorable (60% avec le méthane (Figure 50a) et environ 30% avec le MTS pour $X_{HfCl_4}^0 = 10^{-2}$).

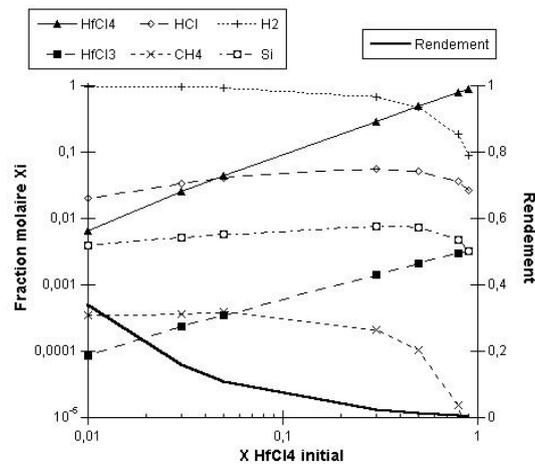


Figure 52 : Evolution des fractions molaires dans le système HfCl₄-MTS-H₂ des espèces présentes dans la phase gazeuse et du rendement de dépôt pour T=1000°C et P=5kPa

C.2.b.ii. Influence des sous-chlorures d'hafnium

Dans des conditions particulières de fonctionnement du chlorureur (rapport H/Cl élevé, température élevée), les sous-chlorures d'hafnium HfCl₃ et HfCl₂ peuvent être formés de manière majoritaire.

L'étude des diagrammes de dépôt des systèmes HfCl₃-CH₄-H₂ et HfCl₂-CH₄-H₂ peut donc se révéler intéressante dans la mesure où ces chlorures contribuent au dépôt. Les Figures 53 et 54 représentent les diagrammes de dépôt pour ces deux systèmes chimiques à 1000°C et 5kPa.

Quel que soit le sous-chlorure considéré, le domaine de dépôt monophasé d'Hf_xC_{1-x} est fortement restreint, et ce, d'autant plus que la valence du chlorure est faible. En revanche, l'emploi des sous-chlorures favorise l'apparition de la solution solide de carbone dilué dans l'hafnium, pour des quantités de chlorures initiales élevées, ou bien dans le domaine biphasé avec la solution d'Hf_xC_{1-x} la plus déficitaire en carbone.

Sachant que ces domaines sont accessibles pour des fractions molaires de chlorures plus grandes que pour HfCl₄, l'obtention d'un carbure déficitaire en carbone serait plus aisée expérimentalement.

La frontière avec le domaine biphasé HfC+C n'est pas modifiée dans la zone contrôlée par l'activité du carbone. En revanche, la zone supérieure du diagramme contrôlée par l'activité de l'hafnium est modifiée. En effet, bien que restreint, le domaine de dépôt d'Hf_xC_{1-x} est accessible pour des fractions molaires de méthane plus élevées.

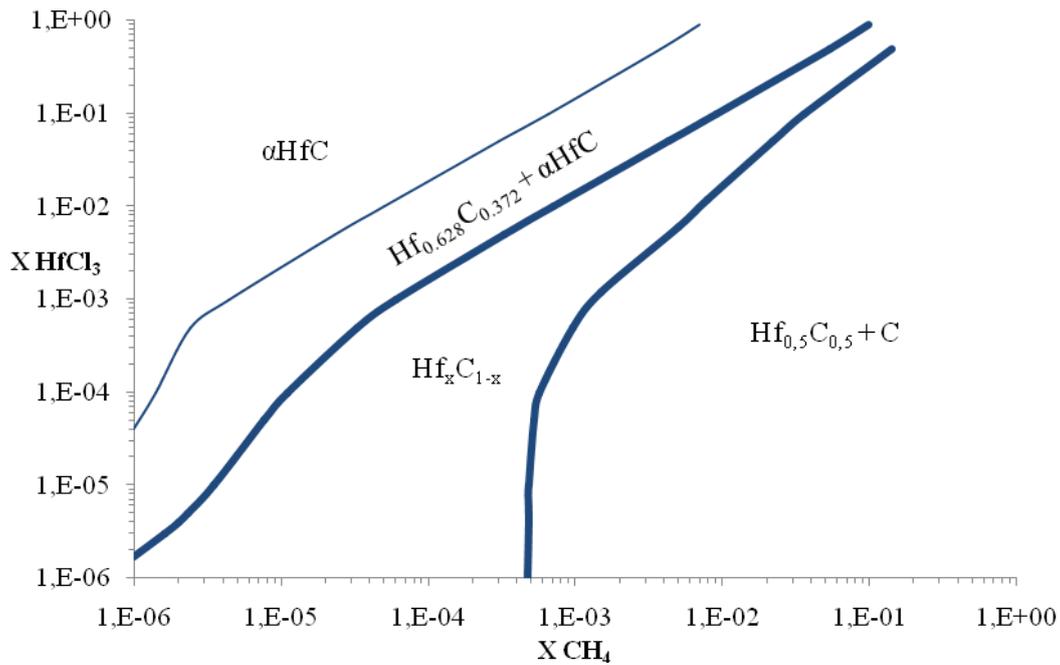


Figure 53 : Diagramme de dépôt relatif au système de précurseurs HfCl_3 - CH_4 - H_2 à $T=1000^\circ\text{C}$ et $P=5\text{kPa}$

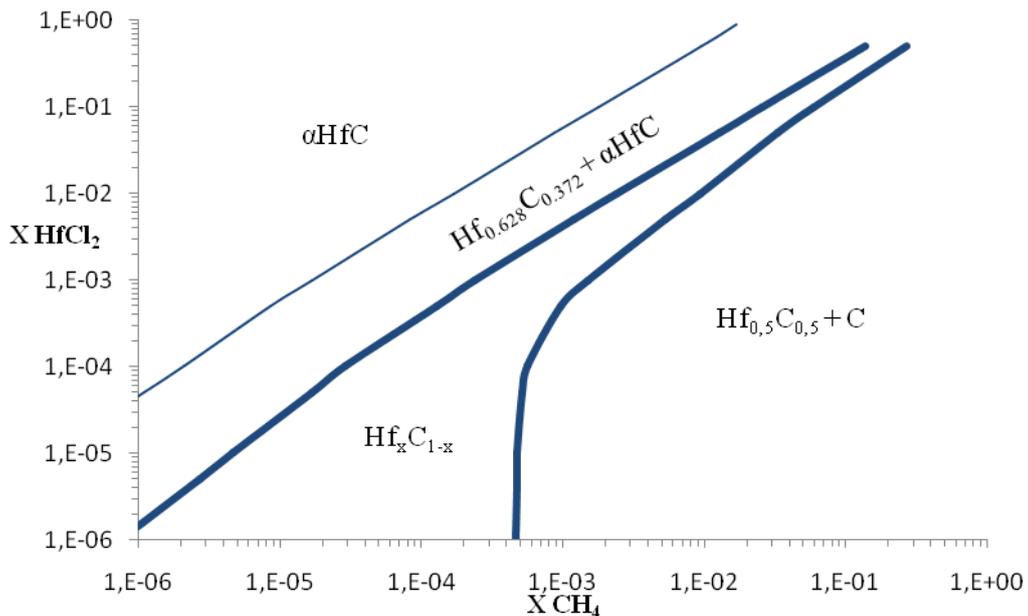


Figure 54 : Diagramme de dépôt relatif au système de précurseurs HfCl_2 - CH_4 - H_2 à $T=1000^\circ\text{C}$ et $P=5\text{kPa}$

L'utilisation des sous-chlorures permet d'augmenter considérablement le rendement de dépôt comme détaillé sur la Figure 55 pour le système HfCl_2 - CH_4 - H_2 . Quelle que soit la quantité d' HfCl_2 initiale, le taux de conversion est supérieur à 50% et la majorité des précurseurs d'hafnium réagit avec le carbone. Ce rendement est nettement supérieur à celui obtenu avec le tétrachlorure et traduit l'importance de l'obtention des sous-chlorures d'hafnium en CVD en réduisant au maximum HfCl_4 .

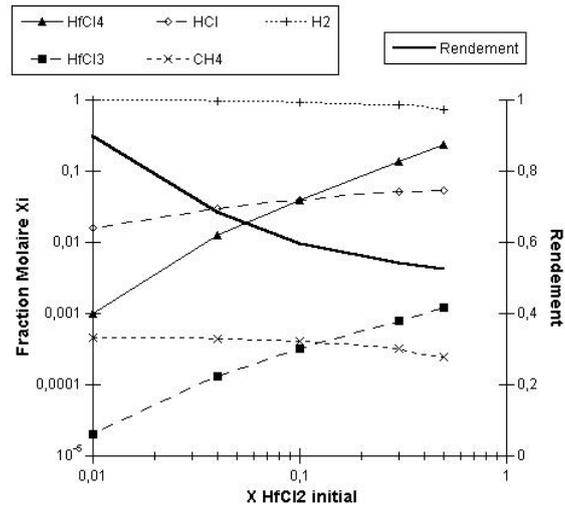


Figure 55 : Evolution des fractions molaires à partir du système HfCl₂-CH₄-H₂ des espèces présentes en phase gazeuse en CVD et du rendement de dépôt pour T=1000°C et P=5kPa

Ceci traduit la compétition qui existe entre la solubilisation de l'hafnium dans la phase gazeuse sous forme de chlorure et son dépôt sous forme de carbure. Une augmentation du nombre d'atomes de chlore dans le système tend à solubiliser l'hafnium dans la phase gazeuse.

La Figure 56 illustre cette tendance et montre une très nette diminution du rendement avec l'augmentation du rapport Cl/Hf dans le mélange gazeux initial (fraction molaire d'hafnium initiale $X_{Hf}^0 = 10^{-2}$). L'évolution de la phase gazeuse n'a été modélisée que pour des rapports allant jusqu'à 6 car, au-delà, la solubilisation de l'hafnium est totale et plus aucun dépôt d'HfC n'est thermodynamiquement possible.

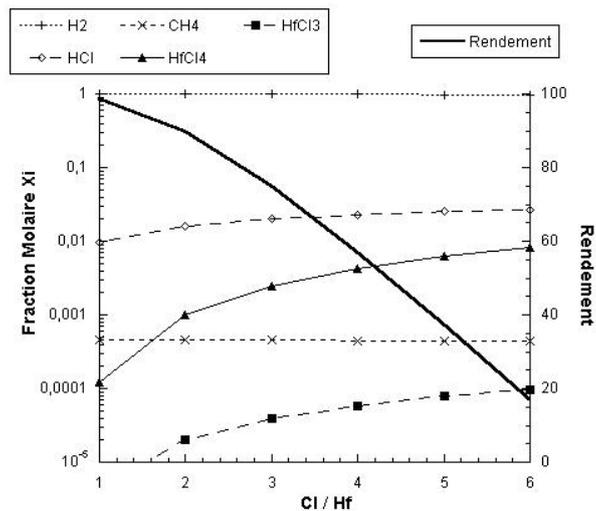


Figure 56 : Evolution de la phase gazeuse et du rendement pour $X_{Hf}^{initial} = 10^{-2}$

D. Conclusion

Au cours de cette étude thermodynamique, la modélisation de la CVD d'HfC a été abordée, la nature et la proportion des phases à l'équilibre ont été déterminées en fonction des paramètres expérimentaux d'élaboration. L'approche retenue a été la minimisation de l'énergie de Gibbs dans le système Hf-Cl-C-H et a nécessité la prise en compte de nombreux composés susceptibles d'apparaître à l'équilibre. Ces derniers sont de deux types différents : les composés définis, dont l'énergie de Gibbs est décrite par une équation dépendant de la température, et les solutions solides, pour lesquelles la dépendance à la composition doit également être introduite et qui sont modélisées par un modèle en sous-réseaux.

Dans un premier temps, l'étude thermodynamique de la chloruration, menée séparément, a confirmé la possibilité d'obtenir des chlorures métalliques à partir d'HCl comme gaz chlorurant. La proportion des chlorures formés à l'équilibre augmente avec la température mais diminue légèrement avec la pression. Sur la gamme de température considérée (300-1000°C) pour la chloruration, le chlorure majoritaire formé est HfCl₄. Toutefois, les sous-chlorures HfCl₃ et HfCl₂ sont majoritaires aux températures supérieures à 1000°C.

Cette prédominance d'HfCl₄ a permis de considérer que ce composé est le précurseur d'hafnium dans nos conditions de dépôt et d'étudier la CVD d'HfC à partir du système chimique HfCl₄-CH₄-H₂. La construction de diagrammes de dépôts, utilisables par l'expérimentateur, a été effectuée et a permis d'appréhender la nature des phases à l'équilibre en fonction des fractions molaires de précurseurs.

L'utilisation de ces outils a permis de montrer que la solution solide Hf_xC_{1-x} pouvait être obtenue pour une large gamme de fractions atomiques de précurseurs. La forme des lignes d'isostœchiométrie au sein de ce domaine indique qu'une composition d'Hf_xC_{1-x} peut être obtenue à partir de mélanges de précurseurs initiaux différents.

Une augmentation de la température ainsi qu'une diminution de la pression semblent avoir les mêmes effets sur la CVD d'HfC : rendement de dépôt plus élevé, obtention d'un carbure déficitaire en carbone facilitée et co-dépôts HfC+Hf possible dans la gamme de pressions partielles des précurseurs considérés. C'est donc dans ces conditions que la CVD d'HfC sera menée en tenant néanmoins compte des limites technologiques de température et de pression imposées par le réacteur (Chapitre II).

L'étude de l'influence des sous-chlorures HfCl₃ et HfCl₂ a permis de montrer que ces derniers favorisaient des rendements de dépôt élevés et que le rapport Cl/Hf était donc un élément clé dans la CVD d'HfC. Ainsi, la solubilisation de l'hafnium dans la phase gazeuse augmente avec Cl/Hf jusqu'à entraîner l'impossibilité de déposer thermodynamiquement le carbure d'hafnium.

Enfin, l'influence de l'utilisation du MTS a également été examinée et n'a pas montré de réels avantages sur le plan thermodynamique, par rapport au méthane. Modifiant peu l'allure du diagramme de dépôt et défavorable en termes de rendement, l'utilisation de ce précurseur ne sera pas abordée dans le cadre de cette thèse.

L'approche thermodynamique constitue un outil intéressant pour discuter les tendances des évolutions d'un système chimique en CVD. Il convient toutefois de noter que la cinétique des réactions chimiques conduisant à l'équilibre peut modifier significativement les conclusions de cette étude. De plus, l'influence du substrat a été négligée, celui-ci pouvant jouer un rôle important dans le cas de la CVD réactive (formation *in-situ* d'HfC après dépôt d'Hf monphasé sur substrat carboné par exemple). Bien que servant de guide, notamment pour le choix des mélanges de précurseurs initiaux, cette étude sera donc complétée et comparée aux résultats expérimentaux abordés au Chapitre IV.

E. Références bibliographiques du Chapitre III

- [BIT97] H. Bitterman, P. Rogl, *J. Phase Equilibria*, **18** (1997) 344–356
- [BOL67] A.S. Bolgar, E.A. Guseva, V.V. Fesenko, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **6**(1) (1967) 31-33
- [COF63] J.A. Coffman, G.M. Kibler, T.F. Lyon, B.D. Acchione, Tech. Rep. WADD-TR-60-646, Part II, *Wright Air Development Division, Wright –Patterson AFB*, OH (1963)
- [DER88] A. Derré, *Thèse Perpignan* (1988), N° d'ordre 57C
- [DIN91] A.T. Dinsdale, *Calphad*, **15** (1991) 319-427
- [DUC75] M. Ducarroir, M. Jaymes, C. Bernard, Y. Deniel, *J. Less Common Metals*, **40** (1975) 173-183
- [GEM03] Société THERMODATA, *Gemini 2 et COACH*, St Martin d'Hères (2003)
- [HAR71] H. Harvig, *Acta Chem. Scand.*, **25** (1971) 3199-3204
- [HIL70] M. Hillert, L.I. Staffansson, *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 3618-3626
- [HOO61] R. Hooke, T.A. Jeeves, *J. Assoc Comput. Machinery*, **8** (1961) 212-229

- [KAP94] R.B. Kaplan, H.O. Pierson, J.G. Sheek, R.H. Tuffias, B.E. Williams, *US Pat.* 5,283,109, (1994)
- [LEV64] L.S. Levinson, *J. Phys. Chem.*, **40**(5) (1964) 1437-1438
- [LUK77] H.L. Lukas, E. Th. Henig, B. Zimmermann, *Calphad*, n°3, **1** (1977) 225-236
- [MCC64] L.A. McClaine, "Tech. Rep. ASD-TDR-62-204", Part III, *Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base*, OH (1964)
- [MCD64] R.A. McDonald, EL. Oetting, H. Prophet, *Proc. Meet. Interagency Chem. Rocket, Propulsion Group Thermochem.*, New York, 1963, CP1A 44, **Vol. 1**, Johns Hopkins Univ., Appl. Phys. Lab., Silver Spring, MD, (1964) 213-245
- [NEE60] D.S. Noel, C.D. Pears, and S. Oglesby Jr., Tech. Rep. WADDTR-60-924, Wright Air Development Division, Wright-Patterson Air Force Base, OH (1960)
- [OKA90] H. Okamoto, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **11**(4) (1990) 396-403
- [RED48] O. Redlich, T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, n°2, **40** (1948) 345-348
- [SAL86] P. Salles, *Thèse Grenoble*, (1986)
- [SOL08] Crédit photographique: http://en.wikipedia.org/wiki/File:NaCl_polyhedra.png
- [SOU97] P. Sourdiaucourt, *Thèse N°1781*, Université Bordeaux I, (1997)
- [SUN81] B. Sundman, J. Agren, *J. Phys. Chem. Solids*, **42** (1981) 297-301
- [TEM45] M. Temkin, *Acta Phys. USSR*, **20** (1945) 411-420
- [TEY09] F. Teyssandier, Présentation interne LCTS, (2009)
- [THE78] J. Thebault, R. Naslain, C. Bernard, *J. Less Common Metals*, **57** (1978) 1-20
- [WES77] E.F. Westrum, Jr, G. Feick, *J. Chem. Thermodyn.*, **9**(3) (1977) 293-2

CHAPITRE IV :

Elaboration des carbures réfractaires HfC et SiC

A. Introduction

Au sein de ce chapitre, les résultats expérimentaux concernant les matériaux obtenus par les trois voies d'élaboration (CVD, FBCVD, SPS) sont présentés. Pour chacune de ces méthodes, les caractérisations physicochimiques sont détaillées fournissant des informations sur la microstructure, la composition et l'adhérence des matériaux.

Tout d'abord, une étude préliminaire, portant sur l'élaboration rapide de matériaux modèles épais par SPS, a été menée. L'objectif de cette partie est de procéder à une sélection de matériaux susceptibles d'être associés avec HfC sur des critères thermochimiques et thermomécaniques.

L'élaboration d'HfC par CVD a fait, par la suite, l'objet de la deuxième partie. Précédée d'une étude cinétique de la chloruration, l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux de CVD a permis de faire un parallèle avec les résultats issus de la modélisation thermodynamique. Toutes ces observations ont donné lieu à l'élaboration de matériaux multicouches testés en oxydation.

La dernière partie traite de l'élaboration des matériaux par FBCVD et permet d'aborder un concept différent du matériau multicouche obtenu par CVD. Le frittage de ces poudres revêtues a été réalisé par SPS. Ce concept a fait l'objet d'un dépôt de brevet [ALL10].

B. Etude préliminaire: frittage de couches sur substrats carbonés

Si le système carbone / carbure(s) est généralement chimiquement compatible, sur le plan thermomécanique, c'est rarement le cas. En effet, quelle que soit la nature du substrat carboné (composite C/C ou graphite), la valeur du CDT est très basse et inférieure à celui d'HfC à température ambiante ($\alpha_{C/C} = -2.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $\alpha_{\text{HfC}} = 6,6.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). Dans le cas où l'écart est trop important, une fissuration d'un des deux constituants (substrat ou revêtement) est susceptible d'apparaître pendant l'élaboration ou au refroidissement.

Après avoir décrit les conditions de frittage, nous étudierons, dans un premier temps, le système Carbone/HfC et observerons son comportement en fissuration. L'effet de l'intercalation d'une sous-couche, choisie parmi le rhénium, l'hafnium et le carbure de silicium, sera par la suite discuté et le comportement en température de chacune d'entre elles sera détaillé.

Toutes ces observations permettront de sélectionner un système Substrat / Sous-couche / HfC que l'on validera ensuite par CVD.

B.1. Paramètres d'élaboration

B.1.a. Matériaux utilisés

Le Tableau 10 présente les granulométries moyennes de la poudre de carbure d'hafnium utilisée ainsi que de celles servant à l'élaboration des sous-couches.

Poudre	Granulométrie (d_{50})	Fournisseur / Réf.
HfC	1 μm	Sigma Aldrich / 594636
Re	44 μm	Good Fellow / RE006011
Hf	44 μm	Alfa Aesar / 010201
SiC	20 nm	CEA (DEN/DMN/LTMEEx)

Tableau 10: Caractéristiques des poudres utilisées pour les expériences de frittage flash

L'épaisseur visée de dépôt de chacune des couches est de l'ordre de 500 μm .

Le substrat utilisé est un échantillon de graphite (MERSEN/5123) d'un CDT de 4,8.10⁻⁶/°C.

B.1.b. Paramètres de frittage

Les conditions de frittage sont présentées dans le Tableau 11. Ces conditions ont été prises dans la littérature [GUI06]. Une attention particulière a été portée sur le moment où la pression est appliquée afin de densifier le carbure.

Système	Température au palier (°C)	Pression au palier (MPa)	Temps de palier (minutes)
C / HfC	1950	50	7
C / Hf / HfC	1850	50	7
C / Re / HfC	1950	75	5
C / SiC / HfC	1950	75	5

Tableau 11: Paramètres expérimentaux de frittage des échantillons

B.2. Comportement du système Carbone / HfC

B.2.a. Expérience de référence

L'assemblage C/HfC (Figure 57) présente une couche d'HfC correctement densifiée. Des fissures larges et peu nombreuses sont visibles au niveau de l'interface C/HfC. Elles sont perpendiculaires au substrat de carbone et traversent toute la hauteur du dépôt.

Aucune zone de diffusion n'est présente à cette interface. La différence des CDT $\Delta\alpha$ entre le substrat carboné et le carbure ($\Delta\alpha=1,8.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) peut expliquer la présence de ces fissures dans le dépôt d'HfC au refroidissement : le carbure est en tension et le graphite est en compression. Le système seul Carbone/HfC n'est pas satisfaisant en lui-même et il faut donc étudier la possibilité de mettre une couche intermédiaire entre le substrat de graphite et le dépôt réfractaire. Ce comportement est susceptible d'être accentué lors du frittage d'HfC sur composite, ce dernier possédant un CDT encore plus faible que le graphite ($\alpha_{\text{C/C}}=-2.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

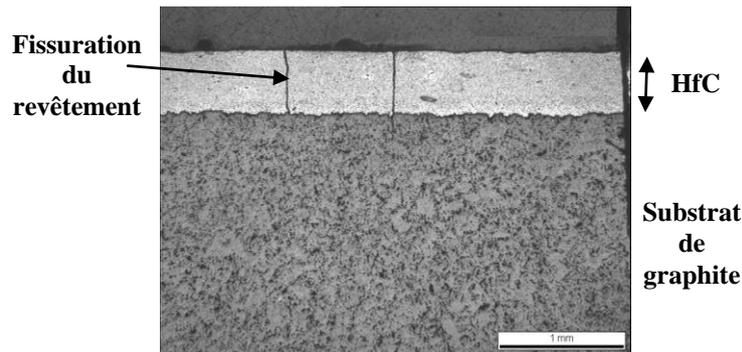


Figure 57 : Section polie du système Carbone / HfC

B.2.b. Influence de l'épaisseur du revêtement

Le revêtement d'HfC fritté est d'une épaisseur d'environ 500 μm . Toutefois, la fissuration des revêtements testés peut être différente selon l'épaisseur de la couche d'HfC. Ainsi, trois épaisseurs différentes d'HfC ont été déposées : 100, 250 et 500 μm (Figure 58).

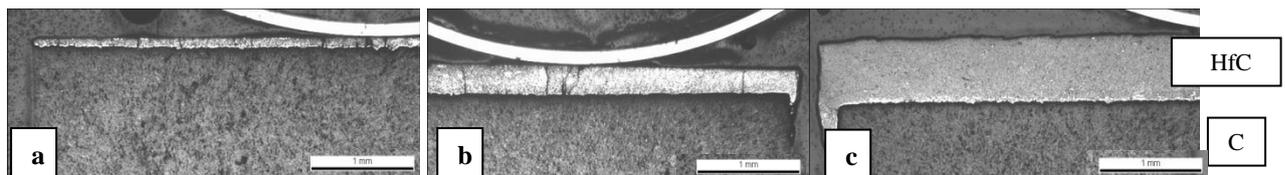


Figure 58 : Influence de l'épaisseur de dépôt d'HfC sur substrat C, 100 (a), 250 (b) et 500 μm (c)

La Figure 58 permet de constater que le nombre de fissures diminue lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. Il faut noter également que l'accroche Carbone/substrat est très satisfaisante dans chacun des cas malgré la présence de fissures. Pour la suite de cette étude préliminaire, des couches épaisses de 500 μm seront donc frittées.

B.3. Intercalation d'une sous-couche

B.3.a. Choix des sous-couches déviateurs de fissures

Trois types de sous-couches ont été étudiés : l'hafnium métallique, le rhénium et le carbure de silicium.

B.3.a.i. L'hafnium métallique

Une couche d'hafnium métallique devrait former *in situ* une couche de carbure d'hafnium par réaction avec le substrat ([TAP2.2]: Diagramme binaire Hf - C). Le carbone est également soluble dans l'hafnium et stabilise la phase α Hf(C). On peut penser que l'hafnium permettra de promouvoir une liaison chimique forte avec le carbone et qu'il permettra par sa ductilité de se déformer plastiquement lors du refroidissement du matériau.

Les résultats de cette étude pourront être utilisés pour un dépôt éventuel d'hafnium métallique sur substrat carboné par CVD réactive.

B.3.a.ii. Le rhénium

Une couche de rhénium interposée entre le carbone et le carbure d'hafnium a également été envisagée. Contrairement à l'hafnium, le rhénium ne forme pas de carbure (Figure 59). Il admet cependant en solution du carbone et il doit pouvoir également se déformer plastiquement lors du refroidissement. De plus, le rhénium, contenant du carbone en solution, est en équilibre avec la solution solide de HfC contenant du rhénium HfReC (Figure 60).

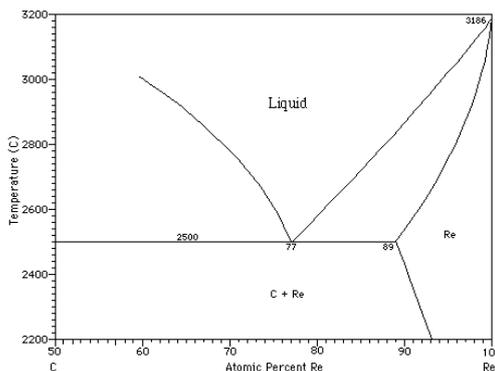


Figure 59 : Diagramme binaire C/Re

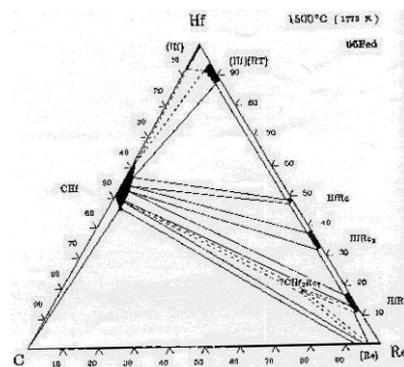


Figure 60 : Diagramme ternaire C/Hf/Re

B.3.a.iii. Le carbure de silicium

Le carbure de silicium constitue également une alternative intéressante. Ce carbure est en équilibre avec les deux autres éléments (C et HfC) comme l'indique la Figure 61.

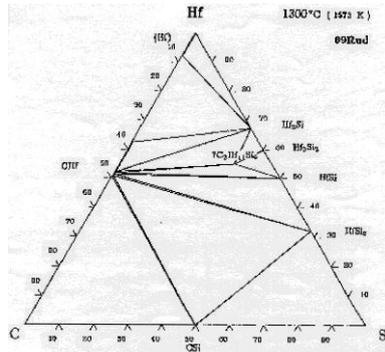


Figure 61 : Diagramme ternaire C/Hf/Si

L'intercalation de ce matériau a également été envisagée pour limiter les contraintes résiduelles. Mise en surface de HfC, cette couche rentre également dans la composition du matériau multicouche visé et devrait permettre de protéger HfC contre l'oxydation aux basses températures (Chapitre I).

B.3.a.iv. Propriétés des sous-couches

Le Tableau 12 regroupe quelques unes des principales propriétés physiques et chimiques (oxydation).

Sous-couche	Température de fusion (°C)	Température de début d'oxydation (°C)	CDT ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Module d'Young E (GPa)
Hafnium	2225	400°C	5,9	140
Rhénium	3180	Faible à basse T	6,7	460
Carbure de silicium	2545 (température de décomposition)	*Oxydation passive <1500°C et active au-delà	3,8	475

* La température de transition dépend de la pression partielle d'oxygène $P(\text{O}_2)$

Tableau 12 : Propriétés physiques des sous-couches sélectionnées [PIE96]

B.3.b. Résultats

B.3.b.i. Assemblage Carbone / Hafnium / HfC

L'assemblage C/Hf/HfC apparaît très perturbé au niveau de la couche d'hafnium (Figure 62). Dans ce système, le dépôt de carbure d'hafnium n'est pas fissuré. On peut toutefois observer la formation d'une zone intermédiaire entre le substrat et la sous-couche. Au niveau de cette interface, l'épaisseur de cette zone, d'une porosité inférieure à celle d'HfC, est d'environ 30µm.

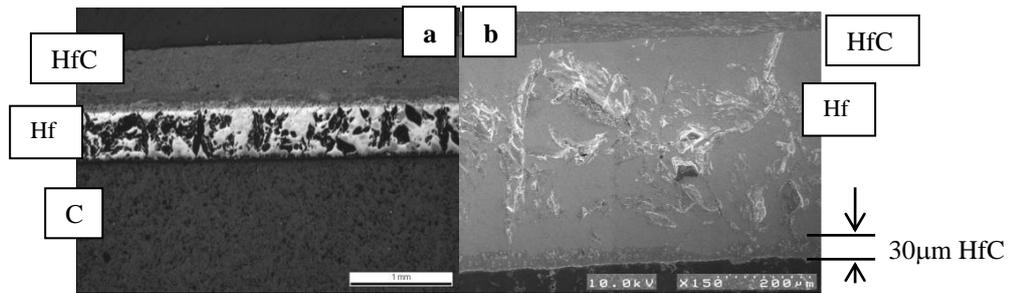


Figure 62 : Clichés optiques du système C/Hf/HfC (a) et de l'interface Hf/C (b)

Des analyses plus fines de cette zone par microsonde à spectrométrie X mettent en évidence la formation *in-situ* du carbure d'hafnium formé par diffusion du carbone dans l'hafnium métallique (Figure 63).

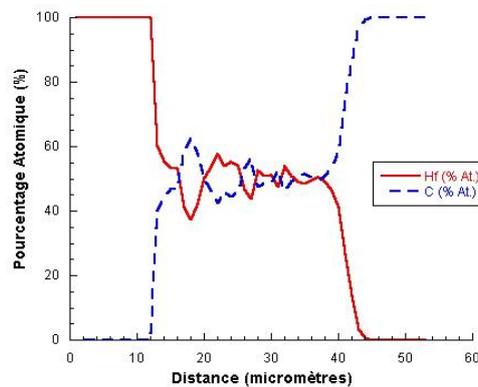


Figure 63 : Profils de concentration atomique à l'interface C/Hf (microsonde à spectrométrie X)

Concernant l'état global de l'assemblage, la couche d'accroche d'Hf n'est pas fissurée et les perturbations observées sont dues à la croissance cristalline du métal.

Les joints des grains d'Hf restent visibles. Malgré la présence de quelques microfissures, cette couche remplit très bien son rôle d'accroche entre le substrat et le dépôt d'HfC. L'absence de fissure dans le dépôt d'HfC peut être due à l'utilisation d'Hf comme couche d'accroche, le coefficient de dilatation d'Hf étant intermédiaire entre celui du substrat et du carbure (Tableau 12).

B.3.b.ii. Assemblage Carbone / Rhénium / HfC

La densification des deux couches dans l'assemblage C/Re/HfC est bonne (Figure 64a). Ce dernier présente toutefois des fissures dans la couche extérieure d'HfC. Relativement larges, elles traversent tout le carbure réfractaire, pour être ensuite stoppées à l'interface HfC/Re.

L'accroche entre les deux dépôts est bonne et il y a présence d'une zone intermédiaire. Cette zone présente une structure beaucoup plus fine avec une porosité plus ou moins marquée aux joints de grains.

La propagation des fissures est stoppée au niveau de la zone intermédiaire. Cette zone à l'interface Re/HfC correspond à une zone de diffusion qui présente un léger gradient de rhénium. Ceci peut s'expliquer par l'équilibre entre le rhénium et la solution solide (HfReC) avec une solubilité du rhénium dans HfC (Figure 64b).

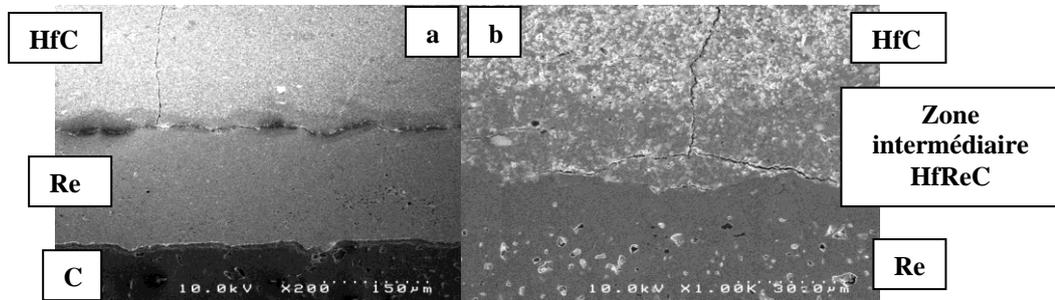


Figure 64 : Clichés MEB du système C/Re/HfC (a) et de l'interface Re/HfC (b)

B.3.b.iii. Assemblage Carbone / Carbure de silicium / HfC

L'assemblage C/SiC/HfC présenté sur la Figure 65 montre des dépôts correctement densifiés. Il présente néanmoins de nombreuses fissures au niveau de la couche d'HfC. Celles-ci se propagent de manière perpendiculaire au substrat et traversent toute la hauteur du dépôt d'HfC. Elles sont aussi présentes dans le SiC, même si certaines d'entre elles sont déviées à l'interface. Une zone plus grise dans le SiC est visible au niveau de l'interface SiC/HfC. Elle correspond à une différence de porosité entre le cœur et l'interface du dépôt de SiC. L'accroche au niveau des interfaces est bonne.

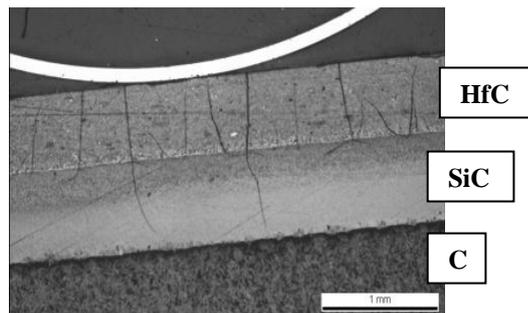


Figure 65 : Cliché optique de l'assemblage C/SiC/HfC

Au refroidissement, HfC est en tension. Il se fissure et, par effet d'entaille à l'interface SiC/HfC, les fissures se propagent dans le SiC puis s'arrêtent car ce dernier est mis en compression par HfC et le carbone.

B.3.b.iv. Observations

Quelle que soit la sous-couche intercalée, on peut constater que celle-ci permet de limiter la fissuration d'HfC. Malgré leur présence dans les dépôts, l'accroche entre les couches reste bonne, les dépôts les plus intéressants étant le rhénium et le carbure de silicium (car déviant efficacement les fissures), et ce, malgré des CDT très différents.

B.4. Tenue de ces systèmes en température

B.4.a. Cycles de recuit

Trois tests de recuits sous argon à 1600°C ont été effectués sur les assemblages bicouches afin d'observer les mécanismes diffusionnels aux interfaces.

Les durées de recuits sont de 1, 5 et 10h, sous un vide d'environ 4.10^{-3} Pa. La montée en température s'est faite de manière manuelle jusqu'à 1300°C, puis de 10°C/min jusqu'à 1600°C. La descente en température s'est faite four coupé (Figure 66).

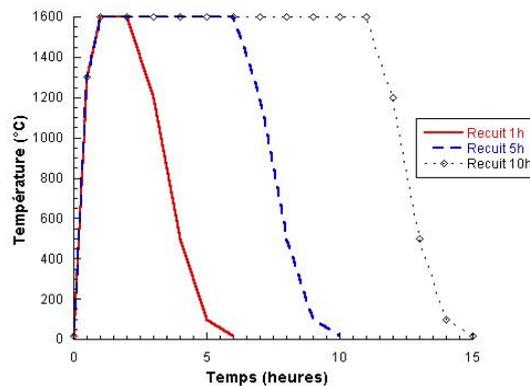


Figure 66 : Cycle de température durant les recuits

B.4.b. Comportement de l'assemblage Carbone / Hafnium / HfC

La couche d'Hf des échantillons C/Hf/HfC recuits présente les mêmes joints de grains que l'échantillon de départ. La Figure 67 (a à d) montre que la couche d'HfC possède de nombreuses fissures qui se prolongent dans Hf. Le nombre et la taille des fissures augmentent avec la durée du recuit. Plus la durée du traitement thermique est longue, plus les fissures se propagent dans le dépôt d'Hf. Au bout de 10h de recuit, elles atteignent le substrat. Lorsque la durée du traitement thermique augmente, la porosité de la couche d'Hf diminue et les joints de grains sont plus visibles.

La zone intermédiaire de carburation présente sur l'échantillon de départ, entre le substrat et l'hafnium métallique, est toujours présente dans les échantillons recuits. Sa taille n'évolue que très peu entre les différentes durées de recuit.

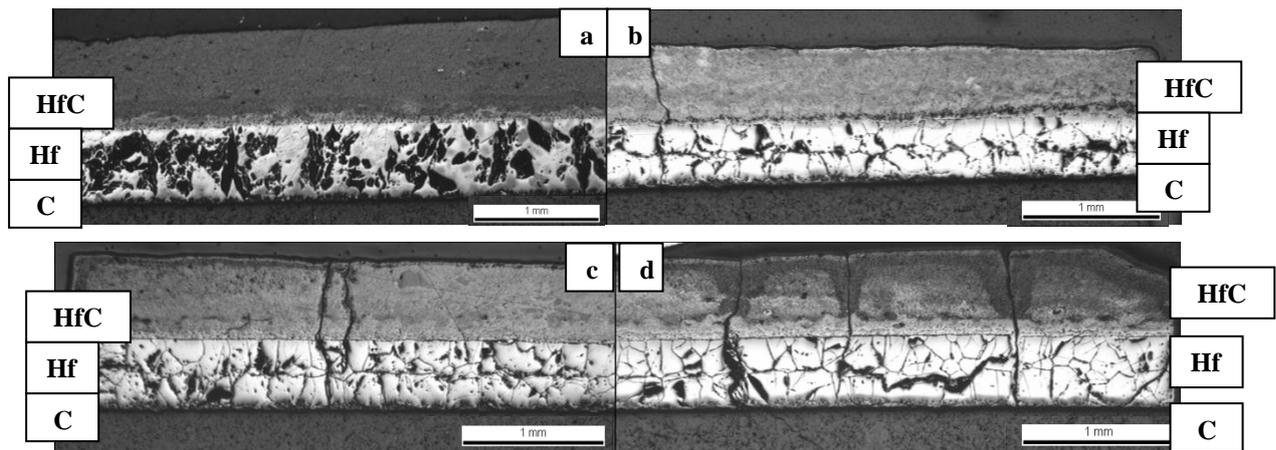


Figure 67 : Sections polies des échantillons C/Hf/HfC brut (a), recuit 1h (b), 5h (c) et 10h (d)

B.4.c. Comportement de l'assemblage Carbone / Rhénium / HfC

Les couches présentes dans les échantillons recuits C/Re/HfC (Figure 68) sont bien densifiées. Ces échantillons montrent la présence de fissures perpendiculaires au dépôt d'HfC, qui traversent toute la hauteur de la couche de carbure. Ces fissures sont stoppées au niveau de l'interface Re/HfC. Durant ce test, une zone plus foncée s'est formée en périphérie de l'échantillon.

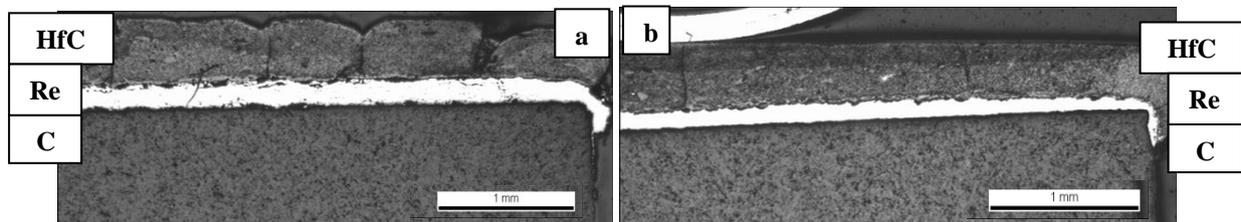


Figure 68 : Sections polies des échantillons C/Re/HfC recuits 5h (a) et 10h (b)

Les Figures 68a et 68b montrent que le caractère ductile du rhénium est conservé et ce, même après des traitements thermiques à 1600°C pour la durée de recuit la plus longue.

Lors d'analyses plus fines, nous pouvons constater la formation d'une couche intermédiaire entre Re et HfC. Cette zone correspond à la solution solide (HfReC) et sa taille augmente de 21µm à 108µm entre les recuits 5h et 10h (Figures 69a et 69b).

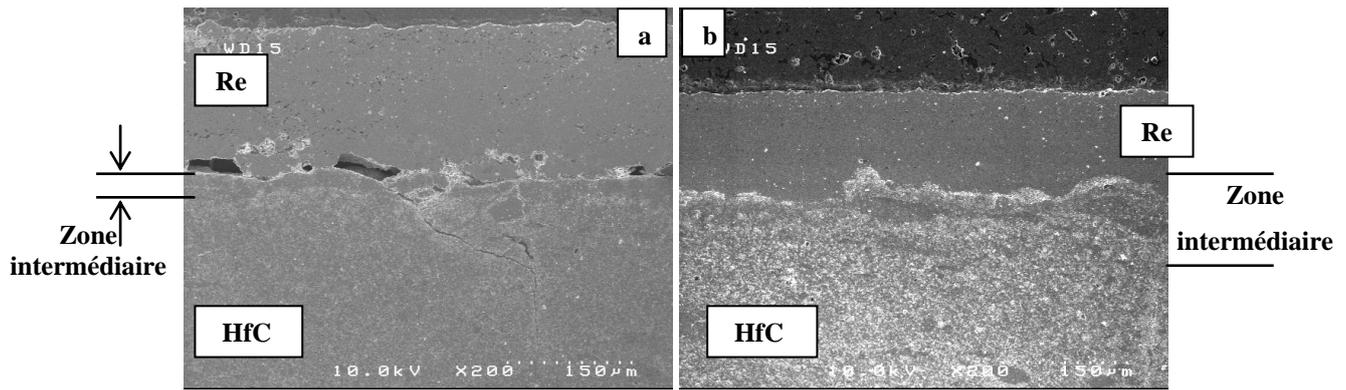


Figure 69 : Clichés mettant en avant la taille de la zone intermédiaire pour des recuits de 5 (a) et 10h (b)

B.4.d. Comportement de l'assemblage Carbone / Carbure de silicium / HfC

On peut constater sur la Figure 70 (a à d) que plus la durée du traitement thermique augmente, plus la fissuration est importante dans le SiC mais moins les fissures progressent vers le substrat.

Ainsi, pour des durées de recuit de plus en plus longues, les fissures deviennent parallèles à la sous-couche de SiC (Figure 70b et 70c) fragilisant ainsi la tenue du carbure d'hafnium. Après 10h de recuit, le dépôt d'HfC s'est désolidarisé du reste de l'échantillon (Figure 70d).

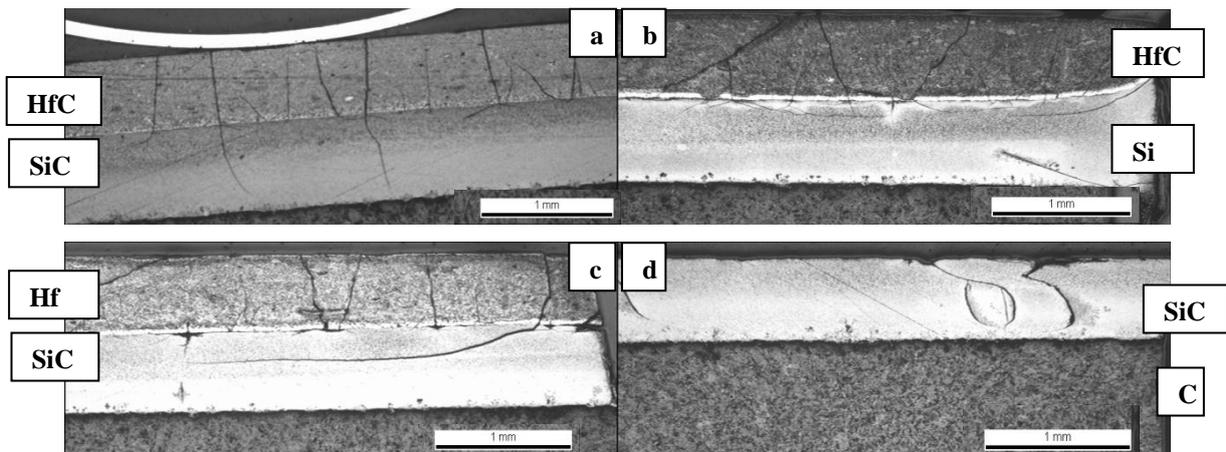


Figure 70 : Clichés optiques des échantillons C/SiC/HfC brut (a), recuit 1h (b), 5h (c) et 10h (d)

B.5. Bilan

Parmi les alternatives proposées, seules les couches de Re et SiC apportent une amélioration significative par rapport à l'assemblage Carbone/HfC. Au contraire de l'hafnium métallique, leur tenue aux traitements thermiques sous atmosphère neutre et leur capacité à dévier les fissures sont intéressantes. Bien que présentant une zone de carburation intéressante qui pourrait être retrouvée en CVD, la couche d'hafnium métallique subit une évolution microstructurale importante et une fragilisation par la présence de la solution solide $\alpha\text{Hf}(\text{C})$ au cours du traitement thermique. Son incapacité à stopper les fissures n'encourage pas à envisager de dépôts d'Hf par CVD.

Le rhénium est l'élément le plus apte à dévier (ou à stopper complètement) les fissures grâce à son caractère ductile en comparaison au SiC.

C. La CVD d'HfC

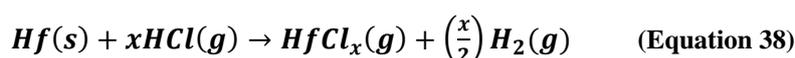
Dans le cadre de l'étude par CVD, les dépôts d'HfC seront donc majoritairement réalisés sur des substrats de carbone préalablement recouverts de SiC ou directement sur des substrats de SiC.

Comme décrit dans le Chapitre II, l'élaboration d'HfC par CVD est possible à partir de deux processus distincts : (1) l'obtention du chlorure d'hafnium $HfCl_x$ puis (2) la réduction du précurseur d'hafnium par le dihydrogène et la réaction en phase gazeuse avec le précurseur de carbone.

Ainsi, la première partie sera tout d'abord consacrée à l'étude cinétique de la chloruration et l'influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse de réaction de l'hafnium métallique avec HCl. L'élaboration de dépôts d'HfC sera ensuite abordée, complétée d'une comparaison avec l'étude thermodynamique du Chapitre III.

C.1. Etude préliminaire : obtention du précurseur d'hafnium $HfCl_x$

L'étude cinétique de la chloruration de l'hafnium (Equation 38) a été menée dans un four à parois chaudes dont le fonctionnement est détaillé dans le Chapitre II. Les informations obtenues dans cette partie permettront de définir des conditions optimales de chloruration pour l'étude de la CVD.



C.1.a. Paramètres expérimentaux

Au cours de cette étude, les effets de la pression, de la température et de l'apport d'HCl ont été examinés. Le Tableau 13 détaille les variations des paramètres expérimentaux. La masse initiale de la charge est fixée à 40g.

Paramètre	Domaine exploré
Température : T	300 – 650 °C
Pression : P	5 – 25 kPa
Débit d'HCl : Q_{HCl}	25 – 150 sccm

Tableau 13 : Domaine expérimental exploré pour l'étude de la chloruration (pour 40g de charge)

En plus de ces trois paramètres, la morphologie de la charge métallique (surface spécifique) peut également avoir un impact sur la vitesse de chloruration, notamment en termes de réactivité initiale avec HCl.

On dispose de trois types de charge métallique :

- l'hafnium électrolytique ($d_{50}=0,85\text{mm}$) a été fourni par Cezus
- la tournure d'hafnium, qui se présente sous formes de copeaux d'usinage, a été fournie par Sigma Aldrich
- l'éponge d'hafnium, d'une granulométrie millimétrique, a été fournie par Alfa Aesar.

C.1.b. Détermination de la vitesse de chloruration k

Par l'utilisation d'un capteur de force, la perte de masse de la charge métallique est enregistrée en fonction du temps. La Figure 71 montre une courbe modèle de la chloruration de l'hafnium électrolytique.

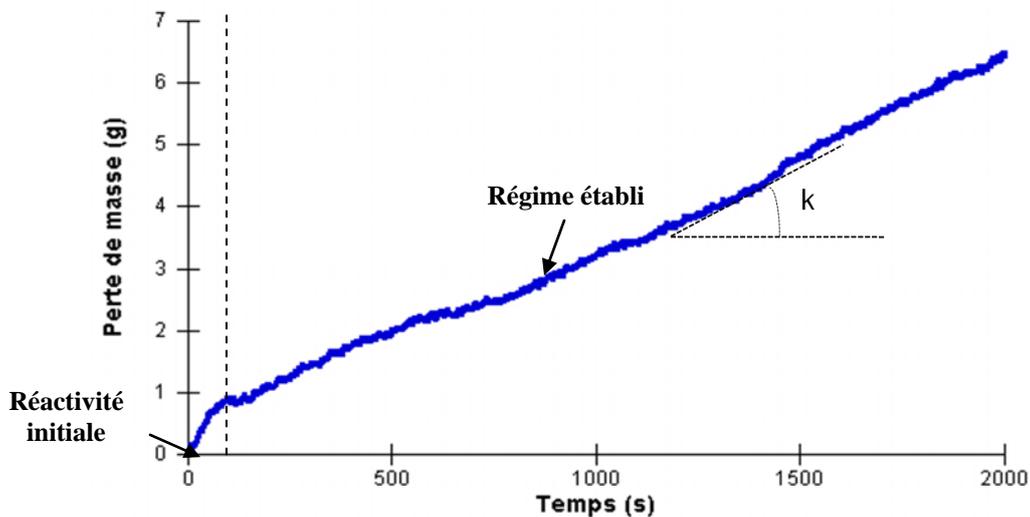


Figure 71 : Evolution de la perte de masse d'hafnium électrolytique en fonction du temps (Paramètres expérimentaux : $P=15\text{kPa}$, $Q_{\text{HCl}}=100\text{sccm}$, $T=650^\circ\text{C}$)

La courbe de la Figure 71 peut se décomposer en deux parties. La chloruration débute dès les premiers instants ce qui correspond à la circulation progressive d'HCl dans le lit métallique. L'étendue de cette phase dépend également de la réactivité initiale de la charge.

Ensuite, on observe un régime linéaire de perte de masse en fonction du temps ce qui va nous permettre de calculer la vitesse de chloruration « k » pour des conditions données de température, de pression et de débit en déterminant la pente moyenne de la courbe dans ce régime.

C.1.c. Influence de la température sur la vitesse de chloruration

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux nécessite la détermination du régime cinétique contrôlant la vitesse de chloruration en fonction de la température.

En effet, l'influence de la pression ou du débit d'HCl sera très différente si l'on se place dans un régime limité par l'apport d'HCl (transfert de matière) ou bien par la réaction chimique. Comme présenté dans le Chapitre II, le premier régime est rencontré aux hautes températures, le second aux

plus basses. C'est pour cela que l'on étudie l'influence de la température dans un premier temps. On fera varier les deux autres paramètres (pression et débit) dans un second temps.

Pour ce faire, on se place à une pression réduite de 15kPa cohérente avec une pression de dépôt CVD [WUN99]. Le débit d'HCl Q_{HCl} , quant à lui, est fixé à une valeur suffisamment élevée de 100sccm. Dans un même temps, on fait varier la température de façon décroissante de 650 à 300°C par intervalle régulier de 50°C. Quelle que soit la température expérimentale, on veille bien à se situer au-delà de la température de condensation d'HfCl₄, chlorure majoritaire formé d'après l'étude thermodynamique (230°C sous 15kPa).

La Figure 72a représente l'évolution de la perte de masse de la charge en fonction du temps pour toutes les températures. La vitesse de chloruration est ensuite tracée en fonction de la température comme le montre la Figure 72b.

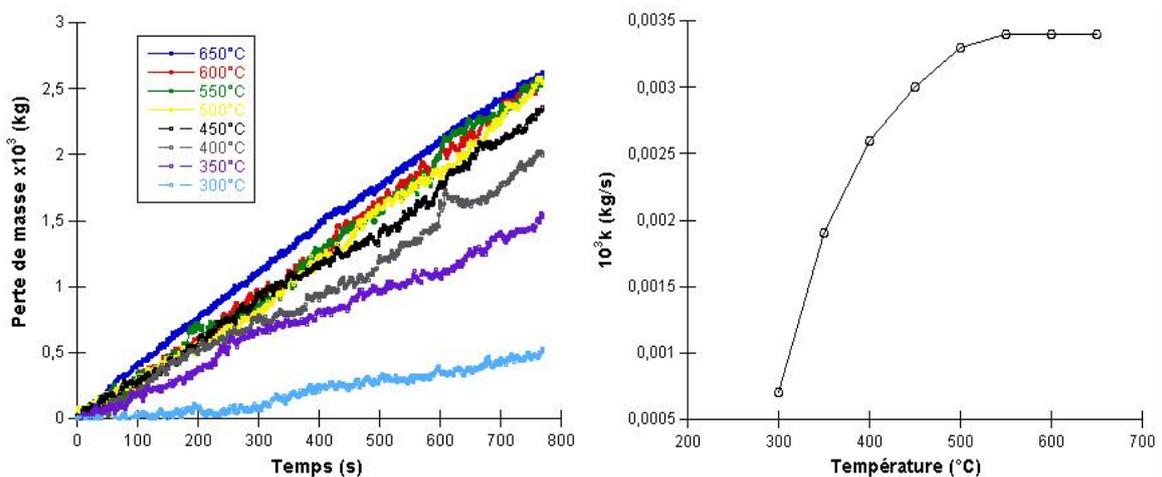


Figure 72: Influence de la température sur la vitesse de chloruration (P=15kPa, Q_{HCl} =100sccm) -
a : Evolution de la perte de masse en fonction du temps pour toutes les températures
b : Evolution de la vitesse de chloruration k en fonction de la température

Les Figures 72a et 72b montrent que la vitesse de chloruration croît avec la température aux plus basses températures. Aux alentours de 500°C, la vitesse « k » se stabilise et atteint un palier. A 300°C, cette vitesse est relativement faible et atteint une valeur de 0,7mg/s.

Afin de déterminer les régimes cinétiques intervenant dans ce processus, il est intéressant de tracer l'évolution de la vitesse dans le diagramme d'Arrhenius en reportant le logarithme népérien de la vitesse « ln k » (k exprimé en kg/s) en fonction de l'inverse de la température 1/T (T exprimée en Kelvin) (Figure 73).

A titre de comparaison, les points correspondant aux débits de 150, 50 et 25sccm à 650°C sont également reportés sur le graphe.

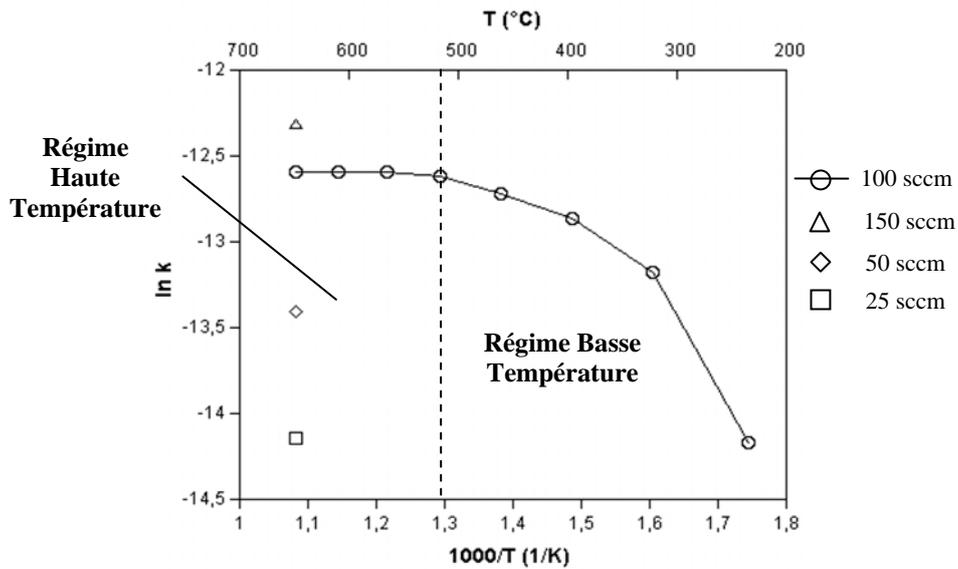


Figure 73: Diagramme d'Arrhenius de la réaction de chloruration ($P=15\text{kPa}$, $Q_{\text{HCl}}=100\text{sccm}$)

Deux régimes distincts sont observés sur la Figure 73.

- A haute température ($T > 500^\circ\text{C}$), la vitesse de chloruration est maximale et n'évolue pas avec la température. Le régime est apparemment limité par l'apport d'HCl. La vitesse devrait être logiquement fortement dépendante du débit.
- A basse température ($T < 500^\circ\text{C}$), un régime fortement activé thermiquement visiblement limité par les réactions chimiques. A l'inverse du premier régime, le débit d'HCl devrait avoir une faible influence sur la vitesse de chloruration.

Notons toutefois dans ce dernier régime que la très faible vitesse mesurée à 300°C est probablement due à une condensation partielle du chlorure formé à la surface de la charge. Bien que condensant à des températures inférieures à 300°C sous pression réduite, il peut participer à la sous-estimation de la vitesse de chloruration.

Dans l'optique de l'utilisation de la chloruration en amont du dépôt par CVD, une vitesse maximale de chloruration est recherchée. De plus, il est important de se placer dans des conditions où la vitesse de chloruration dépend uniquement du débit d'HCl afin de contrôler la quantité de chlorures injectée en CVD. Ainsi, la chloruration devra être menée à une température au moins supérieure à 500°C . L'influence des autres paramètres expérimentaux (pression, débit d'HCl) sera également discutée dans le régime à haute température.

C.1.d. Influence du débit d'HCl

C.1.d.i. Influence sur la vitesse de chloruration

Afin d'examiner l'influence de l'apport d'HCl sur la vitesse de chloruration, quatre débits ont été testés: $Q_{\text{HCl}} = 25, 50, 100, 150\text{sccm}$. L'expérience est menée dans le régime à haute température (650°C) pour une même pression de 15kPa .

L'allure des courbes de chloruration obtenues est décrite dans la Figure 74.

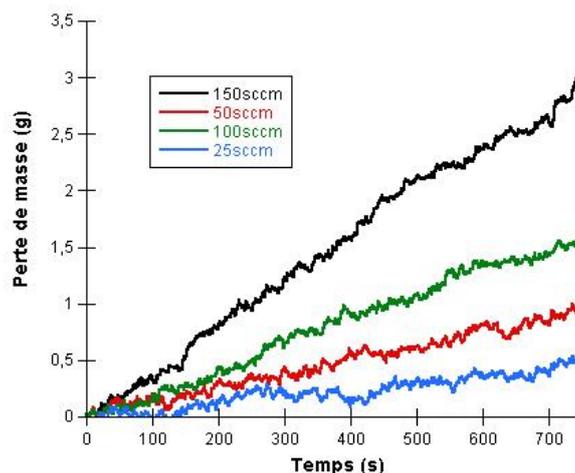


Figure 74: Influence du débit d'HCl sur la vitesse de chloruration dans le régime établi (P=15kPa, T=650°C, hafnium électrolytique)

La Figure 74 montre qu'une augmentation du débit favorise la réaction de chloruration et ce, de façon très importante pour des débits très élevés. Ainsi, pour ces conditions de température et de pression, on se situe bien dans un régime limité par l'apport d'HCl.

L'ajustement de ce débit lors du dépôt par CVD devra donc se faire en fonction de la quantité de chlorures susceptibles de réagir avec le méthane pour former HfC. Afin d'avoir une idée sur le débit de chlorures entrants dans le four de CVD, il convient également d'approcher la stœchiométrie du chlorure majoritaire formé après chloruration.

C.1.d.ii. Discussion sur la stœchiométrie des chlorures formés

Les résultats de la modélisation de la chloruration ont permis de déterminer HfCl_4 comme le chlorure majoritaire entre 300 et 1000°C . Le but de cette étude cinétique est de confirmer que HfCl_4 est bien le produit prédominant formé après chloruration. La détermination de la stœchiométrie des chlorures formés est possible en considérant le rapport entre le nombre de moles de chlore et d'hafnium qui ont réagi, dans l'hypothèse où la chloruration est totale. Il se calcule en utilisant les vitesses de réaction « k » observées ainsi que les débits initiaux d'HCl comme le montrent les Equations 39 et 40 utilisées par SIPP [SIP90].

Exprimons tout d'abord le débit de chlorures métalliques Q_{HfCl_x} en L/s :

$$Q_{HfCl_x} = \frac{V_m \times k}{M_{Hf}} \quad (\text{Équation 39})$$

Avec V_m le volume molaire d'une mole de gaz et M_{Hf} la masse molaire de l'hafnium

On calcule ensuite le rapport atomique (Cl/Hf) x du chlorure en faisant le rapport des débits des espèces chlorées :

$$x = \frac{Q_{HCl}}{Q_{HfCl_x}} \quad (\text{Équation 40})$$

Les résultats pour les différents débits sont reportés dans le Tableau 14 à une température de 650°C pour une pression de 15kPa.

Q_{HCl} (sccm)	k (g.s ⁻¹)	Q_{HfCl_x} (sccm)	Stœchiométrie x
150	$4,5 \cdot 10^{-3}$	37,6	4,0
100	$3,2 \cdot 10^{-3}$	24,4	4,1
50	$1,5 \cdot 10^{-3}$	11,3	4,4
25	$7,2 \cdot 10^{-4}$	5,4	4,6

Tableau 14 : Détermination de la stœchiométrie théorique des chlorures métalliques formés pour chaque débit d'HCl (T=650°C, P=15kPa)

D'après ces estimations, le chlorure majoritaire formé est bien HfCl₄ et ce, quel que soit le débit d'HCl considéré. Ces résultats correspondent bien aux observations faites lors de la modélisation thermodynamique.

Au vu de ces résultats et sachant Cl/Hf \approx 4, la quantité de chlorures formés pourra donc être directement déduite du débit d'HCl en divisant ce dernier par 4.

C.1.e. Influence de la pression

Afin d'étudier l'impact de la pression sur le processus de chloruration, on se place dans le régime à haute température en considérant un débit suffisant de 150sccm pour faciliter l'observation des phénomènes. Trois pressions différentes sont étudiées: 5, 15 et 25kPa.

En se plaçant dans le régime linéaire de chloruration, les vitesses de réaction peuvent être déterminées à l'aide du graphe de la Figure 75.

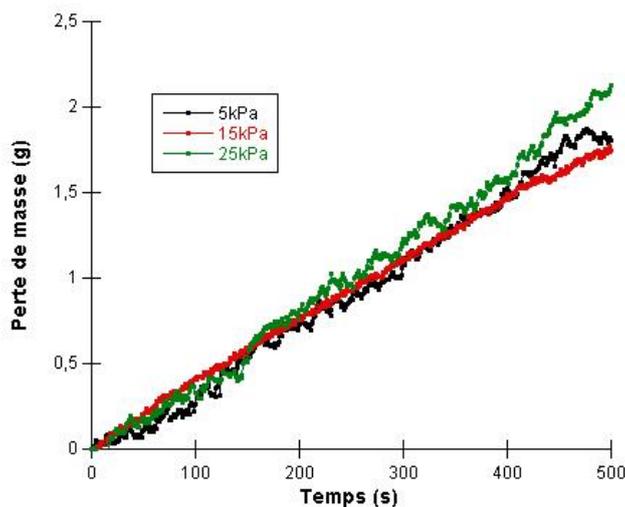


Figure 75: Influence de la pression sur la vitesse de chloruration ($T=650^{\circ}\text{C}$, $Q_{\text{HCl}}=150\text{sccm}$)

La Figure 75 montre bien que la pression, à une température de 650°C , n'a pas d'influence sur la cinétique de chloruration. Au vu des résultats ci-dessus, on a donc la confirmation que l'on se situe dans un régime à haute température avec limitation de la vitesse de chloruration par l'apport d'HCl.

C.1.f. Influence de la nature de la charge métallique

Les vitesses de chloruration des tournures, des éponges ainsi que l'hafnium électrolytique sont reportées sur la Figure 76.

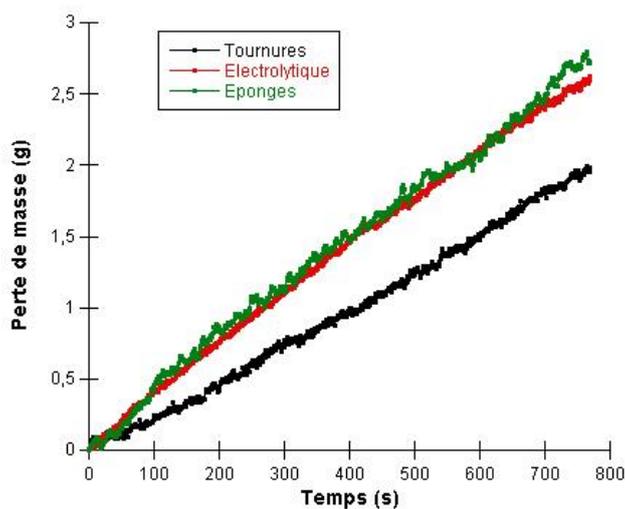


Figure 76: Influence de la forme de la charge sur la vitesse de chloruration ($P=15\text{kPa}$, $T=650^{\circ}\text{C}$, $Q_{\text{HCl}}=100\text{sccm}$)

Les résultats montrent une faible différence de réactivité en fonction de la charge considérée :

- les éponges d'hafnium et l'hafnium électrolytique possèdent des réactivités relativement proches.
- Les tournures d'hafnium observent un retard à la chloruration du fait de leur faible surface spécifique avant d'atteindre une vitesse proche de celle des deux autres charges.

L'analyse de la surface au cours de la réaction a été faite. Les clichés MEB (Figures 77 à 79) montrent la modification de ces surfaces pour chaque charge avant et après 1800 secondes de chloruration.

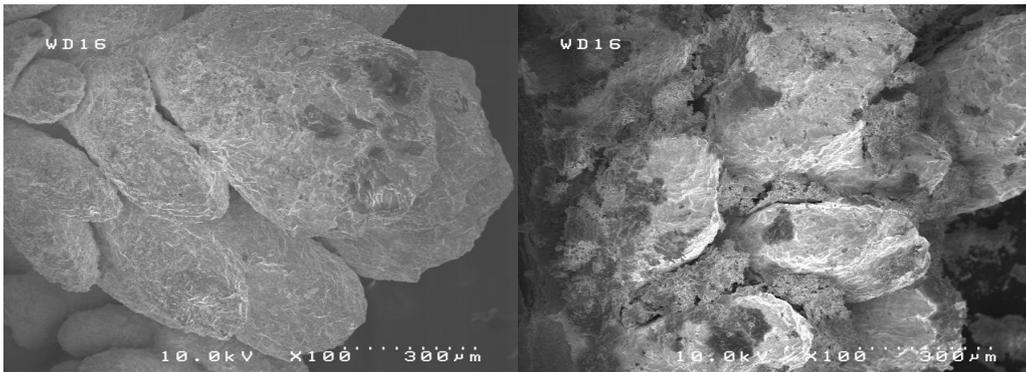


Figure 77: Morphologie de l'hafnium électrolytique avant (a) et après 1800s de chloruration (b)

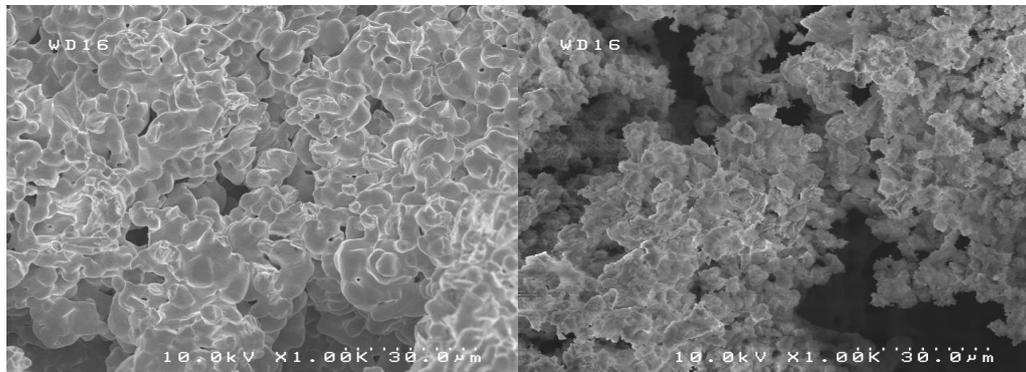


Figure 78: Morphologie des éponges d'hafnium avant (a) et après 1800s de chloruration (b)

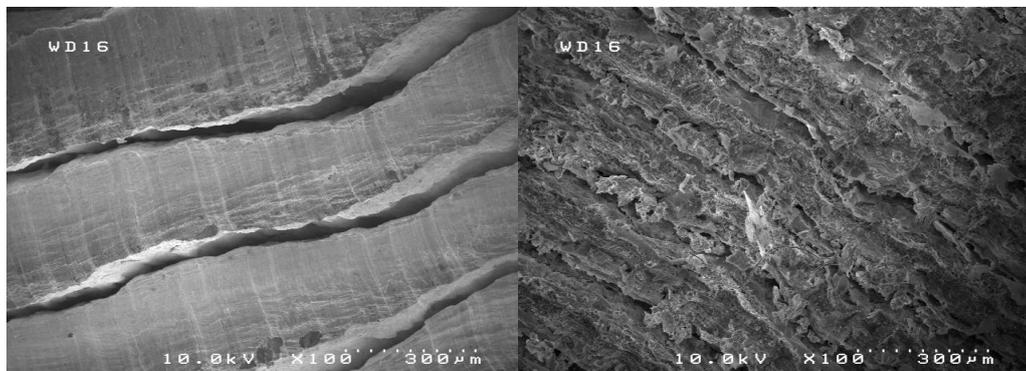


Figure 79: Morphologie des tournures d'hafnium avant (a) et après 1800s de chloruration (b)

Une modification importante de la surface des charges est observée à partir des Figures 77 à 79. Malgré la faible influence de l'évolution de la surface de réaction sur la vitesse établie de chloruration, ces modifications de surface après chloruration peuvent expliquer l'attaque progressive d'HCl sur les tournures (ayant une surface qui évolue peu). En revanche, les deux autres charges réagissent quasiment instantanément avec une évolution notable de leur morphologie. Sachant que les réactivités de ces trois charges sont très proches, on veillera, dans notre cas, à privilégier **l'hafnium électrolytique**, moins onéreux que les autres charges.

C.1.g. Bilan de l'étude préliminaire de chloruration

Au cours de cette étude, l'influence des paramètres expérimentaux a été étudiée et les différents régimes ont été mis en évidence en fonction de la température.

Aux hautes températures (>500°C), la réaction semble limitée par l'apport d'HCl. Faiblement activé thermiquement, ce régime est peu dépendant de la pression mais fortement dépendant du débit. En revanche, aux basses températures, la réaction semble davantage gouvernée par la réaction chimique de chloruration. Il a été vérifié que la pression n'influe pas sur la vitesse de chloruration dans le régime gouverné par l'apport d'HCl, au contraire du débit d'HCl, dont l'augmentation accélère fortement la vitesse de chloruration.

Ces résultats préconisent donc de chlorurer l'hafnium en amont de la CVD à des températures supérieures à 500°C à des pressions réduites.

Le rapport atomique Cl/Hf a également été estimé afin d'évaluer la stœchiométrie moyenne des chlorures. Le chlorure majoritaire est le tétrachlorure HfCl₄ quel que soit le débit considéré. Cette information sera utilisée afin de déterminer la quantité de chlorures produits directement à partir du débit d'HCl, information très importante en vue de la réaction de ce chlorure en CVD. La présence de sous-chlorures HfCl₃ et HfCl₂ sera possible dans le réacteur de CVD en ajustant la quantité d'H₂ à injecter afin de permettre la réduction d'HfCl₄.

Le Tableau 15 synthétise les conditions de chloruration sélectionnées pour la phase de chloruration couplée à la CVD en s'appuyant sur les résultats de cette étude.

Paramètre	Etude préliminaire	Chlorureur couplé à la CVD
Température	Travail au-delà de 500°C pour se placer en régime HT	T = 700°C
Pression	Pas d'influence de la pression dans le régime HT	Pression réduite identique à celle du four de CVD : 15kPa
Débit d'HCl	Augmentation de la vitesse de chloruration avec le débit	Ajustement de la quantité d'HfCl ₄ à injecter par rapport aux autres réactants (H ₂ et CH ₄)
Quantité d'hafnium dans le chlorureur	40g	3kg
Condensation d'HfCl ₄	320°C à la pression atmosphérique 230°C sous 15kPa	Liaison entre le chlorureur et le four de CVD chauffée à 500°C
Charge métallique	Pas d'influence sur la vitesse de chloruration dans le régime HT	Hafnium électrolytique

Tableau 15 : Tableau de synthèse des paramètres retenus pour l'étape de chloruration couplée à la CVD

C.2. Obtention du carbure HfC par CVD

Dans l'étude de la CVD d'HfC, l'étude de l'influence des débits de gaz, de température et de pression est également importante afin de contrôler la microstructure, la composition et l'épaisseur du dépôt obtenu. Si les gammes de température et de pression peuvent être trouvées dans la littérature, la proportion des gaz injectés (réactants et gaz vecteur, gaz réducteur) en CVD constitue un point dur qu'il faut maîtriser dans la perspective d'un dépôt convenable.

Ainsi, la recherche de conditions pertinentes de dépôt permettant une étude paramétrique sera abordée dans la première partie. Par la suite, l'étude des paramètres expérimentaux sera examinée.

C.2.a. Recherche des conditions pertinentes de dépôt

C.2.a.i. Paramètres expérimentaux

Dans le cadre de cette étude préliminaire, on choisit dans un premier temps de fixer les valeurs de la température et la pression totale de dépôt à respectivement 1050°C et 15kPa. Le choix d'une température maximale a été dicté par les résultats de la modélisation thermodynamique qui montrait que l'augmentation de ce paramètre favorisait le dépôt d'HfC. La valeur de la pression a, quant à elle, été tirée de la littérature [WUN99] et a été fixée à 15kPa. Le temps de chacune des expériences est fixé à 3h30. Des échantillons de carbure de silicium de rugosité différente sont utilisés en guise de substrat : (1) un SiC polycristallin fritté (Réf : Boostec) et (2) un wafer de SiC (Réf : Technical Glass).

Un intérêt particulier est apporté à la dilution des chlorures dans l'hydrogène défini par le rapport γ (Equation 41) ainsi qu'au débit d'argon introduit dans le processus de chloruration. Le premier paramètre peut avoir une influence directe sur l'efficacité de la réduction des chlorures HfCl₄ en phase gazeuse, la diminution du second pourrait permettre d'augmenter le temps de séjour t_s (Equation 42) des espèces gazeuses dans la zone chaude (d'une hauteur de 15 cm) et donc de favoriser le dépôt d'HfC.

$$\gamma = \frac{Q_{H_2}}{Q_{HfCl_4}} \quad (\text{Equation 41}) \quad t_s = \frac{V}{Q_0 \frac{P_0 T}{P T_0}} \quad (\text{Equation 42})$$

Avec P_0 et T_0 les pressions dans les conditions standards (10^5 Pa, 293 K)

Q_0 : débit dans la zone chaude et V : Volume de la zone chaude ($\pi \times (12^2/4) \times 15 \approx 1696 \text{ cm}^3$)

Les conditions de dépôt testées sont résumées dans le Tableau 16.

<i>Paramètre étudié</i>	γ	<i>Débit d'argon</i> (cm^3/mn)	<i>Débit total</i> (cm^3/mn)	<i>Temps de</i> <i>séjour (s)</i>
Dilution d'HfCl ₄ dans H ₂	32	900	2850	1,09
	17	900	2100	1,48
	8,5	900	2150	1,45
.....				
Diminution du débit d'argon	17	350	1550	2

Tableau 16 : Paramètres étudiés dans le cadre de la recherche des conditions pertinentes de dépôt

C.2.a.ii. Influence de la diminution du rapport γ

- Cas des dilutions élevées

Dans le cas de dilutions élevées ($\gamma=32$), la Figure 80 (a et b) montre les dépôts obtenus sur le substrat de SiC fritté vus de dessus et en coupe.

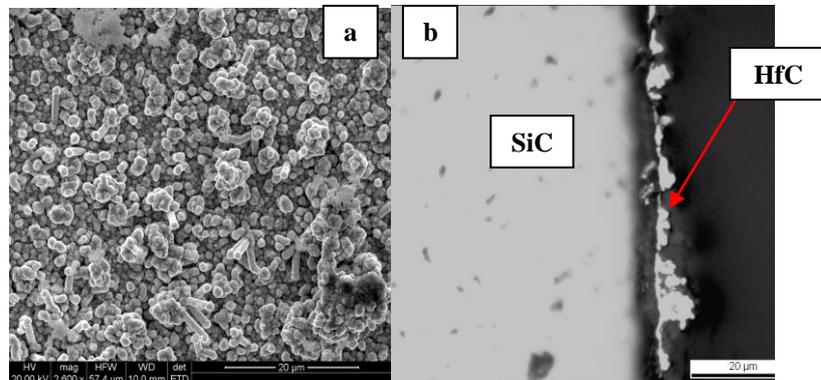


Figure 80: Observations MEB du substrat de SiC fritté revêtu d'HfC de dessus (a) et en coupe (b)

Que ce soit pour le SiC fritté ou le wafer, le dépôt d'HfC observé est fortement irrégulier, fragile et surtout non adhérent au substrat se décollant facilement lors du tronçonnage pour l'observation en coupe (Figure 80b). Due notamment à l'équilibre thermodynamique entre le SiC et HfC, cette décohésion du carbure d'hafnium est également très importante compte tenu de la forte cristallinité du dépôt. En effet, la Figure 80a témoigne d'une croissance aléatoire des grains au détriment de leur germination.

- Cas des dilutions intermédiaires et des faibles dilutions

Que ce soit dans le cas de dilutions intermédiaires et faibles ($\gamma=17$ et 8,5), un comportement similaire est observé. La Figure 81a représente un dépôt obtenu pour une dilution intermédiaire et fait apparaître une microstructure plus fine que dans le cas des fortes dilutions (Figure 80a). Dans ce cas, une taille de grains d'environ 1µm a été obtenue. La Figure 81b montre le dépôt nettement plus homogène et qui recouvre l'intégralité du substrat. La couche de carbure déposé est toutefois rugueuse et non adhérente.

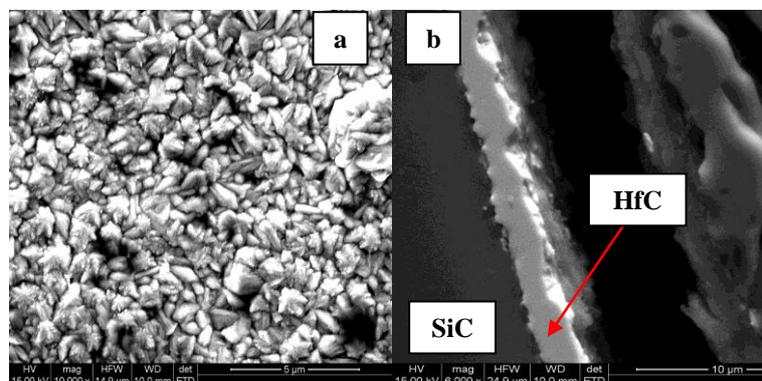


Figure 81: Observations MEB du SiC fritté revêtu d'HfC vu de dessus (a) et en coupe (b) ($\gamma=17$)

Les résultats sont semblables pour les dépôts sur wafer de SiC comme le montre la Figure 82.

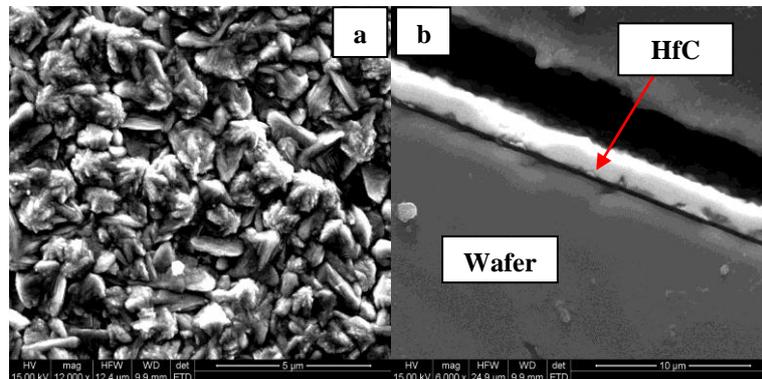


Figure 82 : Observations MEB du wafer de SiC revêtu d'HfC vu de dessus (a) et en coupe (b) ($\gamma=17$)

La microstructure obtenue dans le premier cliché (Figure 82a) est semblable à celle qui a été observée dans le cas du substrat de SiC fritté avec une taille de grains similaire. La vue en coupe montre également que l'épaisseur de dépôt est semblable à celle de l'échantillon précédent.

Toutefois, une décohésion plus importante peut être remarquée dans le cas du wafer de SiC. Ceci peut s'expliquer par la rugosité beaucoup moins importante de ce substrat. Cette faible rugosité du substrat montre également la fragilité du dépôt qui apparaît très fissuré comme le montre la Figure 83.

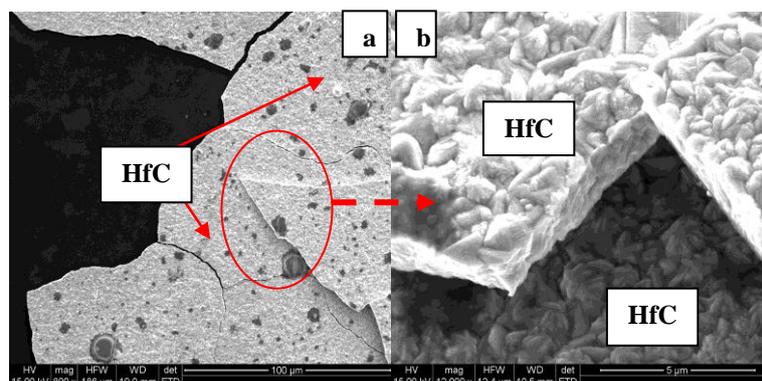


Figure 83 : Observations MEB du dépôt d'HfC fissuré en (a) x800 et (b) x12000 ($\gamma=17$)

La Figure 83a montre un cliché intéressant d'une lamelle d'HfC totalement décollée au dessus du dépôt d'HfC resté adhérent au substrat. Comme le montre la Figure 83b, la cristallinité du dépôt est présente sur l'ensemble de l'épaisseur de la lamelle décollée témoignant d'une morphologie encore peu satisfaisante dans l'ensemble du dépôt.

- Bilan

La variation de la dilution des chlorures métalliques dans l'hydrogène a un effet important sur la qualité des dépôts d'HfC obtenus.

En effet, le changement de paramètre pour un dépôt sur SiC a privilégié une microstructure plus fine d'HfC grâce à une augmentation du temps de séjour et donc à un mélange des gaz plus efficace. La morphologie des grains est identique quelle que soit la nature du substrat de SiC.

La diminution du débit d'hydrogène a donc été bénéfique à un dépôt sur SiC avec une concentration plus importante de chlorures dans l'ensemble du mélange gazeux d'une part et la diminution du débit total de gaz d'autre part. Cette dernière observation encourage donc à mener les expériences de dépôts d'HfC aux dilutions les plus faibles ($\gamma=8,5$) car permettant une augmentation du temps de séjour.

Dans la perspective d'une augmentation encore plus importante du temps de séjour, l'influence de la diminution de la quantité d'argon sera à son tour discutée dans la partie suivante. Cette quantité ne peut qu'être très peu modifiée car une circulation minimale de ce gaz dans la double enveloppe est technologiquement nécessaire afin d'éviter les retours de chlorures dans le chlorureur.

C.2.a.iii. Influence de l'apport d'argon

Dans des conditions de faibles dilutions ($\gamma=8,5$), l'apport d'argon provenant du chlorureur a été ramené de 900 à 350 sccm.

La Figure 84 présente la morphologie du dépôt obtenu sur le wafer.

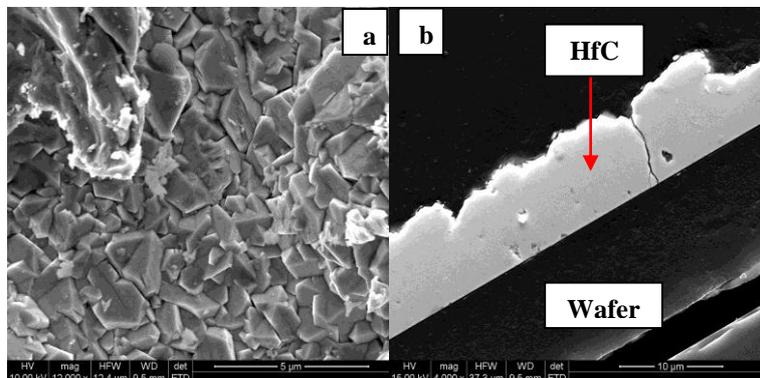


Figure 84 : Observations MEB du wafer de SiC revêtu d'HfC vu de dessus (a) et en coupe (b) après diminution du débit d'argon

La Figure 84 montre que la diminution du débit d'argon n'a pas eu d'impact sur la microstructure et la taille des grains d'HfC formés. D'une taille d'environ 2µm environ, la morphologie a été très peu modifiée (Figure 84a).

En revanche, cette diminution a permis d'augmenter le temps de séjour des espèces gazeuses dans la zone chaude et d'augmenter par ce biais la vitesse de dépôt du carbure. En effet, celle-ci permet d'obtenir des épaisseurs de l'ordre de 10µm (Figure 84b) par rapport aux 2µm dans le cas d'un débit d'argon élevé. Toutefois, l'augmentation de la vitesse de dépôt provoque une fissuration du carbure.

C.2.a.iv. Conclusions sur l'étude de la recherche des conditions pertinentes de dépôt

Dans cette étude, l'accent a été mis sur l'importance de réaliser les expériences de dépôt à des dilutions de chlorures raisonnables. En effet, des valeurs de γ trop élevées ne conduisent pas à des dépôts mais plutôt à de la croissance anarchique de grains. Ainsi, pour l'étude paramétrique de la CVD, une valeur de γ de 8,5 sera utilisée.

Concernant l'apport d'argon provenant du processus de chloruration, ce dernier doit être réduit au minimum car il augmente le débit total et donc il diminue le temps de séjour des espèces gazeuses. Une valeur de 350 sccm a donc été retenue. En revanche, cette condition favorable de dépôt permet l'obtention de dépôts épais ($\approx 10\mu\text{m}$) susceptibles de se fissurer. Pour cela, une diminution du temps expérimental a été privilégiée plutôt qu'une diminution de la vitesse de dépôt.

Néanmoins, quelles que soient les conditions d'élaboration, tous les dépôts sont cristallisés et leur croissance est cependant mal contrôlée et ce, malgré l'utilisation de conditions de plus en plus favorables. On peut donc supposer que des paramètres tels que la pression et surtout la température peuvent être modifiés dans l'optique d'une diminution de la taille des grains tendant vers une microstructure nanocristalline.

C.2.b. Etude paramétrique

En utilisant les conditions définies dans la partie précédente en termes de dilution et de débit total, une attention particulière a été apportée à l'influence de paramètres d'élaboration tels que la pression, la température et le temps de dépôt. Le but de cette étude est de sélectionner des conditions optimales d'élaboration pour le matériau multicouche (HfC/SiC)_n.

C.2.b.i. Paramètres expérimentaux

Les différentes valeurs des paramètres étudiés sont regroupées dans le Tableau 17.

Paramètre étudié	Temps (heures)	Pression (kPa)	Température (°C)
Durée du dépôt	1	15	1050
	1,5		
	2		
	3,5		
Pression totale	2	2,5	1050
		5	
		15	
Température de dépôt	2	15	950
			1000
			1050

Tableau 17 : Paramètres expérimentaux étudiés dans l'étude paramétrique des dépôts d'HfC

Les valeurs de référence pour la pression et la température restent inchangées par rapport à celles de la partie précédente. En revanche, le temps de dépôt a été ramené à 2 heures au vu des phénomènes de fissuration et/ou de décohésion susceptibles d'apparaître dans le cas de dépôts trop épais. Des expériences menées à temps différents permettront de dégager, le cas échéant, une vitesse de dépôt.

L'étude de la pression peut être justifiée par le fait que ce paramètre intervient directement sur le temps de séjour. Sa diminution devrait permettre l'élaboration de dépôts moins épais et plus adhérents. Les effets attendus suite à une variation de température concernent surtout une modification de la taille de grains, problème majeur rencontré dans le cadre de l'étude précédente. Ainsi, des dépôts ont également été élaborés à plus basse température (950 et 1000°C) dans le but d'en affiner la microstructure.

Les substrats utilisés sont des échantillons de graphite recouverts de 40 µm de SiC déposé par CVD. Ils ont été élaborés par le laboratoire du LTMEx situé au CEA de Saclay.

Ce type de substrat permet de se rapprocher des conditions d'élaboration qui seront utilisées dans le matériau multiséquentiel, dans lequel chacune des couches d'HfC sera en contact avec du SiC déposé par CVD.

C.2.b.ii. Effet du temps de dépôt

La Figure 85 (a à c) présente les clichés MEB des dépôts d'HfC obtenus après respectivement 1, 1,5 et 2 heures.

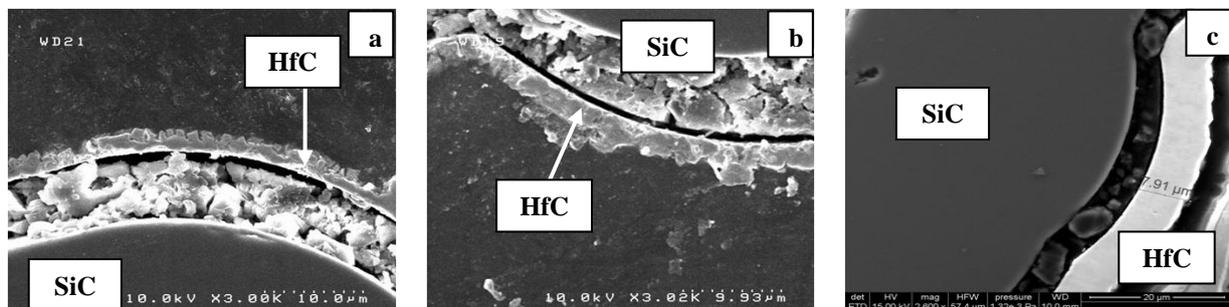


Figure 85 : Clichés MEB des dépôts d'HfC après (a) 1h, (b) 1,5h et (c) 2h (1050°C, 15kPa)

Les épaisseurs de carbure obtenues augmentent avec le temps de dépôt comme le montre la Figure 86 avec une élévation brutale de la vitesse entre 1,5 et 2 heures, signe de l'établissement progressif de la réaction de dépôt dans le réacteur. En tenant compte de ce phénomène, une vitesse d'environ 3,5 µm/h a été calculée (Figure 86).

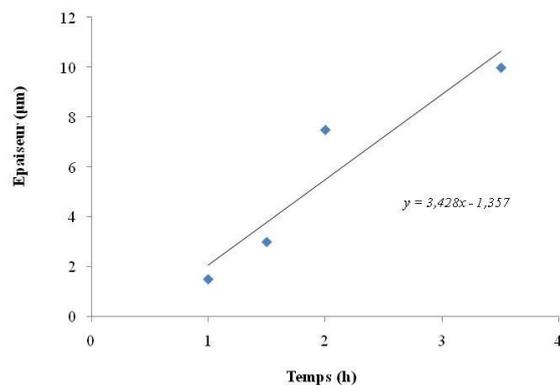


Figure 86 : Evolution de l'épaisseur de dépôt avec le temps

Quelle que soit la durée, le dépôt apparaît systématiquement décollé du fait de la cristallinité trop importante du carbure, causée par la température de dépôt, comme le montre le graphe obtenu par diffraction des rayons X (Figure 87). Les pics d'HfC y apparaissent comme très fins et intenses indiquant une cristallisation importante.

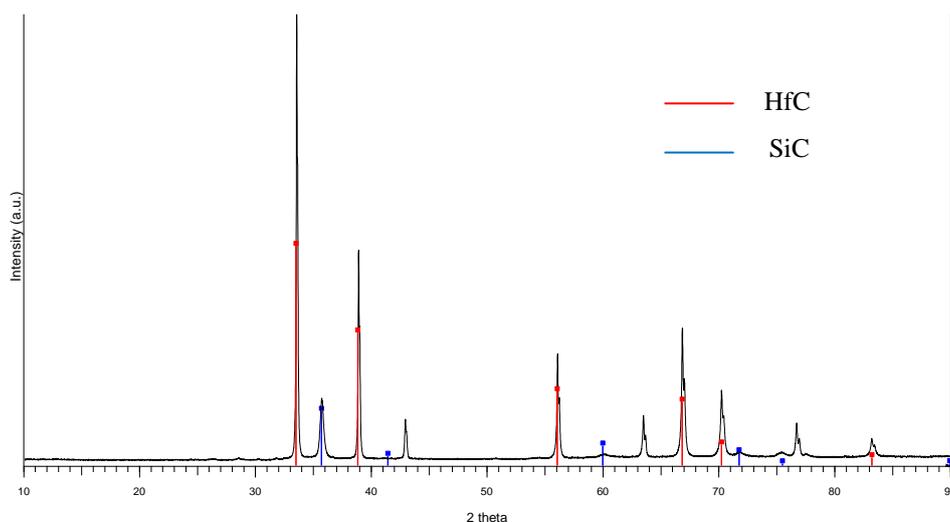


Figure 87 : Diffraction des rayons X du dépôt d'HfC obtenu après 1 heure (1050°C, 15kPa)

C.2.b.iii. Influence de la pression totale

L'effet d'une diminution de la pression totale dans le réacteur de CVD a également été examiné en abaissant successivement la pression à 5 puis 2,5kPa. Les résultats attendus concernent surtout une diminution de la vitesse de dépôt consécutive à un temps de séjour des espèces gazeuses moins important.

Les dépôts observés au MEB pour une température de 1050°C et un temps de dépôt de 2 heures sont présentés dans la Figure 88.

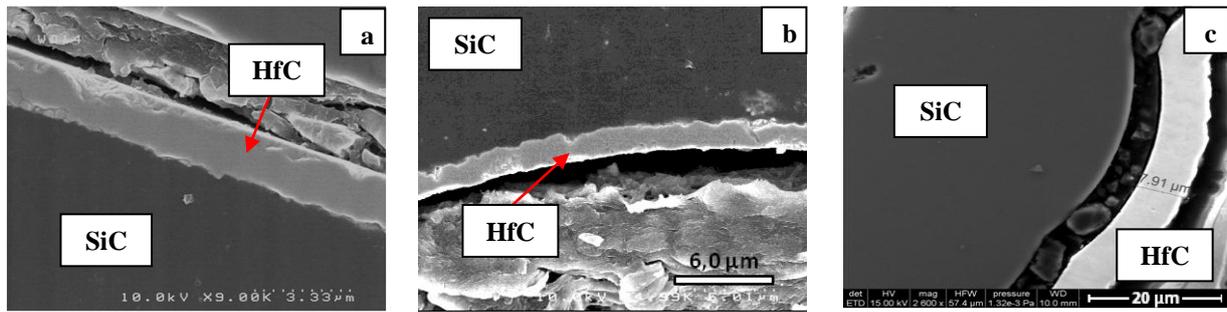


Figure 88 : Clichés MEB des dépôts d’HfC réalisés à 2,5 (a), 5 (b) et 15kPa (c) (1050°C, 2h)

Pression totale (kPa)	Epaisseur de dépôt (μm)
2,5	1,6
5	1,5
15	7,5

Tableau 18 : Epaisseur de dépôt d’HfC pour les différentes pressions totales dans le réacteur de CVD

Aux faibles pressions (2,5 et 5 kPa), l’épaisseur de dépôt est d’environ 1,5 μm (Tableau 18), témoignant d’une vitesse de dépôt beaucoup moins importante qu’à pression plus élevée. Ces dépôts ont toutefois tendance à rester adhérents au substrat de SiC car plus fins. Cette faible épaisseur est donc en accord avec nos prévisions qui soulignaient l’importance de la diminution du temps de séjour, paramètre fortement dépendant de la pression de dépôt.

Notons également que des expériences ont également été réalisées à plus haute pression (25kPa). Ces conditions n’ont donné lieu à aucun dépôt observable continu ou régulier. Ceci peut s’expliquer par la dilution trop importante des espèces réactives (HfCl₄, CH₄ et H₂) dans l’argon, gaz vecteur servant à la montée en pression du système avant l’expérience.

Dans la perspective de l’élaboration des dépôts multicouches, des conditions de basse pression seront sélectionnées afin de favoriser les dépôts de faibles épaisseurs car plus adhérents et moins sujets à la fissuration.

Que ce soit pour l’étude de l’influence du temps ou bien celle concernant la pression totale, la forte cristallisation du dépôt semble indiquer que la température de travail joue un rôle très important dans la microstructure et l’adhérence du carbure. En effet, dans l’optique de la réalisation de protection contre l’oxydation, une cristallinité relativement faible est requise. Ainsi, l’influence d’une diminution de la température de travail sur l’aspect d’HfC a également été étudiée.

C.2.b.iv. Influence de la température

Comme l'indique le Tableau 17, deux températures supplémentaires ont été testées par rapport à la température de référence de 1050°C : 950 et 1000°C. L'objectif de ces diminutions est d'affiner la microstructure des dépôts d'HfC qui s'est révélée grossière dans les deux études précédentes.

La Figure 89 représente les vues en coupe des dépôts d'HfC sur SiC pour chacune des températures.

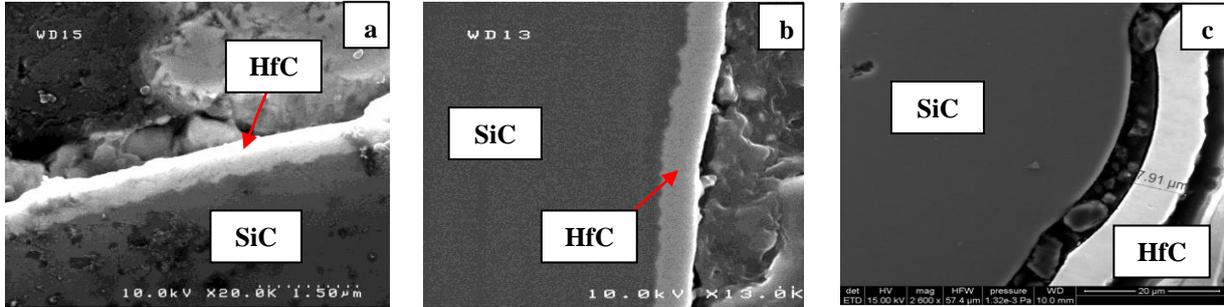


Figure 89 : Clichés MEB des dépôts d'HfC réalisés à 950 (a), 1000 (b) et 1050°C (c) (15kPa, 2h)

L'observation de ces clichés montre qu'une diminution de la température est favorable à l'obtention d'un dépôt plus homogène et continu en abaissant la cristallinité des dépôts. Bien que défavorables en termes de vitesse de dépôt, les expériences aux plus basses températures semblent permettre l'élaboration d'un carbure présentant une meilleure tenue mécanique.

Les Figures 90 et 91 présentent les deux clichés de diffraction des rayons X des dépôts d'HfC pour les 2 températures inférieures.

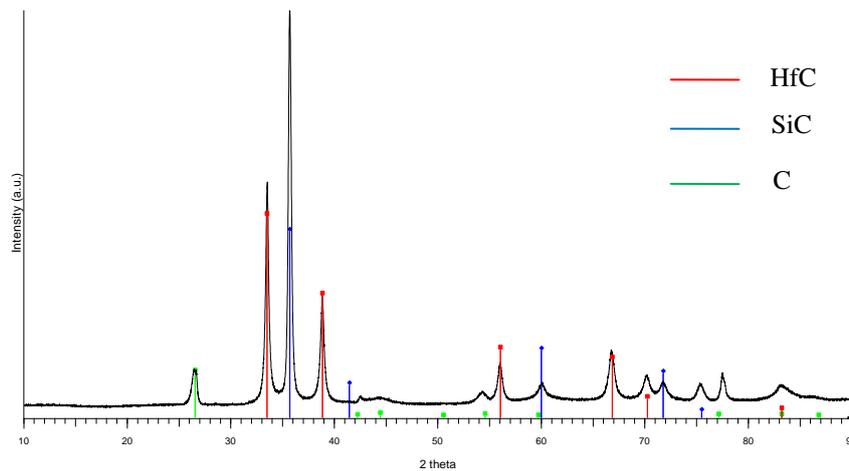


Figure 90 : Diffraction des rayons X des dépôts d'HfC réalisés à 950°C

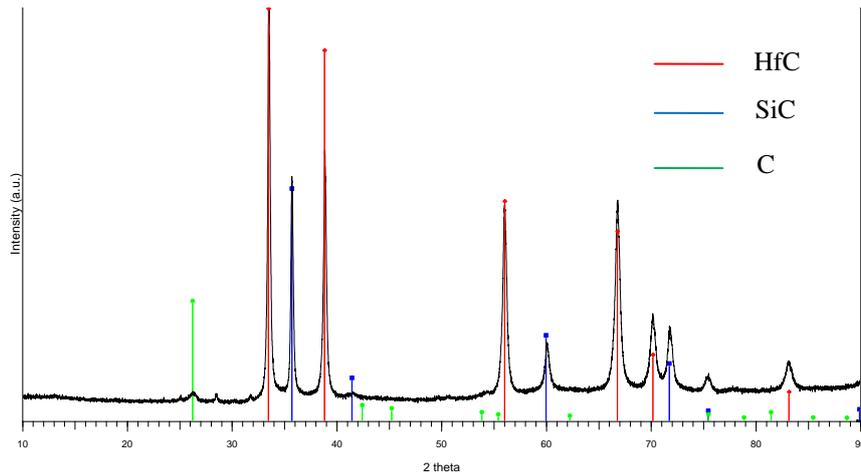


Figure 91 : Diffraction des rayons X des dépôts d’HfC réalisés à 1000°C

En comparant ces deux graphes de diffraction avec le celui réalisé sur le dépôt à 1050°C (Figure 87), l’élargissement progressif des pics de diffraction d’HfC de 1050 à 950°C indique que la taille de grains du carbure diminue avec la température et permet un affinement de la microstructure. Ceci est parfaitement illustré par la Figure 92. La taille moyenne des grains passe d’environ 3µm à une dimension submicronique à 1000°C.

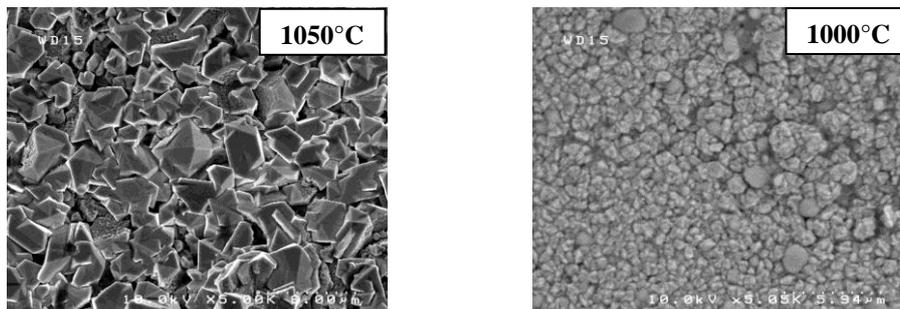


Figure 92 : Clichés MEB de dessus montrant la microstructure des dépôts obtenus à 1050 et 1000°C

Les Figures 90 et 91 indiquent aussi une apparition progressive du carbone au fur et à mesure que l’on abaisse la température. A 950°C, l’excédent de carbone est suffisamment important pour être détecté en DRX. Ce phénomène peut s’expliquer par un craquage préférentiel du méthane aux plus basses températures et une réduction des chlorures par l’hydrogène moins efficace. Bien que pouvant avoir un rôle bénéfique en abaissant le CDT du dépôt d’HfC, ce carbone excédentaire peut avoir un effet néfaste sur la résistance à l’oxydation de la PAO.

Enfin, l’écart entre les faibles épaisseurs de dépôt observées aux plus basses températures et celle reportée à 1050°C montre que le dépôt d’HfC est fortement activé thermiquement entre 1000 et 1050°C (Figure 93: écart de 7µm).

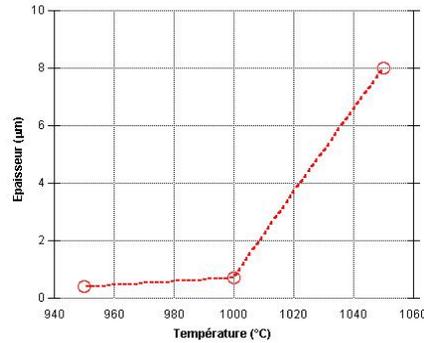


Figure 93 : Evolution de l'épaisseur des dépôts d'HfC en fonction de la température

C.2.b.v. Discussion : choix des conditions de dépôt d'HfC dans le multicouche

L'étude paramétrique a permis de mettre en avant des tendances sur l'influence de paramètres expérimentaux tels que la pression, le temps et la température de dépôt. L'examen de chacun de ces paramètres a permis de sélectionner des conditions compatibles avec l'élaboration d'un matériau multiséquentiel (HfC/SiC)_n.

Le paramètre qui semble jouer un rôle essentiel sur la tenue mécanique et la microstructure des dépôts est la température. En procédant à une diminution de 50°C, la taille de grains a été diminuée (Figure 92) et l'adhérence aux substrats de SiC semble sensiblement meilleure.

Toutefois, l'expérience menée à 950°C a fait apparaître un excédent de carbone détectable en DRX. Une température intermédiaire de 1000°C semble donc apporter le meilleur *satisfecit* en termes de composition chimique (obtention d'un dépôt d'HfC seul) et de faible cristallinité (obtention de grains de taille submicronique) des dépôts.

Concernant la pression, cette dernière semble jouer un rôle moins important sur la morphologie des dépôts mais impacte sur le temps de séjour des espèces dans le réacteur. En effet, sa diminution mène à l'élaboration de dépôts plus fins, moins sujets à la fissuration et/ou à la décohésion. De plus, la tenue d'expérience à trop haute pression n'a pas conduit à l'élaboration d'un dépôt car ne permettant une réduction efficace des espèces réactives. C'est pourquoi une pression de l'ordre de 5kPa a été retenue.

Un temps expérimental de 2 heures sera utilisé pour les dépôts d'HfC dans le matériau multicouche. En effet, l'élaboration de dépôts avec cette durée, dans les conditions de température et de pression sélectionnées, conduit aux épaisseurs de dépôts désirées et comprises entre 1 et 2µm.

C.2.c. Comparaison avec les résultats de la modélisation thermodynamique

Les résultats de la modélisation thermodynamique présentés dans le Chapitre III ont permis d'appréhender et d'évaluer les tendances du système réactionnel Hf-C-H-Cl. Consécutivement à l'étude paramétrique qui traite de la cinétique de dépôt, il est intéressant de comparer ces deux résultats en termes de composition chimique du carbure réfractaire d'une part et de l'influence des paramètres de température et de pression d'autre part.

C.2.c.i. Composition chimique du carbure

Suite à la recherche des conditions pertinentes de débits, les conditions d'élaboration des dépôts d'HfC peuvent être reportées dans le diagramme prévisionnel de dépôt tracé pour 5kPa et 1000°C (Figure 94).

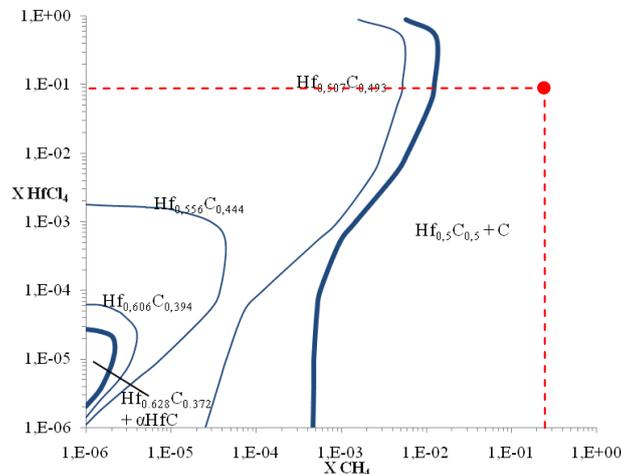


Figure 94 : Report des conditions de dépôt d'HfC dans le diagramme thermodynamique de dépôt à 1000°C et 5kPa

Bien que la modélisation thermodynamique prévoit un co-dépôt de carbone dans la couche de carbure, la composition chimique du carbure d'hafnium obtenu ne fait apparaître un excédent de carbone qu'aux basses températures (950°C, 1000°C) et non à 1050°C. Les diagrammes de dépôt à 1000 et 1050°C étant quasiment identiques, on peut supposer que l'apparition de carbone est due à un aspect purement cinétique basé sur une réduction moins efficace des chlorures aux plus basses températures défavorisant ainsi le dépôt d'HfC au profit d'un dépôt de carbone.

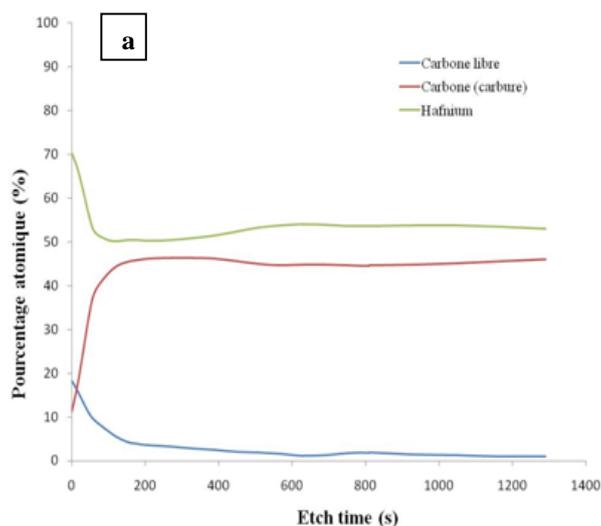


Figure 95 : Spectre Auger du dépôt d'HfC obtenu à 1050°C (15kPa, 2h)

Néanmoins, la non-détection au cœur du dépôt de l'excédent de carbone par DRX (ou très minime par microscopie Auger (Figure 95)) ne signifie pas l'inexistence de ce co-dépôt. En effet, situé généralement aux joints de grains, ce co-dépôt pourrait être analysé par microscopie électronique en transmission dans le cadre d'études futures.

Enfin, il est également intéressant de noter que l'obtention d'un carbure lacunaire (déficient en carbone) n'a pas pu être atteinte. En effet, ces conditions d'élaboration nécessiteraient un contrôle délicat des débits de gaz dans une gamme de valeurs relativement restreinte.

Il en est de même pour un co-dépôt éventuel de la phase $\alpha\text{Hf(C)}$ car nécessitant des fractions molaires de chlorures HfCl_4 beaucoup trop faibles.

C.2.c.ii. Effets de la température et de la pression

Une augmentation de la température s'était avérée thermodynamiquement favorable à un dépôt d'HfC car permettant l'élaboration de ce carbure seul sur une plus large plage de fractions initiales de méthane. Une augmentation de la pression produisait des effets inverses.

Les résultats dans l'étude expérimentale de la CVD d'HfC confirment les tendances concernant la température. En effet, l'augmentation de la quantité de dépôt avec la température a été constatée avec notamment une forte activation entre 1000 et 1050°C.

L'effet de la pression n'est en revanche pas confirmé, l'augmentation de ce paramètre favorisant le dépôt d'HfC en augmentant le temps de séjour des espèces gazeuses, au contraire de la thermodynamique.

Enfin, l'étude du rendement de dépôt défini dans la partie thermodynamique avait montré que la conversion d' HfCl_4 en HfC sous forme solide était fortement favorisée aux hautes températures. Le rendement à 1000°C et 5kPa dans les conditions de débits sélectionnées n'atteint que 20%. Les faibles vitesses de dépôt sont donc la conséquence de la limitation en température du dispositif de CVD car ne permettant une réduction suffisamment efficace des chlorures. Ceci a été confirmé par l'importante quantité de chlorures récoltée expérimentalement en aval du four d'autant plus que la température a été diminuée.

C.2.d. Elaboration de matériaux multiséquentés

C.2.d.i. Introduction du carbure de silicium

L'élaboration de PAO de type $(\text{HfC/SiC})_n$ requiert la maîtrise de l'élaboration du carbure de silicium par CVD. Sur la même installation, des études préliminaires ont été réalisées et font état de vitesses de l'ordre de 1 $\mu\text{m/h}$.

Les conditions pertinentes d'élaboration pour le SiC passent donc par le choix de :

- L'épaisseur de SiC désirée. Celle-ci sera déduite de la vitesse de dépôt mentionnée plus haut.
 - La nature chimique du SiC. On entend par cela co-dépôt éventuels de silicium ou de carbone.
- Dans notre cas, l'élaboration d'un carbure sans co-dépôt a été privilégiée.

La nature chimique du dépôt final de SiC dépend fortement de plusieurs paramètres : température, pression, rapport des débits de réactants. Ce dernier, appelé rapport α , est défini par l'Equation 43.

$$\alpha = \frac{Q_{H_2}}{Q_{MTS}} \quad (\text{Équation 43})$$

L'influence de ce rapport sur la nature chimique du dépôt de SiC a largement été abordée dans la littérature [PLA07]. Dans le cas de rapports α élevés, la réduction progressive du MTS dans un fort excès d'hydrogène favorise l'excès de silicium. Dans le cas de valeurs faibles de α , un co-dépôt de carbone est privilégié.

Dans le cadre de cette étude, une valeur de 4 a été sélectionnée pour ce rapport menant à du carbure de silicium sans co-dépôts (Figure 96a). La pression et la température ont été fixées à 5kPa et 1000°C. Ces paramètres représentent des conditions classiques d'élaboration, en accord avec la littérature [PLA07, LOU93], menant à un dépôt régulier et homogène (Figure 96b).

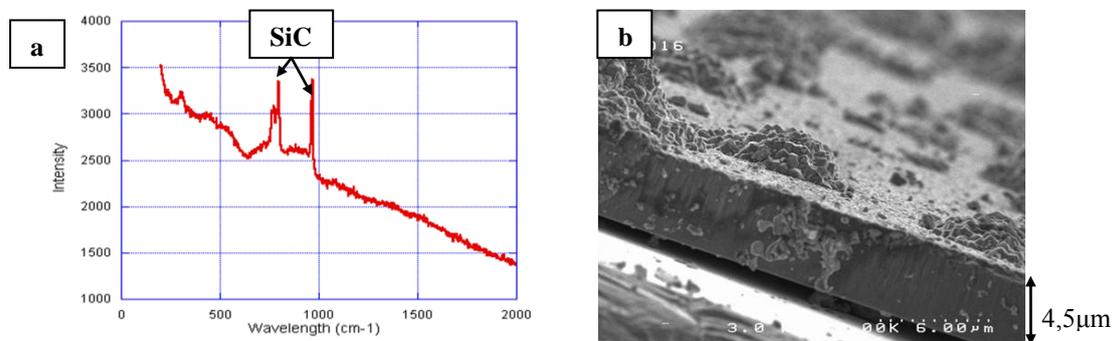


Figure 96 : Spectre Raman indiquant l'absence de co-dépôts de Si et de C dans la couche de SiC (a) Cliché MEB d'un dépôt de SiC CVD déposé sur un wafer de SiC (1000°C, 5kPa, 4h) (b)

C.2.d.ii. Dépôt de revêtements multiséquentés sur substrats plans de SiC

- *Elaboration de matériaux tricouches*

Dans un premier temps, un matériau tricouche SiC/HfC/SiC a été obtenu afin d'étudier la composition chimique de chacune des couches et leur adhérence par rapport au substrat de graphite recouvert de 40μm de SiC par CVD. Les dépôts sur composite C/C seront réalisés par la suite et comprendront 5 couches alternées avec 3 couches de SiC et 2 d'HfC.

Les conditions de dépôt de chacune des couches composant le tricouche ainsi que les épaisseurs attendues sont reportées dans le Tableau 19.

Couche	Conditions d'élaboration	Epaisseur visée
1 ^{ère} couche de SiC	1000°C / 5kPa / $\alpha = 4$ / 3h	2 μ m
Couche d'HfC intermédiaire	1000°C / 5kPa / $\gamma = 8,5$ / 2h	1,5 μ m
2 ^{ème} couche de SiC	1000°C / 5kPa / $\alpha = 4$ / 2h	2 μ m

Tableau 19 : Conditions d'élaboration et épaisseurs visées de chacune des couches composant le matériau multiséquenté

L'épaisseur souhaitée des couches de SiC est de 2 μ m et se fonde sur une vitesse de dépôt de 1 μ m/h. Le temps de dépôt de la première couche est plus long que celui de la couche externe de SiC car prenant en compte la mise en place progressive de la réaction de dépôt.

Concernant le dépôt d'HfC, l'épaisseur de carbure visée reprend les résultats précédents qui avaient permis l'élaboration d'une couche d'HfC comprise entre 1 et 1,5 μ m.

La Figure 97 présente le cliché MEB du dépôt tricouche. Une bonne adhérence au substrat de SiC est tout d'abord à remarquer, ce qui peut paraître logique étant donné que la première couche déposée est également du carbure de silicium. Les épaisseurs déposées sont conformes aux prévisions.

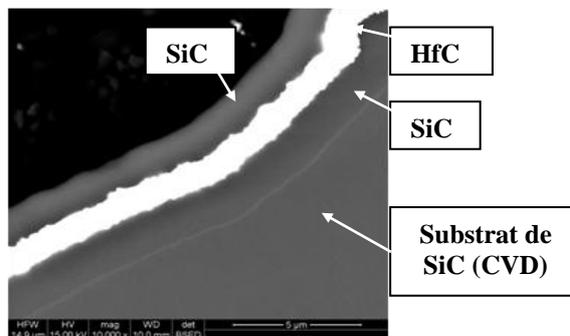


Figure 97 : Cliché MEB (Electrons rétrodiffusés) du matériau tricouche SiC / HfC / SiC déposé sur substrat de SiC CVD d'épaisseur (1,5 / 1,5 / 1,5) μ m

- *Influence de la proportion d'HfC et de SiC dans le revêtement*

Dans le but d'améliorer l'adhérence de ce dépôt sur le substrat, il convient de définir des épaisseurs optimales pour chacune des couches. Si l'épaisseur des couches de SiC semble convenir, il est intéressant de faire varier celle d'HfC et d'évaluer l'adhérence du dépôt global avec une quantité d'HfC réduite.

Ainsi, parallèlement à l'élaboration au matériau comportant les trois couches de même épaisseur ($3 \times 1,5 \mu\text{m}$), un tricouche d'une même épaisseur totale ($4,5 \mu\text{m}$) a été réalisé en fixant les épaisseurs de SiC à $2 \mu\text{m}$ et la couche d'HfC à 500 nm environ.

La Figure 98 présente la section du nouveau multicouche observé au MEB.

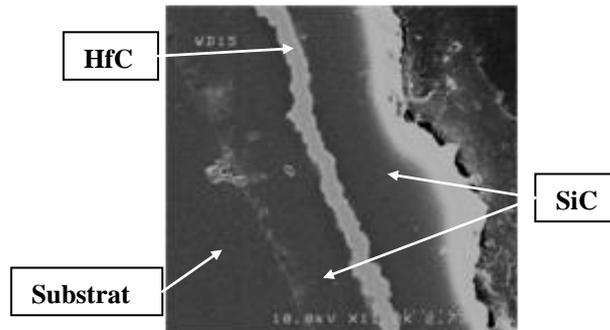


Figure 98 : Cliché MEB du matériau tricouche SiC/HfC/SiC déposé sur substrat de SiC CVD d'épaisseur ($2 / 0,5 / 2$) μm

Afin de comparer l'adhérence des deux types de matériaux multiséquenceés, des essais de rayure (scratch test) ont été menés. La comparaison de ces deux types de matériaux a consisté en la détermination de la charge critique L_c entre 0 et 30N.

Les résultats, basés sur la mesure de l'émission acoustique lors de la sollicitation (Figure 99a et 100a), montrent qu'une charge supérieure (25N) est atteinte pour le dépôt constitué d'une couche d'HfC plus fine. Ceci peut s'expliquer par le CDT global plus faible de cet échantillon car comportant du SiC en proportions plus importantes. Les états de surface des échantillons en fin de sollicitation indiquent une dégradation importante du premier matériau provoquant la décohésion totale des dépôts multicouches (Figure 99b et 100b).

Ces résultats tendent donc à favoriser des couches de SiC plus épaisses que celles de d'HfC dans le matériau multiséquenceé dans l'optique de son utilisation en tant que PAO.

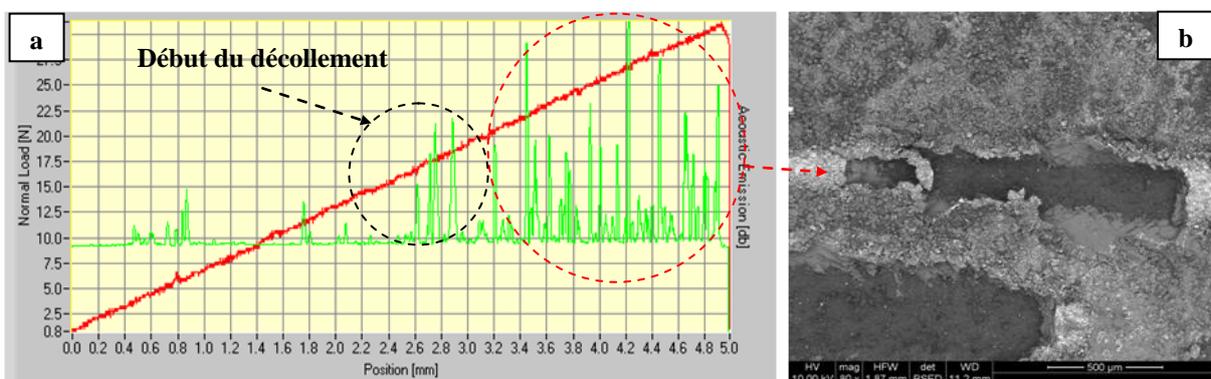


Figure 99 : Evolution de l'émission acoustique au cours du rayage du tricouche ($1,5 / 1,5 / 1,5$) (a), Cliché MEB de l'aspect de surface de l'échantillon en bout de rayure (b)

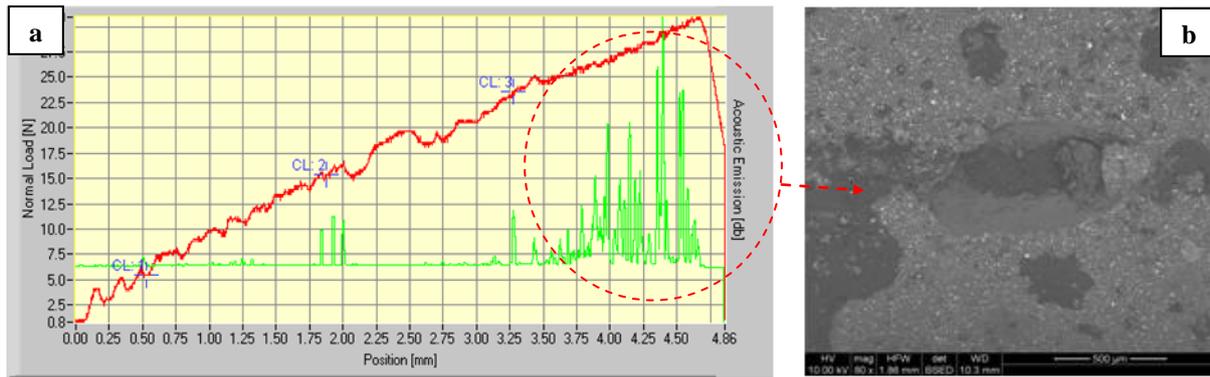


Figure 100 : Evolution de l'émission acoustique au cours du rayage du tricouche (2 / 0,5 / 2) (a), Cliché MEB de l'aspect de surface de l'échantillon en bout de rayure (b)

- *Elaboration de matériaux pentacouches*

Dans l'optique de tests d'oxydation à très haute température (Chapitre V), le nombre de couches a par la suite été passé à 5. Cette approche retenue pour les PAO finales peut permettre d'augmenter le nombre d'interfaces dans le dépôt global et permettre de dévier plus efficacement les fissures ainsi que de ralentir la diffusion de l'oxygène en leur sein, une augmentation de l'épaisseur des réfractaire permet aussi de mieux protéger le substrat de carbone/carbone.

Les résultats en termes d'adhérence sont similaires à ceux obtenues pour un matériau tricouche. En effet, aucune décohésion n'est observée entre les couches et ce, malgré une épaisseur plus importante que précédemment (Figure 101). Cette observation permet donc de valider le concept de matériau pentacouche en termes de conditions de dépôt CVD, cependant l'adhérence au substrat reste à améliorer.

Toutefois, ces expériences, ayant été réalisées sur substrats plans de SiC, ne prennent pas en compte l'aspect composite et notamment l'accroche de la première couche sur ce substrat au faible CDT. Il est donc intéressant de comparer ces comportements à ceux de dépôts réalisés directement sur composite.

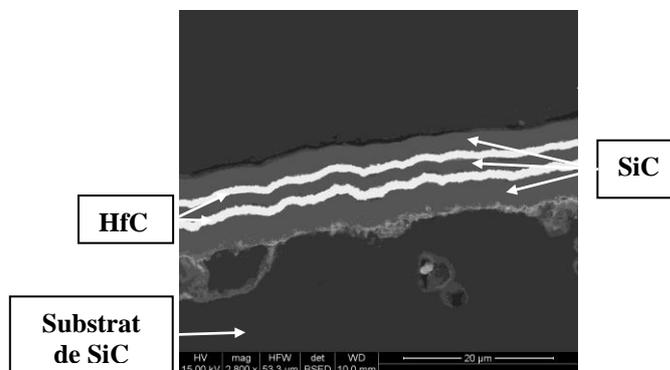


Figure 101 : Cliché MEB du matériau pentacouche déposé sur un substrat plan de SiC élaboré par CVD

C.2.d.iii. Dépôt de revêtements multiséquencés sur composites C/C

Le substrat utilisé pour les dépôts et pour les tests d'oxydation est un composite C/C 3D (Figure 102a) fourni par le CEA. Sa rugosité est faible comme en attestent les valeurs mesurées sur ce substrat. Celles-ci sont légèrement inférieures à celles du substrat de SiC plan (Figure 102b) utilisé dans la précédente partie (Tableau 20).

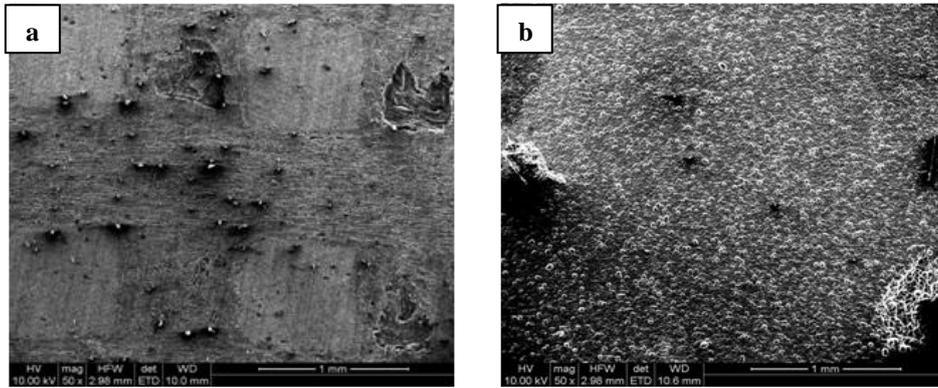


Figure 102 : Cliché MEB de l'échantillon de composite C/C (a) et de SiC plan (b) à protéger

<i>Substrat</i>	<i>Ra (μm)</i>	<i>Rt (μm)</i>
Composite 3D C/C	1,2	29
Substrat plan de SiC (CVD)	2	29

Tableau 20 : Valeurs de rugosité des substrats utilisés

Après nettoyage des composites à l'éthanol puis aux ultrasons, la même succession de 5 couches a été déposée sur ce substrat. La Figure 103 montre des observations en coupe de la microstructure obtenue et indique une bonne reproductibilité du matériau pentacouche quel que soit le substrat utilisé. Il est intéressant de remarquer que l'ensemble du matériau multiséquencé a pu pénétrer dans les porosités de surface du substrat montrant que les conditions de dépôt employées sont propices à l'infiltration (Figure 103 à faible grandissement).

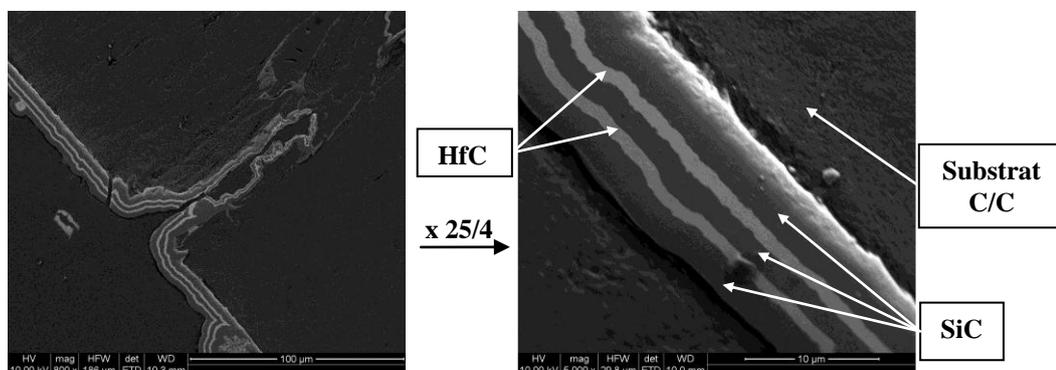


Figure 103 : Cliché MEB du matériau pentacouche déposé sur composite C/C

Les 5 mêmes dépôts alternés de SiC et d'HfC ont par la suite été réalisés sur des substrats de composites C/C ayant suivent un traitement de sorte à favoriser une croissance plus rapide des couches et un meilleur accrochage. La microstructure de ces dépôts est présentée sur la Figure 104a. Un dépôt global d'environ 20µm est obtenu constitué d'un enchevêtrement de carbure de silicium ayant initialement crû sous diverses formes (fibres (Figure 104b) ou fines particules)). Cet ensemble a été, par la suite, recouvert de 4 couches (2 d'HfC et 2 de SiC) mettant en évidence la structure multiséquentée recherchée dans le cadre de l'élaboration d'une PAO (Figure 104c).

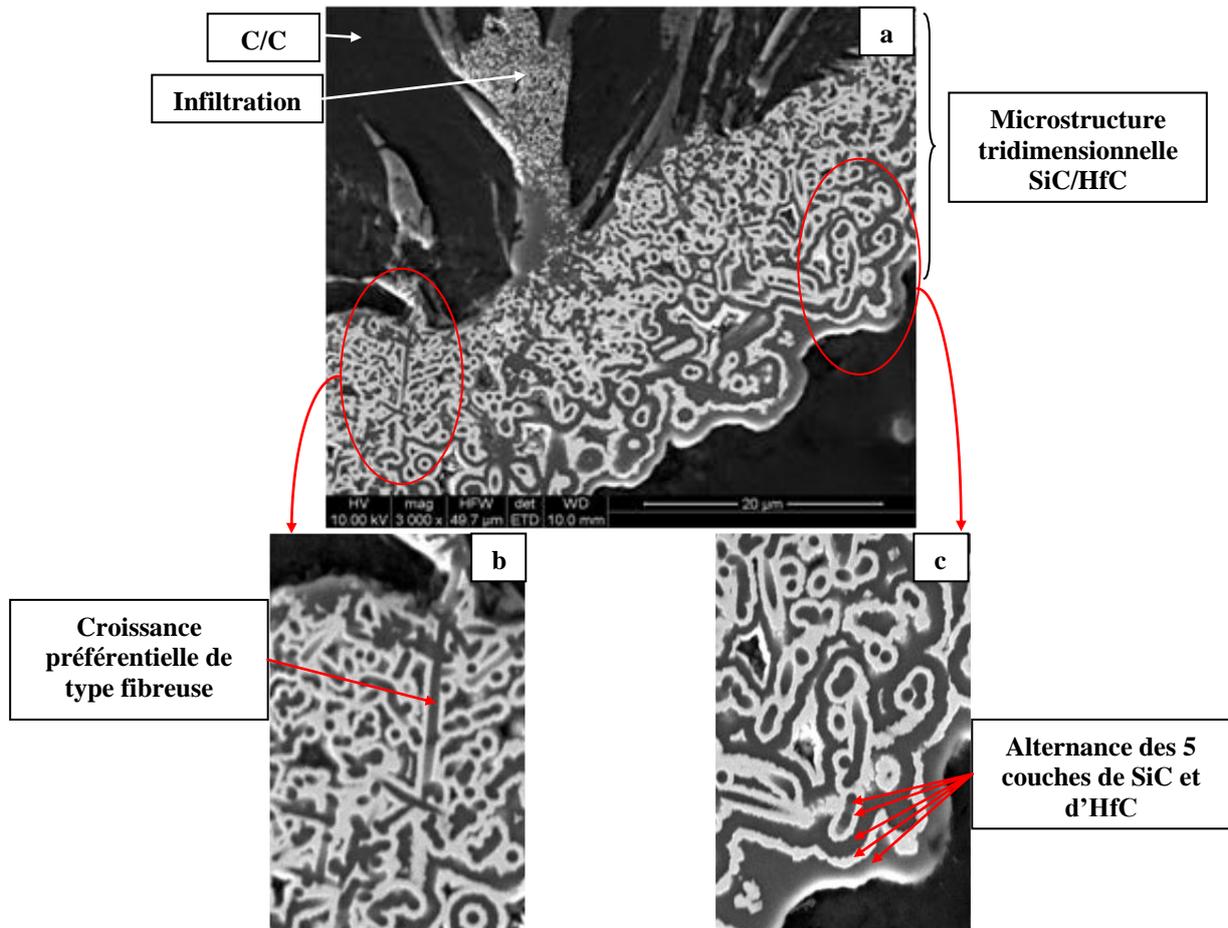


Figure 104 : Microstructure du revêtement après 5 dépôts successifs de carbures (a), Mise en évidence d'une croissance de fibre de SiC (b), Mise en évidence de l'alternance successive des 5 couches déposées (c)

Dans l'optique de soumettre ces revêtements à un environnement oxydant, ce traitement a permis d'atteindre des épaisseurs de dépôt élevées (une vingtaine de microns environ).

Il est également intéressant de noter que ces dépôts successifs ont mené à un revêtement dense. La structure se rapproche d'ailleurs de celle obtenue décrite dans le brevet [ALL10] et qui fera l'objet de la partie suivante.

De plus, on peut remarquer que les conditions d'élaboration utilisées (5kPa et 1000°C) sont favorables à l'infiltration du composite dans les anfractuosités de ce dernier. Il est possible que ce phénomène soit bénéfique à l'adhérence du revêtement dans son ensemble permettant une meilleure résistance en environnement oxydant.

Ce revêtement se révèle être donc un candidat intéressant pour des applications de PAO. Il pourra être complété d'une structure multiséquencée plane en surface comme le montre la Figure 105.

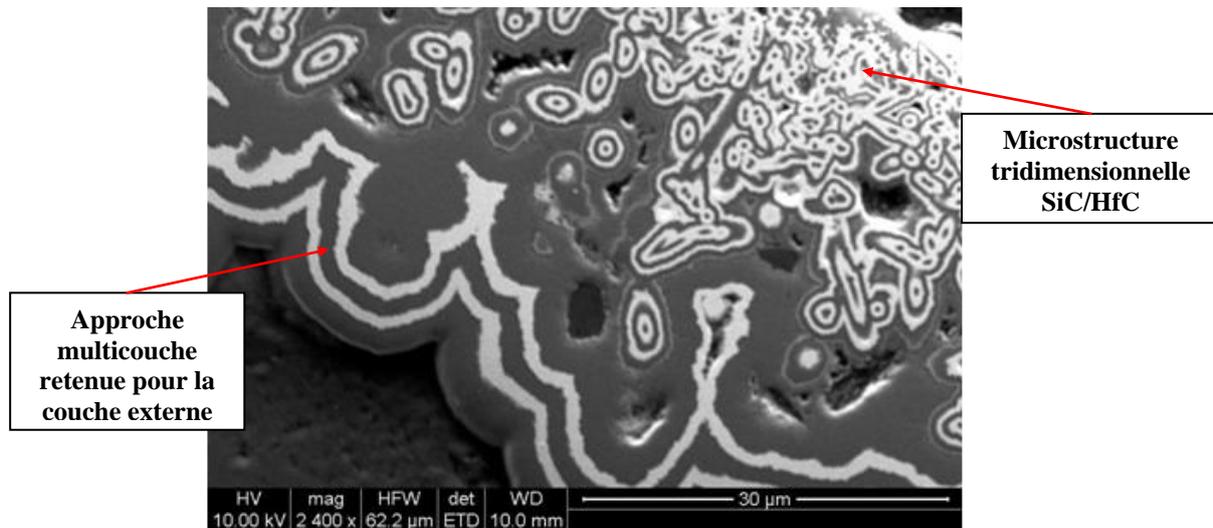


Figure 105 : Cliché MEB de la microstructure de la PAO finale

Même si quelques porosités sont présentes (due à une vitesse de dépôt trop élevée de la 4^{ème} couche de SiC), ce revêtement permet donc de combiner deux concepts de PAO : (1) une alternance 2D étanche et continue pour le multiséquencage plan des couches de carbures pour la partie externe, (2) un mélange 3D plus complexe basé sur l'enchevêtrement de plusieurs structures, adhérente et pénétrante dans le substrat. L'épaisseur importante de cette PAO (50µm) pourra permettre une protection plus efficace dans des conditions de sollicitation extrêmes. La quantité de SiC dans la structure multiséquencée est au moins aussi importante que celle d'HfC afin de permettre une protection suffisante contre l'oxydation aux basses températures et éventuellement d'assurer la formation de phases protectrices après oxydation. Cette hypothèse sera vérifiée dans le Chapitre V dans le cadre de tests à 1500°C.

C.3. Bilan de l'étude de la CVD d'HfC

L'étude de la CVD d'HfC a été menée en 2 étapes. Tout d'abord, une étude préliminaire portant sur un dispositif de chloruration a permis de déterminer des conditions adaptées de température, pression et de débit d'HCl. Ceci a été possible après détermination des régimes cinétiques de chloruration en fonction de la température et de fixer une température « limite » de 500°C pour l'étude de la pression, l'apport d'HCl et la nature de la charge d'hafnium.

Par la suite, l'élaboration d'HfC par CVD a été abordée. Après avoir recherché les conditions pertinentes de dépôt en faisant varier la dilution des chlorures dans l'hydrogène ainsi que la quantité d'argon dans le processus de chloruration, les influences des paramètres de temps, pression et température ont été examinées.

Il est apparu que l'épaisseur de dépôt augmente avec le temps suivant en première approximation une loi linéaire. Toutefois, dans ces certaines conditions favorables au dépôt (haute température, haute pression), une décohésion du dépôt intervient ce qui est préjudiciable pour l'élaboration d'une PAO viable. Une diminution de la pression a tendance à diminuer le temps de séjour des espèces comme en témoignent les faibles épaisseurs observées pour 2,5 et 5kPa.

Néanmoins, une épaisseur de dépôt trop importante (haute pression) provoque ici aussi une décohésion du dépôt encourageant à travailler à des pressions de l'ordre de 5kPa.

La température semble être le paramètre essentiel pour l'élaboration d'un dépôt d'HfC convenable. Si une élévation de la température semble favoriser cinétiquement le dépôt d'HfC, ce paramètre a, en revanche, une forte influence sur la cristallinité du carbure.

Enfin, en utilisant toutes les expériences précédentes, des dépôts multiséquencés ont été élaborés. Tout d'abord, une étude sur substrat plan portant sur l'optimisation des couches de carbure d'hafnium a montré l'importance d'obtenir des épaisseurs de SiC plus importantes que celles d'HfC. Dans ce cas, une meilleure adhérence est obtenue grâce à un CDT du revêtement moins élevé. L'élaboration de matériaux tri- puis pentacouches n'a pas posé de problèmes de décohésion entre les couches. Le passage sur composite C/C a permis l'obtention de deux types de microstructures. D'une part, la cohésion sur ce substrat (infiltration dans le composite notamment) a été assurée par l'obtention d'une microstructure particulière. L'avantage ici est de créer des zones de croissances préférentielles 3D de type aciculaire. De plus, la zone directement en contact avec l'environnement oxydant a été élaborée selon l'approche multiséquencée décrite tout au long de cette thèse. D'une épaisseur totale de 50µm, cette combinaison constitue la PAO retenue qui devra être testée en oxydation à très haute température (2000°C).

D. Frittage de poudres d'HfC revêtues par CVD en lit fluidisé sur substrats carbonés

Cette alternative est fondée sur l'obtention *in fine* d'une microstructure 3D par l'enrobage de particules d'HfC par le SiC dans un premier temps, puis par le frittage de ces poudres revêtues sur un substrat carboné. Cette voie fait intervenir deux procédés d'élaboration distincts :

- La CVD en lit fluidisé qui fera l'objet de la première partie.
- Le frittage flash qui permet l'obtention de la microstructure tridimensionnelle recherchée.

Ainsi, une première partie traitera de l'enrobage des particules d'HfC et son efficacité sera examinée. Par la suite, le frittage de ces poudres sera abordé et les voies possibles d'amélioration (optimisation du cycle de frittage, ajout d'éléments métalliques) discutées.

D.1. Dépôt de SiC sur particules d'HfC par CVD en lit fluidisé

Deux types de poudres ont été élaborés : (1) une poudre d'HfC enrobée par du SiC d'une part, (2) la même poudre revêtue par un dépôt supplémentaire externe de titane d'autre part. L'intérêt d'un ajout de titane est de parvenir à une densité de frittage plus élevée par fusion de ce composé métallique.

D.1.a. Poudre d'HfC revêtue de SiC

Les dépôts de SiC sur les grains d'HfC sont présentés dans la Figure 106.

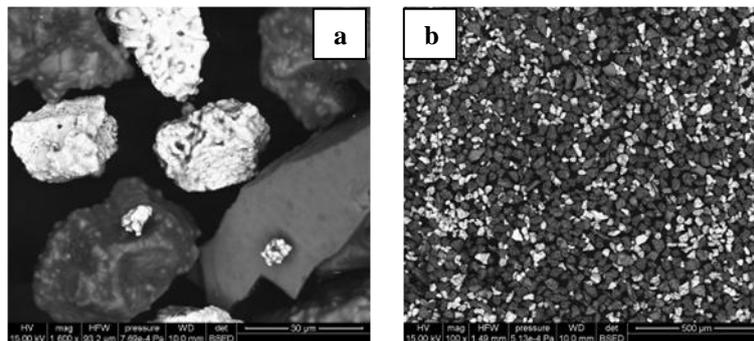


Figure 106 : Clichés MEB de la poudre d'HfC (en clair) revêtue de SiC (en foncé) (le grossissement de (a) est 16 fois plus grand que celui de (b))

Ces clichés MEB, obtenus par électrons rétrodiffusés, montrent deux types de grains : les grains les plus sombres sont recouverts de SiC alors que les autres correspondent aux grains partiellement ou faiblement revêtus.

La protection d'HfC par le SiC, et donc le comportement en oxydation aux basses températures, va beaucoup dépendre de l'épaisseur de SiC déposée. Afin de la déterminer, les observations MEB ont été complétées par des analyses Auger (Figure 107) qui indiquent une épaisseur d'environ 1,3µm.

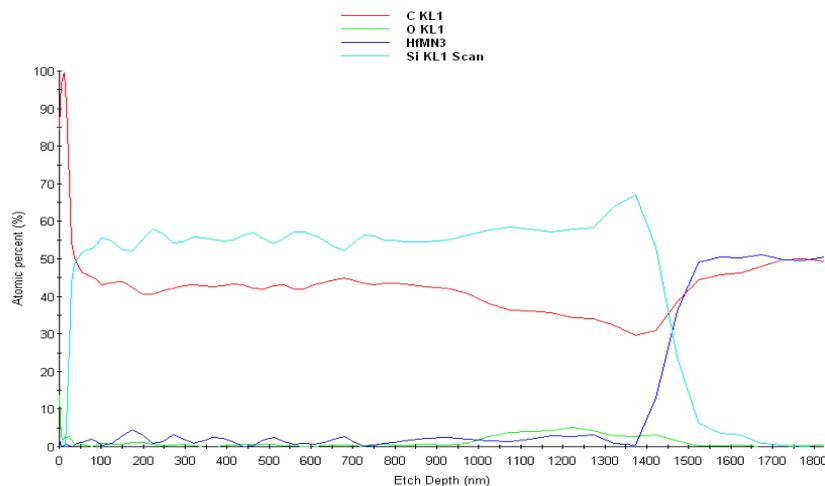


Figure 107 : Analyse Auger montrant une épaisseur de SiC d'environ 1,3µm déposée sur HfC

D.1.b. Poudre d'HfC revêtue de SiC puis de Ti

La poudre précédente a été revêtue d'une dernière couche de titane. Ce revêtement a également été obtenu par CVD en lit fluidisé. Le précurseur utilisé est le chlorure de titane associé à un agent complexant. En plus de faciliter le frittage, le titane peut se carburer au contact du substrat de carbone au cours du frittage et promouvoir l'adhésion revêtement/substrat.

Dans le cas de la poudre HfC revêtue SiC puis de titane, l'analyse Auger montre une épaisseur de titane relativement faible de l'ordre de 0,1 μ m à 0,2 μ m (Figure 108). La couche de SiC présente une épaisseur d'environ 1 μ m à 1,2 μ m.

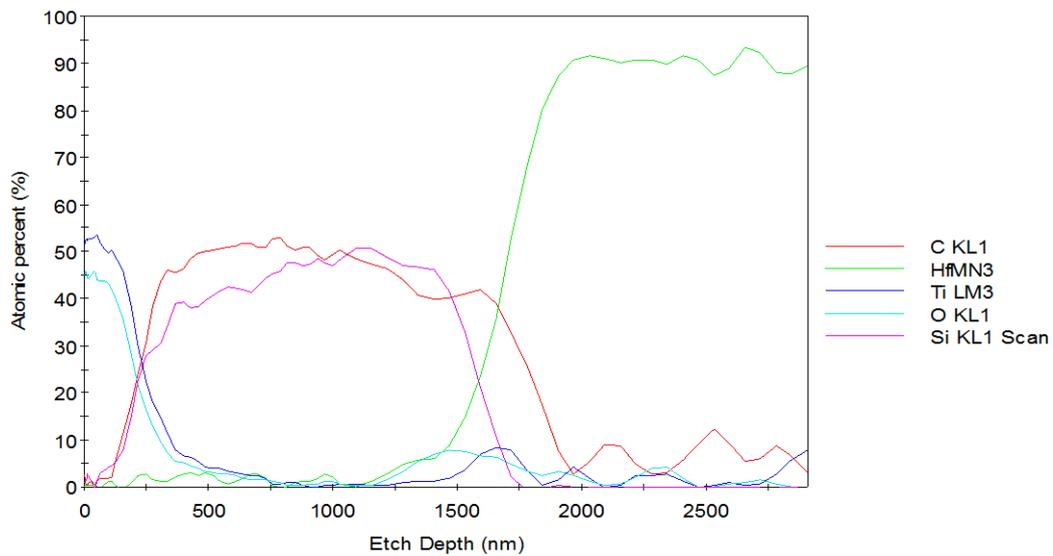


Figure 108 : Analyse Auger montrant une épaisseur de titane d'environ 0,1 à 0,2 μ m et une épaisseur de SiC d'environ 1 μ m à 1,2 μ m.

D.2. Frittage des poudres revêtues

Ces poudres ont par la suite été frittées sur des substrats de graphite. L'épaisseur du revêtement est de l'ordre de 500 μ m.

D.2.a. Paramètres de frittage

Les paramètres de frittage des poudres d'HfC revêtues par le SiC (et le cas échéant par du titane) sont présentés dans le Tableau 21.

<i>Couple</i>	<i>Température au palier (°C)</i>	<i>Pression au palier (MPa)</i>	<i>Temps de palier (minutes)</i>	<i>Refroidissement</i>	<i>Densité hydrostatique</i>
C / (HfC)SiC	1950	75	5	Inertie du four	94%
C / ((HfC)SiC)Ti	1950	75	5	Contrôlé	96%

Tableau 21 : Paramètres de frittage des poudres (HfC)SiC et ((HfC)SiC)Ti

Les cycles de frittage des deux poudres sont quasiment identiques et apportent une attention particulière à la température d'application de la pression. La seule différence réside dans le contrôle du refroidissement. Si la descente en température du cycle de la poudre sans titane est fondée sur la seule inertie du four, le refroidissement dans le second cas est contrôlé avec une vitesse de 45°C/min.

D.2.b. Frittage de la poudre sans titane

Le dépôt est peu fissuré (Figure 109), les fissures traversent cependant toute la couche. La densité mesurée par pesée hydrostatique est de l'ordre de 94%.

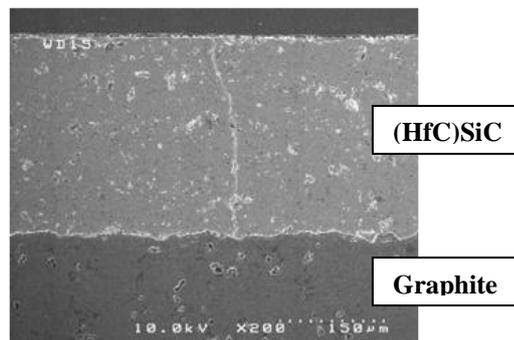


Figure 109 : Cliché MEB de l'échantillon (HfC)SiC/Graphite élaborés par SPS à 1950°C

D.2.c. Frittage de la poudre avec revêtement externe de titane

Cette poudre a été frittée par SPS sur substrat carboné à 1950°C sous 75MPa selon un cycle identique mais en portant une attention particulière à la rampe de refroidissement.

La Figure 110 présente la microstructure obtenue à différentes échelles. Il est intéressant de constater que le contrôle du refroidissement mène à un dépôt épais (500 µm) non fissuré. Quelques porosités situées aux joints de grain sont présentes. Ces porosités sont dues à la forte granulométrie de la poudre initiale ($d_{50}=44\mu\text{m}$) responsable d'un contact imparfait entre les grains. Une mesure de la densité par pesée hydrostatique a montré une densité du dépôt de l'ordre de 96%. En électrons rétro-diffusés, il est possible de voir une phase plus sombre, répartie de manière homogène aux joints de grains. Par analyse, cette phase a été identifiée comme étant du SiC.

Cette même analyse n'a pas permis de retrouver la trace du titane, car en trop faible quantité. La présence du titane permettrait une meilleure densification du dépôt (Tableau 21).

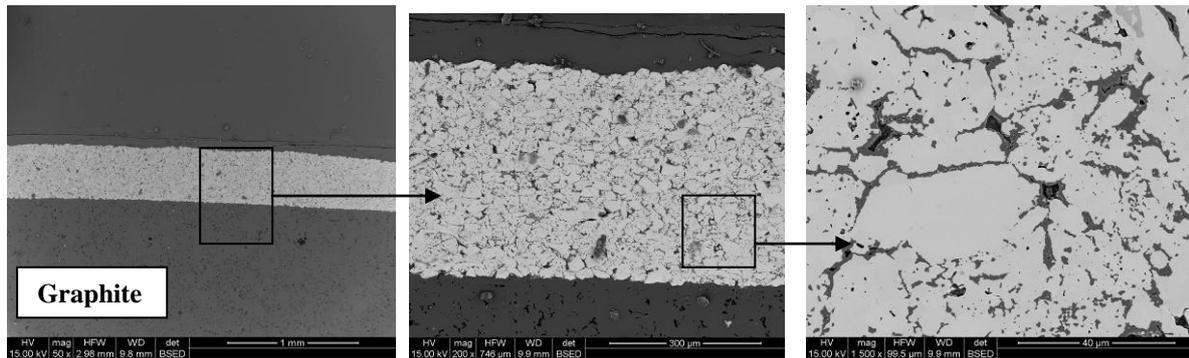


Figure 110 : Clichés MEB (rétro diffusés) présentant la microstructure sur substrat C de la PAO issue de la poudre de HfC revêtue de SiC revêtu de titane

Il est donc possible d'obtenir une PAO HfC/ SiC épaisse (500 μ m) avec une microstructure tridimensionnelle et avec un accord parfait, sans fissure, avec un substrat carboné.

D.3. Bilan de l'étude sur poudres revêtues

Cette approche complémentaire au multiséquençage par CVD a permis de dégager un nouveau concept de PAO, conduisant à une microstructure tridimensionnelle épaisse non fissurée.

Par le procédé de CVD en lit fluidisé, un dépôt de SiC d'environ 1,2 μ m a pu être obtenu. Le frittage de cette poudre sur substrat carboné permet d'obtenir une couche de carbures mixte comportant néanmoins des fissures. Celles-ci sont dues, outre la différence de CDT entre le graphite et le revêtement, à l'absence de contrôle du cycle de refroidissement faisant apparaître des contraintes résiduelles.

Un enrobage supplémentaire de ces poudres par du titane (environ 0,2 μ m) et la maîtrise de la descente en température en fin de cycle ont conduit à des améliorations importantes. D'une part, l'ajout de l'élément métallique en faible quantité a permis une augmentation sensible de la densité du revêtement. D'autre part, le refroidissement lent imposé (45°C/min) a joué un rôle important en limitant les contraintes résiduelles menant ainsi à un matériau entièrement non fissuré.

E. Conclusion

Ce chapitre a permis d'aborder l'élaboration de carbures réfractaires en utilisant les techniques de frittage flash et de CVD dans l'optique de réaliser des PAO pour les très hautes températures.

L'étude préliminaire portant sur le frittage de composés métalliques et céramiques a permis de tester les compatibilités thermomécaniques et thermochimiques de différentes sous-couches intercalées entre un substrat carboné et le carbure d'hafnium.

Parmi toutes les alternatives, le carbure de silicium a été sélectionné pour les raisons suivantes : (1) il est thermodynamiquement compatible avec le carbure d'hafnium, (2) il possède un coefficient de dilatation thermique intermédiaire entre celui du carbone et celui du carbure HfC, (3) il est stable en température et enfin (4) il possède une bonne résistance à l'oxydation aux basses températures. C'est en s'appuyant sur cette dernière observation qu'un intérêt particulier a été apporté à deux voies d'élaboration de PAO combinant HfC et SiC.

La première méthode a consisté en des dépôts successifs de SiC et d'HfC par CVD d'abord sur substrats plans de SiC puis sur composite C/C. Si l'élaboration de SiC par CVD est relativement répandue dans la littérature, celle d'HfC a nécessité une étude plus approfondie afin d'obtenir des dépôts de ce carbure de bonne qualité en termes de microstructure et d'épaisseur.

Nécessitant la synthèse au préalable de chlorures d'hafnium, l'étude des dépôts d'HfC a été précédée par une étude qui a permis de dégager des paramètres optimaux de température, pression et débit d'HCl sur lesquels nous nous sommes appuyés pour le four de chloruration.

Ensuite, les paramètres tels que la température, la pression et la durée de dépôt ont fait l'objet de l'étude expérimentale. Des conditions de basse pression et de température intermédiaire ont été sélectionnées et réutilisées pour l'élaboration de matériaux multiséquencés SiC/HfC. En effet, les paramètres choisis permettent l'obtention d'une microstructure fine (taille de grains submicronique) ainsi que des dépôts homogènes et adhérents sur substrats de SiC.

Si l'influence de la température sur le dépôt d'HfC rejoint la thermodynamique, les caractérisations chimiques effectuées sur les dépôts ne permettent pas à ce stade de l'étude de confirmer les résultats de la modélisation. L'hypothèse a été faite que le carbone excédentaire situé aux joints de grains ne pouvait être détectable par les méthodes de caractérisation utilisées.

L'étude des dépôts en multicouches sur substrats plans n'a pas montré de problèmes de décohésion et souligne l'importance de couches de SiC plus épaisses que celles d'HfC afin d'abaisser le CDT du revêtement global. En revanche, les dépôts sur composite C/C ont permis de mettre en évidence une microstructure originale 3D basée sur la croissance de particules de SiC à la surface du substrat complétée par le dépôt de plusieurs couches alternées menant à un dépôt global de 50 μ m.

Enfin, des matériaux basés sur un autre concept de PAO ont été développés en utilisant l'enrobage individuel de particules d'HfC par du SiC puis en effectuant une opération de frittage de cette poudre sur un substrat carboné. Déposé par CVD en lit fluidisé, la couche de SiC atteint une épaisseur d'environ 1,2 μ m.

Dans cette partie, l'effet d'un enrobage supplémentaire de 0,2 μ m de titane et ainsi que celui de la maîtrise du cycle de refroidissement sur l'aspect du revêtement fritté ont été discutés. L'ajout de l'élément métallique permettrait une augmentation sensible de la densité du revêtement alors que la lente descente en température a permis l'obtention de la PAO non fissurée.

Les PAO élaborées à partir des poudres revêtues seront par la suite testés en oxydation, ce qui fera l'objet du chapitre suivant. Ceci permettra d'évaluer le comportement sous air à 1500°C et avec des rampes de montée en température variées. Les résultats obtenus permettront *in fine* une validation éventuelle d'un ou plusieurs concepts de PAO pour les hautes températures.

Les matériaux multiséquencés devront être testés en oxydation à plus haute température (2000°C).

F. Références bibliographiques du Chapitre IV

- [ALL10] A. Allemand, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek, *Concept et réalisation de Protection à l'Oxydation de microstructure tridimensionnelle obtenue par frittage sous champ électrique pulsé (Spark Plasma Sintering, Field Activated Sintering ...) de poudres revêtues*, Brevet, 2010 (en cours de dépôt)
- [CAR00] F. Cardarelli, *Materials Handbook*, A concise Desktop reference, Ed. Springer, (2000)
- [GUI06] F. Guillard, *Thèse*, Université Paul Sabatier de Toulouse III (2006)
- [KAP94] R.B. Kaplan, H.O. Pierson, J.G. Sheek, R.H. Tuffias, B.E. Williams, *US Pat. 5,283,109*, (1994)
- [LOU93] F. Loumagne, *Thèse N°1044*, Université de Bordeaux I, (1993)
- [PIE96] H.O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides*, Noyes Publications, (1996)
- [PLA07] M. Placide, *Thèse N°3442*, Université Bordeaux I, (2007)
- [SIP90] E. Sipp, *Thèse N°483*, Université Bordeaux I, (1990)
- [TAP2.2] Tapp, *Version 2.2*, E.S. Microware, Inc., S. McCormick, 2234 Wade Court, Hamilton, OH 45013, USA
- [WUN99] V.K. Wunder, N. Popovska, G. Emig, *J. Phys. IV France*, **9** (1999) Pr8-509-516

CHAPITRE V :

Comportement à l'oxydation des PAO

A. Introduction

L'utilisation du SiC couplé à HfC a été précédemment justifiée par le fait que le premier carbure protège le second aux basses températures, c'est-à-dire en dessous de 1500°C (température dépendant néanmoins fortement de la pression partielle d'oxygène). Au-delà, la protection du composite C/C serait assurée par la résistance intrinsèque contre l'oxydation d'HfC au profit d'une volatilisation du SiC sous forme SiO.

Les deux moyens de caractérisation utilisés permettent des tests jusqu'à 1500°C. Ceux-ci se différencient dans le cycle de montée en température jusqu'à 1500°C.

- Une ATG a permis de tester les matériaux jusqu'à 1500°C avec un cycle de montée de 3 heures.
- Le « Four 3000 », moyen de caractérisation propre au CEA/Le Ripault, a été utilisé à 1500°C mais se différencie par une rampe de montée en température quasi-instantanée (quelques dizaines de secondes).

B. Comportement des PAO jusqu'à 1500°C pendant 3 heures

B.1. Matériaux testés

Des poudres d'HfC ($d_{50} = 44\mu\text{m}$) et de SiC ($d_{50} = 35\mu\text{m}$) ont été testées en oxydation jusqu'à 1500°C. Le but de cette étude est de repérer les résistances intrinsèques des matériaux bruts non frittés en évaluant la température à laquelle l'oxydation débute pour chacun d'entre eux. Ceci a été possible via une cinétique de montée lente de l'ordre de 8°C/min.

Une comparaison de leur comportement avec celui d'une poudre d'HfC revêtue par du SiC sera par la même occasion effectuée.

B.2. Résultats expérimentaux

La Figure 111 présente l'évolution de la prise de masse en fonction de la température. Cette prise de masse est directement reliée à l'oxydation du matériau.

Les courbes d'ATG montrent une prise de masse de plus de 10% pour HfC seul avec une oxydation qui débute dès 400°C, température cohérente avec la littérature (Chapitre I : [SHI92]). Elle devient par la suite catastrophique entre 500°C et 600°C, température à laquelle la totalité du matériau est transformée en HfO₂ pulvérulent.

En revanche, comme attendu, le SiC s'oxyde très peu avec une prise de masse correspondante de moins de 1%. Celle-ci est détectée aux alentours de 1100°C mais reste très faible jusqu'à la fin du test.

Ce résultat montre donc la faculté de ce matériau à résister à une lente montée en température et donc à protéger HfC en dessous de 1500°C.

Il est intéressant de constater que cette observation est confirmée par la faible prise de masse de la poudre revêtue. En effet, cette dernière s'oxyde à peine plus que le SiC seul (environ 1,5%). Cette légère différence a été attribuée à l'enrobage incomplet par le SiC des particules d'HfC lors du dépôt par CVD en lit fluidisé (Figure 106).

Toutefois, ce résultat montre qu'avec une épaisseur micrométrique de SiC, le HfC est parfaitement protégé contre l'oxydation et cela, pour des temps relativement longs.

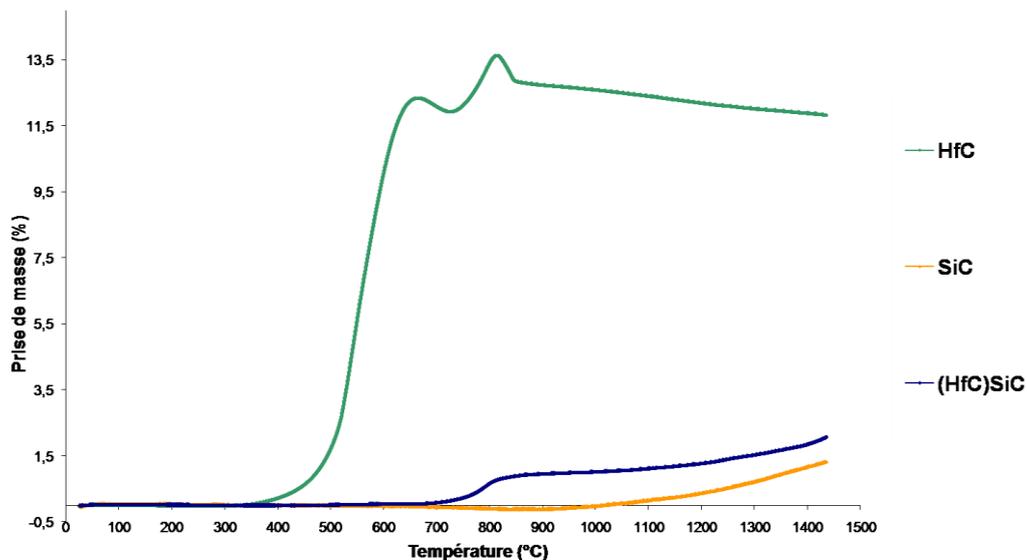


Figure 111 : ATG montrant l'évolution de la prise de masse en fonction de la température des poudres de SiC, d'HfC et d'HfC revêtue par le SiC sous balayage d'air sec comprimé

B.3. Bilan

Les résultats obtenus sur les poudres revêtues permettent de confirmer le concept de PAO tridimensionnelle développé dans le chapitre précédent et ce, pour des températures allant jusqu'à 1500°C.

C. Comportement des PAO à 1500°C après une rampe « flash »

Le but de cette partie est de déterminer l'impact d'un maintien pendant 15 minutes à 1500°C sous air reconstitué sur la morphologie des échantillons et des phases formées après oxydation. Par rapport aux tests d'ATG, cet essai a l'avantage de se rapprocher des conditions d'utilisation des applications visées dans le cadre de cette thèse (montée rapide en température, choc thermique). L'étude menée permettra également de comparer les résultats obtenus en termes de prise de masse à ceux obtenus dans la partie précédente.

La qualité des échantillons sera jugée sur un aspect qualitatif d'une part, via l'aspect global du matériau avant et après oxydation, mais également sur un aspect quantitatif (évolution de la masse *a posteriori*, composition des phases formées).

C.1. Matériaux testés

Deux types d'échantillons, répertoriés dans le Tableau 22, ont été portés à 1500°C.

<i>Echantillons massifs</i>		<i>Echantillons revêtus</i>	
<i>Nature</i>	<i>Résultats recherchés</i>	<i>Nature</i>	<i>Résultats recherchés</i>
HfC	Echantillons de référence pour détermination de la résistance intrinsèque contre l'oxydation	Composite C/C 2,5D	Echantillons de référence sans aucune PAO
SiC			
HfC revêtu SiC	Validation du concept de PAO de poudres revêtues	Graphite	
Mélange volumique 80% HfC / 20% SiC	Comparaison du comportement en oxydation par rapport aux poudres revêtues et étude de l'influence de la proportion volumique de SiC dans le mélange	Composite C/C 2,5D revêtu SiC	
Mélange volumique 50% HfC / 50% SiC		Graphite revêtu SiC	

Tableau 22 : Présentation des échantillons testés à 1500°C pendant 15 minutes après une montée « flash »

- **Des échantillons de carbone revêtus par une couche de 40µm de SiC.** Les substrats utilisés sont du graphite, fourni par la société MERSEN et un composite C/C 2,5D fourni par le CEA. A titre de comparaison, les mêmes substrats non revêtus ont également subi le test d'oxydation.

- **Un panel d'échantillons massifs** composé de matériaux denses (frittés à partir de poudres d'HfC et de SiC ($d_{50}=1\mu\text{m}$)) faisant office de références, de poudres revêtues frittées (HfC revêtu de SiC) et enfin un mélange intime de poudres d'HfC et de SiC, effectué dans un mélangeur planétaire pendant 1 heure, puis fritté.

C.2. Résultats expérimentaux

C.2.a. *Comportement des matériaux carbonés revêtus*

Le Tableau 23 montre les pertes de masse obtenus après le test pour le composite et le graphite.

<i>Echantillon</i>	<i>Evolution de la masse (%)</i>
Composite C/C brut	-56,3
Graphite brut	-55,3
Composite C/C revêtu SiC	-0,6
Graphite revêtu SiC	-0,4

Tableau 23 : Evolution de la masse des substrats à base de carbone revêtus (ou non) par du SiC

Les pertes de plus de la moitié de la masse des substrats carbonés non revêtus indiquent une oxydation catastrophique avec une consommation de carbone très rapide. En revanche, les substrats revêtus de SiC ne présentent qu'une très légère perte de masse due sans doute à un léger début d'oxydation ou à une perte d'humidité de l'échantillon.

Toutefois, aucune trace de silice n'a été retrouvée dans les échantillons protégés après test indiquant la très bonne résistance contre l'oxydation de ces protections.

C.2.b. *Comportement en oxydation des matériaux massifs*

C.2.b.i. Comportement des échantillons de référence

Le Tableau 24 recense l'évolution de la masse des échantillons de référence après test.

<i>Echantillon</i>	<i>Evolution de la masse (%)</i>
HfC brut	+2,5
SiC brut	-0,2

Tableau 24 : Evolution de la masse des échantillons de référence après 15 minutes à 1500°C

Comme montré précédemment, HfC s'oxyde de façon significative avec une prise de masse correspondant à la formation de l'oxyde HfO_2 . De la même façon, le SiC ne subit aucune dégradation et l'échantillon garde son intégrité et conserve sa tenue mécanique.

Parallèlement à ces résultats, il paraît intéressant de caractériser chimiquement ces échantillons oxydés afin de vérifier expérimentalement la formation éventuelle d'un oxycarbure $\text{Hf}_x\text{C}_y\text{O}_z$ comme reporté dans la littérature (Chapitre I : oxydation du carbure d'hafnium). Rappelons que selon certains auteurs (Chapitre I : [BAR93]), cette phase est susceptible d'agir comme une barrière efficace de diffusion après la couche d' HfO_2 poreuse formée. La Figure 112 (a à c) présente les clichés en microscopie optique et électronique de l'échantillon d'HfC oxydé.

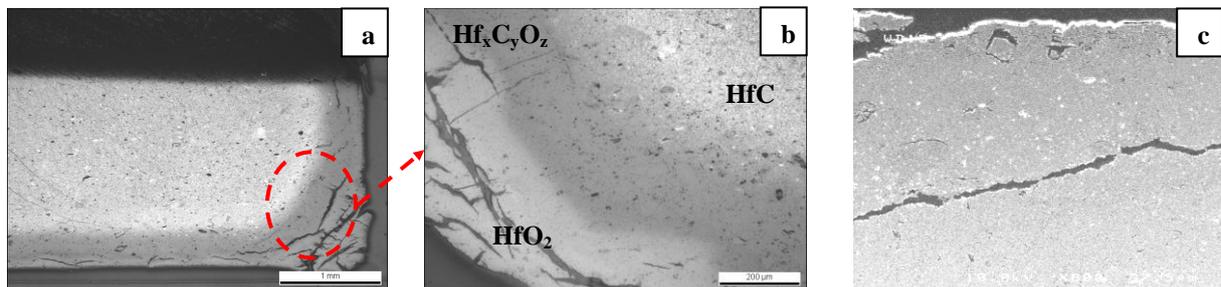


Figure 112 : Sections polies de l'échantillon d'HfC oxydé : (a) x25 et (b) x1000 (optique), (c) x800 (MEB)

En observant le front d'oxydation de l'échantillon HfC oxydé, il existe trois zones dans cet échantillon de 5mm d'épaisseur: (1) une zone extérieure (environ $250\mu\text{m}$) totalement oxydée et qui présente des fissures, (2) une zone intermédiaire plus foncée et enfin (3) le carbure d'hafnium non oxydé (environ 2mm).

L'ensemble des couches oxydées fait environ $500\mu\text{m}$. Les fissures présentes dans la première zone de l'échantillon sont très marquées au niveau des bords. Elles sont parallèles à la surface de l'échantillon. L'analyse DRX de la pastille HfC oxydée montre la présence exclusive d' HfO_2 mais avec deux structures cristallographiques différentes : la structure monoclinique classique (qui apparaît dans l'analyse d' HfO_2 brut) et la structure cubique qui est apparue durant le test. La couche extérieure correspond à HfO_2 avec les deux structures cristallines.

En revanche, la zone intermédiaire est composée d'oxycarbures ($\text{Hf}_x\text{C}_y\text{O}_z$) dont la présence a été confirmée par des analyses chimiques complémentaires (analyses cartographies (Figure 113)). L'existence de cette 3^{ème} zone semble être en accord avec les données de la littérature [BAR93, SHI01]. Toutefois, l'épaisseur importante consommée par oxydation (totalement ou partiellement) ne permet pas d'affirmer que cette zone agit comme une barrière efficace comme l'oxygène.

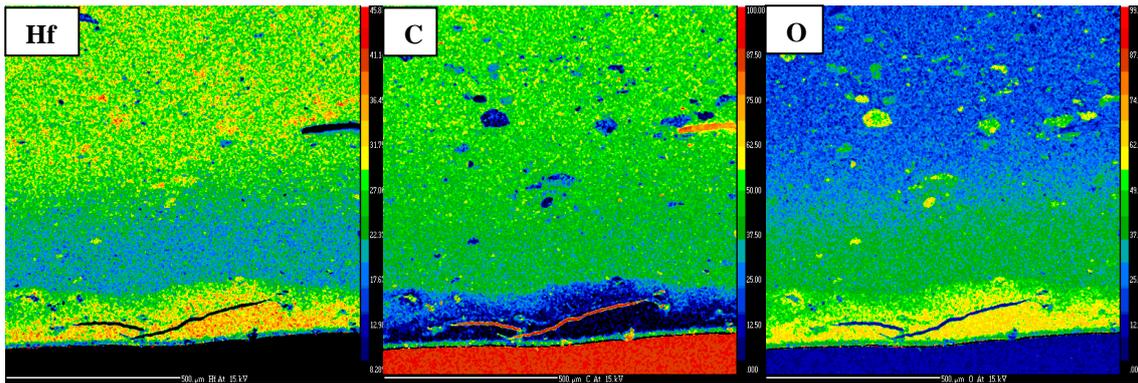


Figure 113 : Cartographies X (Hf, C, O) au niveau de l'interface carbure/oxyde de l'échantillon d'HfC oxydé.

C.2.b.ii. Comportement des poudres revêtues

Le Tableau 25 présente la perte de masse de l'échantillon densifié à partir de la poudre d'HfC revêtue par le SiC.

<i>Echantillon</i>	<i>Evolution de la masse (%)</i>
(HfC)SiC	+1,2

Tableau 25 : Evolution de la masse des échantillons de poudres revêtues après 15 minutes à 1500°C

Tout d'abord, il est intéressant de constater que les valeurs des prises de masses des matériaux densifiés à partir des poudres revêtues sont intermédiaires entre celles d'HfC et du SiC bruts. Soulignons en plus que ces valeurs sont sensiblement équivalentes à celle obtenue après test à l'ATG dans la partie précédente (gains de masse de l'ordre de 1%).

Ces prises de masse ont été attribuées à la formation conjointe d'HfO₂ poreux en surface (Figure 114) et d'oxycarbures de silicium dans les intergrains et d'oxycarbures d'hafnium (Figure 115 a et b). La silice n'a en revanche été détectée qu'en quantité très faible. La microstructure décrite dans la Figure 115a laisse à penser que les produits de l'oxydation du SiC viennent combler les porosités de l'oxyde d'hafnium permettant la formation d'une couche oxydée plus dense que celle obtenue dans le cas d'HfO₂ seul.

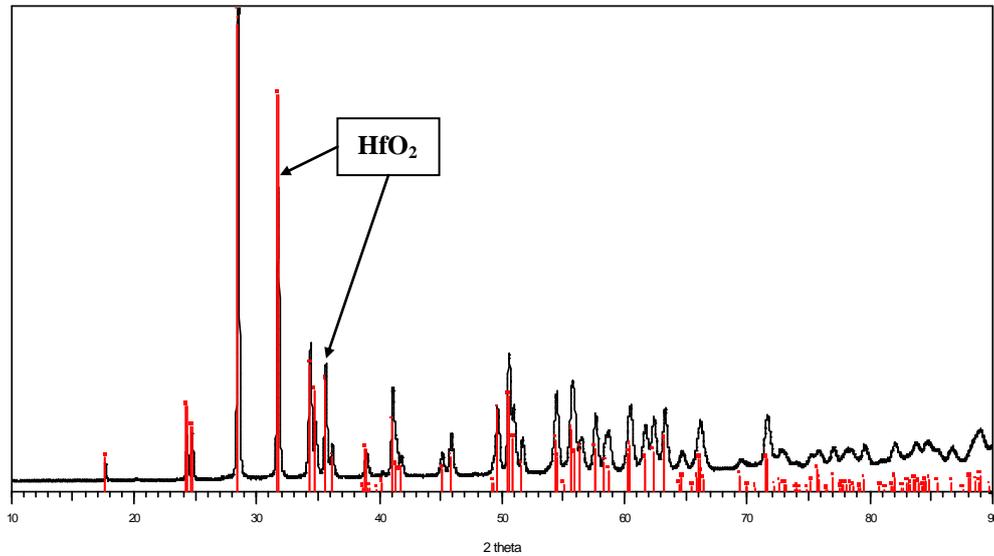


Figure 114 : Analyse par DRX de la zone externe oxydée de l'échantillon fritté d'(HfC)SiC

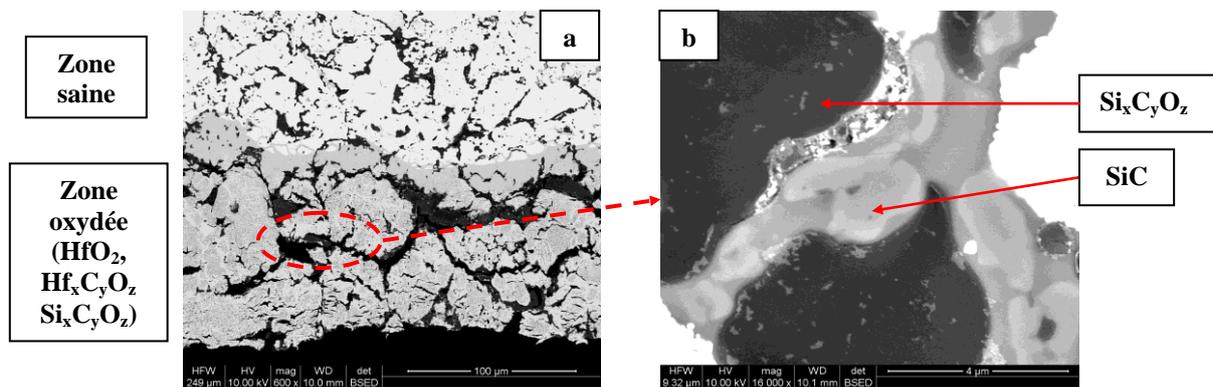


Figure 115 : Clichés MEB de l'échantillon fritté à partir de poudres revêtues (HfC)SiC (a) et d'un intergrain dans la zone oxydée (b)

C.2.b.iii. Comportement des mélanges de poudres de SiC et d'HfC

L'évolution de masse des mélanges de poudres de SiC et d'HfC est reportée dans le Tableau 26.

<i>Echantillon</i>	<i>Evolution de la masse (%)</i>
80% HfC / 20% SiC	+0,7
50% HfC / 50% SiC	+0,3

Tableau 26 : Evolution de la masse des mélanges de poudres de SiC et d'HfC après 15 minutes à 1500°C

Au vu de ces résultats, il apparaît que la résistance à l'oxydation du matériau comportant un taux plus important de SiC est meilleure. Ce résultat a été attribué à la formation de composés différents comme l'atteste la Figure 116 (a et b).

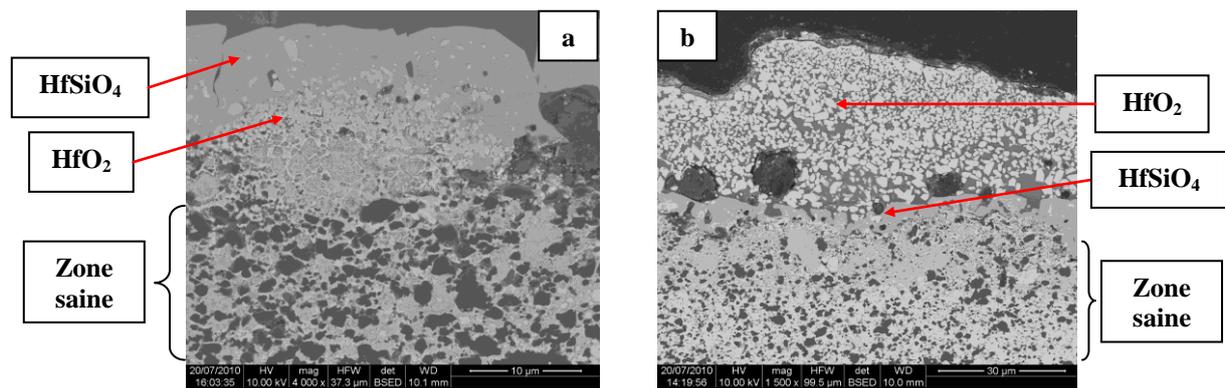


Figure 116 : Microstructure des échantillons à 50% (a) et 20% (b) de taux volumique de SiC après oxydation à 1500°C pendant 15 minutes

Dans le premier cas, une structure compacte et continue a été obtenue en surface du matériau. Celle-ci est constituée d'un silicate d'hafnium HfSiO_4 dont la présence a été confirmée par une analyse par DRX (Figure 117). Celle-ci indique également l'apparition d' HfO_2 qui apparaît sous forme de grains microniques sous la couche du silicate. L'épaisseur totale consommée par oxydation est d'une vingtaine de micromètres (Figure 116a).

En revanche, l'échantillon comportant 20% de SiC a subi une oxydation plus importante qui a mené à la formation d'une couche d'environ 40µm. Les analyses chimiques faites par EDS et DRX ont permis de détecter exclusivement HfO_2 en surface. Cet oxyde est présent dans la zone oxydée sous forme de grains plus grossiers que ceux de l'échantillon précédent (Figure 116b). Plus en profondeur, une fine couche du silicate (quelques micromètres) a également été mise en évidence.

Ces observations permettent de mettre en avant le caractère bénéfique de la formation du silicate pour la protection à l'oxydation. Elles indiquent aussi qu'un taux de SiC minimal est requis pour permettre la formation d' HfSiO_4 . Formant une couche continue et non poreuse (en opposition au comportement d' HfO_2), ce composé peut constituer donc une barrière efficace de diffusion vis-à-vis de l'oxygène. D'autre part, les données issues de la littérature indiquent une température de fusion du silicate de 1720°C, ce qui peut être intéressant à plus haute température pour venir combler les fissures présentes en surface.

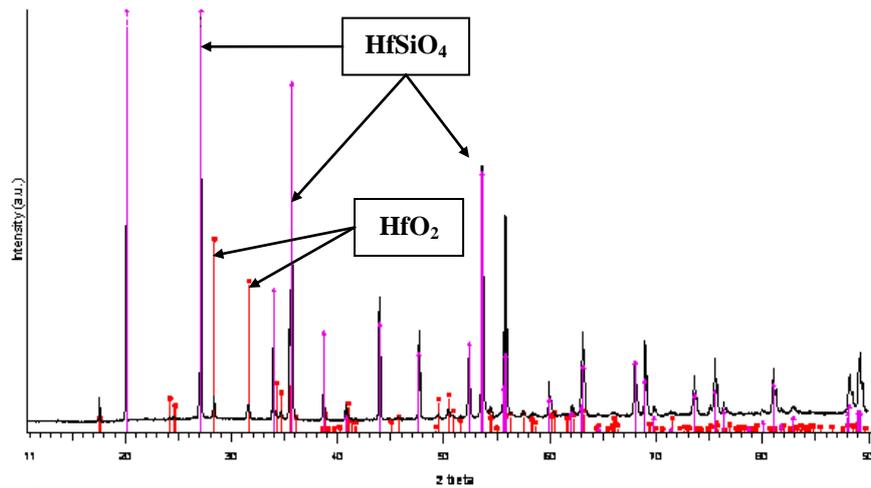


Figure 117 : Analyse par DRX correspondant à la zone externe oxydée du mélange fritté $\text{HfC}_{50}\text{SiC}_{50}$

C.2.b.iv. Discussion

Les données sur les mélanges de poudres ont permis d'insister sur l'importance de la proportion de SiC dans les PAO car permettant la formation de barrières protectrices hafniées (HfSiO_4). Ceci indique donc que l'épaisseur du revêtement SiC déposé sur HfC doit être augmentée et reste à optimiser. Une quantité de SiC plus importante pourrait conduire à la formation de silicates plutôt qu'à l'oxydation individuelle des 2 carbures sous forme d'oxycarbures de silicium et d'hafnium. Cette quantité de SiC a été estimée à 50% volumique comme montré dans le mélange des poudres de carbures ou bien d'après la microstructure 3D de la PAO obtenue par CVD (Chapitre IV: Figure 104).

C.3. Bilan

Les essais d'oxydation effectués sur Four 3000 ont permis de montrer l'intérêt du SiC dans les PAO testées à 1500°C. Dans un premier temps, ceci a été mis en évidence par les évolutions de masse reportées pour les échantillons carbonés revêtus. L'amélioration de la résistance à l'oxydation par enrobage du carbure d'hafnium par le SiC a permis dans un deuxième temps de valider l'utilisation du SiC comme protection d'HfC. Enfin, il a été montré qu'introduit en quantité suffisante, le SiC jouait un rôle important en réagissant avec les composés de l'hafnium et en formant le silicate d'hafnium qui joue le rôle de barrière de diffusion.

Les résultats moins probants sur la poudre revêtue puis densifiée peuvent s'expliquer en considérant ce dernier point. Ce matériau possède une quantité de SiC insuffisante pour pouvoir former le silicate. Tout laisse donc à penser que l'épaisseur de ce SiC reste à optimiser.

Le SiC constitue donc une bonne protection jusqu'à 1500°C. Toutefois, la formation de SiO volatil par oxydation au-delà de cette température nécessiterait des tests à des températures supérieures. Ceux-ci sont en cours de réalisation au moment de la rédaction de ce manuscrit et pourront être abordés dans le cadre d'études futures.

D. Conclusion

Ce chapitre a permis de traiter du comportement à l'oxydation des PAO constituées de SiC et d'HfC. La résistance intrinsèque de chacun de ces carbures a nécessité des tests à des températures et pendant des temps d'exposition différents.

L'intérêt de l'utilisation du SiC comme protection d'HfC jusqu'à 1500°C a été mis en évidence. Le SiC apporte la possibilité d'un revêtement intéressant quel que soit le matériau qu'il protège (poudres d'HfC ou substrats carbonés). La comparaison du comportement des poudres revêtues frittées avec celui des poudres mélangées a montré l'importance pour ces PAO de contenir une quantité de SiC suffisante pour observer une synergie intéressante pendant l'oxydation simultanée des deux carbures. En effet, la formation de composés denses et protecteurs, tels que le silicate d'hafnium, dans la protection 3D formée après frittage permettrait une résistance vis-à-vis de l'oxydation améliorée.

L'épaisseur de SiC recouvrant les particules d'HfC doit donc être plus importante pour dégager un réel intérêt de ce concept par rapport aux mélanges de poudres.

**CONCLUSION
GENERALE**

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier la possibilité d'améliorer la résistance à l'oxydation des composites C/C dans l'optique d'applications à très hautes températures. Pour ce faire, des protections externes de ces matériaux ont été élaborées puis testées en environnement oxydant.

Dans un premier temps, un état de l'art de l'ensemble des revêtements a permis de sélectionner un système multicouches combinant une céramique ultra-réfractaire stable en température mais sensible à l'oxygène dès 400°C, le carbure d'hafnium, avec une autre céramique susceptible de protéger ce carbure contre l'oxydation aux basses températures, le carbure de silicium. Un passage en revue de l'ensemble des méthodes d'élaboration du carbure d'hafnium a été effectué et a montré que la CVD était un moyen adapté à l'obtention de protections denses, de composition contrôlée et uniformes.

Par la suite, la technique et le matériel requis pour la CVD de carbure d'hafnium ont été présentés. Une attention particulière a été apportée à la chloruration, étape précédant le dépôt par CVD et permettant la synthèse du précurseur d'hafnium. La considération de ces deux étapes a nécessité le développement d'un four de chloruration extérieur et la mise en place de moyens adaptés au maintien des chlorures dans leur état gazeux tel qu'un chauffage des lignes entre les deux procédés.

En parallèle, un descriptif de la méthode d'élaboration CVD en lit fluidisé ainsi que du procédé de frittage flash ont été détaillés. Ceci a permis de développer un autre concept de PAO tridimensionnelle fondée sur le frittage de particules de carbure d'hafnium revêtues par du carbure de silicium.

Afin d'appréhender l'influence des paramètres expérimentaux et de définir des valeurs viables de températures, pressions et débits, une modélisation thermodynamique prévisionnelle de la CVD d'HfC a été entreprise en amont des expériences de dépôt. Cette étude a permis de montrer que le précurseur majoritaire formé pour une large plage de valeurs était le chlorure HfCl_4 . La construction de diagrammes prévisionnels du système de précurseurs $\text{HfCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ a été possible avec l'utilisation d'un modèle en sous réseaux permettant de prendre en compte la sous-stœchiométrie du carbure d'hafnium $\text{Hf}_x\text{C}_{1-x}$. Après validation des données thermodynamiques par comparaison avec la littérature, ces diagrammes sont directement utilisables par l'expérimentateur et donnent des tendances sur les quantités de précurseurs à introduire dans le processus de CVD. Selon les conditions de pression et de température, plusieurs domaines de dépôt apparaissent thermodynamiquement : $\text{Hf}_x\text{C}_{1-x}$, $\text{HfC}+\text{C}$, $\text{Hf}_{0,63}\text{C}_{0,37}+\alpha\text{Hf}(\text{C})$ ou $\alpha\text{Hf}(\text{C})$. Sachant qu'il a été montré qu'une augmentation de la température favorisait le dépôt d'HfC et son rendement, cela a permis de mener les expériences de CVD à haute température tout en tenant compte des limites technologiques du réacteur et son utilisation à 1100°C au maximum. Le tracé des diagrammes utilisant HfCl_3 et HfCl_2 comme précurseurs a permis de montrer que ces derniers favorisaient des rendements de dépôt élevés, montrant ainsi que le dépôt de carbure d'hafnium est privilégié lorsque le précurseur d'hafnium est réduit.

Par une étude préliminaire portant sur des matériaux frittés par SPS, l'élaboration de couches d'HfC a montré la nécessité de ne pas fritter directement le carbure d'hafnium au contact d'un substrat carboné cela à cause d'un mauvais accord entre les coefficients de dilatation thermique. Ceci entraîne une décohésion ou bien une fissuration du revêtement. Pour résoudre ceci, une étude préliminaire a été menée et a permis de confirmer l'intérêt du carbure de silicium comme sous-couche permettant d'accommoder les contraintes thermomécaniques.

Nécessitant au préalable la synthèse du précurseur d'hafnium, une étude sur la chloruration de l'hafnium par HCl a permis de dégager des paramètres optimaux réutilisés pour le four de chloruration.

La même étude paramétrique a, par la suite, été conduite pour les dépôts de carbure d'hafnium sur substrats plans de carbure de silicium. Les résultats ont montré que des conditions de basse pression et de température intermédiaire menaient aux dépôts de carbure les plus intéressants en termes d'adhérence, de cristallinité et d'épaisseur. L'analyse chimique des dépôts obtenus a montré l'existence de carbure d'hafnium sans co-dépôt de carbone alors que la thermodynamique le prévoyait. Ceci a été attribué au fait que le carbone excédentaire, probablement présent aux joints de grain, n'a pas pu être détecté par les méthodes de caractérisation utilisées et nécessitera des observations complémentaires par microscopie en transmission.

Une fois les conditions d'élaboration du carbure d'hafnium déterminées, des matériaux multiséquencés HfC/SiC ont été déposés sur les mêmes substrats sans problème de décohésion malgré l'épaisseur plus importante déposée. L'optimisation de l'épaisseur d'une couche de carbure par rapport à l'autre dans le multicouche a montré que la quantité de carbure de silicium devait être plus importante que celle du carbure d'hafnium. Ceci permet d'abaisser le CDT global du revêtement et d'en améliorer son adhérence.

Les études sur composite ont permis l'obtention d'une microstructure différente dans le cas où l'échantillon est traité en surface. Ceci a conduit à la croissance de cristaux de carbure de silicium lors du premier dépôt sur lesquels des couches alternées de carbures (HfC et SiC) ont été élaborées. L'épaisseur totale atteinte est d'environ 50 μ m. Sans traitement préalable de la surface du composite C/C, la microstructure est identique aux dépôts sur substrats plans. La microstructure du dépôt sur substrat traité constitue le premier concept de PAO développé dans ce mémoire. De plus, les conditions de CVD choisies favorisent l'infiltration des deux carbures dans les porosités du composite C/C, améliorant ainsi l'accroche sur ce substrat.

Le frittage de grains de carbure d'hafnium enrobés par du carbure de silicium sur substrat carboné permet de dégager un second concept de protection. L'épaisseur de SiC atteinte est de l'ordre 1,2 μ m. L'ajout d'un revêtement supplémentaire de titane a contribué à améliorer la densité de la PAO et la maîtrise du cycle de refroidissement a permis d'éviter la fissuration de la protection.

Enfin, l'exposition de ces deux types de PAO à un environnement oxydant a constitué la dernière partie de ce travail permettant la validation pour l'instant partielle des deux concepts développés. Il a été montré que le SiC constituait une PAO efficace jusqu'à 1500°C quelle que soit la nature du cycle de température (montée lente, choc thermique) et quel que soit le type d'échantillon à protéger (composite ou particules de carbure d'hafnium).

Lorsque le carbure de silicium est en quantité suffisante (50% massique), son oxydation conjointement à celle du carbure d'hafnium conduit à la formation d'un silicate (HfSiO_4) dense et protecteur.

Les perspectives de ce travail concernent surtout la CVD du carbure d'hafnium qui pourrait être abordée plus en détail dans le cadre d'études futures. Il serait tout d'abord intéressant d'effectuer des dépôts d'HfC à plus haute température. En effet, les quantités de chlorures recueillies en aval du four de CVD et le faible rendement à 1000°C calculé par la thermodynamique plaident pour la modification du réacteur.

De plus, une compréhension plus approfondie des conditions de dépôts permettrait de dégager des informations cinétiques importantes telles que la détermination des régimes cinétiques et le calcul de l'énergie d'activation pour dans le régime des basses températures.

Concernant la tenue en oxydation des revêtements et outre l'optimisation des épaisseurs des revêtements sur particules dans le second concept de PAO, l'étude des interfaces dans les séquences de carbures constituerait un point intéressant (co-dépôts de Si et C, formation de siliciures HfSi_2 sur la couche de carbure de silicium).

Enfin, la mise au point d'un dispositif de chloruration de l'hafnium ouvre la voie à un large panel de matériaux susceptibles de se substituer au carbure d'hafnium. Les carbures ou borures de tantale, zirconium ou aluminium pourraient ainsi être couplés au carbure de silicium. Le comportement en oxydation de ces matériaux constituerait un point de comparaison intéressant avec le carbure d'hafnium dans l'optique de leur incorporation dans des PAO *hautes températures*.

