



HAL
open science

Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure de silicium

Sophie Delettrez

► **To cite this version:**

Sophie Delettrez. Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure de silicium. Physique [physics]. Université Bordeaux 1, 2008. Français. NNT : . tel-03608650

HAL Id: tel-03608650

<https://hal.science/tel-03608650v1>

Submitted on 15 Mar 2022

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.

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

Sophie DELETTREZ

Ingénieur de l'ÉCOLE DES MINES D'ALBI-CARMAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

ÉLABORATION PAR VOIE GAZEUSE ET CARACTÉRISATION DE CÉRAMIQUES ALVÉOLAIRES BASE PYROCARBONE OU CARBURE DE SILICIUM

Soutenue le 04/12/2008

Après avis de :

MM. A.DOLLET, Directeur de Recherche, PROMES, Perpignan	Rapporteur
T.CUTARD, Maître assistant, CROMeP, Albi	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM. J.M.HEINTZ, Professeur, ICMCB, Pessac	Président
T.CUTARD, Maître assistant, CROMeP, Albi	Rapporteur
A.DOLLET, Directeur de recherche, PROMES, Perpignan	Rapporteur
T.PIQUERO, Ingénieur de Recherche, CEA, Le Ripault	Examineur
G.VIGNOLES, Professeur, LCTS, Pessac	Examineur
G.CHOLLON, Chargé de Recherche, LCTS, Pessac	Directeur de thèse
F. LANGLAIS, Chargé de Recherche, LCTS, Pessac	Directeur de thèse

Remerciements

Table des matières

Chapitre 1 Synthèse bibliographique	13
1.1 Les mousses de carbone vitreux	14
1.1.1 Elaboration des mousses de carbone vitreux	14
1.1.2 Description de la morphologie d'une mousse	16
1.1.3 Propriétés physiques des mousses de carbone vitreux	17
1.1.3.1 Propriétés mécaniques	17
1.1.3.2 Propriétés thermiques et électriques	20
1.1.3.3 Perméabilité	23
1.1.4 Applications potentielles. Intérêt d'une densification partielle par voie gazeuse .	24
1.2 Le procédé CVD-CVI	25
1.2.1 Principe du procédé	25
1.2.2 Elaboration du pyrocarbone	28
1.2.2.1 Le carbone : Généralités	28
1.2.2.2 Le pyrocarbone et ses différentes microtextures	30
1.2.2.3 Mécanismes de formation du pyrocarbone	35
1.2.3 Elaboration du carbure de silicium	40
1.2.3.1 Le carbure de silicium et ses co-dépôts avec Si ou C	40
1.2.3.2 Principe de croissance du <i>SiC</i>	41
1.2.3.3 Conditions de CVD	42
1.3 Travaux antérieurs sur la densification de mousses de carbone par voie gazeuse	44
1.4 Objectifs de la thèse	45
Chapitre 2 Elaboration de mousses base <i>pyC</i> ou <i>SiC</i>	47
2.1 Etude du substrat alvéolaire	48
2.2 Aspect expérimental de l'élaboration par CVD de mousses base <i>pyC</i> et/ou <i>SiC</i>	52
2.2.1 Description du réacteur et paramètres étudiés	52
2.2.2 Protocole expérimental	54
2.3 Elaboration des mousses base <i>pyC</i>	55
2.3.1 Etude cinétique des dépôts base <i>pyC</i>	55
2.3.1.1 Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température et de la pression	56
2.3.1.2 Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour	56
2.3.1.3 Conclusion	60
2.3.2 Caractérisation physicochimique des dépôts base <i>pyC</i>	60
2.3.2.1 Caractérisation morphologique et structurale	62

2.3.2.2	Homogénéité d'infiltration	67
2.3.2.3	Etude du substrat alvéolaire base <i>pyC</i>	69
2.3.2.4	Conclusion	69
2.4	Elaboration des mousses base <i>SiC</i>	72
2.4.1	Etude cinétique des dépôts base <i>SiC</i>	72
2.4.1.1	Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température	72
2.4.1.2	Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression	74
2.4.1.3	Diagrammes cinétiques	76
2.4.2	Caractérisation physicochimique des dépôts base <i>SiC</i>	77
2.4.2.1	Caractérisation morphologique et structurale	77
2.4.2.2	Homogénéité d'infiltration	81
2.4.2.3	Conclusion	81
2.5	Conclusion	82
 Chapitre 3 Caractérisations physiques des mousses		 91
3.1	Comportement mécanique des mousses en compression	92
3.1.1	Description de l'installation	92
3.1.2	Essais préliminaires de compression sur mousses sèches	95
3.1.3	Essais de compression sur mousses 60 et 100ppi densifiées	99
3.1.3.1	Essais de compression sur mousses infiltrées de <i>pyC</i> LHA	99
3.1.3.2	Essais de compression sur mousses infiltrées de <i>pyC</i> LFA	101
3.1.3.3	Essais de compression sur mousses infiltrées de <i>SiC</i>	101
3.1.4	Interprétation des résultats	101
3.1.5	Corrélations entre nature des dépôts et propriétés mécaniques	111
3.1.6	Conclusion	113
3.2	Etude de la diffusivité thermique des mousses	116
3.2.1	Description de l'installation	116
3.2.2	Démarche de la modélisation	118
3.2.3	Diffusivité thermique des mousses infiltrées de <i>pyC</i> LHA et LFA	122
3.2.3.1	Résultats	122
3.2.3.2	Conclusion	124
3.2.4	Diffusivité thermique des mousses infiltrées de <i>SiC</i>	126
3.2.4.1	Résultats	126
3.2.4.2	Comparaison des diffusivités de mousses base <i>pyC</i> et base <i>SiC</i>	126
3.2.4.3	Conclusion	128
3.3	Etude de la perméabilité des mousses	129
3.3.1	Mesures expérimentales de la perméabilité des mousses de carbone	129
3.3.1.1	Principe	129
3.3.1.2	Description de l'installation	130
3.3.1.3	Résultats	133
3.3.2	Modélisation de la perméabilité par un modèle cubique	133
3.3.2.1	Description du modèle	133
3.3.2.2	Résultats	135

3.3.3 Conclusion	136
Bibliographie	143

Introduction

Cadre de l'étude

Le développement d'applications de très hautes technologies dans les domaines tels que l'aéronautique, le spatial ou le nucléaire conduit à des spécifications toujours plus exigeantes pour les matériaux. La tendance actuelle se dirige d'un côté vers l'allègement des structures afin de minimiser la consommation d'énergie tout en optimisant les propriétés mécaniques et de l'autre côté vers la multifonctionnalité des matériaux combinant, par exemple, de bonnes caractéristiques mécaniques à des propriétés telles que l'isolation thermique ou encore la conductivité électrique. Dans ce contexte particulier, les matériaux cellulaires se présentent comme des candidats idéaux.

Les mousses de carbone vitreux à très forte porosité (98%) sont des matériaux réfractaires, bons conducteurs électriques et qui présentent un comportement mécanique intéressant puisqu'il est fragile à l'échelle de la cellule et «ductile» à l'échelle macroscopique. L'ensemble de ces propriétés permet d'envisager de les utiliser dans des domaines divers tels que l'énergie (par exemple comme grilles distributrices dans les piles à combustibles) ou le transport (par exemple comme absorbeurs de chocs).

Cependant, ces matériaux qui sont issues de la pyrolyse d'une mousse polymère, ont des propriétés mécaniques insuffisantes ou des caractéristiques thermiques inadaptées pour ces applications. En effet, en tant que constituant de containers de transport (actuellement renforcés à l'aide de balsa), la mousse devra résister aux chocs et éventuellement au feu. En tant que substitution de la couche de diffusion gazeuse dans la pile à combustible, la mousse devra résister à la corrosion et avoir des conductivités électriques et thermiques élevées. Afin de les renforcer, tout en conservant leur caractère «ductile» et plus généralement d'adapter leurs caractéristiques mécaniques et thermiques aux applications visées, il est apparu particulièrement intéressant de les densifier par du pyrocarbone (*pyC*) ou du carbure de silicium (*SiC*). Afin de contrôler précisément la nature des dépôts et de garantir une meilleure homogénéité d'épaisseur de dépôt, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) a été privilégié. Les mousses sont alors infiltrées à partir de deux précurseurs gazeux différents : le propane, afin d'obtenir le *pyC* et le mélange méthyltrichlorosilane/hydrogène (*MTS/H₂*), afin d'obtenir le *SiC*. La souplesse du procédé CVD permet aisément, en ajustant l'épaisseur (c.à.d. le temps de densification) et la nature (via les conditions expérimentales) des dépôts, de conférer à la mousse finale les propriétés désirées.

Objectifs de l'étude

Le premier objectif de cette étude sera de déterminer les conditions d'élaboration par CVD optimales des mousses base *pyC* et *SiC*. Celles-ci devraient alors conduire à des vitesses de dépôt les plus élevées possibles pour un gain de temps d'infiltration, tout en garantissant une homogénéité d'épaisseur et de composition des dépôts au sein du milieu poreux. Ces travaux s'appuieront sur des résultats précédemment établis pour des substrats plans [1] [2] mais les conditions devront être spécifiquement adaptées aux cas des matériaux cellulaires à forte porosité.

L'exploration de conditions expérimentales de CVD spécifiques permettra d'obtenir et d'étudier différentes microtextures de pyrocarbone (de structure et d'anisotropie variables) et diverses compositions dans le système Si-C (carbure de silicium pur, excédentaire en silicium ou en carbone) seront recherchées.

Le second objectif de la thèse consistera à caractériser les propriétés physiques des mousses infiltrées qui sont les plus pertinentes compte tenu de leurs utilisations potentielles. Des caractérisations mécaniques (tests de compression), thermiques (tests de diffusivité thermique par méthode Flash) et d'écoulement (tests de perméabilité) seront alors effectuées à partir des mousses sèches et densifiées. Ainsi, il sera possible de corrélérer l'influence du degré de densification et de la nature des dépôts avec les différentes propriétés des mousses.

Déroulement de l'étude

Ce mémoire de thèse comporte trois chapitres qui s'articulent de la façon suivante :

Le premier chapitre constitue un rappel bibliographique des différents points abordés lors de la thèse. Une étude a été réalisée sur l'élaboration, la morphologie et les propriétés physiques des mousses de carbone vitreux. Ensuite, une partie du chapitre a été dédiée au principe de la densification par voie gazeuse (CVD) et à son application pour l'élaboration du pyrocarbone et du carbure de silicium. Dans un premier temps, une étude sur le pyrocarbone et ses différentes microtextures, en relation avec le mécanisme de dépôt, a été réalisée. Dans un second temps, une recherche a été menée sur le carbure de silicium, ses différentes phases cristallines et son association au silicium ou au carbone libre dans les co-dépôts. Enfin, comme pour le carbone, le mécanisme de croissance a été évoqué et corrélé avec les conditions d'élaboration par CVD du *SiC*.

Le deuxième chapitre concerne l'élaboration par CVD des dépôts de pyrocarbone et de carbure de silicium. Les mousses de carbone vitreux ont été préalablement caractérisées par micro-tomographie X afin de connaître les données géométriques relatives au substrat. Ensuite, l'étude expérimentale de l'élaboration par CVD a été étudiée, tout d'abord afin de décrire le réacteur utilisé et son fonctionnement et de définir les paramètres expérimentaux les plus pertinents pour étudier le procédé. Les études cinétiques et les caractérisations physicochimiques des dépôts de *pyC* et de *SiC* ont ensuite été développées. Une étude détaillée de l'influence des différents paramètres de CVD a permis de repreciser les principaux mécanismes de dépôt dans les conditions d'infiltration des mousses poreuses et de déterminer celles qui sont optimales pour l'obtention des différents dépôts de *pyC* et de *SiC*.

Cette partie importante de la thèse s'appuie sur une caractérisation approfondie de la morphologie, la structure et l'homogénéité d'épaisseur des dépôts.

Le troisième chapitre est entièrement dédié à la caractérisation physique des mousses sèches et densifiées. Une étude sur le comportement mécanique des mousses en compression a été développée. Cette partie décrit et justifie les différentes configurations d'essais réalisés sur les mousses base *pyC* et base *SiC*. La densité apparente de la mousse et la nature de dépôts ont été reliées avec les principales caractéristiques mécaniques (module de Young apparent, contrainte au palier d'écrasement, déformation en limite de palier, énergie dissipée). L'étude sur la diffusivité thermique des mêmes échantillons de mousses est décrite dans la deuxième partie. La description du dispositif de mesure par méthode flash, la démarche nécessaire de modélisation thermique et les résultats qui en découlent pour les différentes mousses ont été détaillés dans ce chapitre. Enfin, une étude a été menée sur la mesure de perméabilité des différents échantillons et les données expérimentales ont été confrontées à celles issues d'un modèle structurale simple.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Sommaire

1.1	Les mousses de carbone vitreux	14
1.1.1	Elaboration des mousses de carbone vitreux	14
1.1.2	Description de la morphologie d'une mousse	16
1.1.3	Propriétés physiques des mousses de carbone vitreux	17
1.1.3.1	Propriétés mécaniques	17
1.1.3.2	Propriétés thermiques et électriques	20
1.1.3.3	Perméabilité	23
1.1.4	Applications potentielles. Intérêt d'une densification partielle par voie gazeuse	24
1.2	Le procédé CVD-CVI	25
1.2.1	Principe du procédé	25
1.2.2	Elaboration du pyrocarbone	28
1.2.2.1	Le carbone : Généralités	28
1.2.2.2	Le pyrocarbone et ses différentes microtextures	30
1.2.2.3	Mécanismes de formation du pyrocarbone	35
1.2.3	Elaboration du carbure de silicium	40
1.2.3.1	Le carbure de silicium et ses co-dépôts avec Si ou C	40
1.2.3.2	Principe de croissance du <i>SiC</i>	41
1.2.3.3	Conditions de CVD	42
1.3	Travaux antérieurs sur la densification de mousses de carbone par voie gazeuse	44
1.4	Objectifs de la thèse	45

Les containers destinés au transport d'objets très sensibles (Figure 1.1) doivent supporter des chutes accidentelles parfois supérieures à la dizaine de mètres, avec une énergie d'impact pouvant être supérieure au mégajoule (compte tenu du poids du colis). Ils doivent donc être composés d'un matériau amortissant offrant un compromis satisfaisant entre raideur et palier de compression (Figure 1.5).

Les matériaux alvéolaires sont des structures très efficaces et le bois est l'exemple parfait du matériau alvéolaire naturel utilisé dans l'ingénierie. Le balsa ou le séquoia, matériaux utilisés aujourd'hui, offrent un palier de compression satisfaisant mais leurs caractéristiques sont susceptibles de varier selon la provenance. De plus, ils sont très anisotropes et ils ne garantissent pas la protection au feu.

C'est pourquoi, il serait intéressant de développer un nouveau matériau alvéolaire, isotrope et réfractaire capable d'absorber les chocs dans des conditions similaires à celles rencontrées par les containers de balsa.

Dans le domaine de l'énergie, la pile à combustible représente actuellement un réel enjeu économique et environnemental. En effet, elle est propre (ne produit que de l'eau), silencieuse, polyvalente, d'une autonomie remarquable et facilement rechargeable (un plein d'hydrogène suffit). Le principe de fonctionnement de cette pile (Figure 1.2) s'appuie sur le fait que mélangés, l'hydrogène et l'oxygène se combinent en dégageant de la chaleur. En les séparant par un électrolyte, il est possible de créer simultanément de l'eau, de la chaleur et de l'électricité. Cependant, si le principe de la pile à combustible paraît simple, sa mise en œuvre est plus complexe. Le stockage de l'hydrogène est très délicat et les plaques distributrices en graphite doivent être usinées afin de former des canaux pour le passage des gaz (air et hydrogène).

Une solution pour palier ces problèmes d'usinage coûteux serait d'utiliser un matériau déjà cannelé ayant les propriétés électriques requises : un matériau alvéolaire conducteur.

Une structure alvéolaire, telle qu'une mousse à porosité ouverte, serait donc capable de répondre à de telles exigences. Il existe différents types de mousses telles que les mousses polymères, les mousses métalliques et les mousses céramiques. Mais, compte tenu des applications citées plus haut, il est nécessaire de faire appel à un matériau réfractaire et conducteur électrique, ce qui nous a naturellement orientés vers les mousses de carbone vitreux à porosité ouverte. Cependant, afin de leur procurer les propriétés physiques (mécanique, thermique, électrique) adaptées à cet usage, le procédé d'infiltration chimique par voie gazeuse a été choisi.

1.1 Les mousses de carbone vitreux

1.1.1 Elaboration des mousses de carbone vitreux

L'élaboration des mousses de carbone vitreux s'effectue en trois étapes [3] :

1. L'imprégnation d'une mousse polymère de type polyuréthane (de taille de pores désirée) par une résine phénolique ;
2. La polymérisation de la résine ;
3. La pyrolyse pour former la mousse de carbone vitreux.

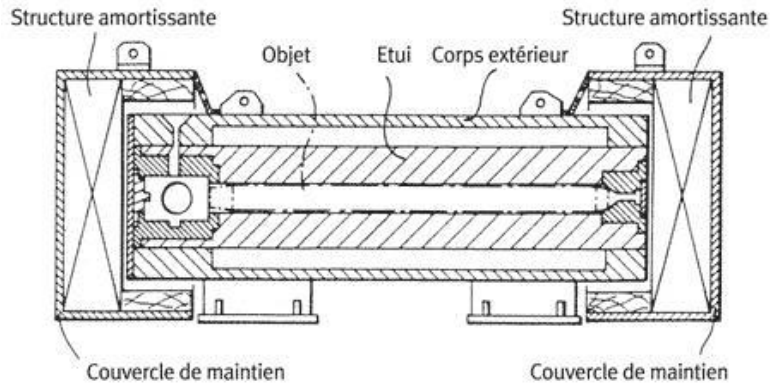


FIGURE 1.1: Schéma d'un container de matières sensibles.

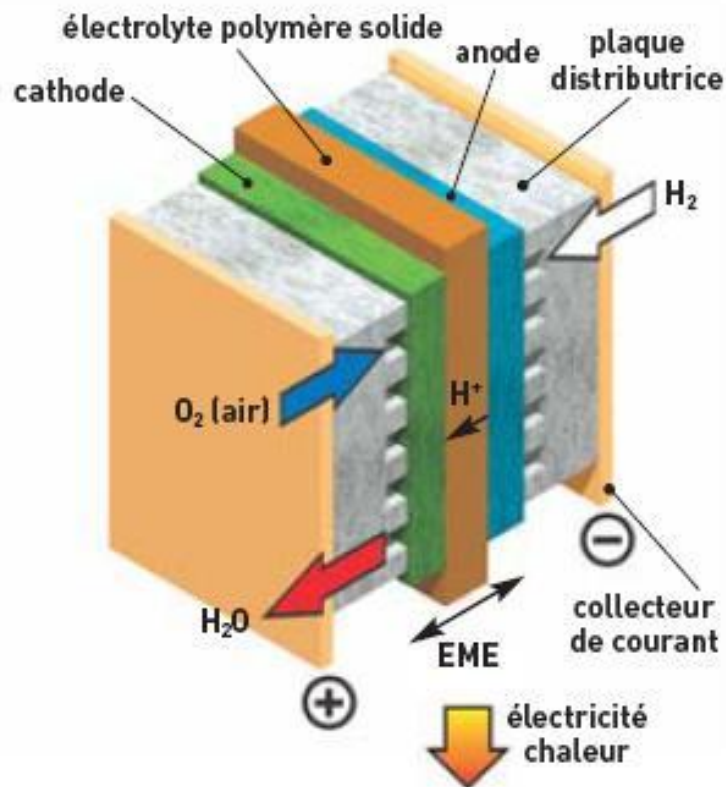


FIGURE 1.2: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC.

Il existe un grand nombre de techniques d'élaboration de mousses polymères. On peut néanmoins distinguer trois voies principales [4] :

- La croissance de porosités à l'intérieur d'un polymère avant sa solidification. Le gaz est introduit mécaniquement par injection ou sursaturation de polymère à l'état visqueux. Les bulles s'expandent et se stabilisent une fois l'équilibre atteint entre leur pression interne et la tension de surface. Ensuite, la morphologie peut être figée à tout moment en trempant le polymère ;
- L'émulsion, composée de trois phases : une phase continue, une phase dispersée et un surfactant qui assure la miscibilité des deux premières phases. Une fois l'émulsion stabilisée, la phase continue est rigidifiée par polymérisation et la phase dispersée est éliminée par évaporation ;
- La séparation de phase qui consiste à refroidir un mélange parfaitement miscible, en dessous de la température de solution critique (présente dans le diagramme de phase). Il en résulte une morphologie à deux phases.

Les mousses polyuréthane utilisées dans l'étude sont élaborées grâce à la première technique.

La résine phénolique, utilisée pour l'imprégnation de la mousse polymère, est un polymère thermodurcissable qui, après pyrolyse, a un rendement élevé en carbone (jusqu'à 60%).

La phase d'imprégnation permet de recouvrir entièrement la mousse polyuréthane, puis la polymérisation s'effectue à température ambiante (le passage dans une étuve à 100°C permet d'accélérer le processus). La pyrolyse s'effectue à 1100°C : à cette température, les matières organiques sont évacuées sous forme de produits gazeux tandis que la résine phénolique forme un résidu carboné solide qui conserve l'architecture initiale de la mousse (Figure 1.3). Le carbone vitreux est une forme de carbone sp^2 très désordonnée, comparée au graphite (d'où l'analogie au verre) et non graphitisable. Contrairement aux fibres ex-PAN, ce carbone est isotrope.

1.1.2 Description de la morphologie d'une mousse

Les matériaux cellulaires, tels que les mousses de carbone, sont structurés à l'image de matériaux naturels comme le bois ou l'os. Cette morphologie peut être étudiée à plusieurs échelles : micro (ligaments), méso (cellules) et macroscopique (ensemble de plusieurs cellules). A l'échelle macroscopique, le matériau est considéré comme homogène, essentiellement décrit par le caractère ouvert ou fermé des cellules et par sa densité relative.

Dans la présente étude, la mousse de carbone se présente comme une structure alvéolaire réticulée, à porosité ouverte. Elle est constituée d'un réseau de ligaments solides interconnectés par des nœuds. Les cellules formées sont alors tridimensionnelles (Figure 1.3).

Les mousses de faible densité ont une structure irrégulière. La géométrie des cellules se rapproche de celle d'une bulle de savon et est conforme à deux règles [5] : (i) le nombre de ligaments à chaque nœud est 4 ; (ii) le nombre moyen d'arêtes par faces est 5 (pentagone).

Thompson, en 1887 [6], caractérise ces structures alvéolaires par des tétrakaidécaèdres (14 faces dont 6 faces carrées et 8 faces hexagonales) (Figure 1.4). Williams [5], en 1968, propose une structure plus proche de la réalité : le β -tétrakaidécaèdre avec 2 faces carrées, 8 faces pentagonales et 4 faces hexagonales.

Il faut distinguer, dans ces structures, les cellules (ensembles tridimensionnels) et les pores (fenêtres ou faces des cellules). Dans chaque cellule, il est possible de répertorier deux ou trois tailles de pores,

mais pour caractériser le matériau, il est plus simple de donner une moyenne de cette dimension.

La mousse étudiée dans ce mémoire présente une très forte porosité (98%), et la taille de ses cellules est caractérisée par une valeur habituellement exprimée (en anglais) en "pores per inch" (ppi) : nombres de cellules traversant un segment de longueur un pouce sur une section plane. Les cellules n'ont pas d'orientation privilégiée et ont une géométrie irrégulière, ce qui confère à la mousse des propriétés macroscopiques isotropes. Un ligament, vu en coupe transversale, présente une section pleine triangulaire.

Les propriétés des mousses dépendent directement de la géométrie, de la structure des cellules et aussi des propriétés du matériau constituant les ligaments des cellules. La mousse est généralement caractérisée par sa densité relative ρ_r :

$$\rho_r = \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad (1.1)$$

Où ρ^* désigne sa densité apparente ou géométrique et ρ_s la densité vraie, c.à.d. celle du matériau constituant les ligaments [7].

Quelle que soit la structure périodique prise en compte, le rapport ρ^*/ρ_s est proportionnel au rapport $(t/l)^2$ [7], avec t l'épaisseur et l la longueur des ligaments. Dans notre cas, les mousses sont relativement bien représentées par des tétrakaïdécaèdres, et le rapport s'écrit exactement :

$$\rho_r = \frac{\rho^*}{\rho_s} = 1,06 \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad (1.2)$$

On s'aperçoit, à ce stade de l'étude, que lors de la densification, l et ρ_s vont rester approximativement constants alors que t va augmenter avec l'épaisseur de dépôt. La densité géométrique de la mousse va croître de façon importante.

Il existe plusieurs moyens de caractérisation de la structure des matériaux cellulaires :

- La mesure de la densité vraie ρ_s (qui permet de déduire la densité relative ρ^*/ρ_s et la porosité $\varepsilon = 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s}$) par pycnométrie hélium ou par la méthode de poussée d'Archimède ;
- La caractérisation de la morphologie en 2D par Microscopie Optique ou Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ;
- La caractérisation en 3D par tomographie X.

1.1.3 Propriétés physiques des mousses de carbone vitreux

Les mousses de carbone vitreux se distinguent des autres matériaux réfractaires par leur légèreté, leur stabilité chimique exceptionnelle dans une large gamme de température, leur grande refractarité, leur faible conductivité thermique, leur faible coefficient de dilatation et leur conductivité électrique élevée. Enfin, leur géométrie particulière confère à ces matériaux une grande surface spécifique et une grande perméabilité [8].

1.1.3.1 Propriétés mécaniques

Les mousses possèdent des propriétés mécaniques très intéressantes (grande capacité d'absorption d'énergie) qui résultent de leur structure cellulaire et des propriétés du matériau constituant les ligaments. Afin de caractériser le comportement mécanique des mousses, l'essai de compression paraît

le plus pertinent [7]. Celui-ci dépend naturellement du volume sollicité (en particulier par rapport à la taille moyenne des cellules) mais aussi des conditions de contact des faces comprimées (plateaux parallèles ou indenteur, rugosité, absence ou non de collage des faces aux plateaux) et des faces libres (confinement ou non des débris).

Le comportement mécanique des matériaux alvéolaires fragiles en compression est représenté Figure 1.5. On distingue plusieurs domaines [7] :

1. Un court domaine élastique (de quelques pourcents de déformation) correspondant à la déformation élastique des cellules ;
2. Une première rupture ($\varepsilon_{init}^R, \sigma_{init}^R$) plus ou moins brutale (c.à.d., avec une chute de contrainte plus ou moins importante), liée à la rupture simultanée de plusieurs cellules le long d'une section de l'éprouvette ;
3. Une succession de déformations élastiques et de ruptures fragiles, la contrainte oscillant autour d'une valeur moyenne σ_{aver} . Ce plateau de contrainte, durant lequel les cellules sont successivement rompues (les débris comblant la porosité dans le volume d'échantillon intact), est aussi appelé "palier d'écrasement" ;
4. Une augmentation brutale de la contrainte (appelée aussi "densification") au delà d'une valeur de déformation limite ε_{max} . La porosité étant entièrement comblée par les débris, la mousse approche le comportement du matériau dense.

Le carbone vitreux est élastique fragile et il confère à la mousse un comportement mécanique du type élastique endommageable [3] [7]. Le module de Young de la mousse est estimé par la pente de la partie élastique au début du chargement (Figure 1.5), à condition que l'effort soit réparti de façon homogène dans tout le volume de l'échantillon (comportement linéaire).

Gibson et Ashby ont modélisé très simplement le comportement en compression d'un matériau cellulaire fragile. Celui-ci est représenté par un assemblage périodique d'éléments cubiques caractérisés par des arêtes (ligaments) à section carrée de longueur l et d'épaisseur t (Figure 1.6). L'empilement de ces cellules élémentaires s'effectue en connectant les arêtes par leur milieu.

Gibson et Ashby s'appuient sur un principe simple : la déformation d'une mousse élastique fragile à porosité ouverte résulte de la flexion et de la rupture individuelle des ligaments (Figure 1.7). Ils ont ainsi établi que les valeurs apparentes de la contrainte à rupture et du module de Young (σ^* et E^*) sont reliées aux grandeurs propres au matériau constituant la mousse (σ_s et E_s) et au rapport géométrique t/l (ou à la densité relative) par les relations :

$$\frac{\sigma^*}{\sigma_s} \simeq 0,2 \left(\frac{t}{l}\right)^3 \simeq 0,2 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.3)$$

$$\frac{E^*}{E_s} \simeq \left(\frac{t}{l}\right)^4 \simeq \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2 \quad (1.4)$$

σ_s est la contrainte à rupture en flexion d'un ligament et la valeur 0,2 a été établie de façon semi-empirique [7].

Pendant, Gibson et Ashby ne considèrent qu'un empilement cubique alors que la structure constituée de tétrakaidécaèdre est plus proche de la réalité.

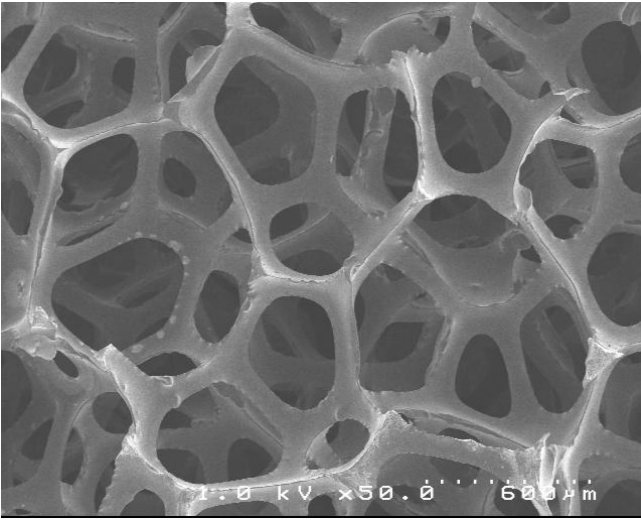


FIGURE 1.3: Clichés au microscope électronique à balayage d'une mousse de carbone vitreux.

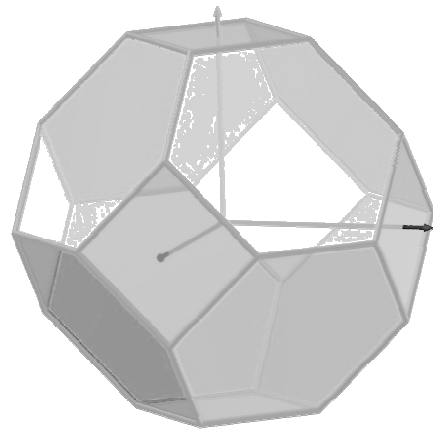


FIGURE 1.4: Représentation graphique d'un tétrakaidécaèdre.

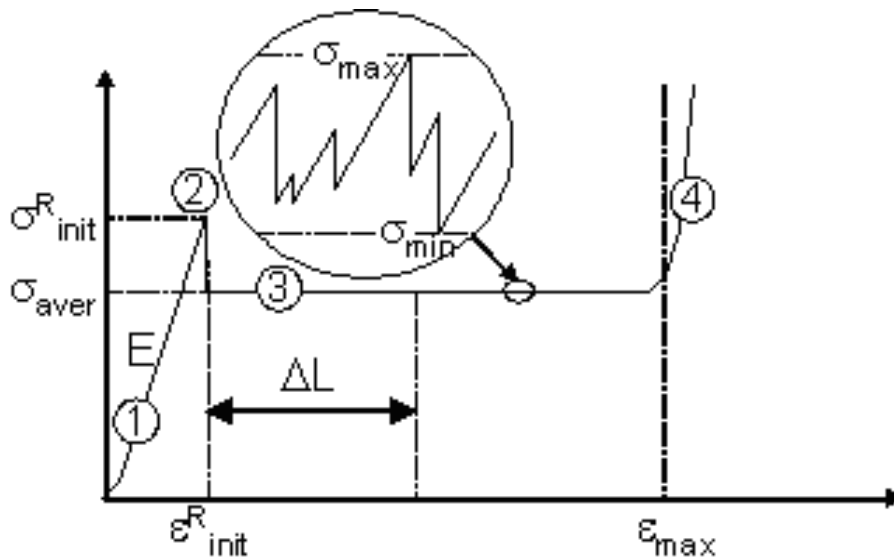


FIGURE 1.5: Courbe d'écrasement type d'un matériau alvéolaire fragile

Dementijev et Tarakanov [9] ont étudié le comportement élastique d'une structure tétrakaidécaédrique à cellules ouvertes. En considérant des arêtes à section carrée, ils obtiennent la relation suivante :

$$\frac{\mathbf{E}^*}{\mathbf{E}_s} = \frac{2 + \frac{t}{l}}{18} \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2 \quad (1.5)$$

Zhu et al [10] ont établi la relation correspondant à un arrangement tétrakaidécaédrique avec des arêtes à section triangulaire.

Enfin, par souci d'une meilleure représentativité de la réalité, une forme plus proche de la section des ligaments a été développée : le bord de Plateau-Gibbs (Figure 1.8). Pour cette forme d'arête, la relation est [10] :

$$\frac{\mathbf{E}^*}{\mathbf{E}_s} = \frac{1,009 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2}{1 + 1,514 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)} \quad (1.6)$$

La Figure 1.9 compare les propriétés mécaniques de différents types de mousses de carbone.

1.1.3.2 Propriétés thermiques et électriques

Les mousses de carbone vitreux sont exceptionnellement stables dans un grand intervalle de température (grande résistance aux contraintes et aux chocs thermiques) et les ligaments ont une très faible conductivité thermique.

Dans les matériaux à forte porosité tels que les mousses de carbone, le transfert de chaleur s'effectue par conduction mais aussi par transfert radiatif [12].

Pour mesurer la conductivité thermique des mousses de carbone vitreux, la méthode photothermique impulsionnelle ou méthode flash a été utilisée. Cette méthode, initialement développée par Parker [13] pour des milieux purement conductifs, consiste à soumettre la face avant de l'échantillon à un flash et de mesurer le thermogramme en face arrière. Les calculs associés ont été améliorés afin de mettre en place un modèle de transfert couplé conducto-radiatif [14].

La Figure 1.11 montre un thermogramme expérimental obtenu sur une mousse de carbone [12]. Dans son étude, Duffa a fait varier l'épaisseur de l'échantillon, la nature du gaz traversant la mousse, la température et la pression du gaz. La variation avec la pression gazeuse est considérable, ce qui démontre que le transfert de chaleur à température ambiante s'effectue principalement par conduction. Cependant, la conductivité thermique varie avec l'épaisseur de l'échantillon, preuve du rôle du rayonnement dans le transfert total d'énergie.

La Figure 1.10 montre l'influence de la densité sur la conductivité thermique des mousses de carbone [11].

Les mousses sont des éléments intéressants pour le transfert thermique car elles ont une forte surface spécifique et peuvent ainsi être recouvertes d'un matériau bon conducteur de chaleur.

De plus, comme le graphite, les mousses de carbone vitreux ont une conductivité électrique relativement élevée. La conductivité électrique intrinsèque des carbonés vitreux (qui a pu être estimée de l'ordre de $300\Omega^{-1}.cm^{-1}$) confère à la mousse de 100ppi ($\rho^* = 0,05$) une conductivité électrique proche de $2\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à l'ambiante.

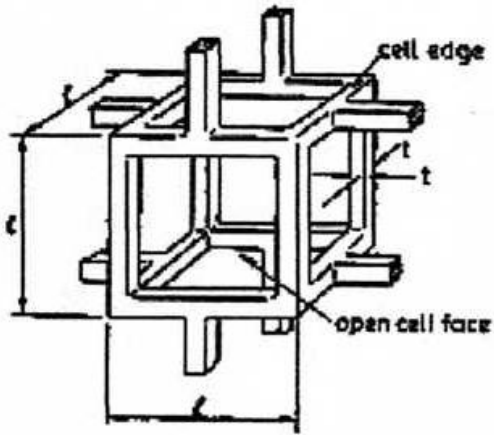


FIGURE 1.6: Cellule élémentaire cubique proposée par Gibson et Ashby [7].

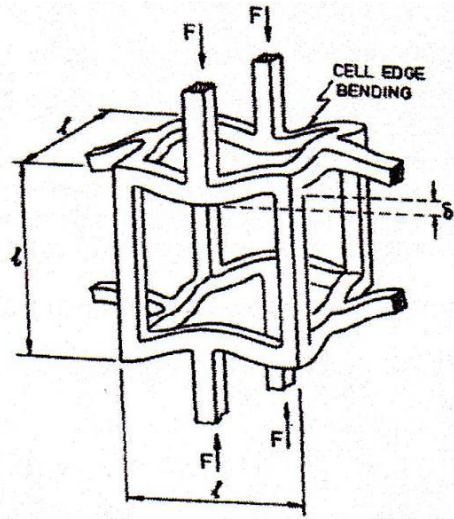


FIGURE 1.7: Déformation par flexion des arêtes [7].

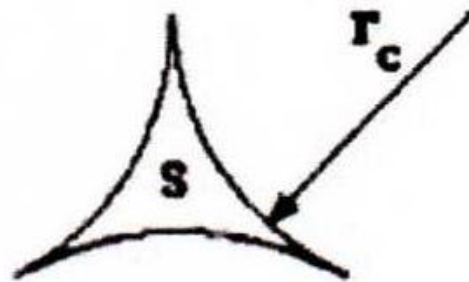
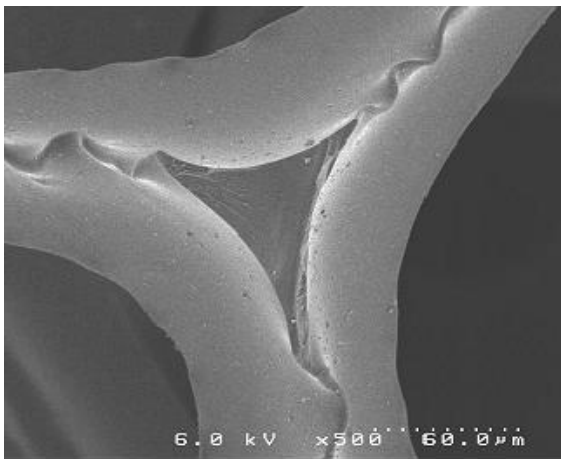


FIGURE 1.8: Section de ligament en forme de Plateau-Gibbs.

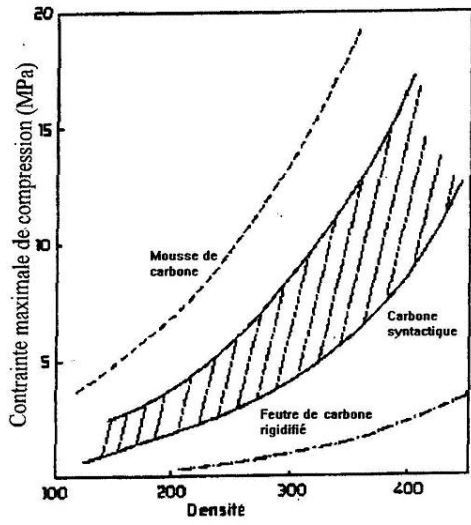


FIGURE 1.9: Comparaison des contraintes maximales de compression pour différents types de mousses [11].

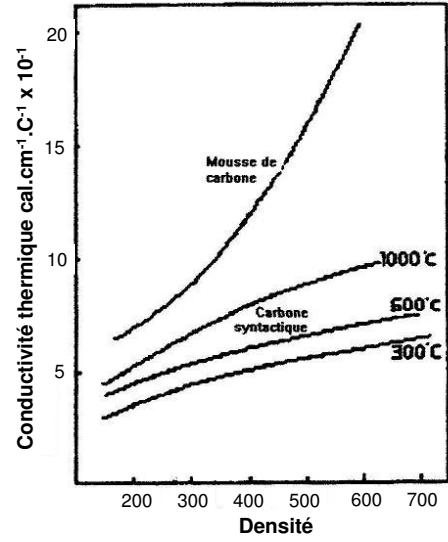


FIGURE 1.10: Conductivité thermique des mousses syntactiques et cellulaires [11].

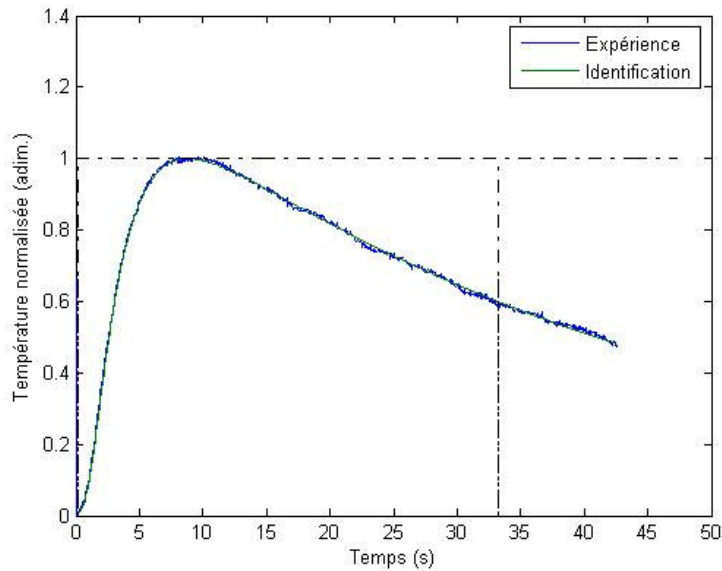


FIGURE 1.11: Thermogramme expérimental d'une mousse de carbone vitreux après flash.

1.1.3.3 Perméabilité

Les mousses de carbone, qui possèdent de larges pores, sont très perméables et sont donc susceptibles d'être utilisées comme isolants à haute température, filtres pour métaux liquides ou comme brûleurs. La perméabilité des mousses est directement liée aux propriétés structurales telles que la porosité ou la taille des pores.

Lors de l'infiltration de milieux poreux, les gaz réactifs sont transportés au sein du milieu avant de réagir avec les parois et créer un dépôt. Deux modes de transfert de masse sont possibles : convectif et diffusif. La perméabilité est le coefficient de transport associé au transfert convectif.

La perméabilité du milieu poreux caractérise son aptitude à laisser passer le fluide. Pour caractériser ce comportement, on injecte un gaz neutre à travers la mousse en contrôlant son débit et on relève la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'échantillon.

Dans le cas de mousses poreuses telles que les mousses de carbone, la perméabilité est traduite par les équations de Forchheimer [15] [16] :

$$\frac{P_i^2 - P_0^2}{2P_0L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (1.7)$$

Avec P_i et P_0 , les pressions à l'entrée et à la sortie de la mousse ; v_s la vitesse du gaz qui traverse la mousse, L l'épaisseur de l'échantillon ; μ et ρ la viscosité et la densité du gaz (souvent argon ou azote).

Le paramètre k_1 représente la perméabilité de Darcy et k_2 la perméabilité de non-Darcy. Les deux valeurs k_1 et k_2 ne sont fonctions que des caractéristiques géométriques de l'échantillon et sont donc considérées comme constantes lors d'une mesure de perméabilité (même si les conditions d'écoulement changent).

Le premier terme de l'équation de Forchheimer ($\mu v_s/k_1$) représente les pertes d'énergie dues à la viscosité du fluide à faible vitesse et le terme en ($\rho v_s^2/k_2$) représente les pertes d'énergie cinétique, représentatives des grandes vitesses.

Le deuxième terme de l'équation de Forchheimer, induit une évolution parabolique de la perméabilité en fonction de la vitesse du gaz (Figure 1.12) [17], contrairement aux lois de Darcy ($k_2=0$) qui prédisent des évolutions linéaires.

En 1952, Ergun propose des expressions pour décrire les variables k_1 et k_2 , dans le cas de sphères ou de cylindres, comme des fonctions de la porosité et des diamètres équivalents (d_p). Une difficulté, dans les cas des mousses, est de déterminer quelle grandeur géométrique caractéristique va représenter au mieux la structure alvéolaire et jouer le rôle de d_p . Une valeur facile à appréhender est la taille des cellules (d_c , inversement proportionnel au nombre de ppi) plutôt que la taille des fenêtres des cellules [17]. Les équations d'Ergun correspondantes sont donc (avec ε , la porosité de la mousse) :

$$k_1 = \frac{2.25}{357.1} \varepsilon d_c^2 \quad (1.8)$$

$$k_2 = \frac{1.5}{3.63} \varepsilon^2 d_c \quad (1.9)$$

Il est nécessaire d'évaluer au moins deux paramètres pour définir la mousse : (i) un paramètre d'échelle d_c et (ii) le rapport ρ^*/ρ_s ou t/l ou t/d_c qui va varier au cours de la densification.

Innocentini et al [15] ont montré récemment l'existence d'une relation exponentielle entre les deux constantes k_1 et k_2 pour différentes mousses (Figure 1.13) [17].

1.1.4 Applications potentielles. Intérêt d'une densification partielle par voie gazeuse

ERG et ULTRAMET ont proposé d'exploiter le potentiel des mousses de carbone vitreux. En effet, ces mousses sont utilisées comme isolants hautes températures, filtres et supports de catalyseurs pour épurer l'eau ou l'air.

ERG fabrique également des mousses de carbure de silicium [18]. Ces mousses sont elles aussi légères, très poreuses, très perméables et de grande surface spécifique, mais, par rapport aux mousses de carbone vitreux, elles sont davantage résistantes mécaniquement et conductrices de chaleur.

La première application proposée pour cette technologie est l'isolation thermique : les mousses revêtues de zircone ont semble-t-il des propriétés d'isolation thermique hors du commun. Il est aussi possible de recouvrir le squelette de carbone vitreux d'iridium ou de platine pour assurer aux mousses, à la fois légèreté et résistance à l'oxydation à haute température. Ultramet a aussi réalisé des mousses à base de carbure de bore ou carbure de silicium qui possèdent de très bonnes caractéristiques mécaniques. Ces mousses sont 60 à 80% plus légères que des composites fibre/matrice conventionnels, ce qui peut s'avérer intéressant pour une application de rentrée atmosphérique.

Enfin, ces mousses peuvent être utilisées comme filtres à haute température dans les moteurs de fusées ou pour la filtration de métaux fondus. Avec un dépôt spécifique, ces mousses peuvent contrôler la pollution des moteurs de fusée et avec un dépôt de matériau biocompatible (niobium ou tantale), elles peuvent être utilisées dans les implants médicaux (croissance des tissus) et la croissance de cellules tridimensionnelles "ex-vivo".

1.2 Le procédé CVD-CVI

Afin de densifier les mousses de carbone, il est possible de s'inspirer des méthodes de densification de préformes fibreuses. En effet, l'élaboration d'un composite consiste à venir insérer une matrice au sein d'un réseau de fibres. Dans notre cas, la densification de mousses consiste à déposer un matériau sur les ligaments, ce qui va permettre de les renforcer et de leur conférer les propriétés désirées (Figure 1.14).

Dans le cas des composites, la matrice est apportée au sein des pores à partir de fluides précurseurs, qui peuvent être soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux. Le choix de la technique de densification dépend principalement de l'application envisagée et donc des propriétés recherchées pour le matériau [1].

L'élaboration par voie liquide consiste en l'imprégnation du renfort fibreux par un précurseur organique liquide, qui est ensuite transformé en matériau solide par traitement en température. Dans le cas de l'élaboration par voie gazeuse (Chemical Vapor Deposition, CVD), le matériau est déposé au sein des pores à partir d'un précurseur gazeux porté à haute température.

Dans notre étude, le procédé d'élaboration par voie gazeuse a été choisi pour les avantages qu'il comporte : contrôle précis de la morphologie du matériau déposé en variant les conditions opératoires, homogénéité des dépôts obtenus, pureté des matériaux déposés et diversité des géométries des pièces élaborées [3]. La méthode de CVD la plus adaptée et la plus répandue est la technique isotherme-isobare. Le procédé CVD demeure cependant très lent et entraîne des consommations énergétiques importantes à cause des rendements faibles.

1.2.1 Principe du procédé

Les procédés CVD (Chemical Vapor Deposition) et CVI (Chemical Vapor infiltration) ont été mis en œuvre dans les années 1960-1970 aux Etats Unis et en Russie afin d'élaborer des composites à matrice céramique. Il existe plusieurs procédés d'élaboration voie gazeuse : le procédé isotherme-isobare, le procédé à gradient de pression, le procédé à gradient de température, la technique de densification rapide par caléfaction, et enfin, le procédé pulsé en pression.

Ces procédés sont classés en fonction de leurs méthodes de chauffage : les réacteurs à parois chaudes ou à parois froides.

Dans le cas des réacteurs à parois froides (techniques à gradient de température), le substrat est chauffé en interne par conduction tandis que les parois du four restent froides et que le précurseur gazeux arrive sans chauffage préalable à la surface du substrat.

Dans le cas des réacteurs à parois chaudes (réacteurs isothermes), le chauffage est externe au réacteur et à la préforme, les parois du réacteur et les gaz sont chauffés par rayonnement et par conduction. Le mélange précurseur gazeux subit donc des réactions de décomposition en phase homogène avant d'atteindre la surface.

Dans cette étude, seule la technique de CVD-CVI isotherme et isobare a été traitée.

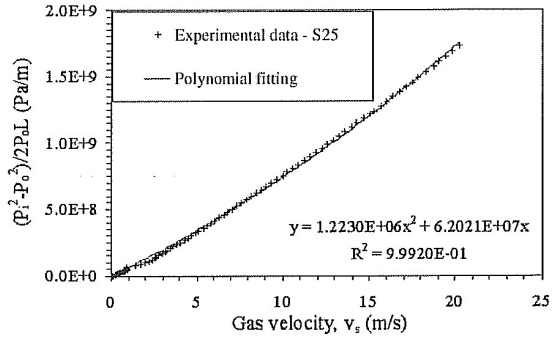


FIGURE 1.12: Perméabilité de mousses céramiques en fonction de la vitesse du gaz [15].

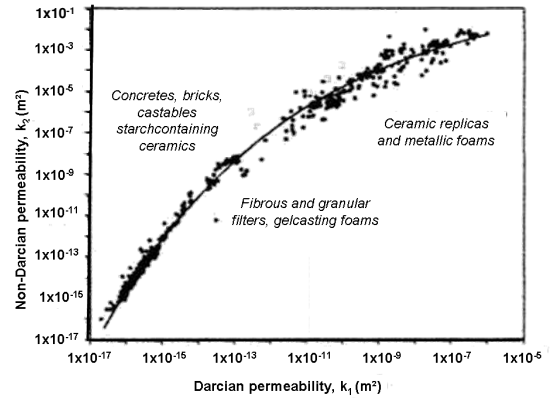


FIGURE 1.13: Relation entre les constantes k_1 et k_2 [15].

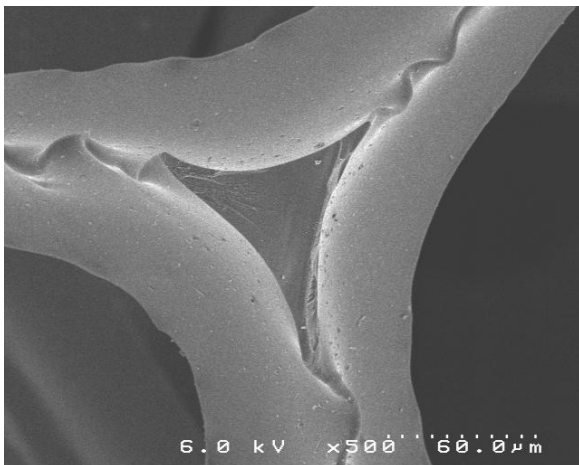


FIGURE 1.14: Clichés au microscope électronique à balayage d'une mousse de carbone vitreux avant et après densification.

Les différentes étapes d'un tel procédé sont les suivantes (Figure 1.15) :

1. Transport par convection forcée des espèces gazeuses réactives jusqu'à la zone de réaction ;
2. Transport par diffusion des espèces gazeuses réactives à travers la couche limite, jusqu'à la surface du substrat ;
3. Diffusion des intermédiaires réactionnels, à travers la couche limite, vers la surface du substrat ;
4. Réactions chimiques hétérogènes au contact du substrat :
 - adsorption des réactifs,
 - diffusion de surface sur le substrat,
 - réaction chimique à la surface du substrat,
 - nucléation hétérogène (germination), croissance du matériau déposé,
 - désorption des sous produits de réaction.
5. Diffusion inverse des sous-produits gazeux à travers la couche limite vers la phase gazeuse ;
6. Evacuation hors de la zone de dépôt par convection forcée.

Dès l'entrée des gaz dans la zone chaude du réacteur, les espèces initiales sont généralement l'objet de réactions chimiques homogènes qui vont aboutir à la formation d'intermédiaires réactionnels (étapes 1-3).

Il existe deux types d'adsorption (étape 4), suivant la nature de la liaison créée entre l'espèce gazeuse et la surface du solide : la physisorption et la chimisorption [2]. Dans le cadre de ce travail, le processus principal est la chimisorption. Dans ce cas, la molécule subit des modifications structurales : dissociation et création de liaisons chimiques avec la surface du solide pour créer une monocouche [3]. En revanche, lors de la physisorption, la molécule adsorbée conserve son individualité, ce qui se produit dans certains cas particuliers comme la CVD du pyrocarbone dans des conditions spécifiques de forte maturation de la phase gazeuse.

Le transfert de masse entre le gaz et le substrat induit une couche limite de diffusion dans laquelle la composition des gaz diffère de la composition moyenne globale de la phase gazeuse [3]. Au delà de cette couche limite, la convection maintient la composition de la phase gazeuse uniforme.

D'après les travaux de Loumagne et Lespiaux [2] [19], le mode de germination rencontré dans le cas de la CVD-CVI du carbure de silicium (SiC) est celui de Volmer-Weber : liaison faible entre le dépôt et le substrat qui conduit à un dépôt polycristallin (dépôt sous la forme de germes en trois dimensions).

Suivant les conditions opératoires, le processus global de la CVD est régi par deux types de régimes cinétiques [1] [20] :

- Le régime de contrôle chimique (observé en général pour une basse pression, une basse température et un fort débit), RCC, où les réactions chimiques homogènes et hétérogènes contrôlent la cinétique de dépôt. Des réactions chimiques homogènes ont lieu dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores (de grandes tailles) et les réactions hétérogènes ont lieu à la surface interne du substrat et sur les parois du four ;
- Le régime de transfert de masse (observé plutôt pour une haute pression, une haute température et un faible débit), RTM, où les réactions chimiques sont rapides et donc les phénomènes

de transport de matière contrôlent la cinétique de dépôt. A l'intérieur d'un substrat aussi poreux que les mousses de notre étude (98%), le gaz est transporté essentiellement par diffusion (transport visqueux négligé) [20] alors que dans le reste du four, on peut considérer que les gaz sont transportés par convection et par diffusion.

Les réactions en phase homogène sont contrôlées essentiellement par :

- La réactivité ou stabilité des gaz précurseurs et leur concentration ;
- La pression totale du mélange gazeux ;
- La température du mélange gazeux ;
- Les temps de séjour des gaz ;
- La géométrie du réacteur et du substrat.

Les réactions qui ont lieu au cours du procédé CVI sont les mêmes que celles du procédé CVD mais les conditions de dépôt peuvent être différentes, à cause des problèmes de transport de la périphérie à l'intérieur du substrat poreux. Le transport des espèces au sein du système poreux s'effectue en général par diffusion, mais celle-ci ne permet pas un renouvellement rapide de la phase gazeuse à l'intérieur des porosités. Lorsque les pores du substrat sont de petites tailles et que la surface spécifique est importante, il peut y avoir un appauvrissement local en précurseurs et donc formation d'un dépôt non homogène en termes de nature et d'épaisseur [1].

Si la vitesse de diffusion est plus élevée que la vitesse des réactions chimiques (régime RCC), le dépôt obtenu sera homogène et il n'y aura pas de phénomène de bouchage de pores. Cependant, les vitesses de dépôt qui en résulteront seront plus faibles.

Dans le cas des mousses de porosité 98 %, il paraît improbable de boucher complètement les pores en surface mais il est tout de même possible d'appauvrir la phase gazeuse à cœur (grande surface spécifique) et d'obtenir des dépôts d'épaisseur inhomogène.

1.2.2 Elaboration du pyrocarbone

1.2.2.1 Le carbone : Généralités

L'élément chimique carbone est le sixième élément de la classification périodique et possède une couche de valence de quatre électrons ($2s^2 2p^2$). Cette configuration électronique lui permet de former trois types de liaisons hybridées : sp , sp^2 et sp^3 . Ces différents états d'hybridation constituent un moyen de classification des matériaux carbonés [21] (Figure 1.16).

Les variétés allotropiques les plus connues du carbone sont le diamant et le graphite. Le graphite est la variété la plus stable thermodynamiquement, mais la transformation à température ambiante du diamant en graphite est extrêmement lente.

La structure du diamant appartient au système cubique et est basée sur l'hybridation sp^3 du carbone. Chaque atome de carbone est lié, par des liaisons covalentes identiques de type σ , à quatre autres atomes qui forment un tétraèdre régulier (Figure 1.17). La distance entre deux atomes de carbone est de 1,54Å et l'énergie de liaison est de l'ordre de 350KJ.mol^{-1} . Toutes les liaisons étant identiques, la structure est isotrope.

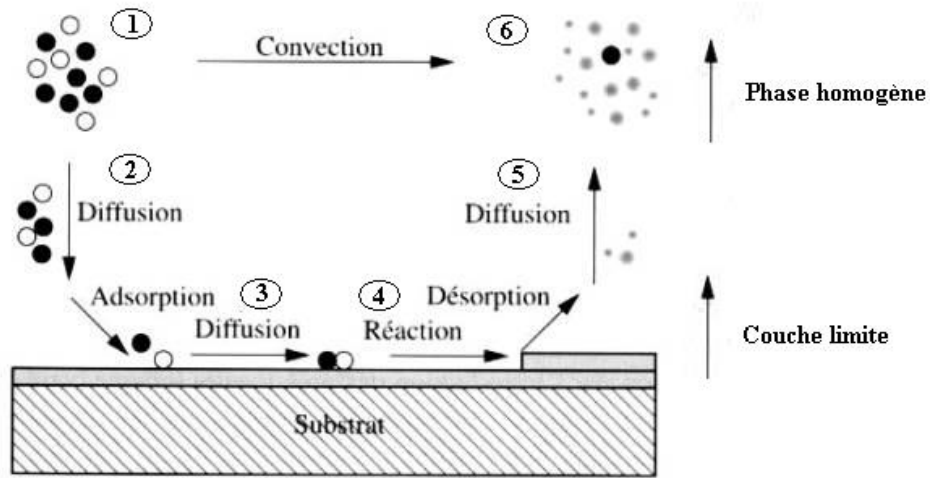


FIGURE 1.15: Principe du procédé de CVD.

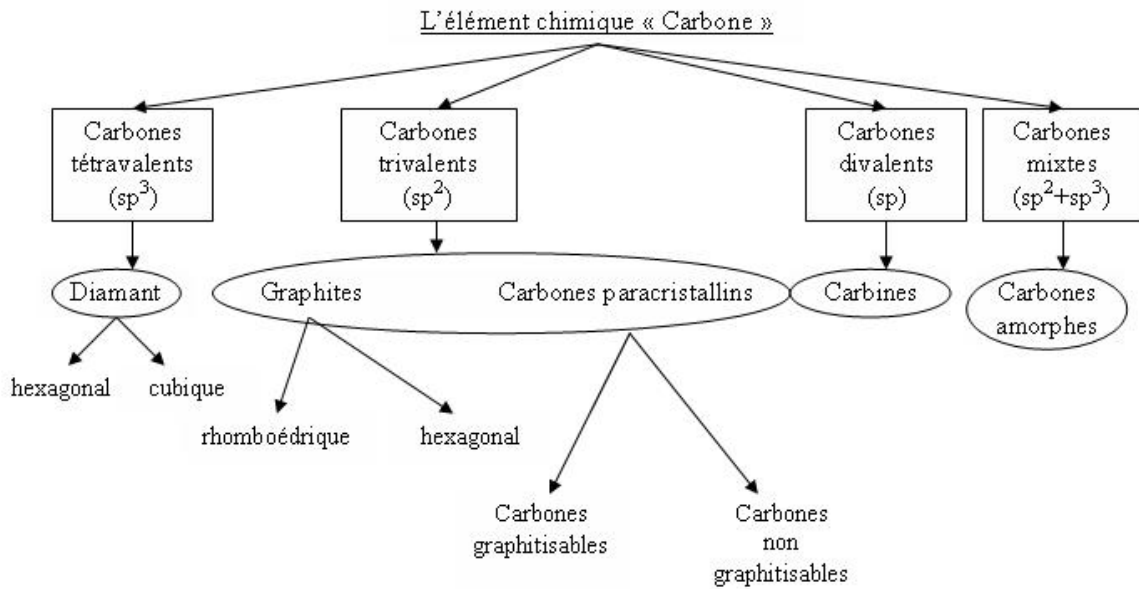


FIGURE 1.16: Classification des différents types de carbone en fonction de l'état d'hybridation [1].

Le diamant possède une densité relativement élevée de l'ordre de 3,51. La rigidité des liaisons σ et leur organisation régulière dans l'espace, confèrent au matériau la dureté la plus élevée (dureté de 15 sur l'échelle de Mohs).

Tous les électrons de valence du carbone diamant étant engagés dans les liaisons σ , la bande interdite du diamant a une largeur élevée (5,4eV), ce qui lui confère sa transparence dans le spectre visible et sa très faible conductivité électrique.

Le graphite cristallise avec une structure de type hexagonal. Les atomes de carbone dans l'état d'hybridation sp^2 s'organisent de manière bidimensionnelle en un système de couches planes de type aromatique, appelés plans de graphène [1].

Dans ces plans, chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes par des liaisons covalentes fortes de type σ et π . L'énergie moyenne de liaison entre deux atomes de carbone est de l'ordre de 520KJ.mol^{-1} (plus élevée que pour le diamant) et la distance entre atomes liés est d'environ $1,42\text{\AA}$. Au contraire, entre les feuillets, les liaisons (interactions de types London-Van der Waals) sont très faibles (énergie de liaison de 10KJ.mol^{-1}) et la distance entre plans de graphène est de $3,35\text{\AA}$.

Dans la forme la plus stable du graphite, l'arrangement des plans entre eux respecte une séquence ABAB (empilement décalé) ce qui correspond à une maille hexagonale (Figure 1.18). La densité du graphite est de l'ordre de 2,27.

De nouvelles formes cristallines du carbone ont été découvertes récemment : les fullerènes et les nanotubes. Le fullerène est constitué d'hexagones mais aussi de pentagones isolés qui lui donnent sa forme sphérique et entraînent une hybridation mixte ($sp^{2+\epsilon}$) des orbitales atomiques du carbone [22]. Les nanotubes sont des tubes de carbone pur formés d'une ou plusieurs couches coaxiales et dont le diamètre est de quelques nanomètres. Chaque tube est un cylindre de structure graphitique courbée, fermé à ses deux extrémités par des chapeaux de type fullerènes (comportant des pentagones). La longueur de ces tubes est de plusieurs micromètres, voire millimètres.

1.2.2.2 Le pyrocarbone et ses différentes microtextures

Les carbones déposés par CVD peuvent avoir de multiples structures, fonction des conditions d'élaboration. Ces carbones ont, en général, une structure plus ou moins perturbée par rapport à celle du graphite ou du diamant.

Parmi les formes partiellement organisées du carbone, on trouve les pyrocarbones ou carbones pyrolytiques (pyC), considérés comme des carbones graphitiques car ils sont hybridés sp^2 et possèdent une structure lamellaire proche de celle du graphite. On les qualifie de turbostratiques en raison du caractère aléatoire de l'orientation des plans de graphène lors de leur superposition.

Afin de décrire l'organisation à l'échelle locale ou à longue distance des carbones turbostratiques, on définit les notions de **structure** et de **texture**.

La structure des solides dépend de la manière dont s'agencent les atomes dans l'espace [1]. Les pyrocarbones diffèrent du graphite par la présence de défauts d'organisation au sein des feuillets [20]. Mais, il existe des domaines où les atomes s'organisent avec une structure proche de celle du graphite. Dans ces zones, les atomes de carbone s'ordonnent suivant des couches de graphène, planes, plus

ou moins étendues et empilées de façon parallèle et équidistante. Ces domaines sont assimilés à des cristallites, domaines cohérents ou Unités Structurales de Base (USB) [23].

Les USB sont décrites à travers trois longueurs caractéristiques (obtenues par diffraction des rayons X) : (i) "La" qui représente l'extension latérale moyenne des domaines cohérents, (ii) "Lc" qui définit la hauteur moyenne des domaines cohérents et (iii) " d_{002} " qui est la distance interplan moyenne au sein des domaines cohérents. En comparant cette dernière valeur avec la distance interplan du graphite, il est possible d'évaluer le degré d'organisation du matériau.

La texture, qui rend compte de l'organisation à longue distance, caractérise la distribution des domaines cohérents dans l'espace. Grâce à la texture, l'isotropie ou le degré d'anisotropie d'un matériau peuvent être définis, en fonction de la désorientation plus ou moins prononcée des domaines cohérents les uns par rapport aux autres.

De plus, le caractère graphitisable [23] d'un carbone est fortement lié à sa texture, au point que l'aptitude à la graphitisation d'un matériau carboné turbostratique constitue aussi un moyen d'évaluer le degré d'anisotropie du solide. On distinguera donc les carbones graphitisables, qui peuvent évoluer vers une structure quasi-graphitique par traitement thermique à haute température (THT), des carbones non graphitisables [24] (Figure 1.19 et Figure 1.20).

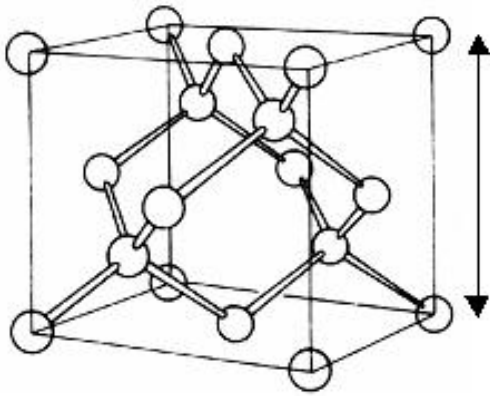
En raison de tous les défauts existant à diverses échelles, le pyrocarbone a une densité qui peut être très variable, mais toujours plus faible que celle du graphite (2,27).

Le pyrocarbone peut être formé par CVD à partir de plusieurs précurseurs gazeux, tels que le propane (utilisé dans notre étude), le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propylène... Sous l'effet de la température, le gaz précurseur se décompose (en phase homogène) et certaines espèces issues de cette décomposition servent à former le dépôt solide de *pyC* (en phase hétérogène).

Il existe de nombreux types de pyrocarbone qui diffèrent par leur structure et leur texture, dépendantes toutes deux des conditions d'élaboration.

Deux techniques sont couramment employées pour révéler la structure et la texture : la microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) (caractérisation à l'échelle micrométrique) et la microscopie électronique en transmission (MET) (caractérisation à l'échelle nanométrique).

Le MOLP permet de connaître la manière dont les domaines cohérents s'orientent par rapport au substrat. En effet, si on suppose que le dépôt de pyrocarbone présente une géométrie sphérique ou cylindrique autour du substrat (par exemple, dépôt autour d'une fibre) et que le degré d'orientation des domaines cohérents est suffisamment élevé, on observera au MOLP, sur une coupe polie, une croix d'extinction à 4 branches en forme de croix de Malte, lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés avec un angle de 90° (Figure 1.21). L'extinction (branches sombres de la croix) s'effectue sur les deux axes du polariseur et de l'analyseur. L'obtention de cette croix de Malte s'explique par le caractère biréfringent du matériau, dû à une orientation préférentielle des domaines cohérents autour du substrat. Dans cette position de l'analyseur et du polariseur, la luminosité et le contraste de la croix sont d'autant plus importants que le pouvoir réflecteur est élevé et anisotrope, c.à.d. que le degré d'anisotropie du pyrocarbone est élevé. Les *pyC* qui présentent cette croix de Malte au MOLP sont dits laminaires, contrairement aux autres (qui ne présente aucun contraste) qui sont qualifiés d'isotropes.



Paramètre de mail
 $a=3,56$

FIGURE 1.17: Maille cristallographique du diamant.

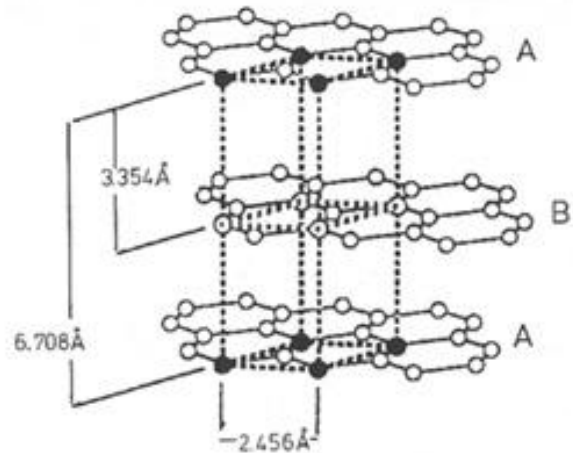


FIGURE 1.18: Maille cristallographique du graphite.

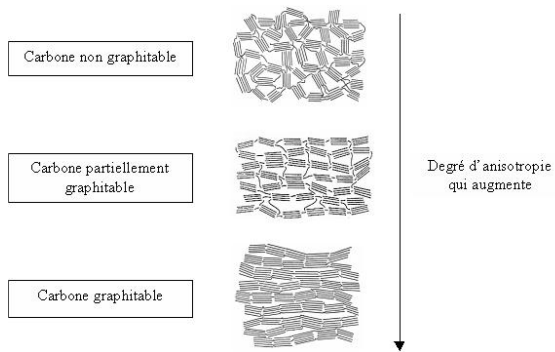


FIGURE 1.19: Représentation des différents graphites selon leur aptitude à se graphitiser [24].

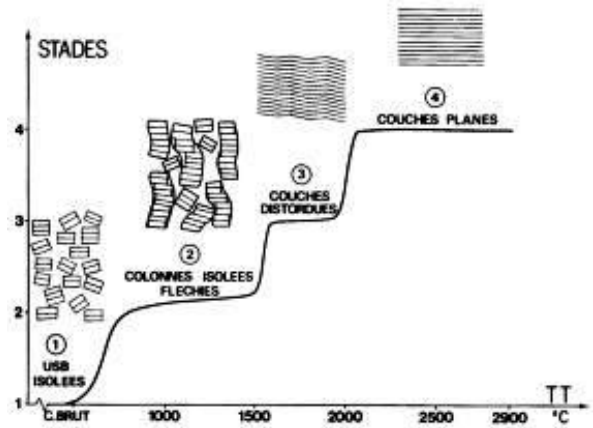


FIGURE 1.20: Différentes étapes de graphitisation [23].

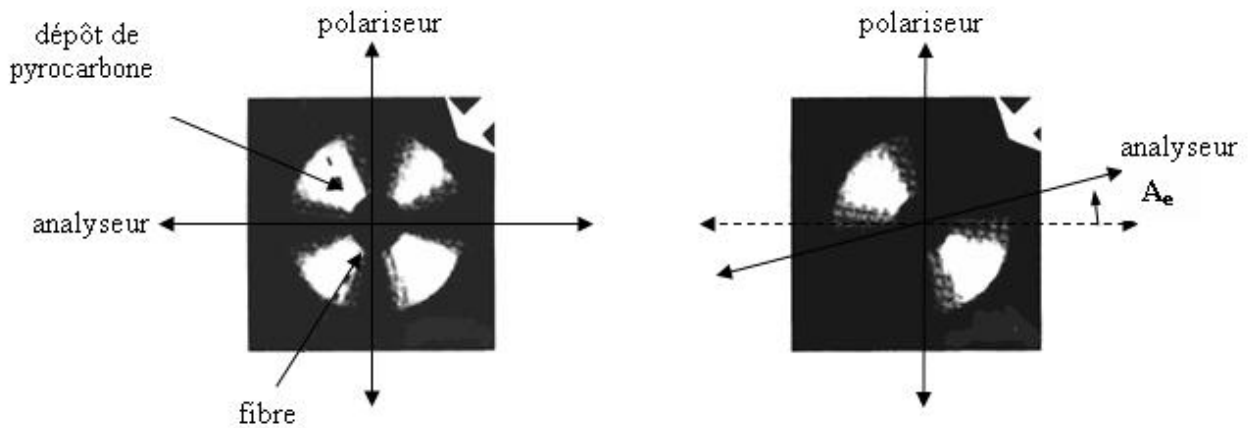


FIGURE 1.21: Technique de mesure de l'angle d'extinction A_e au MOLP pour des *pyC* laminaires [1].

Il existe un angle A_e , dit angle d'extinction, entre l'analyseur et le polariseur, qui entraîne l'extinction de deux des cadrans situés à 45° du polariseur (Figure 1.21). Cet angle est associé au pouvoir réflecteur du matériau par la relation :

$$\mathbf{R_o/R_e} = \mathbf{\tan^2(45 + A_e)} \quad (1.10)$$

où R_o et R_e désignent respectivement les pouvoirs réflecteurs moyens du pyC dans les directions parallèles et perpendiculaires au plan de graphène.

L'angle d'extinction est d'autant plus élevé que le pyC est anisotrope.

Pour compléter cette analyse d'anisotropie, il est possible de quantifier les défauts dans les couches de graphène. En effet, la MET, utilisée selon la technique en "mode de contraste de phase" fournit des images en franges de réseaux à haute résolution, qui permettent d'accéder à la visualisation des couches de graphène. Chaque frange représente une couche de graphène vue en coupe. Il est alors possible de mesurer le paramètre L_2 , longueur d'une frange curviligne continue, qui représente l'extension latérale de la couche de graphène sans défaut structural majeur. En général, un pyC très anisotrope présente une faible extension latérale contrairement à un pyC faiblement anisotrope qui a un L_2 élevé et de nombreuses courbures [1] (Figure 1.22).

Une technique plus élaborée, qui combine la détermination du degré d'anisotropie et l'analyse des défauts intraplans, a été développée, via la spectroscopie Raman [25].

Cette technique de mesure de l'anisotropie est fondée sur le fait que, comme pour le graphite, l'intensité diffusée Raman est maximale lorsque la polarisation du rayonnement incident est parallèle aux plans de graphènes et minimale lorsqu'elle est perpendiculaire. Il est alors possible de caractériser l'anisotropie d'un dépôt en comparant l'intensité Raman obtenue pour les deux orientations (parallèle ou perpendiculaire à la polarisation incidente) : par exemple en deux points d'un dépôt cylindrique disposés à 90° ou en faisant tourner le dépôt de 90° .

Comme il est difficile de comparer les intensités en différents points de l'échantillon (la réflectance peut varier), la mesure est réalisée au même point et un analyseur est rajouté avant le spectromètre Raman. Ainsi, le critère d'anisotropie repose sur un rapport d'intensités, enregistrées au même point avec et sans analyseur à quelques secondes d'intervalle, ce qui minimise les sources d'erreur.

Dans la configuration utilisée (Figure 1.23), le faisceau laser incident (orienté suivant l'axe X) est polarisé parallèlement à la direction d'anisotropie (Y). La première mesure d'intensité se fait sans analyseur ($\langle Y, Y+Z \rangle$), l'intensité diffusée étant alors maximale $I_{\langle Y, Y+Z \rangle}$.

Il est maintenant possible d'ajouter un analyseur dans deux directions :

1. Parallèle à la direction de polarisation du faisceau incident ($\langle Y, Y \rangle$) : si tous les plans de graphène sont parallèles à la direction d'anisotropie, l'intensité ne changera pas ($\langle Y, Y+Z \rangle = \langle Y, Y \rangle$), alors que, si certains plans sont désorientés, l'intensité observée va être de plus en plus faible, à mesure que l'anisotropie diminue.
2. Perpendiculaire à la direction du faisceau incident ($\langle Y, Z \rangle$) : l'intensité résiduelle est alors due aux seuls plans désorientés, et augmente lorsque l'anisotropie diminue. C'est cette configuration qui est utilisée pour la seconde mesure $I_{\langle Y+Z \rangle}$.

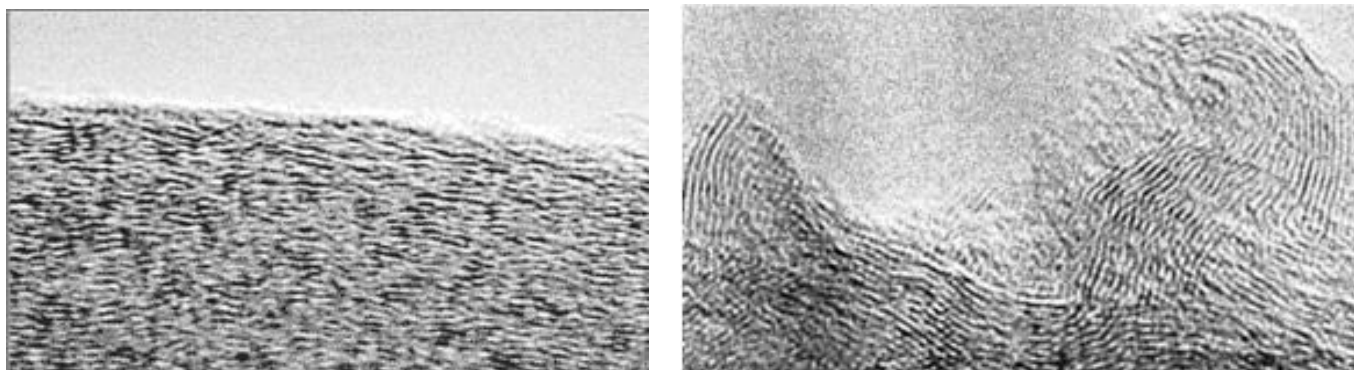


FIGURE 1.22: Clichés MET d'un *pyC* LFA et d'un *pyC* LHA.

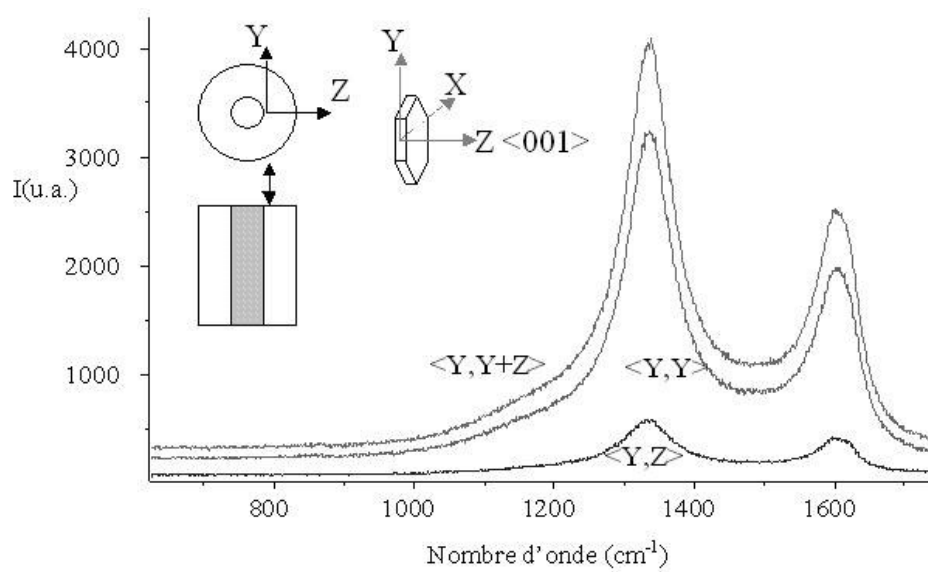


FIGURE 1.23: Variation de l'intensité du spectre Raman en fonction de l'absence ou de l'orientation de l'analyseur [25].

On calcule alors le rapport d'anisotropie "Ra" [25] qui est le rapport des intensités $I_{<Y, Y+Z>}/I_{<Y,Z>}$: plus Ra est élevé, plus l'anisotropie du dépôt est grande.

Il est aussi facilement possible d'estimer la largeur à mi-hauteur des spectres Raman, qui est elle caractéristique de la structure et notamment de la densité de défauts intraplans. La largeur de la bande est appelée $FWHM_D$ (Figure 1.23) : plus $FWHM_D$ est grande, plus la densité de défauts intraplans est élevée.

Ainsi une classification précise des pyC est possible [26], décrivant à la fois leur texture (anisotropie) et de leurs défauts de structure ($FWHM_D$) [25]. Les caractéristiques des différents pyrocarbones dépendent très largement des conditions opératoires [1].

On distingue donc les pyrocarbones (Figure 1.24) :

- Laminaires Rugueux (LR) : Peu de défauts intraplans ($FWHM_D$ faible) et anisotropie élevée (R_A élevée). Ce sont les pyC les mieux structurés et les plus anisotropes mais ils sont difficiles à obtenir en CVD (température d'élaboration élevée, domaine de conditions expérimentales étroit avec des valeurs très faibles de temps de séjour). Ce pyrocarbone est privilégié pour élaborer les composites C/C ;
- Laminaires Régénérés (LRe) : Beaucoup de défauts intraplans et anisotropie élevée ;
- Laminaires Lisses (LL) : Beaucoup de défauts intraplans et faible anisotropie ;
- Laminaires Sombres : Beaucoup de défauts intraplans et très faible anisotropie ;

1.2.2.3 Mécanismes de formation du pyrocarbone

De nombreuses études ont été menées sur la cinétique et la microtexture des dépôts de pyrocarbone à partir du propane. Elles mettent en évidence un phénomène de transition texturale en fonction des paramètres expérimentaux (temps de séjour, température, pression) et invoquent différents mécanismes pour l'obtention des différents pyC .

O.Féron et H.LePoche ont travaillé au sein du LCTS dans le but de comprendre les mécanismes chimiques de formation des pyC .

Au cours de son étude cinétique réalisée à pression fixée (2kPa), O.Feron a délimité différents domaines (de 1 à 4) fonctions de la température et du temps de séjour du gaz précurseur (Figure 1.25), domaines qu'il a associé à des mécanismes de différents dépôts de pyC . H.LePoche a repris ce modèle et a étudié son évolution en fonction de la pression. Elle l'a validé et complété notamment pour les bas temps de séjour. En effet, à très faible temps de séjour, il paraît nécessaire de rajouter un domaine 1', associé à une maturation très limitée de la phase gazeuse.

Les domaines définis par rapport à l'évolution de la vitesse de dépôt R en fonction du temps de séjour t_s sont les suivants :

- Domaine 1 : Augmentation de la vitesse de dépôt R avec t_s ;
- Domaine 1' : Légère diminution de R en fonction de t_s après un maximum relatif de R à faible t_s ;
- Domaine 2 : Palier : R quasi indépendante de t_s ;
- Domaine 3 : Forte augmentation de R en fonction de t_s jusqu'à une valeur maximale ;
- Domaine 4 : Diminution de R en fonction de t_s .

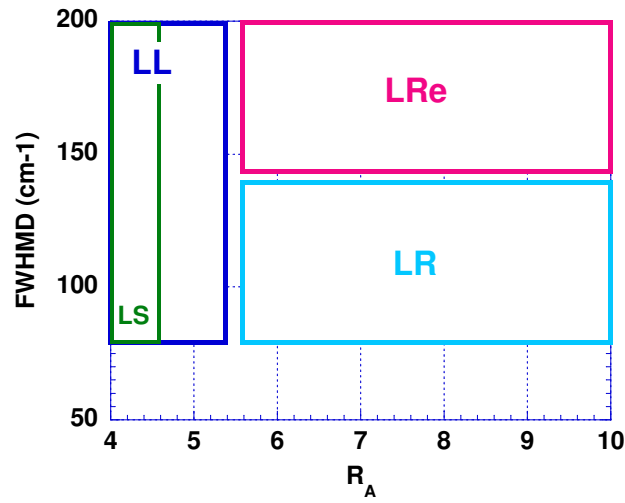


FIGURE 1.24: Classification des *pyC* par la méthode de spectroscopie Raman.

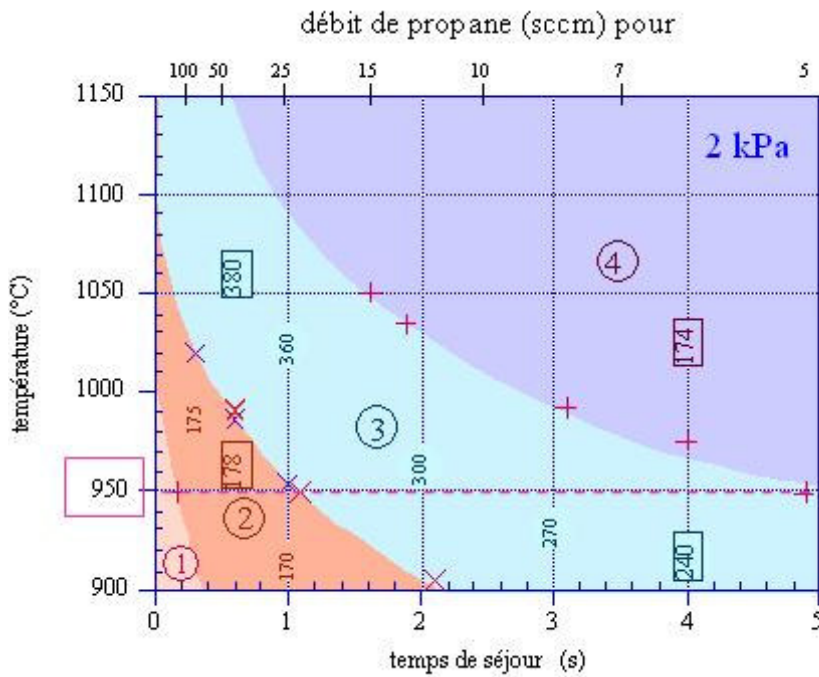


FIGURE 1.25: Diagramme isobare donnant les limites des différents domaines cinétiques et leurs énergies d'activation apparentes établi par Féron pour le dépôt de *pyC* à partir du propane à 2kPa [22].

Il est donc possible d'observer ces domaines pour différentes pressions (Figure 1.26) et différentes températures (Figure 1.27). L'influence du facteur température est présentée sous forme du diagramme d'Arrhenius : $\ln R = f(1/T)$. Les évaluations obtenues suivent des droites et leurs pentes permettent d'atteindre les énergies d'activation apparentes (E_a).

L'étude microtexturale a été menée en parallèle et différents pyC ont été obtenus : Les Laminaires Granulaires-Colonnaires (LGC) qui sont à rapprocher des LR, les Laminaires Hautement Anisotropes (LHA), qui sont équivalents au LRe et les Laminaires Faiblement Anisotropes (LFA ou LL). Il existe une corrélation entre l'étude cinétique et l'étude microtexturale des dépôts de pyC à partir du propane (Figure 1.28) : LGC/LR obtenus à très faibles temps de séjour (domaine 1 et 1'), LFA obtenus dans les domaines 2 et 4 et LHA obtenus dans le domaine 3.

Sur la base de ces résultats et d'une étude complémentaire de la phase gazeuse notamment par analyse in situ par spectrométrie IRTF, le modèle chimique de la Figure 1.29 a été élaboré pour expliquer la formation des pyC laminaires à partir du propane.

Il existe donc trois mécanismes de formation du dépôt de pyrocarbone [1] :

- une croissance de couches de graphène bien organisées, totalement en phase hétérogène, par un mécanisme de croissance cristalline cohérente (cycles à 6 atomes de carbone), à partir de petites espèces (C_3) qui se chimisorbent (pyC LR) ;
- une croissance de couches de graphène très distordues, également en phase hétérogène, à partir d'espèces de type C_2 conduisant à un plus grand nombre de cycles à 5 atomes de carbone et par conséquent à des courbures importantes dans les couches (pyC LFA) ;
- une croissance homogène des plans de graphène, sous forme d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) formés en phase gazeuse, qui se physisorbent pour former un dépôt anisotrope (pyC LHA).

Le troisième mécanisme induit des vitesses de dépôt nettement plus élevées : il est plus facile de faire croître des cycles aromatiques sous forme de HAP (Hydrocarbures aromatiques polycycliques) qu'une couche de graphène selon un processus hétérogène.

L'évolution de la composition de la phase gazeuse, du gaz précurseur vers des espèces aromatiques de plus en plus lourdes, en quantité croissante, est désignée par le terme de **maturation de la phase gazeuse**. Le degré d'avancement de cette maturation est fonction des paramètres opératoires : pression, température, temps de séjour du gaz dans la zone chaude, rapport de la surface accessible pour le dépôt sur le volume de la zone réactionnelle,...

Si la maturation de la phase gazeuse est trop avancée (température, pression ou temps de séjour élevés, rapport S/V faible,...), un autre phénomène peut se produire : la nucléation en phase homogène qui conduit à la formation de particules solides de suie, susceptibles de s'incorporer au dépôt de pyrocarbone et d'agir sur sa morphologie.

Ces divers résultats serviront de base à notre étude sur l'infiltration des mousses de carbone vitreux par du pyrocarbone.

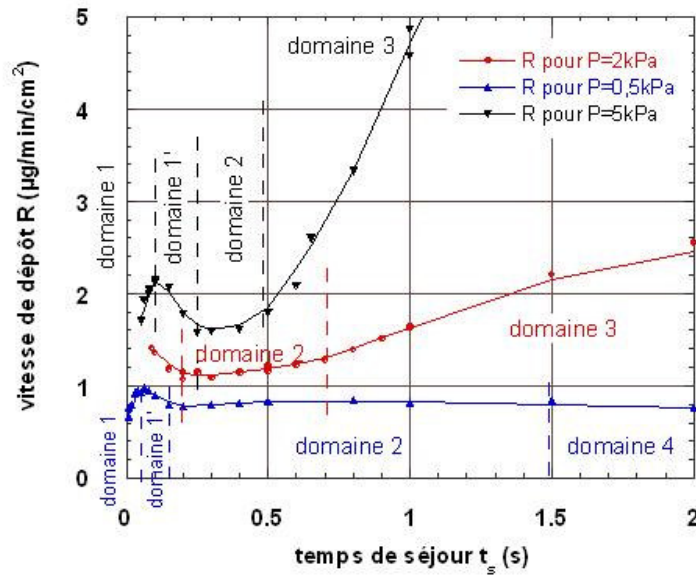


FIGURE 1.26: Etudes cinétiques de H.LePoche : $R=f(t_s)$ à 950°C et $P=0,5, 2$ et 5 kPa [1].

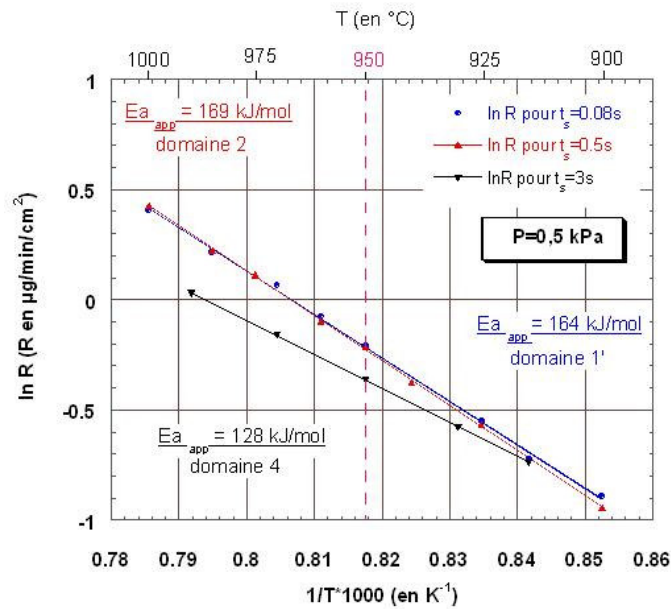


FIGURE 1.27: Diagramme d'Arrhenius à $P=0,5\text{kPa}$ et $t_s=0,08, 0,5$ et 3sec [1].

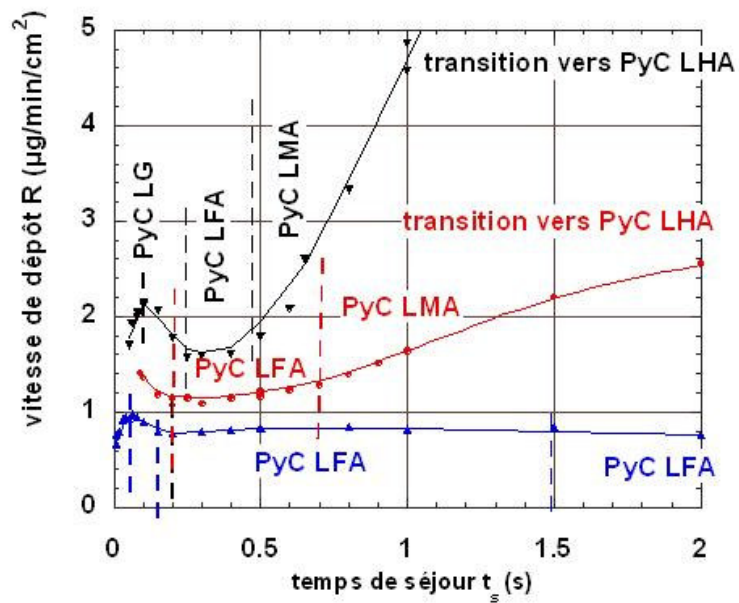


FIGURE 1.28: Corrélation entre l'étude cinétique et l'étude microtexturale des dépôts de *pyC* à partir du propane à 950°C [1].

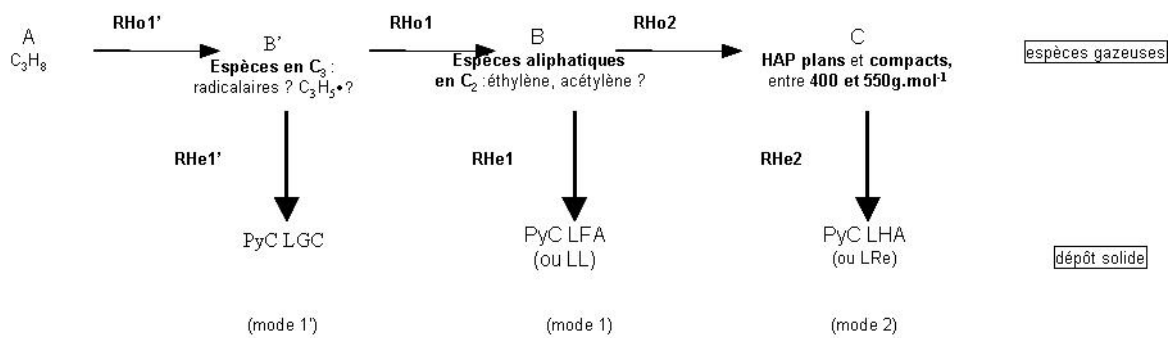


FIGURE 1.29: Modèle qualitatif simplifié de formation des différents pyrocarbones obtenus en CVD [1].

1.2.3 Elaboration du carbure de silicium

Présent à l'état naturel dans les météorites, le carbure de silicium a été synthétisé de façon reproductible par Acheson à la fin du siècle dernier. Motivé par sa stabilité et sa dureté, il a développé un procédé d'élaboration en phase solide à partir de silice et de coke. Destiné à améliorer la résistance d'outils de coupe ou de polissage, ce matériau connaît aujourd'hui un nouvel essor dans les secteurs aussi divers que la microélectronique, les hautes températures, les composites,...

1.2.3.1 Le carbure de silicium et ses co-dépôts avec Si ou C

Dans le carbure de silicium, l'unité structurale de base est un tétraèdre où selon le cas, les sommets sont occupés par quatre atomes de silicium liés à un atome de carbone au centre ou inversement. La distance entre un atome Si et un atome C est de 1,88Å. Pour former un cristal de SiC , il suffit d'empiler ces tétraèdres (SiC_4 ou CSi_4), associés entre eux par trois de leurs sommets (Figure 1.30).

Suite à cet empilement, deux cas se présentent :

- soit les triangles superposés sont déduits des précédents par une simple translation : on parle de structure diamant ou blende à symétrie cubique ((1) dans la Figure 1.30) ;
- soit ils ont subi une translation puis une rotation de 180° : on parle de structure würtzite à symétrie hexagonale ((2) dans la Figure 1.30).

De nombreuses combinaisons d'empilements sont alors possibles pour former la séquence de base du cristal. Ces différentes formes cristallographiques sont appelées polytypes (ils ne diffèrent que dans la direction $\langle 111 \rangle_{cubique}$ et $\langle 0001 \rangle_{hexagonale}$). Afin de nommer ces différents polytypes, la nomenclature la plus utilisée est la notation de Ramsdell qui précise le nombre de couches de tétraèdres qui constituent le motif de base suivi d'une lettre qui représente la symétrie de la maille (C : Cubique, H : Hexagonale, R : Rhomboédrique).

Dans le cas de l'élaboration par CVD, le carbure de silicium le plus couramment obtenu est polycristallin et majoritairement de type SiC_β (blende) ou SiC -3C ((1) dans la Figure 1.30). Le SiC -3C, de paramètre de maille $a=4,3590\text{Å}$, est thermodynamiquement stable pour des températures inférieures à 2000°C . Les cristallites de SiC_β sont souvent fautés (fautes d'empilement suivant l'axe 111) et ils présentent une texture colonnaire, ceci étant dû à sa croissance privilégiée selon la direction $\langle 111 \rangle$, perpendiculaire à la surface du substrat.

Les polytypes hexagonaux ou rhomboédriques (SiC_α) ((2) dans la Figure 1.30) sont plus difficiles à obtenir par ce procédé, et nécessite des températures très élevées.

Le carbure de silicium est connu pour sa dureté élevée (13 dans l'échelle de Mohs) et pour ses caractéristiques mécaniques supérieures à celles de nombreux autres matériaux céramiques. Ceci permet d'envisager son utilisation pour les pièces de structure de l'aérospatiale. Il est doté d'un module de Young et d'une résistance à la rupture élevés ($E \simeq 400\text{GPa}$), mais possède cependant un caractère fragile ($K_{IC} \simeq 3 - 5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

De plus, le carbure de silicium est stable en atmosphère inerte jusqu'au environ de $2400\text{-}2500^\circ\text{C}$, il est conducteur de chaleur ($146\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et possède un faible coefficient de dilatation thermique ($4,3\cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$).

Uniquement attaqué par les solutions de sels fondus tels que Na_2O_2 ou $Na_2CO_3 - KNO_3$, le carbure de silicium est très résistant aux acides (HCl, HNO_3, H_2SO_4). Lors de son oxydation, il se recouvre d'une couche passivante protectrice, ce qui en fait un matériau de choix comme protection contre l'oxydation à haute température [19]. Il appartient aussi à la famille des semi-conducteurs (largeur de bande interdite de 2,2 eV pour le SiC_β).

Il est possible de jouer sur la microstructure du SiC en faisant varier les conditions expérimentales. Si SiC ne tolère aucun écart à la stoechiométrie, il est possible d'obtenir des dépôts non stoechiométriques, c.à.d. des co-dépôts de SiC avec un excès de silicium ($SiC-Si$) ou de carbone ($SiC-C$).

Les co-dépôts $SiC-Si$ présentent une structure micro voire nanocristalline et la taille des cristallites de SiC diminue quand l'excès de silicium augmente [27].

Les co-dépôts $SiC-C$ présentent aussi une microstructure d'autant plus fine que l'excès de carbone est grand [28].

1.2.3.2 Principe de croissance du SiC

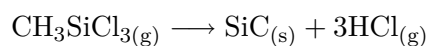
Le carbure de silicium (SiC) peut être élaboré à partir de différentes familles de précurseurs, appartenant soit au système chimique Si-C-H, soit au système chimique Si-C-H-Cl. Dans de nombreux cas, il est nécessaire de diluer la source de silicium et de carbone dans un gaz neutre (hydrogène ou plus rarement argon).

Dans le système Si-C-H, l'apport en silicium et en carbone se fait généralement par deux espèces chimiques distinctes : respectivement le silane SiH_4 et un hydrocarbure saturé tel que C_3H_8 ou insaturé tel que C_2H_2 . Cependant, cette famille de précurseur est peu utilisée, à cause notamment de la forte instabilité du silane.

Dans le système Si-C-H-Cl, il est fréquemment utilisé des composés de la famille $(CH_3)_xSiCl_{(4-x)}$, par exemple le diméthylchlorosilane (DMDCS) $(CH_3)_2SiCl_2$ et le méthyltrichlorosilane (MTS) $(CH_3)SiCl_3$ [2].

Dans notre cas, le précurseur choisi est le méthyltrichlorosilane (MTS), CH_3SiCl_3 , dont le prix de revient est relativement peu élevé et qui se décompose à température modérée. Le MTS est liquide dans les conditions standards de température et de pression, il faut donc l'évaporer dans une enceinte thermostatée. Il est également nécessaire de le diluer dans l'hydrogène.

La réaction globale de dépôt du carbure de silicium s'écrit :



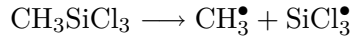
Cependant, les mécanismes réactionnels et les lois cinétiques sont très complexes. Dans un premier temps, il est important, pour comprendre les phénomènes, de savoir si la cinétique est contrôlée par les transferts de masse ou par les réactions chimiques [2].

Les réactions en phase homogène (phase gazeuse) conditionnent la nature du dépôt de SiC et la quantité d'espèces intermédiaires réactives présentes dans la zone chaude. Le calcul thermodynamique de l'équilibre homogène montre que le MTS, dès 800°C, se dissocie complètement pour donner $SiCl_2$ et C_2H_2 à basse pression et $SiCl_2$ et CH_4 à haute pression [29]. Cependant, dans les conditions favorables à l'infiltration (relativement faible température, $800 < T(^{\circ}C) < 1100$, et pression réduite $1 < P(kPa) < 30$), le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique et la cinétique des réactions

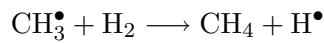
contrôle la composition de la phase gazeuse [27]. Les études thermodynamiques ne peuvent donc pas rendre compte de l'expérience de façon rigoureuse, mais sont à considérer comme des tendances en termes d'influence des paramètres expérimentaux.

F.Loumagne, dans ses travaux, montre que la décomposition en phase gazeuse de MTS est un processus unimoléculaire. Elle s'effectue après collision entre deux molécules de MTS et donc dépend de la pression totale. A basse pression (3kPa), la loi cinétique est fonction de P^2 (réaction d'ordre 2) alors qu'à plus haute pression (10kPa), elle n'est fonction que de P (réaction d'ordre 1).

Le MTS se décompose en deux radicaux CH_3^\bullet et $SiCl_3^\bullet$ selon la réaction :



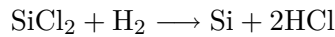
Ces deux radicaux réagissent à leur tour pour former CH_4 , $SiCl_2$ et $SiCl_4$:



Dès lors, les précurseurs effectifs de SiC sont CH_3^\bullet , $SiCl_3^\bullet$ et $SiCl_2$, espèces insaturées et réactives qui réagissent à la surface pour former le dépôt avec élimination de HCl .

Les espèces CH_4 et $SiCl_4$ ne participent pas au mécanisme de réaction mais HCl peut conduire à une inhibition de la croissance de dépôt [2].

Un dépôt excédentaire en silicium apparaît lorsque la phase gazeuse est riche en H_2 . En effet, dans ce cas là, la réaction suivante est favorisée :



La vitesse et la nature du dépôt obtenu dépendent des conditions d'élaboration [30] :

- la température T ;
- la pression totale P ;
- la composition de la phase gazeuse : le rapport des pressions partielles initiales d'hydrogène et de MTS ($\alpha = P^\circ H_2 / P^\circ MTS$) ;
- le débit total Q.

La position du substrat dans l'enceinte ainsi que sa nature peuvent aussi jouer un rôle dans la croissance du dépôt de SiC .

1.2.3.3 Conditions de CVD

De nombreuses études ont mis en évidence les conditions opératoires qui mènent au régime de transfert de masse ou au régime de contrôle chimique. Le passage du RCC au RTM est provoqué par une augmentation de la température ou de la pression (Figure 1.31).

Le domaine RTM (haute température et haute pression) n'est pas le plus adapté à la CVI, car la rapidité de croissance du dépôt entraîne le bouchages des pores. Les dépôts qui en résultent sont microcristallisés et présentent un effet de texture de fibre marqué dans la direction $\langle 111 \rangle$. Ils sont

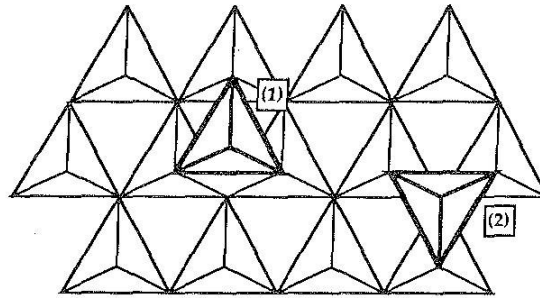


FIGURE 1.30: Orientation des tétraèdres dans deux couches hexagonales successives : 1) symétrie cubique 2) symétrie hexagonale.

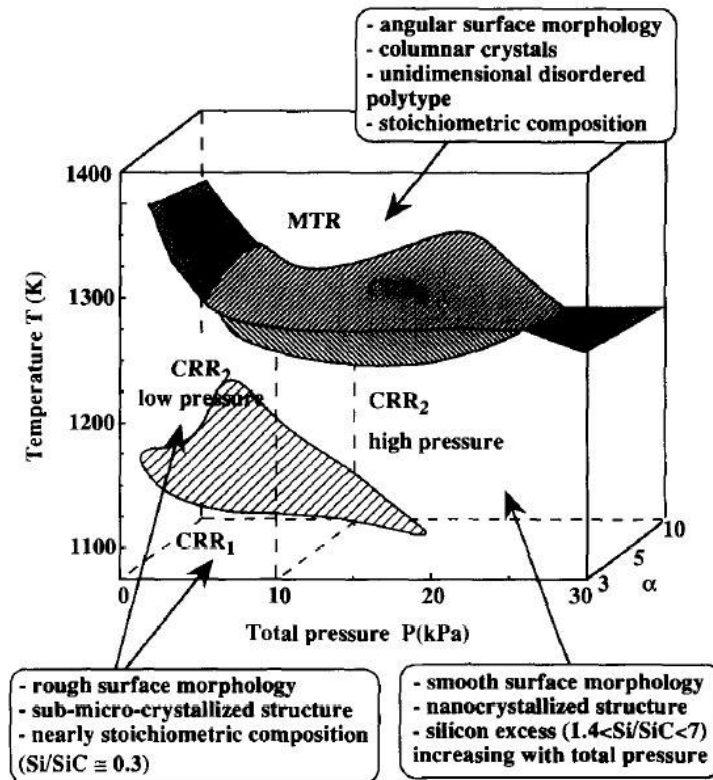


FIGURE 1.31: Corrélation entre la pression, la température et la nature des dépôts de SiC obtenus.

stœchiométriques mais une augmentation de la température accentue l'anisotropie du dépôt dans la direction $\langle 111 \rangle$. En revanche, la pression totale et le rapport α n'ont que peu d'influence sur les caractéristiques physico-chimiques des dépôts.

Le domaine RCC se divise en trois sous-domaines (Figure 1.31) [2] :

- RCC_1 : basse température (825°C) et basse pression ($P < 10\text{kPa}$) : la cinétique est limitée par l'apport en précurseurs réactifs (lié à la décomposition homogène du MTS) et leurs réactions à la surface du substrat.
- RCC_2 : température moyenne (925°C) et grande gamme de pression : les réactions hétérogènes contrôlent la vitesse de dépôt.
- RCC_3 : température entre 950°C et 1025°C, pression entre 5 et 15kPa : la vitesse de dépôt est limitée par l'inhibition du processus de croissance par HCl.

La microstructure et la composition des dépôts sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration.

Dans les domaines RCC_1 et RCC_2 , la vitesse de dépôt est activée thermiquement et la structure des dépôts dépend de la pression totale. A basse pression, la morphologie des dépôts est rugueuse, sub-micro-cristallisée et fortement texturée dans la direction $\langle 111 \rangle$. Les dépôts sont alors proches de la stœchiométrie. A plus haute pression, les dépôts sont lisses, nanocristallisés et présentent un fort excès de silicium libre. La structure nanocristallisée provient de cet excès en silicium, qui agit comme un inhibiteur de croissance des cristaux de SiC . Les dépôts issus du domaine RCC_3 sont proches de ceux obtenus dans le domaine RCC_2 , basse pression [2].

Pour déposer du $SiC-C$, il est nécessaire d'avoir un excès de carbone dans la phase gazeuse et donc de diminuer la présence de l'hydrogène : α faible ou H_2 remplacé par Ar , ou des conditions particulières de température et de pression, rarement explorées au cours d'études antérieures [31].

1.3 Travaux antérieurs sur la densification de mousses de carbone par voie gazeuse

Patrice Sourdiaucourt, lors de sa thèse [3], a travaillé sur les dépôts de carbure de hafnium par CVD sur différentes mousses de carbone vitreux. Il a, d'une part, déterminé les conditions expérimentales permettant de synthétiser du carbure de hafnium par CVD : Il s'est aidé d'une modélisation thermodynamique (choix de la nature et des concentrations des précurseurs de hafnium et de carbone, mais aussi gammes de température et de pression) et d'un plan d'expérience qui a permis de fixer les paramètres expérimentaux. La composition des dépôts de carbure de hafnium a été caractérisée par diffraction des rayons X et par spectroscopie Auger [3]. D'autre part, d'autres conditions expérimentales ont été déterminées afin d'élaborer, de façon reproductible, un dépôt uniforme dans la mousse de carbone. A température ambiante, le comportement mécanique du matériau élaboré est de type élastique à rupture fragile. A 2500°C, le comportement de la mousse de carbone brute est plastique mais le revêtement de HfC semble toutefois renforcer le matériau [32].

A.J.Sherman et al. (Ultramet corp.) prétendent avoir appliqué la CVD/CVI à un grand nombre de métaux et composés réfractaires pour la densification des mousses de carbone. Très peu de précisions ont été fournies sur les conditions d'élaboration et les propriétés des mousses [33].

1.4 Objectifs de la thèse

Les chercheurs et industriels des domaines de l'aéronautique, du spatial et de l'automobile tentent de mettre au point un matériau alliant légèreté et rigidité à l'image de ceux existants à l'état naturel (pierre ponce, balsa, ...). Les mousses de carbone vitreux à très forte porosité (>98%) sont des matériaux légers, réfractaires, isolants thermique, conducteurs d'électricité, résistants aux chocs thermiques, stables chimiquement et ils ont l'avantage d'être mécaniquement endommageables [8].

En revanche, ils sont très friables et il pourrait être particulièrement intéressant de renforcer chaque ligament en déposant, de manière homogène, un matériau tel que le *pyC* ou le *SiC* (tenue à l'oxydation). En effet, même si l'épaisseur du dépôt ne représente que quelques pourcents de la valeur initiale de celle des ligaments, les propriétés mécaniques, électriques et thermiques de l'ensemble de la mousse densifiée sont dominées par les propriétés du dépôt. Ainsi, lors de cette étude, nous proposons d'infiltrer les mousses de carbone par voie gazeuse (CVD) à partir de deux précurseurs gazeux différents : le propane, afin d'obtenir du pyrocarbone *pyC* et le mélange méthyltrichlorosilane (MTS)/ H_2 , afin d'obtenir du carbure de silicium *SiC*. L'élaboration par CVD devrait permettre, à condition de choisir judicieusement les conditions expérimentales, de déposer un revêtement d'épaisseur uniforme dans tout le volume de la mousse et il devrait être ainsi possible, en jouant sur la nature et l'épaisseur des dépôts à la surface des ligaments, d'atteindre les propriétés désirées.

Le premier objectif de cette étude est de déterminer les conditions d'élaboration optimales des mousses base *pyC* et/ou *SiC* par CVD, c.à.d. celles qui conduisent à une cinétique de dépôt suffisamment élevée pour avoir des durées de densification raisonnables et une homogénéité d'épaisseur de dépôt suffisante. Diverses microtextures de pyrocarbone et différentes compositions dans le système Si-C seront explorées afin d'en évaluer l'incidence sur les propriétés macroscopiques des mousses. Cette étude, qui s'appuiera donc sur une caractérisation physicochimique approfondie (géométrie, morphologie, composition, microstructure), fera l'objet du chapitre 2.

Le second objectif consiste à caractériser les principales propriétés physiques des mousses infiltrées, ce qui sera développé dans le chapitre 3. Il s'agit de dresser un tableau le plus complet possible de la composition, la structure et les propriétés mécaniques et thermiques des mousses densifiées en fonction du type de matériau infiltré (*pyC* ou *SiC*) et de la densité apparente des mousses densifiées (c.à.d. de la durée d'infiltration). Des corrélations entre propriétés physiques et nature physicochimique des mousses élaborées devraient ainsi être établies.

Chapitre 2

Elaboration de mousses base *pyC* ou *SiC*

Sommaire

2.1	Etude du substrat alvéolaire	48
2.2	Aspect expérimental de l'élaboration par CVD de mousses base <i>pyC</i> et/ou <i>SiC</i> . .	52
2.2.1	Description du réacteur et paramètres étudiés	52
2.2.2	Protocole expérimental	54
2.3	Elaboration des mousses base <i>pyC</i>	55
2.3.1	Etude cinétique des dépôts base <i>pyC</i>	55
2.3.1.1	Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température et de la pression	56
2.3.1.2	Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour . .	56
2.3.1.3	Conclusion	60
2.3.2	Caractérisation physicochimique des dépôts base <i>pyC</i>	60
2.3.2.1	Caractérisation morphologique et structurale	62
2.3.2.2	Homogénéité d'infiltration	67
2.3.2.3	Etude du substrat alvéolaire base <i>pyC</i>	69
2.3.2.4	Conclusion	69
2.4	Elaboration des mousses base <i>SiC</i>	72
2.4.1	Etude cinétique des dépôts base <i>SiC</i>	72
2.4.1.1	Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température . . .	72
2.4.1.2	Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression	74
2.4.1.3	Diagrammes cinétiques	76
2.4.2	Caractérisation physicochimique des dépôts base <i>SiC</i>	77
2.4.2.1	Caractérisation morphologique et structurale	77
2.4.2.2	Homogénéité d'infiltration	81
2.4.2.3	Conclusion	81
2.5	Conclusion	82

L'objectif de l'étude est de déposer du pyrocarbone (*pyC*) ou du carbure de silicium (*SiC*) au sein de mousses de carbone vitreux afin de les renforcer. La technique utilisée est la densification par voie gazeuse (CVD), avec comme précurseur soit du propane pour obtenir du *pyC*, soit le mélange methyltrichlorosilane/hydrogène (MTS/ H_2) pour obtenir du *SiC*.

Dans un premier temps, il nous est apparu intéressant d'étudier la mousse initiale de carbone vitreux, afin de connaître notamment ses caractéristiques géométriques, ainsi que sa densité apparente et relative et sa porosité. Ensuite, l'étude cinétique du dépôt de *pyC* ou de *SiC* au sein de ce substrat poreux et la caractérisation des mousses partiellement densifiées ont permis d'établir les conditions opératoires optimales de dépôt de ces deux matériaux, conduisant à une vitesse élevée et une bonne homogénéité de nature et d'épaisseur de dépôt.

2.1 Etude du substrat alvéolaire

Les substrats utilisés dans cette étude sont des mousses de carbone vitreux à très forte porosité (96-98%), comportant selon le cas une densité de cellules de 60 ou 100ppi (pores per inch).

Les propriétés des mousses dépendent directement de la géométrie, de la structure des cellules et des propriétés du matériau composant les ligaments. La mousse est généralement caractérisée par sa densité relative ρ_r .

$$\rho_r = \rho^*/\rho_s \quad (2.1)$$

où ρ^* désigne la densité apparente ou géométrique et ρ_s la densité vraie, c.à.d. celle du matériau constituant les ligaments [7].

Le Tableau 2.1 répertorie les densités de chacune des mousses de l'étude. La densité apparente a été calculée géométriquement, la densité vraie a été mesurée par pycnométrie à hélium ou par la méthode de poussée d'Archimède, la porosité étant alors égale à $(1 - \rho^*/\rho_s)$.

Il est aussi possible d'observer la structure ligamentaire de la mousse au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Ces clichés mettent en évidence la forme complexe des cellules, la section triangulaire pleine des ligaments et la différence de taille de cellules entre une mousse 60ppi (Figure 2.1) et une mousse 100ppi (Figure 2.2). Ils permettent aussi d'atteindre l'épaisseur des ligaments et le diamètre moyen des cellules (Figure 2.3). Cependant, les observations sont limitées à la surface de l'échantillon et les distances obtenues au MEB peuvent être faussées par l'angle d'observation. C'est pourquoi, deux mousses sèches, 60 et 100ppi, ont été analysées par microtomographie X (Figure 2.4 et 2.5).

Grâce aux images obtenues par cette méthode et à l'aide de différents outils informatiques (Image J, AMIRA, DMC), il est possible de reconstituer le volume 3D des échantillons de mousse et ainsi d'atteindre les données géométriques de la mousse étudiée. L'image obtenue doit être seuillée, afin de séparer les différentes phases présentes (solide et fluide) : l'image sera donc en noir et blanc avec les ligaments en noir et les porosités en blanc.

Pour calculer numériquement les distances sur les images 3D, nous avons utilisé la technique du "marcheur aléatoire". Le principe est le suivant : un marcheur virtuel aléatoire est lancé dans un milieu, rebondit sur les parois et comptabilise les distances entre deux points d'impact successifs [34].

Si on lance le marcheur dans le fluide (porosité), les points d'impact sont les surfaces externes des ligaments et les distances les plus fréquentes correspondent aux diamètres des pores.

	Mousse 60ppi	Mousse 100ppi
Densité apparente (ρ^*)	0,040 ($\pm 0,0062$)	0,064 ($\pm 0,0013$)
Densité vraie (ρ_s)	1,71 ($\pm 0,29$)	1,70 ($\pm 0,29$)
Densité relative ($\frac{\rho^*}{\rho_s}$)	0,023 ($\pm 0,0076$)	0,038 ($\pm 0,0027$)
Porosité (%)	97,7 ($\pm 0,76$)	96,2 ($\pm 0,27$)

TABLE 2.1: Densités des mousses utilisées dans l'étude.

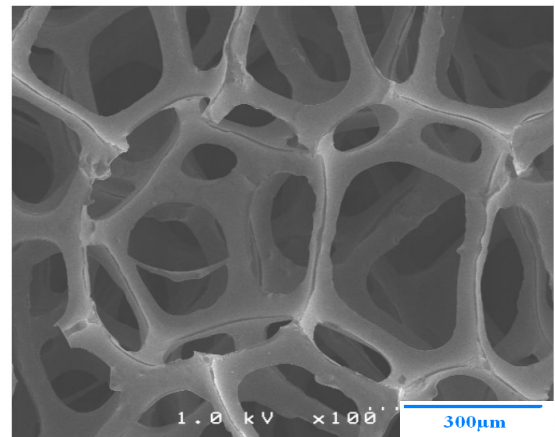
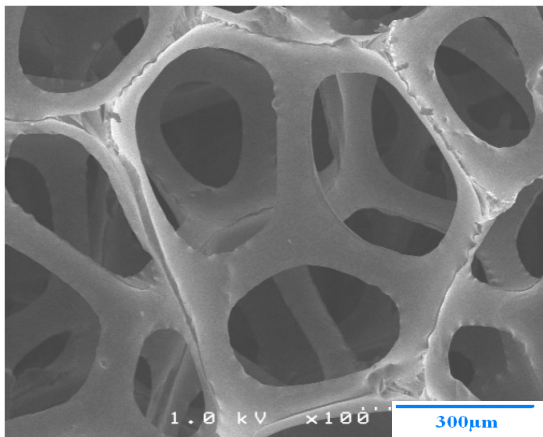


FIGURE 2.1: Cliché MEB d'une mousse 60ppi.

FIGURE 2.2: Cliché MEB d'une mousse 100ppi.

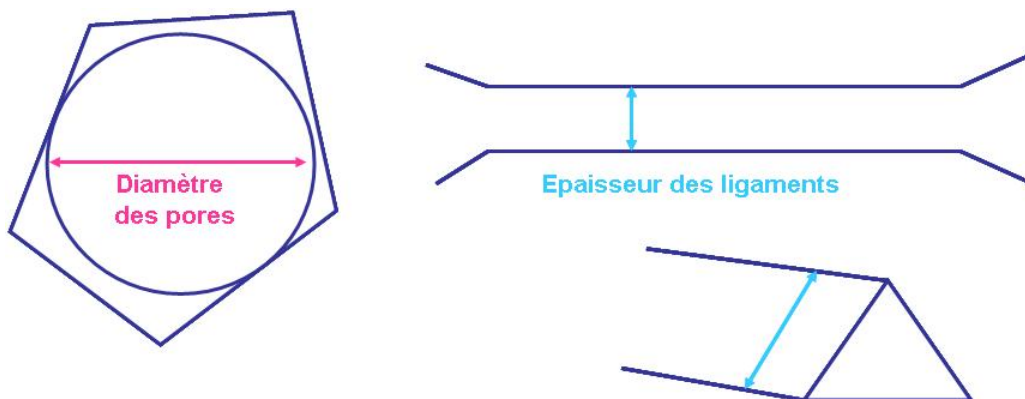


FIGURE 2.3: Evaluation d'un diamètre de pore et de l'épaisseur d'un ligament.

Dans le cas où le marcheur est lancé dans le solide (ligament), les points d'impact sont les parois internes des ligaments et les distances les plus fréquentes donnent l'épaisseur du ligament.

Les valeurs obtenues au MEB et par analyse numérique sont rassemblées au Tableau 2.2. Les valeurs numériques s'appuient sur un plus grand nombre d'éléments et permettent de s'affranchir des erreurs dues à la projection 2D des images MEB.

Les valeurs de diamètre de pores issues de l'analyse numérique sont assez proches des tailles de cellules estimées par MEB. Les remarques effectuées précédemment sont confirmées : une mousse 60ppi a des pores d'environ $650\mu m$ de diamètre alors qu'une mousse 100ppi a des pores plus petits (environ $500\mu m$).

En revanche, il y a plus d'écart entre les valeurs numériques et expérimentales des épaisseurs de ligament. En effet, les ligaments ont une section triangulaire à bords concaves. L'épaisseur mesurée par MEB correspond à la longueur d'un côté du triangle, alors que la valeur issue du calcul, qui moyenne les distances, est nécessairement plus faible. Dans la suite de l'étude, on considérera une épaisseur de ligament d'environ $20\mu m$.

Il est aussi possible de déterminer expérimentalement la surface spécifique de la mousse initiale en effectuant un léger dépôt dans des conditions conduisant à une épaisseur uniforme, et en mesurant la prise de masse et l'épaisseur du dépôt obtenu. Ainsi, la surface initiale est de $29cm^{-1}$ ($725cm^2.g^{-1}$) pour la mousse 60ppi et de $52cm^{-1}$ ($797cm^2.g^{-1}$) pour la mousse 100ppi. Ces résultats ont pu être vérifiés à partir des images de tomographie (grâce au logiciel AMIRA) qui conduisent à une surface de $25cm^{-1}$ pour une mousse 60ppi et de $55cm^{-1}$ pour une mousse 100ppi.

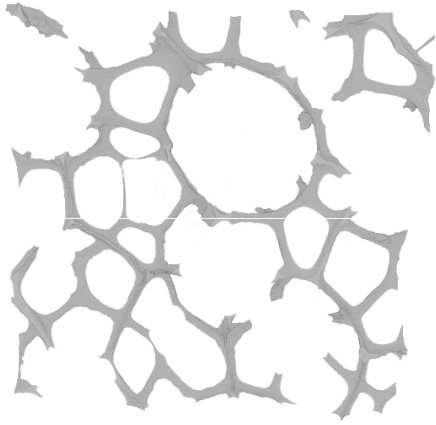


FIGURE 2.4: Image 3D d'une mousse 60ppi (2,5mm*2,5mm*0,35mm) obtenue par microtomographie X.

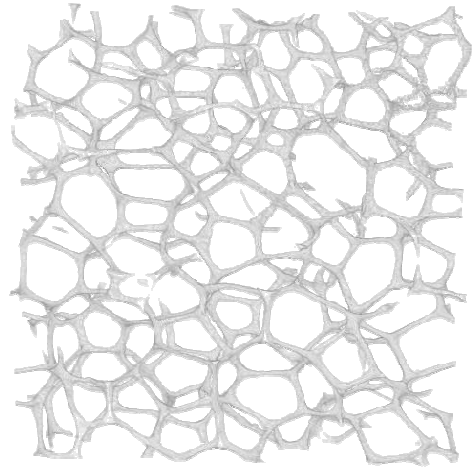


FIGURE 2.5: Image 3D d'une mousse 100ppi (2,5mm*2,5mm*0,35mm) obtenue par microtomographie X.

	Mousse 60ppi		Mousse 100ppi	
	MEB	Num.	MEB	Num.
Diamètre moyen des pores (μm)	600	700	450	550
Epaisseur moyenne des ligaments "t" (μm)	60	20	50	18

TABLE 2.2: Caractérisations géométriques des mousses utilisées dans l'étude.

2.2 Aspect expérimental de l'élaboration par CVD de mousses base *pyC* et/ou *SiC*

Le procédé CVD est utilisé pour faire croître un dépôt solide au contact des ligaments de la mousse de carbone vitreux.

2.2.1 Description du réacteur et paramètres étudiés

Dans cette étude, le réacteur est un réacteur à parois chaudes, formé d'un tube de silice (longueur : 700mm, diamètre interne : 34mm) placé dans une enceinte en acier inoxydable (Figure 2.6). L'enceinte comprend les éléments chauffants et un circuit de refroidissement des parois externes (circuit d'eau). Le tube est chauffé par un système inductif. Le dispositif de chauffage comprend un suscepteur annulaire en graphite de 130mm de long, entouré d'une bobine inductrice, refroidie par une circulation d'eau et alimentée par un générateur haute fréquence. La température est régulée grâce à un thermocouple chromel-alumel (type K). L'alimentation en gaz précurseur se fait en amont du réacteur, par l'intermédiaire de débitmètres massiques, et en aval se trouve le système de régulation de la pression (pompe à palettes + vanne motorisée asservie à un capteur de pression) qui maintient une pression réduite ($<100\text{kPa}$) à l'intérieur du réacteur. Des pièges cryogéniques refroidis à l'azote liquide récupèrent les produits gazeux par condensation avant qu'ils ne traversent la pompe, afin d'éviter l'encrassement et la dégradation de celle-ci.

Il est alors possible de déposer du pyrocarbone en utilisant comme gaz précurseur du propane et de déposer du carbure de silicium en utilisant comme gaz précurseur un mélange méthyltrichlorosilane/hydrogène (MTS/ H_2).

Afin de modifier la nature des dépôts et la vitesse de densification (vitesse de dépôt), il est possible d'agir sur les paramètres principaux lors de l'élaboration par CVD :

- La **température** du substrat et du mélange gazeux (T en °C) ;
- La **pression totale** du mélange gazeux (P en kPa) ;
- La **composition initiale** de la phase gazeuse dans la zone réactionnelle dans le cas du système MTS/ H_2 , contrôlée par le rapport des débits des gaz précurseurs ($\alpha = Q_{H_2}/Q_{MTS}$) ;
- Le **débit total**, inversement proportionnel au temps de séjour (t_s en s) des gaz dans la zone chaude.

Il est aussi possible de contrôler le rapport S/V, qui désigne le rapport de la surface totale disponible pour le dépôt (parois de la zone réactionnelle + surface de l'échantillon) sur le volume réactionnel. Plus le rapport S/V est élevé, plus les réactions hétérogènes sont favorisées par rapport aux réactions homogènes.

Dans cette étude, la zone réactionnelle a un volume d'environ 90cm^3 , et une surface de parois disponibles d'environ 110cm^2 . Les deux mousses sèches 60 et 100ppi ont des surfaces spécifiques respectives de 30cm^{-1} et de 50cm^{-1} . Les échantillons cylindriques utilisés ($\phi = H = 10\text{mm}$) ont une surface initiale de 23 et 40cm^2 . Lors de la densification, la surface spécifique augmente mais la valeur maximale atteinte pendant l'étude est d'environ 150cm^{-1} (infiltration longue d'une mousse 100ppi), soit une surface de l'échantillon d'environ 120cm^2 .

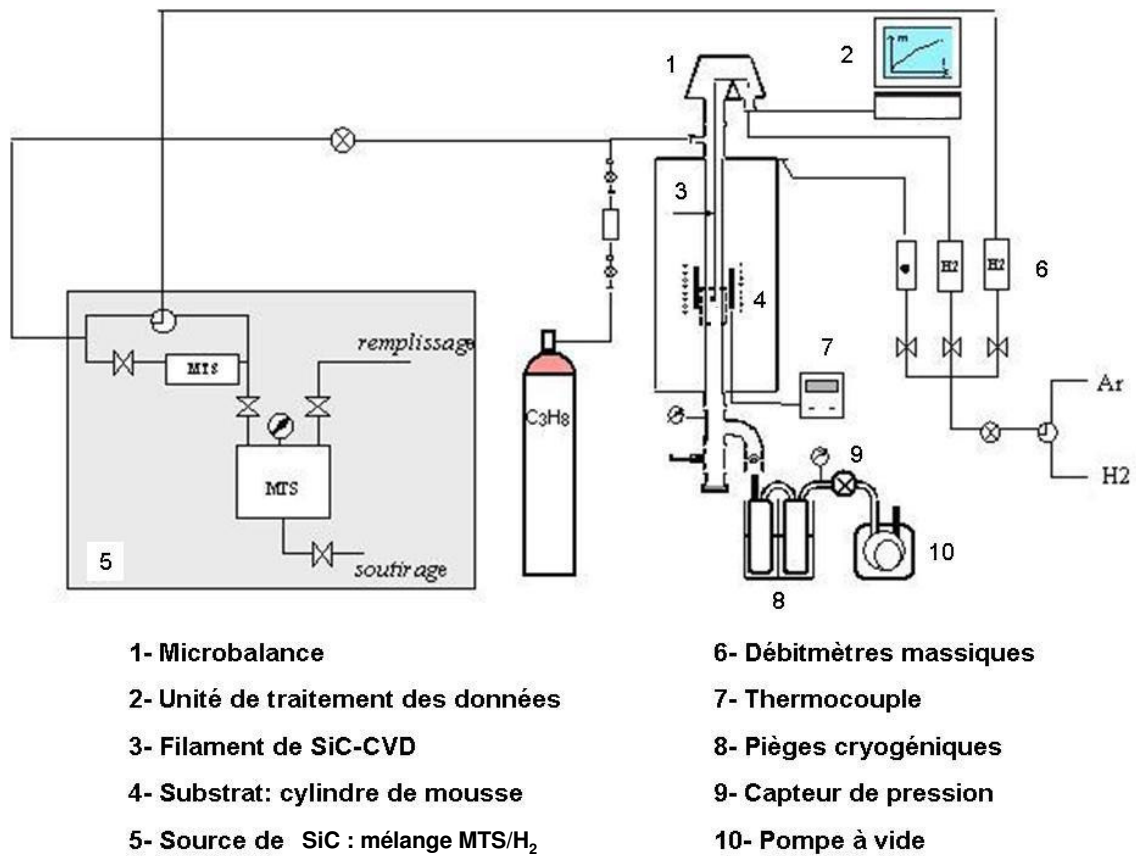


FIGURE 2.6: Schéma de l'installation de CVD.

Dès lors, le rapport S/V varie assez peu (de 1,7 à 2,5 cm^{-1} environ pour une mousse 100ppi).

Dans un premier temps, il est essentiel de caractériser la zone chaude (ou zone réactionnelle) du réacteur. Cette zone correspond au domaine où un dépôt de pyrocarbone homogène (en termes de nature et d'épaisseur) se forme sur les parois du réacteur. Dans sa thèse, H.LePoche [1] avait choisi de placer l'échantillon en sortie de la zone chaude pour augmenter le temps de séjour et ainsi favoriser la décomposition de la phase gazeuse. Cependant, afin de s'assurer de l'homogénéité de la température de l'échantillon, celui-ci a été placé au centre de la zone chaude, où les gradients de température sont les plus faibles.

Afin de connaître précisément la température du substrat lors de l'infiltration (limitée à 1100°C), un profil thermique a été réalisé à l'aide d'un thermocouple placé dans l'axe de la zone chaude, son extrémité étant au centre d'un échantillon de mousse identique à ceux utilisés par la suite. Le profil enregistré détermine la température de consigne nécessaire à l'établissement de la température désirée au centre de l'échantillon, lorsque celui-ci est placé au milieu de la zone chaude du four. Il est réalisé sous flux d'argon ou d'hydrogène, à pression fixée (5kPa) et pour un débit de gaz modéré. Cette opération a été répétée périodiquement afin d'adapter précisément la température de consigne. En effet, une variation de température est susceptible d'apparaître du fait du vieillissement du thermocouple et de l'accumulation de dépôt sur les parois du tube. Le facteur température est particulièrement important dans les études cinétiques, car les vitesses de dépôt y sont généralement très sensibles.

La régulation de pression est effectuée sous argon, une fois la température de consigne atteinte. La pression est régulée à la fois à l'intérieur (zone réactionnelle) et à l'extérieur (enceinte sous balayage d'argon) du tube réacteur afin d'éviter de soumettre le tube à de grosses différences de pression qui pourraient le fragiliser.

2.2.2 Protocole expérimental

Les mesures de vitesse de dépôt sont effectuées au moyen d'une microbalance couplée au réacteur. Le substrat est une mousse de 60 ou de 100 ppi, cylindrique de diamètre 10mm et de hauteur 10mm. Il est placé au milieu de la zone chaude, suspendu à la microbalance au moyen d'un filament de SiC-CVD (diamètre de 140 μm), de surface négligeable. La prise de masse mesurée par la microbalance correspond alors essentiellement à la masse de *pyC* ou de *SiC* déposée sur le substrat.

La prise de masse de l'échantillon en fonction du temps est enregistrée en temps réel et la vitesse moyenne de dépôt, R, est mesurée lorsque le régime permanent est bien établi (c.à.d. quand la prise de masse varie linéairement en fonction du temps). Cette vitesse est exprimée en $\mu g.min^{-1}.cm^{-2}$.

Dans un premier temps, des essais ont été réalisés sur un même substrat, différents dépôts étant superposés en faisant successivement varier les conditions. Ceci permet d'évaluer rapidement les variations des vitesses de dépôt en fonction des paramètres CVD, en s'assurant toutefois que la surface de l'échantillon n'augmente pas trop.

Plusieurs échantillons ont été partiellement infiltrés par la suite, à conditions fixées afin de caractériser la nature des dépôts obtenus ainsi que leur homogénéité au sein de la mousse.

2.3 Elaboration des mousses base *pyC*

Deux microtextures différentes de pyrocarbone ont été considérées pour infiltrer ces mousses : un pyrocarbone laminaire hautement anisotrope (LHA) et un pyrocarbone laminaire faiblement anisotrope (LFA). Le premier, de densité et d'anisotropie élevées, est obtenu pour une forte maturation de la phase gazeuse, favorable à la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Le second, de densité et d'anisotropie plus faibles, résulte d'une maturation plus limitée conduisant plutôt à de petites espèces aliphatiques [1]. Du fait de leurs microtextures distinctes, ces deux types de pyrocarbone ont des propriétés physiques (optiques, électroniques, thermiques...) et mécaniques qui peuvent être très différentes. Les pyrocarbones LHA et LFA ont été retenus pour l'élaboration des mousses car ils possèdent intrinsèquement un module d'élasticité longitudinal et une diffusivité thermique bien distincts [25] [35].

2.3.1 Etude cinétique des dépôts base *pyC*

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence les différents régimes cinétiques de dépôt de *pyC* au sein de substrats poreux de mousses de carbone (CVI) et de les confronter à ceux établis préalablement par H.LePoche pour des substrats denses de graphite (CVD). Ainsi il sera possible d'établir les conditions expérimentales permettant d'obtenir les différentes microtextures souhaitées et le meilleur compromis entre vitesse de dépôt et homogénéité d'infiltration.

Les différents régimes dépendent très largement des conditions opératoires : (i) la température du substrat et du mélange gazeux, (ii) la pression totale du mélange gazeux et (iii) le temps de séjour du gaz dans la zone réactionnelle dont va dépendre la composition de la phase gazeuse.

Le temps de séjour représente la durée de passage du mélange gazeux dans la zone chaude [1]. La zone chaude étant déterminée, le volume réactionnel est connu (ici environ 90cm^3). Le temps de séjour dépend de ce volume réactionnel, mais aussi du débit volumique du mélange gazeux et des conditions de dépôt (température et pression des gaz dans la zone chaude).

Le temps de séjour s'exprime de la façon suivante :

$$t_s = \frac{V_r}{Q} = \frac{V_r}{Q_0 * \left(\frac{T}{T_0}\right) * \left(\frac{P_0}{P}\right)} \quad (2.2)$$

Avec

- V_r : volume réactionnel ;
- Q : débit volumique du gaz précurseur en zone chaude ;
- Q_0 : débit volumique du gaz précurseur exprimé dans les conditions standards ($P=101300\text{Pa}$ et $T=298\text{K}$) ;
- T : température moyenne des gaz dans la zone chaude, exprimée en Kelvin ;
- P : pression du mélange gazeux en zone chaude, exprimée en Pa.

A pression et température fixées, le temps de séjour est imposé par le débit volumique du gaz précurseur " Q ".

2.3.1.1 Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température et de la pression

Dans un premier temps, l'influence de la température (entre 900 et 1100°C) sur la vitesse de dépôt R au sein des mousses 60 et 100ppi, a été étudiée pour trois valeurs différentes de pression (P=2, 5 et 8kPa) et une valeur de temps de séjour fixée arbitrairement ($t_s = 3s$).

Dans ce cas, les dépôts correspondants aux différentes températures sont réalisés sur un même substrat. Les vitesses de dépôt sont beaucoup plus faibles que celles obtenues par H. Le Poche. Ceci peut vraisemblablement s'expliquer par un appauvrissement important en C_3H_8 et un enrichissement en H_2 de la phase gazeuse, associés à la forte surface spécifique de la mousse.

Pour des pressions de 5 et de 8kPa, et au-delà d'une certaine valeur de température, on observe de la nucléation homogène qui se traduit par une vitesse de dépôt apparente fortement croissante quand la température augmente (Figure 2.7). La vitesse réelle de dépôt de *pyC* est donc limitée par ce phénomène à haute température et aux pressions les plus élevées.

Sur la Figure 2.8, les résultats ont été représentés sous forme d'un diagramme d'Arrhenius : $\ln(R)=f(1000/T)$. L'évolution est linéaire pour l'ensemble des conditions explorées et la pente de la droite obtenue permet de déduire l'énergie d'activation apparente (E_a en $kJ.mol^{-1}$) du processus de dépôt dans le domaine de température considéré.

En effet, à pression et temps de séjour fixés, on peut écrire :

$$\ln R = \ln R_0 - \frac{E_a}{\mathfrak{R}T} \quad (2.3)$$

Avec \mathfrak{R} la constante des gaz parfaits ($8,314J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Les énergies d'activation ainsi obtenues restent constantes sur l'ensemble des domaines de température et augmentent de 200 à $350kJ.mol^{-1}$ lorsque P passe de 2 à 8kPa.

Sur la base de ces résultats, trois couples de conditions (Température, Pression), correspondant aux vitesses les plus élevées, ont été sélectionnés pour une étude plus approfondie : (1000°C, 8kPa), (1050°C, 5kPa), (1100°C, 2kPa). L'optimisation des vitesses de dépôt dans l'étape suivante consistera à faire varier le troisième paramètre : le temps de séjour. Cette étape est d'autant plus importante que le temps de séjour est un paramètre très influent sur la maturation de la phase gazeuse et donc sur la transition de la microtexture du *pyC* LFA vers celle du *pyC* LHA.

2.3.1.2 Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour

L'influence du temps de séjour sur la vitesse de dépôt a été étudiée à partir d'un même substrat (mousse 60ppi ou mousse 100ppi), à pression et à température constantes.

Les courbes correspondantes (Figures 2.9 et 2.10) font apparaître un maximum, similaire à celui obtenu dans le cas des substrats non poreux [1] [22].

La partie croissante de la courbe, qui résulterait d'un enrichissement progressif de la phase gazeuse en HAP (maturation), est associée à une énergie d'activation élevée, proche de $400kJ.mol^{-1}$ (par ex. P=8kPa et $t_s=3s$) et devrait se traduire par le dépôt d'un pyrocarbone de type LHA.

En revanche, la partie décroissante, qui serait liée à un appauvrissement en HAP (dû au dépôt sur les parois du four) pour les temps de séjour les plus longs, est associée à une énergie d'activation plus

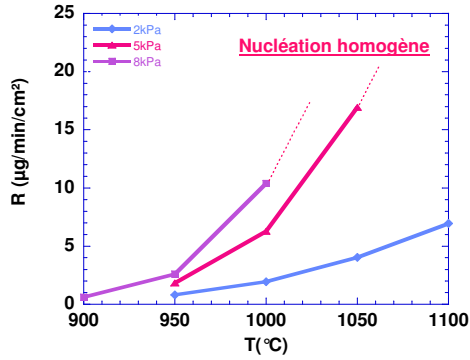


FIGURE 2.7: Influence de la température sur la vitesse de dépôt de *pyC* au sein d'une mousse 60ppi, pour $P=2, 5$ et 8kPa et $t_s=3\text{s}$.

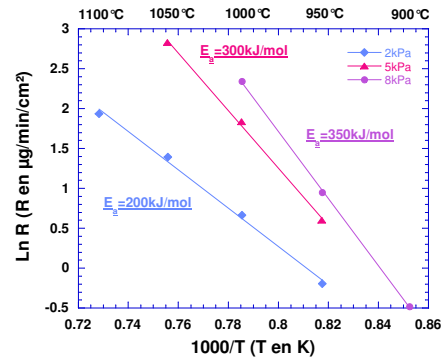


FIGURE 2.8: Diagramme d'Arrhenius pour le dépôt de *pyC* au sein d'une mousse 60ppi, pour $P=2, 5$ et 8kPa et $t_s=3\text{s}$.

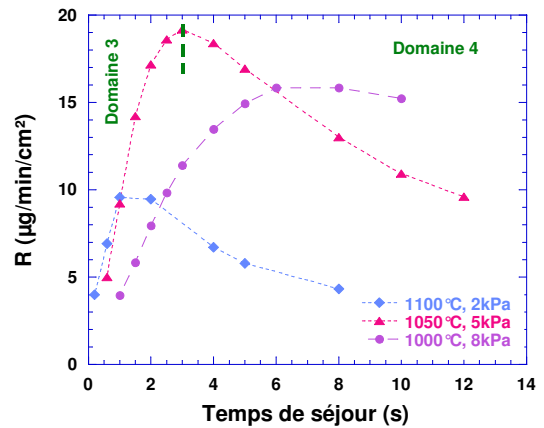
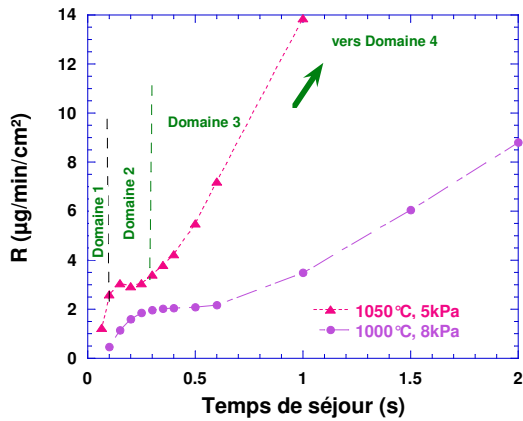


FIGURE 2.9: Influence du temps de séjour sur la vitesse d'infiltration d'une mousse 60ppi.

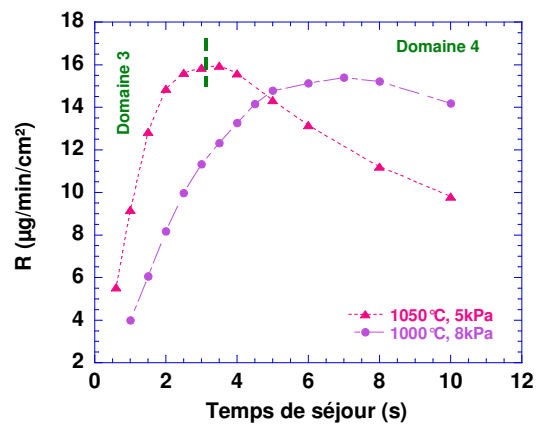
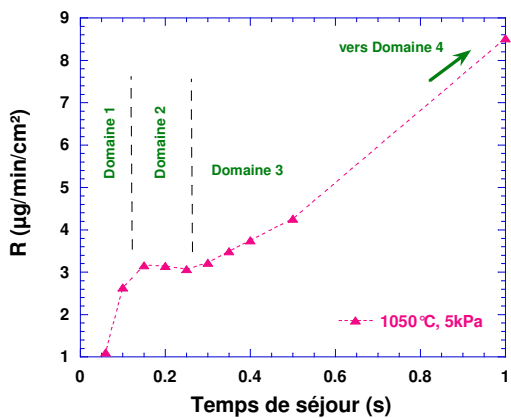


FIGURE 2.10: Influence du temps de séjour sur la vitesse d'infiltration d'une mousse 100ppi.

faible, de l'ordre de 200 kJ.mol^{-1} (par ex. $P=2\text{kPa}$ et $t_s=3\text{s}$) et devrait conduire à un pyrocarbone de type LFA (les petites espèces aliphatiques, moins réactives que les HAP, étant à nouveau majoritaires). Dans son étude, H.LePoche a montré qu'il était également possible d'obtenir du *pyC* LFA pour des temps de séjour relativement faibles (cf. Chap.I : Domaine 2) [1].

D'après les Figures 2.9 et 2.10, il est à noter que l'allure des courbes est similaire quelle que soit la porosité de la mousse utilisée. D'autre part, ce sont les conditions $T=1050^\circ\text{C}$ et $P=5\text{kPa}$ qui conduisent aux vitesses de dépôt les plus élevées.

Il est alors possible de distinguer, pour ces conditions, les 4 domaines cinétiques et les 4 microstructures associées établis par LePoche et Féron, dans la gamme de temps de séjour comprise entre 0,05 et 12s :

- Domaine 1 : pour des temps de séjour très faibles ($t_s < 0,1\text{s}$), la vitesse de dépôt R croît rapidement avec t_s (Laminaire Rugueux) ;
- Domaine 2 : pour des temps de séjour compris entre 0,1 et 0,3s, R varie peu avec t_s (Laminaire Faiblement Anisotrope) ;
- Domaine 3 : pour des temps de séjour compris entre 0,3 et 3s, R croît très rapidement en fonction de t_s jusqu'à atteindre un maximum de vitesse de dépôt (Laminaire Hautement Anisotrope) ;
- Domaine 4 : pour des temps de séjour supérieurs à 3s, R commence à décroître (Laminaire Faiblement Anisotrope).

Plusieurs infiltrations ont été réalisées, aux mêmes conditions, mais pour obtenir des densités apparentes finales différentes (de 0,15 à 0,50). Les courbes de prise de masse montrent une légère différence de vitesse d'une infiltration à l'autre (au maximum 20%) (exemple pour $T=1050^\circ\text{C}$, $P=5\text{kPa}$ et $t_s = 3\text{s}$ sur la Figure 2.11). Cet écart peut être dû à une légère différence de température (liée au positionnement de l'échantillon dans la zone chaude ou à l'ajustement de la température de consigne) entre chaque infiltration. La concavité des courbes de prise de masse traduit une légère augmentation de la vitesse au cours du dépôt due à une augmentation de la surface des ligaments au cours du temps, spécialement au niveau de la section triangulaire (Figure 2.12).

Les vitesses de dépôt maximales sont atteintes pour les conditions $T=1050^\circ\text{C}$, $P=5\text{kPa}$, $t_s = 3\text{s}$, et semblent dépendre de la porosité de la mousse : $R = 19 \mu\text{g}/\text{min}/\text{cm}^2$ pour une mousse 60ppi et de $R = 15,5 \mu\text{g}/\text{min}/\text{cm}^2$ pour une mousse 100ppi. D'après H.LePoche, ces conditions devraient permettre de déposer du *pyC* LHA.

Pour l'obtention du dépôt de *pyC* LFA, les conditions optimales se situeraient soit à temps de séjour très faible (en dessous de 1s, afin de se placer sur le palier caractéristique), soit à temps de séjour très élevé (afin de se placer dans la phase décroissante de la courbe cinétique) mais toujours pour une température de 1050°C et une pression de 5kPa (Figure 2.9). Des caractérisations des dépôts obtenus dans ces deux conditions distinctes permettront de préciser les plus favorables à la formation de *pyC* LFA.

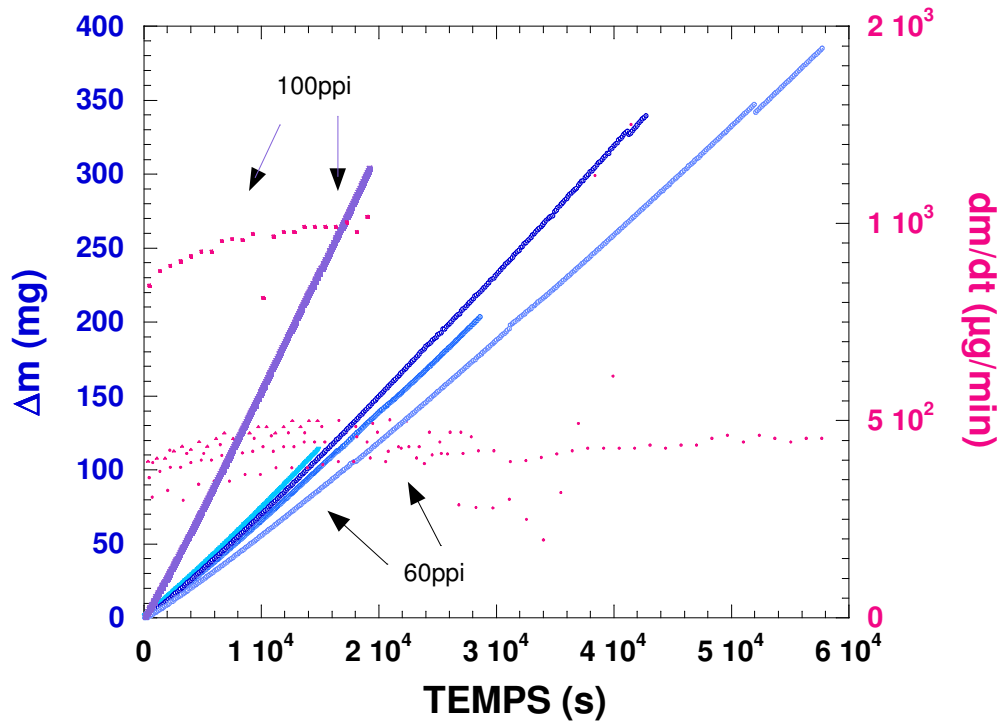


FIGURE 2.11: Prise de masse et sa dérivée d'une mousse infiltrée par du *pyC* à $T=1050^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{kPa}$ et $t_s=3\text{s}$.

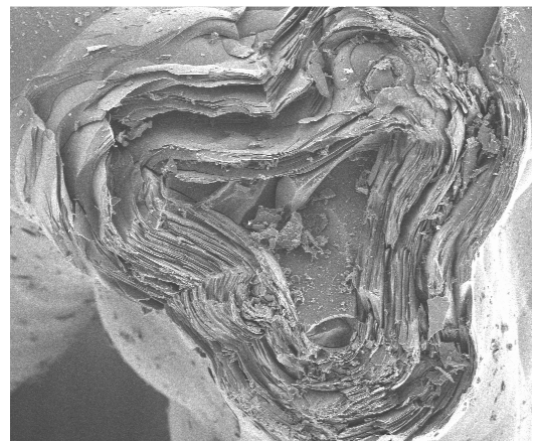
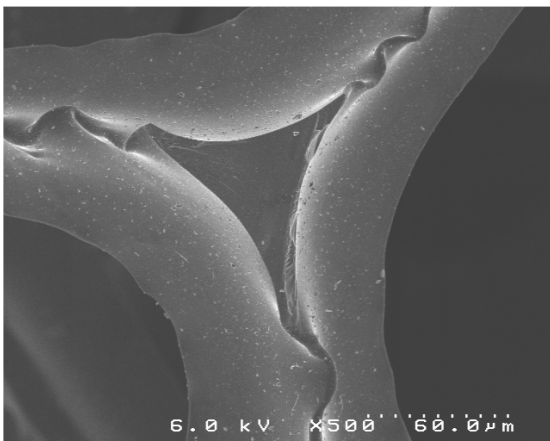


FIGURE 2.12: Section d'un ligament en coupe avant ($\rho^*=0,04$) et après densification ($\rho^*=0,35$).

2.3.1.3 Conclusion

Cette étude d'optimisation des conditions d'infiltration CVD de mousses 60 et 100ppi par du pyrocarbone a tout d'abord permis de définir des conditions de température et de pression (notamment $T=1050^{\circ}\text{C}$ et $P=5\text{kPa}$) conduisant à des vitesses de dépôt élevées, grâce à l'établissement de courbes d'Arrhenius pour trois valeurs de pression et une valeur de temps de séjour.

Dans un deuxième temps, la température et la pression étant fixées, l'influence du temps de séjour a été étudiée : des variations similaires à celles obtenues lors de dépôt de pyrocarbone sur substrat non poreux ont été observées, avec notamment un palier et un maximum de vitesse de dépôt, délimitant des régions cinétiques vraisemblablement associées à des textures de pyrocarbone déjà mises en évidence dans des études antérieures [1] [22].

Pour compléter cette optimisation et définir précisément les conditions d'élaboration de mousses base *pyC* LHA ou *pyC* LFA, une caractérisation approfondie des dépôts réalisés, notamment en terme de structure, de texture et d'homogénéité, apparaît maintenant nécessaire.

2.3.2 Caractérisation physicochimique des dépôts base *pyC*

Plusieurs échantillons ont été infiltrés à $T=1050^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{kPa}$ (car ces conditions ont donné des vitesses de dépôt élevées lors de l'étude cinétique) et temps de séjour choisi (0,2, 3 et 12s) afin de se placer dans un domaine cinétique connu. Le Tableau 2.12 rassemble les conditions opératoires utilisées pour les infiltrations ainsi que les domaines cinétiques correspondants.

Les échantillons ont été caractérisés afin de connaître la morphologie, la structure et la texture du pyrocarbone et de mettre en évidence l'évolution de ces caractéristiques lorsqu'on change de domaine cinétique (passage notamment du domaine 2 vers le domaine 3).

Ensuite, des cartographies d'épaisseur de dépôt sur des coupes médianes de la mousse selon les axes x et y (Figure 2.13) ont été réalisées afin d'étudier l'homogénéité d'épaisseur de dépôt entre le cœur et la surface. Ces cartographies consistent à mesurer l'épaisseur de *pyC* déposé sur un ligament (Figures 2.14 et 2.15), à intervalles réguliers, le long des axes horizontaux et verticaux de découpe de la mousse.

Pour caractériser les dépôts de pyrocarbone, plusieurs techniques ont été employées :

- La Microscopie Electronique à Balayage (MEB), afin de caractériser le dépôt à l'échelle micrométrique [1];
- La MicroSpectroscopie Raman polarisée (MSR), afin d'étudier l'anisotropie du *pyC* [25];
- La Microscopie Optique (MO), afin d'examiner l'homogénéité d'épaisseur de dépôt sur l'ensemble de la mousse (Figure 2.14 et 2.15).

Le microscope optique en lumière polarisée (MOLP) est aussi une technique qui permet de caractériser la microstructure des dépôts de pyrocarbone, d'estimer leur degré d'anisotropie (angle d'extinction A_e), et ainsi de les classer selon des critères précis.

Cependant, le dépôt de *pyC* doit pour cela présenter une géométrie de type sphérique ou cylindrique autour du substrat pour laisser apparaître la croix de Malte caractéristique, lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés avec un angle de 90° (l'extinction de la croix apparaît en tournant l'analyseur d'un angle A_e). Sur des sections de ligament de forme triangulaire, la croix de

Dénomination	Mousse	Temps de séjour	Domaine cinétique	Temps d'infiltration	Densité apparente obtenue
M60-2	60ppi	0,2 s	Domaine 2	4h	$\rho^*=0,06$
M60-3	60ppi	3 s	Domaine 3	4h	$\rho^*=0,16$
M60-4	60ppi	12 s	Domaine 4	4h	$\rho^*=0,10$
M100-2	100ppi	0,2 s	Domaine 2	4h	$\rho^*=0,12$
M100-3	100ppi	3 s	Domaine 3	4h	$\rho^*=0,32$

TABLE 2.3: Conditions opératoires utilisées pour l'infiltration des mousses de l'étude ($T=1050^{\circ}C$, $P=5kPa$).

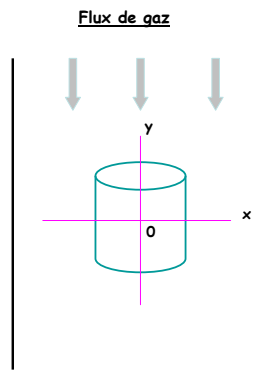


FIGURE 2.13: Axes de coupe des cartographies d'épaisseur de dépôt.

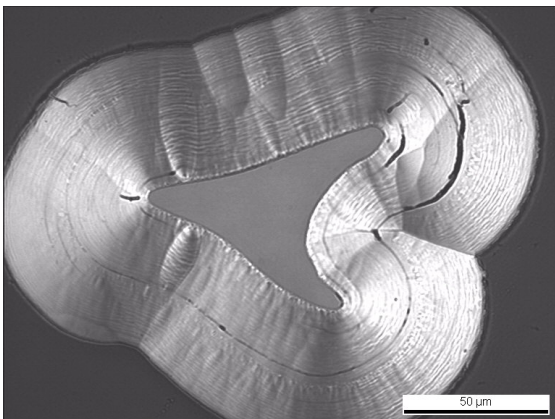


FIGURE 2.14: Section d'un ligament revêtu observé au microscope optique.

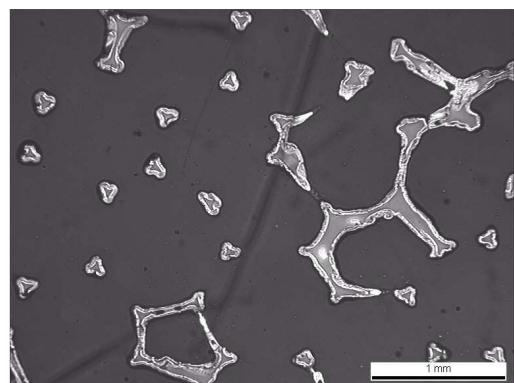


FIGURE 2.15: Section de mousse polie observée au microscope optique.

Malte n'est pas décelable (Figure 2.14). Le degré d'anisotropie a donc été estimé grâce à la MSR polarisée (rapport R_A , cf. Chap I : Elaboration du pyrocarbone)

L'emploi de ces différentes techniques implique certaines contraintes sur la préparation des échantillons. En effet, même si la mousse base *pyC* ne nécessite pas de métallisation pour être observée au MEB, il est nécessaire d'observer une face polie "miroir" au microscope optique et au microspectromètre Raman. Les mousses seront donc découpées à cœur, puis enrobées dans une résine époxyde et polies. La face à observer est représentée Figure 2.15, avec en noir la résine d'enrobage, en gris les sections des ligaments (forme triangulaire) et en blanc, autour des ligaments, le dépôt de *pyC*.

2.3.2.1 Caractérisation morphologique et structurale

Les caractéristiques structurales et texturales des dépôts ont été déterminées par microspectroscopie Raman polarisée (MSR). Cette technique a permis de déduire à la fois l'organisation au sein des couches de graphène, à très petite échelle (largeur à mi-hauteur de la bande D, $FWHM_D$) et le degré d'anisotropie ou l'orientation préférentielle des couches à l'échelle micrométrique (rapport R_A) [25]. Les valeurs de R_A et de $FWHM_D$ permettent ainsi de classer les différents *pyC* (Figure 2.16).

Plusieurs mesures ont été réalisées à différentes positions le long d'une coupe longitudinale de l'échantillon, en surface et à cœur. Les tableaux 2.4 et 2.5 montrent les résultats des différentes analyses.

Les dépôts sont de même nature qu'ils soient en périphérie ou au cœur de l'échantillon car la forte porosité de la mousse permet de garder une bonne homogénéité de la composition de la phase gazeuse sur l'ensemble de l'échantillon.

Pour les échantillons M60-3, M60-4 et M100-3, les valeurs de R_A sont comprises entre 6,5 et 7,5 et les valeurs de $FWHM_D$ sont comprises entre 140 et 180 cm^{-1} . Ceci signifie qu'ils font partie de la famille des pyrocarbones laminaires hautement anisotropes (LHA) [25].

Au contraire, les échantillons M60-2 et M100-2 ont des valeurs de R_A comprises entre 4 et 5,5 et des valeurs de $FWHM_D$ comprises entre 100 et 160 cm^{-1} , caractéristiques des dépôts de *pyC* laminaire faiblement anisotropes (LFA).

Des observations au MEB ont également été réalisées afin de caractériser la morphologie du *pyC*. En effet, l'aspect des dépôts est révélateur du degré d'anisotropie du pyrocarbone à l'échelle micrométrique (précédemment estimé par microspectroscopie Raman). Les tableaux 2.6 et 2.7 rassemblent les différents clichés obtenus.

Tous les dépôts présentent une morphologie lamellaire autour des ligaments, plus ou moins développée, révélatrice d'un degré d'orientation préférentielle plus ou moins élevé.

Les morphologies de dépôt des échantillons M60-3, M60-4 et M100-3 présentent un aspect lisse en surface et feuilleté sur une section, ce qui est caractéristique des dépôts de *pyC* LHA [1]. En effet, le dépôt est constitué par endroit d'un empilement de couches planes, relativement étendues, qui s'orientent parallèlement au substrat.

Au contraire, les morphologies des échantillons M60-2 et M100-2 présentent de nombreuses ondulations dans les feuillets, révélatrices du *pyC* LFA. Cette fois-ci, le dépôt possède des couches

Nom	Domaine	Analyses Raman	Type de <i>pyC</i>
M60-2	2		LFA
M60-3	3		LHA
M60-4	4		LHA

TABLE 2.4: Analyses en spectrométrie Raman associées aux échantillons infiltrés dans différents domaines cinétiques.

Nom	Domaine	Analyses Raman	Type de <i>pyC</i>
M100-2	2		LFA
M100-3	3		LHA

TABLE 2.5: Analyses en spectrométrie Raman associées aux échantillons infiltrés dans différents domaines cinétiques.

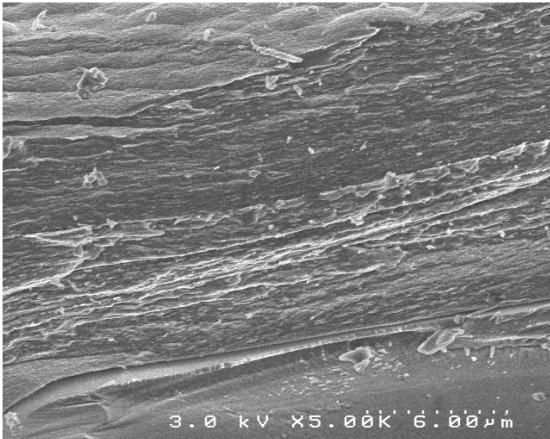
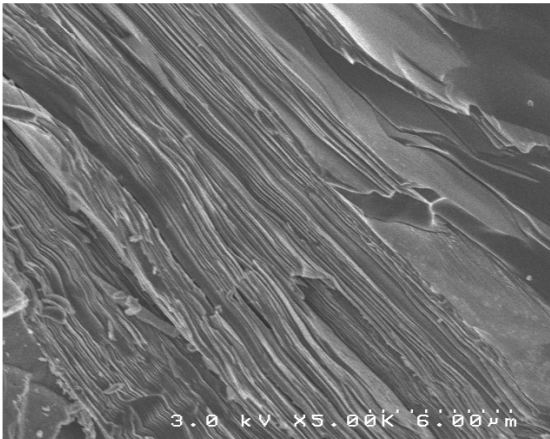
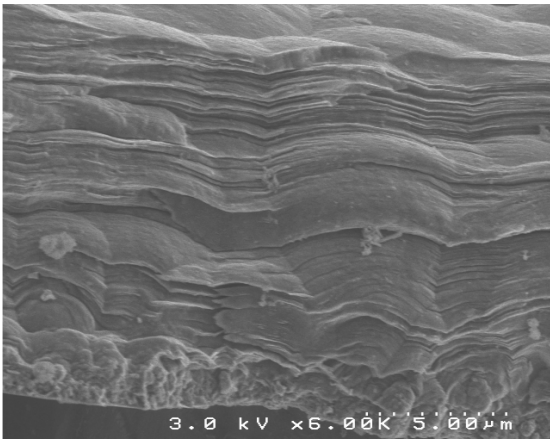
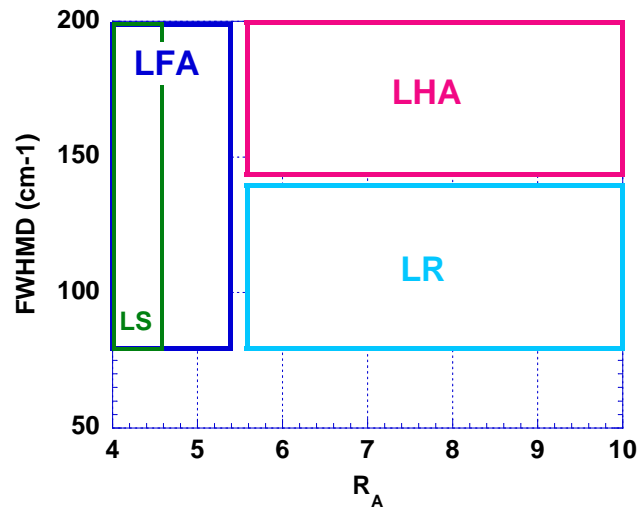
Nom	Domaine	Clichés MEB	Type de <i>pyC</i>
M60-2	2		LFA
M60-3	3		LHA
M60-4	4		LHA

TABLE 2.6: Clichés MEB associés aux échantillons infiltrés dans différents domaines cinétiques.


 FIGURE 2.16: Classification des *pyC* par la méthode de spectroscopie Raman.


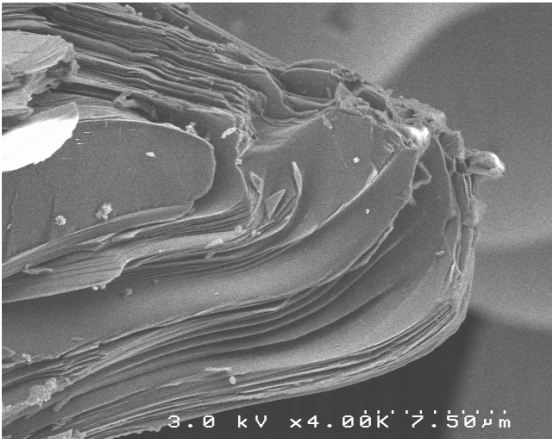
Nom	Domaine	Clichés MEB	Type de <i>pyC</i>
M100-2	2		LFA
M100-3	3		LHA

TABLE 2.7: Clichés MEB associés aux échantillons infiltrés dans différents domaines cinétiques.

très peu étendues, ondulées et d'aspect rugueux.

Dès lors, on peut conclure que lorsque l'échantillon est densifié dans le domaine cinétique 2, les dépôts de *pyC* obtenus sont faiblement anisotropes alors que lorsque le temps de séjour augmente et que l'on se situe dans le domaine cinétique 3, les dépôts de *pyC* sont hautement anisotropes. Nous retrouvons bien la transition de degré d'anisotropie entre le domaine 2 et le domaine 3 observée par H.LePoche. Cependant, le domaine cinétique 4, favorable au dépôt de *pyC* LFA d'après H.LePoche, conduit toujours à des dépôts de *pyC* LHA, alors que la concentration en HAP s'est appauvri du fait des réactions hétérogènes.

2.3.2.2 Homogénéité d'infiltration

L'homogénéité d'épaisseur de dépôt a été évaluée sur les deux types de mousse (60 et 100ppi). Afin d'évaluer l'influence du temps d'infiltration et mesurer l'évolution de la surface spécifique, plusieurs échantillons ont été réalisés dans les mêmes conditions que les échantillons M60-02, M60-03, M100-02 et M100-03 mais à des niveaux de densification différents.

Les cartographies obtenues dans le cas des *pyC* LHA et LFA ainsi que les vitesses de dépôt correspondantes sont présentées au Tableau 2.8. Les profils d'épaisseur sont symétriques et de forme parabolique (densification en surface plus importante qu'à cœur).

En ce qui concerne les échantillons élaborés à temps de séjour égal à 3s (M60-3 et M100-3) qui sont, comme nous venons de le démontrer, densifiés par du *pyC* LHA, un gradient d'épaisseur de dépôt (d'environ 20%) est observé entre le cœur et la surface, du à l'appauvrissement de la phase gazeuse au sein de la mousse (grande surface spécifique).

La vitesse de dépôt moyenne est d'environ $4,1\mu\text{m}/\text{h}$ dans le cas des mousses 60ppi et de $3\mu\text{m}/\text{h}$ dans le cas des mousses 100ppi. La vitesse de dépôt est plus faible dans le cas des mousses 100ppi car la surface spécifique plus élevée implique une consommation plus importante des hydrocarbures et une production plus forte d'hydrogène.

Afin d'améliorer l'homogénéité d'épaisseur de dépôt, il semblait nécessaire de diminuer la vitesse de dépôt. Il a été envisagé d'abaisser le temps de séjour, à une valeur inférieure à 3s. A $t_s=2\text{s}$, les différences d'homogénéité ne se sont pas avérées notables. Des essais ont donc été réalisés à $t_s=1\text{s}$: la vitesse qui en résulte est faible (pour une mousse 60ppi, la vitesse est de $2,2\mu\text{m}/\text{h}$ au lieu de $4,1\mu\text{m}/\text{h}$ pour $t_s=3\text{s}$) mais l'homogénéité d'épaisseur de dépôt le long de l'axe horizontal est cette fois sensiblement améliorée (Figure 2.17).

Pour les mousses élaborées à temps de séjour très faible, $t_s=0,2\text{s}$, infiltrées par du *pyC* LFA, l'homogénéité d'épaisseur de dépôt est très bonne. Cependant, la vitesse de dépôt est faible : environ $1,1\mu\text{m}/\text{h}$ pour les mousses 60ppi et $1\mu\text{m}/\text{h}$ pour les mousses 100ppi. Dans ce cas, l'obtention de densités apparentes, équivalentes à celles obtenues pour des mousses base *pyC* LHA, suppose des temps d'infiltration beaucoup plus élevés.

Echantillon type	Cartographie d'épaisseur de dépôt	Vitesse de dépôt ($\mu m/h$)
M60-02		1,1
M60-03		4,1
M100-02		1
M100-03		3

TABLE 2.8: Cartographie d'épaisseur de dépôt et vitesse de dépôt au sein des mousses de l'étude.

2.3.2.3 Etude du substrat alvéolaire base *pyC*

Plusieurs infiltrations ont été réalisées, dans les conditions optimales de dépôt de *pyC* LHA et LFA, mais pour des durées différentes. Le Tableau 2.9 met en évidence l'évolution de la densité et de la porosité des mousses infiltrées.

La densité vraie des échantillons augmente, ce qui était à prévoir étant donné que le *pyC* déposé est plus dense ($\rho_s = 1,95$ pour le *pyC* LFA et $\rho_s = 2,11$ pour le *pyC* LHA [36]) que le carbone vitreux ($\rho_s = 1,7$).

En ce qui concerne la porosité, elle diminue quand la densification progresse mais reste encore très élevée dans les conditions utilisées (>80%).

Des clichés de microtomographie ont également été réalisés afin de comparer les diamètres des pores et les épaisseurs de ligaments avant et après infiltration. Le Tableau 2.10 répertorie les différentes caractéristiques géométriques des mousses étudiées.

Il y a bien diminution des diamètres de pores et épaissement des ligaments lors de l'infiltration.

Après une infiltration longue ($\rho^*=0,35$) par du *pyC* LHA, les pores atteignent un diamètre moyen de $600\mu m$ dans le cas des mousses 60ppi et $500\mu m$ dans le cas des mousses 100ppi. Ceci est cohérent avec les valeurs d'épaisseur de ligaments (gain de $100\mu m$ en moyenne pour une mousse 60ppi et $40\mu m$ pour une mousse 100ppi).

Il est alors important de remarquer, que même si ces valeurs sont des moyennes sur l'ensemble de la mousse, les pores sont encore loin d'être obstrués.

2.3.2.4 Conclusion

La caractérisation physicochimique des dépôts de pyrocarbone a montré qu'en faisant varier le temps de séjour, il était possible d'obtenir les deux types de *pyC* désirés (Laminaire Hautement Anisotrope (LHA) et Laminaire Faiblement Anisotrope (LFA)) sur des substrats aussi poreux que les mousses de l'étude.

Les vitesses de dépôt dépendent de la taille des pores de la mousse et de l'anisotropie du *pyC* déposé, mais dans tous les cas, les dépôts obtenus sont relativement homogènes en termes de nature et d'épaisseur sur l'ensemble de la mousse.

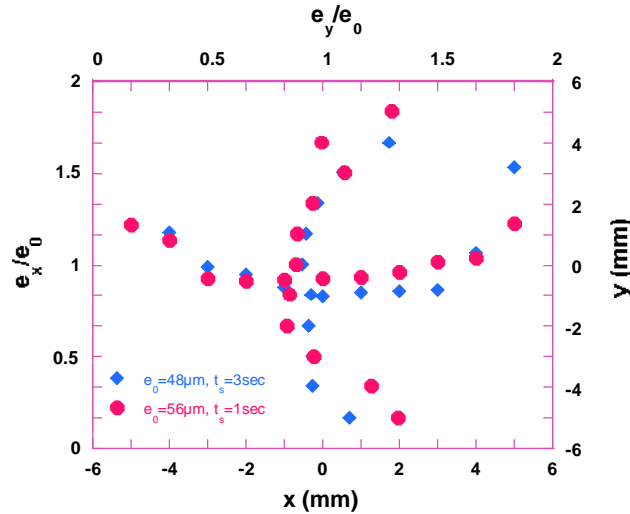


FIGURE 2.17: Homogénéité d'épaisseur de dépôt sur des échantillons de mousse 60ppi ($\rho^*=0,45$) densifiés à différents temps de séjour.

	M-60ppi <i>pyC</i> LFA	M-60ppi <i>pyC</i> LHA	M-60ppi <i>pyC</i> LHA	M-60ppi <i>pyC</i> LHA	M-100ppi <i>pyC</i> LHA
Densité apparente (ρ^*)	0,1	0,15	0,20	0,35	0,35
Densité vraie (ρ_s)	1,84	1,91	2,04	2,04	1,88
Densité relative ($\frac{\rho^*}{\rho_s}$)	0,054	0,078	0,103	0,172	0,186
Porosité (%)	94,6	92,2	89,7	82,8	81,4

TABLE 2.9: Densités des mousses infiltrées de *pyC* dans les conditions optimales et pour différentes durées.

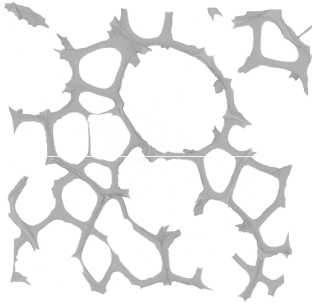
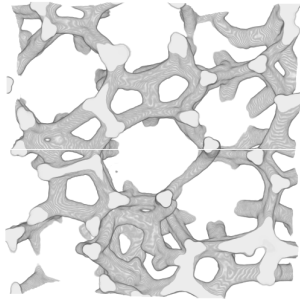
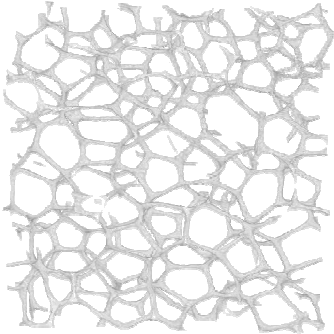
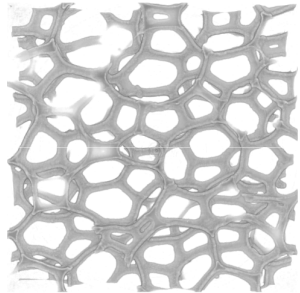
	Brute	Infiltrée de <i>pyC</i>
Mousse 60ppi	 <p> $\rho^* = 0,04$ $D = 700\mu m$ $t = 20\mu m$ </p>	 <p> $\rho^* = 0,35$ $D = 600\mu m$ $t = 130\mu m$ </p>
Mousse 100ppi	 <p> $\rho^* = 0,06$ $D = 550\mu m$ $t = 18\mu m$ </p>	 <p> $\rho^* = 0,35$ $D = 500\mu m$ $t = 60\mu m$ </p>

TABLE 2.10: Caractérisations géométriques (la densité apparente ρ^* , le diamètre des pores D et l'épaisseur moyen d'un ligament t) des mousses sèches et des mousses infiltrées de *pyC*.

	<i>pyC</i> LHA	<i>pyC</i> LFA
Conditions d'élaboration	$T=1050^\circ C$ $P=5kPa$ $t_s = 3s$	$T=1050^\circ C$ $P=5kPa$ $t_s=0,2s$
Vitesse de dépôt pour une mousse 60ppi	$19 \mu g/min/cm^2$ $4,1 \mu m/h$	$3,2 \mu g/min/cm^2$ $1,1 \mu m/h$
Vitesse de dépôt pour une mousse 100ppi	$15,5 \mu g/min/cm^2$ $3 \mu m/h$	$3 \mu g/min/cm^2$ $1 \mu m/h$

TABLE 2.11: Conditions d'élaboration de mousses base *pyC* et vitesses de dépôt associées.

2.4 Elaboration des mousses base *SiC*

Dans cette étude, l'objectif est de déposer du carbure de silicium (*SiC*) sur les ligaments de mousses de carbone 60 et 100ppi. Le carbure de silicium devrait permettre de conférer à la mousse des propriétés mécaniques, thermiques et électriques différentes de celles obtenues avec les dépôts de pyrocarbone.

Il s'agit tout d'abord de délimiter les différents domaines cinétiques et de trouver les conditions qui permettent d'obtenir soit un dépôt de *SiC* pur, soit un dépôt de *SiC* excédentaire en silicium, soit un dépôt de *SiC* excédentaire en carbone, ce qui suppose une caractérisation chimique des dépôts obtenus au sein des mousses. Ceux-ci doivent également être caractérisés en termes de morphologie et de structure et l'homogénéité d'infiltration (notamment en composition et épaisseur) doit être déterminée.

2.4.1 Etude cinétique des dépôts base *SiC*

Les caractéristiques physicochimiques (ainsi que les propriétés physiques qui en découlent) des dépôts base *SiC* (morphologie, composition chimique, structure, ...) dépendent très largement des paramètres de CVD : température, pression et composition de la phase gazeuse (rapport $\alpha = Q_{H_2}/Q_{MTS} = P_{H_2}/P_{MTS}$).

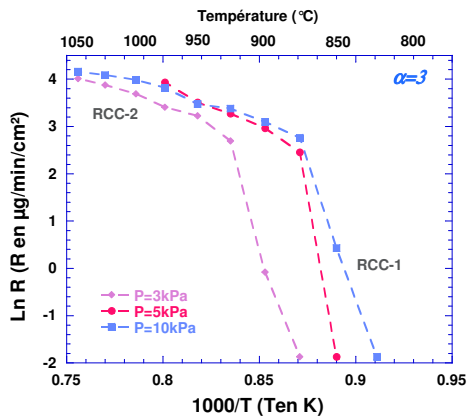
Afin de mieux appréhender leur processus de formation, une étude cinétique du dépôt de céramiques base *SiC* au sein de mousses de carbone vitreux a été menée pour des conditions typiquement utilisées en CVD/CVI : α et température faibles et pression réduite. L'influence de la température et de la pression sur la vitesse de dépôt, qui délimite les frontières des domaines de régime chimique et de transfert de masse, est étudiée pour différentes compositions de la phase gazeuse ($\alpha=3$ et $\alpha=5$). Les résultats des infiltrations sont présentés uniquement pour les mousses 60ppi (la cinétique étant la même pour les mousses 100ppi).

2.4.1.1 Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température

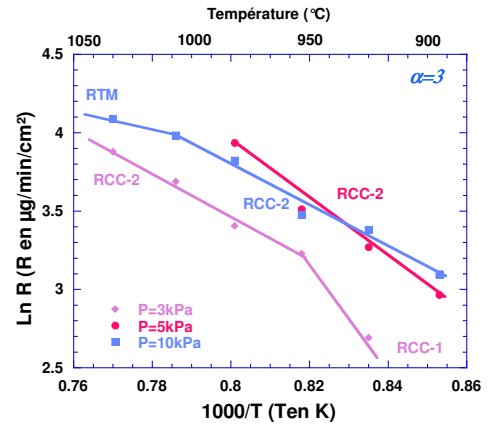
L'influence du paramètre température sur la vitesse de dépôt a été étudiée de façon systématique pour différentes valeurs de pression, pour $\alpha=3$ et $\alpha=5$ et pour deux valeurs de débit total $Q_{total}=200\text{sccm}$ et $Q_{total}=300\text{sccm}$. Les résultats peuvent être présentés sous forme de diagrammes d'Arrhenius (Figure 2.18 et 2.19).

Pour chacun des diagrammes, il est possible d'identifier trois domaines cinétiques, dont deux contrôlés par les réactions chimiques et un par les transferts de masse :

- Un premier régime de contrôle chimique ($T < 900^\circ\text{C}$) avec une énergie d'activation apparente très élevée ($900\text{kJ/mol} < E_a < 1000\text{kJ/mol}$). La vitesse de dépôt est dans ce cas limitée notamment par la décomposition homogène du MTS (régime RCC-1) ;
- Un deuxième régime de contrôle chimique ($900^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$) avec une énergie d'activation plus faible ($80\text{kJ/mol} < E_a < 120\text{kJ/mol}$). La vitesse de dépôt est alors limitée par les réactions hétérogènes (régime RCC-2) ;
- Un dernier régime ($T > 1000^\circ\text{C}$) où le processus de dépôt n'est pratiquement plus activé thermiquement et la vitesse de dépôt est limitée par le transfert de masse (régime RTM).

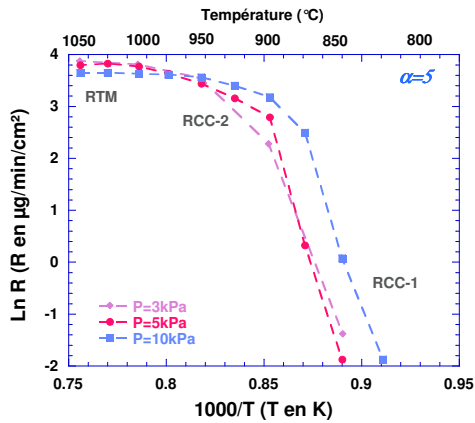


(a)

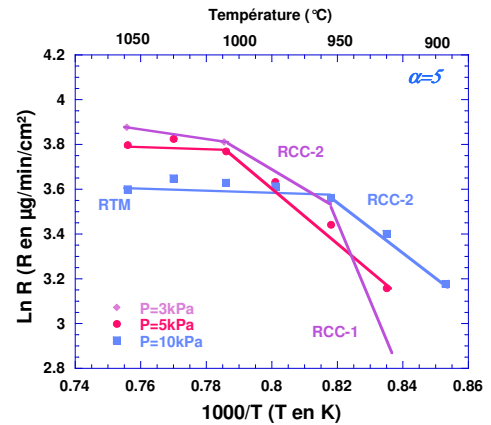


(b)

FIGURE 2.18: Diagramme d'Arrhenius associé au dépôt base *SiC* (précurseur MTS/H₂) au sein d'une mousse 60ppi, pour P=3, 5 et 10kPa, $\alpha=3$ et $Q_{total}=200\text{sccm}$. (a) Courbe complète (b) Agrandissement.



(a)



(b)

FIGURE 2.19: Diagramme d'Arrhenius associé au dépôt base *SiC* (précurseur MTS/H₂) au sein d'une mousse 60ppi, pour P=3, 5 et 10kPa, $\alpha=5$ et $Q_{total}=300\text{sccm}$. (a) Courbe complète (b) Agrandissement.

L'analyse de ces courbes montre une forte influence de la pression sur le régime chimique basse température. Une augmentation importante de la vitesse de dépôt avec la pression est observée, ce qui peut s'expliquer notamment par la décomposition homogène du MTS qui est largement favorisée par une augmentation de pression [2]. Par contre, la composition de la phase gazeuse ($\alpha=3$ ou $\alpha=5$) n'influe pas significativement sur la vitesse de dépôt du *SiC*.

2.4.1.2 Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression

Afin de préciser l'influence du paramètre pression, les variations de la vitesse de dépôt en fonction de ce paramètre ont été étudiées pour plusieurs valeurs de T entre 950°C et 1050°C, pour $\alpha = 3$ et $Q_{total} = 200\text{sccm}$ et pour $\alpha = 5$ et $Q_{total} = 300\text{sccm}$ (Figure 2.21 et 2.22).

Afin d'être certain d'étudier uniquement l'influence de la pression, il a été préalablement vérifié que le débit total n'avait que peu d'influence sur la vitesse de dépôt entre 200 et 300sccm (Figure 2.20).

Quel que soit le rapport α , la vitesse de dépôt évolue de la façon suivante :

Pour les pressions les plus basses ($P \leq 4 - 5\text{kPa}$), la vitesse de dépôt augmente très rapidement avec la pression, ce qui correspond à un processus cinétique contrôlé par les réactions chimiques (ordre réactionnel global élevé), probablement à la fois homogènes (décomposition du MTS) et hétérogènes (régime RCC-1).

Pour les pressions les plus élevées ($7 \leq P \leq 12\text{kPa}$), la vitesse de dépôt varie de manière beaucoup moins importante, ce qui ne permet pas de trancher entre limitation chimique et limitation par les transferts de masse. En effet, un ordre réactionnel global proche de zéro peut être obtenu par combinaison d'ordres partiels positifs et négatifs (inhibition). Seule une confrontation avec les courbes d'Arrhenius peut permettre de conclure sur le type de contrôle cinétique.

Pour $\alpha=3$, à T=1000°C, le domaine $P \geq 7\text{kPa}$ correspond à un régime RTM, alors qu'à 950°C, il peut être associé à un régime chimique avec un ordre global faiblement positif (contrôlé par les réactions hétérogènes : Régime RCC-2) (Figure 2.21).

Pour $\alpha=5$, à T=1000-1050°C, le domaine $P \geq 7\text{kPa}$ correspond de nouveau à un régime RTM, alors qu'à 950°C, la cinétique est vraisemblablement encore contrôlée par des réactions hétérogènes, mais de nature différente de celles impliquées à $\alpha = 3$ car l'ordre réactionnel global est ici proche de zéro (Figure 2.22).

Pour des pressions intermédiaires ($4 \leq P \leq 7\text{kPa}$), un domaine de contrôle chimique où l'ordre global est faiblement positif (type RCC-2 : limitation par les réactions hétérogènes) peut être identifié à haute température (T=1000-1050°C).

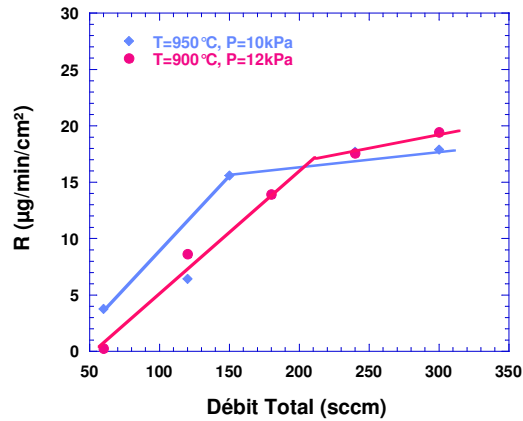


FIGURE 2.20: Influence du débit sur la vitesse de dépôt d'une mousse 60ppi, pour $\alpha=3$ et soit $T=900^{\circ}\text{C}$ et $P=12\text{kPa}$, soit $T=950^{\circ}\text{C}$ et $P=10\text{kPa}$.

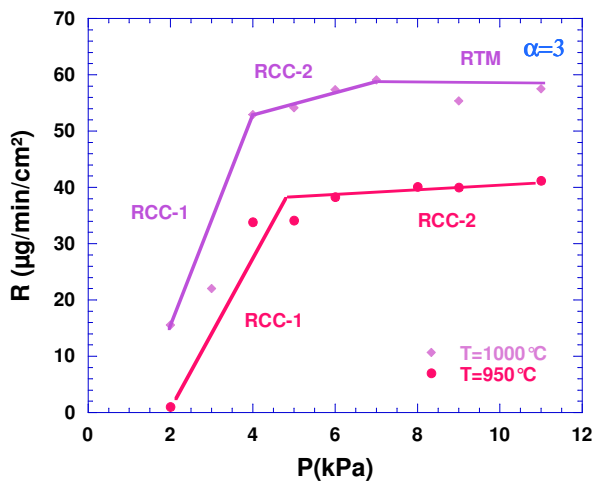


FIGURE 2.21: Influence de la pression sur la vitesse de dépôt d'une céramique base *SiC* au sein d'une mousse 60ppi, pour $T=950^{\circ}\text{C}$ et 1000°C , $Q_{total} = 200\text{sccm}$ et $\alpha=3$.

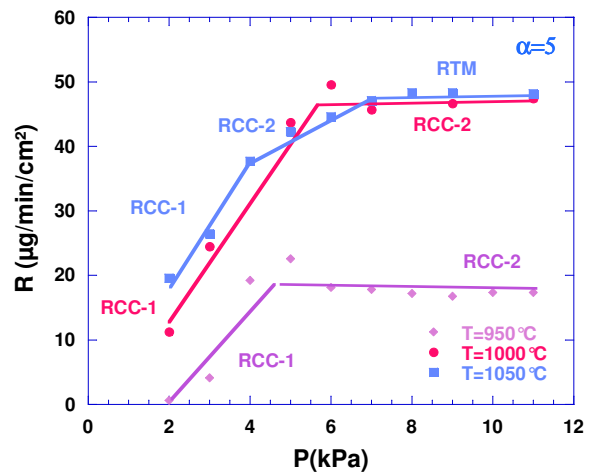


FIGURE 2.22: Influence de la pression sur la vitesse de dépôt d'une céramique base *SiC* au sein d'une mousse 60ppi, pour $T=950^{\circ}\text{C}$, 1000°C et 1050°C , $Q_{total} = 300\text{sccm}$ et $\alpha=5$.

2.4.1.3 Diagrammes cinétiques

Sur la base des résultats précédents, il est possible de tracer des diagrammes qui montrent les délimitations des domaines cinétiques obtenus lors du dépôt de céramiques base SiC au sein de mousses de carbone vitreux, en fonction de la température et de la pression, pour $\alpha=3$ et $\alpha=5$ (Figures 2.23 et 2.24).

Les frontières entre les différents domaines sont obtenues à partir des couples de valeurs (T,P) associés aux transitions RCC-1/RCC-2 et RCC-2/RTM mises en évidence précédemment, notamment dans les courbes d'Arrhenius.

Dans les deux cas, les diagrammes cinétiques peuvent être divisés en plusieurs domaines :

- Le domaine RCC-1 : régime de contrôle chimique à basse température et basse pression, qui induit une forte énergie d'activation ($\simeq 1000kJ/mol$), associée à la fois aux réactions homogènes (décomposition du MTS) et hétérogènes ;
- Le domaine RCC-2 : régime de contrôle chimique à température moyenne et pression intermédiaire, qui induit des énergies d'activation beaucoup plus faibles ($\simeq 100kJ/mol$), associées aux réactions hétérogènes seules ;
- Le domaine RTM : régime de transfert de masse à température et pression élevées.

Il est possible de passer d'un domaine à l'autre en augmentant la température ou la pression.

Des lors, on remarque que quelle que soit la valeur du rapport α , les domaines RCC-1 et RCC-2 ont des frontières assez proches et les énergies d'activation associées sont les mêmes.

La transition entre les domaines RCC et le domaine RTM est située, pour des valeurs de pression supérieures à 5kPa, autour de 1050°C quand $\alpha=3$ et de 1000°C lorsque $\alpha=5$.

Globalement, ces diagrammes cinétiques sont assez similaires à ceux obtenus par F.Loumagne dans le cas de substrats plans. Seule la valeur d'énergie d'activation obtenue dans le domaine RCC-2 (environ 100kJ/mol) est plus faible que celle obtenue sur substrat plan (environ 190kJ/mol) [2]. Dans le domaine RCC-2, la décomposition du MTS est très rapide et donc n'est plus limitante. Les réactions chimiques impliquées dans le processus hétérogène de dépôt pourraient être légèrement différentes à cause de la forte surface spécifique de la mousse conduisant à des concentrations élevées de certaines espèces produites. Enfin, le domaine d'inhibition RCC-3 n'est pas ou peu visible dans la présente étude : des investigations plus poussées seraient nécessaires afin de préciser cet aspect de l'approche cinétique.

Dans le cas du domaine RCC-1, l'énergie d'activation est trop forte ($\simeq 1000kJ/mol$) pour n'être due qu'aux réactions hétérogènes. F.Loumagne a montré l'importance de la température et de la pression dans la décomposition du MTS et a observé que pour des températures inférieures à 850°C, la décomposition du MTS est très lente. La vitesse de dépôt dépend donc des réactions homogènes et hétérogènes.

La transition entre les domaines de réactions chimiques (RCC-1 et RCC-2) s'effectue en augmentant la température et la pression, ce qui confirme bien que le MTS se décompose de plus en

plus rapidement, tout en fournissant des espèces intermédiaires réactives qui alimentent les réactions hétérogènes. Dans le domaine RCC-2, la décomposition du MTS est suffisamment rapide pour ne plus limiter la cinétique : seules les réactions hétérogènes restent limitantes, d'où l'énergie d'activation beaucoup moins élevée.

Comme l'a montré F.Loumagne, les divers domaines du diagramme cinétique peuvent être corrélés à la nature physicochimique des dépôts base *SiC* sur substrat plan [2]. Il est apparu intéressant de voir si les mêmes corrélations peuvent être observées dans le cas d'un substrat fortement poreux de type mousse.

2.4.2 Caractérisation physicochimique des dépôts base *SiC*

Dans le but d'obtenir des dépôts de céramiques base *SiC* de natures différentes (*SiC* pur, *SiC* excédentaire en carbone ou en silicium), plusieurs infiltrations ont été effectuées, sur des mousses 60ppi, dans différents domaines cinétiques (RCC et RTM).

En effet, si l'on observe la Figure 2.25 établie par F.Loumagne [2], la nature du dépôt est fonction du régime cinétique dans lequel il est réalisé :

- *SiC* pur est obtenu dans le domaine RTM ;
- *SiC*-Si est obtenu dans le domaine RCC-2 haute pression (le dépôt est légèrement excédentaire en silicium dans le domaine RCC-2 basse pression ou dans le domaine RCC-1).

Concernant les dépôts *SiC*-C, ils sont obtenus lorsque la phase gazeuse ne possède que très peu d'hydrogène : α faible ou H_2 remplacé par *Ar* [37].

Les céramiques base *SiC* déposées au sein de mousses ont été caractérisées afin de connaître leur structure, leur composition, leur morphologie et leur vitesse de dépôt ainsi que l'homogénéité obtenue notamment en terme d'épaisseur.

La composition élémentaire des dépôts a été évaluée par microsonde X. On peut estimer une erreur sur la concentration de l'ordre de 1%.

La nature des phases présentes dans les dépôts a été analysée par microspectroscopie Raman (Figure 2.26). Les bandes apparaissant autour de $600-1000\text{cm}^{-1}$ correspondent aux modes caractéristiques du carbure de silicium, une bande vers $450-500\text{cm}^{-1}$ indique la présence de silicium libre et deux pics autour de 1350 et 1600cm^{-1} indiquent la présence de carbone libre. La forme des bandes obtenues donne des informations microstructurales notamment sur la taille des grains : une bande large correspond à une phase faiblement cristallisée (grains de petites tailles et/ou fautés) et un pic fin et intense correspond à de gros grains bien cristallisés.

La morphologie s'observe au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et l'homogénéité d'épaisseur de dépôt est mise en évidence grâce à un relevé d'épaisseurs de dépôt effectué au microscope optique sur une coupe transversale.

2.4.2.1 Caractérisation morphologique et structurale

Des infiltrations ont été réalisées sur des mousses 60ppi, pour différentes conditions (Tableau 2.12), associées aux régimes cinétiques RTM et RCC-2 haute pression (correspondants respectivement aux

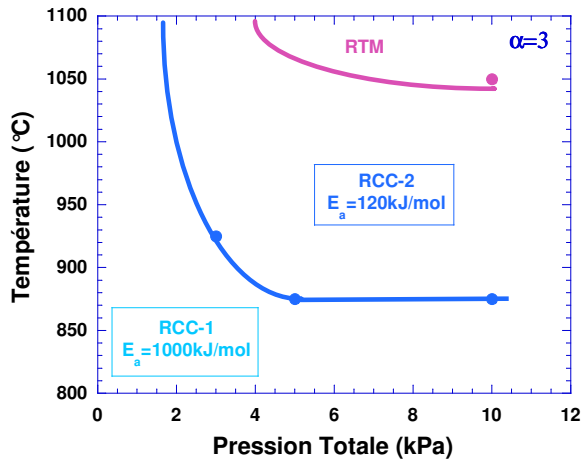


FIGURE 2.23: Diagramme cinétique
Température-Pression établi pour
 $Q_{total} = 200sccm$ et $\alpha = 3$.

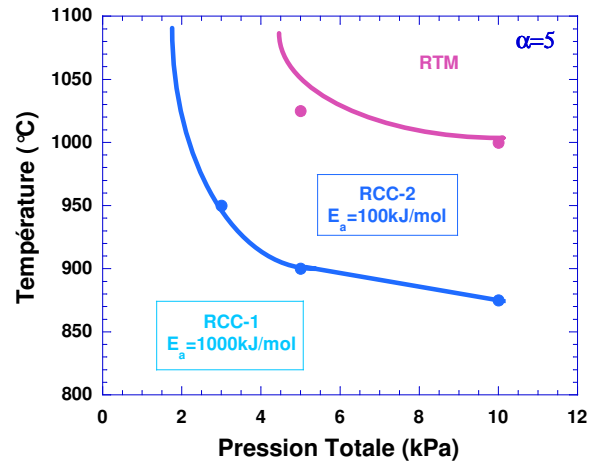


FIGURE 2.24: Diagramme cinétique
Température-Pression établi pour
 $Q_{total} = 300sccm$ et $\alpha = 5$.

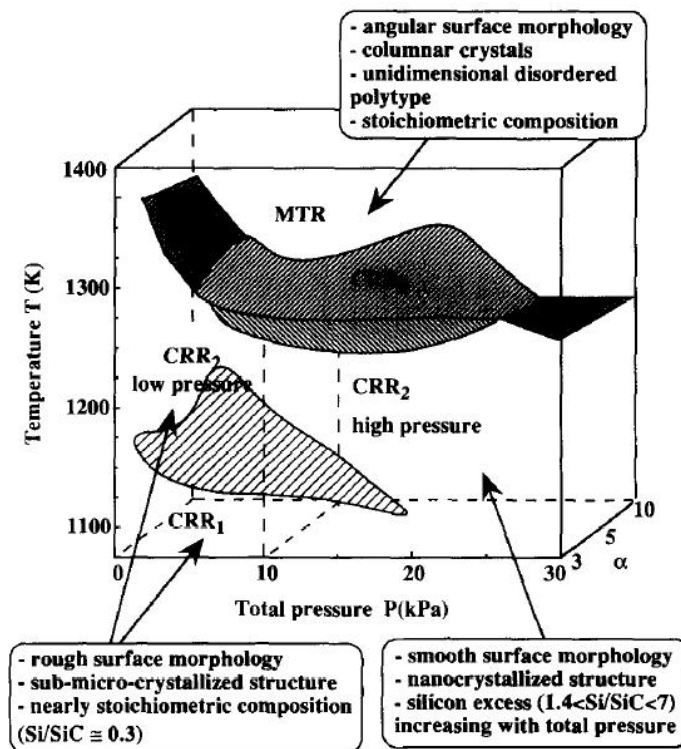


FIGURE 2.25: Corrélation entre diagramme cinétique et nature des dépôts base SiC [2].

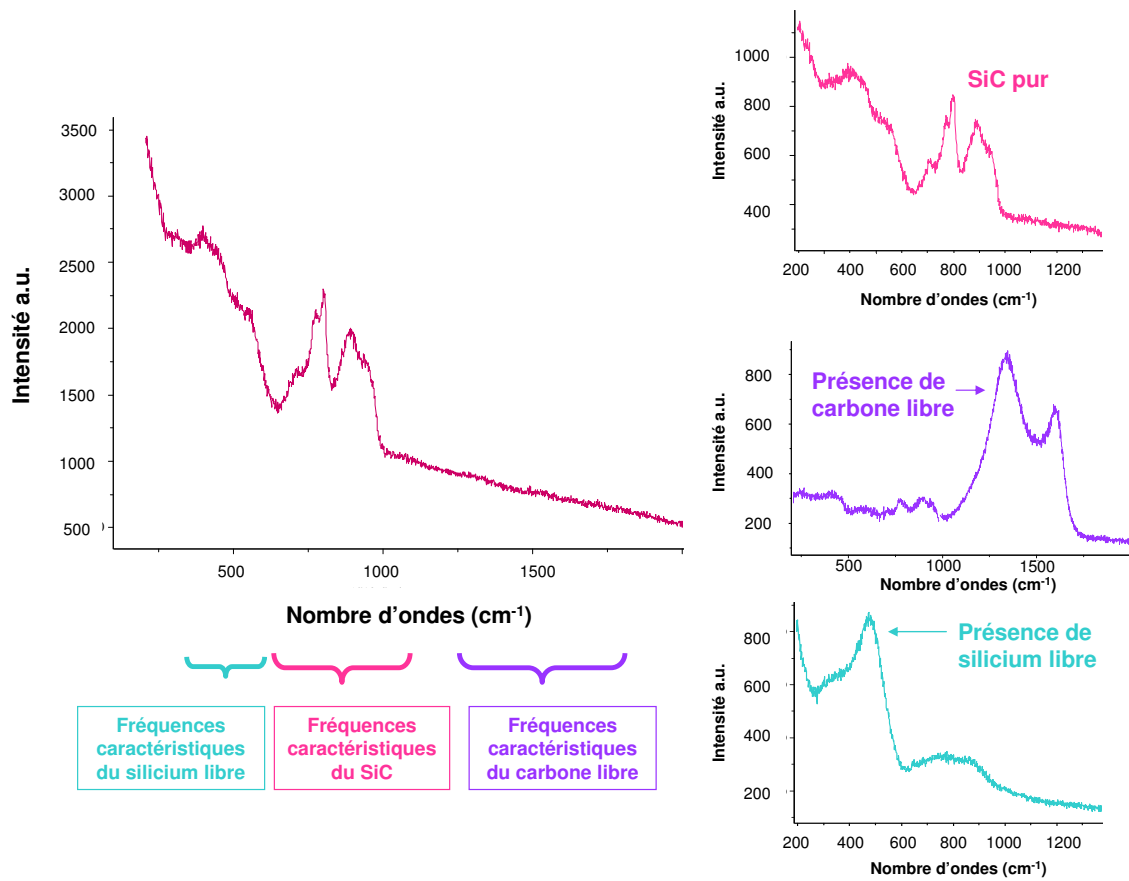


FIGURE 2.26: Spectres Raman obtenus pour diverses compositions de céramiques base *SiC*.

dépôts de SiC pur et de SiC -Si) ainsi que pour une phase gazeuse initiale riche en MTS (α faible) conduisant à des dépôts SiC -C.

Pour les quatre échantillons M60-RTM, les spectres Raman sont similaires (Tableau 2.13) : le dépôt est constitué de SiC pur, relativement bien cristallisé (bandes étroites) et dépourvu de carbone libre. On peut soupçonner la présence de silicium libre, confirmée par des analyses chimiques (51% at. de silicium et 49% at. de carbone).

Les dépôts obtenus pour $\alpha=3$ ont des bandes Raman plus fines : la taille des grains est plus importante et/ou l'état de cristallisation est meilleur. En effet, dans ce cas, la composition est plus proche de la stœchiométrie et le dépôt de SiC est mieux cristallisé qu'à $\alpha=5$, où l'on se rapproche des conditions favorables à un excès de silicium.

Les analyses Raman effectuées sur les échantillons M60-RCC2 (Tableau 2.14) montrent, quelle que soit la valeur de α , des pics caractéristiques de SiC moins intenses et plus larges (moins bonne cristallisation que dans le domaine RTM), traduisant une taille de grain nanométrique, et un pic important autour de $450cm^{-1}$ qui prouve la présence de silicium libre (la composition est de 53% at. de silicium et 47% at. de carbone).

Enfin, pour les échantillons M60-excèsC, les spectres Raman (Tableau 2.14) montrent clairement la présence de carbone libre (deux pics autour de 1350 et $1600cm^{-1}$) dans le dépôt (46% at. de silicium et 52% at. de carbone). Les pics correspondant au carbure de silicium sont alors difficilement détectables, mais semblent plutôt larges et peu intenses : le dépôt présent est à nouveau formé de petits grains faiblement cristallisés.

Des observations MEB ont été également effectuées afin de connaître la morphologie des dépôts (Tableau 2.15 et 2.16).

Dans le cas des dépôts de SiC pur et de SiC -Si, la surface de dépôt est légèrement perturbée par la présence de quelques nodules. Le dépôt est homogène le long des ligaments et rugueux (ce qui tend à indiquer une bonne cristallisation du dépôt). Sur une coupe de ligament, il est possible de distinguer un effet de texture résultant de l'orientation privilégiée des grains lors de la croissance du dépôt, perpendiculairement au substrat (direction de croissance $[111]$ du SiC_{β}). Il n'y a pas de différences notables entre les deux types de dépôt.

Le rapport α influe légèrement sur la morphologie du dépôt : les dépôts paraissent plus anguleux lorsque α diminue. Cependant, dans le cas du dépôt de SiC -Si, pour $\alpha > 10$, le silicium libre devrait être en quantité plus importante et ainsi constituer une phase secondaire à part entière [2].

Dans le cas des dépôts de SiC -C, les clichés MEB montrent une morphologie de dépôt plutôt lisse, proche de celle obtenue dans le cas des dépôts de pyrocarbone, avec un aspect feuilleté dans le dépôt.

2.4.2.2 Homogénéité d'infiltration

L'homogénéité d'épaisseur de dépôt a été évaluée par microscopie optique, sur plusieurs coupes longitudinales et transversales (cartographie d'épaisseur de dépôt tous les millimètres (Tableau 2.17 et 2.18)). Les vitesses de dépôt moyennes ont également été déterminées.

Dans le cas de SiC pur (Tableau 2.17), le phénomène d'appauvrissement de la phase gazeuse, dû au fait que dans le domaine RTM les réactions chimiques sont très rapides, tend à réduire l'épaisseur du dépôt au cœur et en partie basse de la mousse. Le rapport α influence quelque peu la vitesse de dépôt : une phase gazeuse plus concentrée en MTS (α plus faible) donne des vitesses de dépôt plus élevées.

Les cartographies obtenues dans le domaine RCC-2 haute pression (Tableau 2.18) présentent également une épaisseur de dépôt à cœur plus faible qu'en périphérie. Par rapport au régime RTM, il n'y a pas de réelle amélioration mais les vitesses n'étant pas inférieures, ceci n'a rien d'étonnant.

L'homogénéité d'épaisseur de dépôt de *SiC* pur ou *SiC-Si* est moins satisfaisante que pour l'infiltration des mousses par le *pyC*. On obtient une épaisseur à cœur environ 30% plus faible qu'en surface et une dispersion plus élevée entre chaque point de la mousse.

La cartographie d'épaisseur du dépôt *SiC-C* montre une bonne homogénéité de dépôt, due à une vitesse de dépôt très faible ($R = 0,7\mu\text{m}/\text{h}$). Le phénomène d'appauvrissement à cœur est moins important que dans le cas des autres dépôts.

2.4.2.3 Conclusion

La caractérisation physicochimique des dépôts de carbure de silicium a montré qu'il était possible d'obtenir des dépôts de *SiC* pur et *SiC-Si* en se plaçant dans différents régimes cinétiques, des dépôts de *SiC-C* pouvant être obtenus pour des valeurs de α très faibles.

Les vitesses de dépôt sont, en général, plus élevées que dans le cas des dépôts de *pyC* (Tableau 2.19), ce qui conduit à une moins bonne homogénéité d'épaisseur de dépôt. Cependant, dans tous les cas, la nature des dépôts obtenus est relativement homogène sur l'ensemble de la mousse.

A haute pression et haute température (Régime de transfert de masse, RTM), le système de dépôt est favorable car la couche limite de diffusion est épaisse. A la surface du substrat, les espèces gazeuses sont presque en équilibre avec le dépôt solide, la composition de la phase gazeuse et du dépôt sont donc prévisibles : le dépôt est stoechiométrique. Il est aussi bien cristallisé, de morphologie rugueuse et relativement homogène en terme de nature physicochimique. L'homogénéité d'épaisseur de dépôt est moyenne car les vitesses de dépôt sont élevées.

Dans le régime de contrôle chimique, le transport des gaz est très rapide vis-à-vis des réactions homogènes et hétérogènes qui contrôlent le processus de dépôt. La composition du dépôt chimique est complexe car le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Lorsque l'on se trouve à haute pression (RCC-2 haute pression), le dépôt de *SiC* est toujours rugueux mais nanocristallisé, excédentaire en silicium libre et relativement homogène sur le plan physicochimique. L'homogénéité d'épaisseur de dépôt est comparable à celle obtenue dans le cas du domaine RTM, les vitesses de dépôt étant similaires.

Pour les dépôts de *SiC* obtenus à α faible, la phase gazeuse est riche en MTS, les dépôts sont

excédentaires en carbone, lisses avec présence de feuillets et très homogènes en termes de nature et d'épaisseur (vitesse de dépôt très faible).

2.5 Conclusion

Une étude cinétique de dépôt de pyrocarbone ou de céramique base *SiC* au sein de mousses de carbone vitreux a été réalisée. Les conditions optimales de dépôt ont été établies afin d'obtenir différents types de *pyC* (LHA ou LFA) ou de céramiques base *SiC* (*SiC* pur, excédentaire en carbone ou en silicium). La morphologie, ainsi que la structure et l'homogénéité d'épaisseur de dépôt ont aussi été étudiées.

Il s'avère que chaque dépôt est homogène en ce qui concerne la morphologie, la structure et la composition mais seules les conditions de dépôt de *pyC* LFA permettent d'obtenir un dépôt réellement homogène en épaisseur.

Dénomination	Mousse	alpha	Température (°C)	Pression (kPa)	Q_{total} (sccm)	Temps	Densité apparente
M60-RTM-31	60ppi	3	1050	5	200	4h	0,6
M60-RTM-32	60ppi	3	1050	10	200	1h30min	0,24
M60-RTM-51	60ppi	5	1050	5	240	3h	0,3
M60-RTM-52	60ppi	5	1050	10	300	2h15min	0,3
M60-RCC2-3	60ppi	3	900	10	200	3h	0,3
M60-RCC2-5	60ppi	5	925	10	300	2h15	0,35
M60-excèsC	60ppi	0,05	1050	5	52,5	4h	0,07

TABLE 2.12: Conditions opératoires utilisées pour l'infiltration de mousse de carbone vitreux 60ppi par des céramiques base *SiC* dans le système *MTS/H₂*.

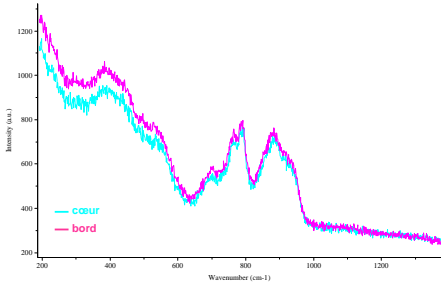
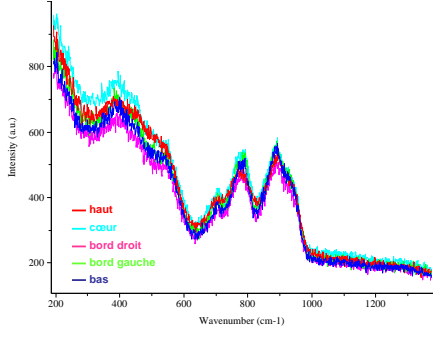
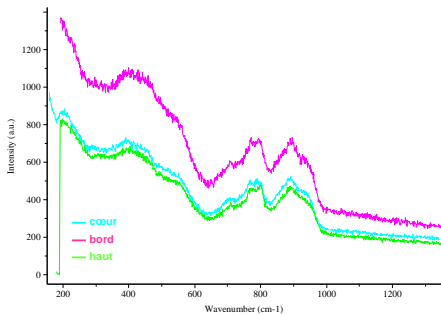
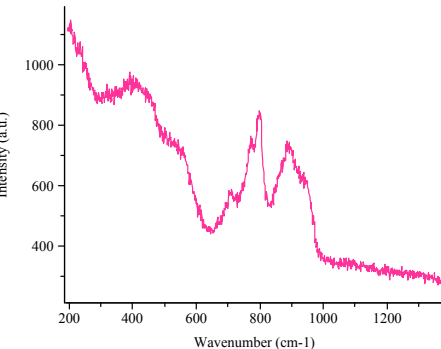
Dénomination	Analyses Raman Analyse Microsonde X	Type de SiC
M60-RTM-31	 <p>51% Si - 49% C</p>	<i>SiC</i> pur
M60-RTM-32	 <p>51% Si - 49% C</p>	<i>SiC</i> pur
M60-RTM-51	 <p>51% Si - 49% C</p>	<i>SiC</i> pur
M60-RTM-52	 <p>51% Si - 49% C</p>	<i>SiC</i> pur

TABLE 2.13: Analyses en spectrométrie Raman et de microsonde X des échantillons M60-RTM.

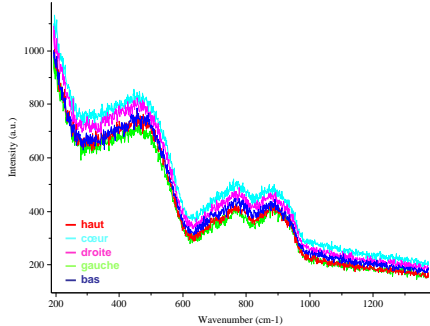
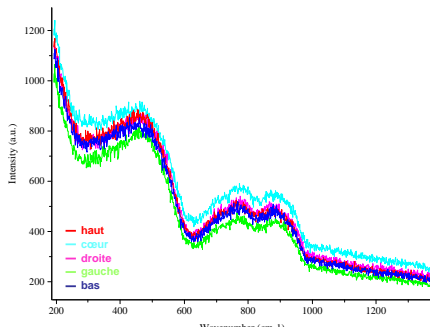
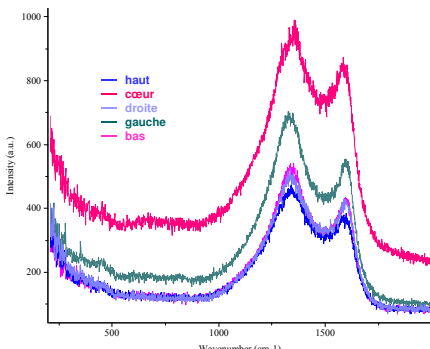
Dénomination	Analyses Raman Analyse Microsonde X	Type de SiC
M60-RCC2-3	 <p>53% Si - 47% C</p>	<i>SiC</i> -Si
M60-RCC2-5	 <p>53% Si - 47% C</p>	<i>SiC</i> -Si
M60-excèsC	 <p>46% Si - 52% C</p>	<i>SiC</i> -C

TABLE 2.14: Analyses en spectrométrie Raman et de microsonde X des échantillons M60-RCC2 et M60-excèsC.

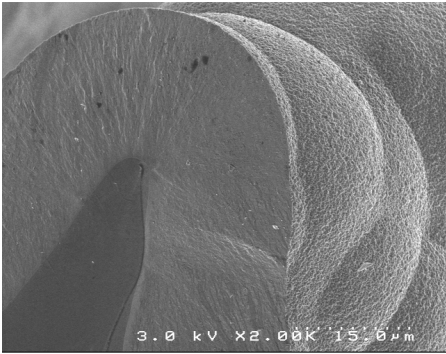
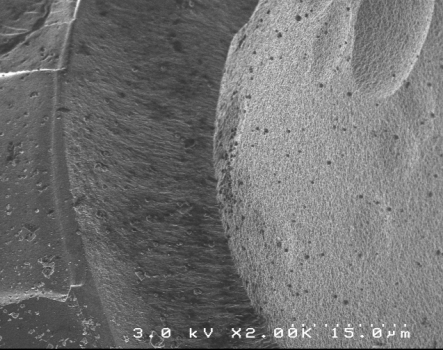
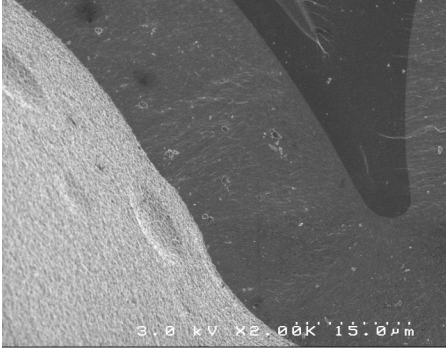
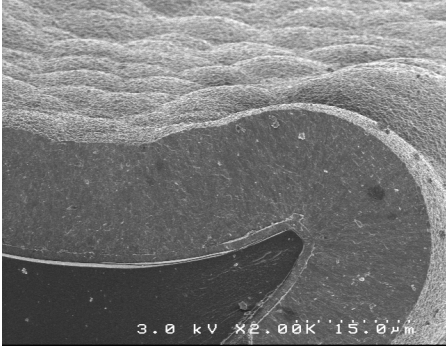
Dénomination	Clichés MEB	Type de SiC
M60-RTM-31	 <p>3.0 kV x2.00k 15.0µm</p>	<i>SiC</i> pur
M60-RTM-32	 <p>3.0 kV x2.00k 15.0µm</p>	<i>SiC</i> pur
M60-RTM-51	 <p>3.0 kV x2.00k 15.0µm</p>	<i>SiC</i> pur
M60-RTM-52	 <p>3.0 kV x2.00k 15.0µm</p>	<i>SiC</i> pur

TABLE 2.15: Clichés MEB des échantillons M60-RTM.

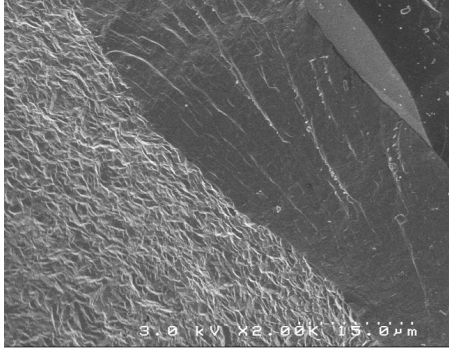
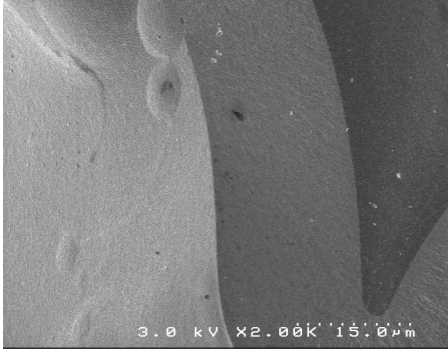
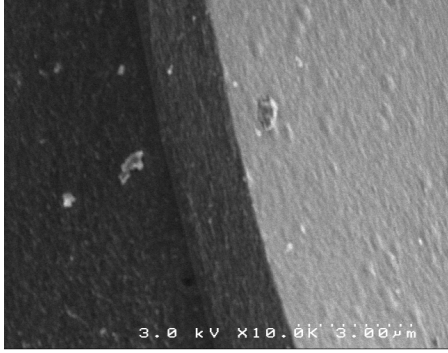
Dénomination	Clichés MEB	Type de SiC
M60-RCC2-3	 <p>3.0 kV x2.00k 15.0µm</p>	<i>SiC</i> -Si
M60-RCC2-5	 <p>3.0 kV x2.00k 15.0µm</p>	<i>SiC</i> -Si
M60-excèsC	 <p>3.0 kV x10.0k 3.0µm</p>	<i>SiC</i> -C

TABLE 2.16: Clichés MEB des échantillons M60-RCC2 et M60-excèsC.

Dénomination	Cartographie d'épaisseur de dépôt	Vitesse de dépôt ($\mu\text{m}/\text{h}$)
M60-RTM-31		8
M60-RTM-32		12
M60-RTM-51		6,5
M60-RTM-52		8

 TABLE 2.17: Cartographie d'épaisseur de dépôt et vitesse de dépôt de *SiC* (échantillons M60-RTM).

Dénomination	Cartographie d'épaisseur de dépôt	Vitesse de dépôt ($\mu\text{m}/\text{h}$)
M60-RCC2-3		6
M60-RCC2-5		9
M60-excèsC		0,7

TABLE 2.18: Cartographie d'épaisseur de dépôt et vitesse de dépôt *SiC*-Si (échantillons M60-RCC2) et *SiC*-C (M60-excèsC).

	<i>SiC</i> pur	<i>SiC</i> -Si	<i>SiC</i> -C	<i>pyC</i> LHA	<i>pyC</i> LFA
Conditions d'élaboration	T=1050°C P=10kPa $\alpha=3$	925°C P=10kPa $\alpha=5$	1050°C P=5kPa $\alpha=0,05$	T=1050°C P=5kPa $t_s = 3s$	T=1050°C P=5kPa $t_s=0,2s$
Vitesse de dépôt	82 $\mu g/min/cm^2$ 12 $\mu m/h$	67 $\mu g/min/cm^2$ 9 $\mu m/h$	1,5 $\mu g/min/cm^2$ 0,7 $\mu m/h$	19 $\mu g/min/cm^2$ 4,1 $\mu m/h$	3,2 $\mu g/min/cm^2$ 1,1 $\mu m/h$

TABLE 2.19: Conditions d'élaboration de mousses 60ppi base *SiC* et base *pyC* et vitesses de dépôt associées.

Chapitre 3

Caractérisations physiques des mousses

Sommaire

3.1	Comportement mécanique des mousses en compression	92
3.1.1	Description de l'installation	92
3.1.2	Essais préliminaires de compression sur mousses sèches	95
3.1.3	Essais de compression sur mousses 60 et 100ppi densifiées	99
3.1.3.1	Essais de compression sur mousses infiltrées de <i>pyC</i> LHA	99
3.1.3.2	Essais de compression sur mousses infiltrées de <i>pyC</i> LFA	101
3.1.3.3	Essais de compression sur mousses infiltrées de <i>SiC</i>	101
3.1.4	Interprétation des résultats	101
3.1.5	Corrélations entre nature des dépôts et propriétés mécaniques	111
3.1.6	Conclusion	113
3.2	Etude de la diffusivité thermique des mousses	116
3.2.1	Description de l'installation	116
3.2.2	Démarche de la modélisation	118
3.2.3	Diffusivité thermique des mousses infiltrées de <i>pyC</i> LHA et LFA	122
3.2.3.1	Résultats	122
3.2.3.2	Conclusion	124
3.2.4	Diffusivité thermique des mousses infiltrées de <i>SiC</i>	126
3.2.4.1	Résultats	126
3.2.4.2	Comparaison des diffusivités de mousses base <i>pyC</i> et base <i>SiC</i>	126
3.2.4.3	Conclusion	128
3.3	Etude de la perméabilité des mousses	129
3.3.1	Mesures expérimentales de la perméabilité des mousses de carbone	129
3.3.1.1	Principe	129
3.3.1.2	Description de l'installation	130
3.3.1.3	Résultats	133
3.3.2	Modélisation de la perméabilité par un modèle cubique	133
3.3.2.1	Description du modèle	133
3.3.2.2	Résultats	135
3.3.3	Conclusion	136

3.1 Comportement mécanique des mousses en compression

Le balsa et le séquoia sont des matériaux poreux, capables d'absorber une grande quantité d'énergie au cours d'un impact. Ces matériaux sont donc utilisés actuellement pour les containers de transport de matières sensibles. Cependant, ces matériaux étant combustibles et très anisotropes, des recherches actives sont effectuées afin de trouver d'autres matériaux amortissants équivalents et qui soient à la fois réfractaires et isotropes. Les mousses de carbone renforcées par le *pyC* ou le *SiC* apparaissent alors de bons candidats.

Dans ce chapitre, plusieurs échantillons de mousses de carbone 60 et 100ppi, brutes ou densifiées par du *pyC* LHA, par du *pyC* LFA ou par du *SiC* ont fait l'objet de tests mécaniques en compression. Cet essai est en effet un des plus pertinents pour évaluer la capacité d'absorption d'énergie du matériau au cours d'un choc [3].

3.1.1 Description de l'installation

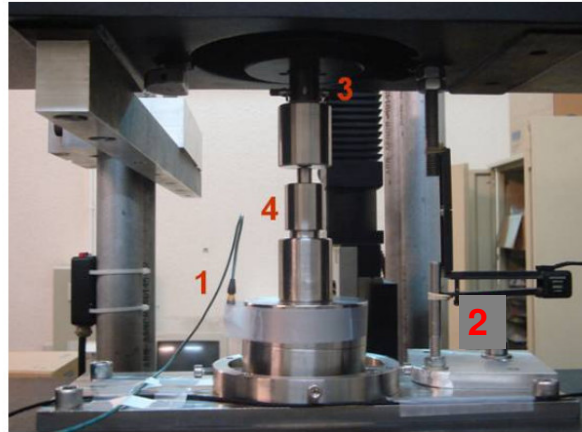
La machine de compression est constituée de deux plateaux rigides avec mesure simultanée de la force et du déplacement (Figure 3.1 et 3.5).

Le pilotage de la machine est réalisé en déplacement, c'est-à-dire que la vitesse de déformation de l'éprouvette est constante. L'échantillon de mousse est placé entre deux plateaux de compression dont seul le plateau supérieur, relié au capteur de force, est mobile. La complaisance du système étant négligeable vis-à-vis de celle de l'échantillon, la déformation de la mousse est évaluée directement à partir de la mesure du déplacement des plateaux et de sa hauteur initiale [3].

Les comportements mécaniques en compression de deux matériaux alvéolaires (balsa et mousse de carbone) sont représentés Figure 3.2 et 3.3.

Contrairement au balsa, qui possède un comportement élastoplastique (les parois des cellules se plient en accordéon comme un nid d'abeilles), la mousse de carbone vitreux présente un comportement mécanique de type élastique fragile [3] [7]. Bien que le mécanisme d'endommagement soit radicalement différent, le comportement macroscopique des deux matériaux présente beaucoup de similitudes. En observant la courbe contrainte-déformation caractéristique d'une mousse fragile (carbone vitreux ou céramique), on distingue plusieurs domaines (Figure 3.4) [7] :

1. Un court domaine élastique correspondant à la déformation élastique de chaque cellule élémentaire. Le module de Young est représenté par la pente de ce domaine élastique ;
2. Une première rupture ($\varepsilon_{init}^R, \sigma_{init}^R$) plus ou moins brutale (c.à.d. avec une chute de contrainte plus ou moins importante), liée à la rupture simultanée de plusieurs cellules le long d'une section de l'éprouvette (Figure 3.6 (a)) ;
3. Une succession de déformations élastiques et de ruptures fragiles, la contrainte oscillant autour d'une valeur moyenne σ_{aver} . Au cours de ce plateau de contrainte, les cellules sont successivement rompues et les débris formés comblent la porosité dans le volume d'échantillon intact (Figure 3.6 (b)) ;
4. Une augmentation brutale de la contrainte au delà d'une valeur de déformation limite ε_{max} , la porosité étant entièrement comblée par les débris (Figure 3.6 (c)). Cette étape finale de la courbe est aussi appelée stade de densification.



1 : Capteur acoustique 3 : Capteur de force
2 : Extensomètre 4 : Echantillon

FIGURE 3.1: Montage de l'essai de compression.

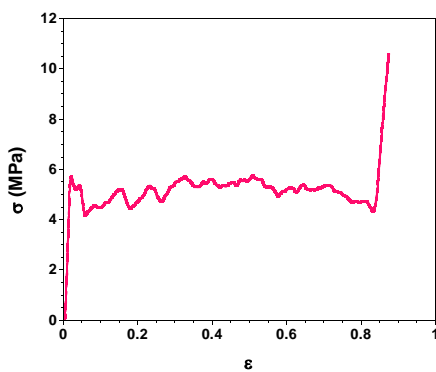


FIGURE 3.2: Courbe contrainte-déformation pour un échantillon de balsa (dans le sens des fibres), $\rho^* = 0,085$.

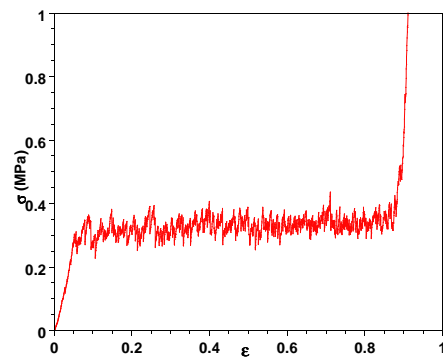


FIGURE 3.3: Courbe contrainte-déformation pour une mousse de type élastique-fragile (mousse de carbone vitreux 60ppi, $\phi = 10mm$, $\rho^* = 0,04$ et $\rho^*/\rho_s = 0,023$).

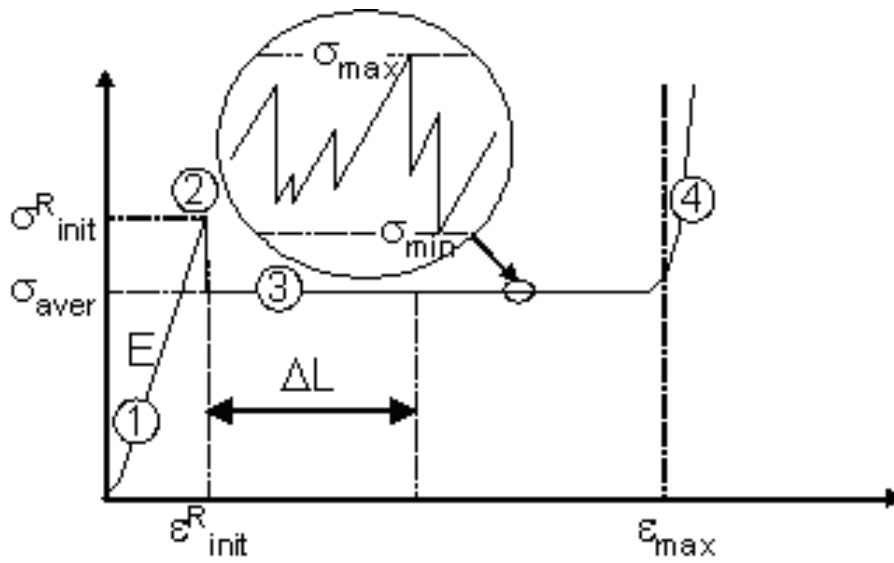


FIGURE 3.4: Courbe d'écrasement type d'un matériau alvéolaire fragile.

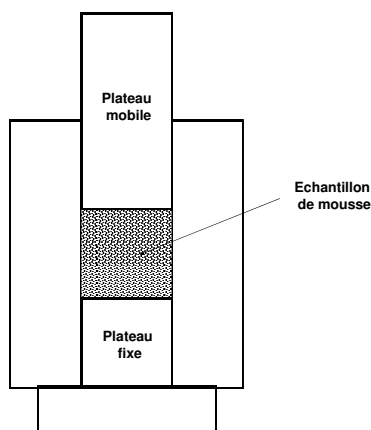


FIGURE 3.5: Outillage utilisé pour les essais de compression sur mousses.

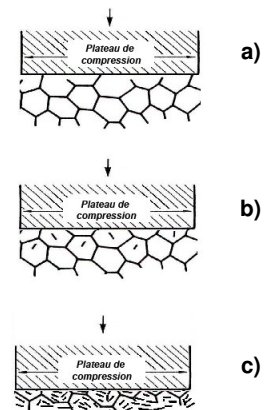


FIGURE 3.6: Ruptures successives des couches de cellules en contact avec le plateau de compression.

3.1.2 Essais préliminaires de compression sur mousses sèches

La vitesse de déplacement a été choisie suffisamment faible ($0,2\text{mm.min}^{-1}$, soit une vitesse de déformation de $2\%.min^{-1}$) pour détecter au mieux les ruptures élémentaires des cellules lors de l'écrasement.

Le comportement mécanique des matériaux alvéolaires dépend de certains paramètres expérimentaux tels que la section de l'éprouvette, le collage éventuel des faces ou le fait de confiner ou non les débris dans le volume poreux résiduel [38] [39] [40].

Le confinement des débris va permettre d'obtenir une valeur plus fiable de ε_{max} , en particulier pour des éprouvettes de petites sections. C'est pourquoi, chaque essai sera réalisé en confinant la mousse dans un outillage décrit sur la Figure 3.5. Le jeu entre le piston et le guide cylindrique a été choisi de façon à éviter d'une part que les débris ne se coincent entre les deux pièces et d'autre part que l'échantillon ne comprime les parois du guide par l'effet Poisson.

Des essais de compression ont été réalisés sur des mousses non densifiées de différentes tailles de pores (30, 60 et 100ppi) de hauteur égale ($H=10\text{mm}$) (Figure 3.7) et de différents diamètres (Figure 3.8), afin de caractériser précisément le matériau initial et d'établir un protocole expérimental rigoureux. Pour les mêmes raisons, un essai supplémentaire a été réalisé en collant, sur une épaisseur d'environ 1mm, les faces de l'éprouvette au contact avec les plateaux, dans le but de mieux répartir la charge sur l'ensemble des cellules de la surface (Figure 3.9).

Deux exemples d'essais de compression de mousses 60ppi non densifiées sont présentés sur la Figure 3.10. Les différentes étapes de la courbe contrainte-déformation décrits précédemment sont bien identifiables. Le niveau du signal d'émission acoustique traduit bien l'endommagement continu de l'échantillon (par ruptures des ligaments des cellules) au cours de la déformation macroscopique. En revanche, la déformation purement élastique (domaine linéaire initiale et cycle de déchargement/rechargement) intervient sans le moindre endommagement (Figure 3.10 (b)).

Les essais réalisés sur les mousses de 30, 60 et 100ppi, pour un même diamètre de 30mm (Figure 3.7), montrent une augmentation de la contrainte du palier de compression lorsque la taille des pores diminue. Les effets de bord (la chute de contrainte à rupture due à un rapport de taille de cellules/diamètre de l'échantillon insuffisant) peuvent être négligés au moins pour les deux premiers échantillons [41]. Ce phénomène (a priori inattendu) provient du fait que la contrainte à rupture des matériaux fragiles (σ_{cr}^*) peut être décrite par une distribution de Weibull et qu'elle est donc influencée par un effet de volume [7]. On établit que pour deux mousses 1 et 2, constituées du même matériau de module de Weibull m , mais de caractéristiques géométriques différentes :

$$\frac{\sigma_{cr,1}^*}{\sigma_{cr,2}^*} = \left(\frac{l_2}{l_1}\right)^{\frac{3}{m}} \left(\frac{\rho_2^*}{\rho_1^*}\right)^{\frac{1}{m} - \frac{3}{2}} \quad (3.1)$$

Ainsi, pour des matériaux de densité voisine, la contrainte à rupture augmente lorsque la taille des pores diminue, conformément aux résultats expérimentaux.

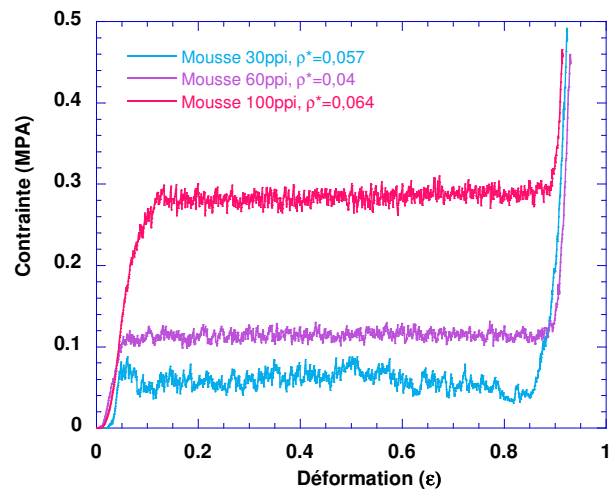


FIGURE 3.7: Influence du diamètre des pores sur les essais de compression d'une mousse sèche.

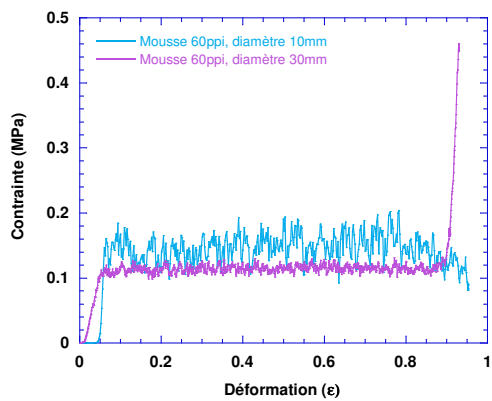


FIGURE 3.8: Influence du diamètre de l'échantillon sur les essais de compression d'une mousse 60ppi sèche.

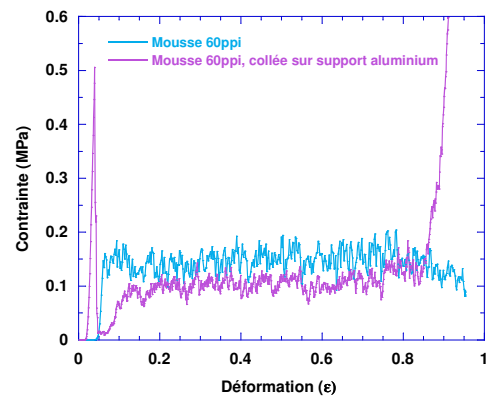


FIGURE 3.9: Influence du collage sur les essais de compression d'une mousse 60ppi sèche.

L'influence de la section des éprouvettes "A" (Figure 3.8) a été étudiée à l'aide d'essais de compression simple, avec confinement des débris (diamètre d'échantillon $\phi=10$ et 30mm) et des tests d'indentation (diamètre d'indenteur égal à 2, 4 et 10mm).

La Figure 3.11 présente l'évolution de la contrainte moyenne en palier σ_{aver} (plus ou moins un écart type), pour une déformation variant de ε_{init}^R à ε_{max}^R et des contraintes maximales (σ_{max}^R) et minimales (σ_{min}^R). L'amplitude des fluctuations de la contrainte diminue fortement lorsque la section augmente. La variation de la contrainte en palier est liée à la redistribution de la charge au niveau du contact, c.à.d. à l'évolution du nombre de contacts des cellules ou des ligaments avec l'indenteur ou le plateau.

Gibson et Ashby ont tenté de calculer la contrainte macroscopique à partir d'une approche probabiliste du contact et de considérations microscopiques simples (flèche à rupture et longueur de ligaments constants) [7]. Cette approche montre que l'amplitude de la contrainte (écart type $\Delta\sigma^R$) ramenée à la valeur moyenne σ_{aver}^R (ou la contrainte maximale σ_{max}^R , pour une valeur de A suffisamment faible) est proportionnelle à $A^{-1/2}$, ce qui correspond assez bien aux résultats expérimentaux. En revanche, le modèle ne prévoit pas d'évolution de σ_{aver}^R avec A, comme semble le montrer les résultats expérimentaux.

Ces résultats trahissent les limitations du modèle de Gibson et Ashby qui ne décrit pas précisément la distribution de l'effort au niveau du contact à l'échelle élémentaire de la cellule ou du ligament. Il apparaît ainsi indispensable de comparer par la suite, pour l'étude des mousses densifiées, les caractéristiques mécaniques de la rupture (σ_{aver}^R , σ_{max}^R et σ_{min}^R) obtenues pour une section constante.

Le collage des faces, qui permet de mieux répartir les efforts sur la section, permet d'augmenter le domaine linéaire initial et de se rapprocher de la valeur de σ_{Rinit} idéale [38] [39] [40]. En effet, pour un échantillon de mousse 60ppi (diamètre 10mm et hauteur 10mm) dont les faces ont été collées, σ_{init}^R est multiplié par 4. L'extension du domaine élastique permet aussi d'atteindre plus facilement l'évolution linéaire de la contrainte avec la déformation, indispensable à la mesure du module de Young.

En revanche, le collage conduit à une instabilité de contrainte en palier après la rupture initiale (du fait de la forte dissipation d'énergie). Un autre inconvénient du joint de colle est qu'il comble une partie du volume poreux, ce qui compromet la mesure de ε_{max} .

σ_{aver} et ε_{max} étant les caractéristiques les plus pertinentes pour caractériser l'absorption d'énergie lors d'un choc, les faces des échantillons n'ont pas été collées lors des essais d'écrasement.

En effet, on cherche généralement à éviter toute surcontrainte en réaction au choc d'un objet contre la paroi amortissante ($\sigma_{init}^R \ll \sigma_{aver}^R$), par exemple en assurant une surface de contact croissante pour éviter que l'objet ne rebondisse sur la paroi sans l'endommager.

En conclusion à ces essais préliminaires, il a été décidé d'effectuer les essais de compression sur des mousses 60 et 100ppi, cylindriques ($\phi = H = 10\text{mm}$) avec confinement des débris et sans collage des faces. Les faces ont toutefois été préalablement polies, par soucis de reproductibilité, notamment de la mesure de σ_{init}^R et du module de Young apparent E^* (qui correspond à la valeur de $d\sigma/d\varepsilon$ maximale avant l'endommagement initial). L'évaluation de σ_{aver} et de ε_{max} a donc été privilégiée par rapport à celle de σ_{init}^R et de E^* , dont les valeurs ne seront qu'approchées et sous estimées par rapport aux valeurs effectives.

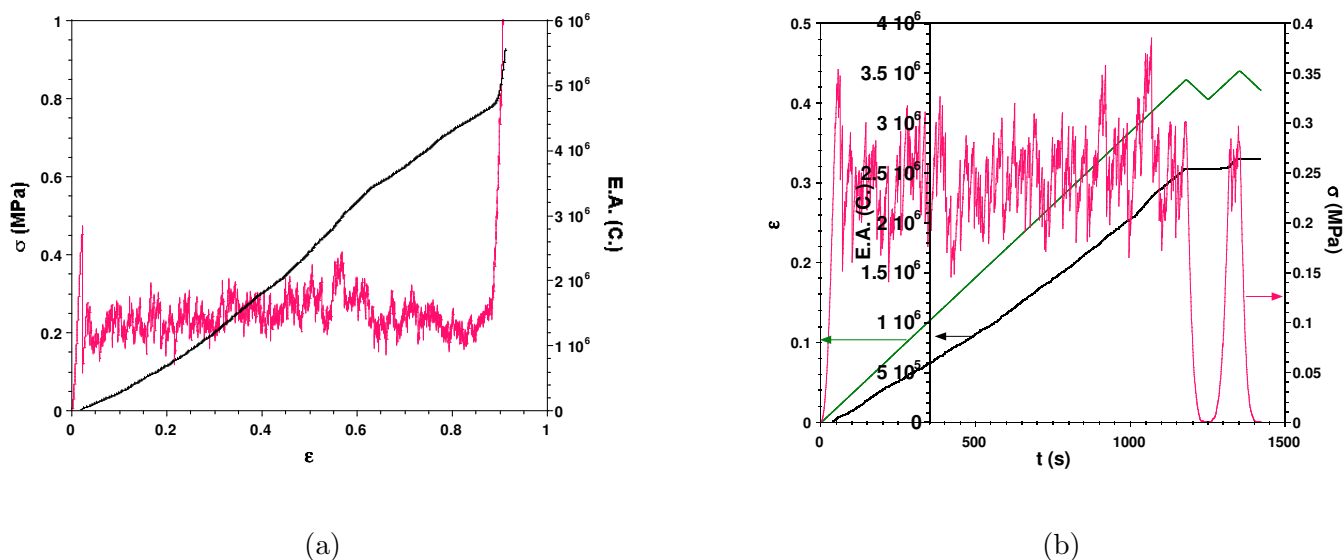


FIGURE 3.10: Courbes de compression des échantillons de mousses non densifiées (60ppi). (a) Courbes contrainte-émission acoustique en fonction de la déformation, monotone, (b) Courbes déformation-contrainte-émission acoustique en fonction du temps, cyclée.

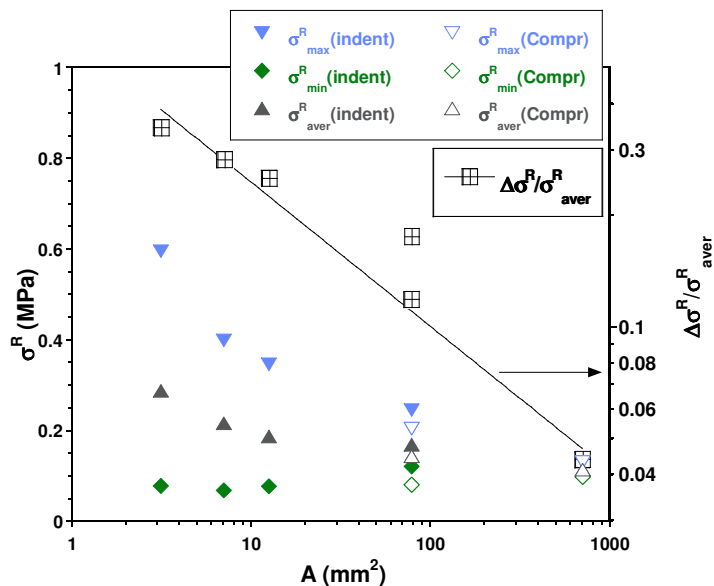


FIGURE 3.11: Evolution des contraintes en palier en fonction de la taille de l'indenteur.

3.1.3 Essais de compression sur mousses 60 et 100ppi densifiées

3.1.3.1 Essais de compression sur mousses infiltrées de *pyC* LHA

Les courbes d'écrasement obtenues pour des mousses de 60 et 100ppi densifiées par du *pyC* LHA, jusqu'à des densités apparentes ρ^* de 0,3, sont représentées Figure 3.12 et 3.13 .

La rigidité et la contrainte à rupture initiale (σ_{init}^R) apparentes augmentent considérablement avec ρ^* .

Pour des échantillons de faible densité, on distingue facilement le domaine élastique linéaire (le signal d'émission acoustique (EA) ne révélant alors aucun endommagement) (Figure 3.14 (a)). On peut supposer que, dans ce cas, la valeur apparente du module de Young (E^*) est vraisemblablement proche de la valeur réelle.

Dans le cas des échantillons densifiés, l'endommagement (c.à.d. quelques ruptures isolées de ligaments décelées par le signal d'émission acoustique) intervient dès les très faibles déformations, avant la répartition uniforme de la charge sur la section de l'éprouvette (Figure 3.14 (b)). Cela se traduit par une diminution apparente de la rigidité juste avant qu'intervienne la rupture initiale (c.à.d. celle d'un grand nombre de ligaments dans la section). Dans ce cas, le domaine linéaire élastique est inexistant et la valeur maximale de $d\sigma/d\varepsilon$ conduit à un module apparent E^* largement inférieur à la valeur réelle. La valeur de σ_{init}^R apparente est, par conséquent, elle aussi très inférieure à la contrainte à rupture effective, au sens de Gibson et Ashby (σ_{cr}^* , uniquement approchée par un collage des faces). La chute de contrainte, au delà de ε_{init}^R , est d'autant plus grande que σ_{init}^R (et ρ^*) est élevée. Ce phénomène est lié à la dissipation de l'énergie élastique accumulée, sous la forme de ruptures simultanées de nombreuses cellules, comme le montre le signal d'EA.

La moyenne (σ_{aver}), mais aussi les fluctuations (σ_{min} et σ_{max}) de contraintes le long du palier d'écrasement ($\varepsilon_{init}^R < \varepsilon < \varepsilon_{max}$) sont d'autant plus élevées que la densité apparente est grande (Figure 3.19). Excepté pour les densités les plus élevées, la contrainte maximale σ_{max} est relativement proche de la contrainte à rupture initiale σ_{init}^R . Cette valeur correspond probablement à une densité maximale de cellules intactes entrant en contact avec les plateaux, qui est atteinte soit grâce au polissage des faces (σ_{init}^R), soit aléatoirement au cours de l'écrasement (σ_{max}).

Les fluctuations le long du palier de compression sont moins importantes dans le cas de mousses 100ppi : la taille des cellules étant moins grande, la répartition de la contrainte sur les cellules du niveau inférieur est moins brutale. Le nombre de contacts moyen augmente et l'amplitude des fluctuations de contraintes diminue.

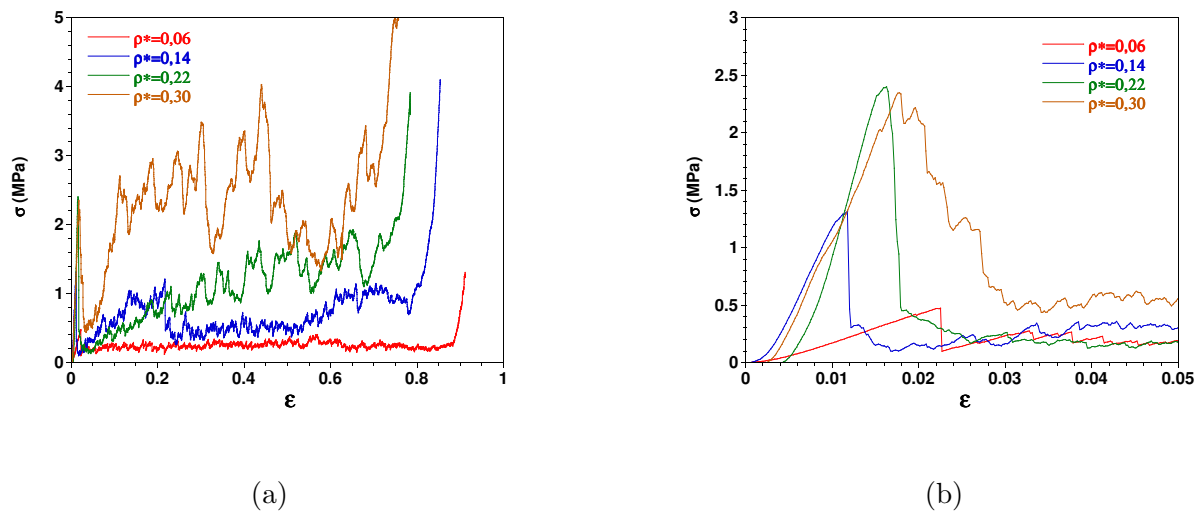


FIGURE 3.12: Courbes de compression des échantillons de mousses 60ppi densifiées par du *pyC* LHA. (a) Courbes complètes, (b) Agrandissement (domaine élastique initial).

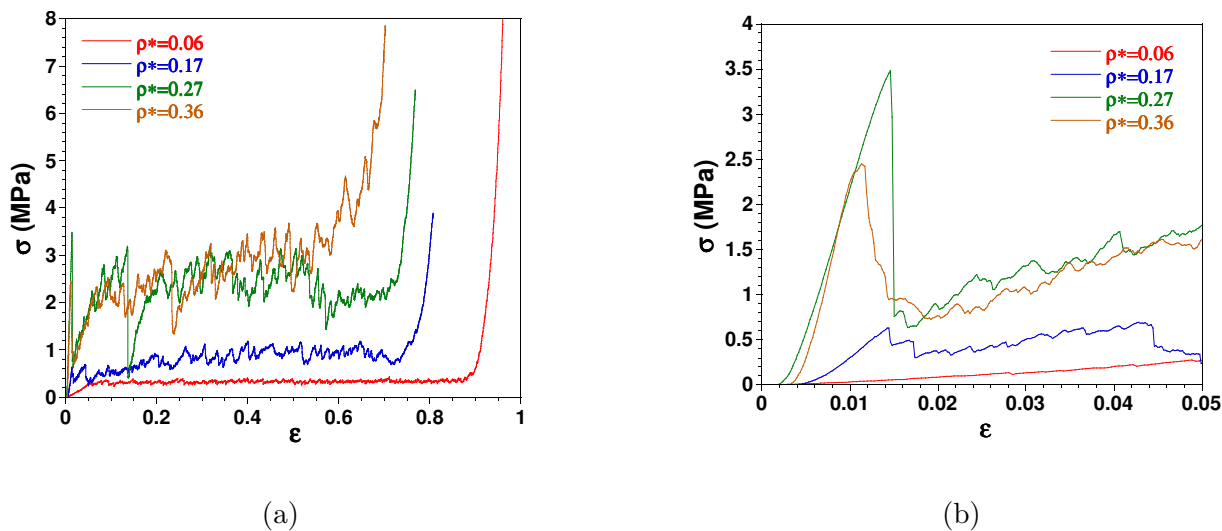


FIGURE 3.13: Courbes de compression des échantillons de mousses 100ppi densifiées par du *pyC* LHA. (a) Courbes complètes, (b) Agrandissement (domaine élastique initial).

3.1.3.2 Essais de compression sur mousses infiltrées de *pyC* LFA

De la même façon, des tests de compression ont été réalisés sur des mousses de 60 et 100ppi densifiées par du *pyC* LFA, ρ^* variant de 0,1 à 0,31 (Figure 3.15 et 3.16).

Les tendances sont les mêmes que pour les mousses base *pyC* LHA, lorsque ρ^* augmente :

- Le module apparent et σ_{init}^R augmentent, mais comme précédemment, ces valeurs sont inférieures au module de Young et à la contrainte à rupture effectifs, en particulier pour les plus fortes valeurs de densité ;
- σ_{aver} et les fluctuations le long du palier de contraintes (σ_{min} et σ_{max}) augmentent (Figure 3.20).

Comme pour le pyrocarbone LHA, les courbes de compression des mousses 100ppi présentent toujours moins de fluctuations de la contrainte au niveau du palier de compression que les mousses 60ppi et leur valeur de σ_{aver} est légèrement supérieure.

3.1.3.3 Essais de compression sur mousses infiltrées de *SiC*

Des mousses de 60 et 100ppi densifiées par un dépôt stœchiométrique (élaboré en régime de transfert de masse) à différents degrés (ρ^* variant de 0,15 à 0,45) ont été testées en compression. Les courbes contrainte-déformation sont présentées en Figure 3.17 et 3.18.

Le comportement des mousses base *SiC* se différencie de celui des mousses base *pyC* par un palier de compression beaucoup plus accidenté. Il devient même difficile d'estimer la déformation maximale. Le domaine élastique est également beaucoup plus restreint, en particulier pour les mousses 100ppi. Là encore, l'effort appliqué est probablement mal réparti sur la section de l'éprouvette au moment où intervient la rupture initiale, à cause de la rugosité des faces et du manque de souplesse des échantillons les plus densifiés.

On peut toutefois constater que la contrainte maximale (σ_{max}) est sensiblement plus élevée dans le cas des mousses densifiées par le *SiC* alors que la contrainte moyenne (σ_{aver}) est approximativement la même, voire légèrement inférieure à la valeur obtenue pour le *pyC* LFA. La déformation maximale (ε_{max}) est, elle, comparable à celle des mousses densifiées par du *pyC*.

3.1.4 Interprétation des résultats

En première approche, l'évolution de σ_{init}^R (ou de σ_{max}) en fonction de ρ^* peut être rapprochée de la loi établie par Gibson et Ashby [7], reliant la contrainte à rupture macroscopique σ^* à la densité relative d'un matériau cellulaire modèle, formé d'un assemblage cubique d'arêtes pleines à sections carrées :

$$\frac{\sigma^*}{\sigma_s} = 0,2 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.2)$$

où σ_s est la contrainte à rupture en flexion d'un ligament de cellule et la valeur 0,2 a été établie de façon empirique.

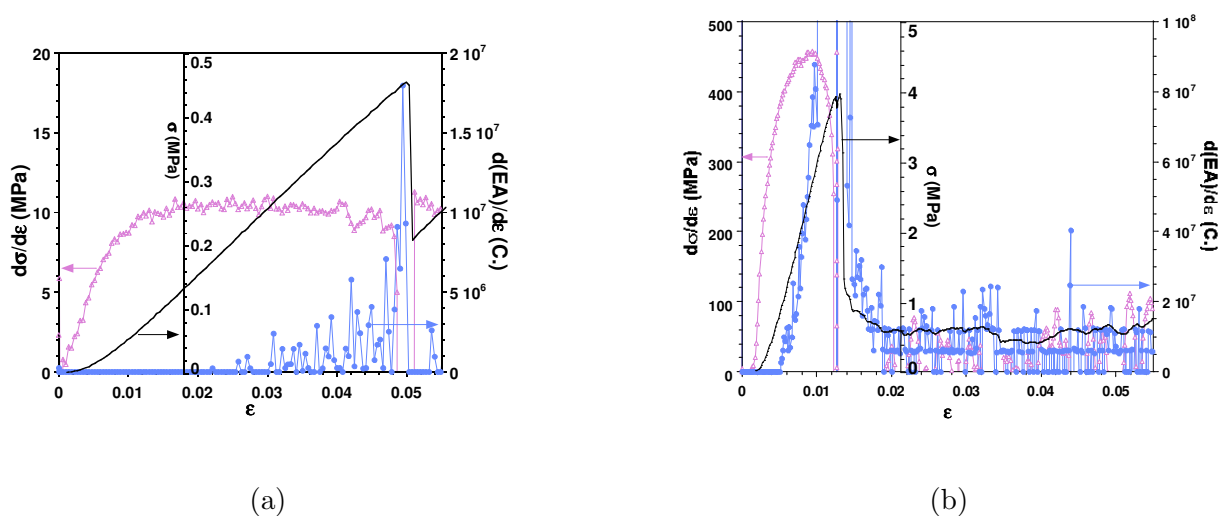


FIGURE 3.14: Courbes contrainte-émission acoustique en fonction de la déformation au voisinage du domaine élastique (a) Mousse sèche (100ppi, $d=0,05$), (b) Mousse densifiée (60ppi, $d=0,27$).

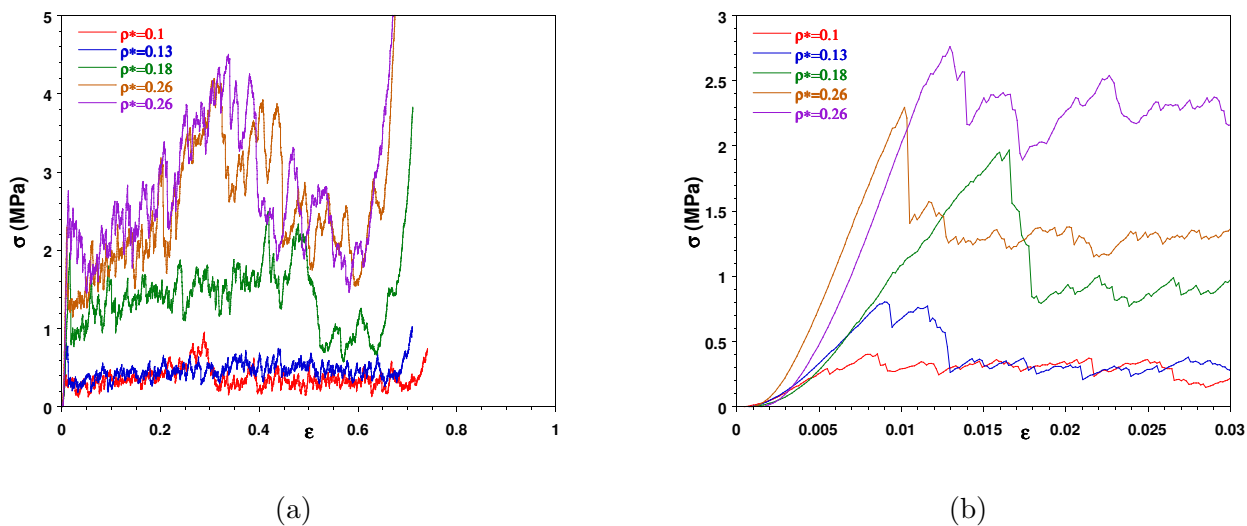


FIGURE 3.15: Courbes de compression des échantillons de mousses 60ppi densifiées par du *pyC* LFA. (a) Courbes complètes, (b) Agrandissement (domaine élastique initial).

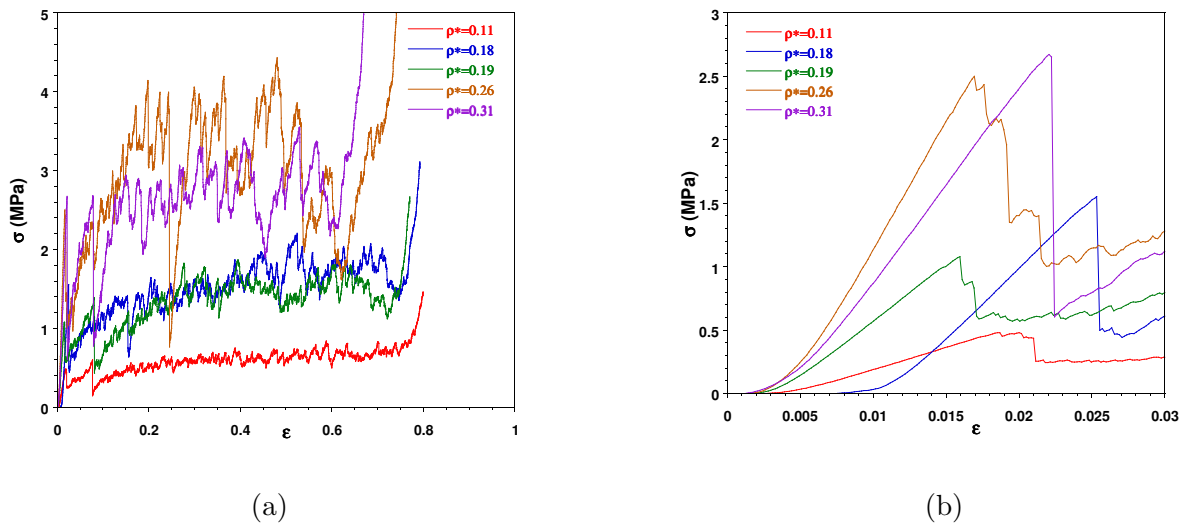


FIGURE 3.16: Courbes de compression des échantillons de mousses 100ppi densifiées par du *pyC* LFA. (a) Courbes complètes, (b) Agrandissement (domaine élastique initial).

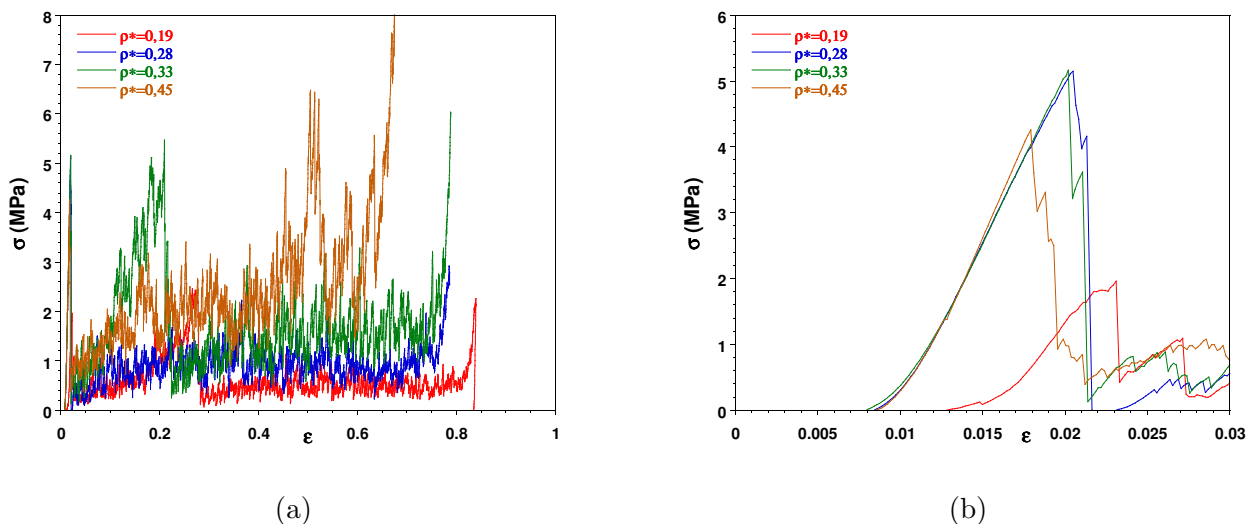


FIGURE 3.17: Courbes de compression des échantillons de mousses 60ppi densifiées par du *SiC*. (a) Courbes complètes, (b) Agrandissement (domaine élastique initial).

Cette loi est très simplificatrice, tant du point de vue de la description géométrique du matériau que des conditions aux limites (la charge macroscopique appliquée est supposée idéalement répartie sur chaque ligament). Si l'on suppose en outre que σ_s (la contrainte à rupture en flexion du ligament) demeure constante quelle que soit l'épaisseur de dépôt (ce qui n'est pas aberrant), la loi d'Ashby semble raisonnablement bien décrire l'influence de ρ^* sur les valeurs de σ_{max}^R et de σ_{aver}^R expérimentales (Figure 3.19, 3.20 et 3.21).

L'hypothèse d'une répartition uniforme de la contrainte sur chaque ligament est évidemment inexacte. Il est même peu probable qu'à un niveau de chargement macroscopique donné (F/A), le nombre de nœuds ou de ligaments en contact avec le plateau reste constant lorsque la densité apparente varie. Il n'y a donc vraisemblablement pas proportionnalité entre la contrainte macroscopique à la rupture ($\sigma^R = F^R/A$) et la contrainte effective locale (c.à.d. ramenée au nombre de contacts) à la rupture.

Une approche a été proposée par Gibson et Ashby pour décrire l'indentation, qui prend en compte l'influence des caractéristiques géométriques (t et l) et mécaniques (σ_s et E_s) de la cellule sur la probabilité de contact et la contrainte en palier d'écrasement [7]. Ce modèle introduit la probabilité de contact "p" d'une seule cellule avec l'indenteur :

$$p = \frac{\sigma_s l}{E_s t} \quad (3.3)$$

On aboutit ainsi à un nombre de contacts moyens " n_c " pour une surface égale à A :

$$n_c = \frac{pA}{l^2} = \frac{\sigma_s A}{E_s t l} \quad (3.4)$$

La contrainte à rupture moyenne σ_{aver}^R s'exprime donc par :

$$\sigma_{aver}^R = \frac{\sigma_s^2 t^2}{6E_s l^2} \quad (3.5)$$

et l'écart type relatif par :

$$\frac{\Delta \sigma_{aver}^R}{\sigma_{aver}^R} = \left(\frac{E_s t l}{A \sigma_s} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

Le modèle rend compte de l'influence de la réaction de l'indenteur (ou du plateau A) sur la valeur de l'écart type de la contrainte en palier (voir 3.1.2 : Essais préliminaires). Si l'on suppose que σ_s n'évolue pas de façon significative lors du dépôt, le modèle traduit également l'augmentation de l'amplitude des fluctuations de contrainte sur le palier d'écrasement avec l'épaisseur des ligaments t et la densité apparente (ρ^* proportionnel à t^2).

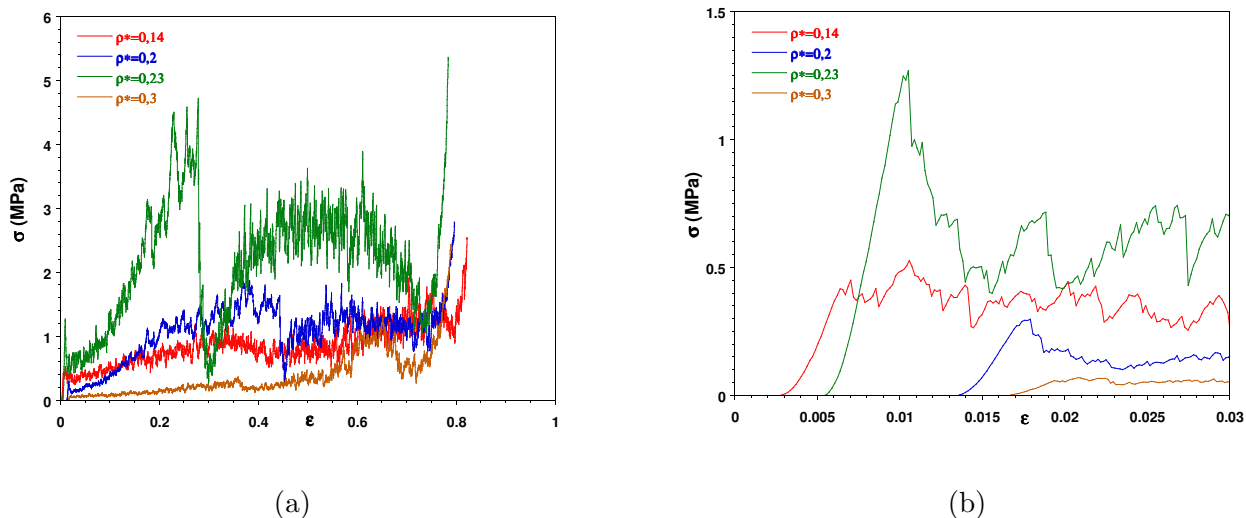


FIGURE 3.18: Courbes de compression des échantillons de mousses 100ppi densifiées par du *SiC*. (a) Courbes complètes, (b) Agrandissement (domaine élastique initial).

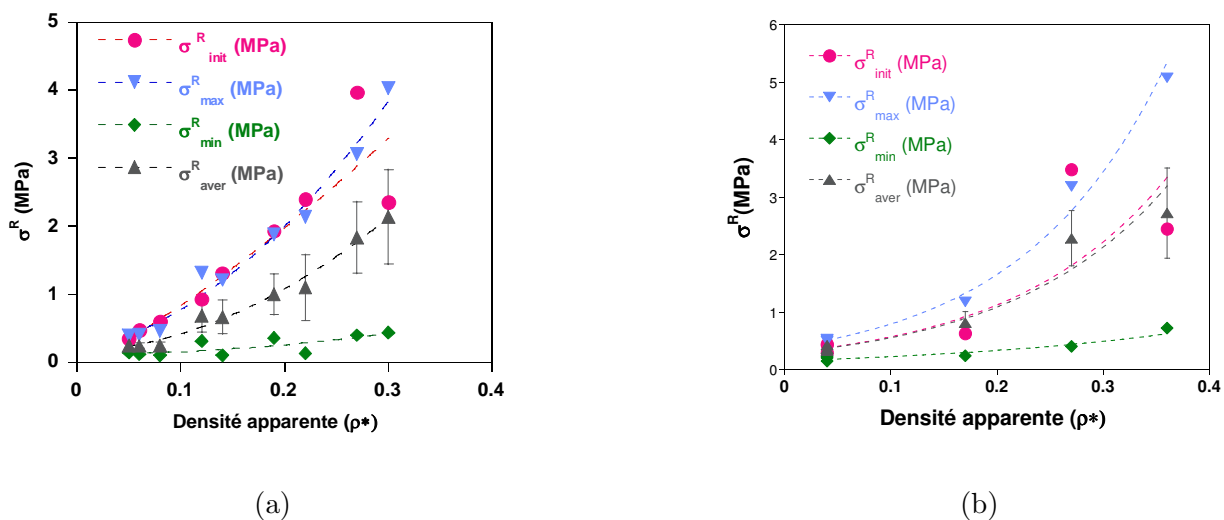
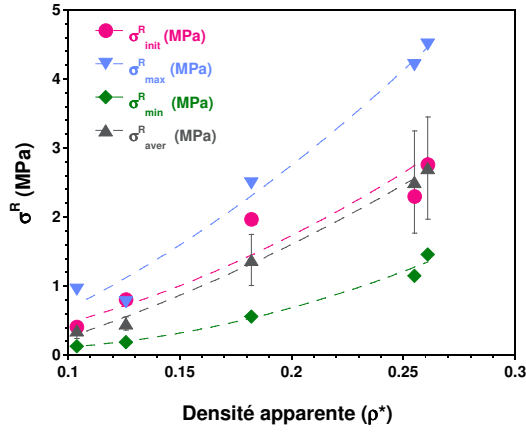
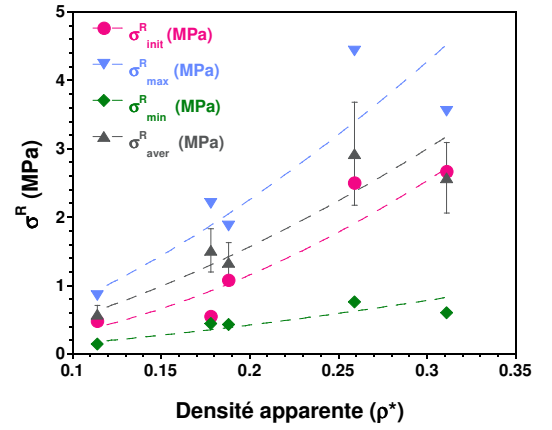


FIGURE 3.19: Evolution des contraintes caractéristiques des mousses 60 (a) et 100ppi (b) densifiées par du *pyC* LHA en fonction de la densité apparente.

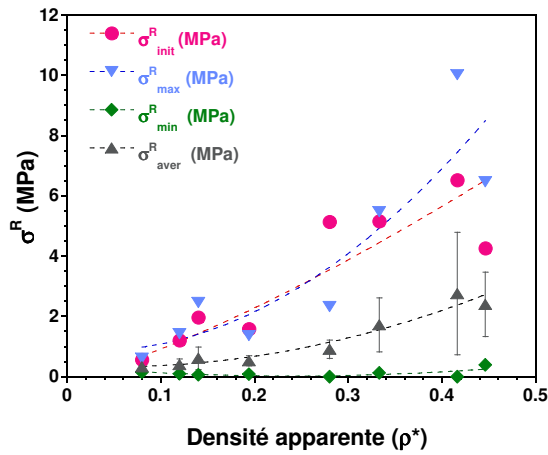


(a)

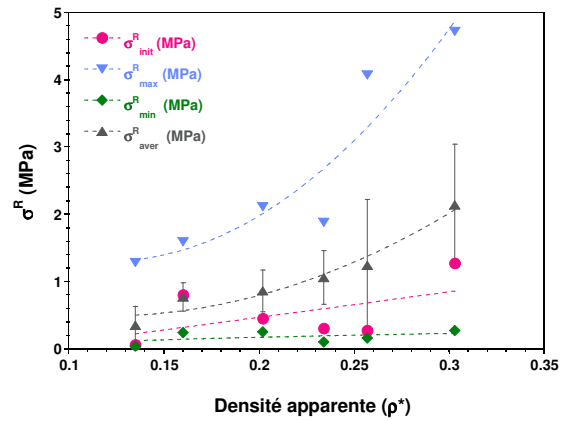


(b)

FIGURE 3.20: Evolution des contraintes caractéristiques des mousses 60 (a) et 100ppi (b) densifiées par du *pyC* LFA en fonction de la densité apparente.



(a)



(b)

FIGURE 3.21: Evolution des contraintes caractéristiques des mousses 60 et 100ppi densifiées par du *SiC* en fonction de la densité apparente.

Enfin, il prévoit une évolution linéaire de σ_{aver}^R avec la densité apparente. Compte tenu de la dispersion de σ^R le long du palier et de l'incertitude sur la valeur de σ_{aver}^R , une variation linéaire de σ_{aver}^R avec ρ^* correspond également relativement bien aux résultats expérimentaux.

Le second modèle de Gibson et Ashby n'est pas, lui non plus, rigoureusement valide, car il ne prend pas en compte les interactions entre cellules voisines au niveau du contact. Une modélisation par éléments finis, à partir d'une description structurale de la mousse (modèle périodique ou image obtenue par tomographie), d'un maillage 3D et d'un critère de rupture, serait, dans ce cas, plus pertinente.

L'évolution du module apparent (E^*) (Figure 3.22, 3.23 et 3.24) en fonction de la densité apparente ρ^* est contraire au modèle de Gibson et Ashby [7] qui prévoit une évolution parabolique :

$$\frac{E^*}{E_s} = C_2 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 \quad (3.7)$$

D'une part, il est probable que pour les échantillons de densité élevée, la valeur de E^* soit largement sous-estimée, car l'endommagement intervient avant que la charge appliquée ne soit répartie de façon homogène dans le volume. D'autre part, le caractère anisotrope du pyrocarbone et son mode de sollicitation locale (ligaments soumis uniquement à la flexion selon Gibson et Ashby [7] ou éventuellement au flambage), pourraient être à l'origine de ce comportement. Des mesures spécifiques, en collant les faces des éprouvettes pour une meilleure répartition des efforts, et éventuellement des mesures de déformation locale (par ex. par suivi optique in situ et par analyse d'image) permettraient sans doute de mieux évaluer E^* pour les échantillons de densité élevée.

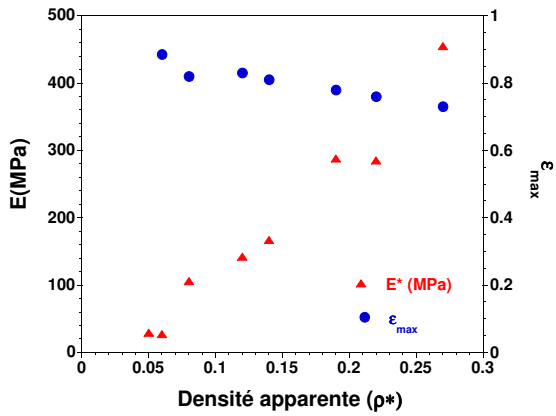
Comme attendu, ε_{max} décroît lorsque ρ^* augmente avec une loi de type [7] :

$$\rho^* = \rho_{resid}^* (1 - \varepsilon_{max}) \quad (3.8)$$

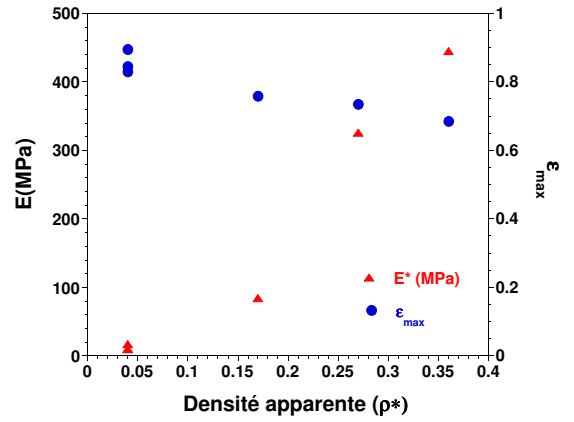
où ρ_{resid}^* est la densité résiduelle en fin de compaction.

Il devient ainsi possible de calculer la densité résiduelle en fin de compaction. En réalité, il est vraisemblable que la compacité finale des débris augmente avec ρ^* . En effet, la contrainte maximale en fin de compression augmente avec la densité apparente de la mousse. Cette augmentation de la pression se traduit par la formation par broyage de débris de pyrocarbone de petites tailles (Figure 3.28 et 3.29).

Enfin, dans la perspective d'utiliser les mousses comme absorbeur d'énergie mécanique lors d'un choc, il est intéressant d'évaluer l'énergie dissipée pendant l'essai d'écrasement en calculant l'aire sous la courbe contrainte-déformation. L'énergie dissipée augmente linéairement avec ρ^* (Figure 3.25, 3.26 et 3.27). Elle augmente au fur et à mesure que la hauteur du palier augmente, même si sa longueur diminue : la contribution de l'augmentation de σ_{aver} est beaucoup plus importante que celle de la réduction de ε_{max} lorsque ρ^* augmente.

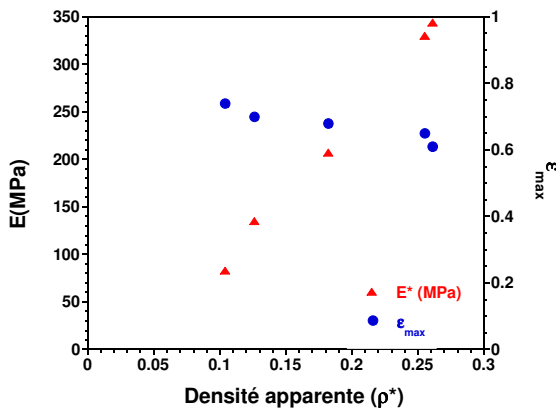


(a)

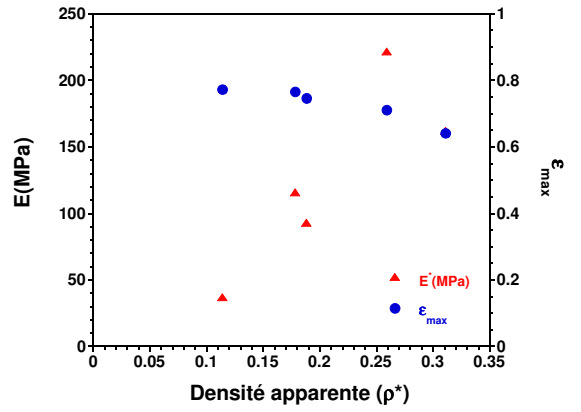


(b)

FIGURE 3.22: Evolution du module de Young apparent E^* et de ϵ_{max} en fonction de ρ^* , sur des mousses 60 (a) et 100ppi (a) base *pyC* LHA.

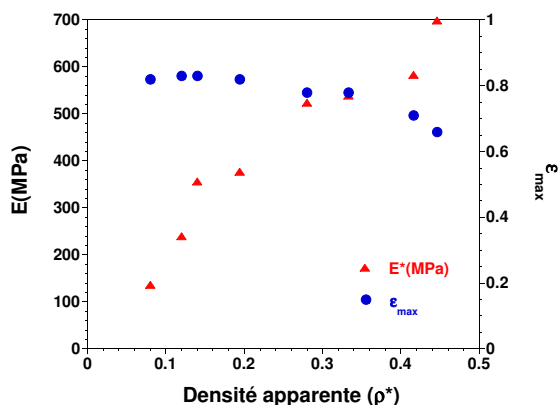


(a)

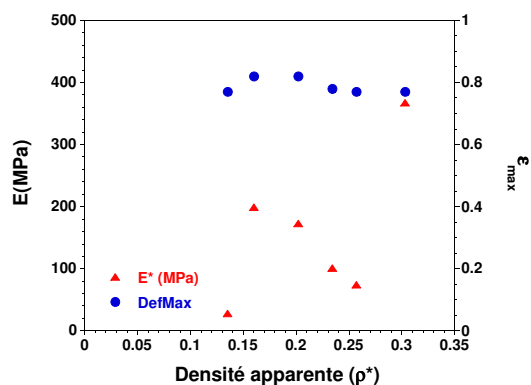


(b)

FIGURE 3.23: Evolution du module de Young apparent E^* et de ϵ_{max} en fonction de ρ^* , sur des mousses 60 (a) et 100ppi (a) base *pyC* LFA.

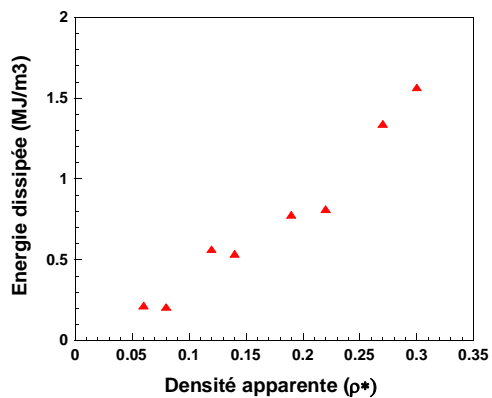


(a)

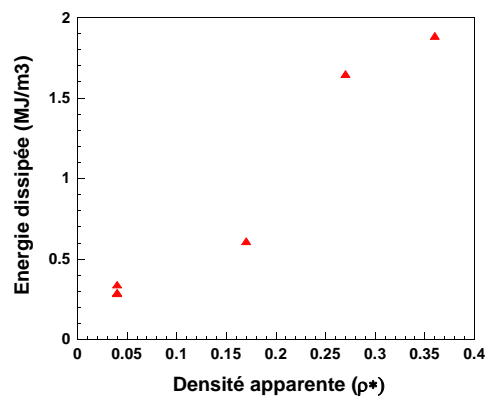


(b)

FIGURE 3.24: Evolution du module de Young apparent E^* et de ε_{max} en fonction de ρ^* , sur des mousses 60 (a) et 100ppi (a) base *SiC*.

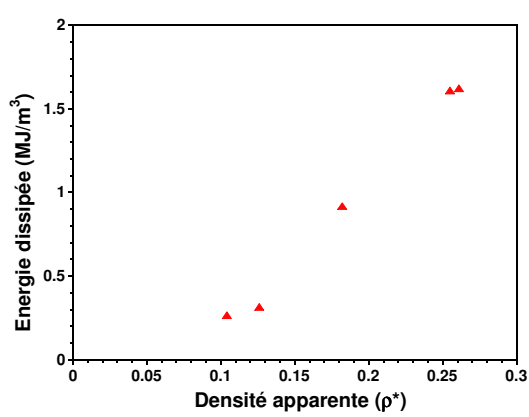


(a)

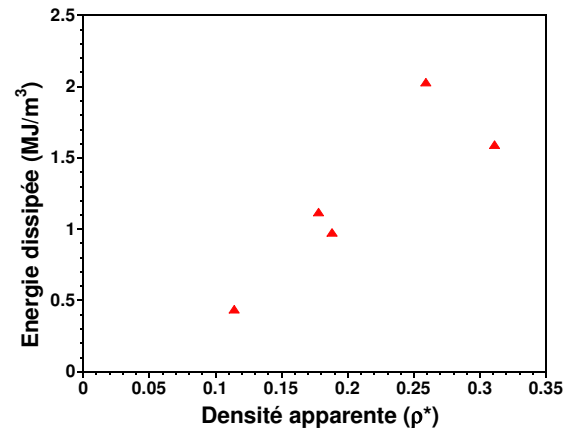


(b)

FIGURE 3.25: Evolution de l'énergie dissipée en fonction de ρ^* , sur des mousses 60 (a) et 100ppi (b) densifiées par du *pyC* LHA.

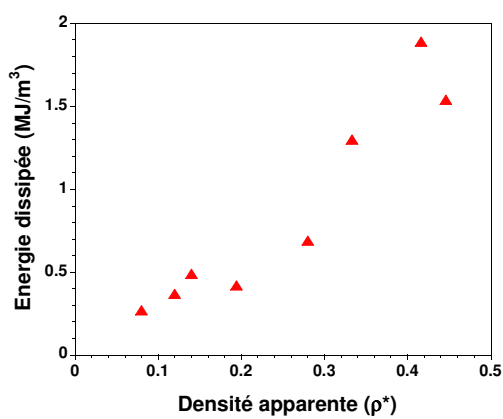


(a)

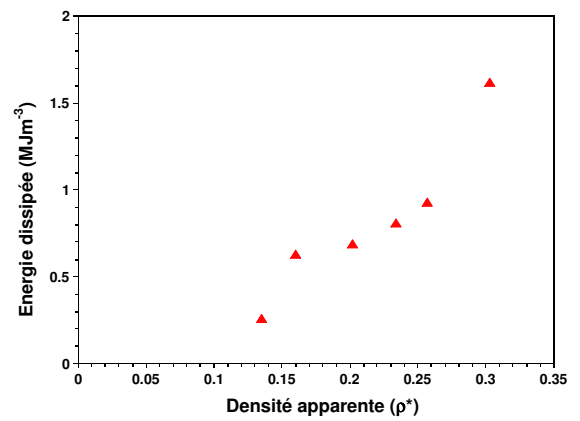


(b)

FIGURE 3.26: Evolution de l'énergie dissipée en fonction de ρ^* , sur des mousses 60 (a) et 100ppi (b) densifiées par du *pyC* LFA.



(a)



(b)

FIGURE 3.27: Evolution de l'énergie dissipée en fonction de ρ^* , sur des mousses 60 (a) et 100ppi (b) densifiées par du *SiC*.

Le comportement des mousses de 60 et 100ppi est similaire, les valeurs de σ , ε_{max} et E^* sont relativement proches. Seule l'allure des courbes changent : le palier de compression est un peu moins saccadé dans le cas des mousses 100ppi. t et l diminuent simultanément (et en proportion voisine) de 60 à 100ppi, le nombre de contacts moyens augmente (Equation 1.4) et l'écart type de la contrainte $\Delta\sigma^R$ diminue sans que la valeur de la contrainte moyenne σ_{aver}^R ne varie sensiblement (Equations 1.5 et 1.6). Dans l'optique d'utiliser ces mousses comme absorbeur de chocs des matières sensibles, les mousses 100ppi semblent donc plus appropriées.

3.1.5 Corrélations entre nature des dépôts et propriétés mécaniques

La Figure 3.30 compare les valeurs des contraintes caractéristiques du palier d'écrasement (la contrainte moyenne au palier σ_{aver} , la contrainte minimale sur le palier σ_{min} et la contrainte maximale σ_{max}) des différentes mousses de l'étude (mousses base *pyC* et base *SiC*).

Les mousses densifiées par du *pyC* LFA ont une contrainte moyenne de palier ainsi qu'une énergie dissipée légèrement supérieures à celles des mousses base *pyC* LHA. La hauteur du palier n'est que très légèrement améliorée dans le cas des mousses base *SiC*. En revanche, les fluctuations de contrainte autour de σ_{aver} sont beaucoup plus élevées pour les mousses base *SiC*, ce qui est plutôt néfaste pour une utilisation comme absorbeur de chocs.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer que $\Delta\sigma^R$ soit plus élevé dans le cas des mousses base *SiC* que dans celui des mousses base *pyC*. D'une part, le carbure de silicium étudié a été déposé en régime cinétique limité par les phénomènes de transfert de masse car il permet d'obtenir une densification rapide et des dépôts stoechiométriques, conduisant à une inhomogénéité d'épaisseur du dépôt. Il est possible que la fluctuation de la contrainte en palier soit liée à la variation locale des propriétés des cellules, en termes d'épaisseur (t) et donc de contrainte à rupture. D'autre part, le *pyC* est un matériau beaucoup plus souple que le *SiC*. Il possède un module de Young environ dix fois plus faible que le *SiC* et par conséquent une déformation à rupture significativement plus grande, qui lui permet de mieux accommoder les déformations des ligaments sollicités au contact sans les rompre. Une valeur de déformation à la rupture ($\varepsilon_s = \sigma_s/E_s$) plus élevée se traduit donc par un écart type relatif ($\Delta\sigma^R/\sigma_{aver}^R$) plus faible, alors que la contrainte moyenne σ_{aver}^R peut elle rester voisine pour les deux matériaux (par exemple, si $E_{SiC} \approx 10E_{pyC}$ et $\varepsilon_{pyC}^* \approx \varepsilon_{SiC}^*$).

Les Figures 3.31 et 3.32 comparent les évolutions du module de Young apparent, de ε_{max} et de l'énergie absorbée en fonction de la densité relative pour les différentes mousses base *pyC* LHA, *pyC* LFA et *SiC*.

Logiquement, le module de Young apparent est plus important dans le cas des mousses base *SiC*. Toutefois, les conditions de contact étant différentes pour les deux matériaux, ni les valeurs absolues, ni les valeurs relatives (rapport de modules à densité relative constante) de modules ne reflètent fidèlement l'évolution des valeurs macroscopiques effectives.

Les différents types de mousses ont une déformation maximale (ε_{max}) similaire. Pour les mousses densifiées par du *SiC*, comme pour le pyrocarbone, la déformation maximale décroît avec la densité apparente de l'échantillon. L'évolution est toutefois moins nette dans le cas du *SiC*, probablement du fait des difficultés d'estimer les valeurs de ε_{max} (allure accidentée du palier), ou d'une possible inhomogénéité des dépôts.

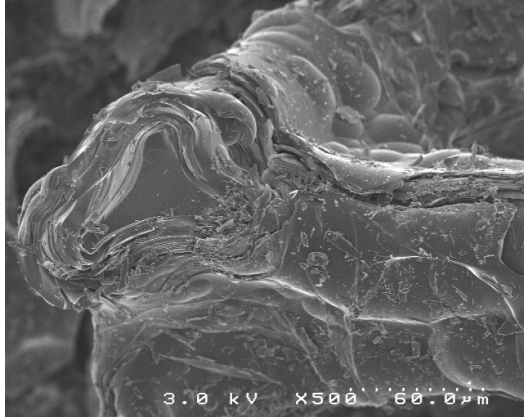


FIGURE 3.28: Ligament intact et dépôt endommagé après essai de compression d'une mousse 60ppi densifiée par du *pyC* LHA ($\rho^*=0,27$).

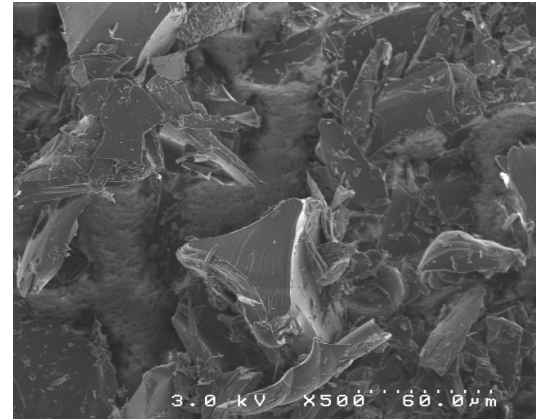


FIGURE 3.29: Dépôt brisé après essai de compression d'une mousse 60ppi densifiée du *pyC* LHA ($\rho^*=0,27$).

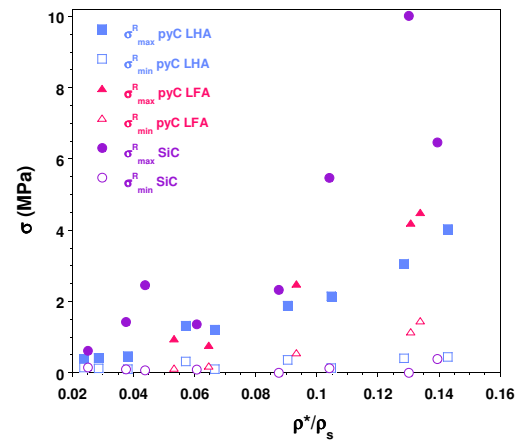
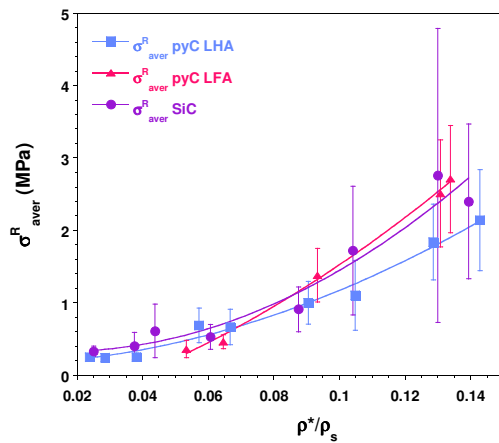


FIGURE 3.30: Contraintes caractéristiques des échantillons de mousse 60ppi base *pyC* LHA, *pyC* LFA et *SiC*.

La valeur de ε_{max} est reliée essentiellement à la densité apparente initiale et à la compacité finale des débris. Ainsi, exceptée la morphologie des débris qui est susceptible de varier d'un matériau à l'autre, les propriétés des constituants des ligaments n'ont pas d'influence sur ε_{max} .

L'énergie dissipée augmente linéairement avec la densité relative pour chacune des mousses (Figure 3.30). Cette évolution reflète presque exclusivement l'influence de la contrainte moyenne à l'écrasement σ_{aver}^R (Figure 3.30). La porosité résiduelle des mousses densifiées demeure suffisamment grande pour maintenir la longueur du palier à un niveau élevé ($\varepsilon_{max} \geq 0,7$). L'augmentation très significative de σ_{aver}^R avec ρ^*/ρ_s se répercute donc directement sur l'énergie dissipée.

3.1.6 Conclusion

Cette étude des propriétés mécaniques des mousses densifiées par du *pyC* LHA ou LFA ou par du *SiC* confirme qu'il est possible de faire varier la contrainte moyenne à l'écrasement (σ_{aver}) en très grande proportion (au moins d'un facteur 10) en jouant sur le temps de densification et donc sur la densité apparente. L'augmentation de σ_{aver} par densification des mousses se fait au détriment de la déformation maximale à l'écrasement ε_{max} . Mais l'effet bénéfique du renforcement (augmentation de σ_{aver}^R) sur l'énergie dissipée l'emporte largement sur celui défavorable de la diminution du volume poreux (diminution de ε_{max}). Ces deux paramètres sont, en effet, déterminants pour définir la capacité d'absorption des chocs.

En effet, pour un objet de masse m , de vitesse initiale v_i , de section S et tolérant à une décélération de a , la contrainte à l'écrasement σ_{aver}^R et l'épaisseur de la paroi L_0 optimales seront :

$$\sigma_{aver}^R = \frac{ma}{S} \quad (3.9)$$

et

$$L_0 = \frac{m\varepsilon_{max}v_i^2}{2S\sigma_{aver}^R} \quad (3.10)$$

Le module de Young plus élevé du *SiC* par rapport au *pyC* confère aux mousses une plus grande rigidité à l'échelle macroscopique. En contre partie, celle-ci s'accompagne de fluctuations plus importantes de la contrainte à l'écrasement, dues à la faible probabilité de contact par unité de surface. Enfin, la moins bonne homogénéité d'infiltration pourrait également amplifier l'instabilité de la contrainte en palier des mousses de *SiC* ($\sigma_{max}^R - \sigma_{min}^R$).

La plus grande souplesse du pyrocarbone et sa déformation à rupture supérieure à celle du carbure de silicium permettent de réduire les fluctuations de contrainte (du fait de la plus grande probabilité de contact) tout en conservant une contrainte moyenne à l'écrasement comparable. Le pyrocarbone apparaît donc être un matériau plus intéressant que le carbure de silicium pour l'application d'absorption de chocs.

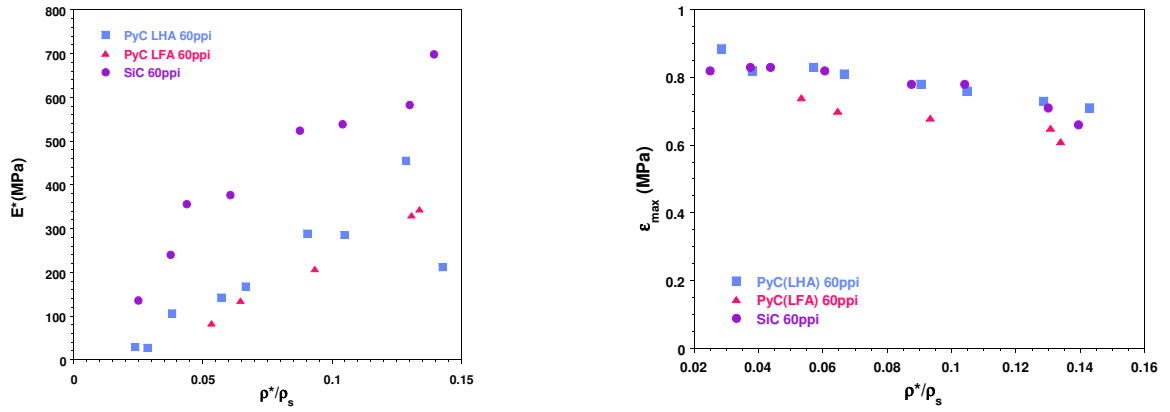


FIGURE 3.31: Evolution du module de Young et de la déformation maximale des mousses base *pyC* et *SiC*.

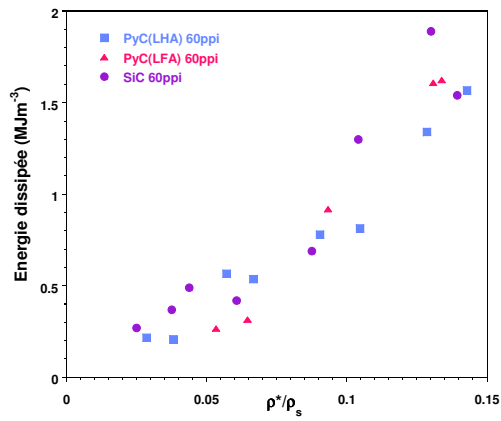


FIGURE 3.32: Energie absorbée en fonction des densités relatives des échantillons de mousses base *pyC* et *SiC*.

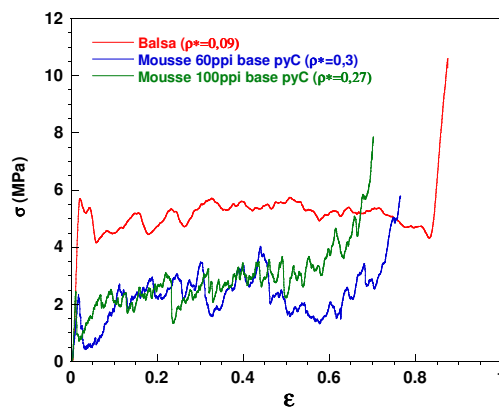


FIGURE 3.33: Comparaison des propriétés mécaniques du Balsa et des mousses 60 et 100ppi densifiées par du *pyC* LHA.

Les résultats ont révélé que le *pyC* LFA avait une contrainte à l'écrasement légèrement plus élevée que celle du *pyC* LHA. Le mode de sollicitation des dépôts à la surface des ligaments est complexe et sans doute très éloigné de celui des matrices de *pyC* dans les composites soumis à un effort de traction. L'anisotropie plus faible du *pyC* LFA pourrait, dans ces conditions, lui conférer une résistance à la rupture plus grande que celle du *pyC* LHA [35].

La diminution de la taille des pores de la mousse (nombre de ppi), à une densité relative donnée, se traduit par une diminution importante des fluctuations de contrainte en palier et n'a qu'une faible incidence sur la contrainte moyenne. Dans la mesure où le rapport S/V n'est pas suffisamment élevé pour perturber l'homogénéité d'infiltration, on a donc intérêt à privilégier les mousses ayant une taille de pores faible pour les renforcer contre les chocs (la durée d'infiltration sera d'ailleurs d'autant plus faible).

Enfin, le comportement des mousses de pyrocarbone densifiées est encore perfectible, si on le compare à celui du balsa (matériau de référence) (Figure 3.33). Celui-ci démontre, en effet, des valeurs de σ_{aver}^R et ε_{max} plus élevées (respectivement $\sigma_{aver}^R \approx 5\text{MPa}$ et $\varepsilon_{max} \approx 0,84$). Il faut toutefois rappeler que le comportement du balsa est hautement anisotrope, contrairement aux mousses, ce qui limite son utilisation dans les containers de transport.

Les traces d'amélioration possibles pourraient être l'utilisation de mousses de taille de pores encore plus faible et de dépôts ayant des caractéristiques à la rupture encore plus élevées.

3.2 Etude de la diffusivité thermique des mousses

Dans le but d'utiliser les mousses de carbone base *pyC* ou *SiC* comme diffuseurs dans les piles à combustible ou comme matériau isolant thermique, il apparait nécessaire de déterminer leurs caractéristiques thermiques. C'est pourquoi nous avons mesuré la diffusivité thermique "a" des mousses de 60 et 100ppi, densifiées à des degrés divers et qui ont été caractérisées mécaniquement. Les mousses étudiées ont une densité relative ρ^*/ρ_s qui varie de 0,01 à environ 0,25. Elles ont été densifiées soit par du *pyC* laminaire hautement anisotrope (LHA), soit par du *pyC* laminaire faiblement anisotrope (LFA), soit par du *SiC* pur.

3.2.1 Description de l'installation

La méthode de caractérisation thermique utilisée s'appuie sur la méthode de Parker [13] ou méthode Flash. Le principe de cette méthode est le suivant : un échantillon, de forme cylindrique et à faces parallèles, initialement isotherme, est soumis sur l'une de ses faces (dite face avant) à une impulsion d'énergie uniforme de courte durée (<10ms). Cette impulsion peut être délivrée soit par une lampe à éclat, soit par une impulsion laser [42]. Dans cette étude, nous avons caractérisé nos mousses à l'aide de l'un des bancs du CEA-Le Ripault équipé d'une lampe Flash.

La mesure de la température de l'échantillon sur la face opposée (dite face arrière) en fonction du temps permet d'obtenir un thermogramme à partir duquel on identifie la diffusivité thermique "a" du matériau (Figure 3.34).

En effet, la première partie du thermogramme (Figure 3.35), ascendante, donne une idée de la «vitesse» avec laquelle le transfert thermique par conduction s'effectue de la face avant vers la face arrière de l'échantillon. Cette partie de la courbe permet d'évaluer la diffusivité thermique "a" du matériau. Après avoir atteint une valeur maximale, l'échauffement se met à décroître pour finalement retomber à 0 (pertes thermiques par convection et rayonnement) ; la deuxième partie du thermogramme, décroissante, permet donc d'estimer le coefficient h mesurant l'importance des pertes thermiques.

Pour les milieux où le transfert de chaleur s'effectue uniquement par conduction, une modélisation mathématique de l'expérience montre que le thermogramme recueilli sur la face arrière de l'échantillon s'exprime, à une constante multiplicative K près, en fonction de 3 paramètres : le temps t (en s), le temps caractéristique de diffusion thermique à travers l'échantillon τ (en s), et un nombre sans dimension couramment appelé «nombre de Biot» Bi , correspondant à un échange convectif global au niveau des deux faces de l'échantillon [42] avec :

$$\tau = \frac{e^2}{a} \quad (3.11)$$

$$Bi = \frac{he}{\lambda} \quad (3.12)$$

dans lesquelles "e" désigne l'épaisseur de l'échantillon, "a" la diffusivité thermique du matériau, "h" le coefficient de pertes thermiques et " λ " la conductivité thermique du matériau.

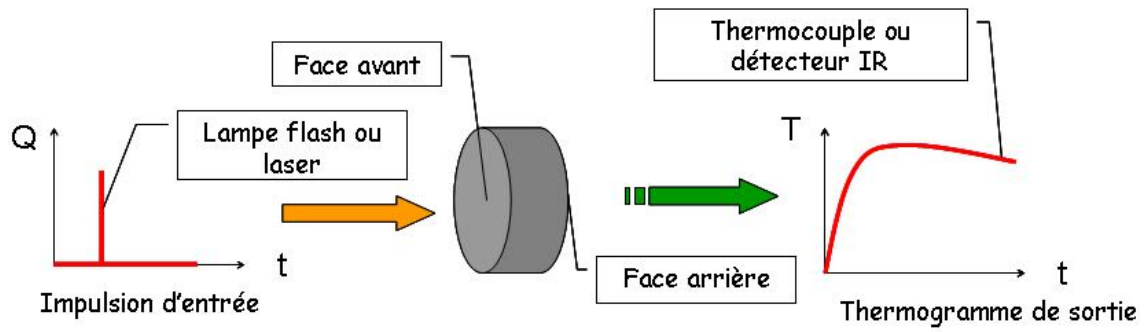


FIGURE 3.34: Principe de la méthode Flash.

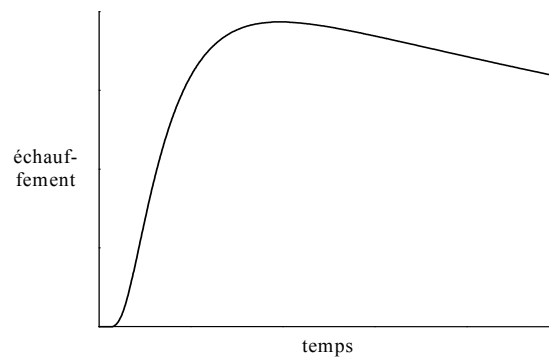


FIGURE 3.35: Courbe typique d'échauffement pour les milieux opaques.

En comparant les thermogrammes expérimentaux aux thermogrammes théoriques, les caractéristiques du matériau peuvent être déterminées [14].

Cependant, malgré cette amélioration, ce modèle ne s'avère pas satisfaisant pour les mousses de carbone à forte porosité. Lorsqu'on observe un thermogramme expérimental, un pic de température est visible aux tous premiers instants (Figure 3.36). Il est caractéristique d'un transfert de chaleur radiatif : le transfert radiatif est beaucoup plus rapide que le transfert par conduction et chauffe la face arrière de l'échantillon presque instantanément après que la face avant ait été irradiée.

Le modèle utilisé au cours de cette étude a été développée au sein du centre CEA-Le Ripault pour prédire le transfert **couplé conducto-radiatif** [14]. Il s'appuie sur les travaux de M.Lazard [43].

De plus, les mousses de carbone étant extrêmement poreuses, l'énergie distribuée par le flash (censée être absorbée uniformément sur la surface avant de l'échantillon) est absorbée sur une épaisseur plus importante (Figure 3.37) et la réémission de la chaleur vers le détecteur par rayonnement est aussi susceptible de s'effectuer sur une épaisseur non négligeable de l'échantillon. Afin de supprimer cet effet d'absorption et de réémission en volume, les faces avant et arrière de l'échantillon ont été respectivement recouvertes d'un film de colle graphite. L'énergie se dépose alors en surface et le détecteur mesure l'élévation de température sur la surface arrière [14].

Par ailleurs, la mousse étant très poreuse, une partie de l'énergie distribuée par le flash peut directement traverser les cellules ouvertes et éblouir le détecteur. La colle assure donc l'opacité du matériau afin de protéger le détecteur.

L'ajout de colle fait alors apparaître une marche au début du thermogramme (Figure 3.38) [14], due aux transferts par conduction ayant lieu dans ce milieu. La connaissance exacte de l'épaisseur de colle est difficile et complique la résolution du problème.

La diffusivité mesurée ne peut pas être assimilée à la diffusivité phonique réelle du matériau mais à une combinaison de la diffusivité phonique recherchée et d'une diffusivité radiative équivalente. Il est donc important que le milieu soit modélisé en tenant compte des deux transferts (radiatif et conductif) et que la modélisation tienne compte de l'effet multicouche dû à l'ajout de colle.

3.2.2 Démarche de la modélisation

Afin de mettre en place un modèle correspondant au comportement de la mousse de carbone à forte porosité, obstruée aux deux faces par de la colle carbone, le milieu a été modélisé à l'aide de quadripôles thermiques.

Dans cette méthode, chaque phénomène est modélisé par un quadripôle électrique pour lequel le courant serait remplacé par le flux de température et la tension serait remplacée par la température (Figure 3.39). Le matériau avec lequel les expériences ont été réalisées peut être modélisé par plusieurs quadripôles mis en série (Figure 3.40) [14].

Dans le cas étudié, les couches liées aux phénomènes de convection en face avant et face arrière (quadripôles 1 et 5) sont facilement modélisables. De même, en supposant le transfert simplement conductif dans la colle graphite, les couches correspondantes aux épaisseurs de colle (quadripôles 2 et 4) peuvent être aisément ajoutées (quadripôles qui sont considérés comme étant des couches de composite colle+mousse).

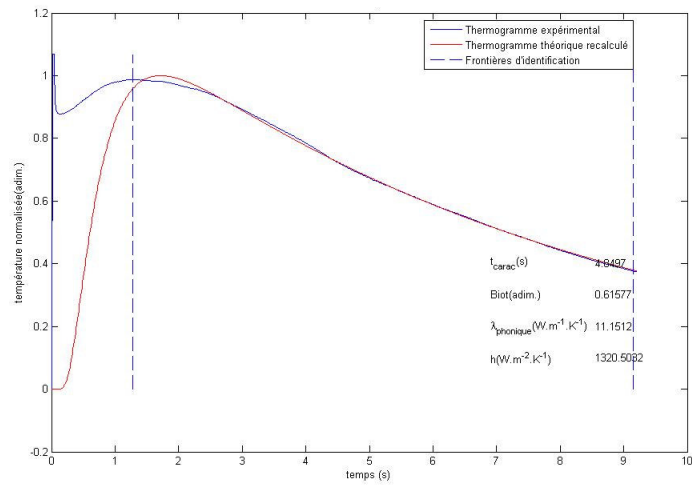


FIGURE 3.36: Approximation d'un thermogramme expérimental par un modèle purement conductif.

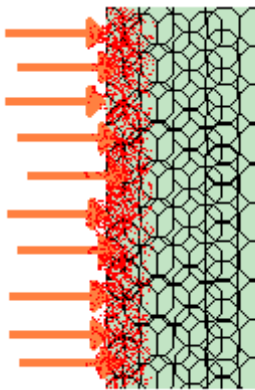


FIGURE 3.37: Absorption en volume.

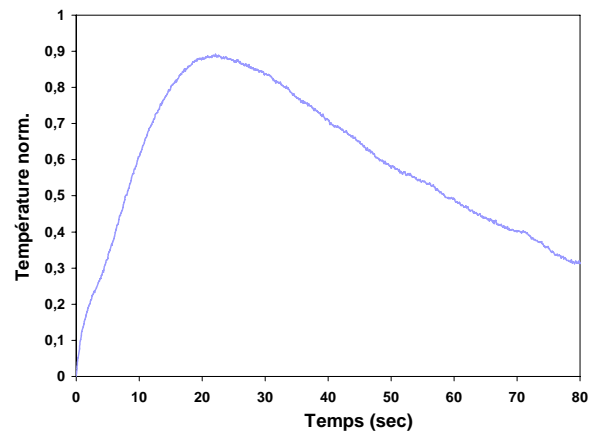
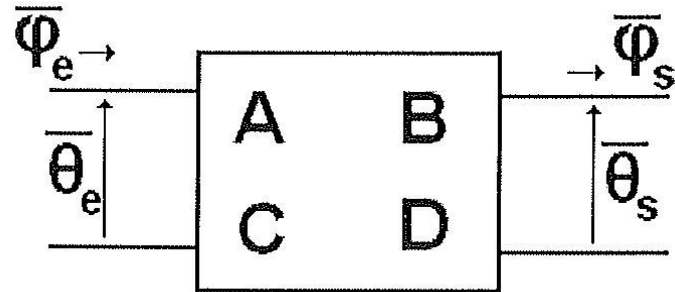


FIGURE 3.38: Thermogramme expérimental sur un assemblage colle+mousse+colle.



$\overline{\varphi}_e$ et $\overline{\varphi}_s$: Flux de chaleur en entrée et en sortie

$\overline{\theta}_e$ et $\overline{\theta}_s$: Elévation de température en entrée et en sortie

A, B, C et D : Paramètres liés aux différents transferts
(Conductif pur, conductif + rayonnement, conditions limites...)

FIGURE 3.39: Principe des quadripôles.

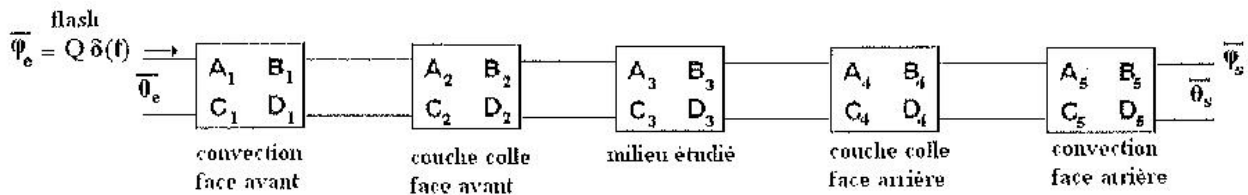


FIGURE 3.40: Modélisation quadripolaire d'un tricouche

Dès lors, seul le transfert dans la mousse de carbone (quadripôle 3) reste complexe. Le flux de chaleur φ au sein de la mousse seule est dû aux contributions du flux conductif φ_{th} et du flux radiatif φ_{rad} [43]. Le modèle consistera en la résolution couplée des équations du transfert radiatif et de la chaleur et à la création d'un quadripôle unique traduisant le transfert conducto-radiatif dans un milieu semi-transparent.

Dans le cas de la résolution couplée des deux équations, il est nécessaire d'estimer cinq paramètres, chacun lié à un des phénomènes mis en jeu :

- L'**épaisseur optique** " τ_0 " (distance que parcourt un photon dans le matériau avant de s'éteindre) liée au transfert radiatif;
- Le **temps caractéristique** de conduction " τ " lié au transfert conductif. Il permettra de remonter à la **diffusivité totale du matériau** " a " car $\tau = e^2/a$, avec e l'épaisseur de mousse ;
- Le **nombre de Planck** " N_{pl} " est un paramètre adimensionné qui traduit l'importance du transfert conductif sur le transfert radiatif ;
- Le **nombre de Biot** lié aux pertes conductives ;
- Le **temps caractéristique de la colle** " τ_2 " lié au transfert conductif dans les épaisseurs de colle. Il permettra de déterminer l'épaisseur de colle.

Chaque paramètre va être évalué grâce à l'algorithme des moindres carrés. Cependant, l'algorithme n'est pas très sensible aux paramètres radiatifs (τ_0 , N_{pl}), il permet juste d'évaluer un comportement ou de comparer un échantillon par rapport à un autre, mais certainement pas d'identifier les propriétés radiatives [14].

Enfin, il est nécessaire, afin d'atteindre la diffusivité thermique " a " (en $m^2.s^{-1}$) du matériau, d'estimer l'épaisseur de l'échantillon, la conductivité thermique de la colle λ_{colle} en ($W.m^{-1}.K^{-1}$), la valeur ρC_p pour le composite colle+mousse (en $J.m^{-3}.K^{-1}$) et ρC_p pour la mousse seule (avec C_p la capacité thermique massique).

L'épaisseur de l'échantillon est mesurée expérimentalement, les capacités thermiques massiques de la mousse et de la colle sont estimées à $680 J.Kg^{-1}.K^{-1}$, il ne reste donc qu'à connaître le λ_{colle} .

La conductivité thermique d'un matériau " λ " est liée à sa masse volumique " ρ ", à la diffusivité thermique " a " et à la capacité thermique massique " C_p " par la relation :

$$\lambda = \mathbf{a} \cdot \rho \cdot \mathbf{C}_p \quad (3.13)$$

La diffusivité thermique " a_{colle} " de la colle a été mesurée par méthode Flash sur des échantillons de colle graphite pure, elle est de $2,96.10^{-6} m^2/s$.

La masse volumique de la colle est de $1762 kg/m^3$, donc la conductivité thermique de la colle λ_{colle} vaut $3,41 W.m^{-1}.K^{-1}$.

Des échantillons de mousses, sèches et densifiées, imprégnées entièrement de colle carbone ont été testés par méthode Flash afin de connaître plus précisément les diffusivités thermiques réelles des couches mousse+colle (Tableau 3.1).

3.2.3 Diffusivité thermique des mousses infiltrées de *pyC* LHA et LFA

3.2.3.1 Résultats

Des mousses 60 et 100ppi, densifiées par du *pyC* LHA et LFA, de densités relatives différentes (0,02 à 0,25) ont été analysées par méthode Flash.

Dans un milieu opaque, on utilise le modèle purement conductif, qui peut être caractérisé par deux paramètres seulement : le temps caractéristique τ et le nombre de Biot (qui traduit les pertes par convection).

Or, dans le cas de nos mousses, si l'on tente d'utiliser ce modèle, les résultats d'identification ne sont pas cohérents (Figure 3.41) et la diffusivité thermique obtenue est trop grande. C'est pourquoi, il est vraiment nécessaire d'utiliser le modèle couplé conducto-radiatif, qui fait intervenir l'épaisseur optique τ_0 et le Nombre de Planck N_{pl} . Les thermogrammes numériques obtenus sont plus fidèles à l'expérience (Figure 3.42) et la diffusivité thermique (qui tient compte du transfert radiatif) est plus faible. Des exemples de thermogrammes expérimentaux sont présentés Figure 3.43.

On s'aperçoit alors que plus la mousse est densifiée, plus la vitesse de montée est élevée : une mousse densifiée conduit donc plus rapidement la chaleur.

Le nombre de Planck " N_{pl} " traduit l'importance du transfert conductif sur le transfert radiatif : plus il est grand, plus le transfert conductif est important. Cette valeur augmente avec la densité, car plus la mousse est densifiée, plus il y a de matière pour le flux conductif (alors que les surfaces émissives propices au flux radiatif diminuent) et plus la tortuosité diminue. Les mousses les plus densifiées sont donc plus favorables au transfert conductif et une densification quasi-totale amènerait à un matériau purement conductif.

Enfin, la partie descendante de la courbe est principalement régie par les pertes convectives, désignées par le nombre de Biot. Ce nombre n'évolue pas significativement avec les différentes mousses.

Cependant, les thermogrammes dépendent fortement de l'épaisseur de l'échantillon et de l'épaisseur de colle. Pour comparer les différentes mousses et quantifier la diffusivité thermique, il est nécessaire de calculer la diffusivité thermique " a " (Figure 3.44).

La diffusivité thermique exprime l'aptitude d'un matériau à transmettre la chaleur plutôt qu'à l'absorber (plus la chaleur met de temps à traverser un matériau, plus sa diffusivité est faible). Cette valeur est différente de la conductivité thermique qui exprime seulement l'aptitude du matériau à conduire la chaleur. Plusieurs données de conductivités et de diffusivités thermiques issues de la littérature ou d'essais préliminaires ont été répertoriées dans le Tableau 3.2 [44].

La diffusivité thermique d'un ligament isolé a été mesurée par microscopie photothermique [45] et vaut $3,36 \cdot 10^{-6} m^2/s$. Cette valeur est plus faible que la diffusivité thermique de l'air (malgré la conductivité thermique de l'air très faible), car le ligament de carbone vitreux a une très forte capacité calorifique massique ($\rho C_p \approx 1,15 \cdot 10^6 J/K/m^3$) par rapport à celle de l'air ($\rho C_p \approx 1200 J/K/m^3$). Cependant, cette diffusivité est supérieure à celle d'une mousse sèche (60ppi et 100ppi) : la tortuosité des ligaments freine la diffusivité de la chaleur dans le bloc de mousse.

	Diffusivité thermique a ($10^{-6}.m^2/s$)
Mousse 60ppi "base <i>pyC</i> LHA " + colle	3,1
Mousse 60ppi "base <i>pyC</i> LFA" + colle	2,2
Mousse 60ppi "base <i>SiC</i> " + colle	1,7
Mousse 100ppi "base <i>pyC</i> LHA" + colle	1,7
Mousse 100ppi "base <i>pyC</i> LFA" + colle	1,4
Mousse 100ppi "base <i>SiC</i> " + colle	1,3

TABLE 3.1: Diffusivité thermique des différents composites mousse+colle.

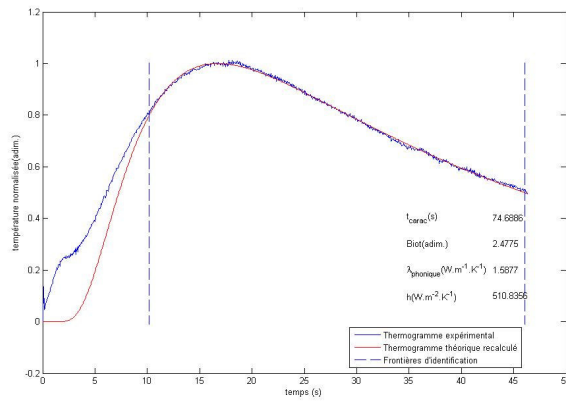


FIGURE 3.41: Approximation d'un thermogramme expérimental tricouche par un modèle purement conductif.

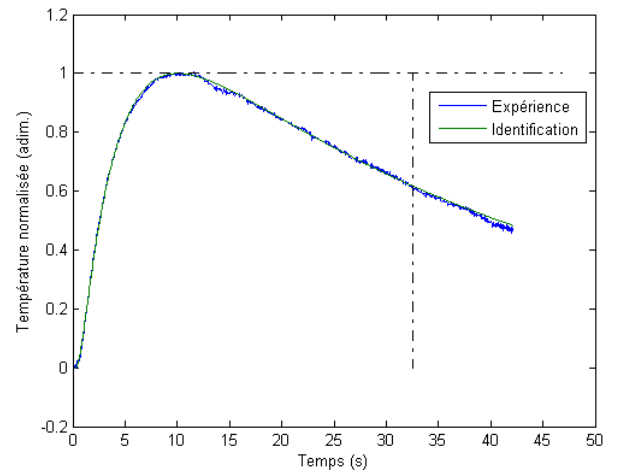
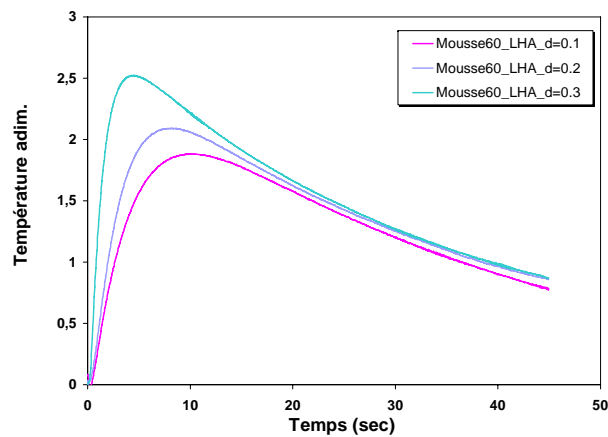


FIGURE 3.42: Approximation d'un thermogramme expérimental tricouche par un modèle conducto-radiatif.


 FIGURE 3.43: Thermogrammes expérimentaux de mousses de 60ppi densifiées par le *pyC* LHA ($\rho^*=0,1$ à $\rho^*=0,3$).

Ce phénomène est confirmé par la baisse de la diffusivité thermique lorsque l'on passe d'une mousse 60ppi ($1,6 \cdot 10^{-6} m^2/s$) à une mousse 100ppi ($8,9 \cdot 10^{-7} m^2/s$). Dans le cas des mousses 100ppi, la section de passage du flux thermique est plus faible et la tortuosité plus grande, la résistance thermique est donc plus importante et la diffusivité thermique est plus basse.

Des essais de diffusivité flash sous vide ont été menés sur des mousses 60 et 100ppi de même densité relative ($\rho^*/\rho_s=0,15$), ces essais ayant pour but d'éliminer la contribution de l'air dans le transport. La mousse 100ppi a toujours une diffusivité thermique plus basse que la 60ppi (Tableau 3.3), ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.

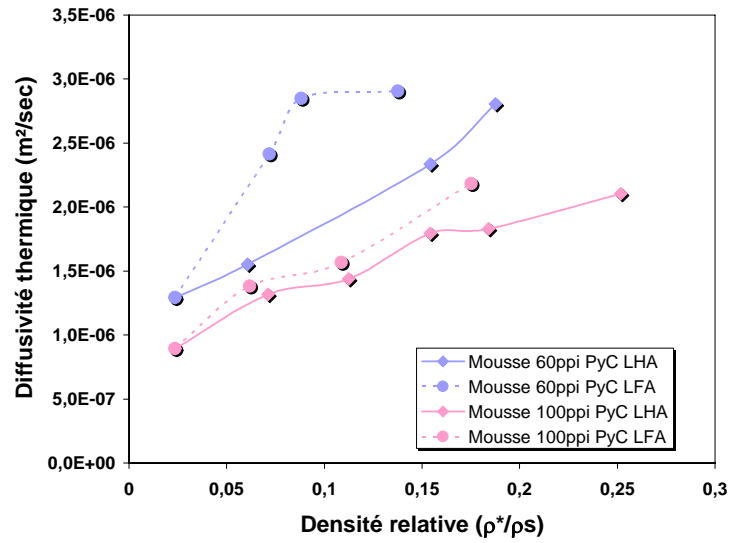
La diffusivité thermique des mousses augmente avec leur densité relative. En effet, excepté le fait que la section des ligaments augmente (et donc que les canaux transporteurs de chaleur sont plus importants) lors de la densification, le *pyC* a une diffusivité thermique ($a=69 \cdot 10^{-6} m^2/s$) [46] beaucoup plus importante que celle du carbone vitreux ($a=3,36 \cdot 10^{-6} m^2/s$) (Tableau 3.4). Dans deux mousses de 60 et 100ppi de densité apparente égale, l'épaisseur de pyrocarbone est plus importante dans le cas de la mousse de 60ppi, ce qui la rend naturellement plus diffusive.

La nature du *pyC* (LHA ou LFA) a plus ou moins d'influence sur la diffusivité thermique. J.M.Vallerot a montré dans sa thèse [25] que malgré son anisotropie élevée, le *pyC* LHA a une diffusivité thermique proche de celle du *pyC* LFA, en raison de ses nombreux défauts intraplans ($FWHM_D$ est proche dans les deux cas, cf. Chap.II : Caractérisation des dépôts base *pyC*). De plus, la mousse est un matériau isotrope à l'échelle macroscopique et le dépôt, et donc les couches de graphène, n'ont pas de direction privilégiée.

Dans le cas des mousses de 60ppi, il semblerait même que les échantillons densifiés par le *pyC* LFA soient plus diffusifs que les échantillons densifiés par le *pyC* LHA. Ce phénomène peut être dû aux erreurs de mesures, estimées à environ 10-15%, et à des inhomogénéités d'épaisseur de dépôt (donc d'épaisseur de canaux transporteurs de chaleur) de la mousse infiltrée de *pyC* LHA, qui sont plus importantes que dans le cas de la mousse infiltrée de *pyC* LFA (voir chapitre 2).

3.2.3.2 Conclusion

Cette étude sur la diffusivité thermique des mousses de carbone infiltrées de *pyC* LHA et LFA confirme qu'il est possible d'augmenter la diffusivité thermique des mousses sèches en jouant sur le temps de densification. Le paramètre principal influençant la diffusivité thermique est la géométrie de la mousse initiale (taille des pores), auquel il faut vraisemblablement ajouter l'homogénéité d'épaisseur de dépôt. La nature du *pyC* n'est pas déterminante.


 FIGURE 3.44: Diffusivité thermique des différentes mousses de 60 et 100ppi densifiées par le *pyC*.

Matériau	Conductivité thermique (W/mK)	Diffusivité thermique ($10^{-6}.m^2/s$)
Air	0,025	20,2
Ligament isolé	3,4	3,36
Mousse sèche 60ppi	0,085	1,6
Mousse sèche 100ppi	0,085	0,89

TABLE 3.2: Conductivité et diffusivité thermique de l'air et de plusieurs matériaux.

	Mousse 60ppi	Mousse 100ppi
Diffusivité thermique ($10^{-6}.m^2/s$)	2,33	1,80
Diffusivité thermique "sous vide" ($10^{-6}.m^2/s$)	1,96	1,32

 TABLE 3.3: Diffusivité thermique de mousses de 60 et 100ppi ($\rho^*/\rho_s=0,15$) sous air et sous vide.

3.2.4 Diffusivité thermique des mousses infiltrées de *SiC*

3.2.4.1 Résultats

Des mousses de 60 et 100ppi, densifiées par le *SiC* et de densités relatives différentes (0,01 à 0,15) ont été analysées par méthode Flash. Les thermogrammes ont la même allure que ceux obtenus sur mousses infiltrées de *pyC*.

Lorsque la densité relative augmente :

- L'épaisseur optique τ_0 , qui traduit l'augmentation de l'opacité de la mousse, augmente ;
- Le temps caractéristique, qui agit sur la vitesse de montée du thermogramme, diminue (la mousse densifiée conduit mieux la chaleur) ;
- Le Nombre de Planck N_{Pl} , qui traduit l'importance du transfert conductif par rapport au transfert radiatif, augmente ;
- Le nombre de Biot, qui traduit les pertes convectives, n'évolue pas significativement.

De la même façon, il est possible de calculer la diffusivité thermique " a " (Figure 3.45).

Pour de faibles densités relatives ($<0,05$), la diffusivité thermique des mousses de 60 et 100ppi augmente rapidement. Ce phénomène paraît normal : lors de la densification, les ligaments s'épaississent et les canaux transporteurs de chaleur sont plus efficaces.

De plus, le *SiC* a une diffusivité thermique ($a = 37,5 \cdot 10^{-6} \cdot m^2/s$) [47] [48] plus importante que celle du carbone vitreux (Tableau 3.4).

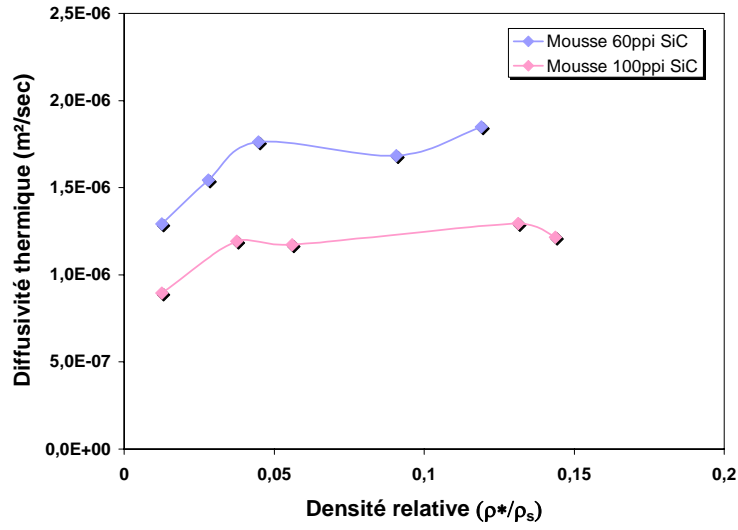
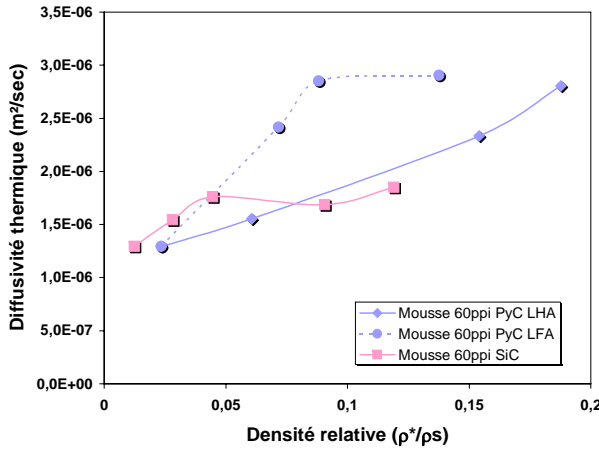
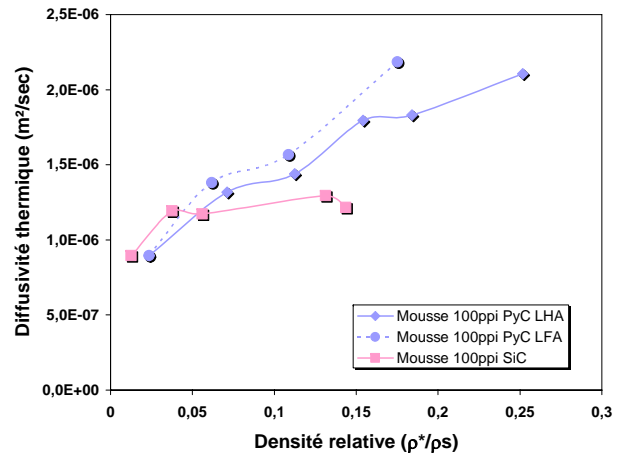
Cependant, pour des densités relatives plus élevées, la diffusivité thermique semble stagner. Ceci pourrait être dû aux inhomogénéités d'épaisseur de dépôt dans la mousse. En effet, pour des durées de densification longues, l'épaisseur de dépôt à cœur augmente moins rapidement (cf. Chap.II : Elaboration des mousses base SiC). Comme les essais ont été réalisés à partir d'échantillons découpés, et sans considérer les faces enduites de colle, ce sont plutôt les zones proches du cœur des échantillons qui ont été sollicitées.

La diffusivité thermique des mousses densifiées de *SiC* reste toujours plus basse que celle d'un ligament isolé. La situation est la même que pour les mousses infiltrées de *pyC* : la tortuosité des ligaments freine la diffusion de la chaleur.

Les mousses de 60ppi infiltrées de *SiC* sont également plus diffusives que les mousses 100ppi : les ligaments plus nombreux font obstacle au passage de la chaleur et l'épaisseur de dépôt (plus diffusif) est plus important dans le cas des mousses 60ppi.

3.2.4.2 Comparaison des diffusivités de mousses base *pyC* et base *SiC*

Les Figures 3.46 et 3.47 comparent la diffusivité thermique des mousses de 60 et 100ppi densifiées par du *pyC* LHA et LFA et par du *SiC* et le Tableau 3.4 répertorie les données thermiques du *pyC* et du *SiC* établies dans la littérature [46] [47] [48] [49].


 FIGURE 3.45: Diffusivité thermique des différentes mousses de 60 et 100ppi densifiées par le *SiC*.

 FIGURE 3.46: Diffusivité thermique des mousses de 60ppi densifiées par le *pyC* LHA et LFA et par le *SiC*.

 FIGURE 3.47: Diffusivité thermique des mousses de 100ppi densifiées par le *pyC* LHA et LFA et par le *SiC*.

	Mousse carbone vitreux	Pyrocarbone <i>pyC</i>	Carbure de silicium <i>SiC</i>
Capacité calorifique C_p ($J/Kg/K$)	680	680	750
Conductivité thermique λ (W/mK)	0,085	80	90
Diffusivité thermique a ($10^{-6}.m^2/s$)	1,6	69	37,5

TABLE 3.4: Conductivité et diffusivité thermique du pyrocarbone et du carbure de silicium.

Pour des densités relatives faibles, les mousses infiltrées de *SiC* paraissent légèrement plus diffusives que les mousses infiltrées de *pyC*. Cependant, les dépôts sont encore peu épais et n'ont encore que peu d'influence sur la diffusivité (les erreurs de mesure sont aux alentours de 10-15%).

Pour une densité relative plus élevée, ce sont les mousses densifiées par le *pyC* qui deviennent plus diffusives : le *pyC* déposé à la surface des ligaments de l'étude est plus diffusif que le *SiC* (Tableau 3.4). Cette tendance pourrait également être due aux inhomogénéités d'épaisseur de dépôt, qui sont plus importantes dans les mousses infiltrées de *SiC*. En effet, pour une même densité relative (par exemple $\rho^*/\rho_s = 0,1$), l'homogénéité d'épaisseur de dépôt d'une mousse base *SiC* est moins bonne que celle d'une mousse base *pyC* (Figure 3.48).

3.2.4.3 Conclusion

Après cette étude sur les propriétés thermiques des mousses de carbone vitreux base *pyC* ou *SiC*, nous avons montré que la diffusivité des mousses augmente avec la densification (elle est multipliée par 3 dans le cas du pyrocarbone, pour une densité relative de 0,14-0,18). Les valeurs atteintes sont cependant encore relativement faibles. Les mousses infiltrées de *pyC* LFA, qui ont des dépôts très homogènes tout au long de la mousse, atteignent les valeurs de diffusivité thermique les plus élevées ($a = 2,5 \cdot 10^{-6} m^2 s^{-1}$ pour $\rho^*/\rho_s \approx 0,1$).

A titre d'exemple, des textures de fibres de carbone de type freinage, densifiées de *pyC* LRe ou LL, ont des diffusivités thermiques dans le sens z de l'ordre de 3,3 à 3,7 $10^{-6} m^2 s^{-1}$.

Pour des applications où l'on recherche une diffusivité élevée (par exemple, dans le cas des diffuseurs pour piles à combustible), une augmentation très significative de la diffusivité pourrait vraisemblablement être obtenue en infiltrant du *pyC* laminaire rugueux au sein d'une mousse de 60ppi (dans les composites C/C, le gain est d'un facteur 2). La densité relative sera choisie de sorte à avoir la diffusivité thermique la plus élevée possible, sans toutefois réduire la perméabilité.

Dans le cas contraire (recherche d'un isolant thermique à résistance mécanique accrue), des mousses de 100ppi devraient être privilégiées du fait de leurs meilleures caractéristiques mécaniques ($\Delta\sigma^R$ plus faible) et de leur diffusivité thermique plus faible. La densité relative devra être la plus faible possible à condition d'atteindre une résistance à l'écrasement suffisante.

3.3 Etude de la perméabilité des mousses

Les mousses de carbone vitreux à forte porosité sont des matériaux très perméables. Elles sont alors susceptibles d'être utilisées pour l'écoulement des fluides à haute température, par exemple comme membranes d'échange dans les piles à combustible, comme filtres pour métaux liquides ou comme brûleurs.

Dans ce chapitre, la perméabilité des mousses de carbone a donc été caractérisée pour des échantillons de différentes tailles de pores (60 et 100ppi), à l'état brut puis densifiées (à différents stades). Cette propriété étant uniquement liée à la géométrie du milieu poreux et non à sa composition, l'étude a été effectuée simplement à partir des mousses de pyrocarbone. Les résultats expérimentaux seront ensuite discutés à l'aide d'un modèle structural cubique.

3.3.1 Mesures expérimentales de la perméabilité des mousses de carbone

3.3.1.1 Principe

Dans le cas de mousses poreuses telles que les mousses de carbone, la perméabilité peut être décrite par les équations de Forchheimer [15] [16] :

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{2P_s L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (3.14)$$

Avec P_e et P_s , les pressions à l'entrée et à la sortie de la mousse ; v_s la vitesse du gaz qui traverse la mousse, L l'épaisseur de l'échantillon ; μ et ρ la viscosité et la densité du gaz (souvent argon ou azote).

Le paramètre k_1 représente la perméabilité de Darcy et le paramètre k_2 la perméabilité non-darcienne. Les deux valeurs k_1 et k_2 ne sont fonctions que des caractéristiques géométriques de l'échantillon et sont donc considérées comme constantes lors d'une mesure de perméabilité (même si les conditions d'écoulement changent).

Le premier terme de l'équation de Forchheimer ($\mu v_s/k_1$) représente les pertes d'énergie dues à la viscosité du fluide à faible vitesse et le terme en ($\rho v_s^2/k_2$) représente les pertes d'énergie cinétique, représentatives des grandes vitesses. Innocentini et al. [50] ont montré que pour de faibles vitesses, le terme darcien représente plus de 98% de la perte de charge, le terme en v^2 peut donc être négligé. Une étude a été menée sur les mousses afin de vérifier cette hypothèse.

La loi qui relie la pression du gaz et sa vitesse dépend du régime d'écoulement. Dans notre cas, la pression étant inférieure ou égale à la pression atmosphérique et la porosité de la mousse étant extrêmement élevée, il peut y avoir trois régimes :

- Le régime visqueux classique ou régime de Darcy, qui prend en compte le transfert convectif. La perméabilité associée est notée K (m^2) ;
- Le régime raréfié ou régime de Knudsen ou de Klinkenberg. D_K est le coefficient de diffusion de Knudsen (m^2/s). Le flux de Klinkenberg vient s'ajouter au flux visqueux de Darcy, car les deux modalités de transfert agissent en parallèle ;
- Le régime inertiel ou régime de Forchheimer. β est la passabilité en m^{-1} et $1/\beta$ correspond à la perméabilité non darcienne [16]. Le transfert inertiel et le transfert visqueux agissent en série.

Le flux et donc la vitesse totale sont soumis aux trois régimes d'écoulement en même temps. Le gradient de pression dépend donc des coefficients D_K , K et β et de la vitesse totale v_s :

$$-\frac{dP}{dx} = \left(\frac{D_k}{P} + \frac{K}{\mu} \right)^{-1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (3.15)$$

C.Gaborieau [51] a étudié la prédominance des régimes d'écoulement pour des mousses 60 et 100ppi sèches et densifiées (Figure 3.49), en utilisant deux nombres sans dimensions : le nombre de Knudsen " K_n ", qui exprime le degré de raréfaction du gaz, et le nombre de Reynolds "Re". Les domaines de transfert sont délimités en calculant le nombre de Reynolds en fonction du rapport K_n/K_n^* (où K_n^* est la valeur de K_n lorsque le transfert visqueux égale le transfert raréfié).

La Figure 3.49 montre la position des mousses 60 et 100ppi, sèches et densifiées dans la classification établie par C.Gaborieau : quelle que soit la mousse utilisée, le régime continu visqueux (Darcy) est prépondérant, ce qui confirme les hypothèses d'Innocentini et al. Expérimentalement, il est possible de se placer dans un régime raréfié non inertiel (régime de Knudsen) à basse pression ou lorsque les mousses ont de très petits pores. Dans la suite de l'étude, nous négligerons donc le terme en v^2 et calculerons la perméabilité des mousses en considérant une loi linéaire entre P et v_s .

3.3.1.2 Description de l'installation

L'appareillage représenté Figure 3.50 est utilisé pour caractériser la perméabilité. L'échantillon de mousse est cylindrique, d'épaisseur et de diamètre 10mm, placé dans une cellule hermétique. Pour s'assurer que le gaz ne circule pas préférentiellement à l'extérieur de l'échantillon (contre la paroi interne de la cellule), la mousse a été délicatement insérée dans un tuyau en caoutchouc (préalablement dilaté dans de l'éther de pétrole), lui-même placé à l'intérieur de la cellule (Figure 3.51). Pour une valeur de pression de sortie P_s donnée, on injecte le gaz neutre (azote) à travers la mousse en contrôlant son débit et on relève la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'échantillon. L'expérience est entièrement automatisée : le pilotage et l'acquisition sont effectués grâce au logiciel "Labview". La pression P_s est régulée à l'aide d'un capteur de pression et d'une vanne motorisée asservie (Figure 3.50). Le débit de gaz est également régulé à l'aide d'un débitmètre massique et le gradient de pression est mesuré grâce à un capteur de pression différentiel.

Il est possible de mesurer deux types de perméabilités distinctes : la perméabilité apparente et la perméabilité de convection.

Tout d'abord, la perméabilité apparente se détermine en 3 étapes :

- Il faut faire varier le débit d'azote qui traverse la mousse et mesurer la différence de pression de part et d'autre de l'échantillon pour chaque valeur de débit ;
- Ensuite, il est nécessaire de tracer la courbe $\Delta P=f(Q)$ (Figure 3.52), et de calculer le coefficient directeur de la droite obtenue ;
- Puis, il est possible de déduire la perméabilité apparente grâce à la formule :

$$K_{app} = \frac{\mu H}{\text{pente} * S} \quad (3.16)$$

en connaissant la viscosité de l'azote μ , la hauteur H et la surface S de l'échantillon.

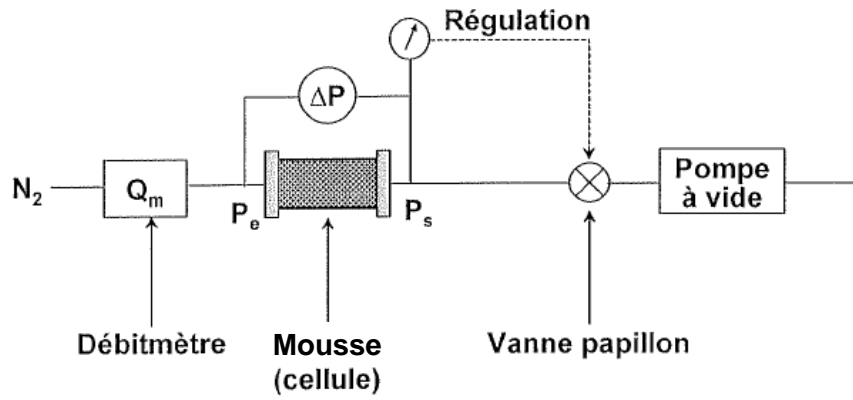


FIGURE 3.50: Principe de la mesure de perméabilité d'une mousse.

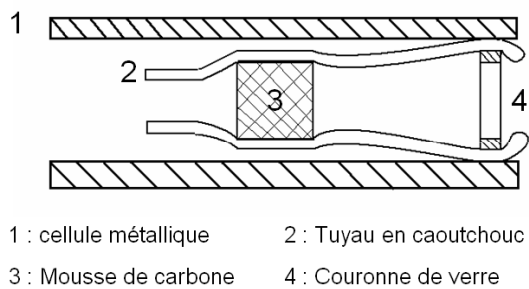


FIGURE 3.51: Montage utilisé pour les mesures de perméabilité.

Pour déterminer la perméabilité due uniquement au phénomène de convection, le même travail est effectué mais pour plusieurs valeurs de pression. A chaque pression correspondra une valeur de perméabilité apparente et il est possible de tracer $K_{app}=f(P_{abs})$ (Figure 3.53).

Une fois cette droite tracée, la perméabilité de convection se déduit par la relation :

$$K^c = \text{pente} * P_0 * \frac{T_{amb}}{T_0} \quad (3.17)$$

où P_0 et T_0 sont les valeurs de T et P dans les conditions standards et $T \cong 300K$.

3.3.1.3 Résultats

Des expériences ont préalablement été réalisées à vide, afin de s'assurer que le système de confinement de l'échantillon dans la cellule n'introduit pas de perte de charge supplémentaire.

La Figure 3.56 présente l'évolution de la perméabilité en Darcy (D, $1D=9,87.10^{-13}m^2$) des mousses 60 et 100ppi en fonction de leur densité relative.

On s'attend à ce que la perméabilité dépende directement de la géométrie de la mousse, car le volume disponible pour le mouvement convectif évolue au cours de la densification. Effectivement, on observe une nette diminution de la perméabilité avec la densité relative pour les deux types de mousse. Plus les pores à l'intérieur de la mousse sont obstrués, plus la traversée du milieu est difficile pour le fluide.

De même, les mousses 100ppi sont moins perméables que les mousses 60ppi. Ce résultat traduit le fait que la perméabilité ne dépend pas uniquement de la proportion du volume poreux ε , qui est sensiblement le même dans les deux cas, mais dépend aussi de sa géométrie, c.à.d. de la taille des pores ou des cellules de la mousse.

3.3.2 Modélisation de la perméabilité par un modèle cubique

3.3.2.1 Description du modèle

La perméabilité est largement reliée aux données géométriques de la mousse, spécifiquement à sa porosité et à la taille de ses pores. Dans ce paragraphe, le but est de développer un modèle structurale qui décrive suffisamment bien la mousse et son évolution au cours de la densification, puis de calculer numériquement la perméabilité associée et de la comparer à celle obtenue expérimentalement.

Le modèle choisi est directement inspiré du modèle simplifié d'Ashby [7] : un assemblage périodique d'éléments cubiques de diamètre initial "a", caractérisés par des arêtes (ligaments) à section carrée d'épaisseur "e" (Figure 3.54).

Au cours de la densification, on suppose que la forme cubique se conserve et que les ligaments se recouvrent d'un dépôt d'épaisseur "r" (Figure 3.55).

Le volume de solide dans une maille du modèle est donné par :

$$V_s = (e + 2r)^3 + 3(e + 2r)^2(a - e - 2r) \quad (3.18)$$

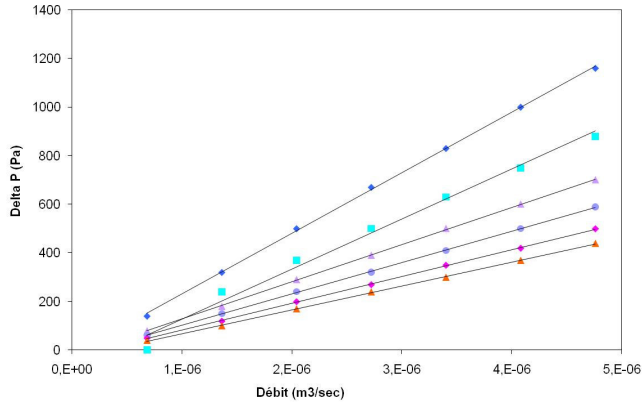


FIGURE 3.52: Différence de pression en fonction du débit pour différentes valeurs de P_{Totale} (de 4 à 10,7kPa).

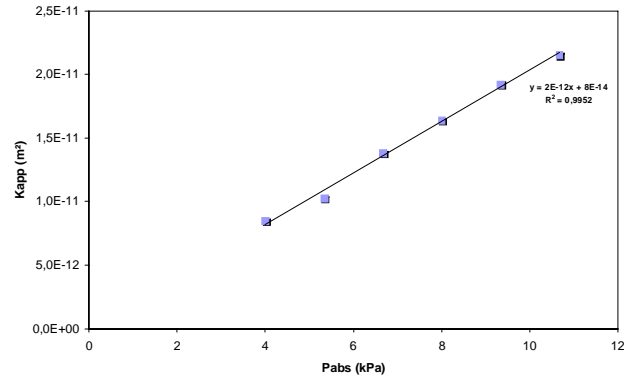


FIGURE 3.53: Perméabilité apparente en fonction de la pression.

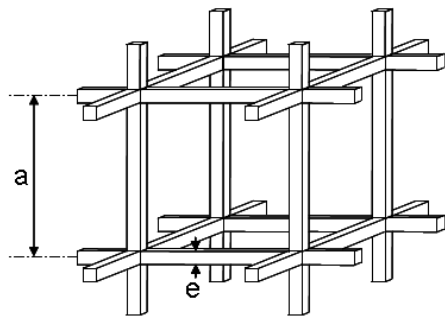


FIGURE 3.54: Cellule élémentaire cubique.

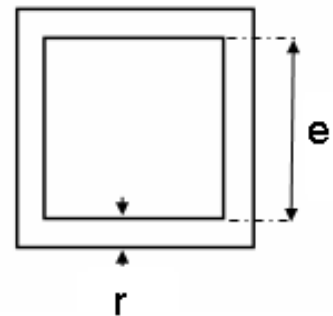


FIGURE 3.55: Section d'un ligament avec dépôt.

Et la densité relative ρ^*/ρ_s se calcule facilement :

$$\rho^* = \frac{\text{masse}_{\text{solide}}}{\text{volume}_{\text{total}}} = \frac{\mathbf{m}_s}{\mathbf{a}^3} \quad (3.19)$$

et

$$\rho_s = \frac{\text{masse}_{\text{solide}}}{\text{volume}_{\text{solide}}} = \frac{\mathbf{m}_s}{\mathbf{V}_s} \quad (3.20)$$

alors, si l'on pose $u = \frac{e}{a}$, $v = \frac{r}{a}$ et $w = u + 2v$:

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} = \frac{\mathbf{V}_s}{\mathbf{a}^3} = (\mathbf{u} + 2\mathbf{v})^3 + 3(\mathbf{u} + 2\mathbf{v})^2(1 - \mathbf{u} - 2\mathbf{v}) = \mathbf{w}^3 + 3\mathbf{w}^2(1 - \mathbf{w}) \quad (3.21)$$

La porosité ε est donc égale à $\varepsilon = 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} = 1 - w^3 - 3w^2(1 - w)$. On peut définir la taille des fenêtres de cellules " ϕ " qui vont limiter le passage du fluide :

$$\phi = \mathbf{a} - \mathbf{e} - 2\mathbf{r} = \mathbf{a}(1 - \mathbf{u} - 2\mathbf{v}) = \mathbf{a}(1 - \mathbf{w}) \quad (3.22)$$

Dans le cas de ce milieu modèle, les paramètres a et e restent constants au cours de la densification et seule " r " l'épaisseur de dépôt varie. Au début de la densification, $r=v=0$ et $w=e/a$, ensuite, au cours du dépôt, r , v et donc w augmentent avec ρ^*/ρ_s .

Si l'on propose une forme générale pour la perméabilité du type : $K = C_0 \cdot \varepsilon \cdot \phi^2$ (C_0 constant), alors on a :

$$\mathbf{K} = \mathbf{C}_0 \cdot \varepsilon(\mathbf{w}) \cdot (1 - \mathbf{w})^2 \cdot \mathbf{a}^2 \quad (3.23)$$

Etant donné que w est directement relié à ρ^*/ρ_s et ce, quel que soit a , (Equation 3.21), il est possible de tracer K en fonction de la densité relative ρ^*/ρ_s et du paramètre d'échelle a (qui est inversement proportionnel au nombre de ppi).

3.3.2.2 Résultats

Une série de données nous a permis d'évaluer la valeur de la constante C_0 : $C_0 = 1/425$.

Les courbes correspondant au calcul numérique ont été obtenue en faisant varier r (et donc w) et en calculant des valeurs de K (Equation 3.23) et de ρ^*/ρ_s (Equation 3.21) associées.

La Figure 3.56 compare les évolutions de la perméabilité calculée à partir de l'équation 3.23 et des valeurs expérimentales, en fonction de la densité relative des mousses 60 et 100ppi.

Les évolutions prédites sont alors en bon accord avec les résultats expérimentaux (pour les deux types de mousse).

Pour une même valeur de densité relative (et donc pour une même valeur de w), le modèle prédit un rapport de perméabilités K_{60ppi}/K_{100ppi} :

$$\frac{\mathbf{K}_{60ppi}}{\mathbf{K}_{100ppi}} = \left(\frac{100}{60}\right)^2 \simeq \mathbf{2,78} \quad (3.24)$$

Pour les faibles valeurs de densité relative, le modèle s'écarte des valeurs mesurées. Le modèle étant basé à l'origine pour des lits fluidisés de particules, il est peu surprenant qu'il ne soit plus valide pour de très grands degrés de porosités qui ne sont pas atteignables par empilement de sphères.

Des calculs de perméabilité ont été réalisés pour différents milieux poreux modèles.

Higdon et Ford ont modélisé l'écoulement au sein de trois réseaux fibreux cubiques [52].

Molls a élaboré un modèle structural plus complexe à partir d'une cellule de Kelvin (tetrakaidécaèdre) avec une géométrie des bords de Plateau très fidèle à celle des mousses de carbone [53]. Il a réalisé un maillage 3D au travers duquel il a simulé un écoulement laminaire d'air suivant les deux directions (001) et (111). L'explication de ce modèle structural dans la loi empirique $K = C_0 \varepsilon \phi^2$ rend beaucoup mieux compte de l'évolution de la perméabilité pour les plus faibles valeurs de densité relative. De plus, les calculs d'écoulement aboutissent à des valeurs de perméabilité légèrement plus élevées mais du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales.

3.3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, la perméabilité des mousses de carbone vitreux infiltrées jusqu'à des densités relatives d'environ 0,25 a été mesurée. Un modèle structural simple (comparable à celui proposé par Gibson et Ashby pour l'analyse mécanique) a été proposé afin de décrire l'évolution de la perméabilité au cours de l'infiltration. La perméabilité décroît lorsque la densité relative augmente, du fait de la diminution à la fois du volume poreux et de la taille des ouvertures des cellules de la mousse, dûe à l'épaississement des ligaments. Le modèle cubique développé représente assez fidèlement les résultats expérimentaux, excepté pour les densités relatives les plus faibles.

D'autres modèles structuraux périodiques, plus fidèles à la morphologie réelle des mousses, permettraient sans doute de mieux décrire l'évolution de la perméabilité au cours de l'infiltration. Une alternative consisterait à simuler l'écoulement au sein du milieu, à partir de maillage 3D élaborés à partir d'image de tomographie X [52] [53] [54].

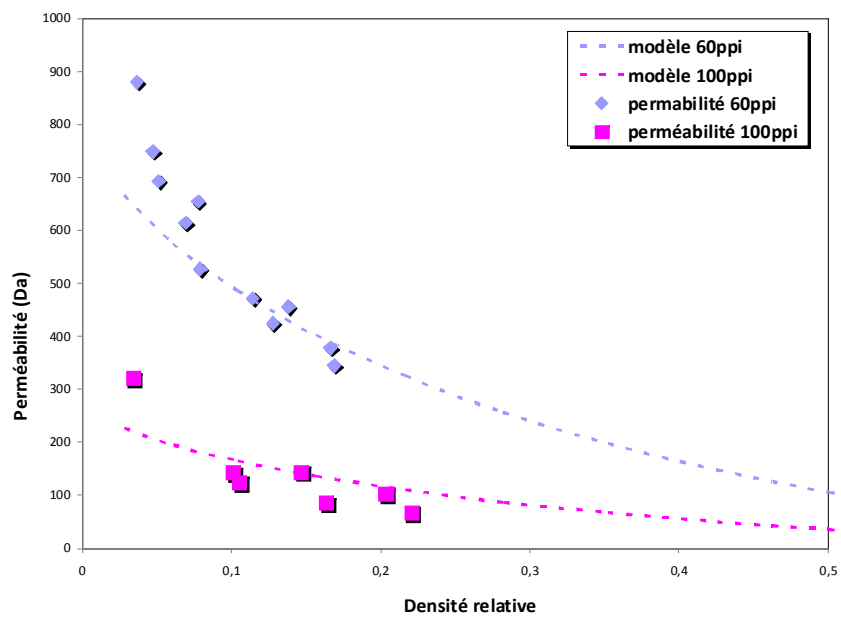


FIGURE 3.56: Evolution de la perméabilité (valeurs expérimentales et calculées) en fonction de la densité relative pour des mousses de carbone de 60 et 100ppi.

Conclusion générale

Bilan des travaux

L'objectif de cette étude était de renforcer par CVD des mousses de carbone vitreux à forte porosité (98%) par un dépôt de pyrocarbone (*pyC*) ou de carbure de silicium (*SiC*), en vue d'applications comme absorbeurs de chocs ou membranes des piles à combustible. Pour cela, une recherche bibliographique a été réalisée, suivie d'une étude sur l'élaboration des mousses base *pyC* ou *SiC* pour finir sur une étude de caractérisations physiques (mécanique, thermique, perméabilité) des mousses infiltrées.

La démarche que nous avons suivie s'est déroulée de la façon suivante :

L'étape préliminaire a consisté à caractériser le substrat de façon approfondie, afin de mieux expliquer son comportement lors de la densification. Des microtomographies 3D ont été effectuées à partir de différentes mousses sèches (de 60 et 100ppi). Il a ainsi été possible d'évaluer, grâce à une analyse numérique des images, le taux de porosité, les dimensions caractéristiques des pores, l'épaisseur des ligaments et la surface spécifique.

Une fois le substrat caractérisé, nous avons étudié, lors de la première étape, la cinétique de dépôt de pyrocarbone à partir du propane (sur les deux mousses 60ppi et 100ppi). Le but était d'adapter les conditions (température, pression, temps de séjour), précédemment établies pour un substrat plan, à des matériaux cellulaires et d'obtenir, dans tout le volume poreux, des dépôts de *pyC* laminaire hautement anisotrope (LHA) et laminaire faiblement anisotrope (LFA), avec une vitesse de dépôt optimisée (c.à.d. élevée tout en gardant une épaisseur de dépôt homogène).

Pour les deux mousses de 60 et 100ppi, les conditions de vitesse optimale qui permettent d'aboutir à un dépôt de *pyC* LHA ou LFA relativement homogène ont été précisément déterminées. Le pyrocarbone LHA est obtenu pour une maturation assez avancée de la phase gazeuse ($T=1050^{\circ}C$, $P=5kPa$, $t_s = 3s$). La vitesse est dans ce cas de l'ordre de $3,5\mu m/h$. Le pyrocarbone LFA est lui déposé dans des conditions de plus faible maturation ($T=1050^{\circ}C$, $P=5kPa$, $t_s = 0,2s$) et avec une vitesse d'infiltration de l'ordre de $1\mu m/h$. Des améliorations de l'homogénéité d'épaisseur de dépôt sont possibles, en particulier dans le cas du *pyC* LHA, mais celles-ci ont lieu au dépend de la vitesse d'infiltration.

La nature des dépôts, c.à.d. leur structure à l'échelle atomique et leur texture à l'échelle microscopique, a été vérifiée par microspectroscopie Raman, grâce à la méthode développée par J.M.Vallerot. La morphologie a été observée au MEB et l'homogénéité d'épaisseur de dépôt a été vérifiée par microscopie optique, en établissant des cartographies (épaisseur de dépôt le long des axes vertical et

horizontal).

Pour clore l'étude sur le pyrocarbone, des microtomographies ont été réalisées à partir de mousses base *pyC* et une comparaison a pu être effectuée entre une mousse sèche et une mousse densifiée : les résultats permettent de décrire de façon quantitative l'évolution de la géométrie de la mousse lors de la densification.

Lors de la deuxième étape, nous avons étudié la cinétique de dépôt de SiC à partir du mélange *MTS/H₂* au sein des mousses 60ppi. L'influence des différents paramètres : la température (T), la pression (P), le rapport des débits $\alpha = Q_{H_2}/Q_{MTS}$ ainsi que le débit total a été évaluée.

L'étude cinétique a montré l'existence d'au moins trois régimes cinétiques : (i) le régime limité par les phénomènes de transfert de masse (RTM), à température élevée ($T > 1050^\circ\text{C}$) et pression intermédiaire, où les réactions chimiques sont rapides par rapport aux phénomènes de transport des espèces gazeuses, (ii) le régime chimique 1 (RCC1), à basse température ($T < 850^\circ\text{C}$), où la décomposition du MTS en espèces intermédiaires plus réactives limite la cinétique et (iii) le régime chimique 2 (RCC2), à des températures intermédiaires ($850^\circ\text{C} < T < 1050^\circ\text{C}$), où les réactions hétérogènes en surface de la mousse déterminent la vitesse de dépôt.

Dans un premier temps, le but était d'obtenir des dépôts de SiC stœchiométrique et homogène en composition, structure et épaisseur. Une fois élaborés, les dépôts de SiC ont été analysés par microsonde X et par microspectroscopie Raman afin de connaître la composition élémentaire et les phases présentes (SiC, C ou Si libres). Comme pour les dépôts de *pyC*, la morphologie a été observée au MEB et l'homogénéité a été vérifiée par microscopie optique.

Les conditions optimales de densification ont été choisies au sein du régime RTM : $T = 1050^\circ\text{C}$, $P = 10\text{kPa}$, $\alpha = 3$, avec $Q_{\text{total}} = 200\text{sccm}$. La vitesse obtenue est de $12\mu\text{m/h}$ dans le cas d'une mousse 60ppi, valeur nettement supérieure aux vitesses de dépôt des *pyC* LHA ($R = 4,1\mu\text{m/h}$) ou LFA ($R = 1,1\mu\text{m/h}$).

Dans un second temps, les dépôts de *SiC* excédentaires en carbone (*SiC-C*) ou en silicium (*SiC-Si*) ont été étudiés. Les conditions d'élaboration de *SiC-C* sont obtenues pour une phase gazeuse très riche en MTS : $T = 1050^\circ\text{C}$, $P = 5\text{Pa}$, $\alpha = 0,05$, avec $Q_{\text{total}} = 52,5\text{sccm}$. En revanche, le *SiC-Si* est déposé à plus basse température et pour une composition initiale riche en H_2 (régime RCC-2 haute pression) : $T = 925^\circ\text{C}$, $P = 10\text{kPa}$, $\alpha = 5$, avec $Q_{\text{total}} = 200\text{sccm}$.

La nature, la morphologie et l'homogénéité d'épaisseur de dépôt au sein des mousses ont été vérifiées. Il s'avère que l'homogénéité d'épaisseur de dépôt est bien meilleure dans le cas des dépôts *SiC-C* mais là encore, parce que les vitesses de dépôts sont bien inférieures ($0,7\mu\text{m/h}$).

Lors d'une troisième étape, des essais de compression des mousses densifiées ont été menés. Tout d'abord, des tests ont été effectués à partir de mousses sèches, qui ont permis de définir la procédure d'essais la plus judicieuse compte tenu des applications visées et de caractériser l'état de référence des mousses 60 et 100ppi.

Ensuite, une série d'essais a été réalisée sur des mousses 60 et 100ppi densifiées par le *pyC* ou le *SiC*, avec des densités relatives variant de 0,02 à 0,15. Les courbes d'écrasement montrent qu'il est possible d'augmenter considérablement la contrainte moyenne à l'écrasement en augmentant la densité

relative de la mousse par densification par le *pyC* ou le *SiC*. Une densification plus importante conduit à deux effets antagonistes du point de vue de l'énergie absorbée : une augmentation de la contrainte moyenne au palier (hauteur du plateau) et une réduction de la déformation maximale (longueur du plateau) avant d'atteindre l'étape finale de «durcissement», correspondant à la compacité maximale des débris. Le premier effet étant de loin prédominant, l'énergie absorbée augmente de façon très significative, linéairement avec la densité relative de la mousse. Les échantillons densifiés par le *SiC* présentent une grande dispersion de la contrainte autour de la valeur moyenne. Cette caractéristique, qui provient de la déformation à la rupture faible du *SiC*, par rapport au *pyC*, rend plus délicate son utilisation en tant que protection contre les impacts.

Lors d'une quatrième étape, des essais sur un banc de diffusivité Flash ont été réalisés à température ambiante afin de caractériser la diffusivité thermique des différentes mousses (base *pyC* LHA, LFA ou base *SiC*). La diffusivité thermique, particulièrement faible à l'état initial, augmente fortement avec la densité relative des mousses. Le transfert de chaleur étant assuré principalement par conduction le long des ligaments de la mousse, la diffusivité augmente avec l'épaisseur des dépôts. Les mousses base *pyC* LFA sont plus diffusives que les mousses base *SiC*. En revanche, la valeur de ρC_p étant plus élevée pour le *SiC*, la conductivité thermique des mousses de *SiC* peut s'avérer supérieure à celle des mousses de *pyC*. De plus, les inhomogénéités d'épaisseur de dépôt pourraient être à l'origine du comportement médiocre des mousses densifiées par le *SiC*.

Les valeurs de diffusivité thermique atteintes sont cependant encore relativement faibles comparées aux valeurs obtenues pour les matériaux massifs ou les composites fibreux.

Dans la dernière étape, la perméabilité des mousses a été mesurée en fonction de la densité relative, à l'aide d'un banc de mesure automatisé. La perméabilité diminue lorsque la taille des cellules diminue et lorsque la densité relative augmente. Un modèle structural de la mousse, reliant ces deux paramètres, a été développé. Il permet de mettre en évidence une loi de la forme $K = C_0 \varepsilon \phi^2$ (où ε et ϕ sont respectivement la porosité et la taille des orifices de la mousse) et ainsi d'évaluer simplement l'évolution de la perméabilité des mousses à partir de quelques paramètres géométriques (taille des cellules, densité relative initiale, épaisseur de dépôt).

Perspectives

D'autres points permettraient de compléter ce travail :

Il serait particulièrement intéressant de poursuivre l'étude par microtomographie X pour l'étendre à des échantillons densifiés à différents stades. Ainsi, nous pourrions comparer des échantillons plus ou moins densifiés mais aussi des échantillons densifiés par du *pyC* LHA ou LFA ou par du *SiC*. Il pourra ainsi être possible de mettre en évidence l'apparition d'inhomogénéités aux cours des différents stades de densification. En effectuant des analyses quantitatives d'images des différentes régions de la mousse, il devrait être possible de reconstituer une cartographie d'épaisseur de dépôt sur l'ensemble de l'échantillon.

L'analyse par tomographie peut être approfondie afin d'atteindre les données physiques caractéristiques de la densification. Une étude numérique pourra être effectuée afin de modéliser les mécanismes de transport mis en jeu lors de l'infiltration [20].

De manière générale, l'élaboration de maillages 3D à partir d'images de tomographie permettrait d'appréhender, grâce à la méthode des éléments finis, la modélisation des propriétés physiques : mécanique (élastique, rupture), thermique (diffusivité) et de transport (perméabilité).

Les études cinétiques pourraient être approfondies, notamment la recherche d'un éventuel domaine où la cinétique serait inhibée par l'adsorption compétitive des espèces chlorées. Une cartographie plus complète des domaines cinétiques en fonction des paramètres expérimentaux pourrait ainsi être définie.

Des caractérisations mécaniques supplémentaires pourraient être effectuées pour des mousses densifiées par le carbure de silicium, dans un régime cinétique limité par les réactions chimiques (les vitesses de dépôt plus lentes seraient ainsi favorables à une meilleure homogénéité d'infiltration). De même, des dépôts présentant un excédent de silicium ou de carbone pourraient conduire à des propriétés mécaniques plus élevées, grâce à leur microstructure plus fine (l'augmentation de la contrainte et de la déformation à rupture des dépôts permettraient d'augmenter la contrainte à l'écrasement et de réduire l'amplitude des fluctuations de palier).

Compte tenu des applications envisagées, il paraîtrait intéressant d'étudier le comportement de ces mousses sous sollicitation dynamique (essais de choc instrumentés : tour de chute, vérin ultra rapide). Il pourrait être intéressant de vérifier que les propriétés dynamiques ne diffèrent pas de celles issues des essais de compression quasistatiques menés dans cette étude. Les dépôts à base de *pyC* ou de *SiC* présentent un comportement purement élastique fragile à température ambiante, malgré l'absence d'un caractère visco-élastique/plastique (ce qui suggère une faible influence de la valeur de sollicitation).

Bibliographie

- [1] Hélène LePoche. *Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus de propane : Cinétique, texture et composition gazeuse*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°2657, 2003.
- [2] Fabienne Loumagne. *CVD du carbure de silicium a partir de CH_3SiCl_3/H_2 : Processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°1044, 1993.
- [3] Patrice Sourdiaucourt. *Dépôt chimique en phase vapeur du carbure de Hafnium sur substrats carbonés*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°1781, 1997.
- [4] Souhail Youssef. *Etude par tomographie X et modélisation par éléments finis du comportement mécanique des mousses solides*. Thèse de doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, n°04-ISAL-0079, 2004.
- [5] R.E.Williams. Space-filling polyhedron : its relation to aggregates of soap bubbles, plant cells and metal crystallites. *Science*, 161 :276–277, 1968.
- [6] L.Kelvin. On the division of space with minimum partional area. *Philosophical Magazine*, 24 :503–514, 1887.
- [7] Lorna J.Gibson and Mickael F.Ashby. *Cellular solids structure and properties-second edition*. Pergamon Press, 2001.
- [8] A.J.Sherman, R.H.Tuffias, and R.B.Kaplan. Refractory ceramic foams : A novel new high temperature structure. <http://www.ultramet.com/foamtech.htm>.
- [9] A.G.Dementjev and O.G.Tarakanova. Influence of the cellular structure of foams on their mechanical properties (in russian). *Mechanics of Polymers*, 4 :594–602, 1970.
- [10] H.X.Zhu, J.F.Knott, and N.J.Mills. Analyses of the elastic properties of open-cell foams with tetrakaidecahedral cells. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 45 :319–343, 1997.
- [11] Nathalie Gras Naulin. *Analyse de la réponse en compression uniaxiale d'une mousse syntactique de carbone de la température ambiante jusqu'à de très hautes températures*. Thèse de doctorat, Ecole Supérieure des Mines de Paris, 1996.
- [12] F.Bourret, C.Fort, and G.Duffa. Conductivité thermique de mousses cellulaires de carbone : mesures par méthode flash et interprétation. *Revue Générale de Thermique*, 36 :510–519, 1997.

-
- [13] W.J.Parker, R.J.Jenkins, C.P.Butler, and G.L.Abbott. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 32 :1679–1684, 1961.
- [14] Sylvain Chupin. Modélisation de la méthode flash utilisée pour caractériser des matériaux poreux de pile à combustible. Technical report, ENSEM, 2006.
- [15] M.D.M Innocentini, V.R. Salvini, and V.C.Pandolfelli. The permeability of ceramic foams. *The American Ceramic Society Bulletin*, 78 :78–84, 1999.
- [16] E.A.Moreira, M.D.M.innocentini, and J.R.Coury. Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow. *Journal of the European Ceramic Society*, pages 3209–3218, 2004.
- [17] L.Biasetto, P.Columbo, M.D.M. Innocentini, and S.Mullens. Gas permeability of microcellular ceramic foams. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 :3366–3372, 2007.
- [18] Foam properties. <http://www.ergaerospace.com/foamproperties/introduction.html>.
- [19] Didier Lespiaux. *Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°766, 1992.
- [20] Nicolas Reuge. *Modélisation globale de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°2533, 2002.
- [21] Pierre Delhaès. *Les matériaux carbonés, Introduction aux matériaux composites 2*. R.Naslain, CNRS and IMC, 1985.
- [22] Olivier Féron. *CVD/CVI du pyrocarbone ; Analyse in situ de la phase gazeuse. Etude cinétique et structurale*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°1867, 1998.
- [23] A.Oberlin. High resolution tem studies of carbonization and graphitization. *Chemistry and Physics of carbon*, 22 :1–143, 1989.
- [24] R.E.Franklin. Croissance des cristallites dans les carbones graphitables et non graphitables. *Memorial des services chimiques de l'état*, 37 :173–199, 1951.
- [25] Jean-Marie Vallerot. *Matrice de pyrocarbone : Propriétés, structure et anisotropie optique*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°2875, 2004.
- [26] J.M Vallerot, X.Bourrat, A.Mouchon, and G.Chollon. Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques. *Carbon*, 44 :1833–1844, 2006.
- [27] Andrei Josiek. *CVD dans le système CH₃SiCl₃/H₂ : Cinétiques expérimentales de dépôt de SiC et SiC + Si, modélisation*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°1382, 1995.
- [28] X.J.Ning, P.Pirouz, K.P.D.Lagerlof, and J.DiCarlo. Structure of carbon in chemically vapor deposited SiC monofilaments. *Journal of Materials Research*, 12 :2865–2876, 1990.
-

-
- [29] Claude Prébendé. *Mécanismes physicochimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°347, 1989.
- [30] F.Loumagne, F.Langlais, and R.Naslain. Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of sic-based ceramics from CH_3SiCl_3/H_2 gaz precursor. *Journal of crystal Growth*, 155 :198–204, 1995.
- [31] Maud Placide. *Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°3442, 2007.
- [32] P.Sourdiaucourt, A.Derré, P.Delhaès, and P.David. Mechanical reinforcement of carbon foams by hafnium carbide deposit. *Journal of Physics IV*, 9 :1187–1194, 1999.
- [33] A.J.Sherman, R.H.Tuffias, and R.B.Kaplan. Refractory ceramic foams : A novel, new high-temperature structure. *Carbon*, 70 :1025–1034, 1991.
- [34] Olivia Coindreau. *Etude 3D de préforme fibreuse : interaction entre phénomènes physico-chimiques et géométrie*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°2800, 2004.
- [35] C.Sauder, J.Lamon, and R.Pailler. The tensile properties of carbon matrices at temperatures up to 2200°C. *Carbon* 43, 10 :2054–2065, 2005.
- [36] X.Bourrat, A.Fillion, R.Naslain, G.Chollon, and M.Brendlé. Regenerative laminar pyrocarbon. *Carbon*, 40 :2931–2945, 2002.
- [37] Catherine Mallet. *Sur l'obtention de codépôts pyC-SiC par CVD. Application à la céramisation de composites C-C pour prothèses osseuses*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°1811, 1982.
- [38] R.Brezny and D.J.Green. The effect of cell size on the mechanical behavior of cellular materials. *Acta Metallurgica et Materiala*, 38 :2517–2526, 1990.
- [39] R.Brezny and D.J.Green. Factors controlling the fracture resistance of brittle materials. *Journal of American Ceramic Society*, 74 :1061–1065, 1991.
- [40] R.Brezny and D.J.Green. Uniaxial strength behavior of brittle cellular materials. *Journal of American Ceramic Society*, 76 :2185–2192, 1993.
- [41] R.Brezny and D.J.Green. Characterization of edge effects in cellular materials. *Journal of materials science*, 25 :4571–4578, 1990.
- [42] B.Hay, S.Barre, J-R.Filtz, M.Jurion, D.Rochais, and P.Sollet. New apparatus for thermal diffusivity and specific heat measurements at very high temperature. *International Journal of Thermophysics*, 27 :1803–1815, 2006.
- [43] M.Lazard, S.Andre, and D.Maillet. Diffusivity measurement of semi-transparent media : model of the coupled transient heat transfert and experiments on glass, silica glass and zinc selenide. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47 :477–487, 2004.
-

- [44] N.C.Gallego and J.W.Klett. Carbon foams for thermal management. *Carbon*, 41 :1461–1466, 2003.
- [45] D.Rochais, H.Le Houëdec, F.Enguehard, J.Jumel, and F.Lepoutre. Microscale thermal characterization at temperatures up to 1000°C by photoreflectance microscopy-application to the characterization of carbon fibers. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38 :1498–1503, 2005.
- [46] Christophe Lorrette. *Outils de caractérisation thermophysique et modèles numériques pour les composites thermostructuraux à haute température*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°3364, 2007.
- [47] L.L.Snead, T.Nozawa, Y.Katoh, T.S.Byun, S.Kondo, and D.A.petti. Handbook of *sic* properties for fuel performance modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 371 :329–377, 2007.
- [48] G.Jiang, J.Jiang, Y.Xu, J.Gao, J.Zhang, L.Chang, and J.Lou. Effect of graphitization on microstructure and tribological properties of *C/SiC* composites prepared by reactive melt infiltration. *Composites science and technology*, 2008.
- [49] Metals and Ceramics Information Center. *Engineering property data on selected ceramics, Volume2, carbides*. Battelle, 1987.
- [50] M.D.M Innocentini, P.Sepulveda, V.R. Salvini, V.C.Pandolfelli, and J.R Coury. The permeability of ceramic foams. *Journal of American Ceramic Society*, 12 :3349–3352, 1998.
- [51] Cecile Gaborieau. Etude des propriétés géométriques et de transport de mousses de carbone. Technical report, ENSCPB, 2007.
- [52] J.J.L.Higdon and G.D.Ford. Permeability of three-dimensional models of fibrous porous media. *The Journal of Fluid Mechanics*, 308 :341–361, 1996.
- [53] N.J.Mills. The wet kelvin model for air flow through open-cell polyurethane foams. *Journal of Materials Science*, 40 :5845–5851, 2005.
- [54] A.Bhattacharya, V.V.Calmidi, and R.L.Mahajan. Thermophysical properties of high porosity metal foams. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45 :1017–1031, 2002.