COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE Si_3N_4 OBTENU PAR LPCVD SOUMIS A DES FLUX RADIATIFS INTENSES

Anqing Wang, D. Thenegal, C. Royere, C. Dupuy, B. Armas

► To cite this version:

Anqing Wang, D. Thenegal, C. Royere, C. Dupuy, B. Armas. COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE Si_3N_4 OBTENU PAR LPCVD SOUMIS A DES FLUX RADIATIFS INTENSES. Journal de Physique Colloques, 1989, 50 (C5), pp.C5-353-C5-362. 10.1051/jphyscol:1989542 . jpa-00229565

HAL Id: jpa-00229565

<https://hal.science/jpa-00229565>

Submitted on 1 Jan 1989

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

COMPOTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE Si_3N_4 OBTENU PAR LPCVD SOUMIS A DES FLUX RADIATIFS INTENSES

A. WANG, D. THENEGAL, C. ROYERE, C. DUPUY and B. ARMAS

Institut de Science et de Génie des Matériaux et Procédés, CNRS, BP. 5, Odeillo, F-66120 Font-Romeu, France

Résumé - Deux variétés de Si_3N_4 , l'une amorphe, l'autre cristallisée, sont élaborées sous forme de revêtements de PDSN (Pyrolytic Deposited Silicon Nitride) de 200 μm d'épaisseur sur substrat de graphite. Des traitements thermiques de ces couches sur leur substrat, en régime transitoire, à l'air libre, obtenus à l'aide de crêneaux de flux radiatifs intenses (limités à 450 W/cm²) permettent de mettre en évidence des comportements physico-chimiques distincts pour les deux variétés. Le matériau amorphe est transformé en partie dès 1700°C en $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$ puis dès 1800°C en un mélange de $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$ et β . On observe une fissuration très dense de ce dépôt dès 1350°C. Le matériau cristallisé ($\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$) ne subit pas de changement de structure jusqu'à 2030°C au moins. Il se fissure à partir de 1740°C. Les deux variétés subissent en surface, à haute température, une décomposition et une oxydation, qui affectent les morphologies des surfaces.

Abstract - The Si_3N_4 amorphous and crystalline phases are prepared, in the shape of 200 μm thick PDSN coatings on graphite substrates. Heat treatments of these layers on their substrates, in air, under non steady conditions derived from high radiant heat pulses (up to 450 W/cm²) lead to two distinct physico-chemical behaviours of the two phases. The amorphous material starts to change partly into α Si_3N_4 at 1700°C then, above 1800°C, into a mixture of α and β - Si_3N_4 . Intense cracking of this material is observed starting at 1350°C. The crystalline material (α Si_3N_4) shows no phase transformation at least up to 2030°C. Cracking starts at 1740°C. At high temperature both phases turn to be surface decomposed and oxidised: these two processes modify the layers surface morphology.

1-INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été consacrés au comportement thermomécanique des réfractaires. La bibliographie est abondante dans ce domaine. Nous donnerons à titre d'exemple quelques références [1 à 4].

L'étude de la résistance au choc thermique sous rayonnement [5] a souvent fait appel à la technique de concentration du rayonnement par des fours solaires [6][7][8]: cette technique permet en effet d'imposer à la surface du matériau étudié un flux d'énergie contrôlé en niveau de flux surfacique et en durée d'exposition grâce à des dispositifs atténuateurs-obturbateurs appropriés [9].

L'objectif de ce travail est de comparer les modifications physico-chimiques, induites par des variations de température résultant de crêneaux de flux surfaciques, dans des matériaux réfractaires élaborés dans des conditions différentes. Les limites de flux et de température étant fixées a priori en deçà des conditions qui entraîneraient une dégradation mécanique globale notable.

Notre choix s'est porté sur le nitrure de silicium considéré souvent comme un matériau performant pour les applications à haute température: de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de son comportement thermomécanique [10][11] et de son oxydation [12][13][14]. En revanche les modifications physico-chimiques induites par des traitements thermiques sévères, n'entraînant pas la rupture, n'ont pas été étudiées.

De plus, suivant le mode de fabrication les propriétés du Si_3N_4 peuvent varier considérablement [11]. Par dépôt chimique en phase gazeuse, on obtient le PDSN (Pyrolytic Deposited Silicon Nitride). C'est une technique d'élaboration très intéressante car elle permet de contrôler la microstructure du matériau et par conséquent ses propriétés thermomécaniques. Le plus fréquemment les études sur le nitrure de silicium ont porté sur le HPSN (Hot Pressed Silicon Nitride) et le RBSN (Reaction Bonded Silicon Nitride) [11].

Nous avons donc fixé, pour cette étude, notre choix sur le PDSN.

2-SYNTHESE ET CARACTERISATION DE REVETEMENTS DE Si_3N_4

L'appareillage à paroi froide utilisé est semblable à celui qui avait conduit à l'élaboration du carbure de silicium [15] par décomposition thermique du tétraméthylsilane (T.M.S) sous pression réduite (400 Pa) et à haute température (1450°C). Par la suite, nous avons utilisé le même dispositif pour étudier les conditions de préparation du nitrure de silicium [16] à partir d'un mélange de TMS et d'ammoniac NH_3 .

Les conditions expérimentales ont été optimisées pour permettre la synthèse en couches d'épaisseur uniforme sur un substrat en graphite de 16mm de diamètre et 8mm d'épaisseur.

Nous avons réalisé deux séries de synthèses qui ont été conduites à des températures différentes dans le but d'obtenir deux types de matériaux. Ainsi à 1100°C est élaboré du Si_3N_4 amorphe. Les conditions de préparation et les épaisseurs de dépôt correspondantes sont portées sur le Tableau I.

TABLEAU I

Echantillon N°	Température (°C)	Pression (Pa)	NH_3 N.cm ³ /min	T.M.S N.cm ³ /min	Durée (heures)	Epaisseur (µm)
A1	1100	1302	45	15	7	170
A2	1100	1316	45	15	7	240
A3	1100	658	45	15	7	100
A4	1100	658	18	6	7	100
A5	1100	1052	45	15	7	140
A6	1100	2632	45	15	7	285

A 1350°C on obtient des revêtements de Si_3N_4 -α bien cristallisé. Nous avons porté sur le Tableau II les conditions de dépôt et les résultats obtenus.

TABLEAU II

Echantillon N°	Température (°C)	Pression (Pa)	NH_3 N.cm ³ /min	T.M.S N.cm ³ /min	Durée (heures)	Epaisseur (µm)
C1	1350	1052	18	6	2	351
C2	1350	658	24	8	6	263
C3	1350	658	24	8	6	267
C4	1350	658	24	8	6	276
C5	1350	658	24	8	6,5	310
C6	1350	658	24	8	3	155

Les revêtements ainsi réalisés ont été caractérisés tout d'abord par diffraction de rayons X. On a pu confirmer que les revêtements obtenus à une température inférieure ou égale à 1100°C sont amorphes. Par contre ceux élaborés à 1350°C présentent des spectres de diffraction correspondant à la phase Si_3N_4 -α.

L'examen au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons A 1 et C 2 montre qu'on a deux séries de dépôts dont la morphologie de surface est très différente suivant la température de

préparation. Sur la figure 3a, on peut observer la surface d'un revêtement élaboré à 1100°C. L'aspect "peau d'orange" est très caractéristique du Si_3N_4 amorphe.

La figure 4a est relative à la surface d'un dépôt obtenu à 1350°C. Cet échantillon présente une bonne cristallisation sous la forme de fins cristaux aux arêtes très vives.

L'analyse élémentaire, à la microsonde électronique, des revêtements amorphe A1 ou bien cristallisé C2 fournit la composition équivalente à celle de Si_3N_4 stoechiométrique. La seule impureté observée est l'oxygène dont la teneur reste très inférieure à 1%.

3-OBJECTIF ET CONDITIONS DES TRAITEMENTS THERMIQUES

On recherche à mettre en évidence d'éventuelles modifications physico-chimiques, d'un dépôt de Si_3N_4 sur son substrat, induites par des variations de température résultant de créniaux de flux radiatifs imposés à la surface sous atmosphère d'air ambiant. Les modifications attendues résultent, a priori, de phénomènes de décomposition, d'oxydation, de changements de texture et de phases cristallines. Toute dégradation mécanique notable décelable par les moyens de caractérisation mis en oeuvre sera donc, dans l'étude qui nous préoccupe, le signe que l'on se trouve en dehors du domaine d'intérêt pour les variables opératoires. La détermination de ce domaine a priori nécessiterait une connaissance thermique et thermo mécanique très complètes du système réel dépôt-substrat. Tout au plus, on peut avoir des ordres de grandeurs de certaines limites de températures qui seront imposées par la décomposition, l'oxydation, les dilatations respectives du dépôt et du substrat, la température d'élaboration qui constituera une limite inférieure du domaine étudié. Dans l'attente d'une modélisation thermo-mécanique du système entreprise par ailleurs, on procède à une exploration systématique des variables de contrôle des essais.

4-ESSAIS THERMIQUES : CONDITIONS GENERALES

Les traitements thermiques sont effectués à l'aide d'un four solaire de 6 kW à axe vertical dont les caractéristiques propres sont décrites en détail par ailleurs [17][18]. Le dispositif expérimental que nous avons mis au point pour notre étude est schématisé figure 1. L'échantillon (A) placé dans son anneau de garde (B) reçoit un crénneau de flux contrôlé par l'obturateur (C) programmé, à pales radiales. Un rétroviseur (D) permet les visées pour les mesures pyrométriques nécessaires pour la détermination de la température de surface du dépôt et de la loi temporelle exacte du crénneau de flux. Le thermocouple (E) fixé sur la face arrière de l'échantillon permet de suivre l'évolution de la température de celle-ci.

Le niveau de flux surfacique incident est sélectionné par positionnement de l'échantillon en élévation par rapport au foyer repéré du concentrateur. La durée choisie du crénneau de flux est contrôlée par un micro processeur de commande du système actionneur de l'obturateur.

Le flux réellement absorbé par l'échantillon est déterminé à partir de l'évaluation du flux réfléchi par pyrométrie automatique (faible constante de temps) dans le spectre solaire : le même signal sert à déterminer la loi temporelle du crénneau de flux.

La figure 2 présente un exemple des enregistrements obtenus pour le flux et les températures.

L'installation solaire ayant été étalonnée à l'origine [17] en flux incidents (par calorimétrie à l'aide d'un calorimètre à circulation d'eau et par radiométrie à l'aide de radiomètres type Gardon) une simple vérification après nettoyage des facettes de l'héliostat est effectuée. On utilise un calorimètre à masse de cuivre soit en exploitant l'élévation finale de température pour l'étalonnage de la fluence soit en exploitant la vitesse de variation de la température pour l'étalonnage du flux surfacique. La même méthode est appliquée pour vérifier les flux absorbés déterminés par pyrométrie, en utilisant un échantillon de substrat (graphite) sans dépôt.

On dispose ainsi de moyens d'essais, de contrôle et de mesures permettant d'effectuer les traitements thermiques des échantillons en utilisant deux variables opératoires : le flux surfacique de 100 à 450 W/cm²

et la durée du créneau, de quelques 1/10èmes de seconde à plusieurs minutes permettant d'atteindre sans difficulté des fluences de plus de 30 kJ/cm².

Fig.1 Dispositif expérimental de traitement thermique par concentration de rayonnement solaire. (A) échantillon, (B) anneau de garde, (C) obturateur, (D) rétroviseur, (E) thermocouple, (F) concentrateur, (G) héliostat.

Fig.2 Enregistrements types de flux surfacique q et de température T en fonction du temps t .

5-TRAITEMENTS THERMIQUES DES DEPOTS

5-1-Mode opératoire

A partir du lot d'échantillons disponibles on explore les domaines des variables opératoires du moyen d'essai : on utilise 4 niveaux de flux surfaciques à peu près uniformément repartis dans le domaine et des durées de créneaux permettant de couvrir un large domaine de températures maximales à la surface du dépôt.

Les moyens de caractérisations physico-chimiques des échantillons après essai ne permettent pas de réutiliser le même échantillon pour un nouvel essai thermique. Deux échantillons A 1 et C 2 supposés chacun représentatifs du lot de chaque série (amorphe et cristallisé) sont donc utilisés pour les caractérisations avant essai thermique.

5-2-Essais à basses températures.

Dans le cas du $\text{Si}_3\text{N}_4-\alpha$ l'échantillon C1 est soumis à une série d'essais thermiques consécutifs aux différents niveaux de flux mais avec des fluences n'entraînant pas une température maximale sensiblement supérieure à la température d'élaboration du dépôt : le tableau III rassemble les données et observations concernant ces essais.

TABLEAU III

Essai N° (Echantillon C1)	1	2	3	4	5	6
Flux incident sur l'échantillon (W/cm ²)	395	410	304	203	100	98
Durée de l'essai (s)	10	15	20	25	35	60
Température de surface (°C)	1080	1300	1400	1210	865	1050
Température à l'arrière (°C)	850	1150	1205	1065	735	970

5-3-Essais à hautes températures

Chaque échantillon restant disponible (Si_3N_4 - α ou amorphe) est alors soumis à un seul traitement thermique conduisant à une température maximale de surface supérieure à la température d'élaboration du dépôt concerné. Les données et observations concernant ces essais sont rassemblées tableaux IV et V.

TABLEAU IV

Echantillon N°	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Flux incident (W/cm^2)	99	113	214	370	432	421
Durée de l'essai (s)	100	250	50	15	20	15
Temp max ($^{\circ}\text{C}$)	1200	1500	1700	1350	1930	1800
Diffraction Rayons X	inchangé	inchangé	Si_3N_4 - α	inchangé	Si_3N_4 - α Si_3N_4 - β	Si_3N_4 - α Si_3N_4 - β
Observations	couleur peu changée	violet fissures	violet fissures	couleur changée fissures	violet fissures	violet fissures

TABLEAU V

Echantillon N°	C3	C4	C4	C5	C6
Flux incident (W/cm^2)	425	103	99	208	425
Durée de l'essai (s)	20	106	252,5	50	16,5
Temp.max. ($^{\circ}\text{C}$)	2030	1410	1490	1740	1910
Observations	se fissure se décompose	pas de changement	pas de changement	violet 1 fissure	un peu décomposé
Diffrac. Ray. X	inchangé	inchangé	inchangé	inchangé	inchangé

5-4-Caractérisation des échantillons après essais

Après avoir subi le traitement thermique, tous les échantillons sont examinés au microscope électronique à balayage (MEB). Ils subissent également les caractérisations classiques : diffraction de rayons X et analyse par microsonde électronique et spectroscopie AUGER.

6-PRESENTATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

6-1-Observations au MEB

Nous avons vu au paragraphe 2 que suivant les conditions de préparation nous obtenons deux variétés différentes qu'on peut observer sur les figures 3a et 4a.

Ces deux séries d'échantillons ont subi un traitement thermique et nous avons observé au MEB les modifications de la surface. Sur la figure 3b on peut constater que l'échantillon A3 qui a été soumis pendant 50s à un flux de $214 \text{ W}/\text{cm}^2$ et a atteint une température de surface maximum $T_{\text{max}}=1700^{\circ}\text{C}$ présente de nombreuses fissures. La figure 3c montre le détail de l'intersection de deux fissures, en partie colmatée par une mince couche de silice (d'après analyse).

Avec des conditions de flux et de température supérieures (20s à $432 \text{ W}/\text{cm}^2$ et $T_{\text{max}} = 1930^{\circ}\text{C}$) nous pouvons observer Fig. 3d que la surface et les micro fissures sont en partie recouvertes d'une mince couche de silice.

Les observations sur les échantillons cristallisés sont présentées sur la figure 4.

La figure 4b montre l'échantillon C6 traité 16,5s sous un flux de $425 \text{ W}/\text{cm}^2$ qui a conduit à une $T_{\text{max}} = 1910^{\circ}\text{C}$. On constate que les arêtes des cristaux sont considérablement arrondies. Il semblerait qu'il y ait eu transport de matière du sommet au pied des cristaux.

Sur la figure 4c, relative à l'échantillon C3, on constate une importante fissuration après une exposition de 20s sous un flux de $425 \text{ W}/\text{cm}^2$

à $T_{\max} = 2030^{\circ}\text{C}$. A haute température Si_3N_4 réagit avec l'air pour donner une couche de silice. La figure 3d illustre ce phénomène.

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig.3 Observations au MEB : (a) surface de l'échantillon A1; (b) surface de l'échantillon A3 (50s, flux 214 W/cm^2 , $T_{\max} = 1700^{\circ}\text{C}$); (c) détail d'une fissure de l'échantillon A3; (d) surface de l'échantillon A5 (20s, flux: 432 W/cm^2 , $T_{\max} = 1930^{\circ}\text{C}$).

6-2-Domains de comportement thermo-mécanique

On a reporté figure 5 les résultats des traitements thermiques des deux types de couches présentés tableaux III à V. Les points expérimentaux pour $\text{Si}_3\text{N}_4 - \alpha$ sont placés dans un diagramme fluence/flux surfacique. La température maximale atteinte en surface lors de l'essai figure entre parenthèses pour chaque point. L'apparition de fissures est notée par un signe (x) accompagnant le symbole du point. Des limites approximatives ont été tracées à partir des points expérimentaux ; ces limites signifient qu'au delà des valeurs des variables opératoires correspondantes il y a apparition de fissures qui témoignent d'une dégradation notable des propriétés mécaniques des revêtements.

Le matériau amorphe sur son substrat peut résister à des flux surfaciques de 400 W/cm^2 à condition que la fluence ne dépasse pas environ 5

kJ/cm^2 : la température de surface doit rester inférieure à 1350°C .

$\text{Si}_3\text{N}_4-\alpha$ est sensiblement plus résistant : il a un bon comportement sous 200 W/cm^2 en deçà de 10 kJ/cm^2 soit une température limite inférieure à 1740°C ; il peut également résister à des flux de l'ordre de 400 W/cm^2 mais avec des fluences ne dépassant pas 7 kJ/cm^2 soit $T_{\text{max}} = 1910^\circ\text{C}$. De plus,

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig.4 Observations au MEB : (a) surface de l'échantillon C2; (b) surface de l'échantillon C6 (16,5s; flux: 425 W/cm^2 ; $T_{\text{max}} = 1910^\circ\text{C}$) ; (c) échantillon C3 avec fissure (20s, flux: 425 W/cm^2 $T_{\text{max}} = 2030^\circ\text{C}$); (d) région fortement dégradée de l'échantillon C3.

l'échantillon C1 de $\text{Si}_3\text{N}_4-\alpha$ soumis à 6 traitements successifs (tableau III) couvrant le domaine de flux surfaciques disponibles ne manifeste aucune dégradation notable tant que la fluence reste voisine de 5 kJ/cm^2 soit $T_{\text{max}} = 1400^\circ\text{C}$.

Il convient de remarquer que le flux surfacique et la fluence sont bien les variables opératoires des essais thermiques mis en oeuvre : nous avons utilisé les mêmes variables pour caractériser le comportement des couches sur leur substrat. Ceci peut être intéressant pour certaines applications dans des cas d'environnements radiatifs sévères ; il faut

cependant garder à l'esprit que les résultats obtenus sont relatifs à des couches sur leur substrat constituant un système thermique défini. Une représentation des résultats, avec une portée moins limitée, pourrait être obtenue en utilisant les variables $T_{\max}$ et $(\partial T/\partial t)_{\max}$ à la surface correspondant respectivement à la fluence et au flux surfacique ; mais, dans nos essais, les mesures de températures de surface peuvent être entachées d'erreurs telles qu'il nous est apparu préférable d'utiliser les variables fluence et flux surfacique déterminées avec une bonne précision (incertitude inférieure à 5%).

Fig.5 Résultats du comportement des dépôts de Si_3N_4 dans un diagramme fluence/flux surfacique; ---O dépôt Si_3N_4 amorphe; —□ dépôt Si_3N_4 - α ; x dépôt présentant des fissures après traitement; () température maximum atteinte (°C).

6-3-Caractérisation par diffraction de rayons X

Tous les échantillons subissent un examen par diffraction de rayons X avant et après traitement thermique.

Cas du matériau amorphe

On constate une recristallisation du matériau sous forme de Si_3N_4 - α pour une durée d'exposition de 50s, un flux de 214 W/cm² et $T_{\max}=1700^\circ\text{C}$. Lorsque la température atteint ou dépasse $T_{\max}=1800^\circ\text{C}$, il y a apparition simultanée des deux formes cristallines Si_3N_4 - α et β . La couche de silice formée en surface ne donne pas de raies de diffraction et semble donc amorphe.

Cas du matériau cristallisé

Dans ce cas on ne constate pas de modification sensible de la structure cristalline du matériau. En particulier, on n'a pas observé de formation de Si_3N_4 - β comme dans le cas de l'amorphe. Il faut cependant noter qu'une étude fine des diagrammes de diffraction n'est pas aisée, car les diffractogrammes sont réalisés sur les surfaces vapodéposées ou traitées thermiquement et non pas sur une poudre. Donc cette étude ne peut être que qualitative. La couche de silice ne donne pas ici non plus de raies de diffraction et semble donc amorphe.

6-4-Analyses à la microsonde électronique et par spectroscopie

Auger.

Des analyses à la microsonde électronique ont été effectuées sur les échantillons ayant subi le traitement thermique. L'étude est réalisée sur les coupes perpendiculaires à la surface traitée et convenablement polies. Il faut signaler que nous n'avons pas pu analyser les échantillons amorphes, car après traitement thermique la fissuration est trop importante. On présente ici la variation des concentrations en silicium et azote lorsqu'on va de la surface vers l'intérieur dans le cas de l'échantillon C5. La concentration en silicium reste constante dans tout l'échantillon. Par contre, la concentration en azote diminue nettement près de la surface sur une profondeur d'environ 15 μm . Ce qui indique une décomposition du Si_3N_4 - α en surface. Sur la figure 6 nous donnons la variation de l'intensité du signal en fonction de la profondeur ($d\mu\text{m}$) dans le cas de ces deux éléments.

L'oxygène n'est présent que sur la surface et sur les bords des fissures sous forme de silice amorphe et ne semble donc pas diffuser en profondeur lors du traitement thermique.

L'analyse de la surface des échantillons par spectrométrie Auger a permis d'identifier un film de SiO_2 recouvrant le Si_3N_4 : raies du silicium à 76 eV et de l'oxygène à 487 eV. Le mécanisme d'oxydation de PDSN a déjà été largement abordé par plusieurs auteurs [12-13-14].

Fig. 6-Analyse à la microsonde électronique d'une coupe perpendiculaire à la surface traitée : (I) nombre de coups par seconde pour le silicium et l'azote en fonction de la distance ($d\mu\text{m}$) à partir de la surface traitée thermiquement.

7-CONCLUSION

Les deux variétés de PDSN soumises aux traitements thermiques mis en oeuvre manifestent des comportements physico-chimiques différents.

On constate, dans les conditions des essais, que la variété Si_3N_4 - α ne subit pas de transformation de phase jusqu'à 2030°C au moins ; la variété Si_3N_4 amorphe, quant à elle, se transforme partiellement en Si_3N_4 - α dès 1700°C puis en un mélange de Si_3N_4 - α et β dès 1800°C.

Les couches de Si_3N_4 amorphe se fissurent abondamment dès 1350°C quel que soit le niveau de flux surfacique ; la fissuration des couches de Si_3N_4 - α n'intervient qu'à partir de 1740°C ; de plus une couche de Si_3N_4 - α

soumise à des crêneaux successifs jusqu'au niveau maximum disponible de 450 W/cm² ne montre pas de dégradation notable tant que la température maximum atteinte en surface ne dépasse pas 1400°C : il est à noter que cette température est voisine de la température d'élaboration de la variété Si₃N₄ α. Il apparaît donc que cette température est une caractéristique importante du comportement au choc thermique des deux variétés de PDSN étudiées.

Les essais à flux surfaciques et fluences variables conduits sur ces deux matériaux ont permis de mettre en évidence une limite approximative pour chacun d'un domaine de variables opératoires au delà duquel la dégradation thermomécanique par fissuration devient notable. Dans le domaine en deça de cette limite seules des transformations physico-chimiques du type décomposition oxydation apparaissent : perte d'azote en surface et formation d'un film de SiO₂ amorphe à haute température. Ce film de SiO₂ amorphe peut expliquer en partie l'absence de diffusion de l'oxygène en profondeur dans la couche qui peut aussi résulter de la nature même des couches (PDSN dense) et de la forme impulsionnelle des traitements thermiques. On note par ailleurs que dans le cas du matériau Si₃N₄ amorphe les fissures très fines et abondantes apparaissant à partir de 1350°C sont pratiquement colmatées par le film de SiO₂ à haute température ce qui n'est pas le cas pour les fissures du Si₃N₄-α.

Un prolongement intéressant de ce travail devrait porter sur l'exploration des flux surfaciques supérieurs à la limite disponible dans cette étude et sur l'évaluation du comportement de ces couches soumises à des cycles de traitements thermiques pour déterminer si les transformations induites font apparaître une amélioration dans la résistance aux chocs thermiques et à l'oxydation de ces couches.

Remerciements : à M.LEBRUN (IMP) pour sa contribution à la partie expérimentale

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Hasselman D.P.H., J.Am.Ceram.Soc. 62, (3-4), (1979) 125
- [2] Faber K.T., Huang M.D., Evans A.G., J.Am.Cer.Soc. 64, (5), (1981) 296
- [3] Majdic A., Science of Ceramics 12, (1983) 39
- [4] Lamon J., Rev. Int. Hautes Temper Refract., Fr., 22, (1985) 115
- [5] Hasselman D.P.H., J.Am.Cer.Soc. 46 (5), (1963) 229
- [6] Walton J.D., Royère C., Science of Ceramics 7, (1973) 219
- [7] Carrie J.P., Le Doussal H., Chastant M., Halm L., Jon M., Royère C., Tuhault J.L., Bull.Soc.Fr.Ceram. 24, (1979) 29
- [8] Millard J.M., Miyake R.N., Dirling R.B., Rolfo A., Royère C., Int.Symp. on "Environmental and thermal systems for Space vehicles" TOULOUSE (4-7 Oct.1983), Proc.531-560 (ESA SP 200, Dec 1983)
- [9] Royère C., Cahiers AFEDES, 3, (Avril 1985) 171
- [10] Rice R.W., Freiman S.W., Mecholsky J.J., Ruh R., Harada Y., Ceramics for High Performance Application II - Proc. Fifth Army Materials Technology Conference, (Newport, Rh.Isl., 21-25 March 1977), (Ed.J.J.BURKE, E.N.LENOE, R.W.KATZ), Brook Hill Publ.Co., 1978, 669/687.
- [11] Chermant J.L., Moussa R., Osterstock F., Rev.Int.Hautes Temper. Refract, 18, (1981) 5
- [12] Singhal S.C., J. of Mater. Science. 11, (1976) 500
- [13] Hirai T., Niihara K., Goto T., J.Am.Ceram.Soc. 63, (7/8), (1980) 419
- [14] Lartigue J.F.- Thèse Docteur Ingénieur- Univ. de Grenoble, (1985)
- [15] Combescure C., Armas B., Coll.Intern. sur les matériaux durs pour frottement dans les réacteurs nucléaires, Avignon, Ed.S.F.E.N., (1980) 65
- [16] Lartigue J.F., Ducarroir M., Armas B., Proc. of the 9th Int.Conf. on CVD., Ed. The Electrochem. Soc. 84 (6), (1984) 561
- [17] Olalde G., Thèse de Docteur ès Sciences Physiques, Université de Perpignan, (1981)
- [18] Arnaud G., Flamant G., Olalde G., Robert J.F., Entropie, 97 (1981) 139